

**Resorcarene – Makrocyclen als Bausteine für die  
supramolekulare Chemie und als Plattform für die  
Synthese von chiralen Wirtsmolekülen**

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

vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Ceno Agena**  
Bielefeld 2001

Referent: Prof. Dr. J. Mattay

Korreferent: Prof. Dr. H. Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 04.02.2002

*Für meine Familie*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1997 bis November 2001 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay

am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay für die interessante Themenstellung und die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Brockmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Ferner möchte ich einigen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld danken, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben:

Herrn Dr. C. Wolff, Institut für Organische Chemie, Universität Kiel, danke ich für die Messungen und die Unterstützung bei diffizilen NMR-Problemen. Herrn S. Lucht, ehem. Institut für Organische Chemie, Universität Kiel, danke ich für die Ausgabe von Chemikalien, auch außerhalb aller Öffnungszeiten, und für die unbürokratische Organisation vieler Kleinigkeiten, die aber in summa eine große Erleichterung für die praktische Arbeit in Kiel waren. Herrn Dr. C. Näther, Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, und Herrn Dr. R. Fröhlich, Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster, gilt mein Dank für die Messung und Bearbeitung von Kristallstrukturanalysen. Herrn Dr. M. C. Letzel danke ich für die zahlreichen MS-Messungen und die gute Zusammenarbeit bei den gemeinsamen Forschungsprojekten. Herrn Dr. U. Neuert gilt mein Dank für die optimale Unterstützung bei allen Problemen mit der EDV. Herrn P. Mester danke ich für die zahlreichen NMR-Messungen in Bielefeld. Herrn Dr. D. Volkmer und Herrn Dipl.-Chem. M. Fricke möchte ich für die interessante und fruchtbare Zusammenarbeit im Bereich der Biomineralisation danken. Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Kuck danke ich für die interessanten Gespräche, die mir u.a. zahlreiche Aspekte der inneren Struktur der Universität Bielefeld verdeutlicht haben. Herrn M. Schmidtman danke ich für die schnelle Anfertigung zahlreicher Kristallstrukturanalysen in Bielefeld. Weiterhin

danke ich der Besetzung des Chemikalienlagers in Bielefeld, Herrn P. Schoenknecht, Frau H. Kosellek und Frau S. Böse, für die optimale Versorgung mit Chemikalien und Laborbedarf. Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. M. Witt (Bruker) für die Anfertigung der Massenfeybestimmungen. Herrn T. Geisler danke ich für die gute Zusammenarbeit und die schnelle und problemlose Synthese von dringend benötigten Verbindungen. Herrn D. Barth danke ich besonders für die Hilfestellung bei allen Fragen und Problemen während der Startphase in Bielefeld.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Kieler Kollegen Herrn Dr. L. Christmann, Herrn Dipl.-Chem. H. Rinderhagen, Herrn Dipl.-Chem. C. Schiel, Herrn Dipl.-Chem. P. Schmoldt und Herrn Dipl.-Chem. L. Ulmer, die mit mir zusammen nach Bielefeld gewechselt sind, für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die Unterstützung in allen Bereichen und für die vielen schönen, gemeinsamen Freizeitaktivitäten. Des weiteren möchte ich Herrn Dr. T. Gerkenmeier für die tolle Zeit im Kieler Exil-Labor und für die wichtigen Diskussionen und Anregungen im Bereich der Calixarenchemie danken. Herrn Dr. M. Mormann und Herrn Dipl.-Chem. B. Decker danke ich insbesondere für die zahlreichen Anregungen bezüglich der Freizeitgestaltung in Bielefeld außerhalb der Universität. Herrn Dr. B. Bredenkötter und Herrn Dipl.-Chem. M. Harig danke ich für die freundliche Aufnahme in Bielefeld.

Mein Dank gilt natürlich auch allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises Mattay und den Mitarbeitern der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld für die gute Zusammenarbeit und tolle Arbeitsatmosphäre.

Ich möchte enden mit einem ganz besonderen Dank an meine Familie, die mich jederzeit optimal mit Rat und Tat in allen Bereichen unterstützt hat.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

**Publikationen:**

Self-Assembly of 2,8,14,20-Tetraisobutyl-5,11,17,23-tetrahydroxyresorc[4]arene:

T. Gerkenmeier, W. Iwanek, C. Agena, R. Fröhlich, S. Kotila, C. Näther, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2257-2262.

Synthesis and Structural Studies of 5,11,17,23-Tetrahydroxyresorc[4]arenes:

T. Gerkenmeier, C. Agena, W. Iwanek, R. Fröhlich, S. Kotila, C. Näther, J. Mattay, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 1063-1073.

Calibration of electrospray mass spectrometers with *rccc*-2,8,14,20-tetra-*n*-octyl-5,11,17,23-tetrahydroxyresorc[4]arene in the high mass range up to  $m/z$  6000:

M. C. Letzel, C. Agena, J. Mattay, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2001**, 7, 35-38.

Investigation of homo- and heterodimer alkali metal cation complexes of resorc[4]arenes by electrospray ionization mass spectrometry:

M. C. Letzel, C. Agena, J. Mattay, *J. Mass Spectrom.* **2001**, 36, im Druck.

First Synthesis, Isolation, and Complete Characterization of both Enantiomers of Inherently Chiral Resorc[4]arenes by Monofunctionalisation:

C. Agena, C. Wolff, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2977-2981.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>EINFÜHRUNG IN DIE CHEMIE DER CALIXARENE UND DER RESORCARENE</b>	<b>3</b>
2.1	Die Calixarene	3
2.2	Die Resorcarene	6
2.2.1	Geschichte der Resorcarene	6
2.2.2	Nomenklatur der Resorcarene	7
2.2.3	Die räumliche Gestalt der Resorc[4]arene	9
2.2.4	Synthese der Resorcarene	11
2.2.5	Funktionalisierung der Resorc[4]arene	18
2.2.6	Chirale Resorc[4]arene	23
<b>3</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG UND PLANUNG</b>	<b>33</b>
3.1	Aufgabenstellung	33
3.2	Planung	37
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>48</b>
4.1	Untersuchungen zu den supramolekularen Eigenschaften der Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene	48
4.1.1	Allgemeine Anmerkungen zur Synthese der Basis-Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene	48
4.1.2	Das <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren	32
4.1.3	Das <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>isobutyl</i> )-resorc[4]aren	33
4.1.4	Das <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren	35
4.1.5	Das <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>n</i> -octyl)-resorc[4]aren	34
4.1.6	Das <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>n</i> -octyl)-pyrogallo[4]aren	37 <sup>[101,13]</sup>
4.1.7	Das <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>n</i> -undecyl)-pyrogallo[4]aren	38
4.1.8	Das <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>isobutyl</i> )-pyrogallo[4]aren	31 <sup>[14]</sup>
4.1.9	Vergleich der Selbstorganisationseigenschaften der unsubstituierten Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene und Bewertung der Aussagekraft der ESI-Massenspektrometrie bezüglich dieser Fragestellung	80

4.1.10 ESI-MS-Untersuchungen zur Komplexbildung von Kationen und die Bildung von Calixaren-Calixaren Homo- und Heterodimeren	86
4.1.10.1 Komplexe der Monomere mit Kationen	86
4.1.10.2 Komplexe der Homodimere mit Kationen	89
4.1.10.3 Komplexe der Pyrogallo[4]arene mit Tetraalkylammoniumionen	92
4.1.10.4 Bildung von Calixaren-Calixaren Heterodimeren und Untersuchungen zur relativen Komplexstabilität mit Alkaliionen mit Hilfe von ESI-MS/MS-Experimenten <sup>[107]</sup>	96
<b>4.2. Synthese und supramolekulare Eigenschaften der Tetra- und Octacarboxyresorc[4]arene</b>	<b>106</b>
4.2.1 Das <i>rccc</i> -5,11,17,23-Tetracarboxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa- <i>O</i> -methyl-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>39</b>	106
4.2.1.1 Untersuchungen zur Biomineralisation von Calciumcarbonat unter Monoschichten der Tetracarbonsäure <b>39</b>	116
4.2.2 Das <i>rccc</i> -4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis- <i>O</i> -[carboxymethyl]-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>40</b>	121
4.2.2.1 Untersuchungen zur Biomineralisation von Calciumcarbonat unter Monoschichten der Octacarbonsäure <b>40</b>	123
<b>4.3 Beidseitig funktionalisierbare Resorc- und Pyrogallo[4]arene</b>	<b>124</b>
4.3.1 Synthese von Resorc[4]arenen durch Cyclisierungen mit $\alpha,\omega$ -Halogenalkylaldehyden	124
4.3.2 Synthese von Resorc[4]arenen mit <i>n</i> -Hydroxyalkylketten	127
4.3.4 Synthese von Resorc[4]arenen mit schwefelhaltigen Alkylresten	131
<b>4.4 Chirale Resorc[4]arene</b>	<b>134</b>
4.4.1 Funktionalisierung der Resorc[4]arene mit Cysteinderivaten	134
4.4.2 Synthese von chiralen Resorcarenen auf Basis von enantiomerenreinen Aldehyden	137
4.4.2.1 Die Zuckercalixarene	137
4.4.2.2 Resorc[4]arene auf Basis von enantiomerenreinen Aldehyden	139
4.4.3 Chirale Resorc[4]arene auf Basis von Monofunktionalisierungen	146
4.4.4 Synthese $C_4$ -symmetrischer <i>rccc</i> -Tetra- <i>O</i> -alkylresorc[4]arene	156
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>159</b>
<b>6 AUSBLICK</b>	<b>164</b>
<b>7 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>168</b>
7.1 Geräte und Arbeitsmittel	168
7.2 Die Basisresorc[4]arene	171
7.2.1 <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren <b>32</b> <sup>[12]</sup>	171
7.2.2 <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>isobutyl</i> )-resorc[4]aren <b>33</b> <sup>[12]</sup>	172



7.2.3	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>35</b> <sup>[12]</sup>	173
7.2.3.1	<i>rccc</i> -4,6,10,12,16,18,22,24-Octa- <i>O</i> -acetyl-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>47</b>	175
7.2.4	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>n</i> -octyl)-resorc[4]aren <b>34</b>	176
7.2.5	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra- <i>n</i> -octylpyrogallo[4]aren <b>37</b> <sup>[13]</sup>	178
7.2.6	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>n</i> -undecyl)-pyrogallo[4]aren <b>38</b>	180
7.2.7	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetra-( <i>iso</i> -butyl)-pyrogallo[4]aren <b>31</b> <sup>[14]</sup>	182
7.2.8	<i>rccc</i> -4,6,10,12,16,18,22,24-Octa- <i>O</i> -methyl-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren <b>48</b> <sup>[104]</sup>	184
7.2.9	Durchführung der ESI-MS/MS-Fragmentierungsexperimente mit den Alkaliionenkomplexen der Calixaren-Calixaren-Heterodimere	186
7.2.10	Rechnungen zu den Komplexen zwischen Kationen und Pyrogallo[4]arenen bzw. Resorc[4]arenen	186
<b>7.3</b>	<b>Carbonsäuren der Resorc[4]arene</b>	<b>187</b>
7.3.1	Synthese des <i>rccc</i> -5,11,17,23-Tetracarboxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa- <i>O</i> -methyl-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]arens <b>39</b>	187
7.3.1.1	<i>rccc</i> -5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>51</b> <sup>[113]</sup>	187
7.3.1.2	<i>rccc</i> -5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-4,6,10,12,16,18,22,24-octa- <i>O</i> -methyl-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>52</b>	188
7.3.1.3	<i>rccc</i> -4,6,10,12,16,18,22,24-Octa- <i>O</i> -methyl-5,11,17,23-tetrakis-[methoxycarbonyl]-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>53</b> und <i>rccc</i> -4,6,10,12,16,18,22,24-Octa- <i>O</i> -methyl-5,17,23-tris-[methoxycarbonyl]-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>54</b>	190
7.3.1.4	<i>rccc</i> -5,11,17,23-Tetracarboxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa- <i>O</i> -methyl-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>39</b>	193
7.3.2	Synthese des <i>rccc</i> -4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis- <i>O</i> -[carboxymethyl]-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]arens <b>40</b>	195
7.3.2.1	<i>rccc</i> -4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis- <i>O</i> -[isopropoxy(oxo)ethyl]-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>55</b>	195
7.3.2.1	<i>rccc</i> -4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis- <i>O</i> -[carboxymethyl]-2,8,14,20-tetra-( <i>n</i> -undecyl)-resorc[4]aren <b>40</b>	196
<b>7.4</b>	<b>Beidseitig funktionalisierbare Resorc- und Pyrogallo[4]arene</b>	<b>198</b>
7.4.1	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[4-chlor- <i>n</i> -butyl]-resorc[4]aren <b>42</b>	198
7.4.2	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[4-chlor- <i>n</i> -butyl]-pyrogallo[4]aren <b>43</b>	199
7.4.3	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[4-chlor- <i>n</i> -butyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa- <i>O</i> -methyl-resorc[4]aren <b>57</b>	201
7.4.4	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[4-hydroxy- <i>n</i> -butyl]-pyrogallo[4]aren <b>45</b>	202
7.4.5	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[ <i>n</i> -dec-(9)-enyl]-resorc[4]aren <b>41</b> <sup>[78]</sup>	203
7.4.6	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[ <i>n</i> -dec-(9)-enyl]-pyrogallo[4]aren <b>58</b>	204
7.4.7	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[ <i>n</i> -dec-(9)-enyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa- <i>O</i> -methylresorc[4]aren <b>59</b> <sup>[78]</sup>	205
7.4.7.1	<i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[ <i>n</i> -dec-(9)-enyl]-23-methyl-4,6,10,12,16,18,22,24-octa- <i>O</i> -methylresorc[4]aren <b>60</b>	207

7.4.8 <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[10-hydroxy- <i>n</i> -decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octamethylresorc[4]aren <b>61</b>	209
7.4.9 <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[10-(acetylsulfanyl)- <i>n</i> -decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa- <i>O</i> -methylresorc[4]aren <b>62</b>	211
7.4.9.1 Versuch zur Darstellung des <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[10-sulfanyl- <i>n</i> -decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa- <i>O</i> -methylresorc[4]aren <b>63</b>	212
<b>7.5 Synthese der chiralen Resorc[4]arene</b>	<b>213</b>
7.5.1 Darstellung des (–)- <i>rccc</i> -5,11,17,23-Tetrakis-[[ <i>(4R)</i> -4-(ethoxycarbonyl)-1,3-thiazolan-3-yl]methyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arens (–)- <b>67</b>	213
7.5.1.1 ( <i>R</i> )-(–)-1,3-Thiazolidin-4-carbonsäureethylester (–)- <b>69</b> <sup>[127]</sup>	213
7.5.1.2 (–)- <i>rccc</i> -5,11,17,23-Tetrakis-[[ <i>(4R)</i> -4-(ethoxycarbonyl)-1,3-thiazolan-3-yl]methyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren (–)- <b>67</b>	214
7.5.2 Synthese der Resorc[4]arene auf Basis von chiralen Aldehyden	216
7.5.2.1 ( <i>S</i> )-(+)-1-Brom-2-methylbutan (+)- <b>71</b> <sup>[79]</sup>	216
7.5.2.2 ( <i>S</i> )-(+)-1,1-Diethoxy-3-methylpentan (+)- <b>46</b> <sup>[79]</sup>	217
7.5.2.3 (+)- <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[( <i>2S</i> )-2-methyl-butyl]-pyrogallo[4]aren (+)- <b>74</b>	218
7.5.2.4 (+)- <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis[( <i>2S</i> )-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren (+)- <b>73</b>	219
7.5.2.5 Komplex <i>rccc</i> -4,6,10,12,16,18,22,24-Octa- <i>O</i> -benzoyl-2,8,14,20-tetrakis[( <i>2S</i> )-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren <b>75</b> * 2 Benzoesäure * Aceton	220
7.5.2.6 (–)-(2 <i>S</i> )-1,2,4-Butantriol (–)- <b>77</b> <sup>[130]</sup>	222
7.5.2.7 (–)-2-[( <i>4S</i> )-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-1-ethanol (–)- <b>78</b> <sup>[131]</sup>	223
7.5.2.8 (–)-(4 <i>S</i> )-4-(Bromethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (–)- <b>79</b> <sup>[132]</sup>	224
7.5.2.9 (+)-(4 <i>S</i> )-4-(3,3-Diethoxypropyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (+)- <b>49</b>	225
7.5.2.10 <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetrakis-[( <i>3S</i> )-3,4-dihydroxybutyl]-resorc[4]aren <b>81</b>	226
7.5.3 Synthese chiraler Resorc[4]arene auf Basis von Monofunktionalisierungen	228
7.5.3.1 (+)-( <i>S</i> )-Campher-10-sulfonsäurechlorid (+)- <b>84</b>	228
7.5.3.2 Synthese des (+)- <i>rccc</i> -24- <i>O</i> -[( <i>S</i> )-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arens (+)- <b>85a</b> und des (–)- <i>rccc</i> -22- <i>O</i> -[( <i>S</i> )-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arens (–)- <b>85b</b>	229
7.5.3.3 Synthese des (+)- <i>rccc</i> -24- <i>O</i> -[( <i>S</i> )-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethyl-4,6,10,12,16,18,22-hepta- <i>O</i> -methylresorc[4]arens (+)- <b>86a</b>	232
7.5.3.4 Synthese des (+)- <i>rccc</i> -22- <i>O</i> -[( <i>S</i> )-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethyl-4,6,10,12,16,18,24-hepta- <i>O</i> -methylresorc[4]arens (+)- <b>86b</b>	234
7.5.3.5 Synthese des (+)- <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetramethyl-4,6,10,12,16,18,22-hepta- <i>O</i> -methylresorc[4]arens (+)- <b>87</b>	235
7.5.3.6 Synthese des (–)- <i>rccc</i> -2,8,14,20-Tetramethyl-4,6,10,12,16,18,24-hepta- <i>O</i> -methylresorc[4]arens (–)- <b>87</b>	237
7.5.3.7 Synthese des (+)- <i>rccc</i> -24- <i>O</i> -[( <i>S</i> )-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetrakis[( <i>2S</i> )-2-methyl-butyl]-resorc[4]arens (+)- <b>88a</b> und (+)- <i>rccc</i> -22- <i>O</i> -[( <i>S</i> )-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetrakis[( <i>2S</i> )-2-methyl-butyl]-resorc[4]arens (+)- <b>88b</b>	238

7.5.3.8	Synthese des <i>rccc</i> -24- <i>O</i> -[(2' <i>S</i> )-2'-{[(Benzyloxy)carbonyl]amino}-3'-phenylpropanoyl]-2,8,14,20-tetra-(isobutyl)-resorc[4]arens <b>90a</b> und des <i>rccc</i> -22- <i>O</i> -[(2' <i>S</i> )-2'-{[(Benzyloxy)carbonyl]amino}-3'-phenylpropanoyl]-2,8,14,20-tetra-(isobutyl)-resorc[4]arens <b>90b</b>	242
---------	--	-----

## 8 LITERATURVERZEICHNIS UND ANMERKUNGEN

246

# 1 Einleitung

In den letzten drei Jahrzehnten hat sich die Supramolekulare Chemie der nicht-kovalenten Wechselwirkungen aus dem Bereich der Kuriositäten zu einem wichtigen Bereich in der modernen Organischen Chemie entwickelt. Sie ist geprägt durch Begriffe wie z.B. Selbstorganisation, Templateffekt, Wirts-Gast Chemie, Schlüssel-Schloß-Prinzip und Nanotechnologie. Dazu hat sicherlich die Erkenntnis beigetragen, daß der nicht-kovalenten Chemie eine zentrale Bedeutung in der Natur zukommt. Beeindruckende Beispiele dafür sind Aufbau der DNA und die Funktion von Enzymen. Für den Aufbau großer Systeme mit definierter dreidimensionaler Gestalt sind rein kovalente Synthesestrategien häufig unzureichend. Die Natur setzt in diesem Fall, z.B. für die Kontrolle der Konformation von Proteinen, Wasserstoffbrückenbindungen ein. Aber auch die effiziente kovalente Synthese von großen Molekülen, die aus mehreren einfachen Bausteinen in einer Eintopfreaktion hergestellt werden, ist aus entropischen Gründen nur mit Hilfe einer Vororientierung durch einen Templateffekt möglich. Bekannte Beispiele hierfür sind Kronenether, Phthalocyanine und auch Calixarene.

Bei den Resorcarenen, die zu der Substanzklasse der Calixarene und der [1.1.1.1]Metacyclophane gehören, handelt es sich um Makrocyclen mit definierter, dreidimensionaler Gestalt, die aus Resorcineinheiten aufgebaut sind. Da sie sich leicht an vier, acht oder zwölf Positionen gleichzeitig funktionalisieren lassen, sind sie gut als Modellsysteme für die Untersuchung von nicht-kovalenten Wechselwirkungen geeignet, indem zwei Resorcarene jeweils mit den entsprechenden Akzeptoren bzw. Rezeptoren modifiziert werden. In ihrer wichtigsten Konformation haben sie einen Hohlraum, der einer Vase oder Schale ähnelt, in dem, vergleichbar mit den Cyclodextrinen, Kationen und neutrale Moleküle gebunden werden können.

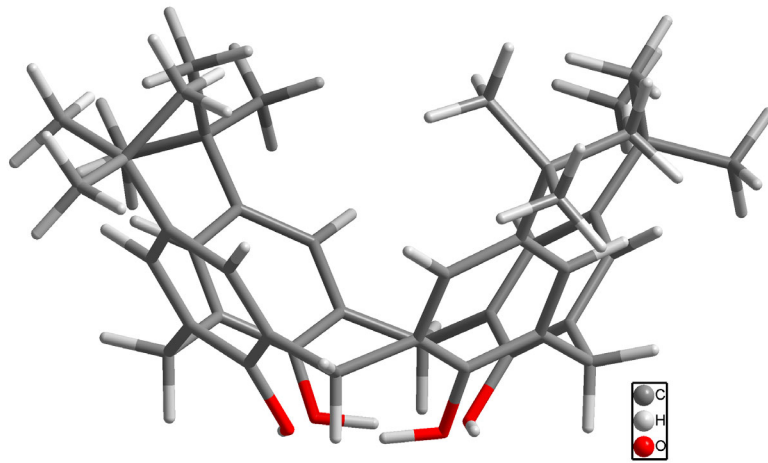
Ein anderes wichtiges Feld in der Organischen Chemie ist die Synthese von enantiomerenreinen Verbindungen, die hauptsächlich im Bereich der Pharmazie benötigt werden, da viele Enzyme und Rezeptoren nur mit einem Enantiomer in der gewünschten Weise wechselwirken. Der bekannte Skandal des Contergans, das früher als Racemat zu schweren Mißbildungen geführt hat, macht deutlich, wie wichtig es sein kann, mit reinen Enantiomeren zu arbeiten. In diesem Fall zeigen die beiden isolierten Enantiomere die

gewünschte Wirkung, während nur das (*S*)-Enantiomer stark teratogen ist.<sup>[1]</sup> Zwar wurden in den letzten drei Jahrzehnten einige neue, effektive asymmetrische Synthesen und enzymatische Verfahren entwickelt, doch die Racematspaltung bleibt nach wie vor eine sehr wichtige Methode zur Isolierung reiner Enantiomere. Neben den traditionellen Verfahren zur Bildung von Diastereomeren und anschließender Trennung und den neuen enzymatischen Racematspaltungen, ist es wünschenswert, Methoden zur Verfügung zu haben, die nur auf diastereomere Wechselwirkungen basieren, damit die Verbindungen nicht vor und nach der Trennung chemisch modifiziert werden müssen. Dafür ist zum einen die Chromatografie über chirale Trägermaterialien und zum anderen die selektive Komplexierung eines Enantiomers geeignet. Es ist daher von großem Interesse, neue leistungsfähige, stabile und kostengünstige Rezeptoren zu entwickeln. Cyclodextrine und ihre permethylierten Derivate sind mittlerweile die chiralen Komponenten vieler HPLC- und GC-Standardsäulen geworden. Der Nachteil der Cyclodextrine besteht aber einerseits in ihrer nur mittelmäßigen thermischen Stabilität und andererseits in ihrer eingeschränkten chemischen Funktionalisierbarkeit. Dazu könnten die chiralen Calixarene und besonders die chiralen Resorcarene eine gute Alternative werden, da sie sich sehr vielfältig modifizieren lassen und häufig thermisch stark belastbar sind. Es gibt mittlerweile viele Beispiele für die Leistungsfähigkeit der Calixarene als Komplexbildner mit achiralen Substraten und als stationäre Phase für die HPLC,<sup>[2]</sup> doch die Entwicklung von chiralen und stabilen Calixarenen und die Untersuchung ihrer Wirts-Gast-Wechselwirkungen mit chiralen Verbindungen hat erst langsam in den letzten zehn Jahren begonnen. Auch an der Entwicklung von künstlichen Enzymen auf Calixarenbasis wird gearbeitet.<sup>[3]</sup> Außerdem sind die Calixarene, insbesondere die chiralen, für pharmakologische Anwendungen von potentielltem Interesse.

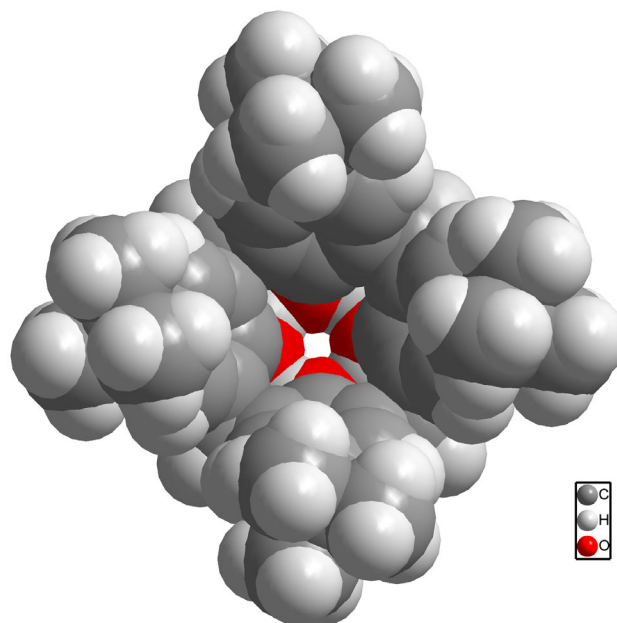
## 2 Einführung in die Chemie der Calixarene und der Resorcarene

### 2.1 Die Calixarene

Der Name „Calixaren“ wurde von GUTSCHE<sup>[4]</sup> im Jahre 1978 für cyclische Oligomere eingeführt, die durch Kondensationsreaktionen von Formaldehyd mit einigen *p*-Alkylphenolen unter alkalischen Bedingungen erhältlich sind.<sup>[4,5]</sup> Entscheidend für diese Wortwahl [*calix* (lat.) = Vase] war die Gestalt des Tetramers, das eine kelchartige Konformation einnimmt.



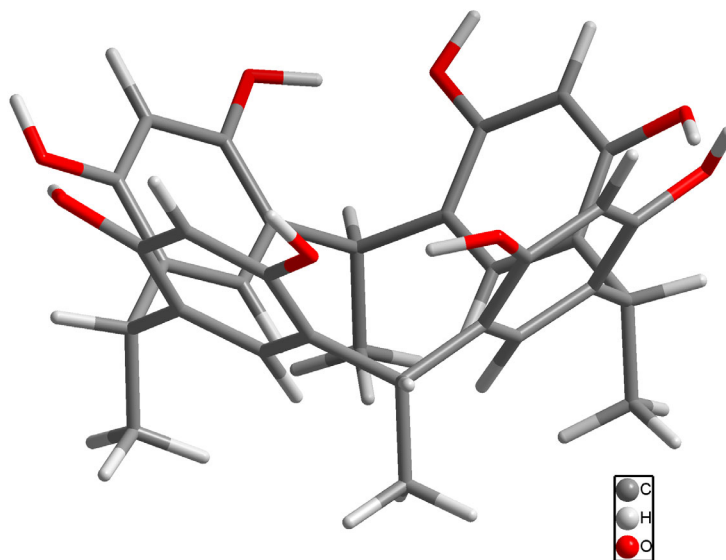
**Abbildung 1:** Röhrenmodell des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens.



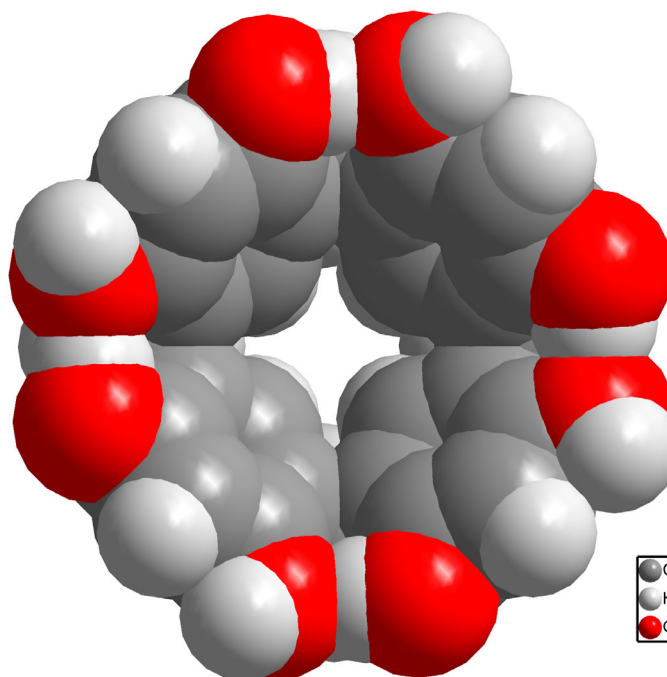
**Abbildung 2:** Kalottenmodell des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens.

In Abbildung 1 und Abbildung 2 ist das *p-tert*-Butylcalix[4]aren in seiner wichtigsten Konformation dargestellt, in der es einen Hohlraum ausbildet, der bereits die Möglichkeit des Einschlusses anderer kleiner Moleküle suggeriert. Neben diesen Tetrameren können unter geeigneten Reaktionsbedingungen die entsprechenden höheren, cyclischen Oligomere ( $n = 5-9$ ;  $n$  ist die Anzahl der verbrückten aromatischen Einheiten) im Gramm-Maßstab synthetisiert werden. Analytisch sind auf noch wesentlich größere Calixarene mit  $n = 10$  bis über 20 nachgewiesen worden, die jedoch meistens Bestandteile komplexer Reaktionsgemische waren. Eine Ausnahme bildet das *p-tert*-Butylcalix[12]aren, das als Reinsubstanz isoliert werden konnte und von dem es eine Röntgenstruktur gibt.<sup>[6]</sup>

Mittlerweile ist die Substanzklasse der Calixarene stark erweitert worden. So werden heute dazu auch die Makrocyclen gezählt, die aus Resorcinbausteinen oder ihren Derivaten aufgebaut sind und über Methin- bzw. Methyleneinheiten verbrückt sind.<sup>[7]</sup> Diese Verbindungen werden häufig als *Resorc[n]arene* bezeichnet.<sup>[7,8]</sup> Alternativ werden gerade in der älteren Literatur die Namen Resorcinaren,<sup>[9,10]</sup> Calix[n]resorcinaren<sup>[11]</sup> oder einfach Octol<sup>[12]</sup> verwendet.

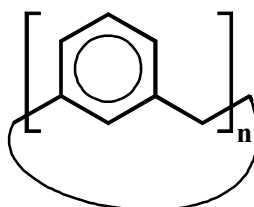


**Abbildung 3:** Röhrenmodell des Tetramethylresorc[4]arens.



**Abbildung 4:** Kalottenmodell des Tetramethylresorc[4]arens (Ansicht von oben).

Diese Tetramere gehören formal zu der Substanzklasse der [1.1.1.1]Metacyclophane. Nach BÖHMER werden alle [1<sub>n</sub>]Metacyclophane zu den Calixarenen gezählt.<sup>[7,8]</sup>



**Abbildung 5:** Allgemeine Strukturformel der [1<sub>n</sub>]Metacyclophane.

Dabei können die Methylenbrücken und die aromatischen Einheiten (auch unterschiedlich) beliebig substituiert sein. Da aber auch mit dieser Definition nicht alle Verbindungen erfaßt werden können, die heute in der Literatur zu den Calixarenen gezählt werden, stammt von ihm der Vorschlag, sich nur auf die eigentliche Bedeutung des Namens *Calixaren* zu beziehen. Also sind damit alle makrocyclischen Verbindungen gemeint, die aus aromatischen Einheiten aufgebaut sind (*aren*) und die eine schalen- oder vasenförmige Gestalt (*Calix*) haben.<sup>[8]</sup> So kann jetzt auch die Einteilung in Calixphenole,<sup>[4,5,7]</sup> Calixresorcine,<sup>[7,9]</sup> Calixpyrogallole,<sup>[9,13,14]</sup> Calixpyridine,<sup>[15]</sup> Calixpyrrole,<sup>[16]</sup> Calixfurane,<sup>[17]</sup> Calixindole<sup>[18]</sup> usw. erfolgen. Außerdem gibt es noch die große Klasse der *Homocalixarene*, die formal zu den [2<sub>n</sub>]Metacyclophanen gehören.<sup>[19]</sup>

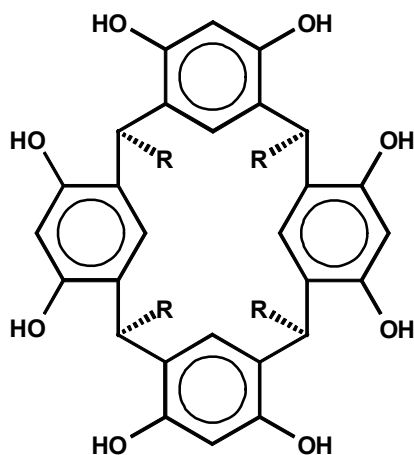


## 2.2 Die Resorcarene

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur mit den Calixarenen gearbeitet, die auf Resorcin- oder Pyridinderivaten basieren. Daher werden in diesem Einführungskapitel nur die wichtigsten Eigenschaften dieser Substanzklassen dargestellt und für die Chemie der anderen Calixarenklassen sei auf die im vorangehenden Kapitel zitierte Literatur verwiesen. Im folgenden werden sie als Resorc[n]arene und Pyridin[n]arene bezeichnet. Da es für die Pyridinarene bisher nur wenige Beispiele gibt und ihre chemischen Eigenschaften viele Gemeinsamkeiten mit der großen Substanzklasse der Resorcarene aufweisen, werden sie in dieser Einführung zusammen mit den Resorcarenen abgehandelt.

### 2.2.1 Geschichte der Resorcarene

Resorcarene wurden schon 1872 von BAYER<sup>[20]</sup> hergestellt, indem er z.B. eine Mischung aus Resorcin und Benzaldehyd mit konzentrierter Schwefelsäure versetzte, wobei nach dem Erhitzen der Lösung neben einem polymeren Rückstand eine hoch schmelzende, kristalline Substanz gebildet wurde. Zu dieser Zeit gab es noch keine analytischen Möglichkeiten die Struktur dieser Verbindung aufzuklären. MICHAEL<sup>[21]</sup> konnte 10 Jahre später die korrekte Elementaranalyse  $(C_{13}H_{10}O_2)_n$  dieser Verbindung und die des peracetylierten Derivats  $(C_{13}H_8(OCOCH_3)_2)_n$  bestimmen. Er schloß daraus, daß die Substanz durch die Reaktion von jeweils einem Äquivalent Resorcin und Benzaldehyd unter Verlust eines Äquivalents Wasser gebildet wird. Zu dieser Zeit war eine Bestimmung des Molekulargewichts noch nicht möglich, und so wurde dieser Substanzklasse viele Jahre keine weitere Beachtung geschenkt. Erst 1940 wurde diese Chemie wieder von NIEDERL und VOGEL aufgegriffen, die verschiedene Kondensationsprodukte aus der Reaktion von Resorcin mit aliphatischen Aldehyden erhalten hatten.<sup>[22]</sup> Sie konnten jetzt auch das Molekulargewicht dieser Verbindungen bestimmen und postulierten für diese Substanzen, daß sie cyclische Tetramere seien. Der endgültige Beweis für die cyclische, tetramere Struktur und Informationen über die dreidimensionale Gestalt wurden 1968 von ERDTMAN und HÖGBERG durch Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle geliefert.<sup>[23]</sup>



**Abbildung 6:** Strukturformel der Tetra-*R*-Resorc[4]arene in ihrer wichtigsten Konformation/Konfiguration.

In diese Zeit fielen auch die Arbeiten von PEDERSEN über die Synthese der Kronenether, und die Untersuchungen ihrer Komplexierungseigenschaften stimulierten die Entwicklung von Forschungsgebieten, die heute durch die Begriffe wie *Wirts-Gast-Chemie*, *Einschlußverbindungen* und *Supramolekulare Chemie* charakterisiert werden. So wurden die Calixarene zu einer wichtigen Substanzklasse in dieser neuen Chemie. Besonders bedeutsam ist die rasante Entwicklung der Analytik für diesen Bereich der Chemie.

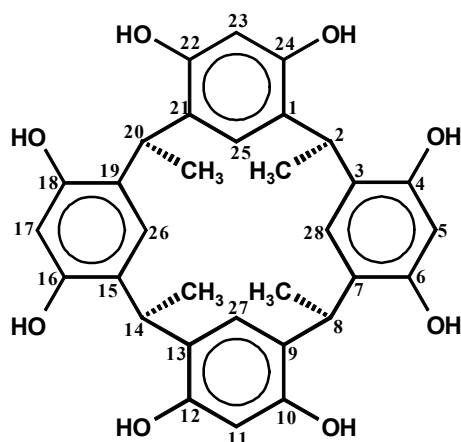
### 2.2.2 Nomenklatur der Resorcarene

Für die exakte Bezeichnung der Calixarene hat sich die von GUTSCHE vorgeschlagene Nomenklatur gegen die IUPAC Namengebung durchgesetzt, da letztere für diese Substanzklasse zu umständlich ist und nicht die dreidimensionale Gestalt der Moleküle beinhaltet. Die IUPAC-Bezeichnung des Tetramethylresorc[4]arens lautet:

2,8,14,20-Tetramethylpentacyclo[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaen-4,6,10,12,16,18,22,24-octol.

Für substituierte Resorcarene wird der IUPAC-Namen noch wesentlich komplizierter und länger.

Nach GUTSCHE wird das Grundgerüst der Resorc[4]arene folgendermaßen numeriert, um so die Position der Substituenten angeben zu können:



**Abbildung 7:** Numerierung des 2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]arens.

Dabei erfolgt die Numerierung im äußeren Bereich im Uhrzeigersinn und im inneren Bereich gegen den Uhrzeigersinn. Das gleiche gilt für die Nomenklatur der Calixphenole, wobei die Hydroxylgruppen nach innen zeigen. Die Zahl  $n$  in den eckigen Klammern gibt an, aus wie vielen aromatischen Einheiten das Calixaren aufgebaut ist. Im Falle der Resorcarene werden die acht Hydroxylgruppen nicht extra mit aufgeführt, da sie schon Bestandteil des Namens sind. Wenn z. B. eine der acht Hydroxylgruppen als Methylether vorliegt, wird das Abbildung 7 entsprechende Calixaren nicht als 6,10,12,16,18,22,24-Heptahydroxy-4-methoxy-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren bezeichnet, sondern einfach als 4-*O*-Methyl-2,8,14,20-tetra-methylresorc[4]aren. Das entsprechende Calix[4]pyrogallol wird also 5,11,17,23-Tetrahydroxy-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren oder einfach 2,8,14,20-Tetramethylpyrogallo[4]aren genannt. Die Cyclisierungsprodukte des 2,6-Dihydroxypyridins werden analog als 4,6,10,12,16,18,22,24-Octahydroxy-2,8,14,20-tetra-*R*-pyridin[4]arene bezeichnet.

Mit dieser Nomenklatur ist es in vielen Fällen möglich, die zweidimensionale Struktur übersichtlich und exakt zu beschreiben. Für die Unterscheidung der verschiedenen Konfigurationsisomere sind weitere Ergänzungen der Nomenklatur erforderlich, die ausführlich im folgenden Kapitel, im Rahmen der Diskussion der räumlichen Gestalt der Resorc[4]arene, erläutert werden.

### 2.2.3 Die räumliche Gestalt der Resorc[4]arene

Resorc[4]arene sind nicht planar und können theoretisch in vielen verschiedenen isomeren Strukturen auftreten. Ihre räumliche Gestalt ist generell durch die Kombination dreier stereochemischer Elemente definiert:<sup>[9]</sup>

- a) Die Konformation des makrocyclischen Rings, der theoretisch fünf verschiedene extreme Anordnungen mit der entsprechenden Symmetrie einnehmen kann: Die *crown*-( $C_{4v}$ ), die *boat*-( $C_{2v}$ ), die *chair*-( $C_{2h}$ ), die *diamond*-( $C_s$ ) und die *saddle*-Konformation ( $D_{2d}$ ).

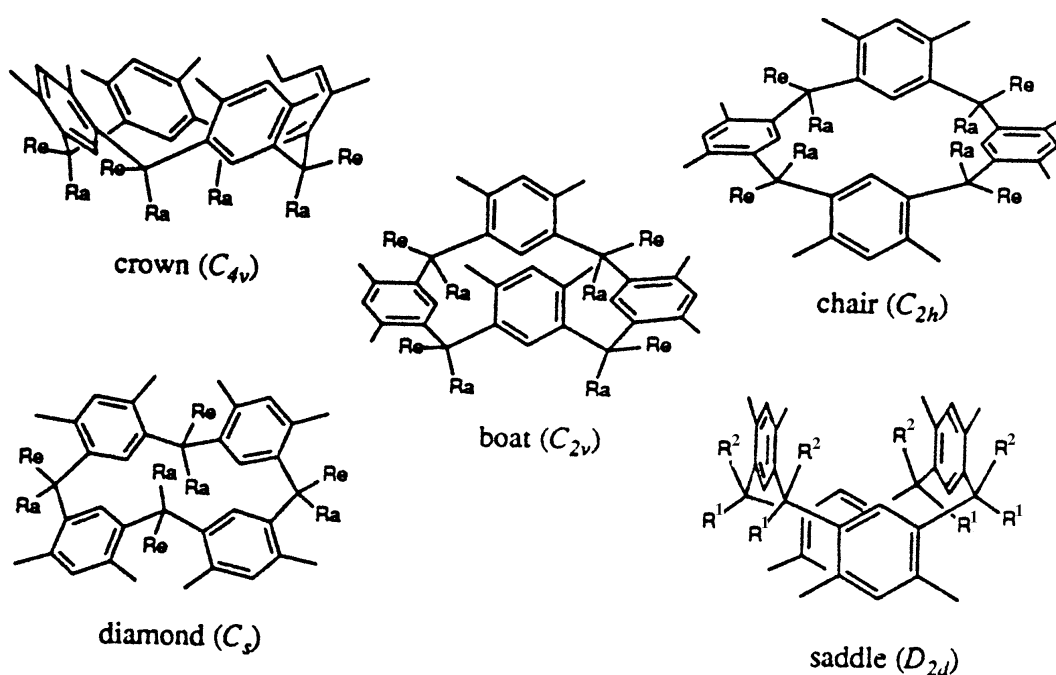


Abbildung 8: Konformationen der Resorc[4]arene.

- b) Die relative Konfiguration der Substituenten an den Methinbrücken zwischen den aromatischen Einheiten, wobei folgende Anordnungen denkbar sind: *rccc*, *rcct*, *rctt* und *rtct*.

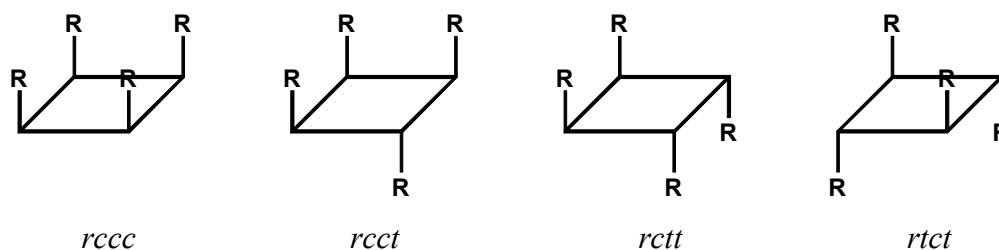


Abbildung 9: Relative Konfiguration an den Methinbrücken.

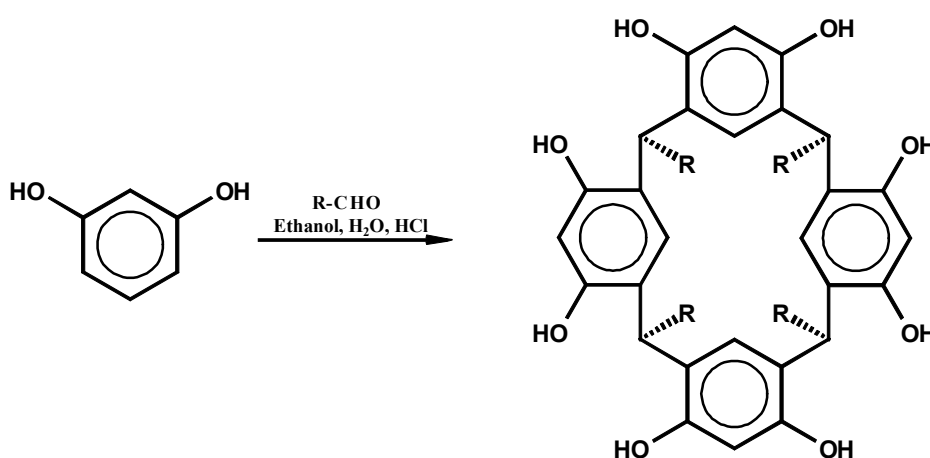
Hierdurch wird nach BÖHMER die Orientierung des Restes  $R$  in Bezug auf eine der  $CHR$ -Brücken angegeben. Wenn das makrocyclische System in eine planare Form projiziert wird, so stehen diese Reste entweder auf der gleichen ( $c$ ) oder der anderen Seite ( $t$ ) des als Referenz ( $r$ ) betrachteten Restes.<sup>[7]</sup> Je nach Wahl der Referenz könnten sich jetzt für die gleiche Konfiguration zwei bzw. drei Bezeichnungen ergeben. Um das zu vermeiden, wird die Referenz so gewählt, daß die größtmögliche Zahl  $c$ -Nennungen, wenn möglich am Anfang des Kürzels plaziert wird. Leider geschieht die Einteilung nicht immer in dieser Weise. GUTSCHE<sup>[4]</sup> benutzt die *cis/trans*-Notierung, um die relative Orientierung zweier benachbarter Brücken zu bezeichnen. So wird das *rtct*-Isomer von ihm als *trans,trans,trans,trans*-Isomer bezeichnet.

- c) Weiter spielen die individuellen Konfigurationen der Substituenten an den Methinbrücken für die  $C$ -symmetrischen Konformationen des Makrocyclus eine Rolle, die entweder axial oder äquatorial ausgerichtet sein können.

Die Kombination dieser drei Stereoelemente könnte theoretisch zu einer großen Zahl von Stereoisomeren führen, da die fünf Konformationen nur die extremen Anordnungen darstellen und auch leicht abweichende Formen möglich sind. Glücklicherweise wird diese Vielfalt dadurch eingeschränkt, daß alle bisher bekannten Resorc[4]arene, abgesehen von der *saddle*-Konformation, in ihrer Hauptkonformation *all-axial* konfiguriert sind, die über Methineinheiten verbrückt sind. Wenn also von einem *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren gesprochen wird, ist es klar, daß es in der *crown*- bzw. *boat*-Konformation vorliegt, da die *rccc*-Konfiguration, bei postulierter *all-axial* Form, nur zu diesen beiden Konformationen paßt. Für die Benennung der Resorc[4]arene ist es zunächst wichtig, zwischen verschiedenen Konfigurationsisomeren unterscheiden zu können, da die meisten Konfigurationsisomere nicht stabil genug sind, um separiert werden zu können. So kann ein Resorc[4]aren in der *crown/boat*-Form nur durch Bindungsbrüche in seine Konfigurationsisomere in der *chair*-, *diamond*- oder *saddle*-Form überführt werden, wobei nur die ersten drei Konfigurationsisomere in der Chemie der Resorc[4]arene von praktischer Bedeutung sind. Unter der Voraussetzung, daß die Methinsubstituenten des Resorc[4]arens *all-axial* konfiguriert sind, entspricht die *crown/boat*-Form der *rccc*-Konfiguration, die *chair*-Form der *rcct*-Konfiguration und die *diamond*-Form der *rcct*-Konfiguration, wobei sich die letzteren Bezeichnungen für die Benennungen der Resorc[4]arene in der Fachwelt durchgesetzt haben.

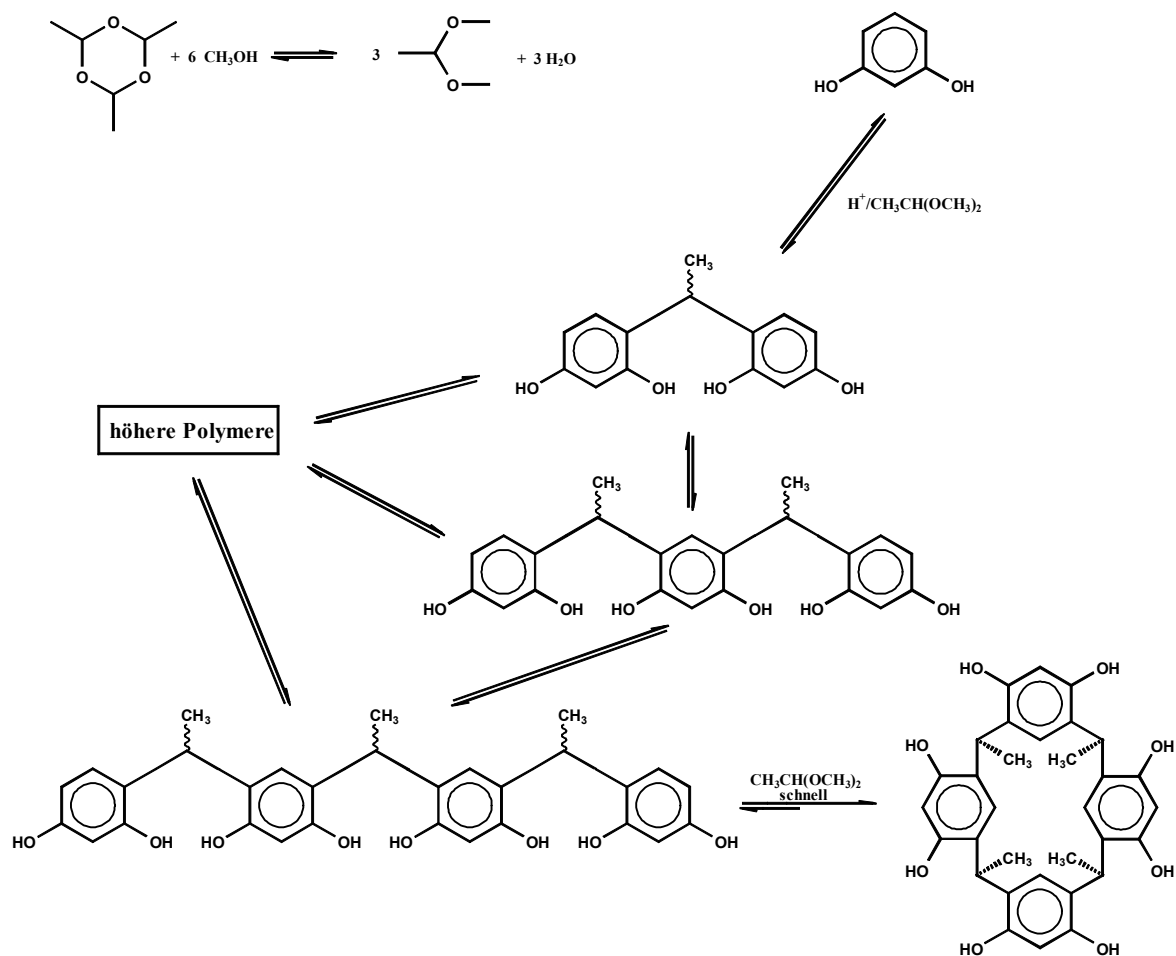
## 2.2.4 Synthese der Resorc[4]arene

Viele Resorc[4]arene können durch einfache „Eintopfsynthesen“ in mittleren bis hohen Ausbeuten synthetisiert werden, ohne daß Verdünnungsbedingungen erforderlich sind. Unter sauren Bedingungen können vier Resorcineinheiten mit vielen aliphatischen und aromatischen Aldehyden zu den entsprechenden Resorc[4]arenen cyclisiert werden. Die Reaktion wird normalerweise in einem Gemisch aus Ethanol, Wasser und konzentrierter Salzsäure durchgeführt, wobei das Produkt ausfällt.<sup>[12]</sup>



**Abbildung 10:** Synthese der Resorc[4]arene.

Die Reaktionsbedingungen müssen für die verschiedenen Aldehyde leicht variiert werden, und die Ausbeuten liegen je nach System bei 40-95%. Normalerweise verläuft diese Reaktion unter diesen Standardbedingungen nur mit unsubstituiertem Resorcin bzw. Pyrogallol erfolgreich, eine Ausnahme bilden jedoch einige 2-Alkylresorcine.<sup>[12]</sup> Werden für diese Reaktion aliphatische Aldehyde eingesetzt, so entstehen die entsprechenden *rccc*-Resorc[4]arene, die als thermodynamisch stabilste Produkte während der Reaktion ausfallen, nachdem sie meistens für längere Zeit erwärmt werden mußten. Für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus ist jedoch eine Reaktionsführung besser geeignet, bei der keine Produkte ausfallen und so dem Gleichgewicht vorzeitig entzogen werden. WEINELT und SCHNEIDER haben ausführlich die Cyclisierung von Resorcin mit Paraldehyd in Methanol/HCl(g) untersucht.<sup>[24]</sup> Unter diesen Bedingungen bildet sich zuerst das Dimethylacetal, das danach mit dem Resorcin lineare Oligomere bildet.



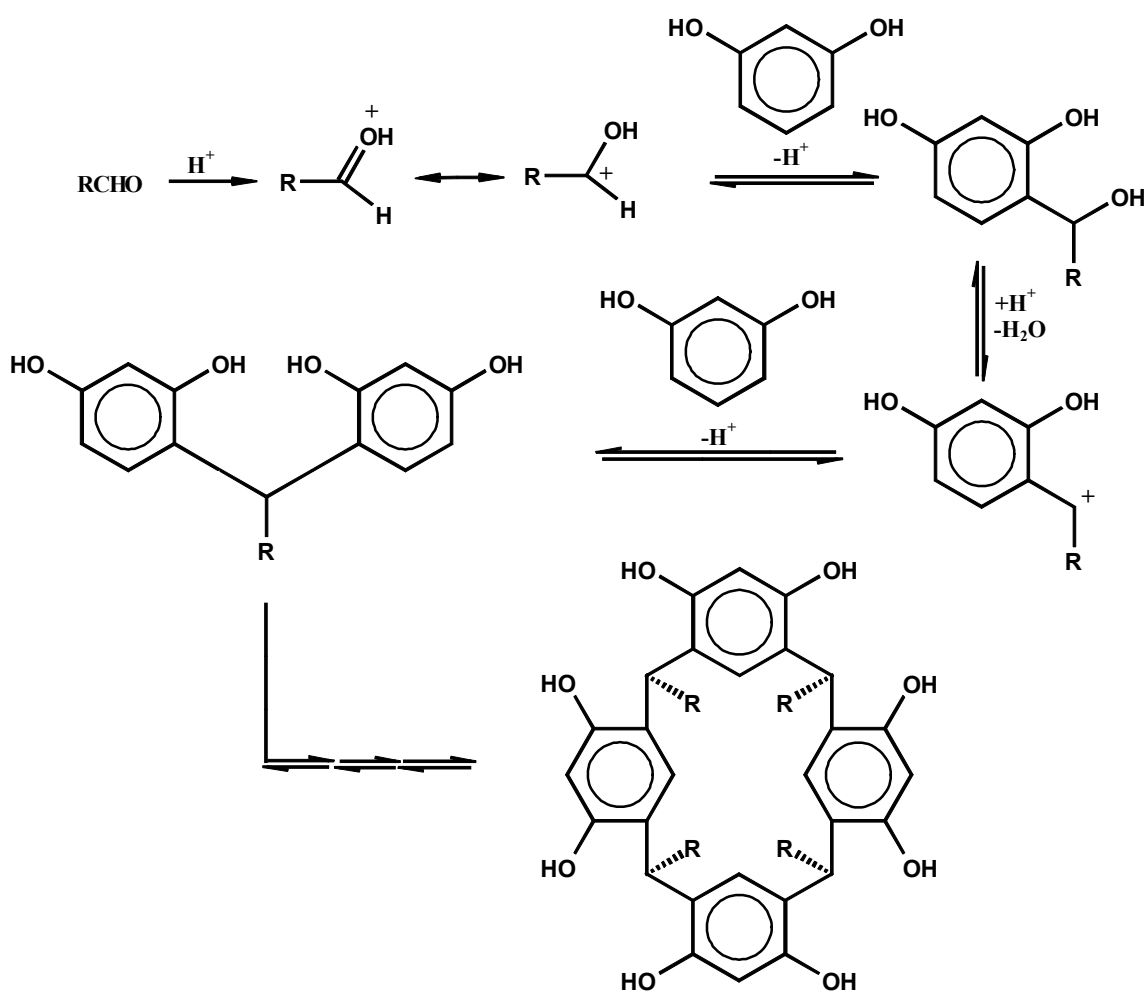
**Abbildung 11:** Mechanismus für die Bildung der Resorc[4]arene in Methanol/HCl(g).

Diese linearen Oligomere haben in den terminalen Positionen nur Resorcineinheiten und keine Methoxyethylgruppen, die unter diesen Bedingungen augenblicklich weiterreagieren würden. Aus diesen linearen Einheiten wird unter diesen Reaktionsbedingungen in einem schnellen Schritt das cyclische Tetramer gebildet. Das Reaktionsgemisch enthält zu Beginn der Reaktion auch noch höhere lineare und cyclische Oligomere, die jedoch durch die Reversibilität der Reaktionen früher oder später zu den cyclischen Tetrameren umgebaut werden. Dabei spielt wahrscheinlich die paarweise Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen benachbarter Resorcineinheiten eine entscheidende Rolle, die nach CRAM auch in saurem Medium möglich sein soll.<sup>[25]</sup>

Die Beachtung der Reversibilität dieser FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungsreaktionen ist sehr wichtig für die gezielte Synthese reiner Konfigurationsisomere. Wenn z. B. reines *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren in eine fünfprozentige methanolische Hydrogenchloridlösung bei 50°C gegeben wird, so stellt sich nach zwanzig Minuten ein

Gleichgewicht ein, in dem drei verschiedene Konfigurationsisomere vorliegen (ca. 50% *rccc*, 40% *rcct* und 10% *rctt*).<sup>[24]</sup> Daher ist es für die gezielte Synthese eines reinen Resorc[4]arens wichtig, die Reaktionsbedingungen so einzustellen, daß das gewünschte Konfigurationsisomer während der Reaktion ausfällt und so dem Gleichgewicht entzogen wird.

Bei der Reaktion unter den Standardreaktionsbedingungen wird sich im sauren, wäßrigen Medium kein Acetal bilden, sondern die Reaktion beginnt mit der Aktivierung des Aldehyds durch Protonierung. Anschließend entstehen lineare Oligomere, die schließlich die cyclische Tetramere bilden.



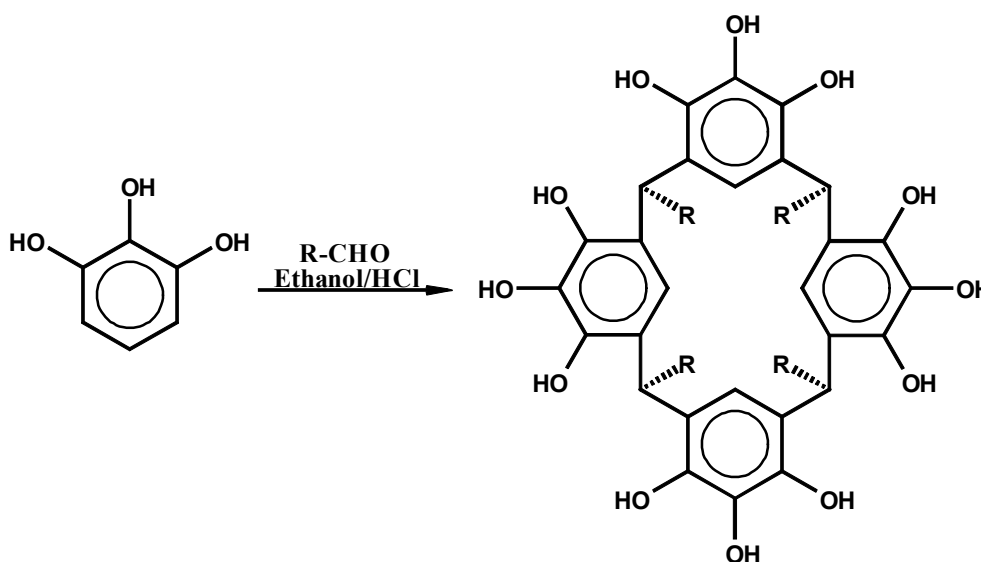
**Abbildung 12:** Mechanismus für die Bildung der Resorc[4]arene in wäßrigem Medien.

Für die Cyclisierungsreaktion mit Resorcin können viele verschiedene, aliphatische Aldehyde eingesetzt werden, wobei während der Reaktion die entsprechenden *rccc*-Resorc[4]arene in guten Ausbeuten ausfallen und so dem Gleichgewicht entzogen werden. Für die gezielte Synthese der anderen Konfigurationsisomere muß in homogener Lösung



gearbeitet werden und die gewünschte Verbindung muß aus dem Produktgemisch isoliert werden. Wenn aromatische Aldehyde für die Cyclisierung eingesetzt werden, so bilden sich unter Standardbedingungen fast immer zuerst Gemische aus schwerlöslichen *rccc*- und *rctt*-Isomeren, wobei der Gehalt des *rctt*-Isomers mit zunehmender Reaktionszeit langsam zugunsten des *rccc*-Isomers abnimmt. Durch lange Reaktionszeiten (etwa 10 Tage) können so die thermodynamisch stabileren *rccc*-Isomere in guten Ausbeuten erhalten werden, wenn die *rctt*-Isomere nicht zu schwerlöslich sind.<sup>[12]</sup>

Analog zum Resorcin bilden auch 2-Alkylresorcine<sup>[12]</sup> und Pyrogallol<sup>[26,13,14]</sup> mit den aliphatischen und vielen aromatischen Aldehyden die entsprechenden Resorc[4]arene.



**Abbildung 13:** Synthese der Pyrogallo[4]arene.

Resorcine, die in 2-Position für einen elektrophilen Angriff desaktivierende Substituenten tragen, können unter Standardbedingungen nicht zu den entsprechenden Resorc[4]arenen cyclisiert werden, da die Reaktion bei niederen linearen Oligomeren stoppt.<sup>[5,12]</sup>

Das hochreaktive Formaldehyd selbst kann für die Cyclisierung mit Resorcin nicht eingesetzt werden, da es nur zur Bildung von Polymeren kommt, weil der Aromat über drei für einen elektrophilen Angriff aktivierte Positionen verfügt. Mit Pyrogallol und Formaldehyd ist jedoch die Bildung der entsprechenden Pyrogallo[4]arene möglich, da in diesem Fall die Substitution in 2-Position die Polymerisation verhindert.<sup>[27]</sup>

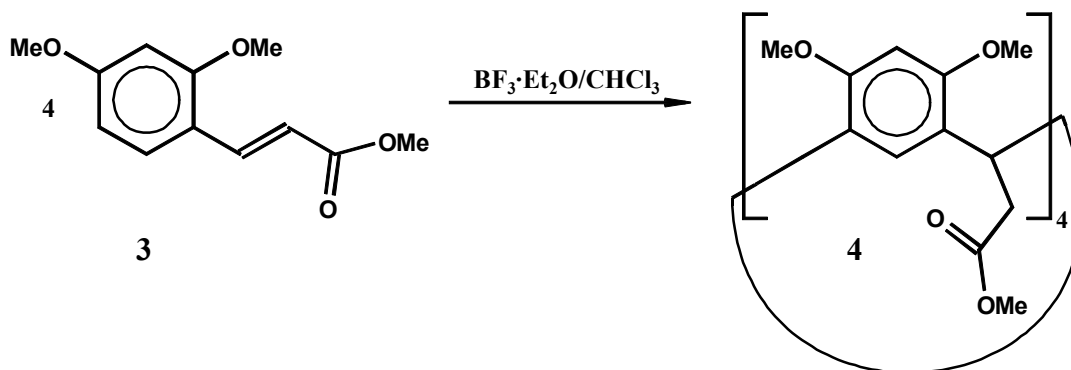
Bis zu der Veröffentlichung von KONISHI *et al.*,<sup>[28]</sup> in der die Synthese eines Resorc[6]arens in 28%iger Ausbeute beschrieben ist, waren ausschließlich cyclische Tetramere des Resorcins bekannt. Mittlerweile wurde von seiner Arbeitsgruppe auch ein Resorc[5]aren isoliert.<sup>[29]</sup> Diese Reaktion stellt allerdings deshalb einen Spezialfall dar, weil zur Cyclisierung 2-*n*-Propylresorcin und Formaldehyddiethylacetal eingesetzt wurden, wobei auch in diesem Fall die Substitution in 2-Position eine Polymerisation verhindert. Die Bildung dieser beiden großen Resorcarene wird kinetisch kontrolliert, indem die Reaktion schon nach einer Stunde abgebrochen wird. Dabei muß die Reaktionsmischung so gewählt werden, daß das thermodynamisch stabilere Resorc[4]aren nicht ausfallen kann. Die Produkte werden anschließend isoliert, bevor quantitativ das Resorc[4]aren entstehen kann. Das Resorc[5]aren disproportioniert unter sauren Bedingungen schnell zum Resorc[4]- und Resorc[6]aren. Auch das letztere wandelt sich nach längerer Zeit in das thermodynamisch stabilere Resorc[4]aren um.

Neben diesen Standardsynthesen gibt es noch andere spezielle Reaktionen für die Darstellung einiger Resorc[4]arene. So entsteht z.B. bei der Cyclisierung von 2,4-Dimethoxybenzylalkohol (**1**) unter dem Einfluß von Trifluoressigsäure in Chloroform das entsprechende Resorc[4]aren (**2**) in 95%iger Ausbeute.<sup>[30]</sup>



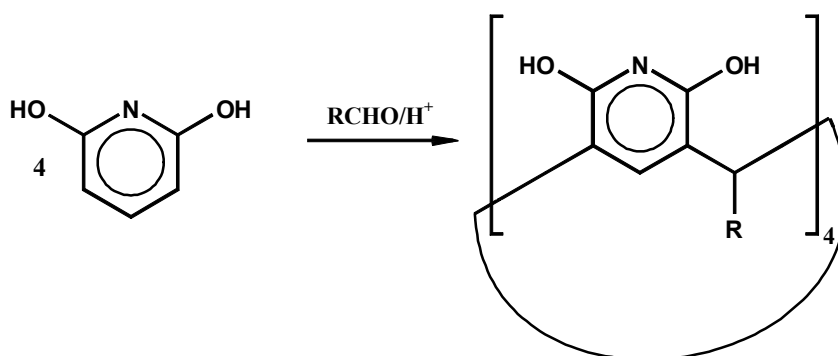
**Abbildung 14:** Saure Cyclisierung von 2,4-Dimethoxybenzylalkohol.

Ein anderes Beispiel ist die Cyclisierung von *trans*-2,4-Dimethoxyzimtsäureestern (**3**) in einer Lösung von Bortrifluorid-Etherat in Chloroform. Diese Reaktionen führen zu Gemischen, die aus den entsprechenden *recc*- und *rcct*-Resorc[4]arenen (**4**) bestehen.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 15:** Cyclisierung des *trans*-2,4-Dimethoxycimtsäuremethylesters mit Hilfe einer Lewis-Säure.

Auch das 2,6-Dihydroxypyridin läßt sich mit einer Vielzahl von aliphatischen und einigen aromatischen Aldehyden zu den entsprechenden 4,6,10,12,16,18,22,24-Octahydroxy-2,8,14,20-tetra-*R*-pyridin[4]arenen cyclisieren.<sup>[15]</sup>

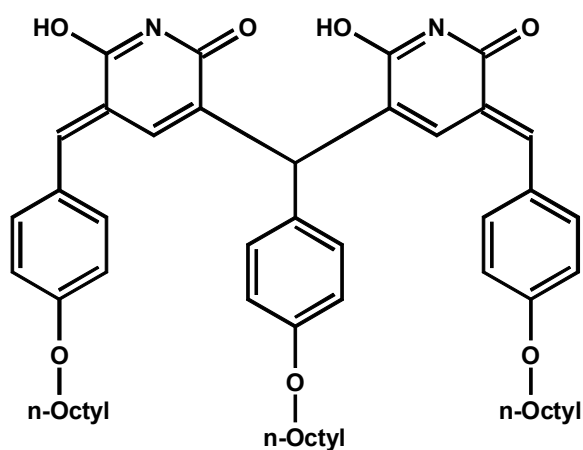


**Abbildung 16:** Säurekatalysierte Bildung der Octahydroxy-tetra-*R*-pyridin[4]arene.

Unter den Standardbedingungen mit Ethanol, Wasser und konzentrierter Salzsäure entsteht dabei in hohen Ausbeuten ein Gemisch aus verschiedenen Konfigurationsisomeren (*rccc*, *rctt* usw.), weil das 2,6-Dihydroxypyridin wesentlich weniger reaktiv bezüglich dieser Reaktion ist als das elektronenreiche Resorcin oder Pyrogallo.<sup>[15]</sup> Natürlich kommt auch noch die Protonierung des Stickstoffs unter den sauren Reaktionsbedingungen erschwerend dazu. Ein anderer Grund für die unerwünschte Bildung der Gemische ist die Schwerlöslichkeit aller isomerer Octahydroxypyridin[4]arene, die die Umwandlung zum thermodynamisch stabilsten *rccc*-Octahydroxypyridin[4]aren stark verlangsamt oder verhindert. Auch eine chromatografische Auftrennung der Produktgemische ist nicht möglich, da es durch die amphoteren Eigenschaften und die reversiblen Selbstorganisationseffekte zu einem sehr starken „Tailing“ der Fraktionen auf Kieselgel,

auf RP-Material und auch unter GPC-Bedingungen kommt. Eine Trennung ist nur nach einer vollständigen Derivatisierung der Hydroxygruppen möglich.

Für die einfache Synthese der *rccc*-Octahydroxypyridin[4]arene aus aliphatischen Aldehyden ist ein Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und Glykolmono-*iso*-propylether geeignet, das wesentlich höhere Reaktionstemperaturen ermöglicht (145°C), und das durch seine besseren Lösungseigenschaften die Produkte, die unter kinetischer Kontrolle gebildet werden, in Lösung hält, so daß sie dem Gleichgewicht nicht vorzeitig entzogen werden. Nach diesem Verfahren können die Hydrochloride der reinen *rccc*-Octahydroxypyridin[4]arene der aliphatischen Aldehyde in mittleren Ausbeuten nach Reaktionszeiten von 5-10 Tagen direkt erhalten werden. Durch mehrtägiges Lagern im Vakuum wird anschließend der Chlorwasserstoff entfernt und es bleiben die freien Octahydroxypyridin[4]arene zurück. Octahydroxypyridin[4]arene der aromatischen Aldehyde sind so schwerlöslich, daß sie erst nach Derivatisierung analysiert werden können. Daher entstehen auch unter diesen drastischen Reaktionsbedingungen Produktgemische, die hauptsächlich aus den *rccc*- und *rctt*-Isomeren bestehen. Die elektronenreichen aromatischen Aldehyde sind für die Cyclisierung zu den entsprechenden Octahydroxypyridin[4]arenen zu wenig reaktiv. Es kommt dabei zur Bildung von linearen Systemen, die aus zwei aromatischen Einheiten und drei Aldehyden entstanden sind und die eine doppelte Chinomethidstruktur aufweisen.

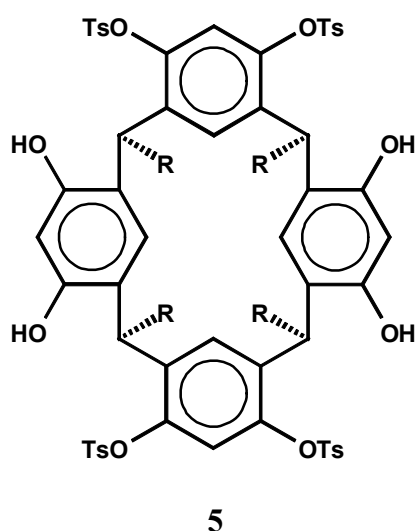


**Abbildung 17:** Beispiel für die Bildung von Chinomethidstrukturen mit elektronenreichen aromatischen Aldehyden.

## 2.2.5 Funktionalisierung der Resorc[4]arene

Neben der gezielten Auswahl des für die Cyclisierung eingesetzten Aldehyds, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Derivatisierung der Verbindungen dieser Substanzklasse. Zum einen können die Hydroxylgruppen verethert oder verestert werden, und zum anderen besteht die Möglichkeit, elektrophile Substitutionsreaktionen an den stark aktivierten *ortho*-Positionen zwischen den beiden Hydroxylgruppen durchzuführen. Reaktionen an den entsprechenden *meta*-Positionen sind bisher noch nicht in der Literatur bekannt.

Eine vollständige Veretherung oder Veresterung aller Hydroxylgruppen ist problemlos in mittleren bis guten Ausbeuten möglich. Für die gezielte Derivatisierung einiger Hydroxylgruppen wurden bisher nur wenige Synthesen entwickelt. Ein Beispiel dafür ist die Veresterung von nur vier Hydroxylgruppen mit *p*-Tosylchlorid, die selektiv zu dem Resorc[4]aren (**5**) führt, in dem zwei gegenüberliegende, aromatische Einheiten vollständig verestert sind.<sup>[32,33]</sup>

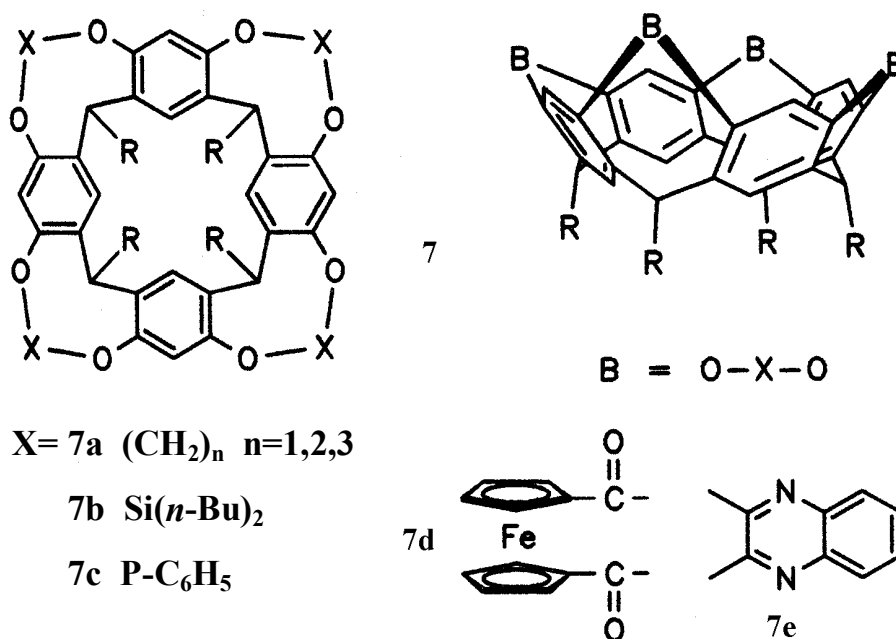


**Abbildung 18:** *rccc*-4,6,16,18-Tetra-*O*-(*p*-toluolsulfonyl)-2,8,14,20-tetra-*R*-resorc[4]aren.

Diese selektive Derivatisierung erfolgt zum einen aus sterischen Gründen, da nach einer Monoveresterung des *rccc*-Resorc[4]arens bevorzugt eine  $C_{2v}$ -symmetrische *boat*-Konformation eingenommen wird, in der der große Rest nach außen steht und so die nachfolgenden Reaktionen ohne sterische Hinderung ablaufen können. Zum anderen wird durch die Bildung des Monotosylats die Acidität der zweiten Hydroxylgruppen der

Resorcineinheiten erhöht, wodurch die doppelte Derivatisierung beider gegenüberliegender Resorcineinheiten bevorzugt wird.

Die Arbeitsgruppe um CRAM hat jeweils die Sauerstoff-Funktionen benachbarter Resorcineinheiten mit z.B. Bromchlormethan oder den entsprechenden Ditosylaten verbrückt,<sup>[34]</sup> wodurch die *crown*-Konformation fixiert wird. Sie hat diese Derivate „Cavitanden“ genannt.<sup>[35]</sup> Die Verbrückung ist beispielsweise auch über  $\text{Si}(n\text{-Bu})_2$ <sup>[36]</sup> oder P(Ph)-Einheiten<sup>[37]</sup> möglich.

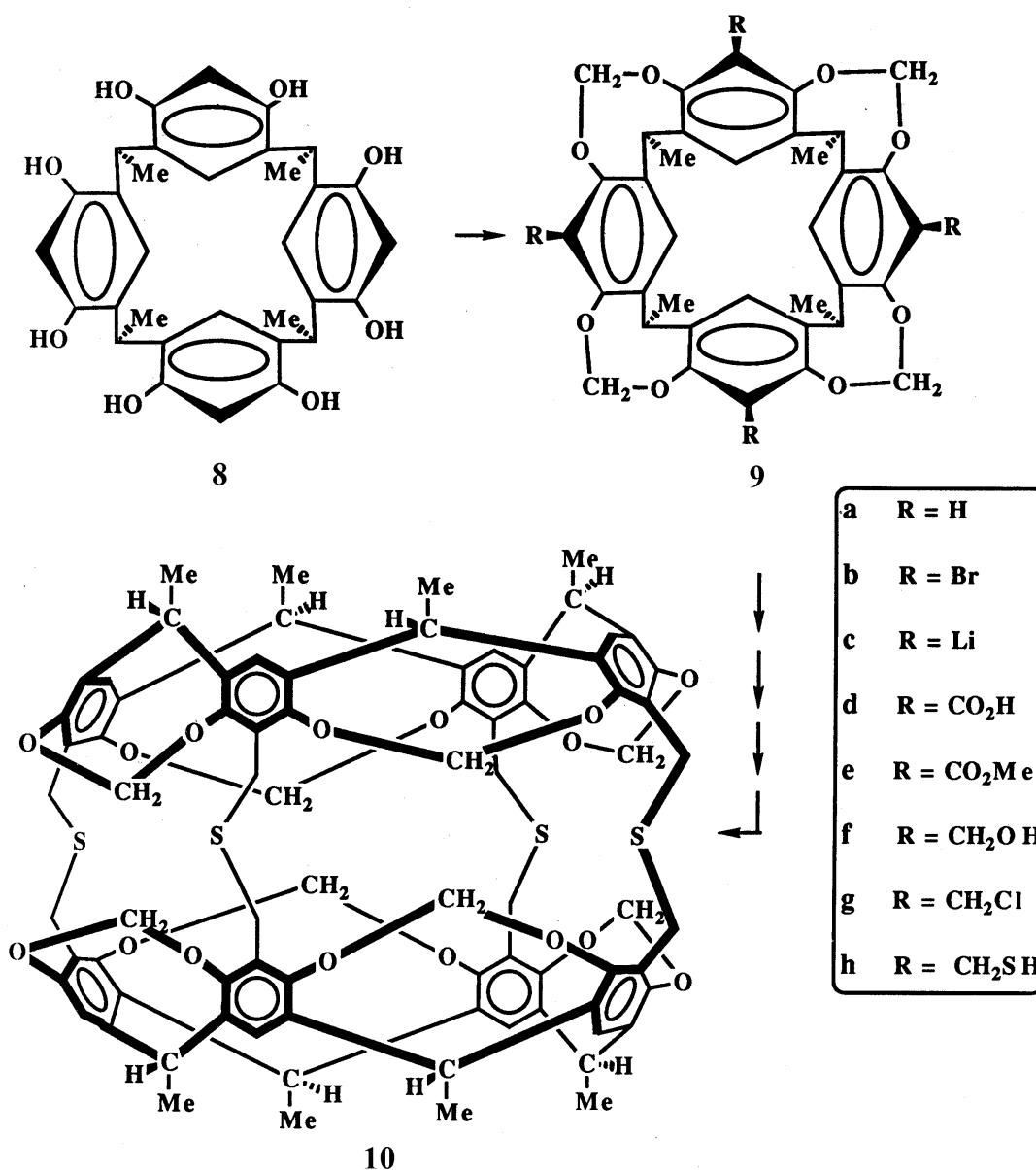


**Abbildung 19:** Bildung von Cavitanden aus Resorc[4]arenen.

Werden zum Überbrücken größere Bausteine eingesetzt, wie beispielsweise durch die Reaktion mit Ferrocendicarbonsäuredichlorid<sup>[38]</sup> oder mit Dichlorchinoxalin,<sup>[39]</sup> so entstehen Moleküle mit einem stark erweiterten Hohlraum. Diese Cavitanden spielen mittlerweile eine wichtige Rolle als Plattform für die weitere Funktionalisierung der Resorc[4]arene, und stellen die am häufigsten benutzte Reaktion zur Blockierung aller phenolischen Hydroxylgruppen dar.

Die Verknüpfung zweier funktionalisierter Cavitanden des Typs **7a** ( $n = 1$ ) haben CRAM *et al.* zum Aufbau noch anspruchsvoller, dreidimensionaler Strukturen (**10**) benutzt.<sup>[40]</sup> Die dafür benutzte Synthesesequenz ist ein gutes Beispiel für die vielfältigen Variationsmöglichkeiten der Cavitanden. Durch mehrere Reaktionsschritte werden der

vierfach chlormethylierte (**9g**) und der vierfach thiomethylierte Cavitand (**9h**) aufgebaut, die durch  $S_N2$ -Reaktionen gekoppelt werden. Für diese Substanzklasse hat CRAM den Namen „*Carceranden*“ eingeführt, da bei der Synthese immer andere Gastmoleküle mit eingeschlossen werden, die aus sterischen Gründen nicht mehr aus diesem „Käfig“ entweichen können.

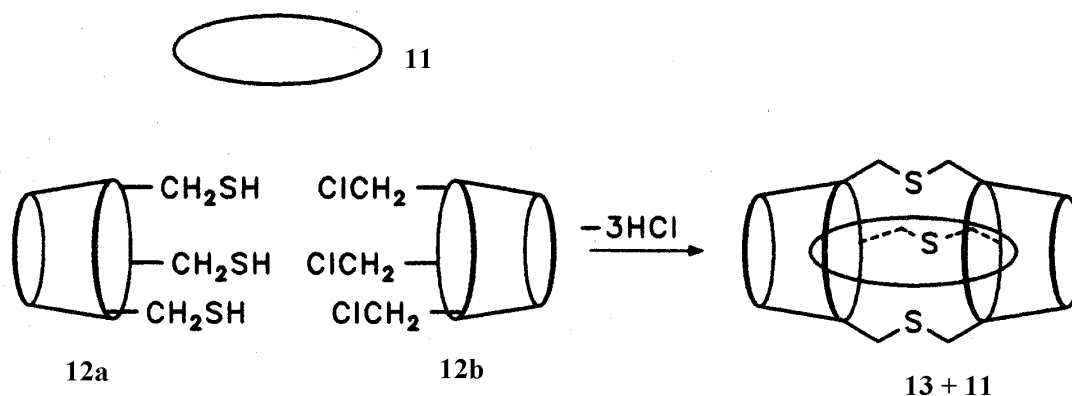


**Abbildung 20:** Synthese eines Carceranden **10** aus den zwei Cavitanden **9g** und **9h**.

Interessanterweise ist die Gegenwart eines zum Einschluß geeigneten Moleküls für die erfolgreiche Bildung der Carceranden notwendig.<sup>[41]</sup>

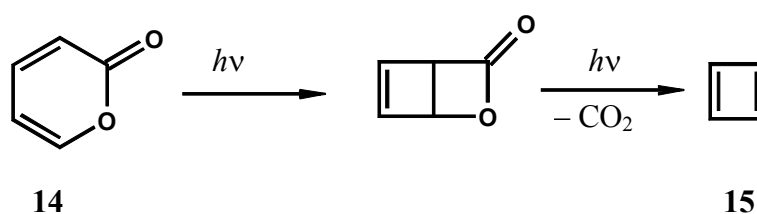
Die Verknüpfung zweier Cavitanden (**12a** und **12b**) kann auch nur über drei Brücken erfolgen, was zu ähnlichen Einschlußverbindungen, den *Hemicarceranden* (**13**), führt.<sup>[42]</sup> Der

„Käfig“ dieser Wirtsmoleküle hat jedoch eine so große Öffnung, daß das „gefangene“ Molekül unter geeigneten Bedingungen ausgetauscht werden kann. Es gibt auch Hemicarceranden, die über vier Brücken verfügen. Entscheidend für die Bezeichnung ist, ob ein Austausch von Gästen möglich ist.



**Abbildung 21:** Synthese der Hemicarceranden **13** unter Einschluß eines Gastes **11** (symbolisiert durch die Ellipse).

Ein besonderes Highlight stellt sicherlich die Synthese von Cyclobutadien (**15**) im „Käfig“ eines Hemicarceranden von CRAM dar, das darin sogar bei Raumtemperatur stabil ist, weil es nicht dimerisieren oder mit anderen größeren Molekülen reagieren kann.<sup>[43]</sup> Dafür wurde ein Komplex eines Hemicarceranden mit  $\alpha$ -Pyrone (**14**) in Chloroform oder THF bestrahlt.



**Abbildung 22:** Photochemische Synthese von Cyclobutadien **15** in einem Hemicarceranden.

Mittlerweile konnten auch andere hochreaktive Verbindungen wie 1,2-Didehydrobenzol<sup>[44]</sup> oder 1,2,4,6-Cycloheptatetraen<sup>[45]</sup> in Hemicarceranden erzeugt und untersucht werden.



Eine andere wichtige und viel genutzte Möglichkeit zur Derivatisierung der Resorc[4]arene sind die Aminomethylierung durch MANNICH-Reaktionen mit Formaldehyd und verschiedenen sekundären Aminen, die häufig in guten Ausbeuten möglich sind.<sup>[46,10,47]</sup>

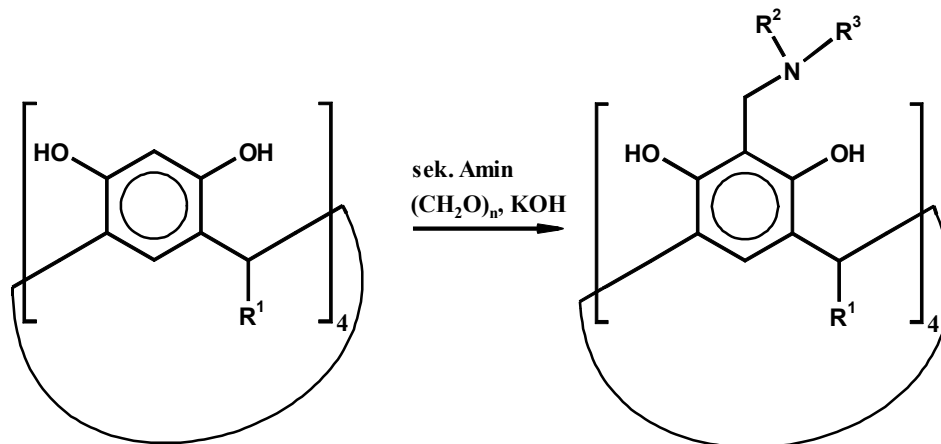


Abbildung 23: MANNICH-Reaktion mit sekundären Aminen.

Analog zu der MANNICH-Reaktion ist auch eine Thiomethylierung möglich, die von KONISHI *et al.* beschrieben wurde.<sup>[48]</sup>

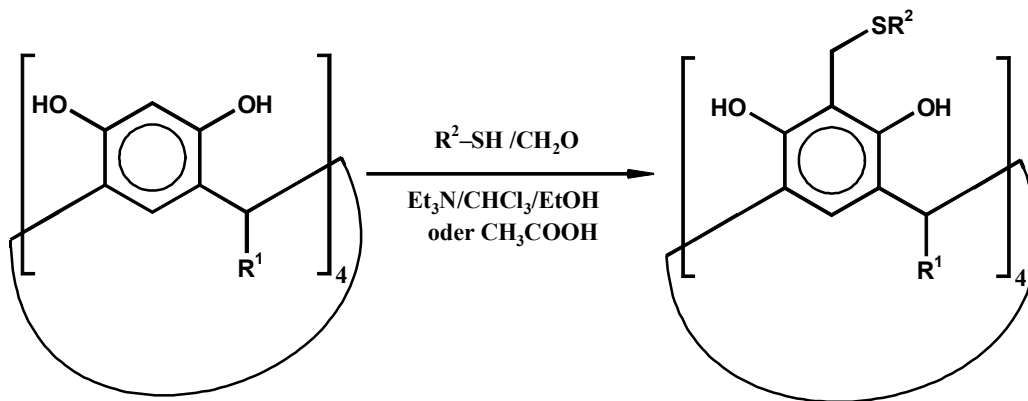
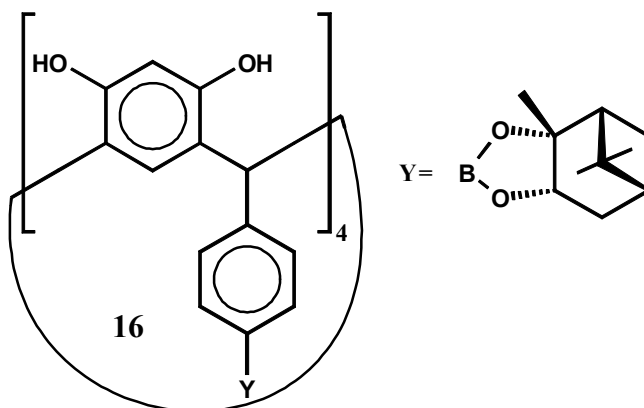


Abbildung 24: Thiomethylierung der Resorc[4]arene.

## 2.2.6 Chirale Resorc[4]arene

Resorcarene lassen sich, wie andere Moleküle auch, durch chirale Substituenten in chirale Derivate überführen. Beispiele dafür sind Resorc[4]arene, die formal auf chiralen Aldehyden basieren.



**Abbildung 25:** Chirales Resorc[4]arene basierend auf der Cyclisierung mit 4-Formylphenylboronsäure.

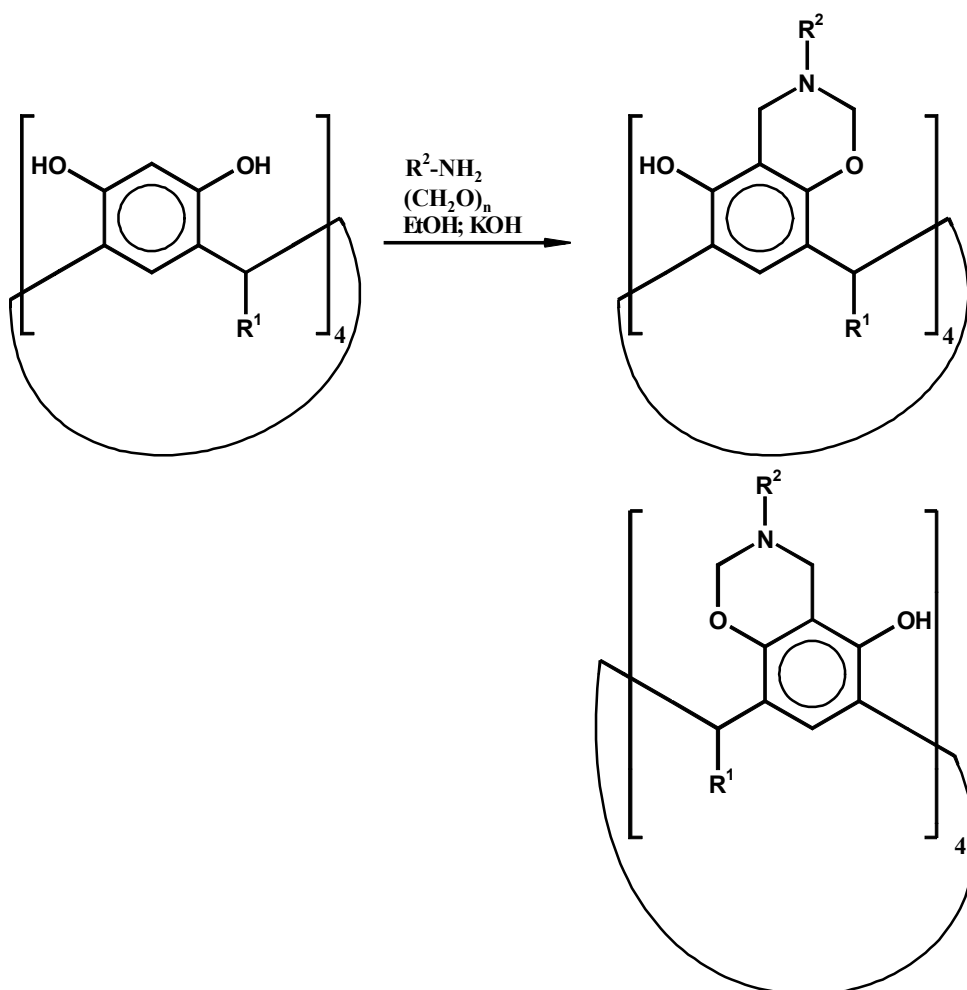
Die Synthese dieses chiralen Resorc[4]arens (**16**) basiert auf der Cyclisierung von Resorcin mit 4-Formylphenylboronsäure, wobei in einer zweiten Stufe die Veresterung mit (-)-Pinandiol erfolgt.<sup>[49]</sup> In diesem Fall ist die chirale Information nicht nur sehr weit von der Kavität des Resorcarens entfernt, sondern sie liegt auch auf der entgegengesetzten Seite.

Von besonderem Interesse in bezug auf Wirts-Gast-Wechselwirkungen mit chiralen Substraten, die die Kavität der Resorc[4]arene nutzen, sind jedoch *inhärent chirale* Resorcarene, bei denen auch der Hohlraum maßgeblicher Träger der chiralen Information ist. Die Begriffe *inhärent chiral* und *inhärent achiral* werden in der Literatur für die praktische Klassifizierung von chiralen Chromophoren eingesetzt, indem unterschieden wird, ob die chromophore Gruppe in einem Molekül für sich allein gesehen chiral ist (*inhärent chiral*), oder ob das Molekül aus einem, für sich allein gesehenen, achiralen Chromophor besteht, an dem sich ein chiraler Rest befindet (*inhärent achiral*).<sup>[50]</sup> Diese Einteilung hat beispielsweise einen praktischen Sinn in der CD-Spektroskopie, da dort die Effekte für Moleküle mit inhärent chiralen Chromophoren wesentlich größer sind als, die für Moleküle, die nur über inhärent achirale Chromophore verfügen. Diese praktische

Unterteilung kann nun für die chiralen Calixarene adaptiert werden, indem die Kavität, die für die gewünschten Wirts-Gast-Wechselwirkungen maßgeblich ist, die Stelle der Chromophore in dieser Einteilung einnimmt. Es muß jedoch beachtet werden, daß diese Sichtweise theoretisch gesehen nicht richtig ist, da es prinzipiell in einem chiralen Molekül keine achiralen Bereiche gibt, d.h. formal gesehen ist die Kavität immer auch Träger der chiralen Information, auch wenn das Calixaren nicht inhärent chiral ist und das Zentrum der chiralen Information sehr weit von der Kavität entfernt ist.

Demnach ist ein chirales Calixaren inhärent chiral, wenn es keine stereogenen Zentren enthält oder wenn es ohne Beachtung seiner stereogenen Zentren immer noch chiral wäre. Im letzteren Fall beruht die Chiralität nicht ausschließlich auf inhärenter Chiralität, sondern auf einer Kombination aus inhärenter Chiralität und der Chiralität, die durch die stereogenen Zentren erzeugt werden. Eine weitergehende Diskussion dieser Problematik erfolgt an Hand konkreter Beispiele im Teil *Ergebnisse und Diskussion* dieser Arbeit.

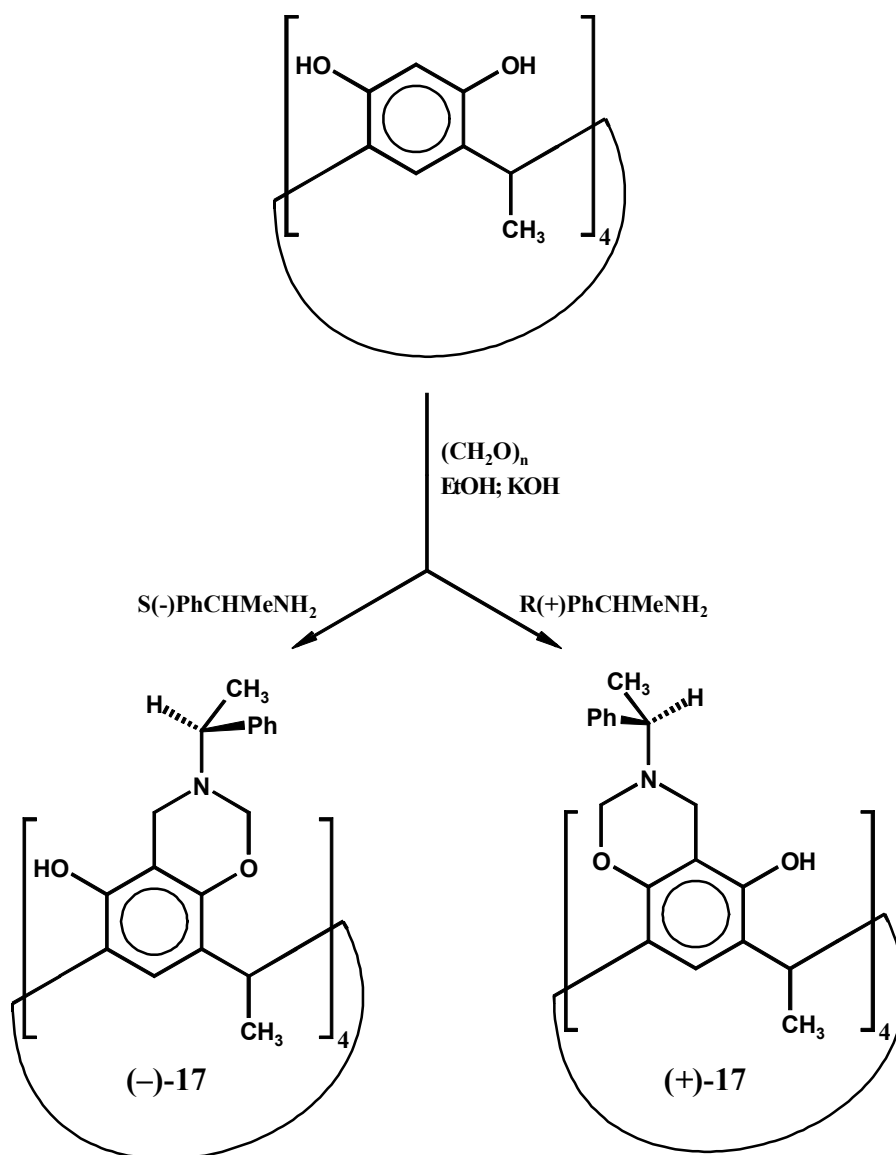
Eine der derzeit populärsten Reaktionen zum Aufbau von inhärent chiralen Resorc[4]arenen ist wahrscheinlich die vierfache Mannich-Reaktion mit einem Überschuß Formaldehyd und primären Aminen, die zu einer  $C_4$ -symmetrischen Anellierung von vier 1,3-Oxazinringen führt.<sup>[46,10,51]</sup>



**Abbildung 26:** Anellierung von 1,3-Oxazinringen.

Wenn für diese Reaktion achirale, primäre Amine eingesetzt werden, so entsteht ein Racemat, das aus den beiden Resorc[4]arenen besteht, die sich nur durch die Anordnung der 1,3-Oxazinringe unterscheiden (im oder gegen den Uhrzeigersinn). Nach früheren Berichten über die vergeblichen Versuche,<sup>[52]</sup> solche Racemate mit Hilfe von chiralen HPLC-Säulen aufzutrennen, ist dies BÖHMER *et al.* 1999 für mehrere Beispiele gelungen.<sup>[53]</sup>

Dieses Problem wurde von IWANEK und MATTAY umgangen, indem sie ein chirales, enantiomerenreines, primäres Amin für die Mannich-Reaktion eingesetzt haben.<sup>[51,52,10]</sup> Das hat zur Folge, daß durch die Einführung neuer stereogener Zentren Diastereomere anstelle von Enantiomeren erhalten werden.



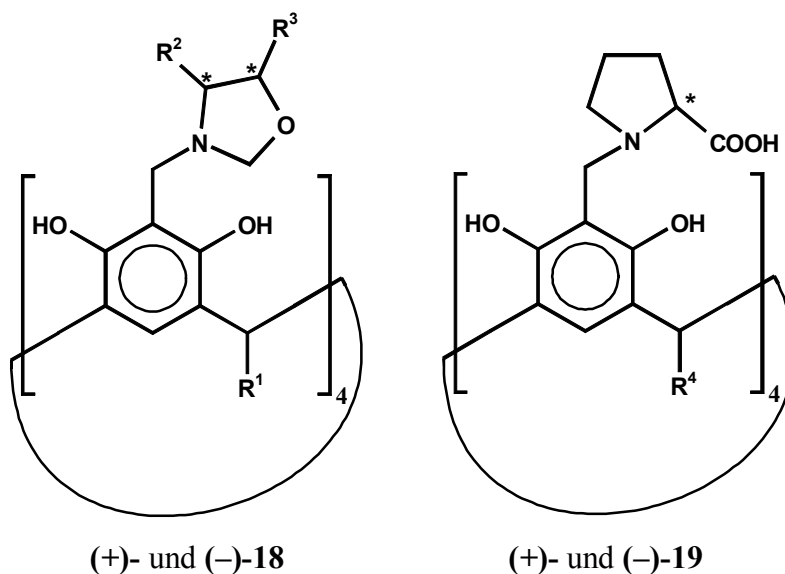
**Abbildung 27:** Beispiel für die Mannich-Reaktion mit (*S*)-(-)- bzw. (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin.

Mit Hilfe dieser Reaktion konnten bisher nur die sauberen, enantiomerenreinen Tetra-1,3-oxazinderivate synthetisiert werden, wenn mit dem (*S*)-(-)- bzw. (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin und einiger ihrer *para*-substituierten Derivate gearbeitet wurde.<sup>[51,52]</sup> In der Reaktionslösung liegt immer ein Gemisch der beiden diastereomeren  $C_4$ -symmetrischen 1,3-Oxazinderivate vor, die sich in einem temperatur- und lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht befinden. Die Synthese der reinen chiralen Resorc[4]arene gelingt nur dann, wenn eines der Diastereomere sauber während der Reaktion ausfällt und so dem Gleichgewicht entzogen wird. Berichte für die Synthese von anderen diastereomerenreinen, chiralen Tetra-1,3-oxazinderivaten, die beispielsweise auf

enantiomerenreinem (*R*)-(-)- bzw. (*S*)-(+)-1-Cyclohexylethylamin<sup>[52]</sup> basieren, mußten im nachhinein dementiert werden.<sup>[54]</sup>

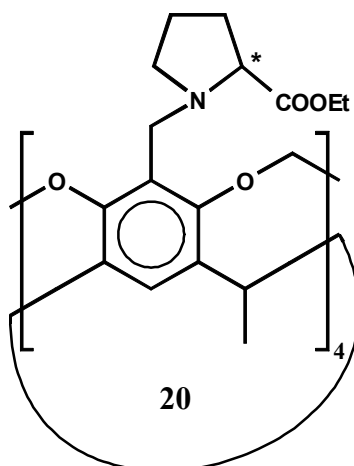
Durch MANNICH-Reaktionen mit enantiomerenreinen  $\alpha$ -Aminoalkoholen und einem Überschuß von Formaldehyd können ebenfalls  $C_4$ -symmetrische Resorc[4]arene (**18**) in hohen Ausbeuten synthetisiert werden.<sup>[55]</sup> Dabei werden jedoch keine 1,3-Oxazinringe annelliert, sondern es kommt zu einer vierfachen Aminomethylierung mit den 1,3-Oxazolidinringen, die vorher aus den  $\alpha$ -Aminoalkoholen und dem Formaldehyd gebildet wurden.

MATSUSHI und MATSUI setzten bei der MANNICH-Reaktion als sekundäre Aminkomponenten *L*- und *D*-Prolin ein und erhielten die beiden enantiomeren chiralen Resorc[4]arene (**19**).<sup>[46]</sup>



**Abbildung 28:** MANNICH-Reaktionen mit chiralen  $\alpha$ -Aminoalkoholen oder Prolin führen zu chiralen Resorc[4]arenen.

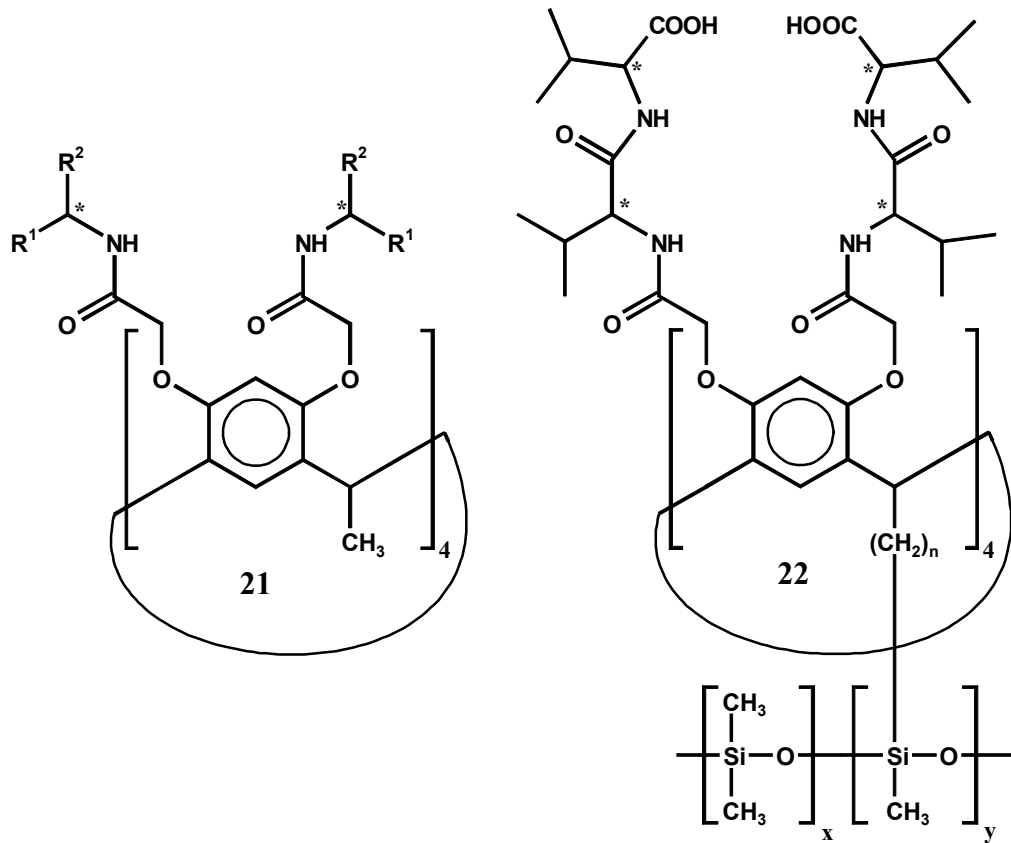
Chirale Resorc[4]arene des Typs **19** (Abbildung 28), die durch Alkylsulfonsäuregruppen für  $R^4$  wasserlöslich gemacht wurden, konnten als chirale NMR-Shift-Reagenzien für aromatische Gastmoleküle in Wasser erfolgreich eingesetzt werden.<sup>[56]</sup> Ein ähnliches chirales Resorc[4]aren (**20**) wurde durch die Umsetzung eines vierfach brommethylierten Cavitanen mit *L*-Prolinethylester synthetisiert.<sup>[57]</sup>



**Abbildung 29:** Beispiel für einen chiralen Cavitanen.

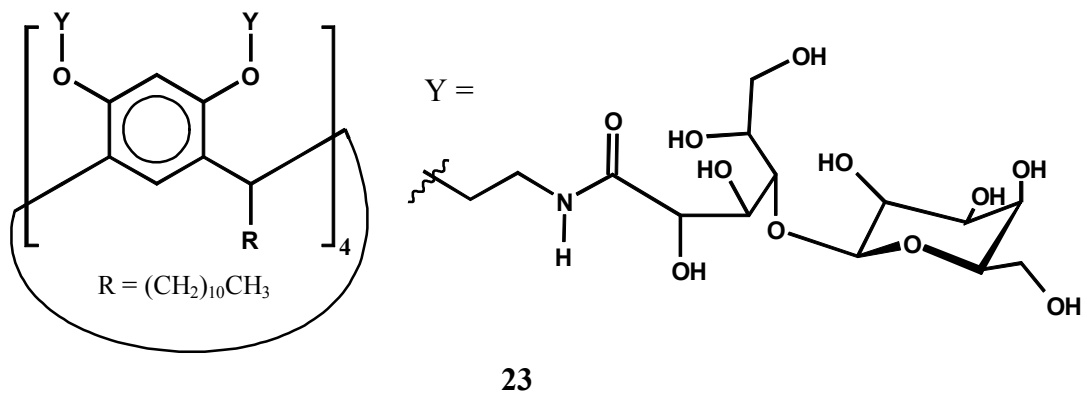
Anstelle des *L*-Prolinethylesters können auch verschiedene, jeweils gleiche Peptideinheiten<sup>[58]</sup> oder Zuckerderivate<sup>[59]</sup> über unterschiedliche Spacer an Cavitanen des Typs **20** fixiert werden, wodurch eine Vielzahl chiraler Resorc[4]arene synthetisiert wurden. Im ersten Fall der Cavitanen, die an ihrem „Kopf“ vier jeweils dicht zusammenliegende  $\alpha$ -helicale Peptideinheiten tragen, konnte gezeigt werden, daß diese Peptideinheiten am Cavitanen stabiler gegenüber Denaturierungsexperimenten mit Guanidinhydrochlorid sind, als die entsprechenden Peptideinheiten für sich allein.<sup>[60]</sup>

Chirale Octaamid-Resorc[4]arene (**21**) wurden von IWANEK synthetisiert, indem das entsprechende, achirale Octaester-Resorc[4]aren mit chiralen Aminen oder Aminoalkoholen umgesetzt wurde.<sup>[61]</sup> Kompliziertere, chirale Octaamid-Resorc[4]arene (**22**) wurden von SCHURIG *et al.* hergestellt, an Dimethylpolysiloxan gebunden und dieses neue chirale Polymer (CHIRASIL-CALIX) wurde als stationäre Phase für die Gaschromatografie erfolgreich getestet.<sup>[62]</sup>



**Abbildung 30:** Chirale Octamid-Resorc[4]arene.

Mit dieser neuen GC-Säule konnten die Enantiomere vieler racemischer Gemische von Aminosäuren (derivatisiert) getrennt werden. Bisher wurden jedoch keine Untersuchungen gemacht, ob die Resorc[4]arenstruktur entscheidend für die Trennleistung ist, oder ob das Resorc[4]aren nur ein austauschbarer Spacer ist. Auch Zucker, wie beispielsweise Galaktose<sup>[63]</sup> oder Oligosaccharide, wurden von AOYAMA *et al.* über Spacer an Resorc[4]arene gebunden (Abbildung 31).<sup>[64]</sup>

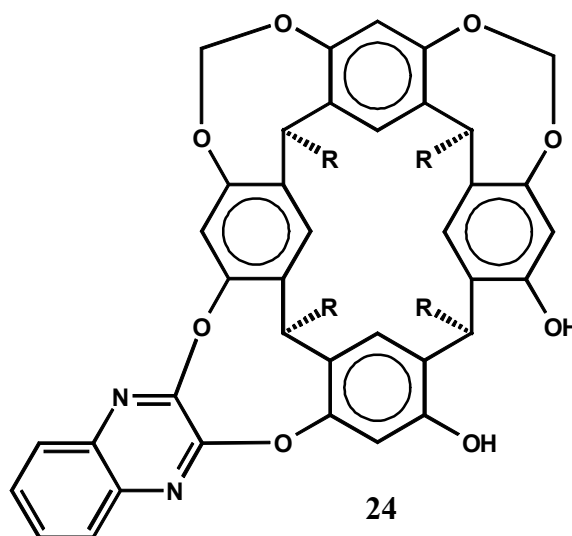


**Abbildung 31:** Beispiel für ein chirales Resorc[4]aren mit acht Galaktoseeinheiten.



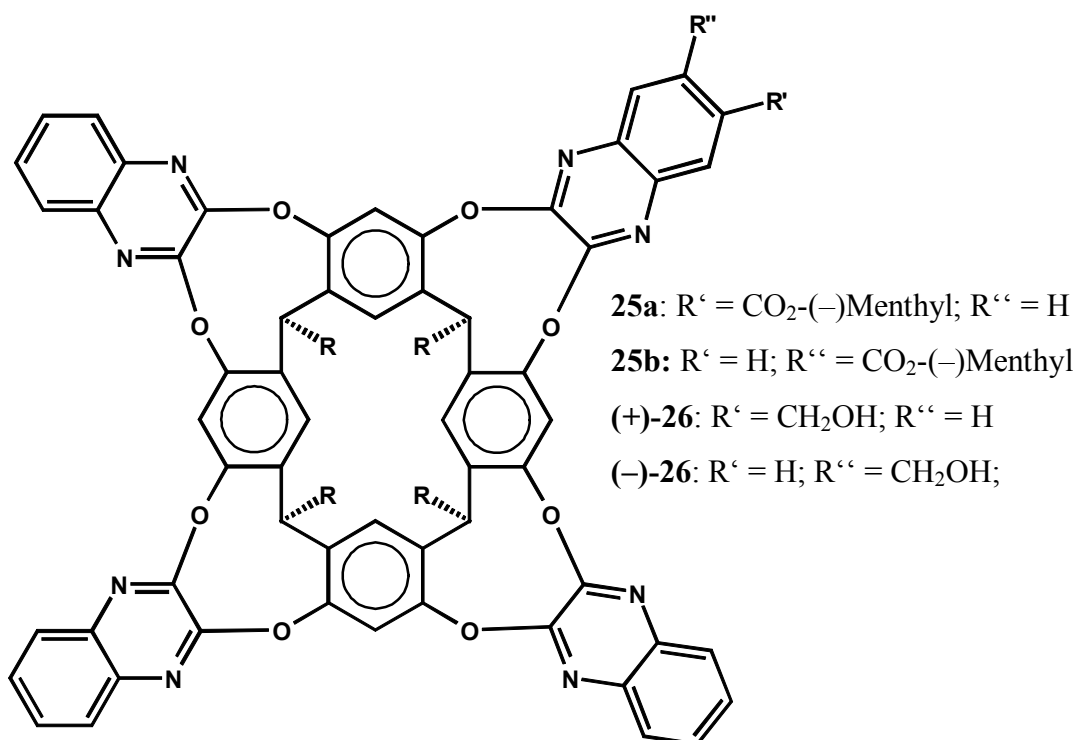
Diese Zuckercluster des Typs (**23**) bilden starke Komplexe mit Anionen wie 8-Anilinnaphthalin-1-sulfonat (ANS) oder Ribose-5-phosphat. Sie sind trotz ihrer langen Alkylketten gut in Wasser löslich und können aus Wasser auf Quarzplatten über ihre polaren Zuckerreste „aufgezogen“ werden. Auch durch mehrmaliges Waschen mit Wasser wird diese Resorc[4]arenschicht nicht von der Quarzplatte entfernt. Interessanterweise können auch diese adsorbierten Resorc[4]arene immer noch Komplexe mit ANS bilden.<sup>[63]</sup> Durch ihre amphiphilen Eigenschaften können diese Zuckercalixarene des Typs **23** mit ihren langen Alkylketten auch auf unpolaren Sensorchips immobilisiert werden, die aus einer mit langen *n*-Alkylthiolen beschichteten Goldschicht bestehen, die auf einer Glasplatte aufgebracht wurde. Damit können die Komplexierungseigenschaften dieser Verbindungen mit Hilfe der Plasmonresonanz untersucht werden.<sup>[65]</sup>

Weiterhin sind chirale Cavitanen in der Literatur bekannt, die verschiedene Brücken enthalten, wodurch das Molekül asymmetrisch wird. Der chirale Cavitan (**24**) ist nur als Racemat synthetisiert worden.<sup>[66]</sup>



**Abbildung 32:** Beispiel für einen chiralen Cavitanen.

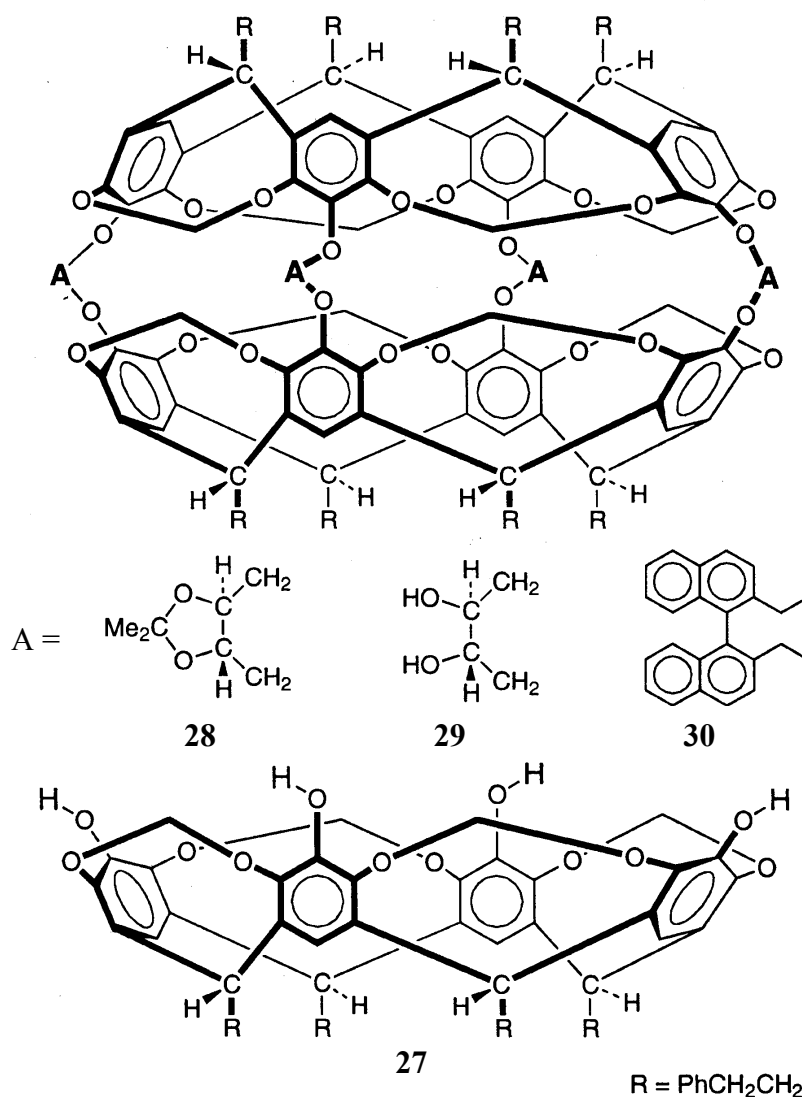
Die enantiomerenreinen Cavitanen (**25a/b**) und ((+)- und (-)-**26**) wurden von DALCANALE *et al.* dargestellt.<sup>[67]</sup> Durch die *meta*-Substitution eines Brückenbausteins wird das Grundgerüst des Cavitanen chiral und dadurch, daß der angebrachte Menthylrest ebenfalls chiral ist, entstehen die beiden Diastereomere **25a** und **25b**, die getrennt werden konnten.



**Abbildung 33:** Beispiel für enantiomerenreine Cavitanen (die absoluten Strukturen sind nicht bekannt; die Anordnung der Substituenten kann auch umgekehrt sein).

Anschließend wurden die beiden Enantiomere (+)- und (-)-26 durch reduktive Abspaltung des Menthylrestes erhalten.

Zahlreiche enantiomerenreine Hemicarceranden wurden mittlerweile von der Arbeitsgruppe um CRAM synthetisiert.<sup>[68]</sup> Dafür wurden zwei Cavitanen (27) mit jeweils vier identischen enantiomerenreinen Bausteinen zu den entsprechenden Hemicarceranden (28), (29) und (30) verbrückt (Abbildung 34).



**Abbildung 34:** Beispiele für die chiralen Hemicarceranden von CRAM *et al.*

Die achiralen Gastmoleküle, die bei der Synthese der Hemicarceranden eingeschlossen werden, können gegen chirale Gäste ausgetauscht werden. Die Untersuchungen der chiralen Wirts-Gast-Wechselwirkungen wurde durch die Aufnahme der Kinetiken für den „Rücktausch“ der chiralen Gäste aus den diastereomeren Komplexen gegen achirale Gäste durchgeführt (bis zu  $k_R : k_S = 7$ ). Erstaunlicher Weise haben einige dieser diastereomeren Komplexe stark unterschiedliche  $R_F$ -Werte. So haben die beiden diastereomeren Einschlußverbindungen, die bei dem Behandeln des enantiomerenreinen Hemicarceranden (28) mit racemischem 2-Butanol entstehen,  $R_F$ -Werte von 0.8 und 0.5 auf Kieselgel (Chloroform/Ethylacetat 20:1). Der Gast kann also einen maßgeblichen Einfluß auf die äußere „Gestalt“ des Hemicarceranden haben.

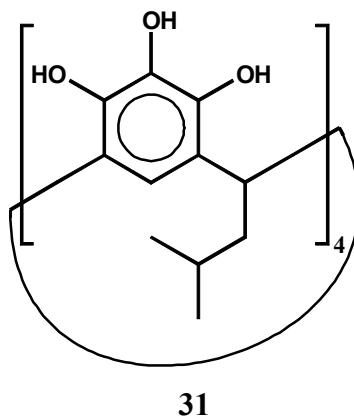
## 3 Aufgabenstellung und Planung

### 3.1 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung und somit die Arbeiten im Rahmen dieser Dissertation basieren direkt auf den Ergebnissen meiner Diplomarbeit.<sup>[69]</sup> Sie lassen sich prinzipiell in zwei große Bereiche unterteilen:

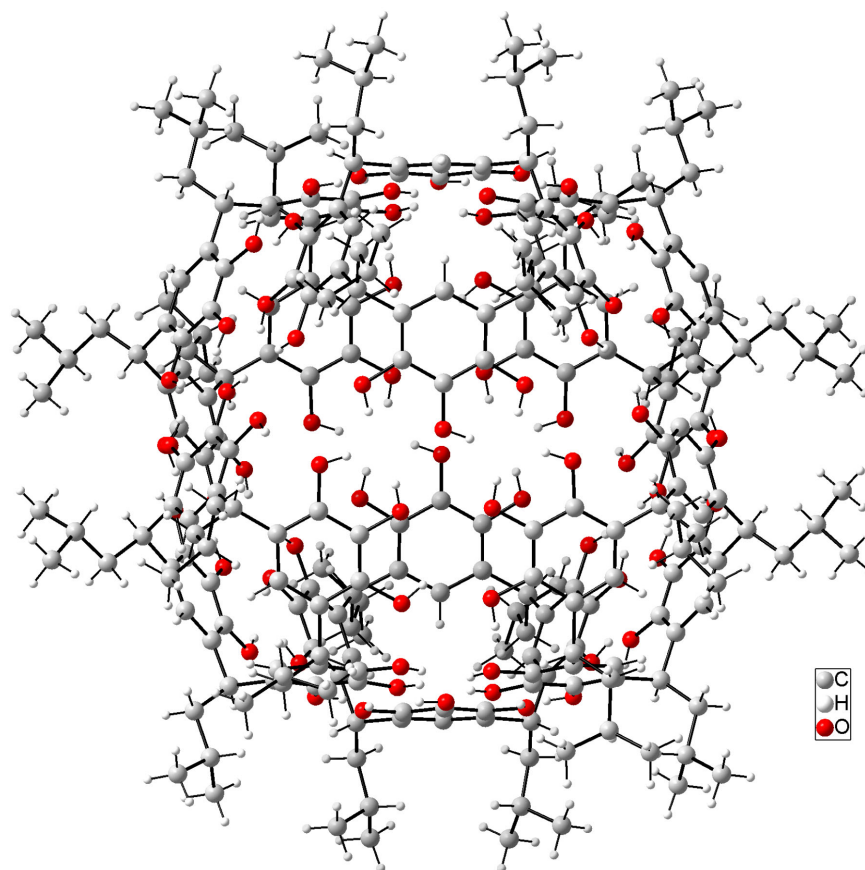
- Die Synthese von Resorc[4]arenen und ihren Derivaten für den Einsatz als Bausteine bzw. Modellsubstanzen für die Supramolekulare Chemie.
- Die Synthese von chiralen Resorc[4]arenen.

Bei der Cyclisierung von Pyrogallol mit Isovalerialdehyd entsteht das *rccc*-2,8,14,20-Tetra-*iso*-butylpyrogallo[4]aren (31).

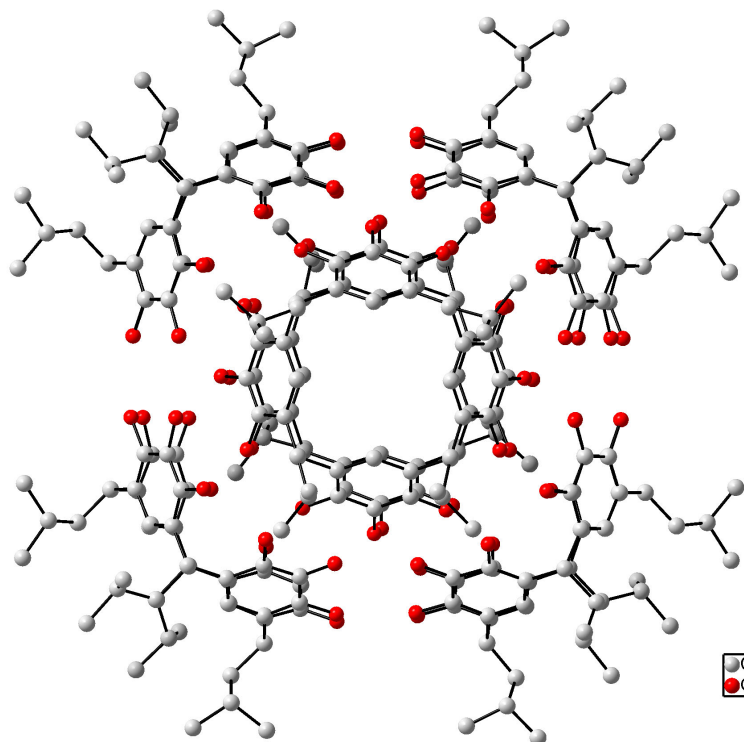


**Abbildung 35:** *rccc*-2,8,14,20-Tetra-*iso*-butylpyrogallo[4]aren **31**.

IWANEK<sup>[70]</sup> stellte von dieser Verbindung Einkristalle her und deren Kristallstrukturanalyse ergab, daß diese Verbindung im Festkörper eine außergewöhnliche Überstruktur ausgebildet hatte.<sup>[14]</sup> In diesem Kristall ordnen sich sechs *rccc*-Pyrogallo[4]arene **31** so an, daß sie die Ecken eines Oktaeders besetzten (Abbildung 36, Abbildung 37).



**Abbildung 36:** Kristallstruktur von **31** als Hexamer.



**Abbildung 37:** Kristallstruktur von **31** in der hexameren Überstruktur ohne Wasserstoffatome (Sicht von oben auf den Oktaeder).

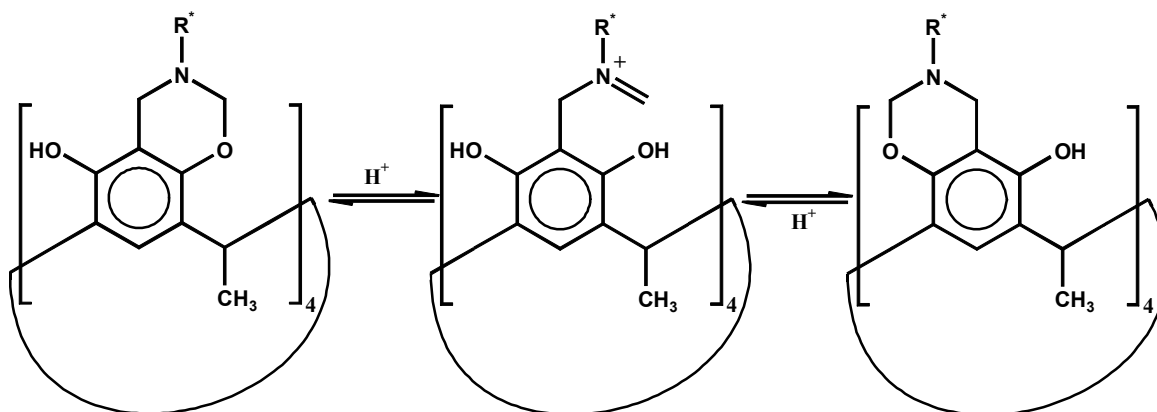
Dabei zeigen die polaren Seiten des Calixarens mit den Hydroxylgruppen in das Zentrum des Oktaeders, während die unpolaren *iso*-Butylgruppen nach außen gerichtet sind. Dieses *Supermolekül* wird durch 72 intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten und umschließt einen strukturierten Innenraum von mindestens 1520 Å<sup>3</sup>. Der kürzeste innere Durchmesser zwischen zwei gegenüberliegenden Sauerstoffatomen beträgt 14.1 Å und der maximale innere Durchmesser mißt 19 Å. In diesem Innenraum befinden sich zehn Moleküle Acetonitril und außerhalb dieses supramolekularen Containers sind sechs weitere Moleküle Acetonitril in der Elementarzelle lokalisiert.

Diese überraschende Fähigkeit des *rccc*-Pyrogallo[4]arens **31** zur Bildung eines solchen Supermoleküls in der festen Phase ist sozusagen der Startpunkt für die Untersuchungen im ersten Teil dieser Arbeit, indem Antworten auf folgende Fragen gefunden werden sollten:

- 1) Bildet die Verbindung **31** auch supramolekulare Aggregate in Lösung und in der Gasphase?
- 2) Können auch andere Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene supramolekulare Aggregate bilden, und wie können diese Systeme analysiert werden?
- 3) Können die supramolekularen Eigenschaften der Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene für chemische Anwendungen genutzt werden?

Im zweiten Teil dieser Arbeit geht es um die Entwicklung und Synthese neuer chiraler enantiomerenreiner Resorc[4]arene, die möglichst universell für spätere Untersuchungen zu Wirts-Gast-Wechselwirkungen mit chiralen Substraten geeignet sein sollen.

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde die Synthese der enantiomerenreinen Resorc[4]arene auf Basis der Tetra-1,3-oxazinderivate (-)- und (+)-**17** optimiert. Diese inhärent chiralen Resorc[4]arene haben jedoch den Nachteil, daß sie sehr empfindlich gegenüber Säurespuren in Lösung sind, wodurch es schnell zu einer Isomerisierung kommt.<sup>[69,51]</sup>



**Abbildung 38:** Säurekatalysierte Isomerisierung der Tetra-1,3-Oxazinresorc[4]arene.

Beispielsweise führt die säurekatalysierte Isomerisierung für das Resorc[4]aren (–)-**17** in Chloroform innerhalb von 90 Minuten zu einem Gleichgewicht, in dem die beiden entsprechenden diastereomeren Tetra-1,3-oxazinderivate in einem Verhältnis von 2:1 vorliegen.<sup>[69]</sup> Neben der Labilität in Lösung haben die Tetra-1,3-oxazinresorc[4]arene auch noch den großen Nachteil, daß bisher nur bei der Verwendung von (*S*)-(–)- bzw. (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin und einigen ihrer *para*-substituierten Derivate enantiomerenreine Resorc[4]arene synthetisiert werden konnten (vgl. Kapitel 2.2.6), so daß die Variationsmöglichkeiten dieser Substanzklasse bisher sehr begrenzt sind. Auch die Substanzklasse der Tetra-1,3-oxazolidinresorc[4]arene **18** (Abbildung 28) enthält solche empfindlichen N-O-Acetale. Außerdem ist diese Substanzklasse bei Raumtemperatur in Lösung nicht inhärent chiral, weil die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den N-Atomen der 1,3-Oxazolidinringe und den entsprechenden Hydroxylgruppen des Resorc[4]aren-Grundgerüsts nicht stark genug sind, um eine Rotation der Oxazolidinringe um die Methylengruppen zu verhindern.<sup>[69,55]</sup> Bei Tieftemperatur-NMR-Messungen wurden jedoch zwei Diastereomere beobachtet.<sup>[8]</sup>

Außerdem wurden auch im Rahmen der Diplomarbeit Versuche unternommen, ob Zucker wie Glucose, Galaktose oder Mannose als Aldehyd-Komponenten für die Darstellung chiralen Resorcarenen eingesetzt werden können.<sup>[71]</sup> Bei diesen Versuchen deutete sich schon an, daß komplexe Produktgemische entstehen.<sup>[69]</sup> Daher ist es eine Fragestellung dieser Arbeit, ob aus diesen Gemischen saubere Resorcarene isoliert werden können. Da es im Jahre 1997 noch keine Beispiele für chirale Resorcarene gab, die auf der Cyclisierung von enantiomerenreinen Aldehyden basierten, sollten gezielt chirale Aldehyde synthetisiert

werden, die für die Darstellung von chiralen Resorcarenen besser geeignet sind, als die Zucker mit ihrer komplexen Chemie.

Zusammenfassend sollen also enantiomerenreine Resorcarene entwickelt werden, die zum einen möglichst inhärent chiral sind, um optimale Wechselwirkungen mit potentiellen chiralen Gästen zu erhalten und zum anderen sollen diese Verbindungen möglichst stabil und in weiten Polaritätsbereichen löslich sein, damit bei den diffizilen Untersuchungen ihrer Wirts-Gast-Chemie keine zusätzlichen Einschränkungen oder Probleme auftreten.

Aber auch die Untersuchungen zu den supramolekularen Eigenschaften der Resorcarene sind von großer Bedeutung für die Chemie der chiralen Resorc[4]arene. So können beispielsweise zwei durch Wasserstoffbrückenbindungen Kopf-Kopf-verknüpfte achirale Resorc[4]arene oder auch Pyrogallo[4]arene chirale Dimere bilden, wenn die beiden Calixarene etwas gegeneinander verdreht sind oder wenn das Dimer durch ein eingeschlossenes Gastmolekül chiral wird, das nicht symmetrisch zu den Drehachsen angeordnet ist.<sup>[72]</sup> Außerdem würden Selbstorganisationseffekte der chiralen Resorcarene zu großen Problemen bei der Durchführung und Interpretation von Untersuchungen bezüglich ihrer Wirts-Gast-Wechselwirkungen führen.

## 3.2 Planung

Der Begriff der *Selbstorganisation* wird in der Literatur häufig benutzt und es gibt mittlerweile zahlreiche Definitionen dafür. Nach WHITESIDES<sup>[73]</sup> ist *Selbstorganisation* die spontane Anordnung von Molekülen zu strukturierten und stabilen Aggregaten, die durch nichtkovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden und die unter diesen Bedingungen die thermodynamisch stabilsten Produkte darstellen.

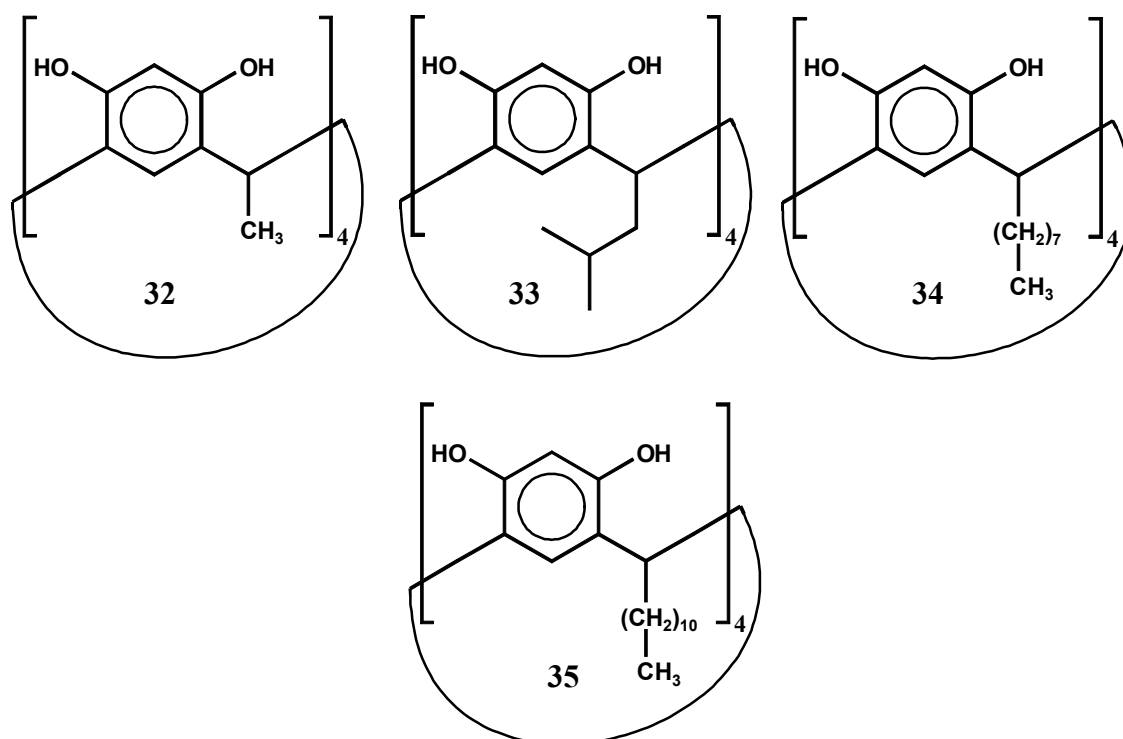
Zu den durch Selbstorganisation gebildeten Systemen gehören im weitesten Sinne Molekulkristalle, Supermoleküle,<sup>[74]</sup> Kolloide, Flüssigkristalle, Micellen, Emulsionen und einige Oberflächenfilme. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Molekulkristallen, Supermolekülen und Oberflächenfilmen gearbeitet.

Für diese Aufgabenstellung werden eine Reihe verschiedener Basis-Resorc[4]arene für die Untersuchungen im Bereich der Selbstorganisation und als Plattform für die Synthese



funktionalisierter Resorc[4]arene benötigt, die mittlerweile fast alle in der Literatur bekannt sind. Durch die Länge der Alkylketten kann die Polarität und Löslichkeit der Resorc[4]arene über einen weiten Bereich gesteuert werden, so daß sie den jeweiligen Erfordernissen der Synthesen angepaßt werden können. Gerade für ihre supramolekularen Eigenschaften werden diese Alkylketten von entscheidender Bedeutung sein.

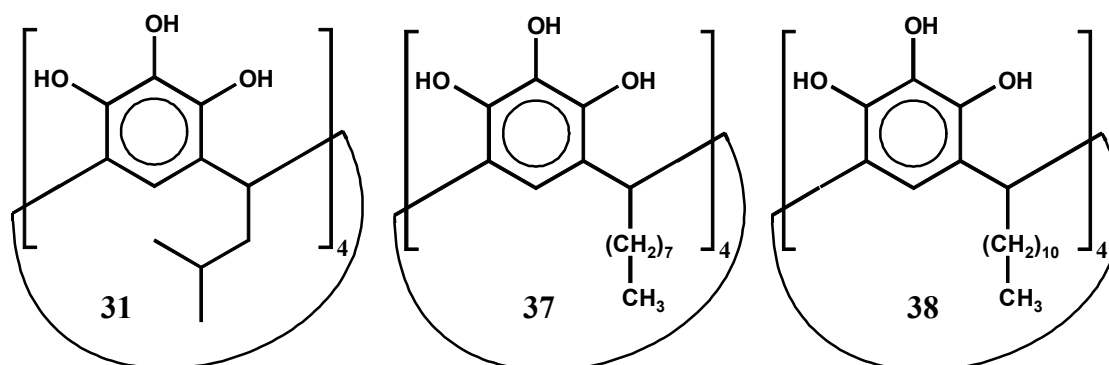
Auch für komplizierte chromatografische Trennprobleme ist diese Möglichkeit von sehr großer Bedeutung. So wird beispielsweise die Trennleistung auf Kieselgel wesentlich schlechter, wenn sehr polare Eluenten eingesetzt werden müssen und auch für das Arbeiten auf RP-18 Material gibt es einen optimalen Polaritätsbereich. Für die praktische Durchführung der chromatografischen Trennung ist natürlich auch eine gute Löslichkeit der Verbindungen in den benötigten Eluenten wichtig.



**Abbildung 39:** Ausgewählte *rccc*-Resor[4]arene.

Diese ausgewählten *rccc*-Resorc[4]arene (**32-35**) decken einen Löslichkeitsbereich ab, der bei wäßrigen Methanol für Verbindung **32** beginnt und bis zu *n*-Hexan für Verbindung **35** reicht.

Analog dazu sollen die Eigenschaften folgender *rccc*-Pyrogallo[4]arene untersucht werden:



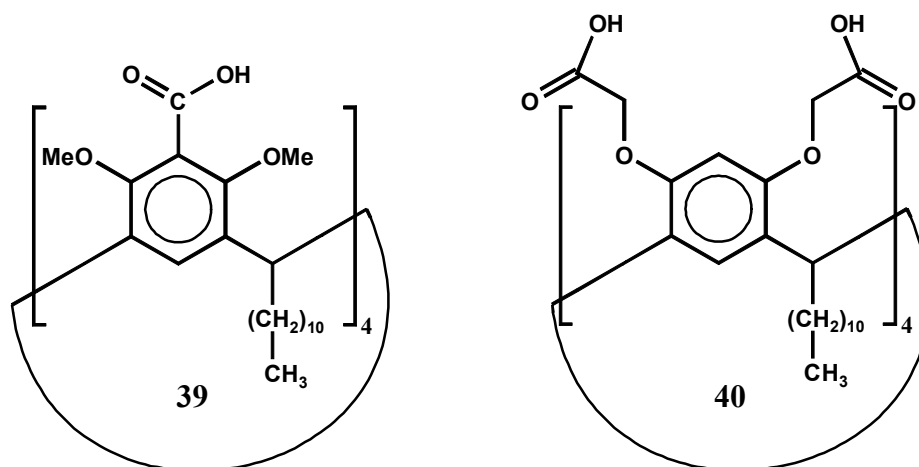
**Abbildung 40:** Ausgewählte *rccc*-Pyrogallo[4]arene (**31**, **37**, **38**).

Neben diesen drei Verbindungen wurden parallel weitere Pyrogallo[4]arene von GERKENSMEIER und IWANEK synthetisiert und untersucht. Um eine möglichst vollständige Diskussion der Selbstorganisationseigenschaften dieser Substanzklasse zu ermöglichen, werden einige dieser Ergebnisse im Kapitel *Ergebnisse und Diskussion* benötigt, die in zwei gemeinsamen Publikationen vollständig veröffentlicht wurden.<sup>[13,14]</sup>

Die Resorc[4]arene können mit vier, acht oder zwölf (Pyrogallo[4]arene) funktionellen Gruppen an ihren Kopfseiten versehen werden und sollten somit eine geeignete Plattform für die Synthese von Modellverbindungen für die Untersuchungen verschiedenster Rezeptor-Akzeptorsysteme sein. Da fast alle nichtkovalenten Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen zu schwach sind, um als einzelnes komplementäres Paar in vielen Lösungsmitteln ein stabiles Aggregat zwischen zwei Molekülen bilden zu können, ist es wichtig, daß die Systeme durch mehrere kooperativ wirkende Rezeptor-Akzeptor-Brücken zusammengehalten werden. Ein gutes Beispiel in der Natur ist dafür der Aufbau der DNA. Dafür sollen möglichst universelle Syntheserouten ausgearbeitet werden, um solche Modellsysteme darstellen zu können. Ein weiterer Vorteil der Resorc[4]arene ist darin begründet, daß durch die geeignete Wahl der Reste an der Schwanzseite ihre Polarität und Löslichkeit variiert werden kann.

Von Carboxylgruppen ist bekannt, daß sie zu sich selbst komplementär sind und Dimere bilden können. Daher sollen Resorc[4]arene synthetisiert werden, die an ihrer Kopfseite vier bzw. acht Carboxylgruppen haben. Um bei einer möglichen Kopf-Kopf-Anordnung für die Dimere optimale intermolekulare Wechselwirkungen zwischen allen

Carboxylgruppen gewährleisten zu können, werden als Plattform die Resorc[4]arene in ihrer definierten *rccc*-Form eingesetzt.



**Abbildung 41:** *rccc*-Tetracarbonsäure (**39**) und *rccc*-Octacarbonsäure (**40**).

Für die Synthese einer *rccc*-Tetracarbonsäure des Typs **39** mit langen Alkylketten an der Schwanzseite müssen die Hydroxylgruppen des Resorc[4]arens geschützt werden. Hierfür könnte anstatt einer Permethylierung auch ein Cavitand als Basis eingesetzt werden. Die Cavitandenstruktur hat jedoch den Nachteil, daß die Moleküle sehr starr und unflexibel werden, was für die gewünschten Aggregation ungünstig sein könnte. Wenn die Hydroxygruppen des Resorc[4]arengerüsts nicht blockiert wären, würde es zu starken intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den jeweils benachbarten Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen kommen, wodurch wahrscheinlich das Potential zum Ausbilden von intermolekularen Wechselwirkungen eingeschränkt werden würde.

Für die allgemeinen Untersuchungen der Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene bezüglich ihrer Selbstorganisationseigenschaften sollen verschiedene Verfahren eingesetzt werden, die abhängig von dem Aggregatzustand des Systems sind.

Für die feste Phase ist Kristallstrukturanalyse der Verbindungen für diese Aufgabenstellung am besten geeignet. An dieser Stelle sei nur kurz erwähnt, daß der Begriff *Selbstorganisation* in diesen Zusammenhang problematisch ist, da ein Kristall immer aus Molekülen oder Ionen besteht, die sich durch nichtkovalente Wechselwirkungen und Packungseffekte gezielt anordnen. So würde beispielsweise im Zusammenhang mit Natriumchlorid wahrscheinlich niemand von Selbstorganisation sprechen, obwohl in diesen Kristallen jedes Natriumion oktaedrisch von sechs

Chloridionen umgeben ist und umgekehrt. Somit ist der Einsatz dieses Begriffs für die Anordnung von Molekülen in der festen Phase relativ willkürlich und hängt von der Fragestellung des Betrachters ab. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff *Selbstorganisation im Festkörper* für die Ausbildung spezieller Überstrukturen eingesetzt, die beispielsweise Hinweise für die Selbstorganisationseigenschaften der Verbindungen in anderen Aggregatzuständen liefern. Aber auch die Bildung von chiralen Aggregaten im Festkörper, die nur aus, für sich allein gesehen, achiralen Molekülen bestehen, wird in der Literatur als Selbstorganisation bezeichnet.<sup>[8]</sup>

In Lösung gibt es verschiedene Methoden für die Untersuchung von Selbstorganisationseffekten, deren Anwendbarkeit und Aussagekraft von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Zum einen ist die Größe und Stabilität der Aggregate von entscheidender Bedeutung und zum anderen die Frage, ob nur eine genau definierte Art von Aggregaten vorliegt oder ob das System aus mehreren verschiedenen Supermolekülen besteht, die miteinander im Gleichgewicht liegen. Für die Untersuchung können die NMR-Spektroskopie, die UV/Fluoreszenzspektroskopie, die VPO-Messungen (*Vapor Pressure Osmometry*), GPC (*Gel-Permeationschromatographie*) und Versuche zur Lichtstreuung/Röntgenstreuung und Sedimentationsgeschwindigkeit der Aggregate eingesetzt werden. Von diesen Methoden ist die NMR-Spektroskopie am universellsten einsetzbar, solange die Aggregate nicht zu groß oder zu undefiniert bezüglich ihrer Stöchiometrie und Zusammensetzung, wie z. B. bei der Micellbildung, werden. Diese Messungen können relativ schnell durchgeführt werden und benötigen nur geringe Substanzmengen. Außerdem können problemlos verschiedene Lösungsmittel getestet werden, die von großer Bedeutung für die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind. Die UV/Fluoreszenzspektroskopie ist im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie nur für stark verdünnte Lösungen geeignet und liefert keine direkte Aussage über die Struktur der Aggregate. Mit Hilfe einer VPO-Messung kann die mittlere Molmasse des Systems bestimmt werden, wobei die obere Grenzen bei ca. 20000 u liegt, wenn die Verbindungen in dem gewünschten Lösungsmittel sehr gut löslich sind. Der Nachteil dieser Methode liegt in den relativ großen Substanzmengen, die für solche Messungen benötigt werden und in den langen Meß- und Systemumstellungszeiten, so daß diese Methode als Routineanalytik zum Messen vieler Systeme zu aufwendig ist. Um mit Hilfe der GPC gute Aussagen über die Größe der Aggregate machen zu können, müssen diese relativ stabil sein. Wenn mehrere verschiedene Aggregate im System nebeneinander vorliegen, die sich relativ schnell

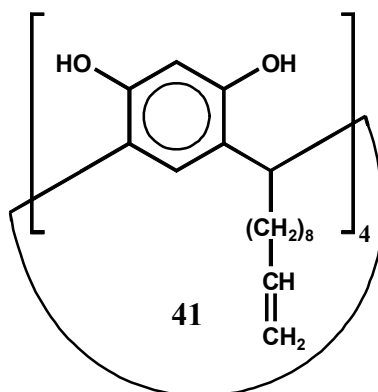
bezüglich der Zeitskala der Chromatografie ineinander umwandeln, können keine definierten Fraktionen isoliert werden. Für Untersuchungen zur Lichtstreuung/Röntgenstreuung und Sedimentationsgeschwindigkeit müssen die Aggregate relativ groß sein.

In der Gasphase ist die Massenspektrometrie das Mittel der Wahl um Selbstorganisationsphänomene zu untersuchen. Mit der Entwicklung der sehr milden *Electrospray Ionization* (ESI) gibt es jetzt die Möglichkeit, Wirts-Gast-Wechselwirkungen und Selbstorganisationsphänomene massenspektrometrisch zu analysieren. Da bei diesem Prozeß die Tropfen der zu analysierenden Lösung sukzessiv ihre Lösungsmittelmoleküle verlieren, besteht die Möglichkeit, daß die Aggregate aus der Lösung in die Gasphase transferiert werden können, ohne daß sie vollständig in ihre einzelnen Moleküle zerfallen. Somit kann die Methode für die Untersuchung von Wirts-Gast-Wechselwirkungen in Lösung eingesetzt werden.<sup>[75]</sup> Dafür müssen diese Aggregate aber eine Ladung tragen und erste ESI-MS-Messungen, die noch im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführt wurden, zeigten, daß die Resorc[4]arene sehr gut für solche Messungen geeignet sind. Sie bilden sogar mit Alkalimetallionen Komplexe, obwohl keine Salze direkt zugegeben wurden. Die Resorc[4]arene komplexieren also so gut die Alkalimetallionen, daß die Alkalimetallionenspuren in den Lösungsmitteln und den Verbindungen selbst ausreichen, um intensive ESI-MS-Signale für die Komplexe aus Resorc[4]aren und Alkalimetallion zu erhalten. Da mittlerweile ein ESI-MS-Spektrometer mit Ionenfalle zur Verfügung steht, können jetzt umfangreiche Untersuchungen zur Selbstorganisation der Resorc[4]arene mit dieser neuen Methode durchgeführt werden, die den Schwerpunkt dieser Arbeit bezüglich dieser Fragestellung bilden.

Eine andere Form der Selbstorganisation ist die Bildung von Oberflächenfilmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Durch die langen Alkylketten in Verbindung mit ihren polaren Carboxylgruppen haben die Resorc[4]arene **39** und **40** eine amphiphile Struktur. Daher soll geprüft werden, ob diese Verbindungen geordnete monomolekulare Filme bilden können. Falls dieser Effekt auch auf übersättigten Calciumcarbonatlösungen eintreten sollte, können Untersuchungen durchgeführt werden, die die gezielte Kristallisation von Calciumcarbonat an den Filmoberflächen zum Ziel haben.

Das Mineral Calciumcarbonat kommt in der Natur in den drei Kristallmodifikationen *Calcit*, *Aragonit* und *Vaterit* vor, wobei der *Calcit* die thermodynamisch stabilste Modifikation ist. Die gezielte Kristallisation von Calciumcarbonat wird in der Natur zum Aufbau von komplexen Gerüsten eingesetzt. So besteht beispielsweise das Exoskelett von Mollusken aus Aragonit oder Vaterit. Die Natur setzt für den Aufbau solcher Strukturen *Biomaterialien* ein, die Komposite aus einer anorganischen Komponente und speziellen organischen Makromolekülen sind. Diese organischen Templatmoleküle kontrollieren das Wachstum und die Morphologie des gesamten Biomaterials. Bei den bisher identifizierten Makromolekülen, die mit der Kontrolle der Mineralisation in Verbindung gebracht werden, handelt es sich überwiegend um saure Glykoproteine, deren Sequenzen reich an Aspartat, Glutamat, phosphorylierten Aminosäuren und sulfatisierten Polysacchariden sind.<sup>[76]</sup> Da diese Makromoleküle reich an Carboxylatgruppen sind, sollen die Resorc[4]arene **39** und **40** als Modellsysteme für die Biomaterialisation von Calciumcarbonat eingesetzt werden. Dabei sollen die von diesen Verbindungen komplexierten Calciumionen als geometrische Schablonen für das Kristallwachstum wirken. Die benötigten Oberflächenfilme sollen mit Hilfe einer *Langmuir-Filmwaage*, die mit einem Mikroskop modifiziert ist, erzeugt und untersucht werden, so daß das Kristallwachstum unter den Monofilmen direkt beobachtet werden kann. Diese Untersuchungen zur Biomaterialisation von Calciumcarbonat werden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von VOLKMER durchgeführt.

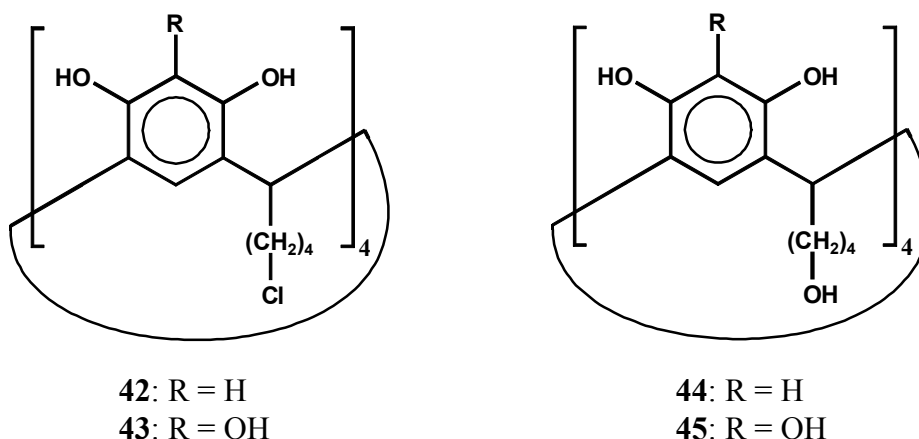
Neben den Resorcarenen, die auf einfachen Alkylaldehyden basieren, sind *rccc*-Resorc[4]arene für mehrere Anwendungen von Interesse, die eine weitere Funktionalisierung der Reste auf der „Schwanz-Seite“ ermöglichen. Zum einen wurden in den letzten Jahren mehrere Analysetechniken entwickelt, für die die zu untersuchenden Substrate in Form von Monoschichten auf Oberflächen wie z.B. Gold- oder Quarzplättchen fixiert werden müssen, und auch für chromatografische Anwendungen müssen die Rezeptoren über geeignete funktionelle Gruppen auf ein Trägermaterial „aufgezogen“ werden. Zum anderen würde die orthogonale Funktionalisierbarkeit, bezogen auf die Kopf- und Schwanzseite der Resorc[4]arene, die Synthese vieler neuer Resorc[4]arene ermöglichen. Das beginnt bei der nachträglichen Funktionalisierung mit chiralen Gruppen und endet bei der gezielten Verknüpfung von Calixarenen. Das literaturbekannte *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-resorc[4]aren (**41**)<sup>[77]</sup> ist mit seinen vier endständigen Doppelbindungen ein vielversprechendes Basismolekül für diese Aufgabe.



**Abbildung 42:** *rccc*-2,8,14,20- Tetrakis- $[n$ -dec-(9)-enyl]-resorc[4]aren **41**.

Nach dem Schützen der phenolischen Hydroxylgruppen können Reaktionen, wie eine Hydroborierung oder eine Addition von Thiolen, möglich sein.

Eine Alternative dazu wäre die Cyclisierung mit Aldehyden, die schon mit der gewünschten funktionellen Gruppe versehen sind. Von großem Interesse wären hier Hydroxylgruppen oder auch Alkylhalogenide. Hier stellt sich natürlich die Frage, ob diese funktionellen Gruppen die drastischen Cyclisierungsbedingungen überstehen. Dafür sollen Versuche durchgeführt werden, ob die *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-(4-chlor-*n*-butyl)-resorc[4]arene (**42/43**) und die *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-(4-hydroxy-*n*-butyl)-resorc[4]arene (**44/45**) durch Cyclisierungsreaktionen direkt synthetisiert werden können.

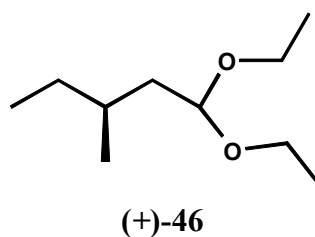


**Abbildung 43:** Tetrachlororesorc[4]arene **42/43** und Tetrahydroxyresorc[4]arene **44/45**.

Um selektive Reaktionen an den funktionalisierten Alkylketten dieser Resorc[4]arene durchführen zu können, müssen vorher Möglichkeiten gefunden werden, um die

phenolischen Hydroxylgruppen in Gegenwart der aliphatischen funktionellen Gruppen zu blockieren.

Die Frage, welche funktionellen Gruppen die Aldehyde haben dürfen, damit sie mit Resorcin oder Pyrogallol zu den entsprechenden Calixarenen cyclisiert werden können, ist auch für die Synthese von chiralen Resorcarenen wichtig, die auf chiralen Aldehyden basieren sollen. Neben der Art der Substituenten ist aber auch ihre Position im Aldehyd von entscheidender Bedeutung. Nach den Problemen, die sich bei dem Einsatz von Zuckern als chirale Aldehydkomponenten abzeichneten, ist es sinnvoll, erst einmal einen enantiomerenreinen Aldehyd zu entwickeln, der möglichst optimale Voraussetzungen für eine erfolgreiche Cyclisierung zum Resorc[4]aren mitbringen soll. Um sterischen Problemen aus dem Weg zu gehen, soll dieser ideale Aldehyd keine Substituenten in seiner 2-Position tragen. Außerdem soll er außer der Aldehydfunktion nur einen chiralen gesättigten Kohlenwasserstoffrest enthalten, damit das System unter den Reaktionsbedingungen inert gegenüber Racemisierung des stereogenen Zentrums und anderen möglichen Umsetzungen wird. Weiterhin sollte der Alkylrest möglichst klein sein, damit das gewünschte Resorc[4]aren nicht zu unpolar wird, was zu analytischen Problemen führen könnte, die durch die Selbstorganisationseigenschaften des Resorc[4]arens bedingt sein könnten. Wenn alle diese Anforderungen beachtet werden, ergibt sich zwangsläufig folgende Struktur für den gewünschten Aldehyd, der hier als Diethylacetal dargestellt ist.

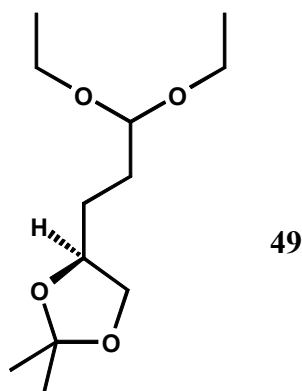


**Abbildung 44:** (*S*)-(+)-1,1-Diethoxy-3-methylpentan.

Anstelle von Aldehyden sollten sich auch problemlos die entsprechenden Diethylacetale für die Synthese der Resorc[4]arene einsetzen lassen, da sie unter den wässrigen und sauren Reaktionsbedingungen zu den freien Aldehyden und Ethanol reagieren. Die Synthese dieses Diethylacetals (+)-46 beginnt mit einer Bromierung des relativ günstigen enantiomerenreinen (*S*)-(-)-2-Methyl-1-butanol und anschließend erfolgt eine



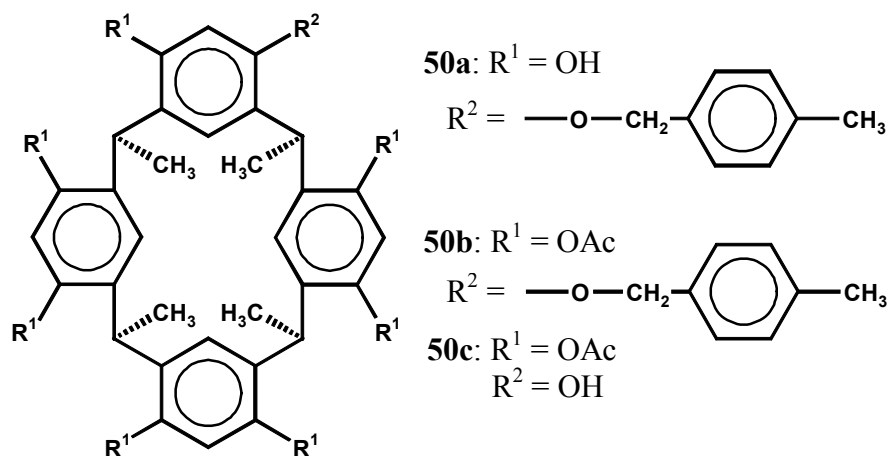
Kettenverlängerung über eine *Grignard*-Reaktion mit Orthoameisensäure-triethylester.<sup>[78]</sup> Ein weitergehendes Ziel ist die Entwicklung eines zuckerähnlichen Bausteins, der für eine Cyclisierung zu entsprechenden Resorc[4]arenen geeignet wäre. Dafür soll die folgende Verbindung synthetisiert werden, die bisher noch nicht literaturbekannt ist.



**Abbildung 45:** (*S*)-4-(3,3-Diethoxypropyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**49**).

Dieses chirale Diacetal stellt formal einen geschützten „2,3-Desoxy-Zucker“ dar, der unter den wässrigen und sauren Reaktionsbedingungen der Cyclisierung zum Resorc[4]aren wahrscheinlich seine Schutzgruppen verlieren wird.

Ein ganz anderer Ansatz zur Synthese von chiralen Resorc[4]arenen ist die Funktionalisierung nur einer der acht Hydroxylgruppen, die zu einem Racemat führt. Von der Arbeitsgruppe um KONISHI wurden 1996 drei asymmetrische Resorc[4]arene (**50a**, **b**, **c**) vorgestellt,<sup>[79]</sup> die auf diesem Prinzip basieren.



**Abbildung 46:** Asymmetrische Resorc[4]arene von KONISHI.

Dabei stellt die mono-*O*-Benzylierung des *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]arens **32** den Zugang für diese drei chiralen Resorc[4]arene dar. Aus diesen Racematen wurden jedoch keine Enantiomere isoliert. Es konnte aber mit Hilfe von NMR-Messungen in Gegenwart eines enantiomerenreinen Ammoniumsalzes gezeigt werden, daß das Resorc[4]aren **50a** als Racemat vorliegt.

Dieses Prinzip soll für die Synthese von enantiomerenreinen Resorc[4]arenen eingesetzt werden. Wenn für die mono-*O*-Funktionalisierung enantiomerenreine Substituenten eingesetzt werden, so entstehen bei der Reaktion keine Racemate mehr, sondern es werden zwei Diastereomere gebildet. Die entscheidende Frage ist jetzt, ob solche Diastereomere getrennt werden können. Damit wäre eine neue Substanzklasse von enantiomerenreinen Resorc[4]arenen zugänglich, die außerdem noch inhärent chiral sind.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Untersuchungen zu den supramolekularen Eigenschaften der Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene

#### 4.1.1 Allgemeine Anmerkungen zur Synthese der Basis-Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene

Für die Synthese der *rccc*-Resorc[4]arene wird grundsätzlich ein Äquivalent Resorcin mit einem Äquivalent Aldehyd in einem Gemisch aus Ethanol, konzentrierter Salzsäure und Wasser eingesetzt. Es ist sehr wichtig, daß die Polarität des Reaktionsmediums an den eingesetzten Aldehyd angepaßt wird, so daß das gewünschte Reaktionsprodukt ausfallen kann. Wenn aliphatische Aldehyde eingesetzt werden, ist fast immer das entsprechende *rccc*-Isomer das schwerlöslichste Produkt unter diesen Bedingungen. Die relativ langen Reaktionszeiten von mehreren Tagen sollten nicht verkürzt werden, da zu Beginn der Reaktion häufig auch noch andere Isomere ausfallen, die aber im Laufe der Zeit in das thermodynamisch stabilste *rccc*-Isomer transformiert werden. Außerdem ist die Reinheit der Aldehyde schon aus statistischen Gründen wichtig, da pro Resorc[4]aren vier Aldehyde benötigt werden. Die Reinigung der *rccc*-Resorc[4]arene erfolgt durch mehrfache Umkristallisation aus wäßrigen Alkoholen oder reinen Alkoholen im Falle der unpolaren Resorc[4]arene. Die so erhaltenen Resorc[4]arene sind fast immer leicht gelblich bis rotbräunlich gefärbt, wenn sie nicht in kristalliner Form vorliegen. Das ist wahrscheinlich auf minimale stark farbige, polare Verunreinigungen zurückzuführen, die durch oxidative Prozesse entstanden sind. Im NMR sind diese Verbindungen jedoch nicht detektierbar. Für die meisten Anwendungen sind die Resorc[4]arene in dieser Form sauber genug. In einigen Fällen können diese Verunreinigungen durch Reinigung per HPLC entfernt werden, aber auch dabei zeigen sie sich nur als „Untergrundrauschen“.

Die Synthese der Pyrogallo[4]arene erfolgt analog in Mischungen aus Ethanol und konzentrierter Salzsäure. Im Laufe der Reaktionszeit kommt es zu einer starken Rotfärbung des Ansatzes, und am Ende sieht das konzentrierte Reaktionsgemisch fast

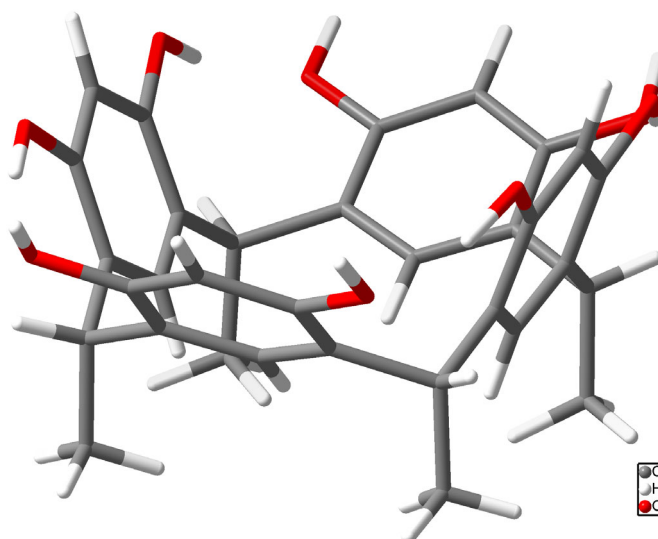
schwarz aus, so daß das ausgefallene Rohprodukt kaum zu erkennen ist. Wenn der Reaktionsansatz dann jedoch über eine Fritte filtriert wird und der Feststoff gewaschen wird, so bleibt, als meistens farbloser, kristalliner Feststoff, das Pyrogallo[4]aren zurück. Diese so erhaltenen Rohprodukte sind oft schon sauber. Viele Pyrogallo[4]arene lassen sich im Gegensatz zu den anderen Resorc[4]arenen sehr gut aus Ethanol umkristallisieren und liegen dann u.a. in einkristalliner Form vor. Daher konnten von fast allen bisher synthetisierten Basis-Pyrogallo[4]arenen Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Für die längere Aufbewahrung der freien Pyrogallo[4]arene ist die Lagerung in der Form von relativ großen Kristallen günstig, da sich diese Verbindungen durch wahrscheinlich oxidative Prozesse schnell rötlich verfärben.<sup>[80]</sup> Im Gegensatz zu den normalen Resorc[4]arenen<sup>[81]</sup> sind die Pyrogallo[4]arene in Gegenwart von Basen wesentlich oxidationslabiler, was an den Pyrogallolbausteinen liegt. So kann eine basische Pyrogallol-lösung zum Entfernen von Restsauerstoff aus Inertgasen eingesetzt werden.<sup>82</sup> Außerdem sollten die Resorc[4]- und Pyrogallo[4]arene nicht längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt werden.

Ein analytisches Problem stellt die Fähigkeit der Resorc[4]- und Pyrogallo[4]arene dar, alle möglichen Lösungsmittelmoleküle komplexieren zu können. Daher müssen diese Verbindungen mehrere Tage im Ölpumpenvakuum, am besten bei 100°C, getrocknet werden, wenn der Großteil der Lösungsmittelreste entfernt werden soll. Aber in vielen Fällen können auch dadurch nicht alle Lösungsmittelreste entfernt werden. Das liegt daran, daß die Resorc[4]- und Pyrogallo[4]arene mit den freien phenolischen Hydroxygruppen fast immer mit Lösungsmittelmolekülen cokristallisieren.<sup>[83]</sup> Einkristalle dieser Verbindungen werden zwar außerhalb der Lösung schnell matt, weil sie an ihrer Oberfläche Lösungsmittelmoleküle verlieren, aber die Entfernung aller Lösungsmittelmoleküle aus dem Inneren der Kristalle ist sehr schwierig. In der Literatur werden dafür manchmal bessere Vakuumsysteme ( $10^{-5}$  Torr) eingesetzt, um diese Verbindungen noch besser zu trocknen, die hier nicht zur Verfügung standen. Diese Lösungsmittelreste können bei nachfolgenden Reaktionen stören, und besonders die Elementaranalysen sind davon betroffen. Auch die Schmelzpunkte hängen natürlich stark von den Lösungsmitteln, aus denen die Verbindungen umkristallisiert wurden, und vom Trocknungsgrad der Verbindungen ab.

### 4.1.2 Das *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren **32**

Die Synthese dieses Standard-Resorc[4]arenes **32** erfolgt am besten nach der von CRAM *et al.* beschriebenen Variante,<sup>[12]</sup> die jedoch nicht ganz unproblematisch ist. Dafür wird das Resorcin in einem Gemisch aus Ethanol/Wasser und konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Argon bei 0°C langsam mit einem Äquivalent frisch destilliertem Acetaldehyd versetzt. Anschließend soll das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 50°C erwärmt werden. Das ist der kritische Schritt in dieser Synthese. Manchmal kommt es zu der spontanen Verdickung des Reaktionsansatzes zu einer rötlich gefärbten, elastischen Masse, was wahrscheinlich auf eine Polymerisation zurückzuführen ist. Aus dieser Masse kann zwar noch durch Extraktion mit Ethanol etwas Resorc[4]aren isoliert werden, was aber nicht sinnvoll ist. Diese Reaktion wurde im Laufe der Zeit, jeweils leicht variiert, etwa zwanzigmal durchgeführt, wobei es etwa bei einem Drittel der Ansätze zu diesem Problem kam. Vorteilhaft scheint es zu sein, wenn mit der Erwärmung des Reaktionsgemisches solange gewartet wird, bis sich die Reaktionslösung eingetrübt hat.

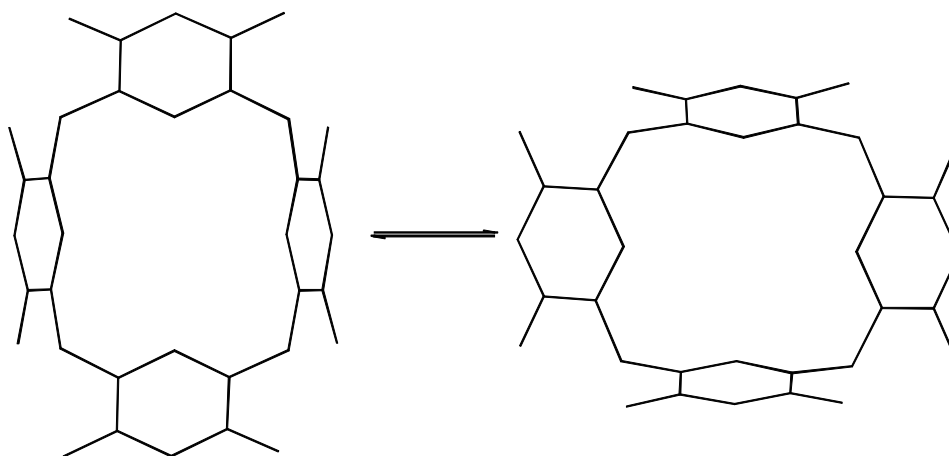
Einkristalle des *rccc*-Resorc[4]arens **32**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Kristallisation aus Ethylmethylketon erhalten.<sup>[84]</sup>



**Abbildung 47:** Kristallstruktur des *rccc*-Resorc[4]arens **32**.

In der Kristallstruktur wird deutlich, daß das Resorc[4]aren **32** im Festkörper nicht in der  $C_{4v}$ -symmetrischen *crow*n-Konformation vorliegt, sondern als  $C_{2v}$ -symmetrische *boat*-

Konformation, die aber nur leicht von der *crown*-Konformation abweicht. Alle NMR-Spektren in Lösung zeigen jedoch eine optimale  $C_{4v}$ -symmetrische *crown*-Konformation für dieses Resorc[4]aren. Im  $^1\text{H-NMR}$  ergeben sich nur ein Dublett für die vier Methylgruppen, ein Quartett für die Methinbrücken, zwei Singulets für die aromatischen Protonen und ein gegebenenfalls leicht verbreitertes Singulett für alle Hydroxylgruppen.<sup>[85]</sup> Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen zeigen nur vier aromatische Kohlenstoffatome und jeweils ein Signal für die Methylgruppen und Methinbrücken, weil die vertikale Spiegelebene durch die aromatischen Einheiten verläuft. Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß sich in Lösung laufend zwei  $C_{2v}$ -symmetrische *boat*-Konformationen ineinander umwandeln, und dadurch resultiert im Mittel eine  $C_{4v}$ -symmetrische Gestalt.

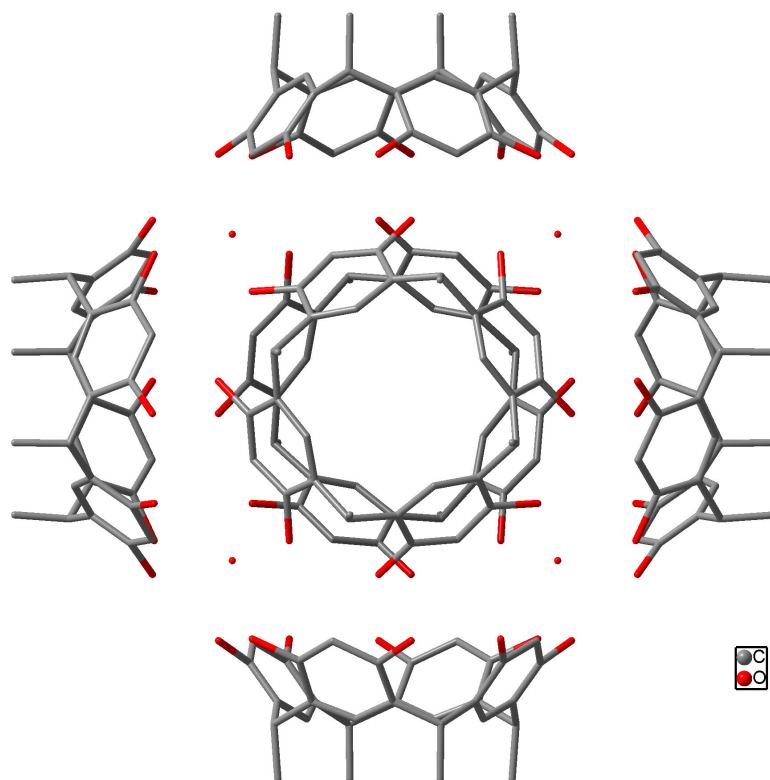


**Abbildung 48:** Schematische Darstellung der Umwandlung der *boat*-Konformationen in Lösung.

Die Energiebarriere für die Umwandlung der beiden Konformationen muß unter 50 kJ/mol liegen, weil auch bei  $-90^\circ\text{C}$  im  $^1\text{H-NMR}$  die perfekte  $C_{4v}$ -Symmetrie erhalten bleibt. Wenn hingegen die phenolischen Hydroxylgruppen mit großen Substituenten versehen werden, kann die Umwandlung so langsam werden, daß die *boat*-Konformationen meßbar werden. Bei etwa  $-60^\circ\text{C}$  in Aceton ist dieser Effekt schon bei peracetylierten Resorc[4]arenen im  $^1\text{H-NMR}$  sichtbar.<sup>[9]</sup> Wenn die Reste noch wesentlich größer werden, kann die Umwandlung auch bei Raumtemperatur so langsam werden, daß das Resorc[4]aren  $C_{2v}$ -symmetrisch erscheint, was häufig mit stark verbreiterten Signalen verbunden ist. Besonders problematisch wird die NMR-Analyse bei Resorc[4]arenen, an denen nicht alle phenolischen Hydroxylgruppen oder nur eine funktionalisiert sind, weil dann die beiden entsprechenden *boat*-Konformationen nicht mehr identisch sind. In solchen Fällen werden am besten Hoch- und Tieftemperaturmessungen eingesetzt, um unterscheiden zu können,

ob es sich um ein Substanzgemisch oder um eine reine Verbindung handelt. Temperaturabhängige Messungen sind beispielsweise auch die einzige Möglichkeit um per NMR zwischen einem Resorc[4]aren in der *chair*-Form ( $C_{2h}$ ) und einem Resorc[4]aren unterscheiden zu können, das durch die verlangsamte oder eingefrorene Umwandlung der *boat*-Konformere  $C_{2v}$ -symmetrisch erscheint.<sup>[86]</sup> Die Bildung von supramolekularen Aggregaten wäre ein anderer Grund für die Erniedrigung der mittleren  $C_{4v}$ -Symmetrie der Resorc[4]arene in Lösung. Um diese supramolekularen Effekte von den rein molekularen Konformationsbewegungen unterscheiden zu können, muß vorher diskutiert werden, ob eine stark verlangsamte Umwandlung der *boat*-Konformere vorliegt. Erfahrungswerte zeigen, daß dieser Effekt bei Resorc[4]arenen mit freien phenolischen Hydroxylgruppen bei Raumtemperatur keine Rolle spielt, weil die konformativen Bewegungen sowohl in polaren als auch apolaren Lösungsmitteln hinreichend schnell bleiben.<sup>[9]</sup> Das *rccc*-Tetramethylresorc[4]aren **32** ist nur in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen und Aceton löslich. Bei keiner NMR-Messung wurde eine Abweichung von der  $C_{4v}$ -Symmetrie<sup>[87]</sup> beobachtet, die auf die Bildung von supramolekularen Aggregaten des Resorc[4]arens **32** in diesen polaren Lösungsmitteln hinweist.

In den Kristallen, die aus Ethylmethylketon erhalten wurden, bilden die Resorc[4]arene **32** eine Schichtstruktur aus, in der sich immer abwechselnd jeweils die polaren Kopfseiten und die unpolaren Schwanzseiten gegenüberstehen. Die Schichten werden nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, weil die Abstände zwischen den gegenüberliegenden Sauerstoffatomen immer größer als 4.5 Å sind. Der Arbeitsgruppe um ATWOOD ist die Züchtung von Einkristallen des Resorc[4]arens **32** aus Nitrobenzol gelungen, das noch Wasserspuren enthielt.<sup>[88]</sup> Die Kristallstruktur zeigt, daß dieses Resorc[4]aren auch als hexameres Supermolekül im Festkörper vorliegen kann. Die Anordnung der Moleküle ist vergleichbar mit der hexameren Struktur des Pyrogallo[4]arens **31** (vgl. Abbildung 37).



**Abbildung 49:** Hexameres Aggregat des Resorc[4]arens **32** (Wasserstoffatome fehlen; die einzelnen Sauerstoffatome stehen für Wassermoleküle).

Dieses Aggregat aus sechs Resorc[4]arenen und acht Wassermolekülen wird durch sechzig Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. In Abbildung 49 sind nur vier der acht Wassermoleküle als isolierte Sauerstoffatome direkt sichtbar. Alle acht Wassermoleküle besetzen die Ecken eines Würfels und verbinden über Wasserstoffbrückenbindungen jeweils drei Resorc[4]arene. Zusätzlich werden auch direkte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Resorc[4]arenen gebildet. Die Abstände zwischen zwei Sauerstoffatomen liegen in diesen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 2.6 und 2.8 Å. Der Innenraum hat ein Volumen von etwa 1375 Å<sup>3</sup> und einen maximalen inneren Durchmesser von 17.7 Å und ist somit etwas kleiner als bei der hexameren Struktur des Pyrogallo[4]arens **31**. Nach Meinung der Autoren sollen sich vier Resorc[4]arene, die sich jeweils durch ein C<sub>4</sub>-symmetrisches (chirales), intramolekulares Wasserstoffbrückenbindungssystem auszeichnen, von den beiden anderen Resorc[4]arenen unterscheiden, die über ein C<sub>2v</sub>-symmetrisches, intramolekulares Wasserstoffbrückenbindungssystem verfügen sollen, obwohl die Positionen der Wasserstoffatome nicht experimentell bestimmt wurden. Somit soll der Würfel vier chirale (zwei R-Konformere und zwei S-Konformere) und zwei achirale Seiten haben. Mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des *rccc*-2,8,14,20-

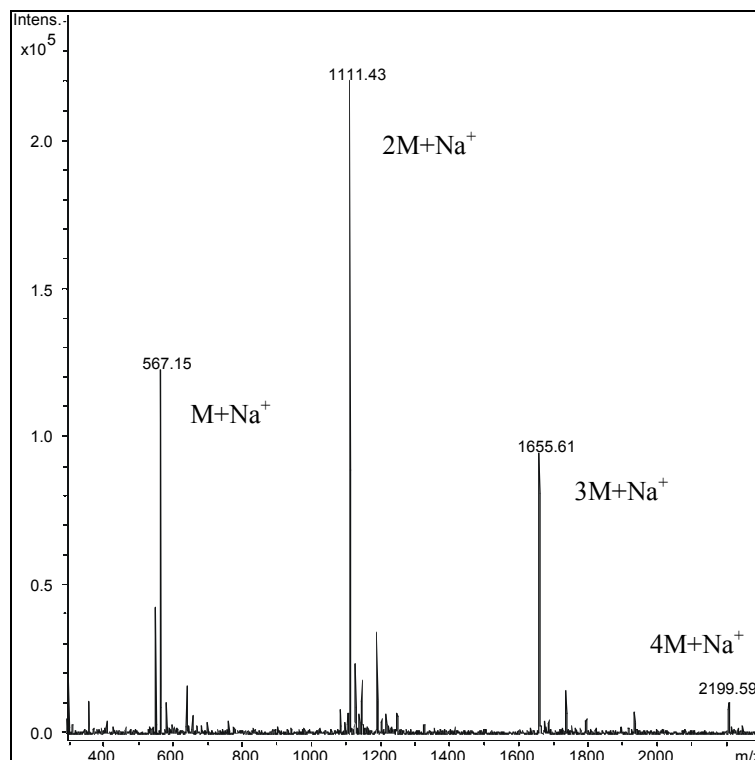


Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]arens **35** postulieren die Autoren, daß die Resorc[4]arene **32** und **35** in Form dieses chiralen Aggregats auch so in Lösung vorliegen. Zu diesem Thema ein Zitat von BÖHMER:<sup>[8]</sup> „*If such an assembly of six molecules 32 would exist also in solution, as the authors suggest, this chirality would not persist on a longer time scale.*“ Eine Diskussion der supramolekularen Eigenschaften des Resorc[4]arens **35** erfolgt in Kapitel 4.1.4. In den letzten vier Jahren sind zahlreiche Kristallstrukturen veröffentlicht worden, für die das Resorc[4]aren **32** mit verschiedenen Pyridinderivaten kokristallisiert wurde. Beispiele dafür sind: Pyridin,<sup>[89]</sup> 4,4'-Bipyridin zusammen mit Nitrobenzol,<sup>[90]</sup> 4,4'-Bipyridin zusammen mit Ferrocen<sup>[91]</sup> und 1,10-Phenanthrolin zusammen mit Benzol.<sup>[92]</sup>

Für die massenspektrometrische Untersuchung der Calixarene sind nur *FAB-MS* (*fast atom bombardment*), *LDI/MALDI-MS* (*Laser Desorption Ionization/ Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) und *ESI-MS* gut geeignet, weil gerade die größeren Calixarene sonst kaum in die Gasphase transferiert werden können. Das *FAB-MS*-Verfahren hat zum einen den apparativen Nachteil, daß das gesamte Vakuumsystem mit großen Substanzmengen kontaminiert wird, und zum anderen haben sich mehrere saubere Calixarene damit nicht detektieren lassen. Mit dem *MALDI*- und *ESI*-Verfahren konnte hingegen jedes saubere Calixaren auf Anhieb gefunden werden.<sup>[93]</sup> Für die *MALDI*-Messungen wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure (*DHB*) standardmäßig als Matrix eingesetzt. Dieses Verfahren ist auch gut zur schnellen Analyse von Reaktionsgemischen geeignet. Ein Nachteil, der sowohl die *ESI*- als auch die *MALDI*-Methode betrifft, liegt darin begründet, daß Molekülmassen unterhalb von 300 u nur schlecht gemessen werden können. Für die *MALDI*-Methode sollten die Verbindungen besser noch oberhalb von 500 u liegen, da sich im unteren Meßbereich viele Signale der Matrix befinden, die in sehr großem Überschuß eingesetzt wird. Bei der klassischen *ESI*-Methode können im positiven Modus nur Moleküle gemessen werden, die protoniert werden können oder die Komplexe mit anderen Kationen bilden können.<sup>[94]</sup> Für die Suche nach supramolekularen Aggregaten ist von diesen drei Methoden *ESI-MS* am besten geeignet, weil es das schonendste Ionisationsverfahren ist und weil potentielle Aggregate direkt aus der Lösung in die Gasphase überführt werden können.

Die *MALDI*-Messungen zeigen für das Resorc[4]aren **32** nur ein kleines Isotopenmuster für das protonierte Molekül, ein großes für den Komplex mit Natriumionen und ein weiteres kleines für das Addukt mit Kaliumionen. Die Alkaliionen können nur in Spuren in

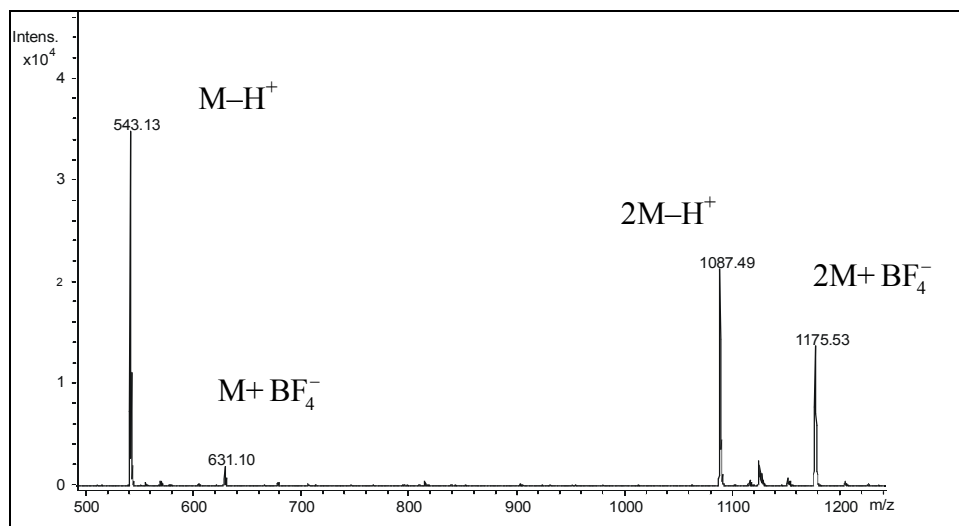
der Probe vorhanden sein, weil keine Salze zugegeben wurden. Aggregate von zwei oder mehreren Resorc[4]arenen **32** werden nicht beobachtet. Die folgenden ESI-MS-Messungen wurden in Aceton mit Zugabe von Natriumtetrafluoroborat durchgeführt.



**Abbildung 50:** ESI-MS (positiv, Aceton + NaBF<sub>4</sub>) des Resorc[4]arens **32**.

Das ESI-MS-Spektrum im positiven Modus zeigt eindeutig die Bildung von Dimeren, Trimeren und Tetrameren, die jeweils als Addukte mit Natriumionen vorliegen. Alle in diesem Spektrum bezeichneten Massen sind *monoisotopisch*, was fast immer dem Peak mit dem kleinsten  $m/z$ -Verhältnis des entsprechenden Isotopenmusters entspricht. In dieser Arbeit wird, wann immer es möglich ist, mit monoisotopischen Massen ( $M_{mono}$ ) bzw.  $m/z$ -Verhältnissen gearbeitet.<sup>[95]</sup> Nur wenn die Signale nicht mehr isotopenaufgelöst sind, was im höheren Massenbereich passieren kann, wird mit mittleren Massen ( $M_{mittl}$ ) bzw.  $m/z$ -Verhältnissen gearbeitet. Aus den Abständen der Signale in einem Isotopenmuster läßt sich die Ladung der Spezies festlegen, wenn die Auflösung hinreichend groß ist. Mit dem eingesetzten *Esquire 3000* von der Firma *Bruker* ist eine Unterscheidung von einfach geladenen, zweifach geladenen und höher geladenen Spezies auf diese Weise bis etwa  $m/z = 2500$  möglich. Problematisch kann die Überlagerung von Signalen sein, die von unterschiedlich geladenen Aggregaten erzeugt werden (z. B.  $M + H^+$  und  $2M + 2 H^+$ ).

Kleine Anteile von höher geladenen Spezies machen sich dabei zuerst als leichte Abweichungen von den idealen Intensitätsverteilungen der Isotopenmuster bemerkbar. Auch die ESI-MS-Messungen des Resorc[4]arens **32** im negativen Modus zeigen eindeutig neben den Monomeren die Bildung von Dimeren, die entweder einfach deprotoniert sind oder mit einem Tetrafluoroboratanion aggregiert sind.



**Abbildung 51:** ESI-MS (negativ, Aceton + NaBF<sub>4</sub>) des Resorc[4]arens **32**.

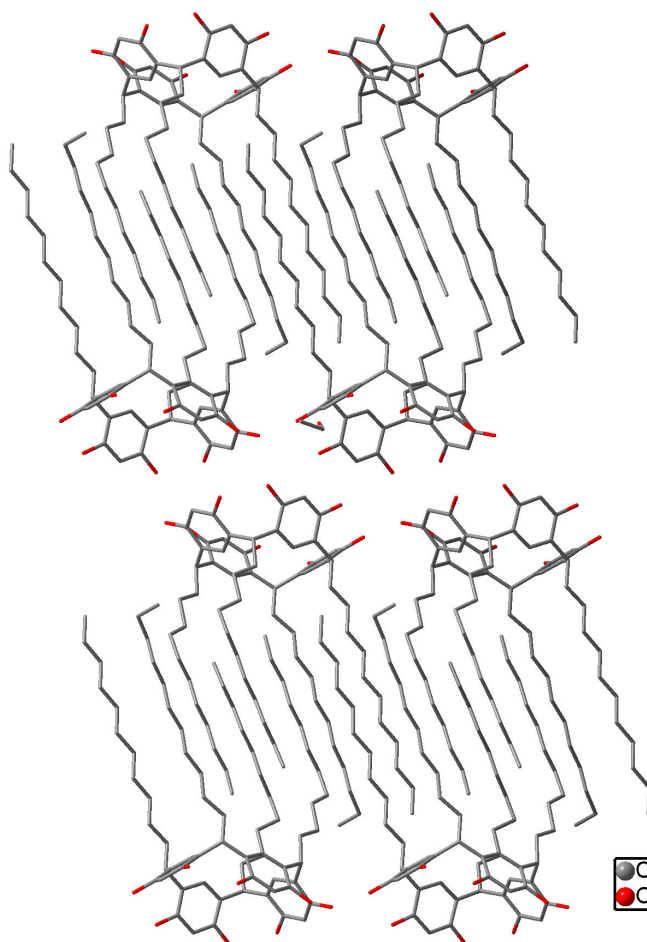
In den ESI-MS-Spektren sind nur die Intensitäten von Signalen vergleichbar, die relativ dicht beieinander liegen. Dieses ist ein apparatives Problem des ESI-MS-Spektrometers, das durch den Einsatz einer Ionenfalle als Analysator begründet ist. Die Ionenfalle wird bei jeder Messung auf einen bestimmten  $m/z$ -Wert eingestellt, und um so weiter die Signale von diesem idealen Punkt entfernt sind, desto größer werden die Abweichungen in den Intensitäten. So macht es beispielsweise einen Unterschied, ob die ESI-MS-Messung in Abbildung 51 für das  $m/z$ -Verhältnis = 580 (Bereich der Monomere) oder für  $m/z = 1130$  (Bereich der Dimere) optimiert wurde. Um vergleichbare Signalintensitäten erhalten zu können, sollten die zu vergleichenden Signale nicht weiter als  $m/z = 500$  auseinander liegen, und der für die Ionenfalle eingestellte  $m/z$ -Wert sollte in der Mitte dazwischen liegen. Für quantitative Intensitätsvergleiche müssen die Signale jedoch noch wesentlich dichter zusammen liegen.

### 4.1.3 Das *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*isobutyl*)-resorc[4]aren 33

Die von CRAM *et al.*<sup>[12]</sup> beschriebene Synthese dieses Resorc[4]arens 33 läßt sich problemlos anwenden. Einkristalle dieser Verbindung konnten nicht erhalten werden, und auch in der Literatur ist keine Kristallstruktur des Resorc[4]arens 33 bekannt. Alle NMR-Untersuchungen in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Aceton zeigen eine perfekte  $C_{4v}$ -Symmetrie für diese Verbindung und geben somit keine Hinweise für die Bildung von supramolekularen Aggregaten in Lösung. In relativ unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan ist das Resorc[4]aren 33 für NMR-Messungen zu schwerlöslich. Nur die ESI-MS-Messungen in Aceton unter Zusatz von Natriumtetrafluoroborat zeigen sowohl im positiven als auch im negativen Modus die Bildung von Dimeren und Trimeren Aggregaten mit Natriumionen beziehungsweise die Bildung von einfach deprotonierten Dimeren. Somit ist das Resorc[4]aren 33 vergleichbar mit dem etwas polareren Resorc[4]aren 32.

### 4.1.4 Das *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 35

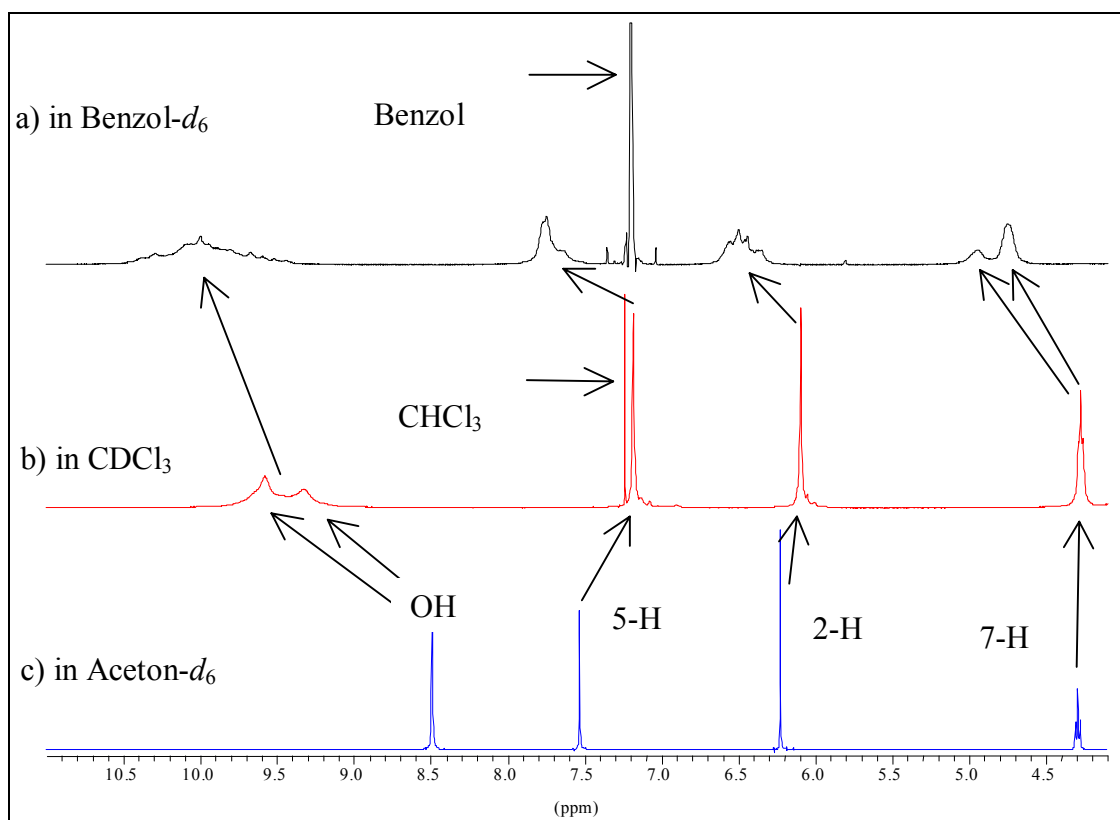
Die Synthese dieses Resorc[4]arens 35 erfolgt am besten nach der Standardvorschrift der Arbeitsgruppe um CRAM.<sup>[12]</sup> Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol ist die Verbindung meistens NMR-sauber. Die letzten Verunreinigungen können gegebenenfalls durch eine RP-18-HPLC-Trennung und anschließender Kristallisation aus Aceton entfernt werden, wobei das Produkt in einkristalliner Form erhalten werden kann. Auf die Kristallstrukturanalyse dieser Kristalle wurde verzichtet, weil die Kristallstruktur des Resorc[4]arens 35 bereits literaturbekannt ist.<sup>[96]</sup> Hier wurde das Resorc[4]aren jedoch aus Ethanol kristallisiert. In dieser Kristallstruktur liegt jedes Resorc[4]aren in einer *boat*-Konformation vor, und zusätzlich wurden pro Calixaren vier Moleküle Ethanol im Kristallverband eingebaut.



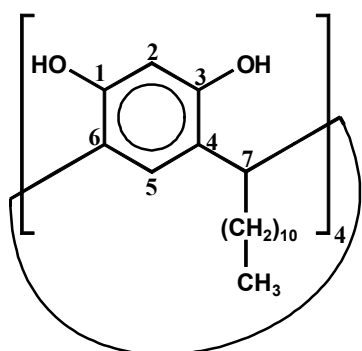
**Abbildung 52:** Kristallstruktur des Resorc[4]arens **35** (ohne Wasserstoffatome und Ethanol).

Die Resorc[4]arene bilden eine Schichtstruktur aus, in der sich jeweils die polaren Kopfgruppen gegenüberliegen und die unpolaren Schwanzseiten ineinander verzahnt sind. Diese Schichtstruktur suggeriert schon, daß das Resorc[4]aren **35** vielleicht neben monomolekularen Schichten auch Doppel- oder Multischichtstrukturen auf Oberflächen bilden könnte. Diese Kristallstruktur wird sowohl durch direkte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen gegenüberliegenden Calixarenen ( $2.71\text{\AA}$  für O-O) als auch durch die Ethanolmoleküle stabilisiert, die sozusagen als „Wasserstoffbrückenbindungskitt“ zwischen den polaren Seiten der Schichten eingelagert wurden.

Das Resorc[4]aren **35** ist sowohl in polaren Lösungsmitteln wie Aceton als auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform löslich. Die NMR-Spektren in unpolaren Lösungsmitteln unterscheiden sich erheblich von denen in polaren Lösungsmitteln.



**Abbildung 53:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des *rccc*-Resorc[4]arens **35** in verschiedenen Lösungsmitteln.



**Abbildung 54:** *rccc*-**35**.<sup>[97]</sup>

In Aceton zeigt sich eine perfekte  $C_{4v}$ -Symmetrie für das *rccc*-Resorc[4]aren **35**. Es ergeben sich jeweils scharfe Signale für die Methinprotonen (7-H), für die aromatischen Protonen (2-H, 5-H), und auch für alle acht Hydroxylgruppen ist nur ein Signal bei ca. 8.5 ppm sichtbar. Bei dem Wechsel in das unpolare Chloroform erfolgt allgemein eine leichte Linienverbreiterung. Zusätzlich spaltet sich das Signal für die Hydroxylgruppen unter Tieffeldverschiebung und starker Verbreiterung in zwei Signale auf. Das ist ein

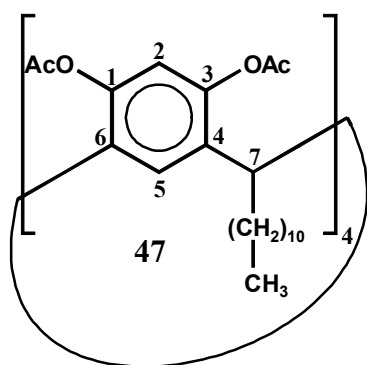
deutliches Zeichen für eine Symmetrierniedrigung, die wahrscheinlich durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bedingt ist, weil der

Effekt am größten für die Hydroxylprotonen ist. Außerdem ist ihre eindeutige Tieffeldverschiebung ein Hinweis für die Ausbildung eines anderen und stärkeren Wasserstoffbrückenbindungssystems. In Benzol wird unter starker Verbreiterung eine Aufspaltung aller Signale beobachtet. Sogar für die Methinprotonen (7-H) sind zwei verschiedene, breite Signale zu beobachten und die Hydroxylprotonen werden noch weiter zu tiefem Feld verschoben.

Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **35** in den verschiedenen Lösungsmitteln bestätigen diese Symmetrierniedrigung. In Aceton zeigen sich nur vier verschiedene Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome, was charakteristisch für die  $C_{4v}$ -Symmetrie ist. So ist nur ein Signal für die Kohlenstoffatome (C-1; C-3) bzw. (C-4; C-6) erkennbar. In Chloroform gibt es wahrscheinlich sieben verschiedene Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome. Durch die Signalaufspaltungen werden die Intensitäten der  $^{13}\text{C}$ -Signale, auch bei langer Meßzeit, allerdings so gering, daß weitere Signale im Rauschen nicht erkennbar sein könnten. Weiterhin ist durch die geringe Signalintensität keine Auflösungsverbesserung durch Gaussmultiplikation möglich. Erkennbar sind zwei Peaks für Kohlenstoffatome, an denen sich Hydroxylgruppen befinden, jeweils zwei Signale für C-2 und C-5 und nur ein Peak für C-4 und C-6. Auch in diesem Fall ist die Aufspaltung für die Kohlenstoffatome mit den Hydroxylgruppen, vergleichbar mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen, am größten, was darauf hindeutet, daß intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen für die Symmetrierniedrigung verantwortlich sind. In Benzol sind auch bei langen Meßzeiten die  $^{13}\text{C}$ -Signale der aromatischen Kohlenstoffatome für eine Auswertung zu intensitätsschwach. Daß das *rccc*-Resorc[4]aren **35** in den unpolaren Lösungsmitteln größere Aggregate bildet, kann durch VPO-Messungen bestätigt werden. In Chloroform und Benzol wurden für das System mittlere Molmassen von 5000 bzw. 7100 u gemessen.<sup>[98]</sup> Bei 45°C ergab sich in Toluol ein Wert von  $6300 \pm 200$  u,<sup>[99]</sup> der gut zu den Werten in Chloroform und Benzol paßt, von denen die Meßtemperatur nicht bekannt ist. Durch VPO-Messungen kann jedoch nicht die Frage beantwortet werden, ob es sich jeweils um einheitliche Aggregate handelt, oder ob Gemische unterschiedlicher Aggregate vorliegen. Auffällig ist der große Unterschied der NMR-Spektren des Resorc[4]arens **35** in Chloroform und in Benzol (vgl. Abbildung 53). ATWOOD<sup>[88]</sup> ist der Meinung, daß das  $^1\text{H}$ -NMR des Resorc[4]arens **35** in Benzol eindeutig beweist, daß dieses Resorc[4]aren in Benzol gelöst in der gleichen hexameren Struktur vorliegt, die für das Resorc[4]aren **32** in der Kristallstruktur gefunden wurde (vgl. Abbildung 49). Die großen Unterschiede in den

NMR-Spektren in Chloroform und Benzol können auch durch eine zusätzliche Komplexbildung, neben der Bildung von Aggregaten, zwischen dem Resorc[4]aren **35** und Benzol bedingt sein, was auch zu größeren mittleren Molmassen bei den VPO-Messungen führen würde. Mit allen Untersuchungen, die mit dem Resorc[4]aren **35** in unpolaren Lösungsmitteln im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, läßt sich die Frage nicht eindeutig klären, ob jeweils nur ein definiertes Aggregat oder sogar das postulierte Hexamer in Lösung vorliegt. Klar ist nur, daß es zur Bildung von Aggregaten in unpolaren Lösungsmitteln kommt.

Neben der Bildung von Aggregaten könnte theoretisch auch die stark verlangsamte Umwandlung der  $C_{2v}$ -symmetrischen, identischen *boat*-Konformere eine Symmetrierniedrigung in den NMR-Spektren bewirken. Dieser Effekt spielt für die Symmetrierniedrigung in den NMR-Spektren bei Raumtemperatur für das *rccc*-Resorc[4]aren **35** keine entscheidende Rolle, weil erst durch das Anbringen von größeren Substituenten an der polaren Kopfseite des Resorc[4]arens die konformative Beweglichkeit verlangsamt wird und weil das Resorc[4]aren **35** in Aceton noch scharfe Signale in den NMR-Spektren zeigt. Auch bei den permethylierten Resorc[4]arenen, von denen einige Beispiele in später folgenden Kapiteln dieser Arbeit vorgestellt werden, ist die konformative Beweglichkeit noch so schnell, daß die NMR-Spektren eine  $C_{4v}$ -Symmetrie zeigen. Erst bei dem entsprechenden peracetylierten *rccc*-Resorc[4]aren (**47**) ist bei Raumtemperatur eine Verbreiterung der Signale zu beobachten.



**Abbildung 55:** Peracetyliertes *rccc*-Resorc[4]aren **47**.

Von dieser Verbreiterung sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) die Signale für 2-H und für die Methylgruppen der Acetylreste am stärksten betroffen. Das Triplett für die Methinprotonen (7-H) bleibt hingegen scharf. Das sollte auch so sein, weil die beiden identischen *boat*-Konformere, deren Umwandlung verlangsamt ist,  $C_{2v}$ -symmetrisch sind. Bei dem unsubstituierten Resorc[4]aren **35** ist jedoch in den unpolaren Lösungsmitteln eine deutliche Verbreiterung der entsprechenden Signale für die Methinprotonen zu beobachten (vgl. Abbildung 53). Das peracetylierte Resorc[4]aren **47** ist gut als Referenzsubstanz geeignet,

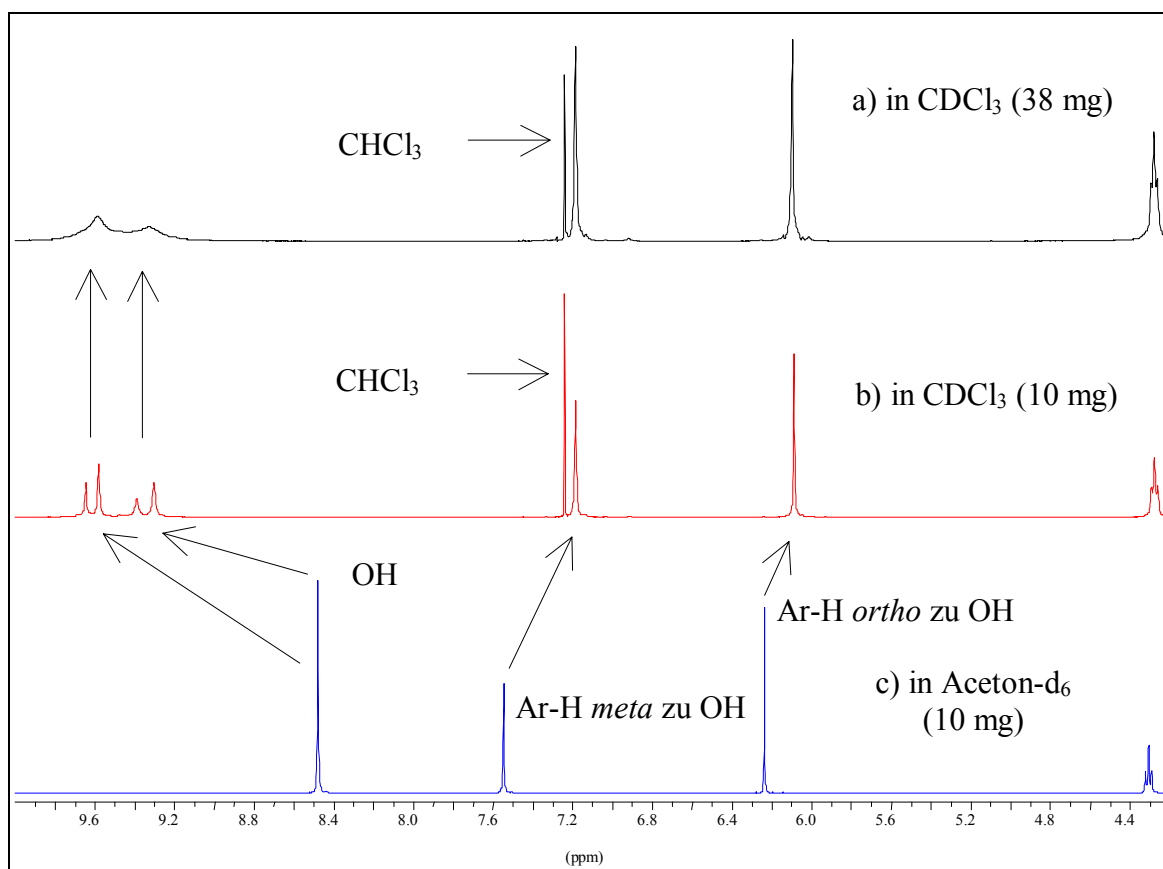


die keine Selbstorganisationseffekte zeigen sollte, weil alle Hydroxylgruppen blockiert sind. VPO-Messungen in unpolaren Lösungsmitteln zeigen eindeutig, daß dieses Resorc[4]aren keine Aggregate bildet. Eine andere Methode zur Bestimmung der Größe von Molekülen oder stabilen Aggregaten in Lösung ist die GPC. Um mit dieser Methode Aussagen über die Größe der Aggregate erhalten zu können, werden geeignete Referenzsubstanzen benötigt, weil es keinen Sinn macht, als Referenz die sonst üblichen linearen Oligomere einzusetzen. Dafür ist prinzipiell das peracetylierte Resorc[4]aren **47** geeignet, weil es räumlich gesehen nur ein bißchen größer ist als das Resorc[4]aren **35**. Als Referenzsubstanz für ein Dimer könnte allenfalls ein entsprechender Carcerand eingesetzt werden. Die eingesetzte GPC-Säule mit *PL-GEL* (basiert auf Polystyrol) mit einer Porengröße von 100 Å hat bezogen auf lineare Oligomere etwa eine Ausschlußgrenze von 5000 u. Dieser Wert kann aber nur als grobe Richtgröße gesehen werden, weil eine Korrelation zwischen Molmasse und Größe der Moleküle nur bei vergleichbaren Strukturen möglich ist. In relativ polaren Lösungsmitteln, wie THF oder Gemischen aus Chloroform und Methanol haben die beiden Resorc[4]arene **35** und **47** fast die gleiche Retentionszeit, was ein Hinweis dafür ist, daß unter diesen Bedingungen das Resorc[4]aren **35** keine Aggregate bildet. NMR-Messungen in den gleichen Chloroform-Methanol-Gemischen zeigen eine perfekte  $C_{4v}$ -Symmetrie für das Resorc[4]aren **35** und bestätigen somit, daß in diesen Lösungsmittelgemischen keine Aggregate gebildet werden. Mit unpolaren Lösungsmitteln, wie reinem Chloroform, können das Resorc[4]aren **35** und auch die anderen Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene mit langen Alkylresten nicht eluiert werden, so daß dieses Säulenmaterial für die Bestimmung der Größe von Aggregaten dieser Calixarene nicht geeignet ist.

In den ESI-MS-Spektren wird neben den Monomeren wieder die Bildung von Dimeren für **35** beobachtet. Im positiven Modus bilden die Dimere Aggregate mit Natriumionen und im negativen Modus werden die einfach deprotonierten Dimere detektiert. Das peracetylierte Resorc[4]aren **47** bildet im ESI-MS keine Dimere oder andere größere Aggregate. Es kann nur ein Komplex dieses Resorc[4]arens mit Ammonium- bzw. Natriumionen beobachtet werden. Das ist ein weiterer Hinweis dafür, daß das peracetylierte Resorc[4]aren im Gegensatz zu dem unsubstituierten Resorc[4]aren **35** durch Selbstorganisation keine Aggregate bilden kann.

#### 4.1.5 Das *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-octyl)-resorc[4]aren **34**

Das Resorc[4]aren **34** wird am besten analog zu dem Resorc[4]aren **35** synthetisiert. Die Verbindung ist in der Literatur erwähnt worden, aber es wurde nur auf eine sehr allgemeine Synthesevorschrift für die Resorc[4]arene verwiesen und analytische Daten wurden nicht angegeben.<sup>[100]</sup> Über die Anordnung der Moleküle im Festkörper können keine Angaben gemacht werden, weil keine Einkristalle der Verbindung gezüchtet werden konnten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Resorc[4]arens **34** sind vergleichbar mit denen des Resorc[4]arens **35**. In dem polaren Lösungsmittel Aceton zeigen die NMR-Spektren eine perfekte  $C_{4v}$ -Symmetrie. Hingegen kommt es in dem relativ unpolaren Chloroform zu der gleichen Symmetrierniedrigung wie bei dem Resorc[4]aren **35**, was auf die Bildung von Aggregaten hinweist.



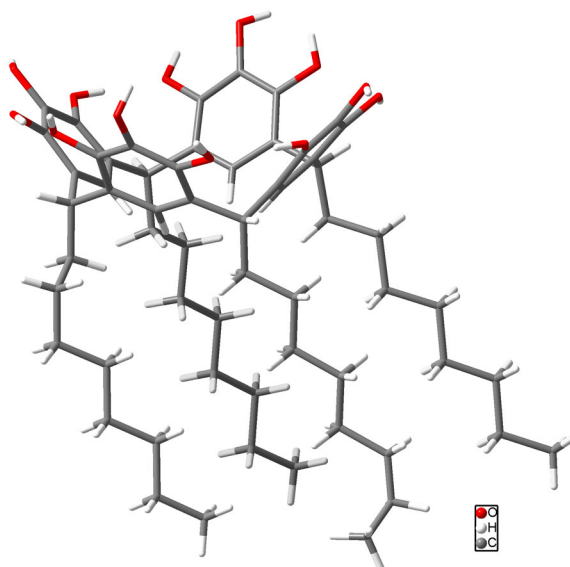
**Abbildung 56:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Resorc[4]arens **34** in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen (0.7 ml Lösungsmittel, RT).

Bei niedriger Konzentration (rotes Spektrum) zeigen sich eindeutig vier Signale für die Hydroxygruppen. Die verschiedenen Intensitäten deuten darauf hin, daß unter diesen Bedingungen verschiedene Spezies in Lösung vorliegen. Im höheren Konzentrationsbereich (schwarzes Spektrum) kommt es zu einer Verbreiterung der Signale, von der vor allem die Peaks für die Hydroxylgruppen betroffen sind. Die konzentrationsabhängige Veränderung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Chloroform ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Symmetrierniedrigung beim Wechsel von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln durch Selbstorganisationseffekte bedingt ist. Effekte, die durch eine eingeschränkte intramolekulare Beweglichkeit bedingt sind, sollten nicht konzentrationsabhängig sein. In den ESI-MS-Spektren ist auch bei dieser Verbindung die Bildung von Dimeren zu beobachten.

#### 4.1.6 Das *rccc-2,8,14,20-Tetra-(n-octyl)-pyrogallo[4]aren 37*<sup>[101,13]</sup>

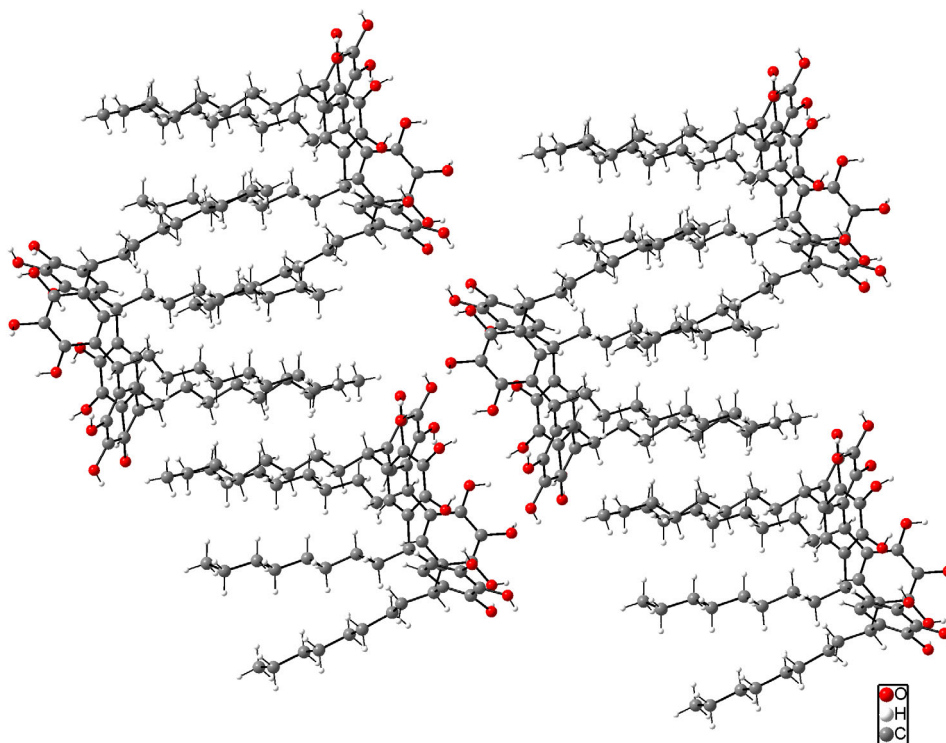
Die Pyrogallo[4]arene haben im Gegensatz zu den Resorc[4]arenen vier weitere Hydroxylgruppen, die für die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stehen, ohne daß das cyclische intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungssystem gestört werden muß. Basierend auf dieser Überlegung sollten die Pyrogallo[4]arene noch besser Aggregate durch Selbstorganisation bilden können als die Resorc[4]arene.

Das Pyrogallo[4]aren **37** ist löslich in Chloroform, Aceton und heißem Ethanol, wobei aus letzterem leicht Einkristalle der Verbindung erhalten werden können, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.



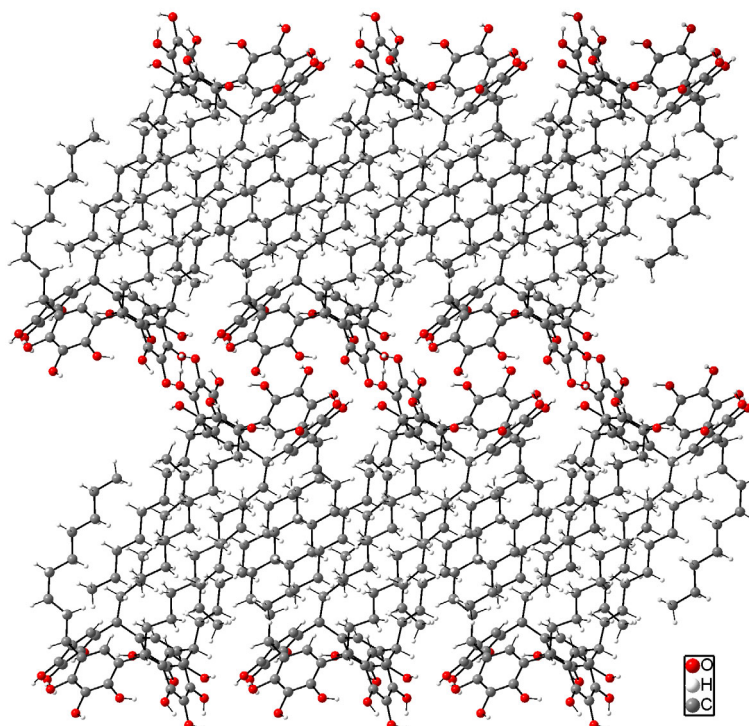
**Abbildung 57:** Kristallstrukturanalyse des Pyrogallo[4]arens **37** (ohne Lösungsmittel).

Im Festkörper liegt das Pyrogallo[4]aren **37** in einer *boat*-Konformation vor, die nur leicht von der *crown*-Konformation abweicht und bildet Doppelschichtstrukturen aus, die mit denen des Resorc[4]arens **35** vergleichbar sind.



**Abbildung 58:** Kristallstrukturanalyse des Pyrogallo[4]arens **37** (Blick entlang der *a*-Achse; Lösungsmittelmoleküle wurden weggelassen).

Pro Pyrogallo[4]aren **37** befinden sich vier Moleküle Ethanol im Kristallverband, die sich zwischen den polaren Flächen der Schichten befinden.

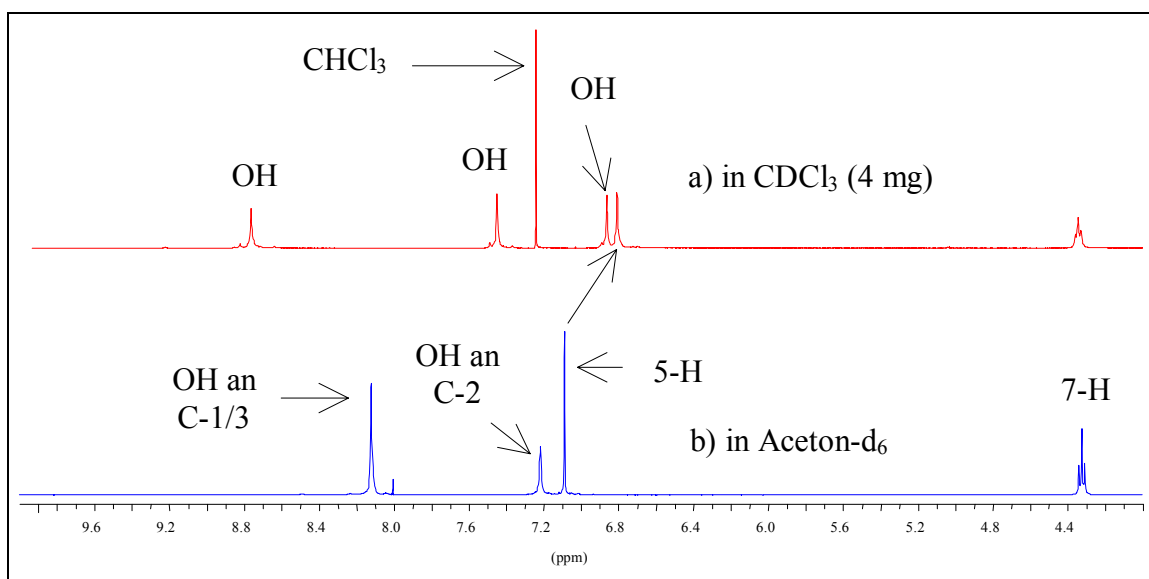


**Abbildung 59:** Kristallstrukturanalyse des Pyrogallo[4]arens **37** (Blick entlang der b-Achse; Lösungsmittelmoleküle wurden weggelassen).

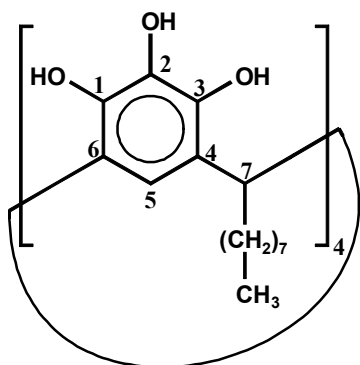
Die Doppelschichten verlaufen in der a-b-Ebene. Die langen Alkylketten der Pyrogallo[4]arene durchdringen die jeweils gegenüberliegende lipophile Schicht, so daß die einzelnen, gegenüberliegenden Calixarene ineinander verzahnt sind. Das gesamte System wird durch eine Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. So sind die Pyrogallo[4]arene, die in einer Doppelschicht nebeneinander liegen, durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden und auch die gegenüberliegenden polaren Flächen der Doppelschichten werden durch direkte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Calixarenen zusammengehalten, an denen jeweils zwei benachbarte Hydroxygruppen jeder Pyrogalloleinheit beteiligt sind. Zusätzlich kommt es noch zu indirekten, intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Hydroxylgruppen der Pyrogallo[4]arene, die durch gemeinsame Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Ethanolmolekül bedingt sind.

Die NMR-Spektren in Aceton zeigen eine perfekte  $C_{4v}$ -Symmetrie für das *rccc*-Pyrogallo[4]aren **37**, was darauf hindeutet, daß die Verbindung in diesem polaren

Lösungsmittel keine Aggregate bildet. In Chloroform kommt es zu einer Aufspaltung einiger Signale im Verhältnis zu den NMR-Spektren in Aceton.



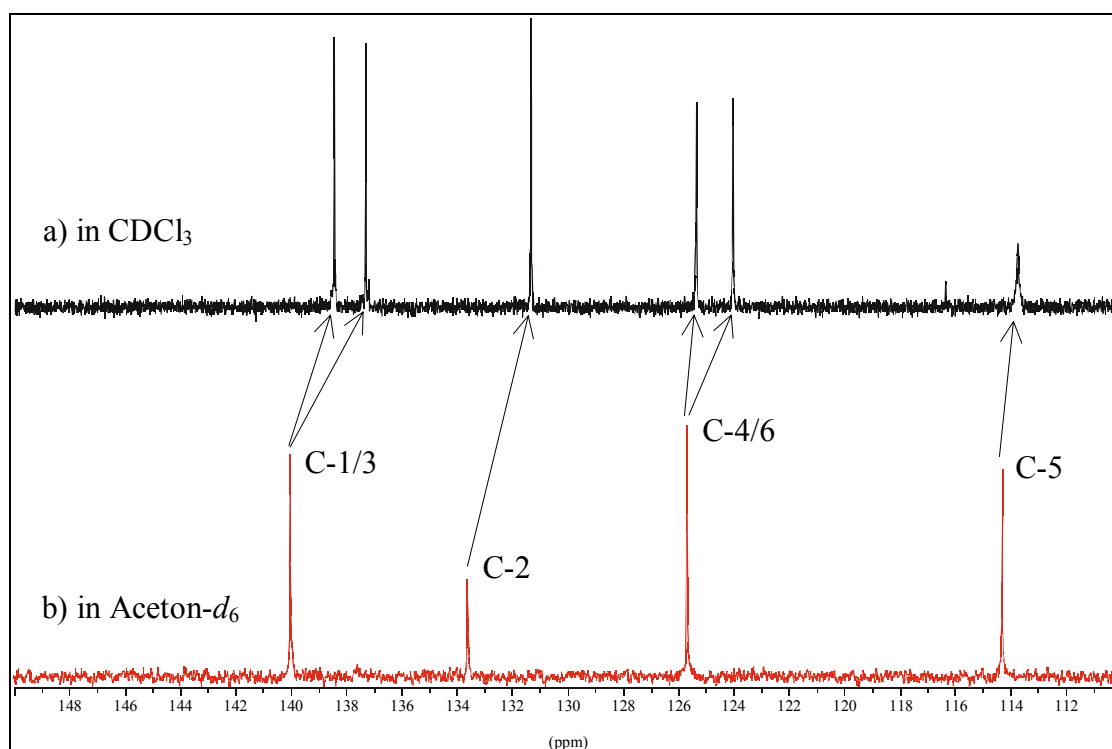
**Abbildung 60:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des *rccc*-Pyrogallo[4]arens **37** in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen (0.7 ml Lösungsmittel, RT).



**Abbildung 61:** *rccc*-Pyrogallo[4]arens **37**.<sup>[97]</sup>

In Abbildung 60b (blaues Spektrum) wird deutlich, daß in Aceton die beiden Hydroxylgruppen an C-1 und C-3 identisch sind. In Chloroform (Abbildung 60a) sind hingegen drei relativ scharfe Signale für die Hydroxylgruppen sichtbar. Der Peak für das aromatische Proton 5-H und das Signal für das Methinproton 7-H sind leicht verbreitert. Diese Signalaufspaltungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind Hinweise dafür, daß das Pyrogallo[4]aren **37** in Chloroform Aggregate bildet, die  $C_4$ -symmetrisch sind. Neben den Hauptsignalen für die Hydroxylgruppen sind in Chloroform jeweils tieffeldverschoben dazu noch kleine zusätzliche Signale für Hydroxylgruppen erkennbar (vgl. Abbildung 60a), die Hinweise für das Vorliegen einer anderen Spezies in geringer Konzentration sind. Besonders interessant ist, daß im Gegensatz zu dem Resorc[4]aren **34**, die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in Chloroform- $d_1$  im untersuchten Bereich nicht konzentrationsabhängig sind (4 mg bis 43 mg/0.6 ml  $\text{CDCl}_3$ ). Dieser Sachverhalt ist ein Indiz dafür, daß das Aggregat relativ stabil ist. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen, daß die

Symmetrierniedrigung bei dem Lösungsmittelwechsel von Aceton- $d_6$  zu Chloroform- $d_1$  nicht durch eine verlangsamte, intramolekulare konformative Bewegung bedingt ist. So kommt es in Aceton bei  $-50^\circ\text{C}$  zu einer leichten Verbreiterung für die Signale für das Methinproton 7-H und für die Alkylreste, aber ansonsten bleiben die anderen Peaks scharf und die  $C_{4v}$ -Symmetrie erhalten. In Chloroform- $d_1$  kommt es bei  $-60^\circ\text{C}$  zu einer Verbreiterung aller Signale. Für vergleichbare Hochtemperaturmessungen wurde das Chloroform- $d_1$  durch 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $d_2$  ersetzt. Bei Raumtemperatur sind in diesem Lösungsmittel im Vergleich zum Chloroform- $d_1$  alle Peaks leicht verbreitert, aber auch in diesem Fall ist eine  $C_4$ -Symmetrie erkennbar. Auch bei  $90^\circ\text{C}$  kommt es zu keinen entscheidenden Veränderungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Daher ist eine verlangsamte intramolekulare konformative Bewegung nicht für die Aufspaltung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in Chloroform- $d_1$  im Vergleich zu Aceton- $d_6$  verantwortlich. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestätigen, daß das Pyrogallo[4]aren **37** in  $C_{4v}$ -symmetrischer Form in Aceton vorliegt und somit höchstwahrscheinlich keine Aggregate in diesem polaren Lösungsmittel bildet.<sup>[102]</sup>



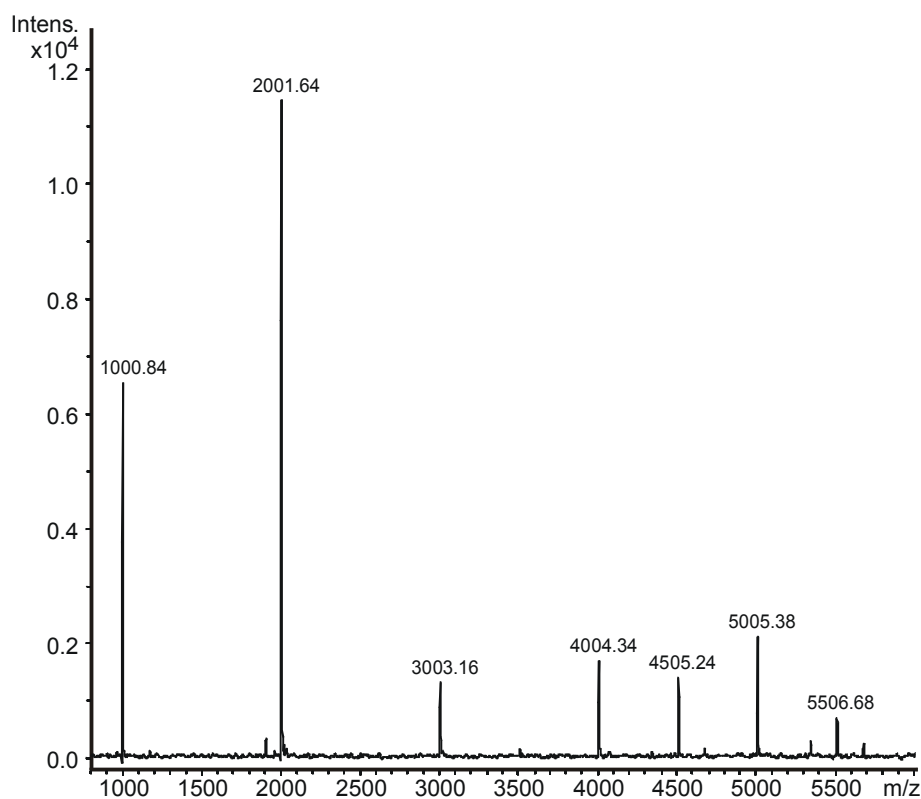
**Abbildung 62:** Ausschnitte der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des *rccc*-Pyrogallo[4]arens **37** in verschiedenen Lösungsmitteln (Numerierung bezieht sich auf Abbildung 61).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Chloroform- $d_1$  (vgl. Abbildung 62a) ist verglichen mit den entsprechenden Spektren der Resorc[4]arene **34** und **35** durch scharfe Signale gekennzeichnet, was auf das Vorliegen einer einheitlichen Spezies als Hauptkomponente

hinweist. Besonders deutlich wird hier die Symmetrierniedrigung von  $C_{4v}$  zu  $C_4$  bei dem Wechsel von Aceton- $d_6$  zu Chloroform- $d_1$ . In Aceton- $d_6$  hat man entsprechend der  $C_{4v}$ -Symmetrie nur ein Signal für C-1 und C-3 und auch nur eins für C-4 und C-6. In Chloroform- $d_1$  zeigt sich jeweils ein scharfes Signal für jedes dieser Kohlenstoffatome, während keine Signalaufspaltung für C-2 oder C-5 auftritt. Der einzige Punkt, der dagegen sprechen könnte, daß die Aggregate „ganz sauber“  $C_4$ -symmetrisch sind, und somit wahrscheinlich einheitlich sind, ist in der Verbreiterung des Peaks für C-5 begründet. Auf jeden Fall wären wesentlich kompliziertere und intensitätsschwächere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu erwarten, wenn mehrere oder viele verschiedene Aggregate in Chloroform vorliegen würden. Natürlich stellt sich jetzt die Frage, wie groß diese Aggregate sind. VPO-Messungen in Chloroform bei  $35^\circ\text{C}$  ergaben eine mittlere Molmasse von etwa 7500 u ( $\pm 15\%$ ) für das Pyrogallo[4]aren **37** ( $M = 1001.5 \text{ g/mol}$ ). Die großen Fehlergrenzen sind durch den Einsatz des relativ leichtflüchtigen Chloroforms begründet, das für die VPO-Messungen nicht optimal ist. Interessanterweise ist die mittlere Molmasse im untersuchten Bereich (Molalität 2-14 g/kg) unabhängig von den Konzentrationen, was auf das Vorliegen von einheitlichen und relativ stabilen Aggregaten hindeutet. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den konzentrationsabhängigen NMR-Messungen.

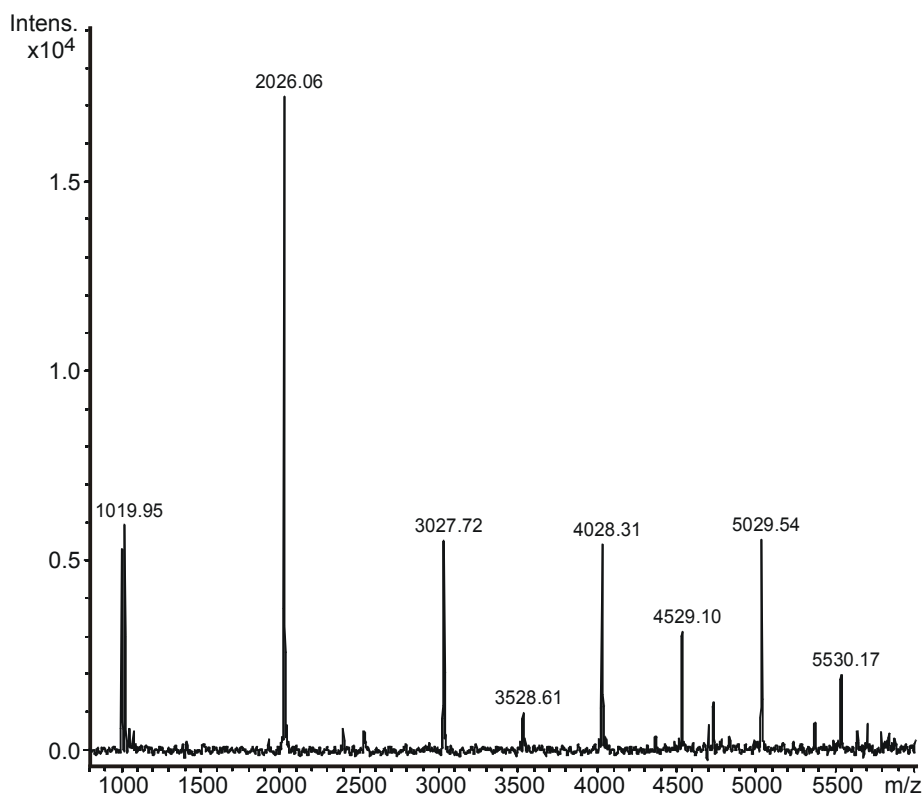
Das Pyrogallo[4]aren **37** bildet auch in dem ESI-MS-Spektrometer *Esquire 3000* mehrere verschiedene Aggregate, von denen einige größer als 3000 u sind. Es ist zwar mit diesem Gerät technisch möglich im *extended-mode* bis zu  $m/z = 6000$  zu messen, aber zu Beginn dieser Arbeiten, stand keine Möglichkeit zur Verfügung, um das Gerät in diesem Bereich zu eichen. Alle bekannten Standardverfahren wie beispielsweise das Eichen mit Cäsiumiodid oder perfluorierten Carbonsäuren funktionierten nicht auf diesem Gerät, weil die Signalintensitäten bei großen  $m/z$ -Werten zu klein wurden.<sup>[101]</sup> Deshalb mußte ein Eichverfahren entwickelt werden, um den besonders interessanten hohen  $m/z$ -Bereich nutzen zu können.





**Abbildung 63:** ESI-MS-Spektrum des Pyrogallo[4]arens **37** im Anionenmodus (extended-scan mode, Peaks nicht isotopenaufgelöst).

Abbildung 63 zeigt das ESI-MS-Spektrum des Pyrogallo[4]arens **37** im Anionenmodus. Neben den einfach deprotonierten Monomeren, Dimeren, Trimeren, Tetrameren und Pentameren, sind auch Signale bei  $m/z = 4505.24$  und  $5506.68$  erkennbar. Diese Peaks entsprechen zweifach deprotonierten Aggregaten, die aus neun bzw. elf Pyrogallo[4]arenen aufgebaut sind. Der extended-Mode des *Esquire 3000* deckt einen Meßbereich von  $m/z = 800$  bis  $6000$  ab, aber die Auflösung reicht in diesem Modus nicht mehr dafür aus, um isotopenaufgelöste Signale zu erhalten. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit immer mit mittleren Molmassen gearbeitet, sobald dieser Modus eingesetzt wird. Bei Betrachtung dieses Spektrums stellt sich natürlich die Frage, ob nicht dieses Pyrogallo[4]aren als Eichsubstanz eingesetzt werden kann. Dafür sollte es am besten auch im Kationenmodus mehrere Aggregate geben, die oberhalb von  $m/z = 3000$  liegen.



**Abbildung 64:** ESI-MS-Spektrum des Pyrogallo[4]arens **37** im Kationenmodus (extended-scan mode, Peaks nicht isotopenaufgelöst).

Auch im Kationenmodus zeigen sich neben den einfach geladenen Monomeren, Dimeren, Trimeren, Tetrameren und Pentameren, die jeweils mit einem Natriumion komplexiert sind, zweifach geladene Spezies bei  $m/z = 3528.61$ ,  $4529.10$  und  $5530.17$ , die Aggregate zugeordnet werden können, die aus sieben, neun bzw. elf Pyrogallo[4]arenmolekülen aufgebaut sind. Ihre doppelte Ladung erhalten sie dadurch, daß sie jeweils Komplexe mit zwei Natriumionen bilden. Somit liegen auch in diesem Modus genügend Signale mit ausreichender Intensität vor, damit mit dem Pyrogallo[4]aren **37** das *Esquire 3000* auch im Kationenmodus geeicht werden kann. In Tabelle 1 und 2 sind alle Aggregate aufgelistet, die im Anionen- bzw. Kationenmodus gemessen wurden, und es werden die Abweichungen zu den berechneten mittleren  $m/z$ -Werten dargestellt, die sich ergaben, wenn das Gerät mit diesem Pyrogallo[4]aren im Anionenmodus geeicht wurde.

Negative Ionen			
	$m/z_{\text{ber.}}$	$m/z_{\text{gem.}}$	Abweichung
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_1 - H]^-$	1000.35	1000.84	0.5
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_2 - H]^-$	2001.70	2001.64	-0.1
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_3 - H]^-$	3003.06	3003.16	0.1
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_4 - H]^-$	4004.41	4004.34	-0.1
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_9 - 2H]^{2-}$	4505.09	4505.24	0.2
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_5 - H]^-$	5005.77	5005.38	-0.4
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_{11} - 2H]^{2-}$	5506.45	5506.68	0.2
		Standardabw.:	0.3

**Tabelle 1:** Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen mittleren  $m/z$ -Werten für die Aggregate des Pyrogallo[4]arens **37**. Das Gerät wurde vorher mit dieser Substanz im Anionenmodus geeicht.

Positive Ionen			
	$m/z_{\text{ber.}}$	$m/z_{\text{gem.}}$	Abweichung
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_1 + H]^+$	1002.36	1002.50	0.1
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_1 + NH_4]^+$	1019.39	1019.95	0.6
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_2 + Na]^+$	2025.70	2026.06	0.4
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_3 + Na]^+$	3027.06	3027.72	0.7
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_7 + 2Na]^{2+}$	3527.73	3528.61	0.9
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_4 + Na]^+$	4028.41	4028.31	-0.1
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_9 + 2Na]^{2+}$	4529.09	4529.10	0.0
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_5 + Na]^+$	5029.77	5029.54	-0.2
$[(C_{60}H_{88}O_{12})_{11} + 2Na]^{2+}$	5530.45	5530.17	-0.3
		Standardabw.:	0.4

**Tabelle 2:** Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen mittleren  $m/z$ -Werten für die Aggregate des Pyrogallo[4]arens **37**. Das Gerät wurde vorher mit dieser Substanz im Anionenmodus geeicht.

In Tabelle 1 und 2 wird deutlich, daß die Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten mittleren  $m/z$ -Werten sehr gering sind. Bei der Messung des Pyrogallo[4]arens **37** im Kationenmodus liegen die  $m/z$ -Werte noch dicht bei den Eichpunkten. Um die Linearität besser überprüfen zu können, wurde das *rccc*-Tetra-(*n*-undecyl)-pyrogallo[4]aren **38**, dessen Eigenschaften im folgenden Kapitel diskutiert werden, unter den gleichen Bedingungen gemessen. Auch bei diesem Pyrogallo[4]aren kommt es zur Bildung von Aggregaten im ESI-MS-Spektrometer, die vergleichbar mit dem Pyrogallo[4]aren **37** ist. In Tabelle 3 sind wieder die Unterschiede zwischen den berechneten und den gemessenen mittleren  $m/z$ -Werten dargestellt.

Negative Ionen			
	$m/z_{\text{ber.}}$	$m/z_{\text{gem.}}$	Abweichung
$[(\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_{12})_1 - \text{H}]^-$	1168.67	1168.71	0.0
$[(\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_{12})_2 - \text{H}]^-$	2338.35	2339.27	+0.9
$[(\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_{12})_3 - \text{H}]^-$	3508.03	3509.47	+1.4
$[(\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_{12})_7 - 2\text{H}]^{2-}$	4092.87	4094.63	+1.8
$[(\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_{12})_4 - \text{H}]^-$	4677.71	4677.74	0.0
$[(\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_{12})_9 - 2\text{H}]^{2-}$	5262.55	5262.64	+0.1
$[(\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_{12})_5 - \text{H}]^-$	5847.39	5847.63	+0.2
		Standardabw.:	0.7

**Tabelle 3:** Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen mittleren  $m/z$ -Werten für die Aggregate des Pyrogallo[4]arens **38**. Das Gerät wurde vorher mit einem Pyrogallo[4]aren **37** im Anionenmodus geeicht. Das Spektrum ist im folgenden Kapitel in Abbildung 66 dargestellt.

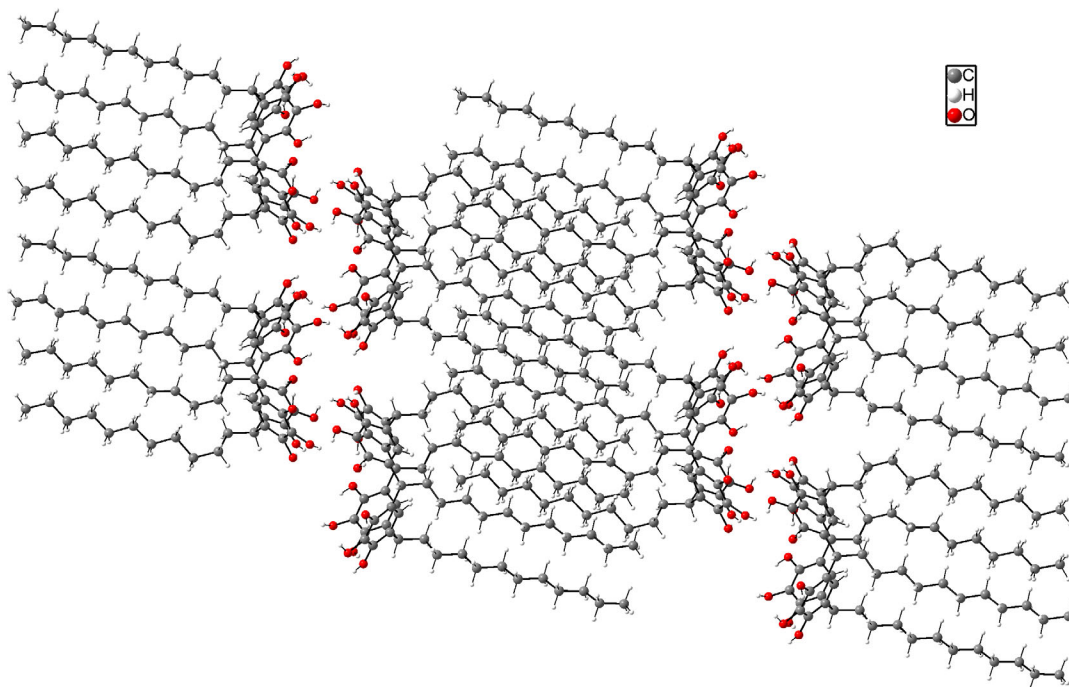
In diesem Fall sind die Abweichungen teilweise wesentlich größer, aber im Rahmen der möglichen Auflösung in dem extended scan-mode immer noch relativ klein und akzeptabel. Außerdem könnte z.B. das Signal bei  $m/z = 4092.87$  nicht nur durch ein doppelt deprotoniertes Heptamer bedingt sein, sondern es könnte durch ein anderes Aggregat mit ähnlichem  $m/z$ -Wert zusätzlich überlagert sein, was eine leichte Verschiebung des mittleren gemessenen  $m/z$ -Werts bewirken würde. Diese Fragestellung kann nur mit Hilfe eines anderen ESI-MS-Spektrometers gelöst werden, das auch in diesem  $m/z$ -Bereich isotopenaufgelöste Signale liefern kann. Das Pyrogallo[4]aren **37** ist also gut für die Eichung des Esquire 3000 im extended scan-mode geeignet.<sup>[101]</sup> Es läßt sich leicht in sehr guter Qualität synthetisieren und für die Eichung wird ausschließlich die Lösung einer Substanz benötigt, die außerdem im Verhältnis zu anderen Eichstandards sehr verdünnt sein kann, so daß die Kontamination des MS-Systems gering ist.

Der Meßbereich bis  $m/z = 6000$  ist jedoch noch nicht groß genug, um einfach geladene Hexamere oder Octamere des Pyrogallo[4]arens **37** beobachten zu können, die basierend auf der VPO-Messung zur Diskussion stehen. Die intensivsten Signale werden sowohl im Anionen- als auch im Kationenmodus für die Dimere erhalten. Dieser  $m/z$ -Wert würde hypothetisch auch zu dreifach deprotonierten Hexameren oder Hexameren passen, die mit drei Natriumionen komplexiert sind, was ohne isotopenaufgelöste Signale nicht unterscheidbar ist. ESI-MS-Messungen mit höherer Auflösung zeigen aber im  $m/z$ -Bereich für die Monomere und für die Dimere einen Linienabstand von eins, der eindeutig beweist, daß diese Signale nicht durch maßgebliche Anteile von höher geladenen Aggregaten

überlagert sind. In den MALDI-TOF-Spektren (Matrix 2,5-Dihydroxybenzoesäure *DHB*) dieser Verbindung läßt sich nur das Monomer detektieren, das mit einem Natriumion komplexiert ist.

#### 4.1.7 Das *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-pyrogallo[4]aren **38**

Die Synthese des Pyrogallo[4]arens **38** und seinen Eigenschaften sind vergleichbar mit dem ausführlich diskutierten Pyrogallo[4]aren **37**. In der Literatur wurde dieses Pyrogallo[4]aren **38** nur kurz als Vorstufe erwähnt, ohne daß eine Synthesevorschrift oder analytische Daten angegeben wurden.<sup>[103]</sup> Diese Verbindung läßt sich gut aus Toluol/Ethanol kristallisieren.

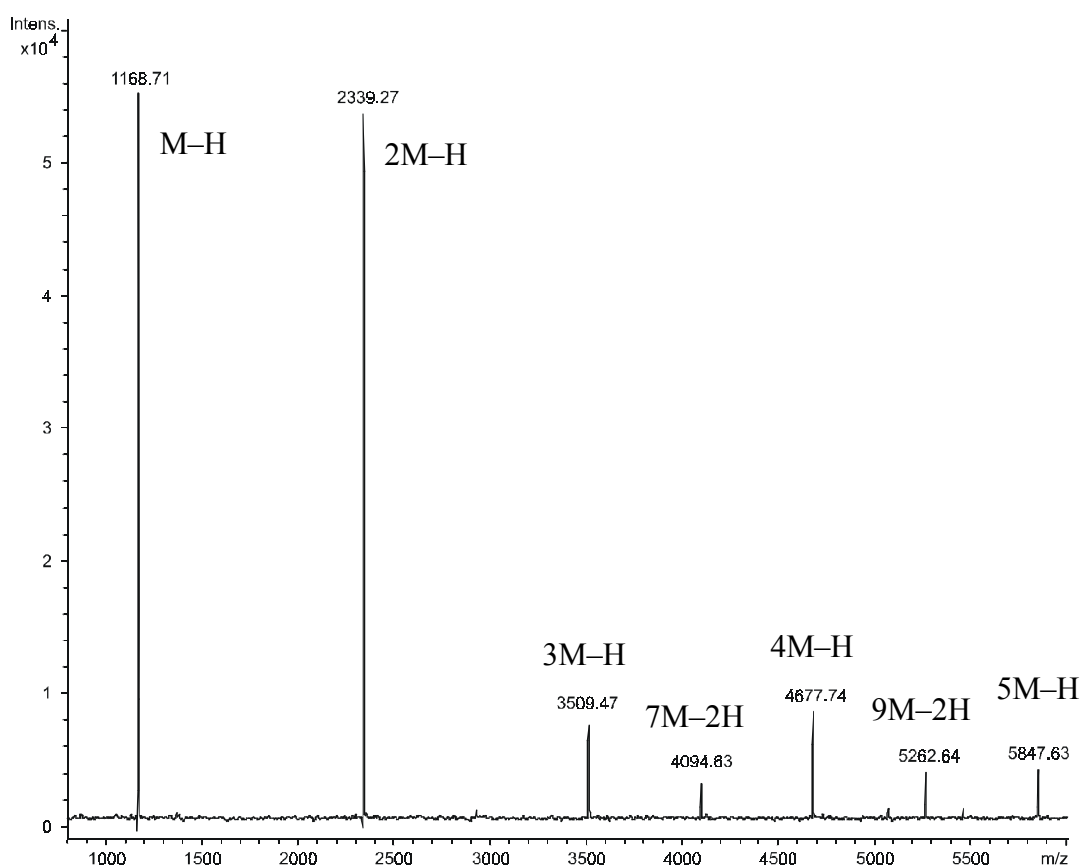


**Abbildung 65:** Kristallstrukturanalyse des Pyrogallo[4]arens **38** (Sicht entlang der *a*-Achse).<sup>[99]</sup>

Im Kristall bildet das Pyrogallo[4]aren **38** eine Schichtstruktur aus. An den Calixaren-Calixaren Wasserstoffbrückenbindungen, die das System zusammenhalten, sind auch in diesem Fall nur jeweils zwei der drei Hydroxylgruppen einer Pyrogalloleinheit beteiligt.

In Aceton zeigen die NMR-Spektren die erwartete  $C_{4v}$ -Symmetrie und in Chloroform kommt es zu einer Symmetrierniedrigung auf  $C_4$ . VPO-Messungen in Toluol bei 45°C ergaben eine mittlere Molmasse von 9300-10300 u,<sup>[99]</sup> was im statistischen Mittel dem Vorliegen von octa- oder nonameren Aggregaten entspricht. Damit ist die mittlere Molmasse wesentlich größer als der für das *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **35** ermittelte Wert von etwa 6300 u. Bei Temperaturerhöhung sollte die mittlere Molmasse absinken, und in der Tat liegt der Wert in Toluol bei 90°C für das Pyrogallo[4]aren **38** nur noch bei 6300-7400 u,<sup>[99]</sup> was etwa im Bereich von Hexameren liegt.

Im ESI-MS-Spektrometer kommt es zur Bildung verschiedener einfach und zweifach geladener Aggregate, die in Tabelle 3 im vorangehenden Kapitel im Zusammenhang mit der Eichung des Esquire 3000 aufgelistet sind.

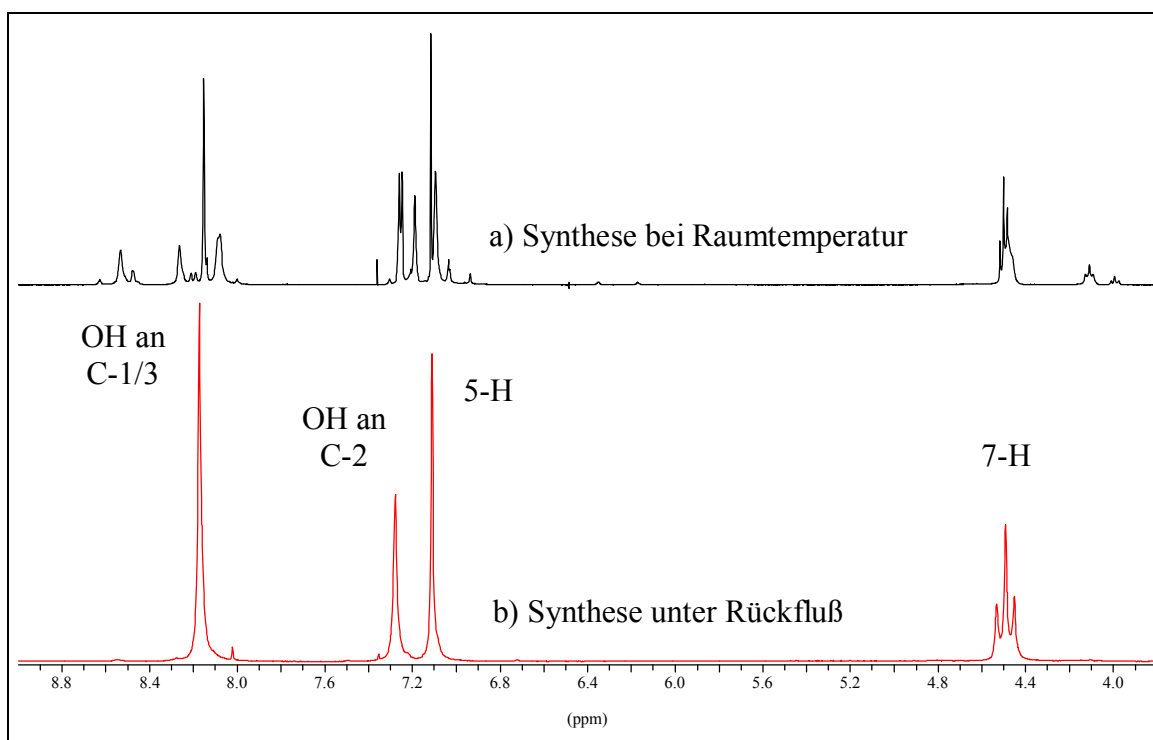


**Abbildung 66:** ESI-MS-Spektrum des Pyrogallo[4]arens **38** (Anionen, extended scan-mode, Peaks nicht isotopenaufgelöst, Aggregate sind in Tabelle 3 aufgeführt).

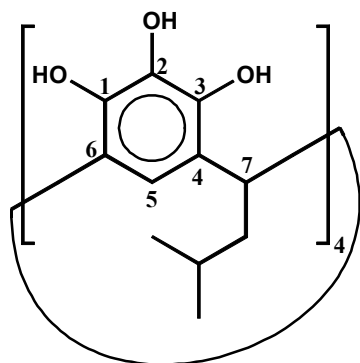
Im Anionenmodus ergaben sich Signale, die einfach deprotonierten Monomeren, Dimeren, Trimeren, Tetrameren und Pentameren zugeordnet werden können. Zusätzlich treten noch zweifach deprotonierte Heptameren und Nonamere auf.

#### 4.1.8 Das *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(isobutyl)-pyrogallo[4]aren **31**<sup>[14]</sup>

Von diesem Pyrogallo[4]aren stammte die spektakuläre hexamere Kristallstruktur, die in Abbildung 36 und 37 im Kapitel 3.1 dargestellt wurde. Dafür wurde von IWANEK die Synthese dieses Pyrogallo[4]arens bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach zwölf Stunden wurde der kristalline Rückstand isoliert und aus Acetonitril umkristallisiert. Von den dadurch erhaltenen Kristallen wurde ein Einkristall herausgesucht, der dann die hexamere Struktur ergab, in der alle Pyrogallo[4]arene zweifelsfrei in der *rccc*-Form vorlagen. Die NMR-Untersuchungen in Aceton-*d*<sub>6</sub> der kristallinen Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril erhalten wurde, und einheitlich aussah, entsprach nicht den Erwartungen für ein sauberes *rccc*-Pyrogallo[4]aren. In Abbildung 67a ist ein Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums dargestellt.



**Abbildung 67:** Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Aceton-*d*<sub>6</sub> der kristallinen Produkte, die nach dem Umkristallisieren erhalten wurden, für die beiden verschiedenen Synthesen des Pyrogallo[4]arens **31**.



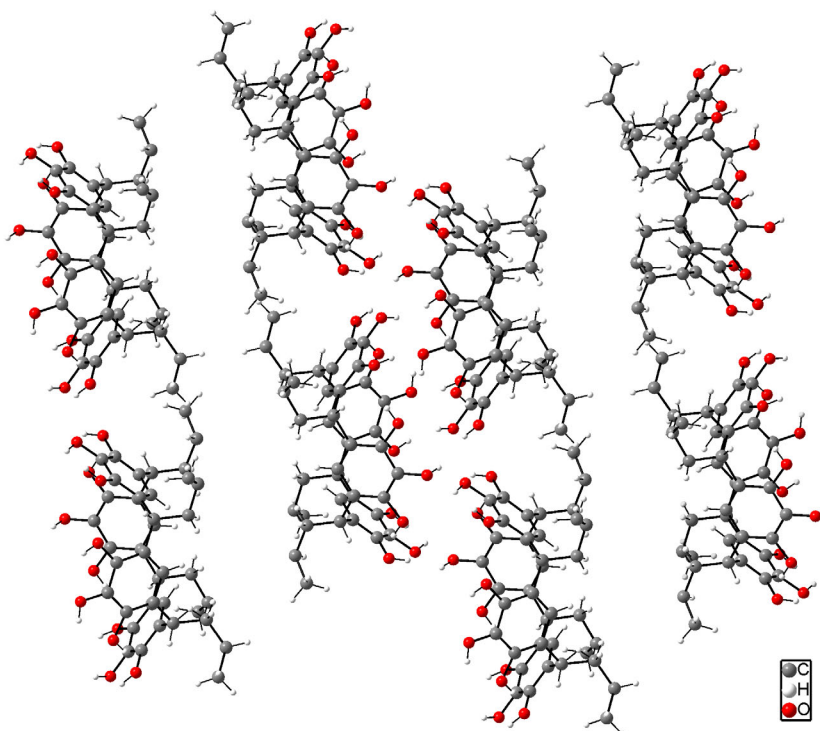
**Abbildung 68:** *rccc*-Pyrogallo[4]aren **31**.<sup>[97]</sup>

Dieses  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt eine Vielzahl von Peaks für die aromatischen Protonen und die Hydroxylgruppen. Außerdem ist das Triplett für die Methinprotonen an 7-H bei ca. 4.5 ppm noch durch andere Signale überlagert, und es sind noch zwei andere Signalgruppen für diese Methinprotonen mit geringerer Intensität bei etwa 4.1 und 3.9 ppm erkennbar. Wenn die Synthese eines Pyrogallo[4]arens bei Raumtemperatur durchgeführt wird, liegt die Vermutung nahe, daß neben dem gewünschten *rccc*-

Pyrogallo[4]aren noch andere Konfigurationsisomere vorliegen. Erstaunlich ist nur, daß dieses kristalline Produktgemisch einheitlich aussieht und sich durch Umkristallisation nicht reinigen läßt. Wenn die Synthese dieses Pyrogallo[4]arens unter den Standardbedingungen durchgeführt wird, d.h. daß das Reaktionsgemisch für mindestens zehn Stunden unter Rückfluß erhitzt wird, ergibt sich nach Umkristallisation aus Ethanol oder Acetonitril das saubere *rccc*-Pyrogallo[4]aren. Ein Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in Aceton- $d_6$  ist in Abbildung 67b dargestellt, in dem Molekül  $C_{4v}$ -symmetrisch erscheint. Ein Vergleich mit dem NMR-Spektrum des Produkts der Raumtemperatursynthese zeigt eindeutig, daß die Signale für das saubere *rccc*-Pyrogallo[4]aren **31** in diesem Spektrum enthalten sind. Allerdings gibt es auch eine Unstimmigkeit für das *rccc*-Pyrogallo[4]aren **31**, das unter Rückfluß synthetisiert wurde. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum in Aceton- $d_6$  zeigen sich Signalverdopplungen für alle Kohlenstoffatome des Alkylrestes, für C-7 und C-5, die nicht mit einer  $C_{4v}$ -Symmetrie in Einklang zu bringen sind und für die keine Deutung gegeben werden kann. Die Signale für C-1/3, C-2, C-4 und C-6 passen wieder zur  $C_{4v}$ -Symmetrie. Dieser Effekt dürfte nicht durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung bedingt sein, weil die Atome, die dicht an den Sauerstoffatomen liegen, nicht davon betroffen sind, und ist noch bei keinem anderen entsprechenden Resorc[4]aren oder Pyrogallo[4]aren aufgetreten. Selbstorganisationseffekte sollten nicht für die Unterschiede zwischen den beiden  $^1\text{NMR}$ -Spektren a und b verantwortlich sein, weil alle Erfahrungswerte zeigen, daß die Pyrogallo[4]arene in dem polaren Aceton keine Aggregate bilden. Also bleibt nur der Schluß über, daß es sich bei dem kristallinen Feststoff, der bei der Synthese bei Raumtemperatur erhalten wird, um ein Gemisch verschiedener Produkte handelt. Wenn dieses Produktgemisch aus Acetonitril umkristallisiert wird, ergeben sich neben



Verunreinigungen durch andere Konfigurationsisomere, die auch in kristalliner Form vorliegen, einige Einkristalle die nur das *rccc*-Pyrogallo[4]aren enthalten. Aus einem dieser Einkristalle stammte wahrscheinlich die Kristallstruktur mit den sechs oktaderisch angeordneten *rccc*-Pyrogallo[4]arenen **31**. Aus dem Produkt, das bei der Synthese unter Rückfluß synthetisiert wurde, wurden aus Acetonitril Einkristalle erhalten, in denen sich die *rccc*-Pyrogallo[4]arene nicht in einer hexameren Struktur anordneten, sondern in einer Schichtstruktur (vgl. Abbildung 69), die vergleichbar mit den Kristallstrukturen der beiden anderen Pyrogallo[4]arene **37** und **38** ist. Sie unterscheidet sich im wesentlichen nur dadurch, daß die Alkylreste zwischen zwei Schichten sich nicht ineinander verzahnen, wie das bei den Kristallstrukturen der Pyrogallo[4]arene **37** und **38** mit ihren längeren Alkylresten der Fall ist. Pro *rccc*-Pyrogallo[4]aren **31** befinden sich zwei Moleküle Acetonitril im Kristallverband, die jeweils zwischen den polaren Seiten des Schichtsystems lokalisiert sind.



**Abbildung 69:** Kristallstrukturanalyse des *rccc*-Pyrogallo[4]arens **31** in der alternativen Schichtstruktur (Blick entlang der a-Achse, Acetonitrilmoleküle fehlen).

In jeder Schicht ist jedes Calixaren von vier Calixarenen umgeben. Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zwischen vier gegenüberliegenden und vier in der Schicht benachbarten Calixarenen zum zentralen Calixaren aus. Obwohl also beide

Einkristalle nur das *rccc*-Pyrogallo[4]aren **31** und Acetonitril enthielten und aus Acetonitril kristallisiert wurden, kam es zur Ausbildung zweier verschiedener Strukturen im Festkörper. Unterschiedlich war nur das Rohprodukt, das zum einen aus der Synthese bei Raumtemperatur und zum anderen aus der Synthese unter Rückfluß erhalten wurde, aus dem die Einkristalle gezüchtet wurden. Um festzustellen, ob wirklich die „Herkunft“ des Pyrogallo[4]arens **31** für diese beiden unterschiedlichen Festkörperstrukturen entscheidend ist, wurde nochmals ein Einkristall analysiert, der aus einem Reaktionsgemisch, das nur bei Raumtemperatur behandelt wurde, aus Acetonitril kristallisiert wurde. Leider ergab die Kristallstrukturanalyse keine hexamere Struktur, sondern die gleiche Schichtstruktur, die in Abbildung 69 für das Pyrogallo[4]aren **31** dargestellt ist, das unter Rückfluß synthetisiert wurde. Es muß also neben dem Lösungsmittel weitere unbekannte Parameter geben, die die Anordnung der Pyrogallo[4]arene **31** im Festkörper kontrollieren. Denkbar ist es auch, daß bei dem Umkristallisieren aus Acetonitril mehrere verschiedene Kristalle entstehen, die nebeneinander vorliegen und durch die die hexamere Struktur und die Schichtstruktur vertreten sind.

Das Pyrogallo[4]aren **31** ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform zu wenig löslich, um Untersuchungen zur Aggregation in diesen Medien durchführen zu können. In polarerer Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen ist keine Selbstorganisation zu erwarten. So wurde bei VPO-Messungen in THF sowohl für das Raumtemperaturprodukt als auch für das Pyrogallo[4]aren **31**, das unter Rückfluß synthetisiert wurde, nur die mittlere Molmasse gefunden, die den isolierten Monomeren entspricht.<sup>[99]</sup>

Das Verhalten des Pyrogallo[4]arens **31** in der Gasphase ist vergleichbar mit dem der anderen Pyrogallo[4]arene. MALDI-Messungen (Matrix DHB) zeigen nur Monomere, die mit Natrium- und Kaliumionen komplexiert sind. Unter ESI-MS-Bedingungen<sup>[14,69]</sup> können im Anionenmodus neben den Monomeren auch Dimere beobachtet werden, die jeweils einfach deprotoniert sind. Im Kationenmodus zeigen sich Monomere, Dimere und Trimere, die jeweils einfach protoniert sind oder Komplexe mit einem Alkaliion bilden. Die aus Acetonitril umkristallisierten Produkte der Synthese bei Raumtemperatur und unter Rückfluß ergeben im Rahmen der technischen Möglichkeiten identische ESI-MS-Spektren.

#### 4.1.9 Vergleich der Selbstorganisationseigenschaften der unsubstituierten Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene und Bewertung der Aussagekraft der ESI-Massenspektrometrie bezüglich dieser Fragestellung

Im Festkörper bilden fast alle unsubstituierten *rccc*-Resorc- und Pyrogallo[4]arene Schichtstrukturen, die durch eine Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Eine Ausnahme bilden nur die Verbindungen mit sehr kurzen Alkylresten. Die besonders interessante hexamere Anordnung der Pyrogallo[4]arene **31** in der Kristallstruktur konnte bisher nicht reproduziert werden. Diese hexamere Struktur kann jedoch nicht als singulärer Zufall gewertet werden, weil auch von dem *rccc*-Tetramethylresorc[4]aren **32** von ATWOOD *et al.*<sup>[88]</sup> eine vergleichbare Kristallstruktur erhalten wurde. In dieser Veröffentlichung werden keine Angaben darüber gemacht, ob in dem Kristallisationsansatz aus Nitrobenzol auch Kristalle zu finden waren, in denen das Resorc[4]aren **32** eine andere Überstruktur einnimmt.

Sowohl die Resorc[4]arene als auch die Pyrogallo[4]arene liegen in polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise in Ethanol, Aceton oder THF in monomerer Form vor. In unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol und Toluol bilden sie größere Aggregate, wenn sie in diesen Lösungsmitteln löslich sind. Die mittlere Aggregatgrößen, die durch VPO-Messungen in unpolaren Lösungsmitteln bestimmt wurden, sind für die Resorc[4]arene generell etwas kleiner als für die Pyrogallo[4]arene, und sie sind in aromatischen Lösungsmitteln größer als in Chloroform. Für die Resorc[4]arene liegt sie in Chloroform etwa bei Pentameren, und die Pyrogallo[4]arene liegen im Mittel als hexamere bis octamere Aggregate vor. In Benzol wurde für das Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **35** eine mittlere Molmasse ermittelt, die heptameren Aggregaten entspricht, und für das entsprechende Pyrogallo[4]aren **38** in Toluol eine, die zu octameren oder nonameren Strukturen paßt. In den NMR-Spektren in Chloroform-*d*<sub>1</sub> macht sich die Bildung von Aggregaten durch eine Symmetrierniedrigung bzw. durch das Auftreten von zusätzlichen Signalen bemerkbar. Die Konzentrationsabhängigkeit der NMR-Spektren der Resorc[4]arene in diesem unpolaren Lösungsmittel und die relativ große Anzahl der Signale, die teilweise auch unterschiedliche Intensitäten haben, deuten darauf hin, daß in diesem Fall mehrere verschiedene Aggregate nebeneinander vorliegen. In aromatischen Lösungsmitteln werden die Spektren noch wesentlich komplizierter und die Peaks werden

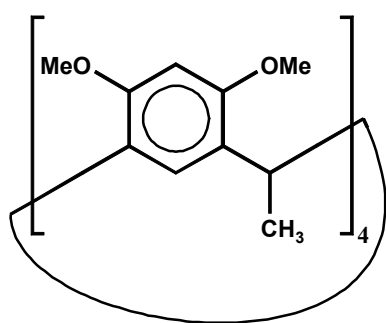
wesentlich breiter, was zum einen durch eine zusätzliche Komplexierung des Lösungsmittels aber auch durch die Bildung anderer Aggregate bedingt sein könnte. Die größere mittlere Molmasse in Benzol unterstützt diese Aussage. Das exklusive Vorliegen einer stabilen hexameren, chiralen Struktur in Benzol für das *rccc*-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **35**, wie es von ATWOOD *et al.*<sup>[88]</sup> postuliert wurde, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Etwas anders sieht es bei den *rccc*-Pyrogallo[4]arenen aus, die in Chloroform löslich sind. Für diese beiden untersuchten Verbindungen **37** und **38** zeigen die NMR-Spektren in Chloroform-*d*<sub>1</sub> eine fast perfekte *C*<sub>4</sub>-Symmetrie und ihre NMR-Spektren sind nicht konzentrationsabhängig. Diese hochsymmetrischen NMR-Spektren lassen sich nur schwer mit dem Vorliegen eines Gemisches verschiedener Aggregate vereinbaren. Denkbar wäre allenfalls, daß die Umwandlung der verschiedenen Aggregate im Rahmen der NMR-Zeitskala so schnell wäre, daß im Mittel diese hochsymmetrischen NMR-Spektren erhalten werden. Ohne Beachtung der VPO-Messungen, könnte diese *C*<sub>4</sub>-Symmetrie am einfachsten durch die Bildung von Kopf-Kopf-verknüpften Dimere erklärt werden, die leicht gegeneinander verdreht sind. Die NMR-Messungen zeigen, daß von jeder Pyrogalloluntereinheit jeweils zwei benachbarte Hydroxylgruppen an intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, was zu einer Symmetrierniedrigung von *C*<sub>4v</sub> (in polaren Lösungsmitteln) zu *C*<sub>4</sub> (in unpolaren Lösungsmitteln) paßt. Dieses Strukturelement tritt auch in den Kristallstrukturen auf. Aber in Anbetracht der mittleren Molmasse für das Pyrogallo[4]aren **37** in Chloroform, die zu einer hexameren bis octameren Struktur paßt, kann es sich nicht um einfache Dimere handeln. Eine heptamere Struktur sollte auf Grund der *C*<sub>4</sub>-Symmetrie aufgeschlossen sein. Auch eine Anordnung, in der sich acht Pyrogallo[4]arene **37** an den Ecken eines Würfels befinden, was eine denkbare Struktur für ein Octamer ist, würde nicht mit einer *C*<sub>4</sub>-Symmetrie für die Verbindung vereinbar sein. Diese Symmetrie würde aber zu einer octaedrischen Struktur, die aus sechs Pyrogallo[4]arenen aufgebaut ist, und in der jedes Molekül mit vier anderen Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden ist. Neben der hohen Symmetrie deutet auch die Konzentrationsunabhängigkeit der NMR-Spektren und der mittleren Molmasse auf das Vorliegen eines einheitlichen Aggregats als Hauptbestandteil in Chloroform hin.

Die MALDI-TOF-Spektren der unsubstituierten Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene zeigen immer nur die Monomere, die meistens mit Natrium- oder Kaliumionen komplexiert sind. Für diese Messung wurde als Matrix immer die 2,5-

Dihydroxybenzoesäure (DHB) eingesetzt. Diese polare Matrix, die in sehr großem Überschuß bei der Probenvorbereitung zugegeben wird, ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß unter diesen Bedingungen keine Aggregate beobachtet werden können. Die Resorc- und Pyrogallo[4]arene liegen wahrscheinlich, vergleichbar mit ihren Lösungen in polaren Lösungsmitteln, auf dem Target im Festkörper in isolierter Form vor. Durch den Laserschuß werden sie mit den Matrixteilchen direkt in die Gasphase befördert und haben dort keine Chance mehr Aggregate zu bilden. Ganz anders ist die Lage bei dem ESI-Prozeß. Dabei verlieren die Tröpfchen sukzessiv ihre Lösungsmittelmoleküle, und es kommt so zu einer starken Konzentrationserhöhung der Calixarene in den kleiner werdenden Tröpfchen, bis schließlich alle Lösungsmittelmoleküle verdampft sind. Wenn jetzt die Calixarene durch intermolekulare Wechselwirkungen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, stabile Aggregate bilden können, dann werden diese Wechselwirkungen nicht mehr durch Lösungsmittelmoleküle behindert. So läßt sich auch erklären, daß die Aggregation der Resorc[4]arene und Pyrogallo[4]arene im ESI-MS-System fast vollständig unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittelgemisch ist. Allerdings werden alle Signalintensitäten wesentlich schwächer, wenn unpolare Lösungsmittel wie reines Chloroform eingesetzt werden. In diesem Fall müssen in Chloroform lösliche Alkalimetallsalze zugesetzt werden, um gute Signalintensitäten zu erhalten. Für die Aggregatbildung der Resorc- und Pyrogallo[4]arene macht es keinen großen Unterschied, ob mit Salzzugabe in Chloroform oder Aceton gemessen wird, nur die Signalintensitäten sind in dem polaren Aceton wesentlich größer. Allgemein sind für ESI-MS-Messungen polare Lösungsmittelgemische wesentlich besser als unpolare Lösungsmittel geeignet. Sehr gut lassen sich auch für die unpolaren Calixarene Gemische aus Chloroform und Methanol einsetzen.

Da es nun bei allen unsubstituierten Resorc- und Pyrogallo[4]arenen, sowohl im Anionen- als auch im Kationenmodus, zur Bildung von Dimeren und größeren Aggregaten kommt, stellt sich natürlich die Frage, welche Aussagen mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie bezüglich ihrer supramolekularen Eigenschaften gemacht werden können. Die prinzipielle Fähigkeit dieser Verbindungen zur Bildung von Aggregaten beruht hauptsächlich auf der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, und für diese Wechselwirkungen sollte es nicht maßgeblich sein, wie lang die unpolaren Alkylreste der Resorc- und Pyrogallo[4]arene sind. Diese Alkylketten sind aber entscheidend für die Löslichkeitseigenschaften. Starke Wasserstoffbrückenbindungen können aber nur in

unpolaren Lösungsmitteln zwischen den Calixarenen ausgebildet werden, weil polare Lösungsmittelmoleküle durch ihre direkte Wasserstoffbrückenbindungen zu den aromatischen Hydroxylgruppen eine Aggregatbildung unterbinden. Hypothetisch gesehen, würden auch die Resorc- und Pyrogallo[4]arene mit den kurzen Alkylketten, die beispielsweise nicht in Chloroform löslich sind, Aggregate bilden, wenn sie in Chloroform löslich wären. Dieser hypothetische Zustand ist aber gut vergleichbar mit der Endphase des ESI-Prozesses. Normalerweise sind die Lösungsmittelgemische, wie z. B. Chloroform/Methanol, zu polar, als daß die unsubstituierten Calixarene unter diesen Bedingungen Aggregate in Lösung bilden könnten. Sobald allerdings die meisten Lösungsmittelmoleküle verdampft sind, können ungehindert Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Calixarenen entstehen. Aus diesem Bild des ESI-Prozesses folgt die viel diskutierte Frage, ob auch Dimere oder größere Aggregate im ESI-Spektrum auftauchen können, obwohl es keine starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen gibt oder geben sollte. Um diese Frage für die Substanzklasse der *rccc*-Resorc- und Pyrogallo[4]arene zu klären, wurden Derivate mit peracetylierten oder permethylierten Hydroxylgruppen synthetisiert und untersucht. Durch diese Derivatisierung soll die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen verhindert werden. Denkbar ist noch eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Calixarenen, die über einen gemeinsam komplexierten Gast erfolgt, wie z.B. ein Alkaliion.



**Abbildung 70:** *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren **48**.

Sowohl das peracetylierte *rccc*-Tetra(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **47** als auch das permethylierte *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren (**48**)<sup>[104]</sup> bilden keine Dimere oder größere Aggregate in dem ESI-Massenspektrometer. Die Synthese und anderen Eigenschaften des Resorc[4]arens **48** wird in einem späteren Kapitel diskutiert. Mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie kann also für die Resorc- und Pyrogallo[4]arene festgestellt werden, ob es zwischen den Calixarenen starke attraktive Wechselwirkungen gibt,

die auch in Lösung zur Bildung von Aggregaten führen könnten. Das Vorliegen von vielen verschiedenen Aggregaten, die größer als Dimere sind, paßt zu den Ergebnissen der VPO-Messungen. Obwohl die ESI-Massenspektrometrie die derzeit beste Methode ist, um empfindliche Verbindungen unfragmentiert und geladen in die Gasphase zu bekommen, ist

es wahrscheinlich, daß dieses Verfahren dennoch nicht sanft genug ist, um beispielsweise ein Hexamer aus Resorc- oder Pyrogallo[4]arenen, zumindest ohne teilweise Fragmentierung, detektieren zu können. Bei VPO-Messungen und NMR-Untersuchungen tritt dieses Problem natürlich nicht auf. Außerdem gibt es einen Unterschied zwischen den Aggregaten, die im ESI-Massenspektrometer beobachtet werden, und den Aggregaten, die mehrheitlich vorliegen, wenn beispielsweise ein Pyrogallo[4]aren in Chloroform gelöst wird. Alle Aggregate, die im Massenspektrometer gemessen werden, müssen eine oder mehrere Ladungen tragen. In einer normalen Lösung wird das nicht der Fall sein. Gäste und besonders komplexierte Kationen können die Größe der Aggregate entscheidend beeinflussen. Das *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **35** hat in Chloroform eine mittlere Molmasse, die pentameren Aggregaten entspricht. In Gegenwart eines Zuckerderivates, bildet das Resorc[4]aren **35** in Chloroform nur noch Dimere mit dem Zucker als gemeinsamen Gast in der Mitte, was durch VPO-Messungen und NMR-Untersuchungen gezeigt werden könnte.<sup>[105]</sup> Auch in Gegenwart von Triethylammoniumbromid bildet das Resorc[4]aren **35** in wassergesättigtem Chloroform Dimere.<sup>[106]</sup> NMR-Untersuchungen zeigen, daß das Kation in der Mitte des Dimers, also in den Kavitäten der beiden Calixarene, lokalisiert ist. Diese Beispiele zeigen wie die Größe der Aggregate durch einen zusätzlichen Gast beeinflusst werden kann. Obwohl bei den normalen ESI-MS-Messungen über einen großen *m/z*-Bereich Intensitätsvergleiche problematisch sind, fällt auf, daß häufig die Dimere mit einem Alkaliion die stärkste Intensität haben, obwohl sie bei Messungen ohne Salzzugabe nur im Spurenbereich in der Lösung vorliegen dürften. Aber ohne komplexiertes Alkaliion sind die Aggregate ungeladen und nicht detektierbar. Auch die Deprotonierung könnte andere Aggregatgrößen bevorzugen, obwohl in diesem Fall die Unterschiede zu den ungeladenen Aggregaten wahrscheinlich am kleinsten sind. Die Aggregatbildung der unsubstituierten Resorc- und Pyrogallo[4]arene in unpolaren Lösungsmitteln ist aber auch für das praktische Arbeiten mit diesen Verbindungen von großer Bedeutung. So sollte bei den NMR-Messungen, die der Strukturaufklärung eines neuen Calixarens, das durch Selbstorganisation Aggregate bilden könnte, darauf geachtet werden, daß polare Lösungsmittel eingesetzt werden, die eine Selbstorganisation verhindern. Ein gutes Beispiel ist dafür das schon in Abbildung 53a vorgestellte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]arens **35** in Benzol. Wenn man dieses Spektrum ohne Kenntnis der Aggregatbildung sieht, würde man nicht glauben, daß sich eine saubere Verbindung im NMR-Röhrchen befindet. Chromatografische Trennungen werden stark erschwert oder unmöglich, wenn

Lösungsmittelgemische eingesetzt werden, in denen die Calixarene Aggregate bilden, weil die Fraktionen sehr breit werden. So kann beispielsweise die Chromatografie auf Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat-Gemischen unmöglich sein, weil Selbstorganisation in diesem Medium möglich ist, mit Chloroform/Methanol-Gemischen (keine Aggregatbildung) jedoch erfolgreich sein, obwohl die Verbindung in beiden Lösungsmittelgemischen einen vergleichbaren  $R_f$ -Wert hat. Für unpolare (lange Alkylketten), aber unsubstituierte Resorc[4]arene ist häufig die Chromatografie über RP-Material die einzige Möglichkeit, weil in den benötigten Lösungsmittelgemischen aus Acetonitril oder Tetrahydrofuran und Wasser, die Selbstorganisation unterbunden wird. Die unsubstituierten Pyrogallo[4]arene lassen sich allgemein nicht gut chromatografieren, weil sie bei der Normalphasenchromatografie fast immer breite Fraktionen bilden und in den gängigen Lösungsmittelgemischen, die für eine Chromatografie über RP-Material benötigt werden, schwerlöslich sind. Dafür kristallisieren sie sehr gut. Für anspruchsvolle Auftrennungen von Gemischen verschiedener Resorc- bzw. Pyrogallo[4]arene sollten vorher alle Hydroxygruppen blockiert werden, z.B. durch Peracetylierung.



## 4.1.10 ESI-MS-Untersuchungen zur Komplexierung von Kationen und die Bildung von Calixaren-Calixaren Homo- und Heterodimeren

### 4.1.10.1 Komplexe der Monomere mit Kationen

In den bisher vorgestellten ESI-MS-Spektren wurde schon deutlich, daß die Calixarene gute Komplexbildner für Natriumionen sind, weil bei fast allen Messungen ihre Natriumionenaddukte die Signale mit den größten Intensitäten liefern. Auch wenn keine Salze zugegeben werden, sind die Resorc- und Pyrogallo[4]arene in der Lage die Spuren an Alkalimetallionen, die aus den Lösungsmitteln und den Calixarene selbst stammen, so effizient zu komplexieren, daß gute Signalintensitäten erhalten werden, solange die eingesetzten Lösungsmittelgemische nicht zu unpolar sind. Durch ESI-MS-Messungen verschiedener Resorc- und Pyrogallo[4]arene und einige ihrer Derivate in Gegenwart eines Alkaliionen-Cocktails soll bestimmt werden, welche Alkaliionen die einzelnen Calixarene am besten komplexieren. Für diese Untersuchungen wurden etwa 0.1 mg eines Resorc- bzw. Pyrogallo[4]arens (ca. 40-80  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ) in 1.5 ml Chloroform gelöst. Zu 200  $\mu\text{l}$  dieser Lösung wurden 100  $\mu\text{l}$  eines Alkaliionen-Cocktails (jeweils 100  $\mu\text{mol l}^{-1}$  LiCl, NaCl, KCl, RbCl und CsCl in Methanol) gegeben. Die Messungen erfolgten im Kationenmodus und die Parameter der Ionenfalle wurden für diesen schmalen benötigten Meßbereich so optimiert, daß die Intensitäten der Signale verglichen werden konnten. Für die Bestimmung der relativen Intensitäten wurden immer die monoisotopischen Peaks der Isotopenverteilungen eingesetzt. Außer bei den Lithiumionen ist das immer der Peak mit dem kleinsten  $m/z$ -Wert einer Isotopenverteilung bei diesen Messungen. Für die Lithiumkomplexe ist der zweite Peak das monoisotopische Signal, weil Lithium zu 7.5% aus  $^6\text{Li}$  und zu 92.5% aus  $^7\text{Li}$  besteht. Aber auch Kalium und Rubidium bestehen aus verschiedenen Isotopen. Deshalb müssen die gemessenen Intensitäten der monoisotopischen Peaks isotonenkorrigiert werden, um die richtigen Verhältnisse der Alkaliionenkomplexe zu erhalten. Die dafür benötigten Korrekturfaktoren wurden durch den Vergleich der berechneten Isotopenverteilungen für die einzelnen Komplexe ermittelt. Der Komplex mit der größten isotonenkorrigierten Intensität wurde auf 100% gesetzt und die Intensitäten aller anderen Komplexe innerhalb einer Messung dazu in Relation berechnet.

Für diese ESI-MS-Untersuchungen wurden exemplarisch die folgenden Calixarene eingesetzt:

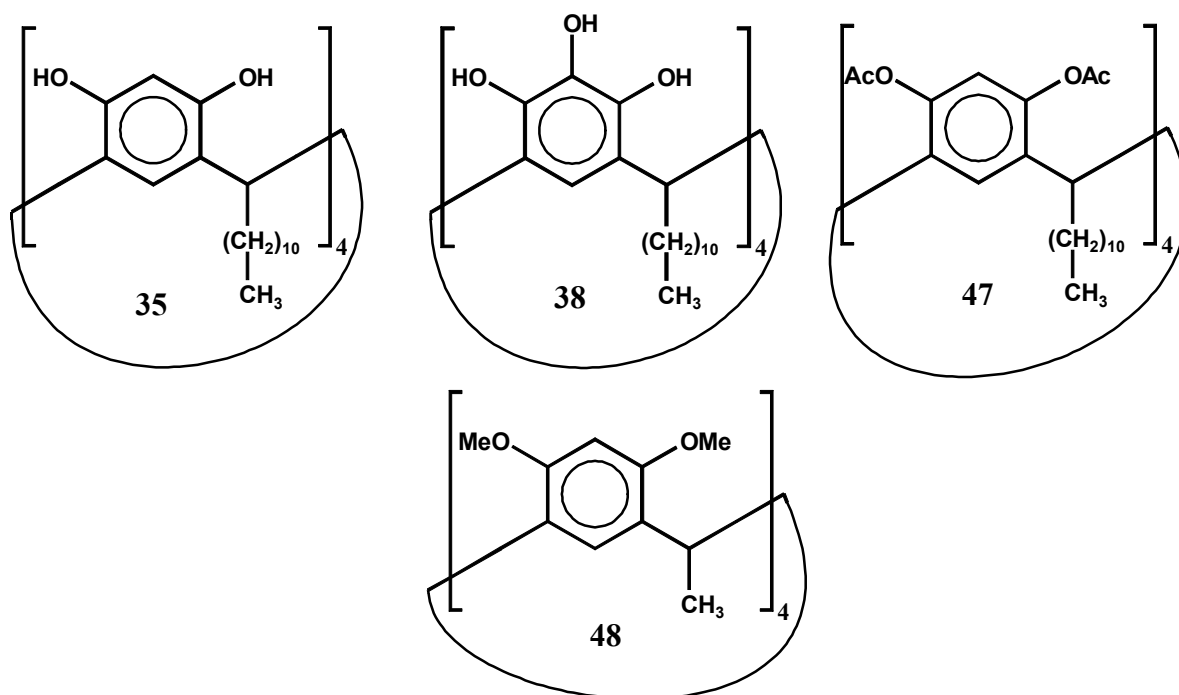


Abbildung 71: Alle Calixarene liegen in der *rccc*-Form vor.

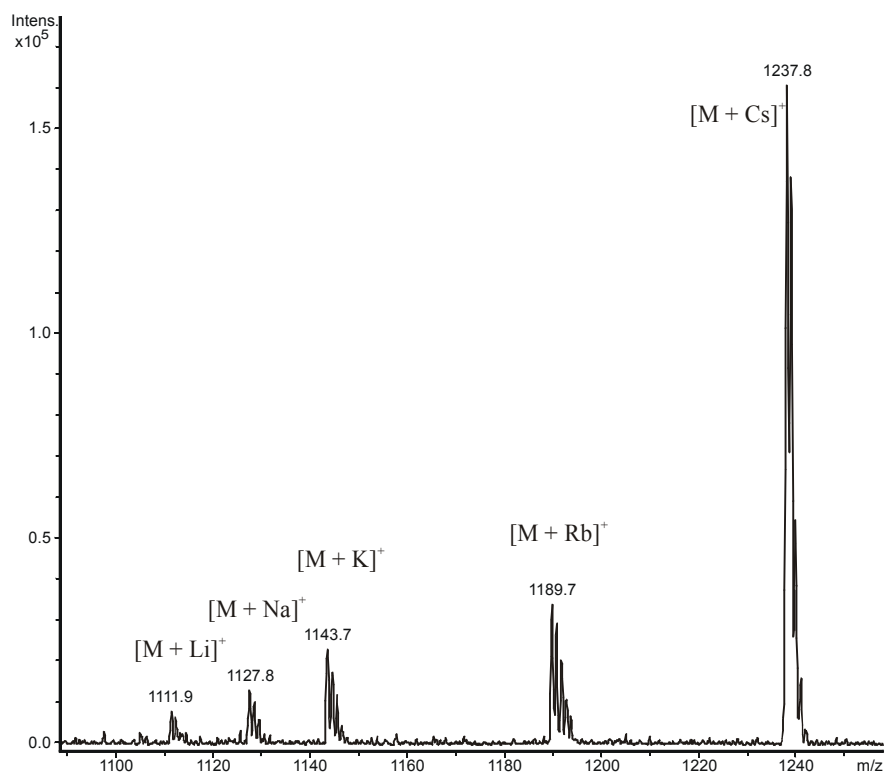


Abbildung 72: ESI-MS-Spektrum für das Resorc[4]aren **35** in Gegenwart des Alkaliionen-Cocktails.

In Abbildung 72 ist exemplarisch das ESI-MS-Spektrum für das unsubstituierte Resorc[4]aren **35** dargestellt, das in Gegenwart des Alkaliionen-Cocktails gemessen wurde. Auffällig ist die stark bevorzugte Komplexbildung der Monomere mit Cäsiumionen. Bei den anderen Kationen zeigt sich eine verbesserte Komplexierung mit zunehmendem Ionenradius vom Lithium zum Rubidium. In Tabelle 4 sind die isotopenkorrigierten, relativen Intensitäten der Alkaliionenkomplexe mit den Monomeren der anderen Calixarene zusammenfassend aufgeführt.

	Li <sup>+</sup> -Addukt in % (korr.)	Na <sup>+</sup> -Addukt in % (korr.)	K <sup>+</sup> -Addukt in % (korr.)	Rb <sup>+</sup> -Addukt in % (korr.)	Cs <sup>+</sup> -Addukt in % (korr.)
Resorcaren <b>35</b>	< 5	< 10	13	35	<b>100</b>
Pyrogallo[4]- aren <b>38</b>	< 5	< 5	8	26	<b>100</b>
Peracetyliertes Resorcaren <b>47</b>	23	88	<b>100</b>	86	67
Permethylir- tes Resorcaren <b>48</b>	8	10	29	44	<b>100</b>

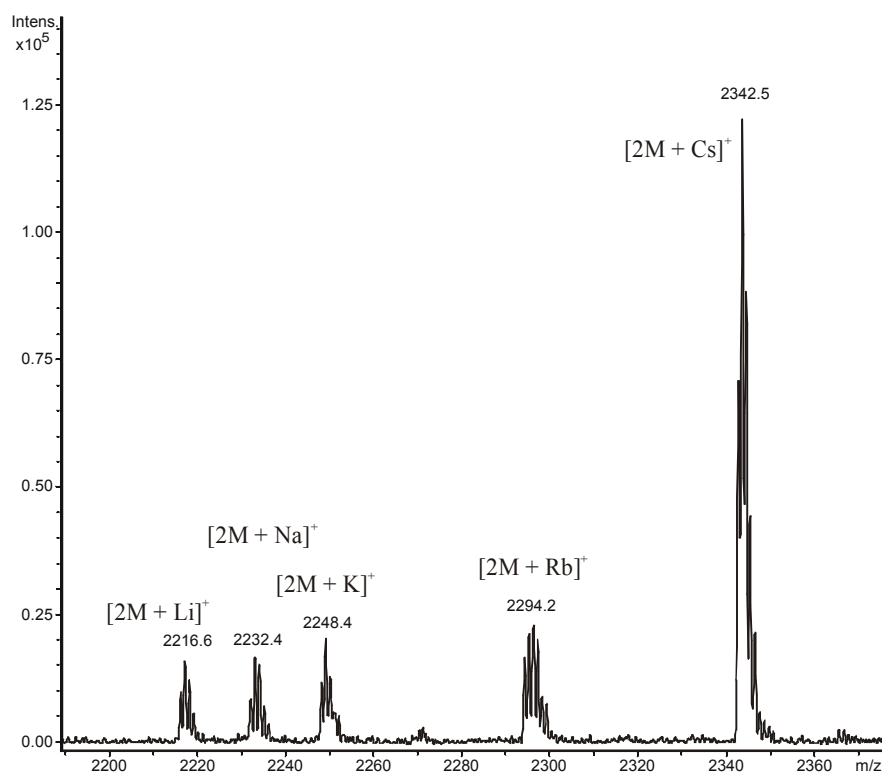
**Tabelle 4:** Zusammenstellung der isotopenkorrigierten, relativen Intensitäten der Alkaliionenkomplexe der Monomere ausgewählter Calixarene.

Für die Monomere des Pyrogallo[4]arens **38** ist die Selektivität für Cäsiumionen noch stärker ausgeprägt. Auch das permethylierte Resorc[4]aren **48** wird bevorzugt von Cäsiumionen komplexiert, wobei die Anteile der anderen Ionen etwas größer sind. Aber auch bei diesen beiden Verbindungen **38** und **48** ist eine verbesserte Komplexbildung mit größer werdenden Kationen zu beobachten. Anders ist der Fall bei dem peracetylierten Resorc[4]aren **47** gelagert. Diese Verbindung zeigt keine besondere Selektivität für eine Alkaliionensorte. Am besten werden Kalium-, Natrium- und Rubidiumionen komplexiert. Kaliumionen scheinen den optimalen Ionenradius für dieses peracetylierte Resorc[4]aren zu haben. Diese Ergebnisse sind gute Hinweise dafür, daß die Alkaliionen bei dem peracetylierten Resorc[4]aren **47** auf eine andere Art gebunden sind, als bei den vorher diskutierten drei Calixarenen **35**, **38** und **48**. Die Unterschiede sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die Acetylgruppen direkt als Liganden für die Kationen wirken. Bei den

anderen drei Calixarenen deutet die Präferenz für die großen und weichen (nach HSAB) Cäsiumionen darauf hin, daß sich die Cäsiumionen in den Kavitäten der Calixarene **35**, **38** und **48** befinden, weil diese Selektivität relativ unabhängig von den sauerstoffbeinhaltenden funktionellen Gruppen ist (Resorcin-, Pyrogalloleinheiten und Methoxygruppen).

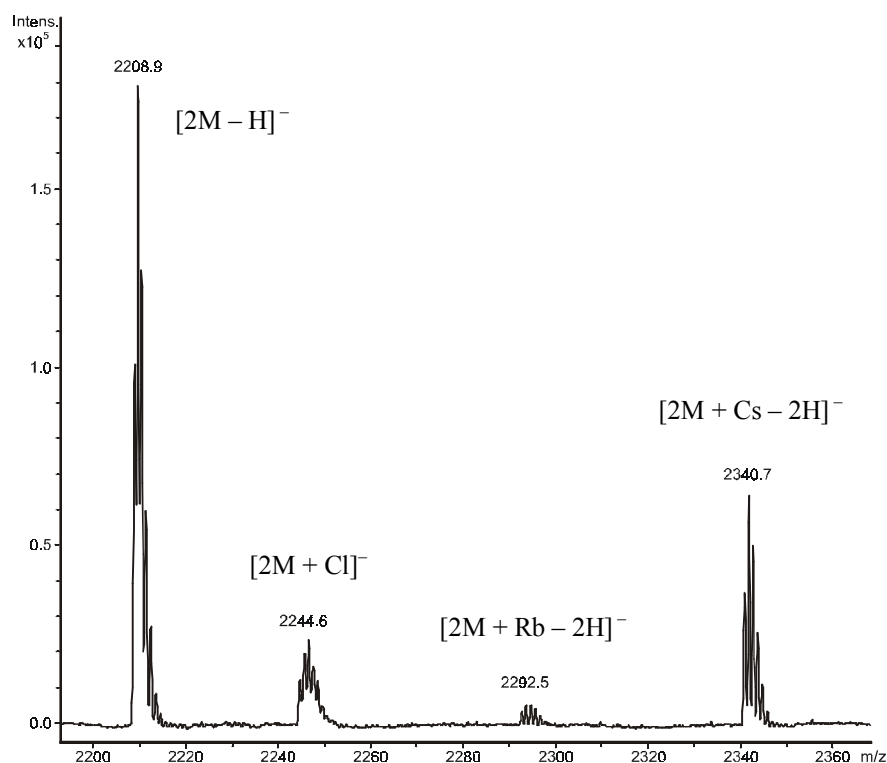
#### 4.1.10.2 Komplexe der Homodimere mit Kationen

Von den im vorangehenden Kapitel diskutierten Verbindungen können nur das unsubstituierte Resorc[4]aren **35** und das Pyrogallo[4]aren **38** Dimere im ESI-MS-System bilden. Die Dimere des Resorc[4]arens **35** zeigen, genauso wie seine Monomere, eine starke Präferenz für Cäsiumionen. Auch in diesem Fall ist eine verbesserte Komplexierung mit zunehmender Größe der Kationen zu beobachten.



**Abbildung 73:** Ausschnitt der ESI-MS-Messung des unsubstituierten Resorc[4]arens **35** in Gegenwart des Alkaliionen-Cocktails im Massenbereich der Dimere im Kationenmodus. Die angegebenen Massen gehören zu den monoisotopischen Peaks.

Etwas überraschend ist die Messung im Anionenmodus.

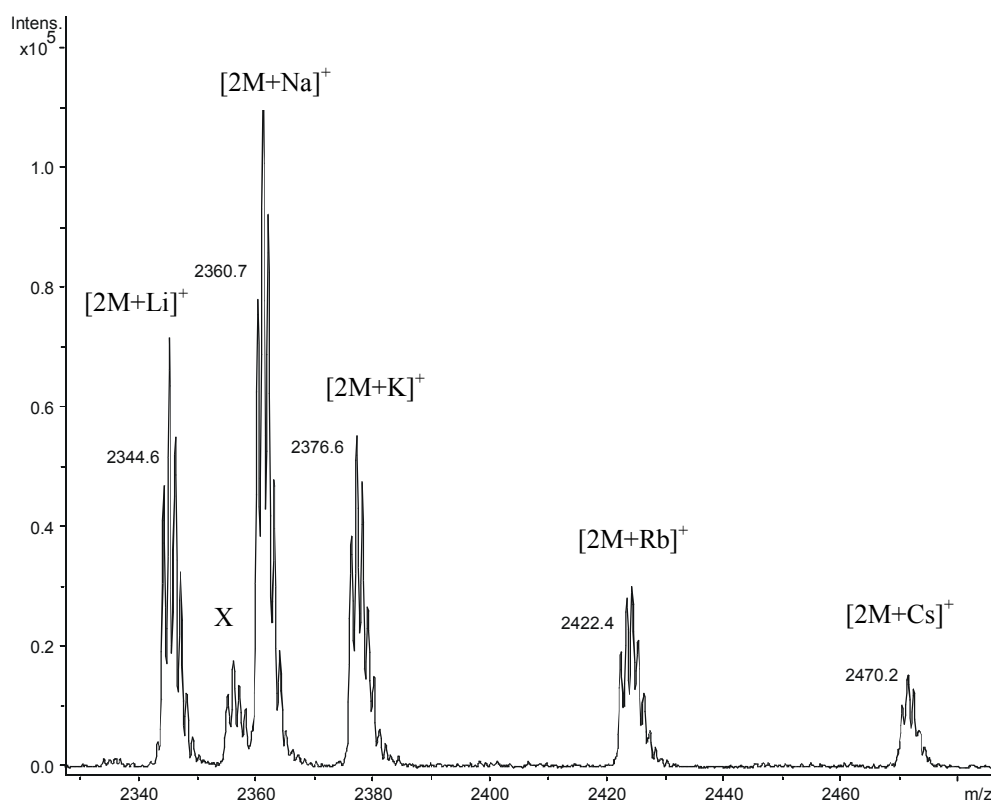


**Abbildung 74:** Ausschnitt der ESI-MS-Messung des unsubstituierten Resorc[4]arens **35** in Gegenwart des Alkaliionen-Cocktails im Massenbereich der Dimere im Anionenmodus. Die ausgezeichneten Massen gehören zu den monoisotopischen Peaks.

Neben dem stärksten Signal für die einfach deprotonierten Dimere des Resorc[4]arens **35** tritt als zweitstärkstes Signal ein Isotopenmuster auf, das zu einem zweifach deprotonierten Dimer gehört, das mit einem Cäsiumion komplexiert ist. Außerdem ist noch das entsprechende Aggregat mit Rubidiumionen in geringer Intensität zu finden. Ein potentiell vorhandenes zweifach deprotoniertes Dimer mit Kaliumionen wird leider durch das Isotopenmuster verdeckt, das zu den Dimeren gehört, die mit einem Chloridion komplexiert sind. Ein kleiner Anteil dieser Aggregate mit Kaliumionen könnte also vorliegen. Für die entsprechenden zweifach deprotonierten Dimere, die mit Lithium- oder Natriumionen komplexiert sind, lassen sich keine Signale finden. Diese Messungen deuten an, daß die großen Kationen Rubidium und besonders Cäsium durch die Komplexbildung die Acidität der Dimere wesentlich erhöhen im Vergleich zu den kleineren Kationen. Die Aciditätserhöhung weist auf starke Wechselwirkungen mit den  $\pi$ -Elektronensystemen der Resorcineinheiten hin, wodurch die aromatischen Einheiten elektronenärmer und somit die

phenolischen Hydroxylgruppen acider werden würden. Diese Interpretation impliziert natürlich, daß die großen und weichen Cäsiumionen auch bei der Komplexierung der Resorc[4]arendimere zentral im Hohlraum lokalisiert sein müssen, um optimal mit dem weichen  $\pi$ -Elektronensystem wechselwirken zu können.

Die Dimere des Pyrogallo[4]arens **38** zeigen überraschenderweise keine Selektivität für Cäsiumionen im Kationenmodus. Den größten Anteil haben die Dimere, die mit einem Natriumion komplexiert sind.



**Abbildung 75:** Ausschnitt der ESI-MS-Messung des unsubstituierten Pyrogallo[4]arens **38** in Gegenwart des Alkaliionen-Cocktails im Massenbereich der Dimere im Kationenmodus. Die ausgezeichneten Massen gehören zu den monoisotopischen Peaks. Das kleine Isotopenmuster unterhalb der mit X bezeichneten Stelle im Spektrum gehört zu Homodimeren, die mit einem Ammoniumion komplexiert sind. Die Ammoniumionen waren nicht Bestandteil des Ionen-Cocktails und stammen wahrscheinlich aus Verunreinigungen des ESI-MS-Systems.

	Dimer + Li <sup>+</sup> in % (korr.)	Dimer + Na <sup>+</sup> in % (korr.)	Dimer + K <sup>+</sup> in % (korr.)	Dimer + Rb <sup>+</sup> in % (korr.)	Dimer + Cs <sup>+</sup> in % (korr.)
Resorcaren <b>35</b>	16	22	36	45	<b>100</b>
Pyrogallo[4]- aren <b>38</b>	57	<b>100</b>	53	34	14

**Tabelle 5:** Zusammenstellung der isotopenkorrigierten, relativen Intensitäten der Alkaliionenkomplexe der Homodimere, die im Kationenmodus erhalten wurden.

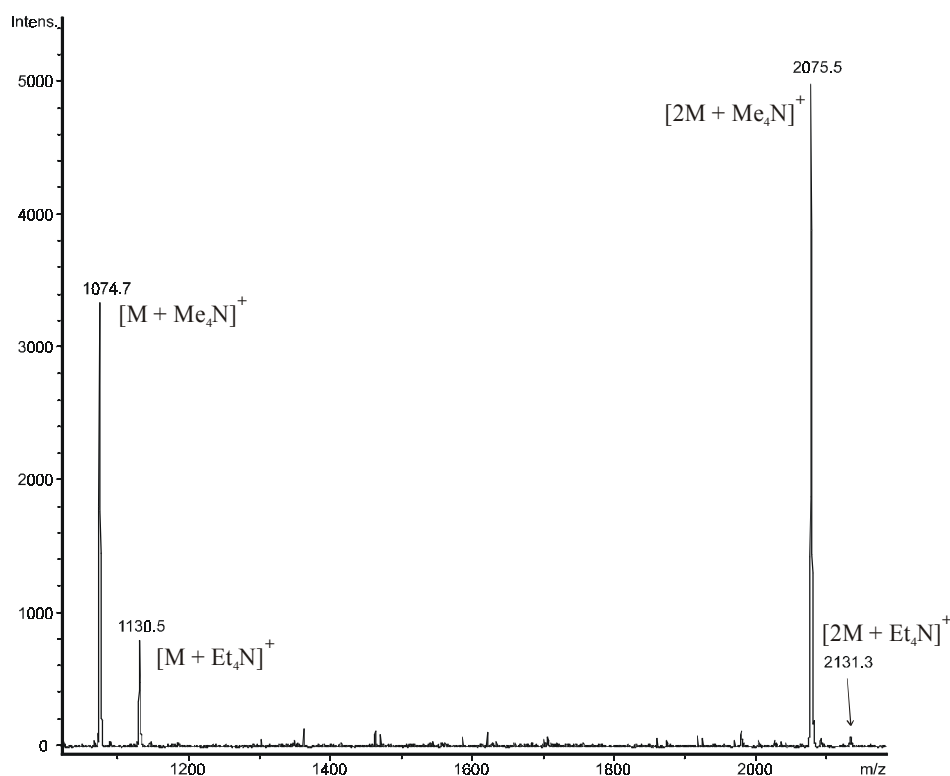
Die prozentualen Anteile nehmen systematisch ab, wenn die Ionen kleiner oder größer werden. Aufgrund der Größe der Cäsiumionen ist es wahrscheinlich, daß sich auch in diesen weniger präferierten Komplexen diese Ionen zentral in dem Hohlraum des Dimers befinden. Die kleineren Natriumionen dürften eher direkt durch die Hydroxylgruppen komplexiert werden. Für die Dimere des Pyrogallo[4]arens wird wahrscheinlich eine Struktur bevorzugt, in der das Natriumion von den Hydroxylgruppen beider Pyrogallo[4]arene chelatisiert ist. Messungen der Pyrogallo[4]arendimere in Gegenwart des Alkaliionen-Cocktails im Anionenmodus zeigt nur Signale für die einfach deprotonierten Dimere. Doppelt deprotonierte Spezies, die zusätzlich mit Alkaliionen komplexiert sind, konnten nicht detektiert werden.

#### 4.1.10.3 Komplexe der Pyrogallo[4]arene mit Tetraalkylammoniumionen

Die Mehrzahl der in den letzten beiden Kapiteln vorgestellten ESI-MS-Komplexmessungen ergaben eine Selektivität für Cäsiumionen. Die prozentualen Anteile der anderen Komplexe nahmen systematisch ab, je kleiner die Kationen wurden. Für die großen Cäsiumionen wurde postuliert, daß sie sich sowohl bei den Monomeren als auch bei Dimeren in der bzw. den beiden Kavitäten befinden. Wenn jetzt noch größere Ionen eingesetzt werden, sollte irgendwann der Punkt erreicht sein, daß sie zu groß werden, um in die Kavität oder in den inneren Hohlraum der Dimere zu passen. Das Tetramethylammoniumion, das etwas größer als ein Cäsiumion ist, und die noch größeren Tetra-*n*-ethyl- und Tetra-(*n*-butyl)-ammoniumionen bieten sich für diese Aufgabe an. Exemplarisch

wird für diese ESI-MS-Untersuchungen das *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-octyl)-pyrogallo[4]aren **37** eingesetzt.

Das ESI-MS-Spektrum einer Messung in Gegenwart eines Ionencocktails, der aus gleichen Anteilen der drei Tetraalkylammoniumionen bestand, ist in Abbildung 76 dargestellt.

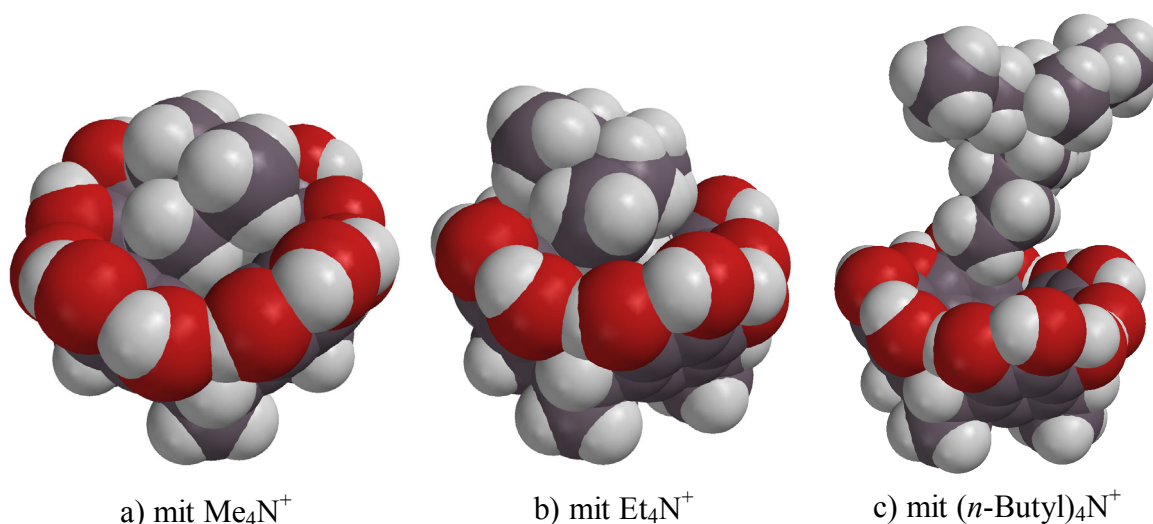


**Abbildung 76:** ESI-MS-Spektrum des Pyrogallo[4]arens **37** in Gegenwart des Tetraalkylammoniumionen-Cocktails (Kationenmodus).

Die Monomere und Dimere bilden am besten Komplexe mit den relativ kleinen Tetramethylammoniumionen. Die größeren Tetraethylammoniumionen komplexieren die Monomere und besonders die Dimere wesentlich schlechter. Bei Messungen, für die nur Tetra-(*n*-butyl)-ammoniumionen zugesetzt wurden, konnten keine Komplexe gemessen werden, die aus dem Pyrogallo[4]aren **37** und diesen Kationen bestehen. Vielmehr kam es zu einer Komplexierung mit Natriumionen, die nicht gezielt zugegeben wurden. MS-MS-Experimente mit den Dimeren, die jeweils mit einem Tetramethylammoniumion oder Tetraethylammoniumion komplexiert waren, ergaben, daß die Dimere mit den kleineren Tetramethylammoniumionen wesentlich stabiler sind, als die Dimere mit den größeren Tetraethylammoniumionen. Diese Ergebnisse passen gut zu der Annahme, daß sich diese



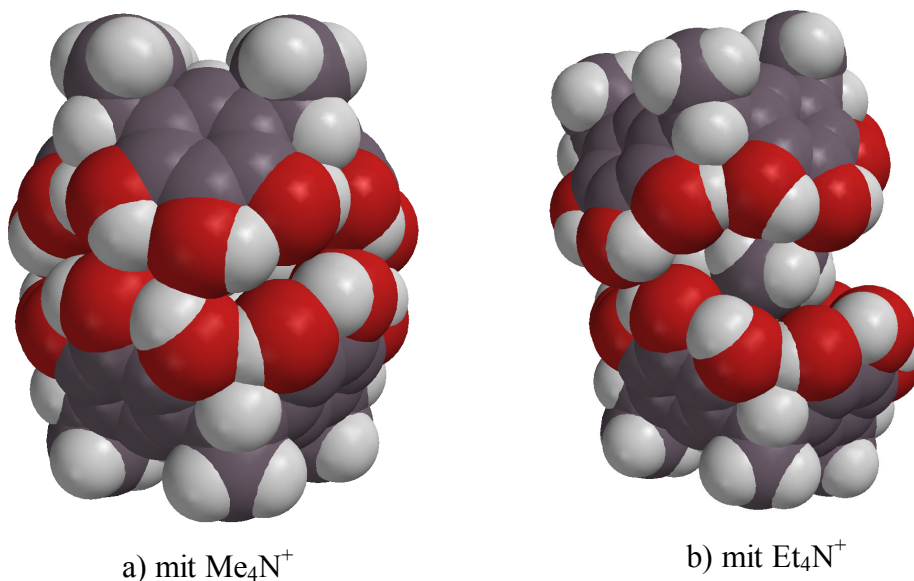
großen Kationen zentral im Hohlraum der Dimere befinden, die im wesentlichen durch direkte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Calixarenen zusammengehalten werden. Die Tetramethylammoniumionen passen, genauso wie die etwas kleineren Cäsiumionen, gut in diesen Hohlraum und stören dabei nicht die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen. Mit den größeren Tetraethylammoniumionen ist zwar auch noch eine Dimerenbildung möglich, aber diese Aggregate sind weniger stabil, weil in diesem Fall die Wasserstoffbrückenbindungen „gedehnt“ werden müssen, damit das Kation noch in den Hohlraum paßt. Die Tetra-(*n*-butyl)-ammoniumionen sind so groß, daß sie nicht mehr in die Kavität eines Pyrogallo[4]arens oder in den Hohlraum ihrer Dimere eingelagert werden können. Diese postulierten Strukturen werden auch durch Kraftfeldrechnungen (*MMFF94*; *Merck Molecular Force Field 94*) unterstützt.



**Abbildung 77:** Kalottenmodelle der Pyrogallo[4]arene mit den drei Tetraalkylammoniumionen. Strukturen wurden durch Geometrieoptimierungen mit dem Kraftfeld *MMFF94* erhalten. Die Alkylketten der Calixarene wurden auf Methylgruppen verkürzt.

In Abbildung 77 wird deutlich, daß die kleineren Tetramethylammoniumionen am besten in die Kavität passen. Die Tetra-(*n*-butyl)-ammoniumionen haben so große Alkylreste, daß der positiv geladene Stickstoff nicht in die Nähe der elektronenreichen Kavität kommen kann und somit eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen dem Calixaren und dem Kation unmöglich wird. Daher konnten in den ESI-MS-Spektren auch keine Addukte mit diesen großen Kationen detektiert werden. Mit den kleineren Tetraethylammoniumionen ist das noch möglich. Kraftfeldrechnungen für die Dimere visualisieren eindrucksvoll,

warum die Aggregate mit den kleineren Tetramethylammoniumionen wesentlich stabiler sind als die mit den Tetraethylammoniumionen.



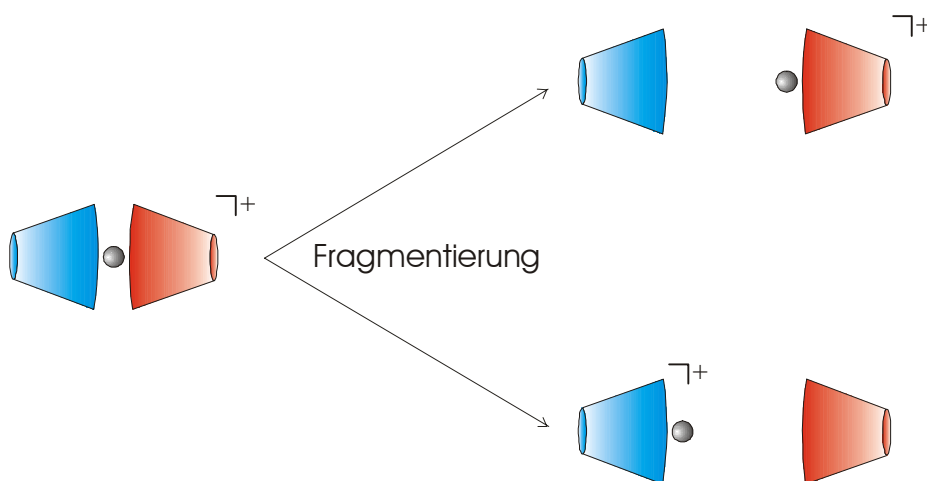
**Abbildung 78:** Kalottenmodelle der Pyrogallo[4]arene-Dimere mit dem Tetramethylammoniumion a) und dem Tetraethylammoniumion b). Strukturen wurden durch Geometrieoptimierungen mit dem Kraftfeld MMFF94 erhalten. Die Alkylketten des Calixarens wurden auf Methylgruppen verkürzt.

Im ersten Fall paßt das Kation so gut in den Hohlraum, daß es zu einer optimalen Ausbildung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen über alle vier Pyrogalloleinheiten jedes Calixarens kommt. Das größere Tetraethylammoniumion ermöglicht nur noch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jeweils zwei Pyrogalloleinheiten, wodurch das Aggregat wesentlich labiler wird.

#### 4.1.10.4 Bildung von Calixaren-Calixaren Heterodimeren und Untersuchungen zur relativen Komplexstabilität mit Alkaliionen mit Hilfe von ESI-MS/MS-Experimenten<sup>[107]</sup>

In den drei vorangehenden Kapiteln wurde gezeigt, wie durch ESI-MS-Messungen der Calixarene in Gegenwart eines Ionencocktails bestimmt werden kann, ob und welche Kationen bei der Komplexbildung ihrer Mono- und Dimere in der Gasphase bevorzugt werden. Von besonderem Interesse ist die Frage, welche Calixarene am besten ein bestimmtes Kation komplexieren können. Dafür werden Informationen über die Komplexstabilitäten benötigt. Die direkte Bestimmung der Komplexbildungskonstante und der dazugehörigen thermodynamischen Werte für einen Komplex in der Gasphase mit MS-Methoden, ist im einfachsten Fall nur möglich, wenn die Gleichgewichtskonzentrationen aller beteiligten Spezies gemessen werden können, oder bekannt sind.<sup>[75]</sup> Außerdem muß technisch gesehen das Gasphasensystem solange stabilisiert werden können, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat. Zusätzlich wird der Dampfdruck der Verbindungen benötigt, weil nur die Konzentrationen der geladenen Spezies mittels MS bestimmt werden können.<sup>[75]</sup> Diese Art der Bestimmung der Komplexbildungskonstanten ist mit dem Esquire 3000 (ESI-MS-Gerät) mit seiner Ionenfalle für einen Komplex zwischen einem Calixaren und einem Alkalimetallion nicht möglich. Zum einen können die Konzentrationen der geladenen Spezies nicht parallel nebeneinander bestimmt werden, weil die Massendifferenz für eine quantitative Auswertung zu groß ist, und andererseits ist der Dampfdruck der Calixarene nicht bekannt. Aber die relativen Bindungsaffinitäten in der Gasphase können durch MS/MS-Fragmentierungsexperimente bestimmt werden, die als *kinetische Methode*<sup>[108,75]</sup> bezeichnet und im folgenden am konkreten Beispiel erklärt wird.

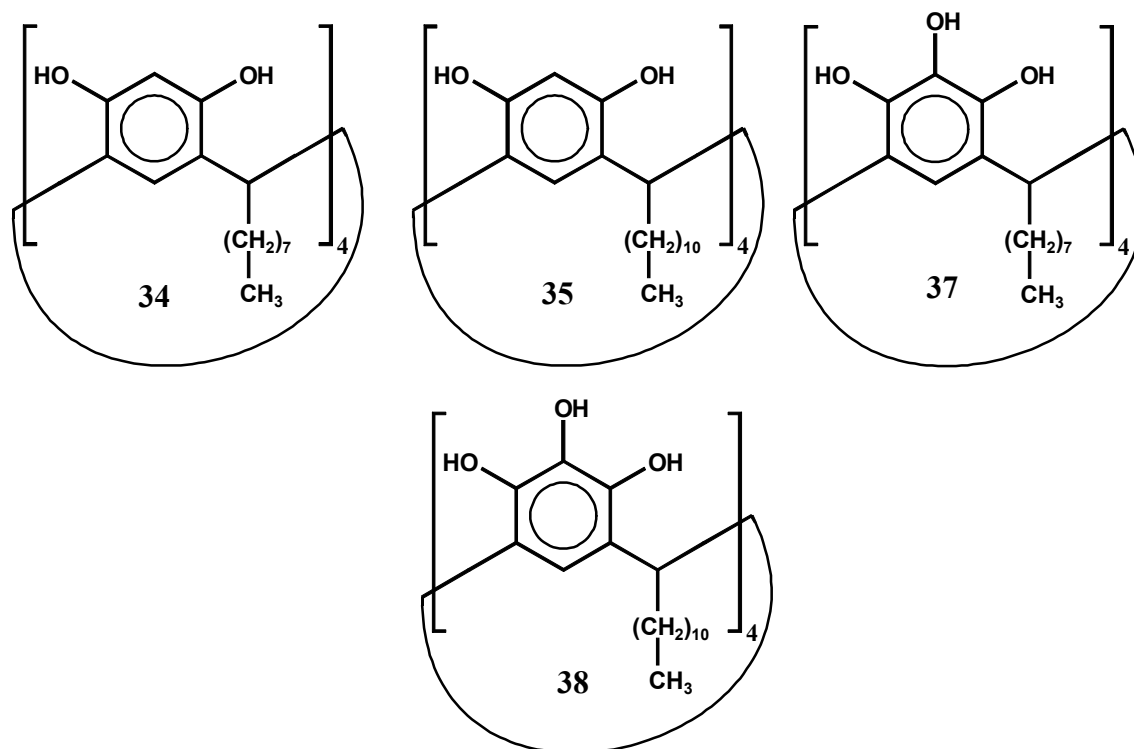
In den vorangehenden Kapiteln wurde deutlich, daß die unsubstituierten Resorc- und Pyrogallo[4]arene in der Gasphase sehr gut Homodimere mit gemeinsam geteiltem Kation bilden. Wenn jetzt eine Mischung aus einem solchen Resorc[4]aren und einem Pyrogallo[4]aren mit dem Alkaliionen-Cocktail zusammen im ESI-MS-Spektrometer analysiert wird, finden sich neben den Komplexen der Homodimeren auch alle Alkaliionenkomplexe der Heterodimere (Resorc[4]aren + Pyrogallo[4]aren + Kation). Mit Hilfe der Ionenfalle können jeweils die einzelnen Heterodimerkomplexe isoliert und anschließend fragmentiert werden.



**Abbildung 79:** MS/MS-Fragmentierung der Calixaren-Calixaren-Heterodimere mit eingeschlossenem Kation.

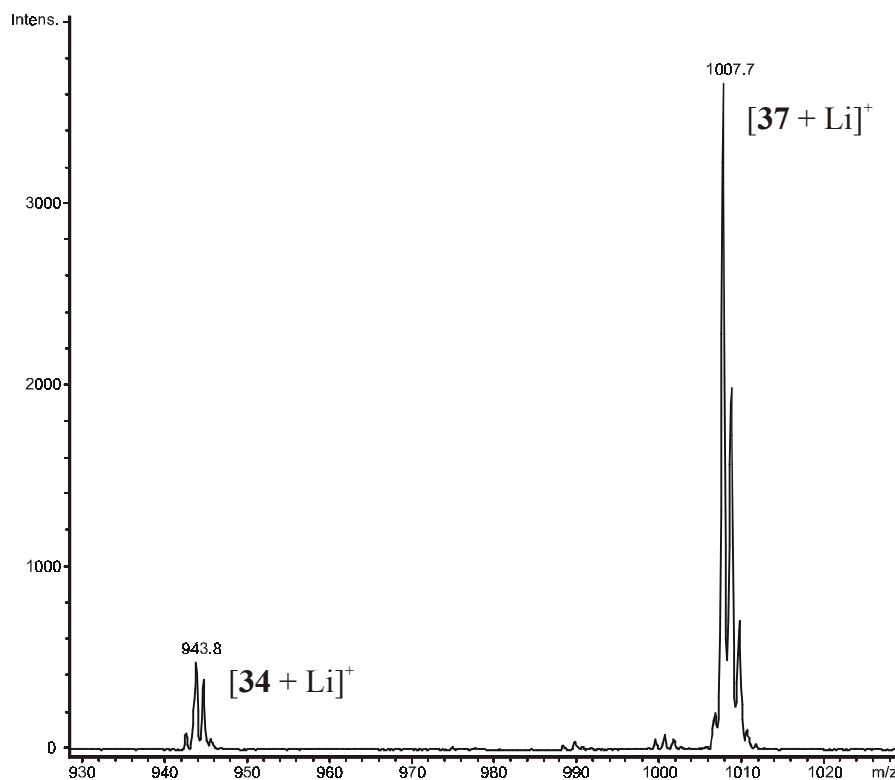
Dieser Prozeß ist in Abbildung 79 schematisch dargestellt. Bei der Fragmentierung werden die Wasserstoffbrückenbindungen des Heterodimers gespalten, und beide verschiedenen Calixarene konkurrieren um das Kation. Anschließend können die Intensitätsverhältnisse der entstandenen Komplexe bestimmt werden. Dieses Konkurrenzverfahren bildet prinzipiell die Grundlage für die *kinetische Methode*, die von COOKS *et al.* eingeführt wurde, um beispielsweise Protonenaffinitäten zu bestimmen.<sup>[108]</sup> Dafür müssen von einem Partner des zu fragmentierenden Heterodimers die thermodynamischen Daten als Referenz bekannt sein. Im Falle der Calixarene liegen keine Referenzdaten für die Alkaliionenkomplexe vor. Die gemessenen relativen Verhältnisse der Komplexkonzentrationen sind aber auf jeden Fall repräsentativ für die Komplexstabilitäten. Somit können auch ohne Referenzwerte die relativen Komplexstabilitäten der Calixarenmonomere mit Kationen in einer Art „Rangfolge“ bestimmt werden. Die Fähigkeit zur Bildung von Heterodimeren mit eingeschlossenem Kation durch Selbstorganisation ist natürlich die zwingende Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens. Außerdem muß die Struktur des Heterodimers mit dem Kation so sein, daß bei dem Fragmentieren das Kation die Möglichkeit hat, sich zwischen den beiden Calixarenen zu entscheiden. Das dürfte bei den bisher diskutierten Dimeren der Fall sein.

Für die Untersuchungen der Alkaliionenkomplexe mit Hilfe der MS/MS-Fragmentierungsexperimente wurden die folgenden Calixarene eingesetzt, um die Anwendbarkeit dieser Methode zu testen:



**Abbildung 80:** Eingesetzte Resorc- und Pyrogallo[4]arene (alle in der *rccc*-Form).

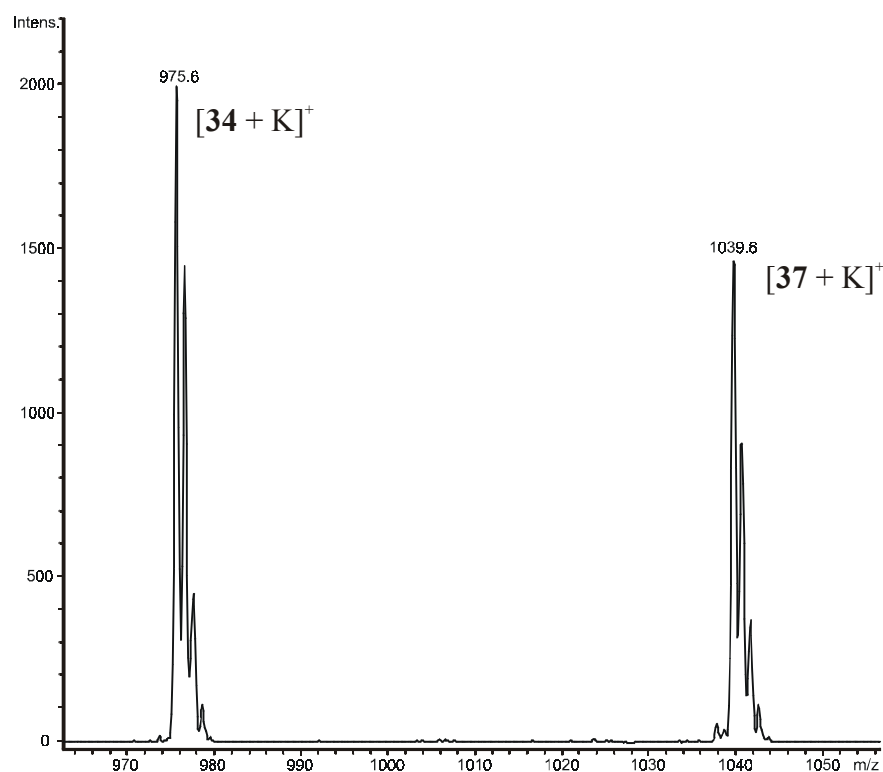
Für die praktische Durchführung wurde nicht der Ionencocktail sondern jeweils nur die Lösung eines Alkalimetallchlorids eingesetzt, weil es sonst zu Überlagerungen von Signalen kommt, die die Isolierung der Heterodimer-Metallkomplexe in der Ionenfalle erschweren oder unmöglich machen. Nach der MS/MS-Fragmentierung können die Komplexe zwischen den monomeren Calixarenen und den eingesetzten Kationen detektiert werden.



**Abbildung 81:** ESI-MS/MS-Fragmentierungsspektrum des Heterodimers bestehend aus dem Resorc[4]aren **34** und dem entsprechenden Pyrogallo[4]aren **37**.

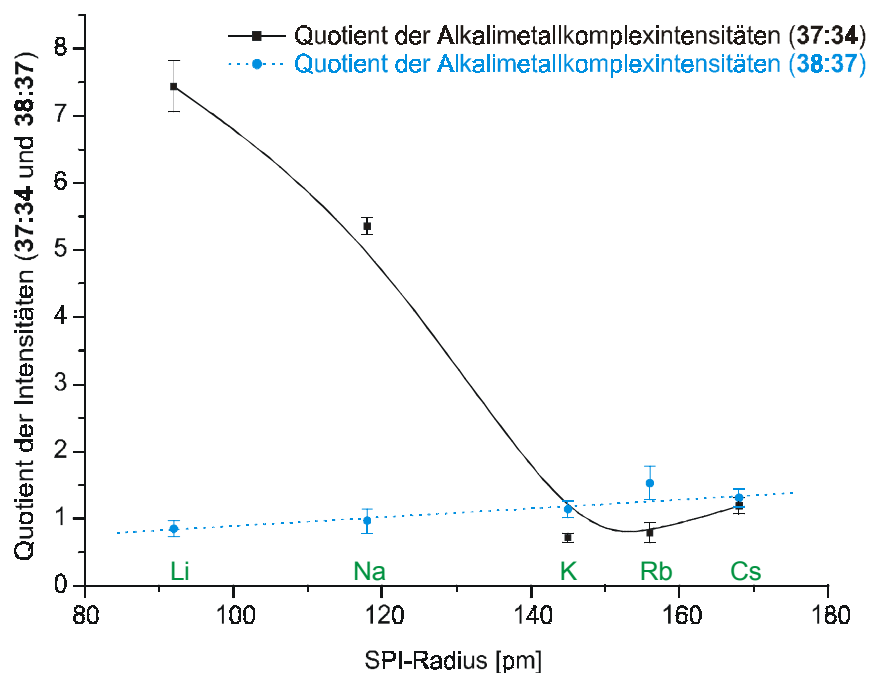
In Abbildung 81 ist das ESI-MS/MS-Spektrum dargestellt, das sich ergibt, wenn Heterodimerkomplexe des Lithiumions fragmentiert werden, die aus dem Resorc[4]aren **34** und dem Pyrogallo[4]aren **37** bestehen. Es zeigt sich eine wesentlich größere Intensität für die Komplexe der monomeren Pyrogallo[4]arene **37** mit den Lithiumionen im Vergleich zu den Resorc[4]arenkomplexen. Durch Isotopenkorrektur, die durch den Vergleich mit den berechneten Isotopenverteilungen der Komplexe erfolgte, ergeben sich die Produktverhältnisse der beiden Komplexe, die repräsentativ für die relativen Komplexstabilitäten sind. In diesem Fall liegt das Verhältnis oder der Quotient  $[\text{Pyrogallo[4]aren} + \text{Li}]^+ / [\text{Resorc[4]aren} + \text{Li}]^+$  bei etwa 7.4. Dieser Wert bedeutet, daß der Komplex zwischen dem Pyrogallo[4]aren **37** und dem Lithiumion in der Gasphase wesentlich stabiler ist als der entsprechende mit dem Resorc[4]aren **34**.

Ein anderes Ergebnis bringt die Fragmentierung der entsprechenden Kaliumkomplexe der gleichen Heterodimere.



**Abbildung 82:** ESI-MS/MS-Fragmentierungsspektrum des Heterodimers bestehend aus dem Resorc[4]aren **34** und dem entsprechenden Pyrogallo[4]aren **37**.

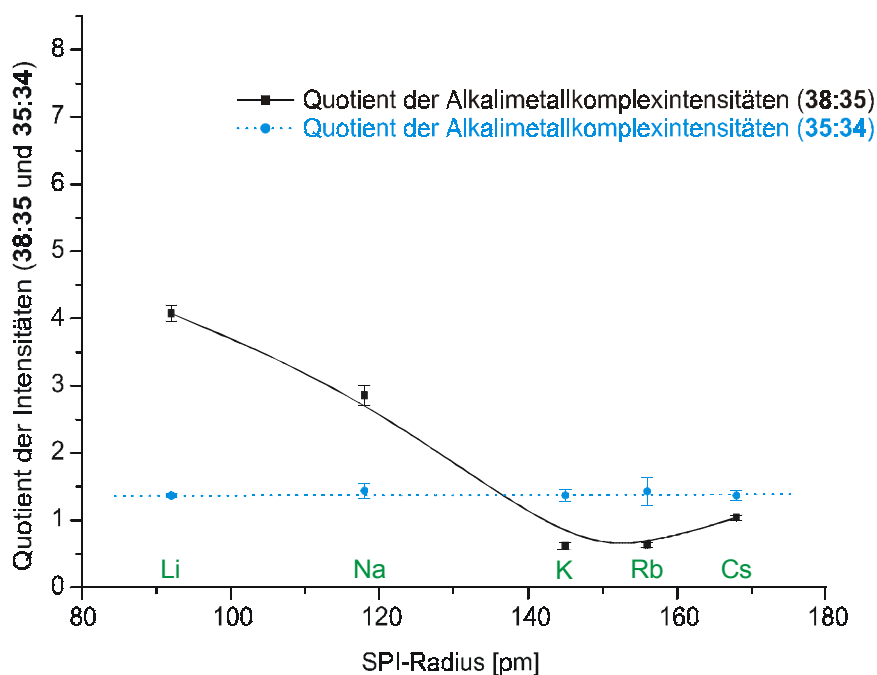
In diesem Fall werden bei der Fragmentierung die Kaliumkomplexe der monomeren Calixarene etwa in einem Verhältnis von 1:1 gebildet, was zeigt, daß beide Komplexe etwa die gleiche Stabilität haben. Diese Messungen wurden für viele Kombinationen der vier verschiedenen Calixarene mit den fünf unterschiedlichen Alkaliionen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 83 und 84 in Diagrammen zusammenfassend dargestellt.



**Abbildung 83:** Ergebnisse der MS/MS-Fragmentierungsexperimente der Heterodimere.

In diesem Diagramm zeigen die schwarzen Meßpunkte, daß das Tetra-(*n*-octyl)-pyrogallo[4]aren **37** wesentlich stabilere Komplexe mit den kleinen Lithium- und Natriumionen bildet als das Tetra-(*n*-octyl)-resorc[4]aren **34**. Die größeren Kationen werden von beiden Calixarenen etwa gleich gut gebunden, die sich nur im Kopfbereich durch die vier zusätzlichen Hydroxylgruppen unterscheiden. Die blauen Meßwerte stellen die Experimente mit den Heterodimeren dar, die aus den beiden Pyrogallo[4]arenen **38** und **37** bestehen. In diesem Fall werden gleiche Anteile der Komplexe erwartet und auch gefunden, weil die unterschiedlich langen Alkylketten keinen entscheidenden Einfluß auf die Komplexstabilitäten haben dürften. Trotzdem ist es natürlich ein wichtiges Kontrollexperiment, das die Aussagekraft der Methode untermauert. Die angegebenen Fehlerbalken basieren auf der statistischen Auswertung der jeweils mehrfach wiederholten Einzelmessungen. Der an der X-Achse für die Kationen verwendete *SPI-Radius* (*Spherical Potential Ion radius*)<sup>[109]</sup> bezieht sich auf ein sphärisches Ionenpotential und wird hier benutzt, weil die Art der Koordination, die die Ionenradien stark beeinflusst, für die Kationen in diesen Komplexen unbekannt ist.

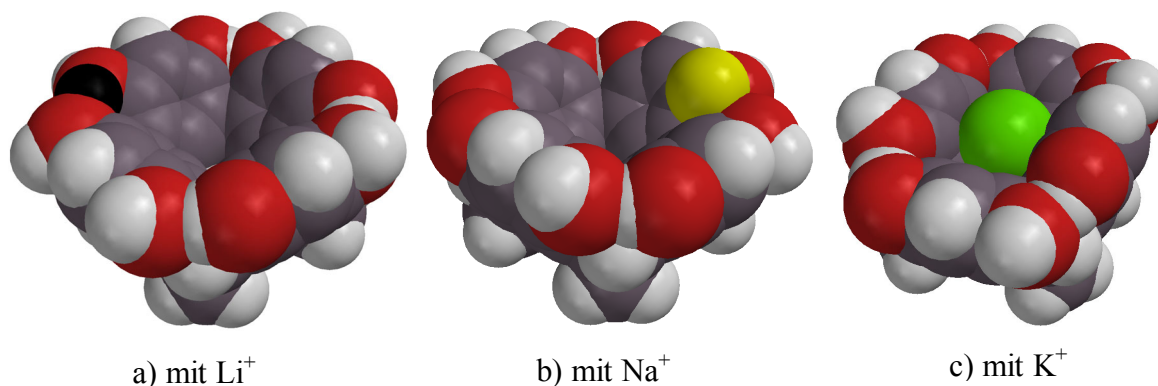




**Abbildung 84:** Ergebnisse der MS/MS-Fragmentierungsexperimente der Heterodimere.

Vergleichbare Ergebnisse bringen die Fragmentierungsexperimente für die Heterodimere, die aus dem Tetra-(*n*-undecyl)-pyrogallo[4]aren **38** und dem Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **35** aufgebaut sind. Auch in diesem Fall wird für die Li<sup>+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Komplexe des Pyrogallo[4]arens **38** eine deutlich größere Komplexstabilität gefunden, die allerdings nicht so stark ausgeprägt ist wie im vorher diskutierten Beispiel. Für die großen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumionen ergibt sich wieder eine vergleichbare Komplexstabilität. Die Fragmentierungsexperimente der Heterodimere, die aus den beiden Resorc[4]arenen **35** und **34** bestehen, zeigen, daß wie erwartet jeweils beide Komplexe ähnliche Stabilitäten haben. In Anbetracht dieser Meßergebnisse stellt sich die Frage, wieso die monomeren Pyrogallo[4]arene mit den kleinen Lithium- und Natriumionen wesentlich stabilere Komplexe bilden als die Resorc[4]arene, während die Komplexe mit den größeren Kalium-, Rubidium- und Cäsiumionen für beide Calixarene eine fast gleiche Stabilität aufweisen. Der entscheidende strukturelle Unterschied kann nur durch die zusätzlichen vier Hydroxylgruppen bedingt sein. Das Auftreten der Stabilitätsunterschiede für die kleinen und harten Kationen läßt vermuten, daß diese Kationen durch die harten Sauerstoffatome koordiniert sind. Die fast identischen Komplexstabilitäten für die großen und weichen Kationen können dadurch bedingt sein, daß diese Kationen nicht an den Sauerstoffatomen lokalisiert sind, sondern sich in den Kavitäten befinden. Dort können sie durch starke Wechselwirkungen mit den weichen  $\pi$ -Elektronen stabilisiert werden.<sup>[110]</sup>

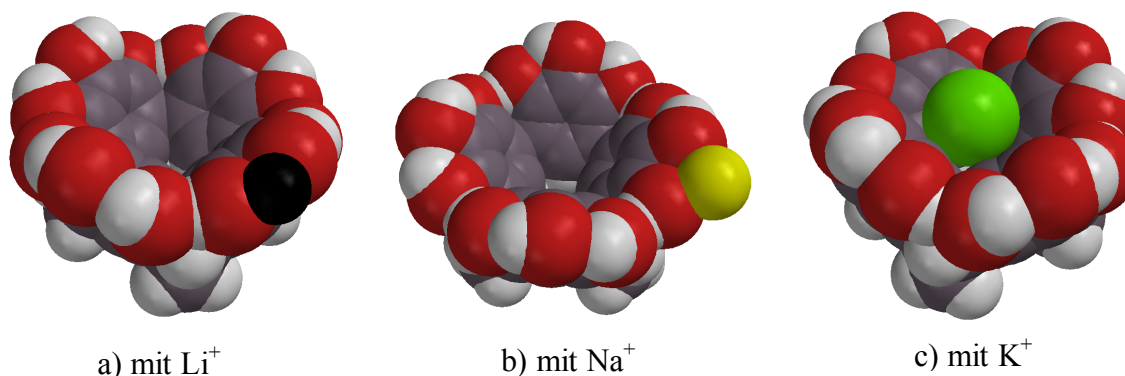
Um diese postulierten unterschiedlichen Bindungsmechanismen zu untermauern, wurden Rechnungen zur Struktur dieser Komplexe mit dem Kraftfeld MMFF94<sup>[111]</sup> durchgeführt.



**Abbildung 85:** Kalottenmodelle der Alkaliionenkomplexe der Resorc[4]arene. Strukturen wurden durch Geometrieoptimierungen mit MMFF94 erhalten (Alkylketten des Calixarens wurden auf Methylgruppen reduziert).

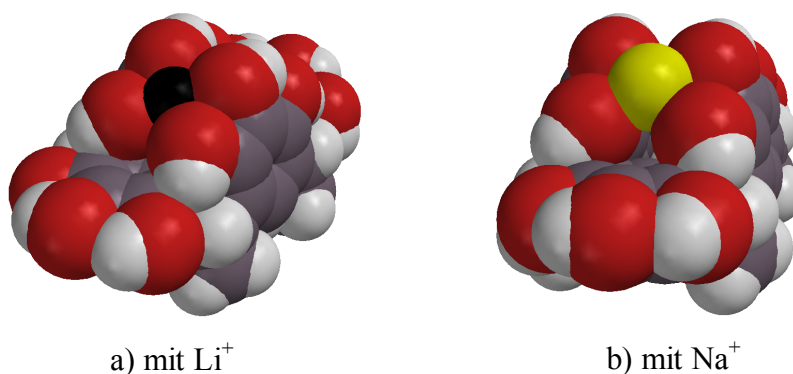
In Abbildung 85 wird deutlich, daß die kleinen Lithium- und Natriumionen zwischen den beiden Hydroxylgruppen benachbarter Resorcineinheiten lokalisiert sind. Das Kaliumion wird hingegen am besten stabilisiert, wenn es sich zentral in der Kavität des Resorc[4]arens befindet. Die Komplexe der noch größeren Rubidium- und Cäsiumionen können mit dem Kraftfeld MMFF94 nicht sinnvoll berechnet werden, weil diese beiden Kationen nicht für nichtkovalente Wechselwirkungen parametrisiert sind.<sup>[111]</sup> Um die Aussagekraft der Kraftfeldrechnungen mit MMFF94 zu überprüfen, wurden die Strukturen der beiden Resorc[4]arenkomplexe der Lithium- und Kaliumionen exemplarisch mit der *ab initio*-Methode *RHF-3-21G\** bestimmt. Die Strukturen, die mit dieser zeitintensiven Methode erhalten wurden, waren fast vollständig identisch mit den Strukturen, die sich aus den MMFF94-Rechnungen ergaben. In dem Kaliumkomplex befindet sich das Resorc[4]aren in einer leichten *boat*-Form, die nur einen starken Kontakt zu zwei gegenüberliegenden aromatischen Einheiten ermöglicht. Die größeren Rubidium- und vor allem Cäsiumionen dürften noch besser in die Kavität passen und somit stabilere Komplexe durch optimale Wechselwirkungen zu allen vier aromatischen Einheiten bilden. Diese Vermutung wird sowohl durch rein sterische Modellbetrachtungen als auch durch die hohe Selektivität der Resorc[4]arene für Cäsiumionen unterstützt.

Die MMFF94-Rechnungen für die Pyrogallo[4]arenkomplex bestätigen ebenfalls die postulierten Bindungsmechanismen.



**Abbildung 86:** Kalottenmodelle der Alkaliionenkomplexe der Pyrogallo[4]arene. Strukturen wurden durch Geometrieoptimierungen mit MMFF94 erhalten (Alkylreste des Calixarens wurden auf Methylgruppen reduziert).

Auch in den Komplexen der Pyrogallo[4]arene sind die kleinen Lithium- und Natriumionen von jeweils zwei Hydroxylgruppen koordiniert und die größeren Kaliumionen sind zentral in der Kavität lokalisiert. Aber im Gegensatz zu den Komplexen der Resorc[4]arene befinden sich hier wahrscheinlich die kleinen Kationen zwischen den beiden Hydroxylgruppen, die zu einer Pyrogalloleinheit gehören, und nicht zwischen den Hydroxylgruppen benachbarter aromatischer Einheiten. Die MMFF94-Rechnungen sind jedoch nicht ganz eindeutig. Es gibt noch zwei andere mögliche Strukturen, die fast die gleiche energetische Lage haben.



**Abbildung 87:** Alternative Strukturen der Pyrogallo[4]arene mit Lithium- bzw. Natriumionen (MMFF94, Alkylreste des Calixarens wurden auf Methylgruppen reduziert).

In dieser alternativen Form liegen die Pyrogallo[4]arene in einer *boat*-Konformation vor, die eine vierfache Koordination der kleinen Lithium- und Natriumionen ermöglicht. Diese alternativen Strukturen würden natürlich am besten klären, warum diese Pyrogallo[4]arenkomplexe wesentlich stabiler sind als die beiden entsprechenden Resorc[4]arenkomplexe, weil eine vierfache Koordination wesentlich stabiler ist als eine zweifache. In den Komplexen der monomeren Resorc- und Pyrogallo[4]arene dürften auch die größeren Rubidium- und Cäsiumionen, die mit MMFF94 nicht gerechnet werden können, zentral in den Kavitäten durch Wechselwirkungen mit den  $\pi$ -Elektronen am besten stabilisiert sein. Außerdem sind die Cäsiumionen nur etwas kleiner als die Tetramethylammoniumionen, die sterisch optimal in die Kavitäten passen. Die Kavitäten der Resorc- und Pyrogallo[4]arene haben im Bereich der aromatischen Einheiten bei gleicher Konformation identische Abmessungen, und daher kommt es zu ähnlichen Komplexstabilitäten für Kationen, die sich in der Kavität befinden. Die hohen Selektivitäten für die Cäsiumionen sind wahrscheinlich durch zwei Effekte bedingt. Zum einen passen sie optimal in die Kavitäten, was zu optimalen Wechselwirkungen mit allen vier aromatischen Einheiten führt, und zum anderen können sie als weichste Kationen dieser Gruppe am besten mit den weichen  $\pi$ -Elektronen attraktiv wechselwirken.

Die durch ESI-MS-Untersuchungen erhaltenen Informationen über die supramolekularen Eigenschaften der Calixarene in der Gasphase haben trotz aller Unterschiede eine große Relevanz für ihre Chemie in Lösung und im Festkörper. So können beispielsweise mit Hilfe des Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]arens **35** Cäsiumionen in Lösung mit höherer Selektivität aus einem Alkaliionen-Cocktail extrahiert werden.<sup>[112]</sup> Auch die Dimerenbildung der Resorc[4]arene mit eingelagerten Tri- bzw. Tetraalkylionen in Lösung und im Festkörper (vgl. Kapitel 4.1.9) verdeutlicht das.

## 4.2. Synthese und supramolekulare Eigenschaften der Tetra- und Octacarboxyresorc[4]arene

### 4.2.1 Das *rccc*-5,11,17,23-Tetracarboxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-O-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 39

Die Darstellung des *rccc*-Tetracarboxyresorc[4]-arens **35** erfolgt am besten in einer mehrstufigen Synthese, die von dem unsubstituierten Resorc[4]aren **35** ausgeht. Eine direkte Cyclisierung der 2,6-Dihydroxybenzoesäure ist bisher nur mit Ethanal möglich und führt außerdem zu einem Gemisch verschiedener Konfigurationsisomere, die sich nur schwer trennen lassen.<sup>[10]</sup> Außerdem ist es wünschenswert, eine Syntheseroute zu haben, die möglichst universell einsetzbar ist.

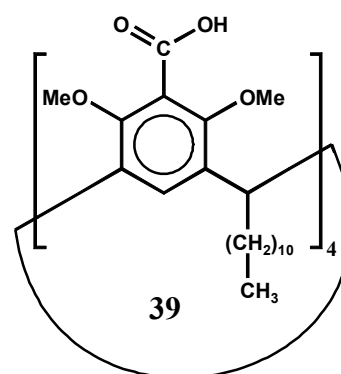


Abbildung 88: Tetracarbonsäure in der *rccc*-Form.

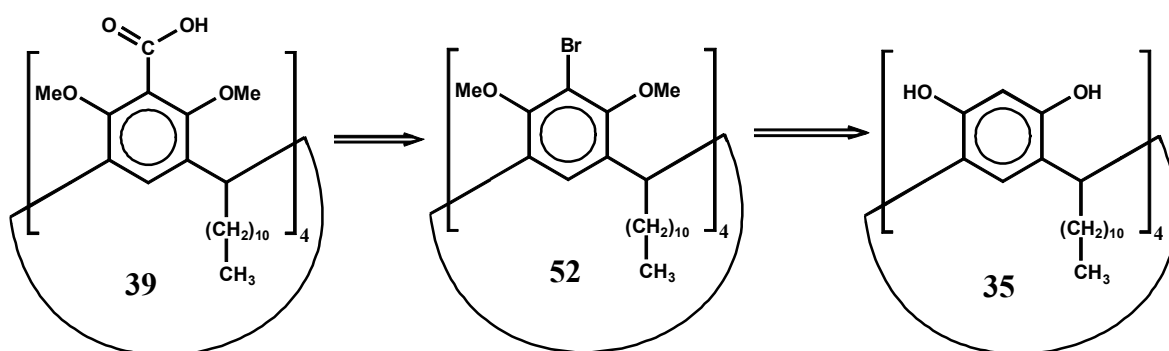
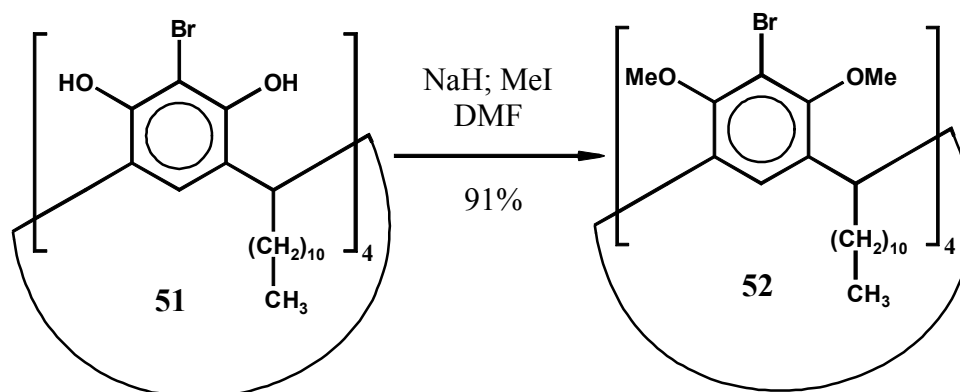


Abbildung 89: Retrosyntheseschema für die Tetracarbonsäure **39**.

Für die vierfache Bromierung des *rccc*-Resorc[4]arens **35** zum *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**51**) sind in der Literatur mehrere Möglichkeiten bekannt, und erfolgt am besten mit NBS nach einer Vorschrift, die von SHERNBURN *et al.* ausgearbeitet wurde.<sup>[113]</sup> Das *rccc*-Tetrabromresorc[4]aren **51** ist relativ schwerlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, läßt sich aber problemlos methylieren.

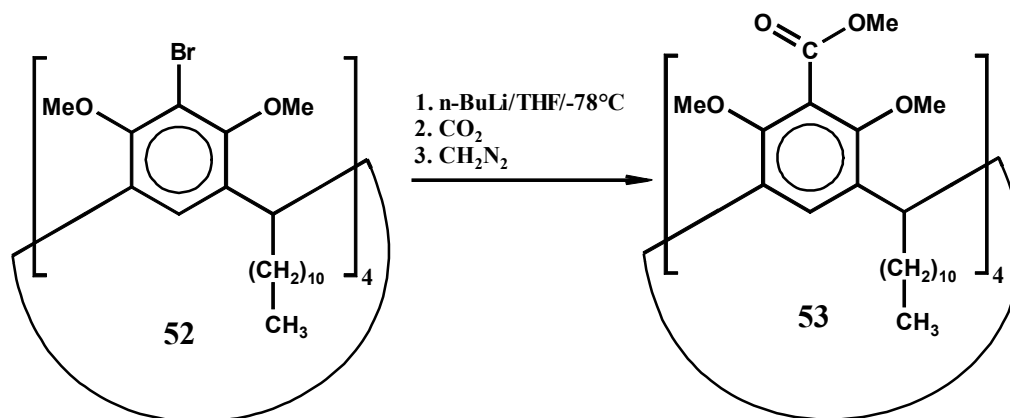


**Abbildung 90:** Permethylierung des *rccc*-Tetrabromresorc[4]arens **51**.

Nach den klassischen Vorschriften für Alkylierungen von Hydroxylgruppen mit Natriumhydrid als Base wird zuerst der Alkohol oder das Phenol mit Natriumhydrid vollständig deprotoniert und anschließend erfolgt die Umsetzung mit dem Alkylierungsmittel. Für die Methylierung der Resorc[4]arene mit langen Alkylresten ist diese Vorgehensweise nicht empfehlenswert, weil durch die Deprotonierung diese sowieso schon amphiphilen Verbindungen zu noch besseren Tensiden werden, was zu einer starken Schaumbildung in DMF führt. Die starke Schaumbildung ist bei großen Reaktionsansätzen nur schwer zu kontrollieren. Große Reaktionsansätze können problemlos durchgeführt werden, wenn eine Lösung aus dem Resorc[4]aren und dem Methyljod in DMF langsam zu der Natriumhydridsuspension getropft wird. Die vierfach bromierten Resorc[4]arene lassen sich besser als die unsubstituierten Resorc[4]arene alkylieren, weil zum einen durch die Bromierung die Acidität der phenolischen Hydroxylgruppen erhöht wird, und weil zum anderen keine C-alkylierten Verbindungen als Nebenprodukte gebildet werden.

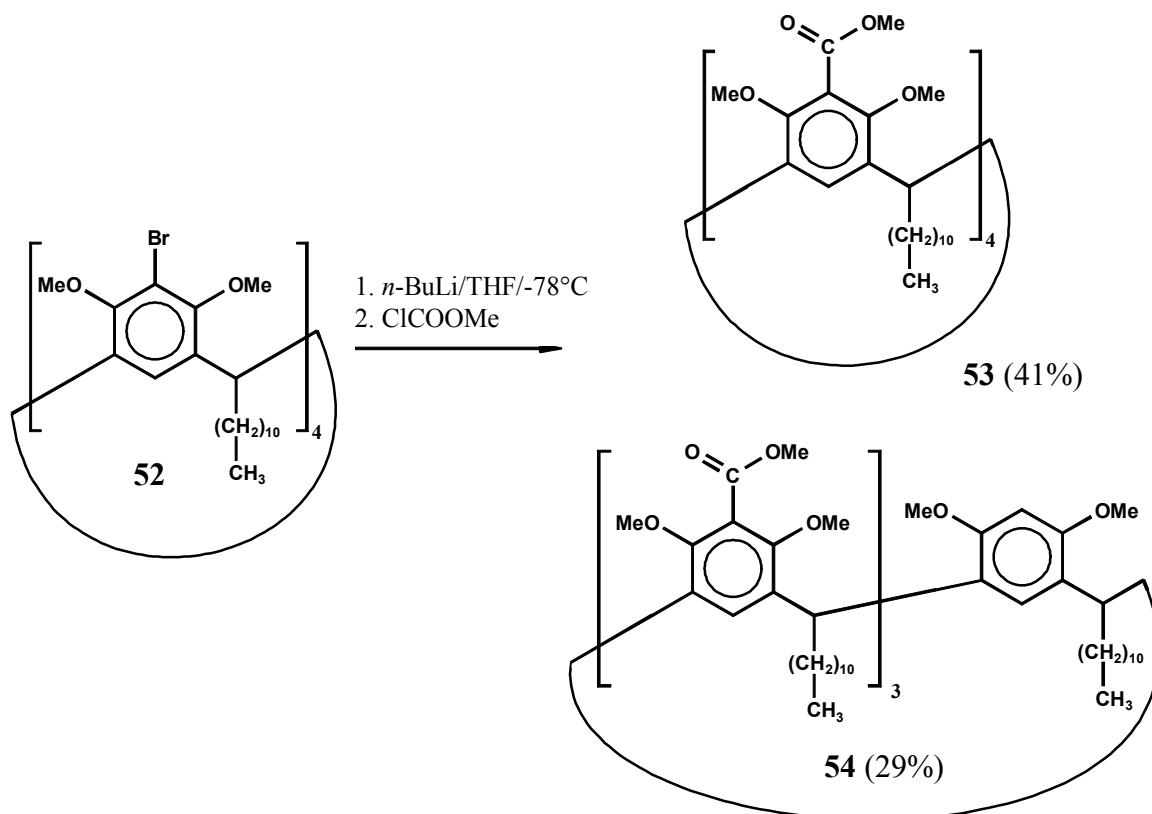
Die direkte Synthese der Tetracarbonsäure **39** sollte eigentlich durch Metallierung des *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]arens (**52**) mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Kohlendioxid möglich sein. Bei dieser Reaktion wird auch die Tetracarbonsäure **39** gebildet, nur ist sie verunreinigt mit den entsprechenden Tri-, Di- und Monocarbonsäuren. Aus diesem Produktgemisch konnte die saubere Verbindung nicht isoliert werden, weil die Tetracarbonsäure **39**, wahrscheinlich durch Selbstorganisationseffekte, extrem breite Fraktionen bei der Chromatografie bildet. Selbst auf RP-18-Material mit THF/Wasser-Gemischen als Eluent konnten nur sehr breite Signale detektiert werden. Also muß die Synthesestrategie so verändert werden, daß die letzte Reaktion, die zur Tetracarbonsäure

**39** führt, quantitativ verläuft. Dafür bietet sich die Synthese eines entsprechenden Tetraesters an, der keine chromatografischen Probleme durch Aggregatbildung verursacht und dessen Verseifung quantitativ möglich sein sollte. Das Reaktionsgemisch der verschiedenen Carbonsäuren wurde mit Diazomethan umgesetzt.



**Abbildung 91:** Erste Syntheseroute für das *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-*O*-methyl-5,11,17,23-tetrakis-[methoxycarbonyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**53**).

Aus dem Produktgemisch der verschiedenen Methylester konnte der Tetraester **53** in geringer Ausbeute per HPLC isoliert werden. Die Lithiierung verläuft wahrscheinlich quantitativ, weil in den Massenspektren der Produktgemische keine bromierten Verbindungen gefunden wurden. Für die Synthese des Tetramethylesters **53** ist es einfacher, das lithiierte Resorc[4]aren direkt mit Chloroameisensäuremethylester umzusetzen.

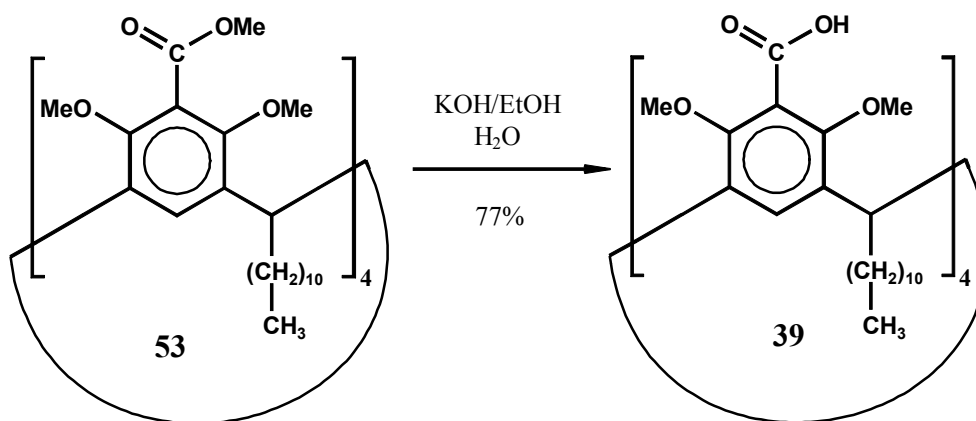


**Abbildung 92:** Synthese des Tetraesters **53**.

Auch im Rahmen dieser Synthese muß der Tetramethylester **53** per HPLC oder durch eine sorgfältige Chromatografie mit einer Schwerkraftsäule isoliert werden. Mit Hilfe einer präparativen Standard-HPLC-Säule (Si-60, 20 mm Innendurchmesser) können etwa 2 g des Tetramethylesters **53** aus dem Produktgemisch isoliert werden. Als Nebenprodukt fällt bei der Synthese das *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-*O*-methyl-5,17,23-tris-[methoxycarbonyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **54** in 29%iger Ausbeute an. Mit Hilfe von 2-D-NMR-Untersuchungen war eine fast vollständige Zuordnung aller wichtigen Protonen und Kohlenstoffatome dieser  $C_5$ -symmetrischen Verbindung möglich, die ein interessanter Synthesebaustein z.B. für die Darstellung von Hemicarceranden ist. Bei Versuchen mit Chlorameisensäureisopropylester traten die gleichen Trennprobleme zwischen dem entsprechenden Tri- und Tetraester auf. Außerdem sind bei sterisch anspruchsvollen Estern elektronenreicher Aromaten große Probleme bei der alkalischen Verseifung zu erwarten.

Die alkalische Verseifung des Tetramethylesters **53** wird am besten durch mehrtägiges Erhitzen in einer Mischung aus konz. Kalilauge und Ethanol durchgeführt. Die Reaktion ist problematisch, weil sich der Tetraester **53** fast nicht in diesem Reaktionsmedium löst.



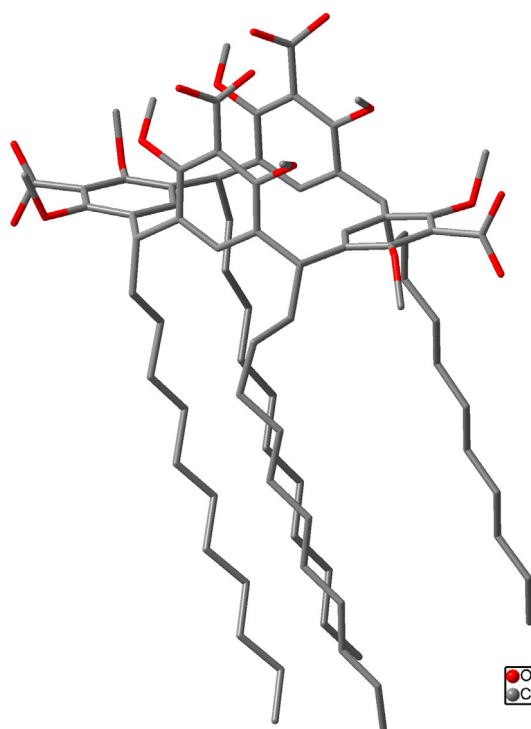


**Abbildung 93:** Alkalische Verseifung des Tetramethylesters **53**.

Aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes liegt die Verbindung unter den Reaktionsbedingungen als ölige Phase vor, in der das Substrat nur einen schlechten Kontakt zur Base hat, wodurch die langen Reaktionszeiten (2 bis 10 Tage) bedingt sind. Die Reaktion ist dann vollständig, wenn das Reaktionsgemisch als klare, einphasige Lösung vorliegt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril ist die saubere Tetracarbonsäure **39** in guter Ausbeute durch diese alkalische Verseifung erhältlich. Die Substitution von Methoxygruppen gegen Hydroxygruppen war unter diesen Bedingungen nicht zu beobachten. Wenn für die Esterverseifung ein Gemisch aus Kaliumhydroxid und Kalium-*tert.*-butylat in DMSO eingesetzt wird, kommt es bei höheren Temperaturen zusätzlich zu einem Austausch von Methoxygruppen gegen Hydroxylgruppen.

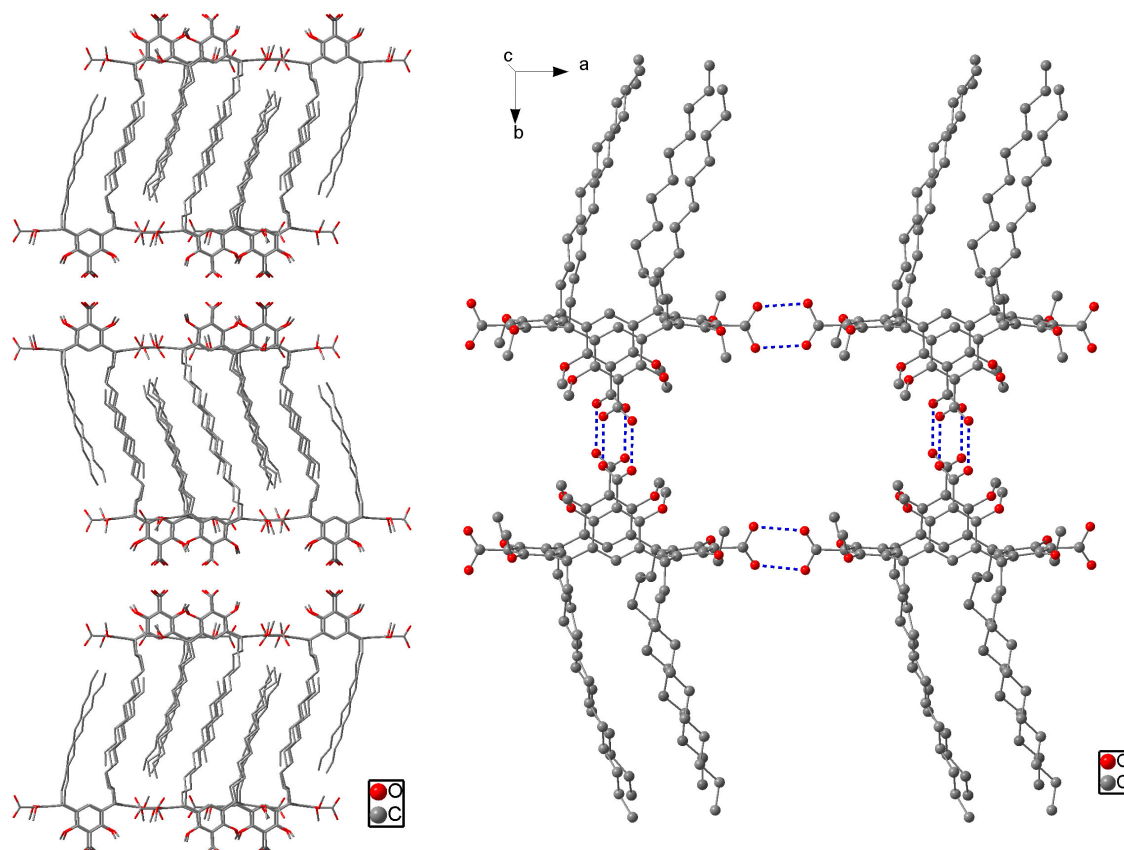
Die Tetracarbonsäure **39** ist löslich in Dichlormethan, Aceton und Ethanol. Sie läßt sich aus Acetonitril umkristallisieren, aber die Züchtung von Einkristallen, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind, ist wie bei fast allen stark amphiphilen Molekülen schwierig. In diesem Fall wurde dafür ein langes, verschließbares, druckfestes Glasrohr eingesetzt, das nur mit dem unteren Ende in ein heißes Ölbad (120°C) getaucht wurde, was zu einem Temperaturgradienten in dem Rohr führt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril mit wenig Wasser eingesetzt, und es wurde soviel der Tetracarbonsäure **39** in das System gegeben, daß noch etwas Feststoff nach dem Erwärmen ungelöst zurückblieb. Nach mehreren Wochen bildeten sich Einkristalle im oberen Bereich des Glasröhrchens, wo die Temperatur der Lösung am geringsten war. Dieses Verfahren läßt sich auch gut zum Kristallisieren anderer Amphiphile einsetzen.

Die Kristallstruktur der Tetracarbonsäure **39** zeigt, daß die einzelnen Resorc[4]arene in einer extremen *boat*-Konformation im Festkörper vorliegen.



**Abbildung 94:** Kristallstruktur der Tetracarbonsäure **39** (ohne Wasserstoff).

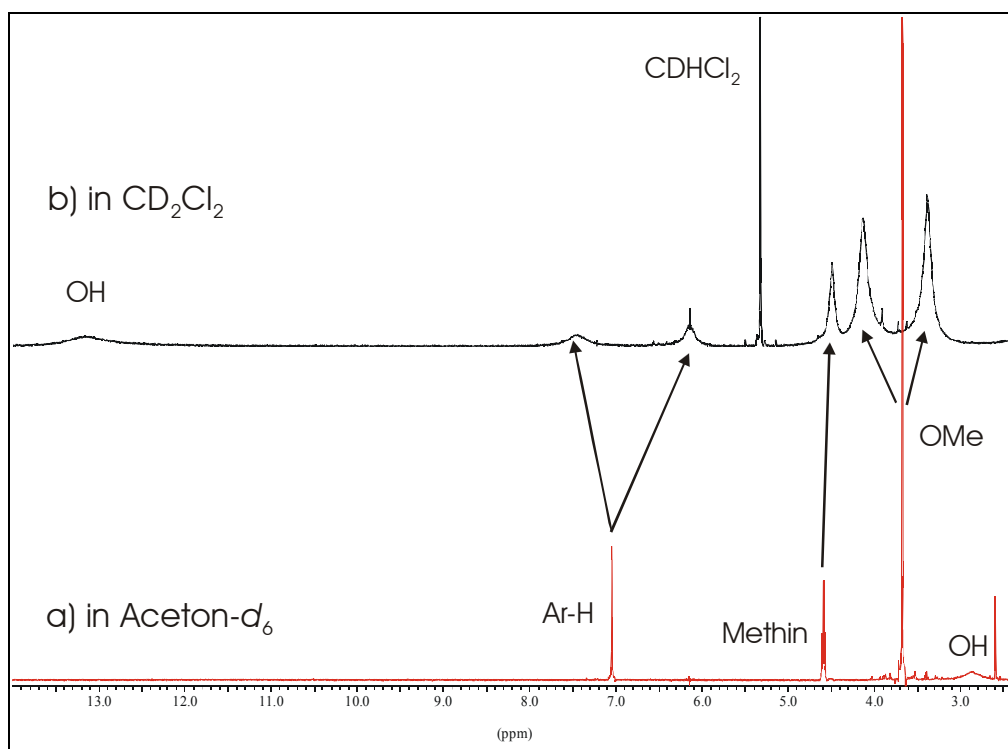
Die *boat*-Konformation wird aber nicht durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Carboxylgruppen der gegenüberliegenden, senkrecht stehenden aromatischen Einheiten stabilisiert, weil dafür die Abstände zwischen den entsprechenden Sauerstoffatomen zu groß sind. In der Elementarzelle, die mit etwa 58 Å eine sehr große b-Achse hat, befinden sich acht Calixarene und ein Molekül Acetonitril.



**Abbildung 95:** Kristallstruktur der Tetracarbonsäure **39** (ohne Wasserstoff); a) links: Elementarzelle entlang der c-Achse; rechts: Ausschnitt der Elementarzelle (Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen sind in blau eingezeichnet).

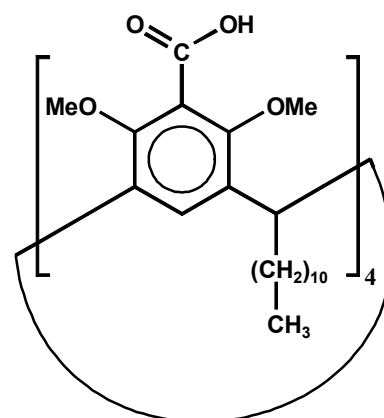
In Abbildung 95 wird deutlich, daß die Tetracarbonsäure in einer Schichtstruktur kristallisiert, in der die unpolaren Alkylketten der Calixarene ineinander verzahnt sind. Die Schichten sind durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen, die sich an den senkrecht stehenden aromatischen Einheiten befinden, miteinander vernetzt. Die Abstände zwischen den entsprechenden Sauerstoffatomen liegen bei 2.60-2.62 Å, was für mittlere bis starke Wasserstoffbrückenbindungen spricht.<sup>[114]</sup> In den einzelnen Schichten liegen die Calixarene als Ketten vor, die durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (2.64-2.67 Å für O-O) zwischen den Carboxylgruppen der waagrecht liegenden aromatischen Einheiten zusammengehalten werden (vgl. Abbildung 95 rechts).

Die NMR-Spektren zeigen für die *rccc*-Tetracarbonsäure **39** in Aceton-*d*<sub>6</sub> eine  $C_{4v}$ -Symmetrie, die darauf hindeutet, daß in diesem polaren Lösungsmittel die Verbindung keine Aggregate bildet.



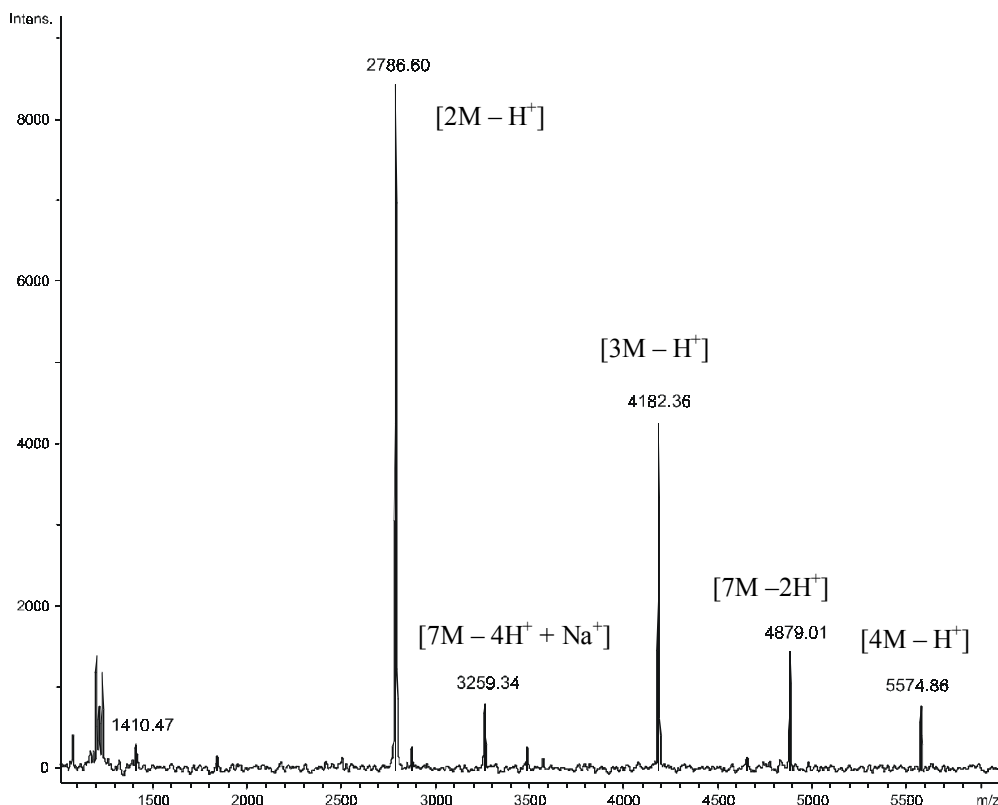
**Abbildung 96:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Tetracarbonsäure **39**.

Auch das breite Signal bei etwa 2.9 ppm für die Hydroxylgruppen untermauert diese Annahme. In Dichlormethan- $d_2$  kommt es zu einer starken Verbreiterung aller Signale. Trotzdem kann noch eine Symmetrierniedrigung beobachtet werden, die sich durch die Aufspaltung der Peaks für die Methoxygruppen und für die aromatischen Protonen bemerkbar macht. Diese Symmetrierniedrigung und die starke Tieffeldverschiebung des breiten Signals für die Hydroxylgruppen auf etwa 13 ppm lassen vermuten, daß die Tetracarbonsäure **39** in diesem unpolaren Lösungsmittel Aggregate bildet, die über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Carboxylgruppen zusammengehalten werden.



**Abbildung 97:** *rccc*-Tetracarbonsäure **39**.

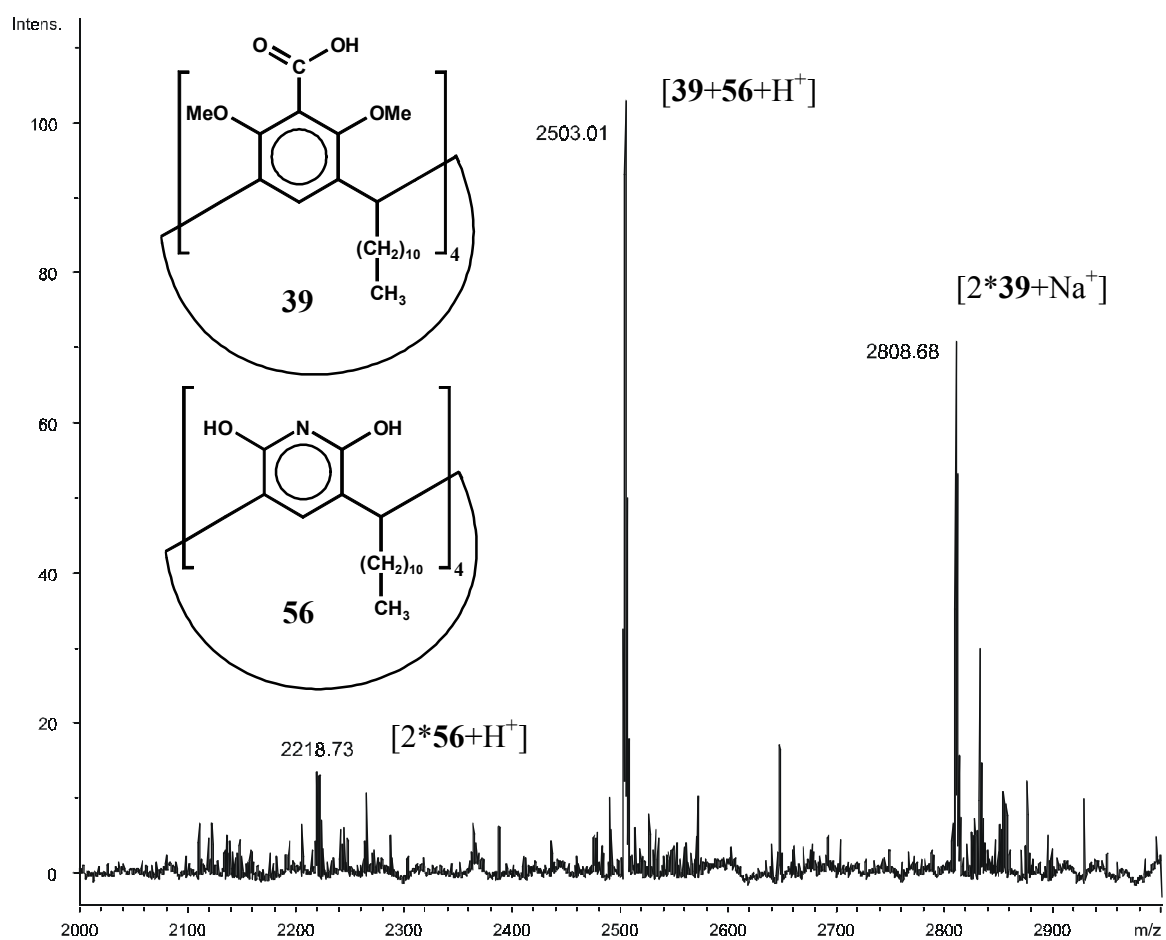
Auch in der Gasphase bildet die *rccc*-Tetracarbonsäure Aggregate. Die Neigung zur Selbstorganisation ist so stark, daß im ESI-Spektrum, das im Anionenmodus aufgenommen wurde, keine Monomere detektiert werden konnten.



**Abbildung 98:** ESI-MS-Spektrum der Tetracarbonsäure **39** im Anionenmodus (extending mode).

Zu finden sind Signale für die einfach deprotonierten Di-, Tri- und Tetramere. Auffällig ist außerdem das Auftreten von zwei verschiedenen Heptameren, die zweifach deprotoniert bzw. vierfach deprotoniert (+Natriumion) vorliegen, weil es keine Hinweise für die Bildung von Pentameren gibt. Auch im Kationenmodus sind Dimere zu finden, die jeweils mit einem Natriumion komplexiert sind.

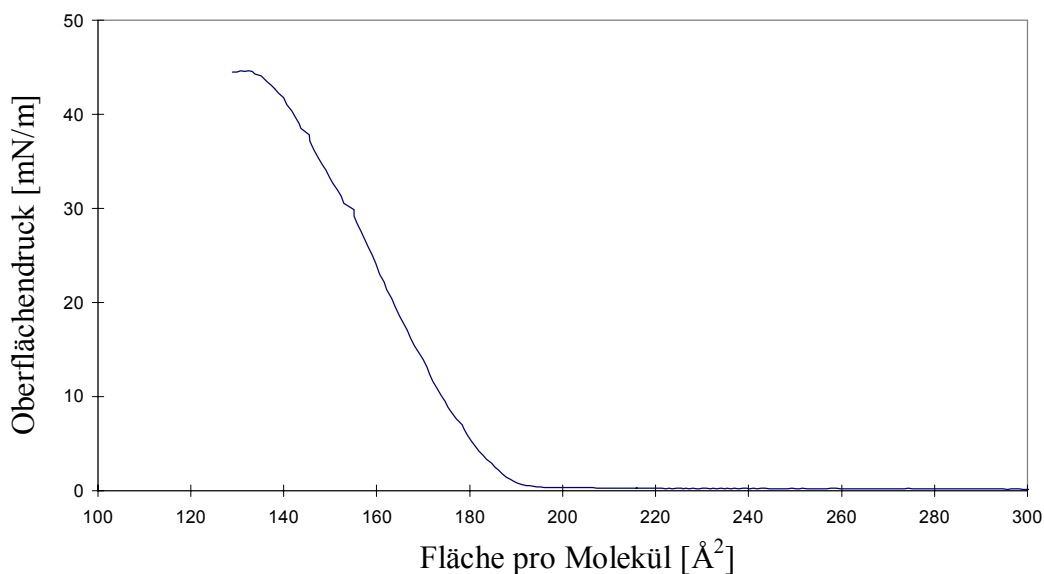
Die Tetracarbonsäure **39** bildet in der Gasphase Heterodimere im Kationenmodus mit dem *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octahydroxy-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-pyridin[4]aren (**56**),<sup>[15]</sup> das normalerweise sehr stabile Homodimere bildet.<sup>[115]</sup>



**Abbildung 99:** ESI-MS-Spektrum eines Gemisches aus der Tetracarbonsäure **39** und dem Octahydroxypyridin[4]aren **56** (Messung im Kationenmodus, MeOH:CHCl<sub>3</sub> (1:5)).

#### 4.2.1.1 Untersuchungen zur Biomineralisation von Calciumcarbonat unter Monoschichten der Tetracarbonsäure **39**

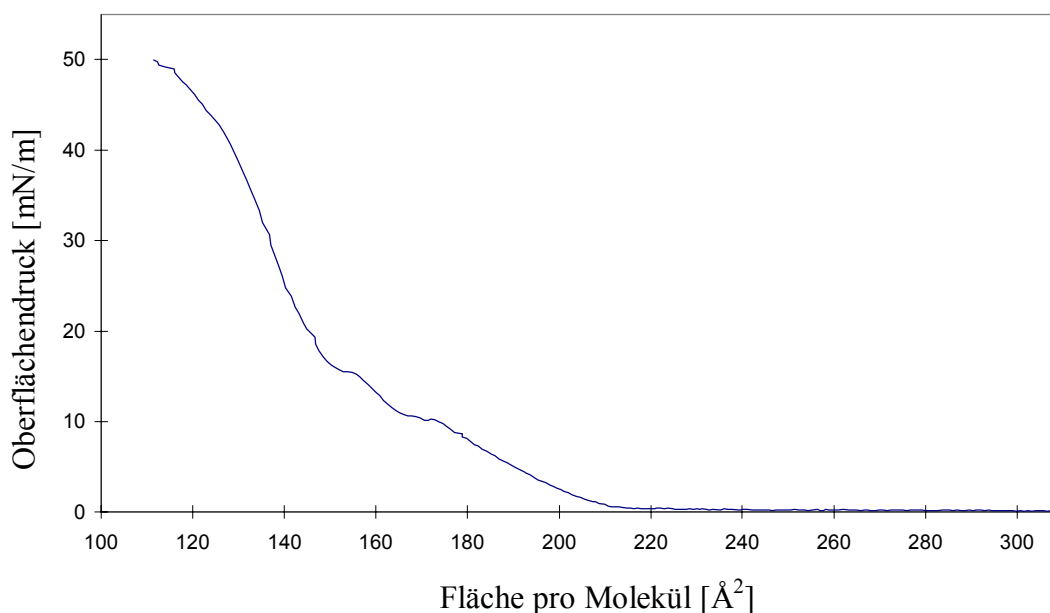
Die Tetracarbonsäure **39** bildet, wenn sie in Chloroform gelöst auf Wasser gespreitet wird, Monoschichten an der Grenzfläche Wasser/Luft, wobei die polaren Kopfseiten in die Wasserphase zeigen. Diese Oberflächenfilme aus Monoschichten von amphiphilen Verbindungen können mit Hilfe einer LANGMUIR-Filmwaage analysiert werden.



**Abbildung 100:** Isotherme einer Monoschicht der Tetracarbonsäure **39** auf reinem Wasser.

Die Isotherme in Abbildung 100 zeigt, daß die Tetracarbonsäure **39** über einen großen Bereich des Oberflächendrucks eine stabile Monoschicht bildet. Die Fläche pro Molekül ergibt sich direkt aus der jeweiligen Fläche der Monoschicht auf der Filmwaage und der bekannten Anzahl der Moleküle, die zu Beginn des Versuchs auf dem Wasser gespreitet wurden. Durch Extrapolation des steilen, linearen Anstiegs der Isotherme auf einen Oberflächendruck von Null ergibt sich direkt der Flächenbedarf eines Moleküls. In diesem Fall etwa  $185 \text{ \AA}^2$ . Oberhalb eines Oberflächendrucks von etwa  $44 \text{ mN/m}$  kollabiert die Monoschicht.

Auch auf einer übersättigten Calciumcarbonatlösung bildet die Tetracarbonsäure **39** über einen großen Bereich des Oberflächendrucks Monoschichten.

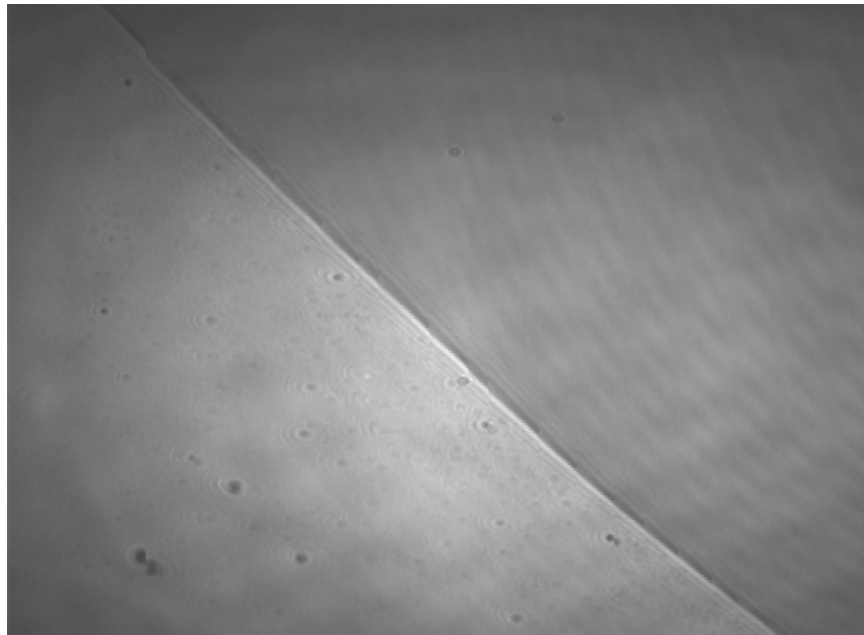


**Abbildung 101:** Isotherme einer Monoschicht der Tetracarbonsäure **39** auf einer wässrigen, übersättigten Calciumcarbonatlösung ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{NaHCO}_3$  9/18 mM).

In der Isotherme zeigen sich jedoch zwei Bereiche bei einem Oberflächendruck von etwa 10 bzw. 15 mN/m, in denen der gleichmäßige Anstieg der Isotherme unterbrochen ist. Eine exakte Erklärung für diese Unstetigkeiten kann noch nicht gegeben werden, sie sind aber im Vergleich zu der Isotherme über reinem Wasser ein Hinweis dafür, daß die Struktur der Monoschicht durch Wechselwirkungen mit den Calciumionen beeinflusst wird.

Eine andere Methode zur Charakterisierung von Monoschichten auf einer flüssigen Subphase sind *BAM*-Untersuchungen (*BREWSTER Angle Microscopy*). Diese Methode basiert vereinfacht auf der Tatsache, daß Licht, das parallel zu seiner Einfallsebene polarisiert ist, wenn es unter dem *BREWSTER*-Winkel eingestrahlt wird, nicht von einer sauberen Wasseroberfläche reflektiert wird. Sobald sich aber eine Filmtextrur auf der Oberfläche befindet, wird Licht reflektiert, das mit Hilfe einer *CCD*-Kamera detektiert werden kann. Praktisch werden die Messungen mit einer Filmwaage durchgeführt, so daß mit der optischen *BAM*-Einheit Aufnahmen in Abhängigkeit vom Oberflächendruck gemacht werden können.

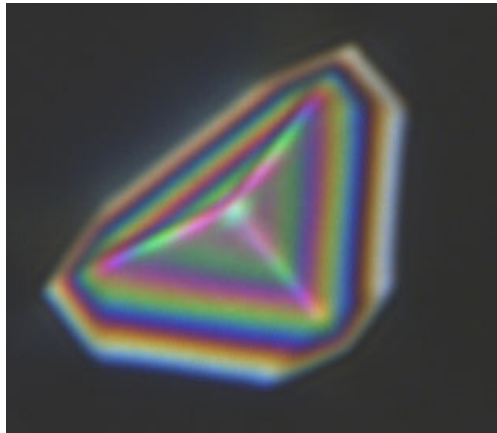




**Abbildung 102:** BAM-Aufnahme der Tetracarbonsäure **39** auf einer Subphase von wässriger Calciumchloridlösung (10 mM, pH 10,  $\pi = 0.2$  mN/m).

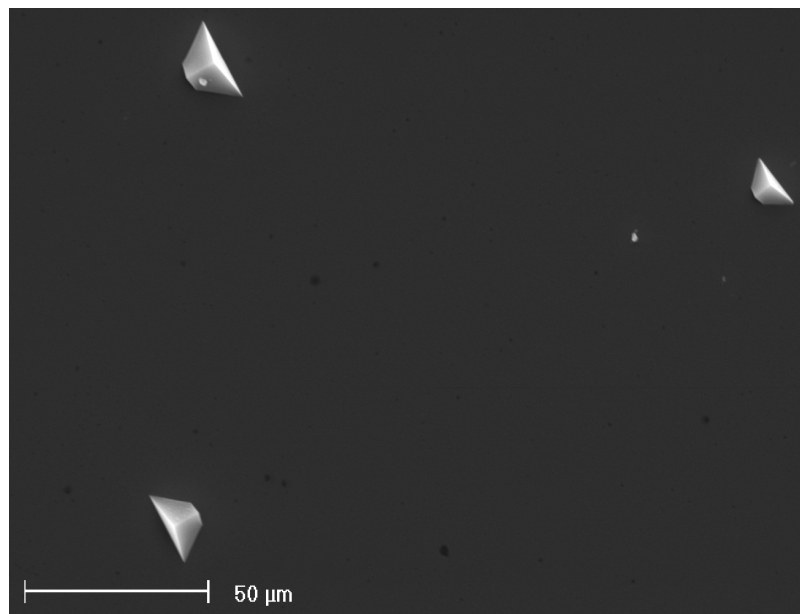
In Abbildung 102 ist eine BAM-Aufnahme der Tetracarbonsäure **39** bei einem sehr niedrigen Oberflächendruck dargestellt. In der rechten oberen Bildhälfte befindet sich die reine wässrige Phase und in der linken unteren Bildhälfte die Monoschicht der Tetracarbonsäure **39**, die einen lückenlosen Film bildet. Die dunklen Punkte stammen von Verunreinigungen, wie beispielsweise Staubteilchen. Ab einem Oberflächendruck von 0.5 mN/m ist die ganze wässrige Phase auf der LANGMUIR-Filmwaage von einer einheitlichen Monoschicht der Tetracarbonsäure **39** bedeckt.

An der Monoschicht der Tetracarbonsäure **39** auf einer übersättigten Calciumcarbonat-Subphase wachsen innerhalb mehrerer Stunden Einkristalle aus Calciumcarbonat, die alle die gleiche Orientierung haben. In Abbildung 103 ist die lichtmikroskopische Aufnahme eines solchen Einkristalls exemplarisch dargestellt.



**Abbildung 103:** Calcit-Kristall, der unter der Monoschicht gebildet wurde (Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren).

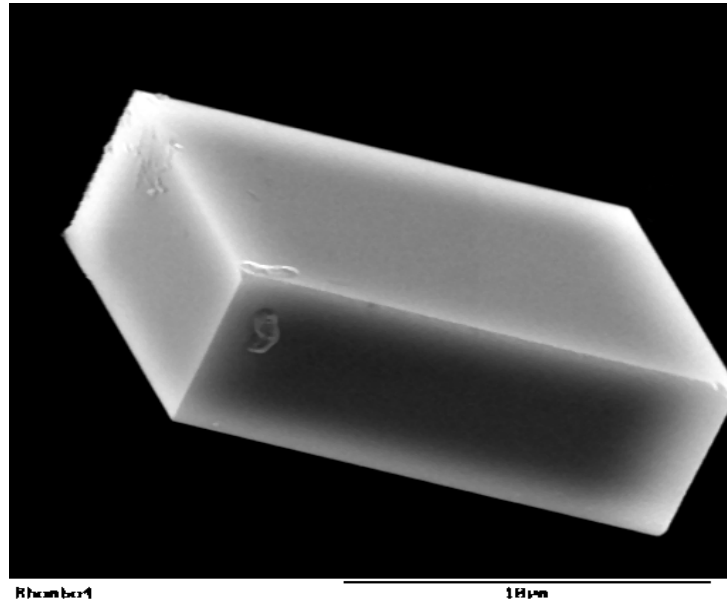
Das Kristallwachstum beginnt unter der Monoschicht an der Spitze des Kristalls, die sich in Abbildung 103 in der Mitte des Kristalls befindet.



**Abbildung 104:** SEM-Aufnahme der Calcit-Kristalle, die unter der Monoschicht der Tetracarbonsäure **39** wachsen.

Durch das Ausmessen der Kristallwinkel mit Hilfe der *SEM*-Aufnahmen (Scanning Electron Microscopy) der Calcit-Kristalle und durch Röntgen-Pulveraufnahmen konnte gezeigt werden, daß alle Calcit-Kristalle mit der gleichen Orientierung ((012)) unter der Monoschicht aufwachsen.

Die Calcit-Kristalle, die sich aus einer übersättigten Calciumcarbonatlösung an der Grenzfläche Wasser/Luft ohne Calixarenmonoschicht bilden, sind regellos orientiert und ineinander gewachsen.

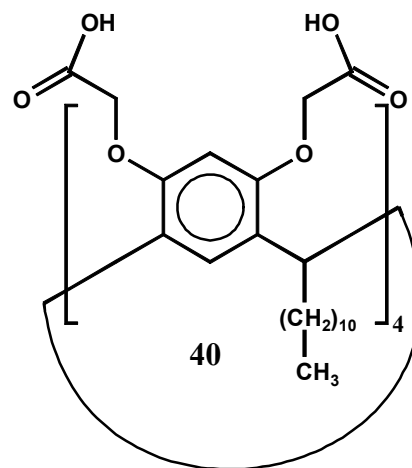


**Abbildung 105:** SEM-Aufnahme eines typischen Calcit-Rhomboeders, der an der Wasser/Luft-Grenzfläche aus einer übersättigten Calciumcarbonatlösung gewachsen ist,  $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 9 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Röntgen-Pulverspektren dieser „natürlich“ gewachsenen Kristalle zeigen, daß sie regellos kristallisieren, also verschiedene Wachstumsorientierungen haben.

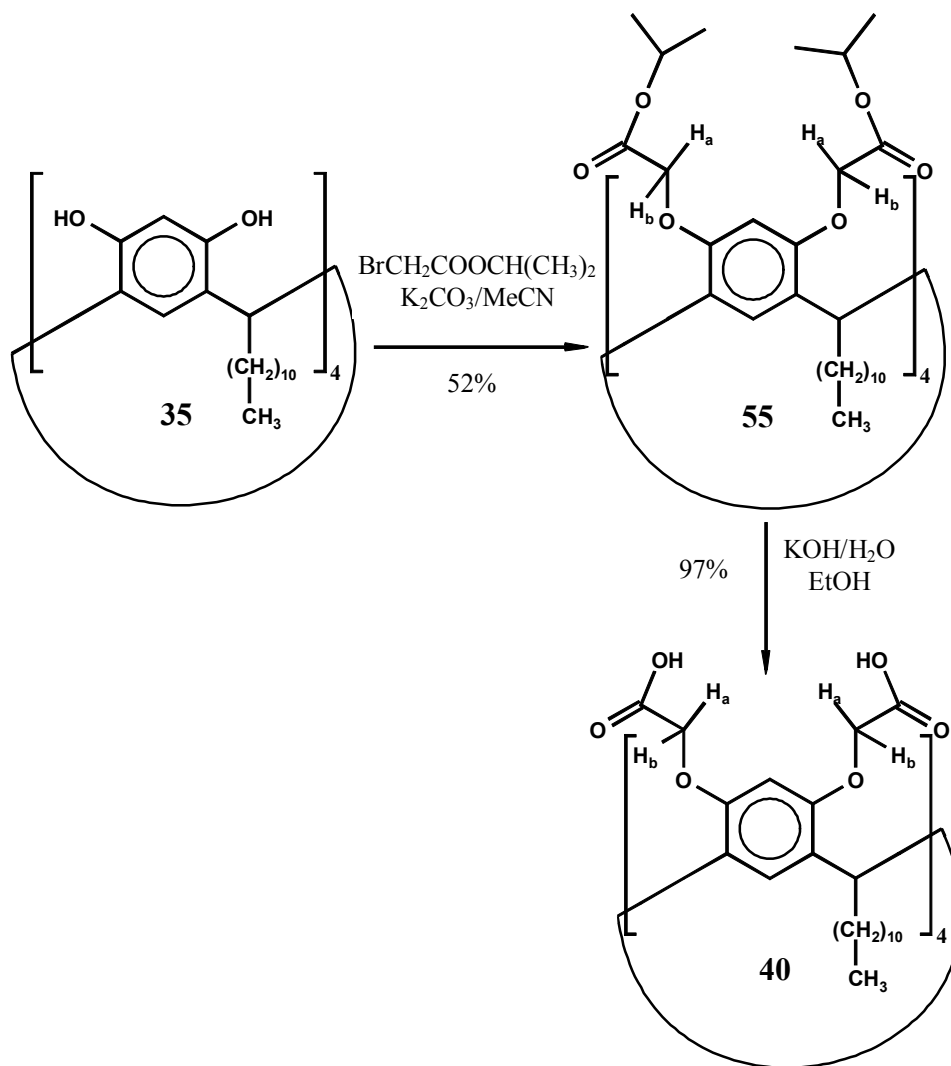
### 4.2.2 Das *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis-*O*-[carboxymethyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **40**

Für Synthese der Octacarbonsäure **40** ist in der Literatur eine Vorschrift bekannt, die von BÖHMER *et al.* stammt.<sup>[116]</sup> Auch in diesem Fall muß die Syntheseroute so gewählt werden, daß die letzte Stufe quantitativ abläuft, weil die gewünschte Octacarbonsäure **40**, bedingt durch ihre Fähigkeit Aggregate zu bilden, nicht chromatografisch aus einem Produktgemisch isoliert werden kann. Nach ihrer Synthesevorschrift wird in der ersten Stufe das entsprechende unsubstituierte *rccc*-Resorc[4]aren **35** mit Bromessigsäuremethylester in Acetonitril mit Kaliumcarbonat als Base umgesetzt. Der



**Abbildung 106:** *rccc*-Octacarbonsäure **40**.

dabei entstehende Octamethylester wird anschließend durch Umkristallisation gereinigt. Bei der Synthese des Octamethylesters, die einmal durchgeführt wurde, gab es Probleme bei der Reinigung der Verbindung. Daher wurde für die Synthese der Octacarbonsäure **40** das entsprechende *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis-*O*-[isopropoxy(oxo)ethyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**55**) als Zwischenprodukt gewählt, das sich besser durch Umkristallisation reinigen läßt. Die Verseifung des Octaisopropylesters **55** wird mit einem Gemisch aus Kalilauge und Ethanol durchgeführt und benötigt eine relativ lange Reaktionszeit, weil die Isopropylester sterisch anspruchsvoller sind als Methylester. Dafür erhält man die Octacarbonsäure **40** auf diese Weise in praktisch quantitativer Ausbeute. Im Gegensatz zu der Tetracarbonsäure **39** löst sich die Octacarbonsäure **40** nicht mehr in unpolaren Lösungsmitteln wie Chlorform oder Dichlormethan, wenn sie vollständig getrocknet ist und kein Wasser mehr enthält. Versuche zur Züchtung von Einkristallen, die für eine Kristallstrukturanalyse, die nicht in der Literatur bekannt ist, geeignet wären, waren erfolglos.



**Abbildung 107:** Synthese der *rccc*-Octacarbonylsäure **40**.

Die NMR-Spektren des Octaisopropylesters **55** und der Octacarbonylsäure **40** zeigen einige unerwartete Besonderheiten. So sind die Protonen beider Verbindungen mit Kopplungskonstanten von etwa 16 Hz, die sich an den Methylengruppen neben den Sauerstoffatomen befinden, diastereotop. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren läßt sich bei beiden Verbindungen nur ein Signal für alle acht Methylengruppen und ein Peak für alle acht Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen finden. Die beiden normalerweise identischen Methylgruppen in den Isopropyleinheiten des Octaisopropylesters **55** ergeben ebenfalls sowohl im  $^{13}\text{C}$ - als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterschiedliche Signale. Alle acht Methylgruppen der Isopropyleinheiten sind in den NMR-Spektren identisch. Die anderen  $^{13}\text{C}$ - Signale des Resorc[4]arengrundgerüsts sprechen für eine  $C_{4v}$ -Symmetrie. Diese Effekte können durch eine eingeschränkte Drehbarkeit der Isopropoxy(oxo)ethyl- bzw. der Carboxymethylreste erklärt werden.  $^1\text{H}$ -Hochtemperaturmessungen für den

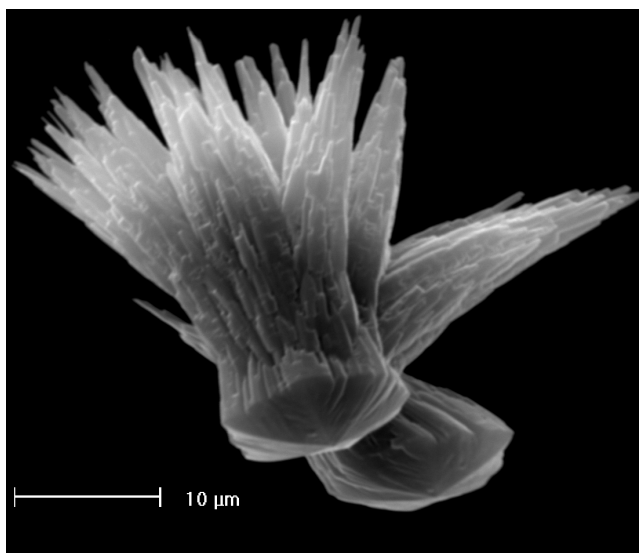
Octaisopropylester ergaben, daß auch bei 120°C noch keine freie Drehbarkeit der Reste gegeben ist. NMR-Untersuchungen zur Aggregation der Octacarbonsäure in unpolaren Lösungsmitteln sind nicht möglich, weil die Verbindung in diesen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Die in Methanol- $d_4$  gemessenen NMR-Spektren liefern keine Hinweise, die auf Selbstorganisationseffekte hindeuten würden.

Die Octacarbonsäure **40** bildet in der Gasphase Aggregate. So zeigen die ESI-MS-Spektren, die im Anionenmodus gemessen wurden, neben den Monomeren einfach deprotonierte Dimeren und Heptamere, die dreifach deprotoniert sind.

#### 4.2.2.1 Untersuchungen zur Biomineralisation von Calciumcarbonat unter Monoschichten der Octacarbonsäure **40**

Auch die Octacarbonsäure **40** bildet über einen weiten Bereich des Oberflächendrucks sowohl auf reinem Wasser als auch über einer übersättigten, wäßrigen Calciumcarbonatphase stabile Monoschichten. Unter der Monoschicht wachsen selektiv Calciumcarbonatkristalle, die sich grundlegend von den Calcitkristallen unterscheiden, die unter der Monoschicht der Tetracarbonsäure **39** gebildet werden.

Der Wachstumsprozeß unter der Monoschicht beginnt an den spitzen Punkten, die sich zentral auf den unteren Flächen der Kristalle abheben. Die Untersuchungen zur Morphologie dieser Calciumcarbonatkristalle sind noch nicht abgeschlossen. Von besonderem Interesse sind dabei natürlich Untersuchungsmethoden, die mit sehr hoher Auflösung diese Spitzen, die die Startpunkte der Kristallisation sind, darstellen können.

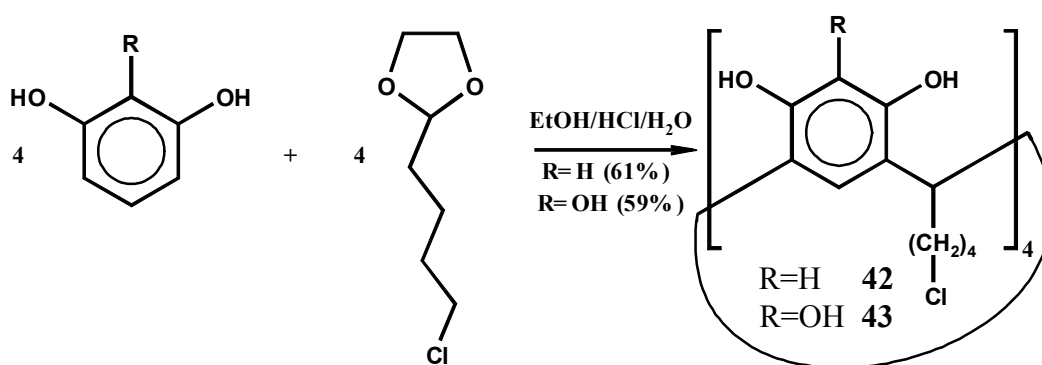


**Abbildung 108:** SEM-Aufnahme der Calciumcarbonatkristalle, die sich unter der Monoschicht der Octacarbonsäure **40** bilden.

## 4.3 Beidseitig funktionalisierbare Resorc- und Pyrogallo[4]arene

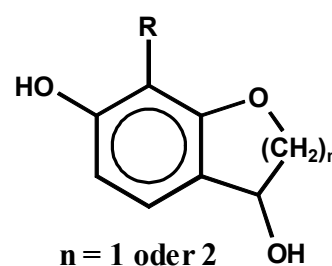
### 4.3.1 Synthese von Resorc[4]arenen durch Cyclisierungen mit $\alpha,\omega$ -Halogenalkylaldehyden

Die Synthese von Resorc[4]arenen, die zusätzlich über Funktionalisierungsmöglichkeiten an den Alkylketten verfügen, ist direkt durch die Cyclisierung mit  $\alpha,\omega$ -Chloralkylaldehyden bzw. ihren Derivaten möglich.



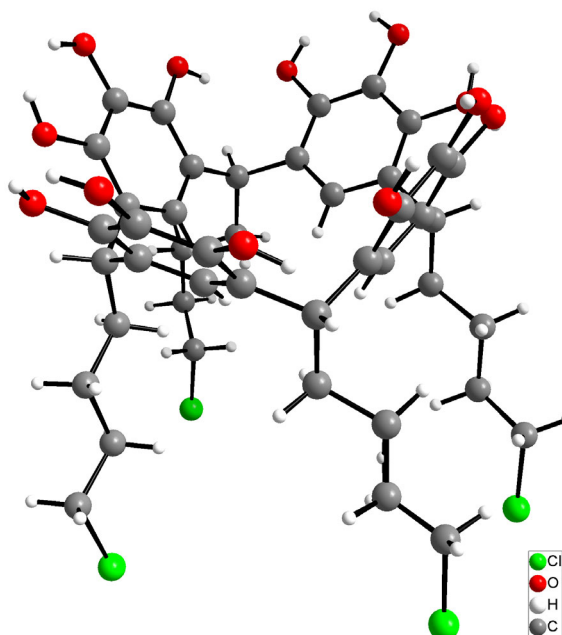
**Abbildung 109:** Synthese des *rccc*-Tetrachlorresorc[4]arens **42** und des *rccc*-Tetrachlorpyrogallo[4]arens **43**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür das 5-Chlorpentanal in Form des 2-(4-Chlorbutyl)-1,3-dioxolans eingesetzt. Auch längere  $\alpha,\omega$ -Chloralkylaldehyde können mit Resorcin oder Pyrogallol zum entsprechenden Calixaren umgesetzt werden.<sup>[12,117]</sup> Entsprechende Tetrachlorresorc[4]arene können auch durch die Cyclisierung mit 4-Chlorbutanal dargestellt werden.<sup>[118]</sup> Die Reaktion funktioniert nicht mehr mit Aldehyden, die in 2<sup>[12]</sup>- oder 3-Position mit einem Halogen versehen sind, weil es dann wahrscheinlich zur Anellierung eines Fünf- bzw. Sechsrings über den Sauerstoff kommt (Abbildung 110). Die gleichen Probleme sind auch bei dem Einsatz von entsprechenden Hydroxyaldehyden zu erwarten.



**Abbildung 110**

Von dem Tetrachlorpyrogallo[4]aren **43** konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse durch Kristallisation aus 1-Propanol erhalten werden.



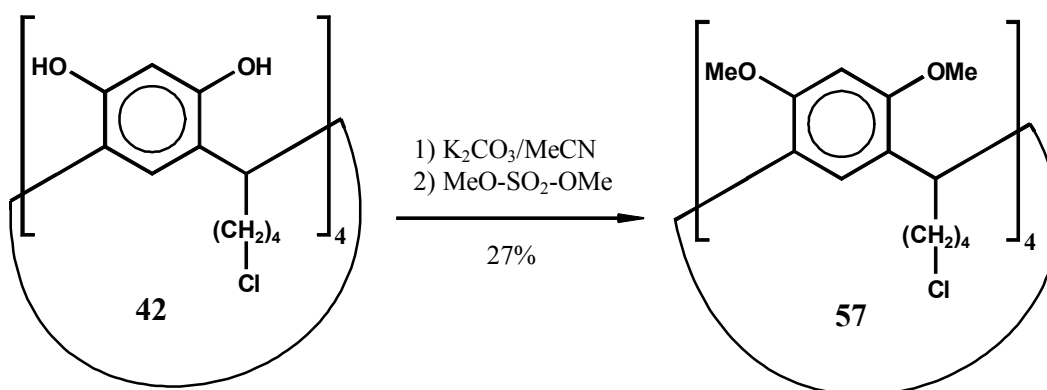
**Abbildung 111:** Kristallstruktur des *rccc*-Tetrachlorpyrogallo[4]arens **43**.

Die Qualität der Kristallstruktur ist leider nicht besonders gut, weil es im Bereich der *n*-Chloralkylketten Fehlordnungen gibt. Trotzdem sind die entscheidenden Strukturmerkmale eindeutig. Das Calixaren liegt in der *rccc*-Form vor, und an den Enden aller vier Alkylketten befindet sich jeweils ein Chloratom. Diese Ergebnisse wurden auch zweifelsfrei durch die NMR-Untersuchungen bestätigt. Das Tetrachlorpyrogallo[4]aren **43** bildet im Festkörper Schichtsysteme, die schon von den bisher beschriebenen Pyrogallo[4]arenen bekannt sind. Sowohl das Resorc[4]aren **42** als auch das Pyrogallo[4]aren **43** bilden im ESI-MS-System zahlreiche Aggregate, die mit Natriumionen komplexiert sind. Die beiden Tetrachlorverbindungen sind auch bei höheren Temperaturen stabil, was darauf hindeutet, daß die *n*-Chloralkylgruppen nicht besonders leicht durch Nucleophile angegriffen werden können. So kann beispielsweise das Tetrachlorresorc[4]aren **42** eine halbe Stunde unter Rückfluß mit einem Überschuß Kaliumcarbonat erhitzt werden, ohne daß es maßgeblich zu Reaktionen zwischen den deprotonierten Hydroxylgruppen und den *n*-Chloralkylresten kommt, was zu einer Polymerisation führen würde. Auch  $\alpha,\omega$ -Bromalkylaldehyde können mit Resorcin bzw. Pyrogallol zu den entsprechenden Calixarenen cyclisiert werden, wenn Bromwasserstoff als Säure eingesetzt wird.<sup>[117]</sup> Diese Verbindungen sind aber wesentlich instabiler und



polymerisieren schon ohne Zusatz von Basen beim längeren Erwärmen, so daß ihre weitere Funktionalisierung problematisch ist.

Die Hydroxylgruppen des Tetrachlorresorc[4]arens **42** können mit starken Alkylierungsmitteln, wie beispielsweise Dimethylsulfat, geschützt oder blockiert werden.

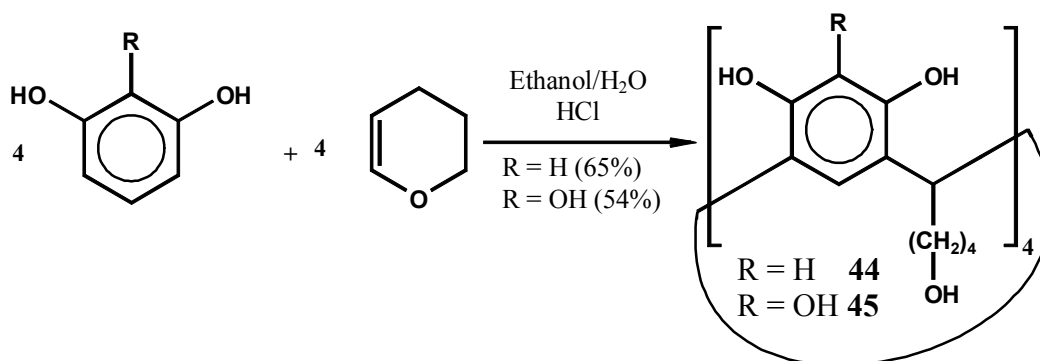


**Abbildung 112:** Permethylierung des *rccc*-Tetrachlorresorc[4]arens **42**.

Für eine weitere Funktionalisierung kann diese Verbindung wahrscheinlich problemlos, analog anderer Tetra-*n*-chloralkylcalixarene, durch Umsetzung mit Kaliumiodid in 2-Butanon in das entsprechende Tetraiodresorc[4]aren überführt werden, das sich gut mit Nucleophilen umsetzen läßt.<sup>[118]</sup> Anstelle einer Permethylierung sollte auch die vollständige Veretherung des Tetrachlorresorc[4]arens mit Benzylbromid möglich sein. In diesem Fall hätte man einen sehr variablen Synthesebaustein.

### 4.3.2 Synthese von Resorc[4]arenen mit *n*-Hydroxyalkylketten

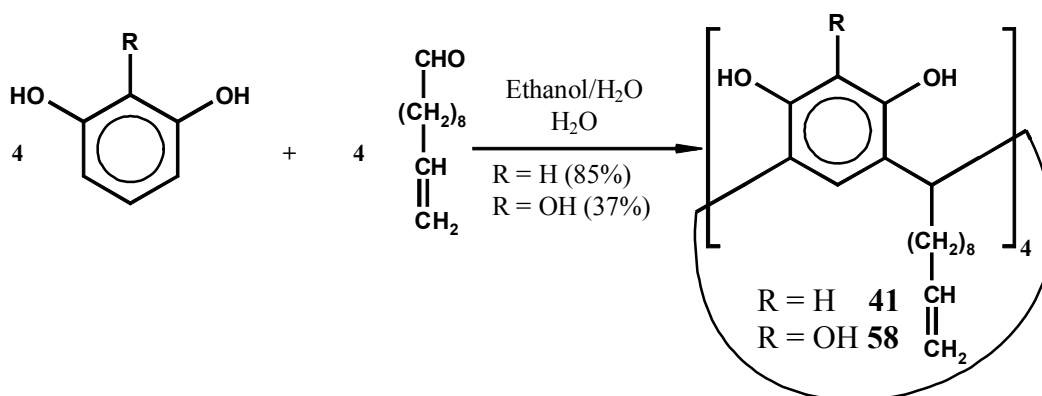
Für die Synthese des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[4-hydroxy-*n*-butyl]-resorc[4]arens **44** und des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[4-hydroxy-*n*-butyl]-pyrogallo[4]arens **45** wird am besten das 3,4-Dihydro-2H-pyran eingesetzt, aus dem unter den wäßrigen und sauren Reaktionsbedingungen das 5-Hydroxypentanal entsteht.



**Abbildung 113:** Synthese des *rccc*-Tetrakis-[4-hydroxy-*n*-butyl]-resorc[4]arens **44** und des *rccc*-Tetrakis-[4-hydroxy-*n*-butyl]-pyrogallo[4]arens **45**.

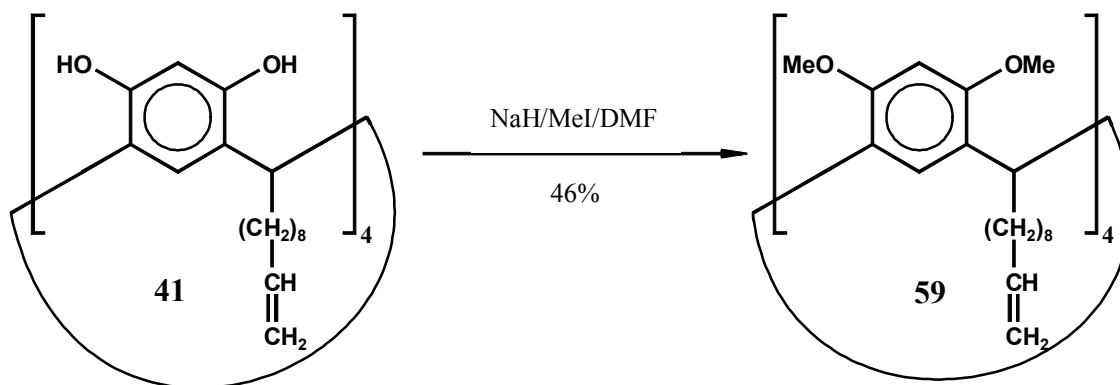
Das Resorc[4]aren **44** ist schon in der Literatur bekannt und wurde von CRAM *et al.* aus dem 5-Hydroxypentanal hergestellt, das sich nur schlecht lagern läßt, weil es schnell zum Halbacetal cyclisiert.<sup>[12]</sup> Das *rccc*-Tetrakis-[4-hydroxy-*n*-butyl]-pyrogallo[4]aren **45** hat den Nachteil, daß es in allen gängigen Lösungsmitteln außer DMF schwerlöslich ist. Eine Kristallstruktur konnte nicht von der Verbindung erhalten werden.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese von *rccc*-Tetrakis[ $\omega$ -hydroxy-*n*-alkyl]-resorc[4]-arenen basiert als Schlüsselschritt auf einer vierfachen Hydroborierung eines Resorc[4]-arens, das an seinen vier Alkylketten mit endständigen Doppelbindungen versehen ist. Dafür bietet sich die Cyclisierung von Resorcin bzw. Pyrogallol mit *n*-Undec-(10)-enal an, das kommerziell erhältlich ist.



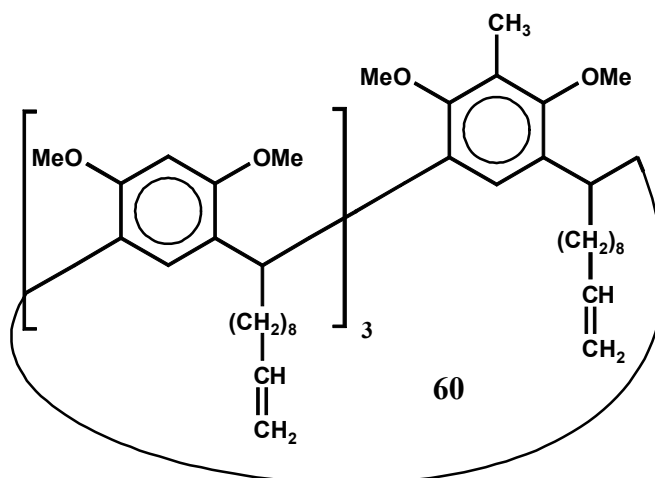
**Abbildung 114:** Synthese des *rccc*-2,8,14,20- Tetrakis-*[n*-dec-(9)-enyl]-resorc[4]arens **41** und *rccc*-2,8,14,20- Tetrakis-*[n*-dec-(9)-enyl]-pyrogallo[4]arens (**58**).

Die beiden *rccc*-Calixarene **41** und **58** sind schon seit mehreren Jahren in der Literatur bekannt und das Resorc[4]aren **41** ist mittlerweile das Basismolekül mehrerer verschiedener Syntheserouten.<sup>[77]</sup> Die Synthese des Resorc[4]arens **41** ist problematisch, weil es sich nur schlecht kristallisieren läßt. So ist das Calixaren **41** immer noch nicht sauber, auch wenn es sechsmal aus verschiedenen Lösungsmitteln (dreimal aus Acetonitril, einmal aus Cyclohexan und zweimal aus Petrolether 60-80) umkristallisiert wurde (falls es wieder ausfällt!).<sup>[77]</sup> Deshalb wird das Rohprodukt am besten nur einmal umkristallisiert und anschließend weiter umgesetzt, weil es ansonsten nur zu unnötigen Verlusten kommt. Wenn das Resorc[4]aren **41** in sehr reiner Form benötigt wird, sollte es über sein peracetyliertes Derivat gereinigt werden. Anschließend können dann die Acetylgruppen wieder alkalisch entfernt werden. Im Rahmen der hier geplanten Syntheseroute müssen die Hydroxygruppen für die Hydroborierung blockiert werden.



**Abbildung 115:** Synthese des *rccc*-2,8,14,20- Tetrakis-*[n*-dec-(9)-enyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methylresorc[4]arens (**59**).

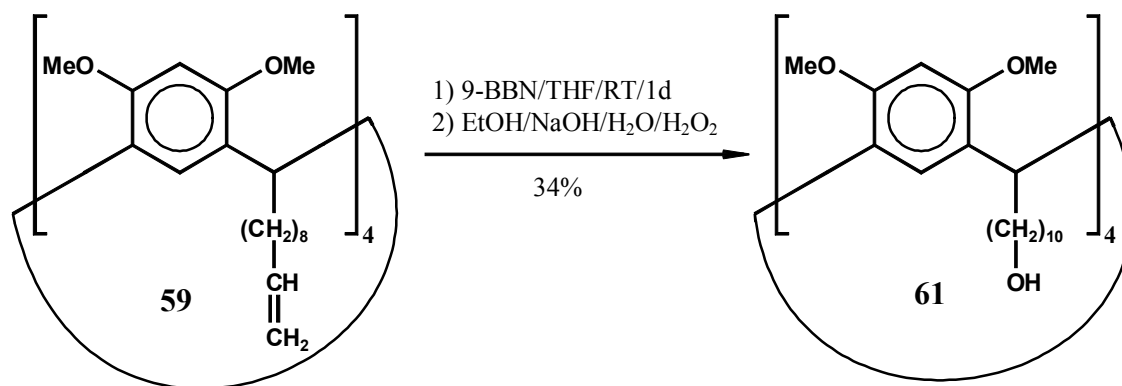
Die Permethylierung des Resorc[4]arens **41** erfolgt am besten mit Methyljodid in DMF mit Natriumhydrid als Base.<sup>[77]</sup> Auch in diesem Fall ist es vorteilhaft eine Mischung aus Resorc[4]aren **41** und Methyljodid in DMF zu der Suspension von Natriumhydrid in DMF zu tropfen, um eine starke Schaumentwicklung und plötzliche Erwärmung im Reaktionsgemisch zu vermeiden. Im Gegensatz zur Permethylierung des *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]arens **51**, besteht bei der Umsetzung des Resorc[4]arens **41** die Gefahr einer zusätzlichen *C*-Alkylierung, die die Ausbeute reduziert und vor allem die Isolierung des gewünschten *per-O*-methylierten Resorc[4]arens **59** erschwert. Wenn für die Methylierung das Resorc[4]aren **41** zuerst mit einem Überschuß Natriumhydrid umgesetzt wird und anschließend das Methyljodid langsam zugegeben wird, entstehen neben dem *per-O*-methylierten Resorc[4]aren **59** (38%) auch alle möglichen zusätzlich *C*-methylierten Produkte (Vorsicht: Reaktion ist im größeren Maßstab nur schwer zu kontrollieren). Davon wurde das *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-23-methyl-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methylresorc[4]aren (**60**) in 15%iger Ausbeute isoliert und charakterisiert, das ein interessanter Synthesebaustein ist.



**Abbildung 116:** *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-23-methyl-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc-[4]aren **60** als Nebenprodukt bei Methylierung.

Für die Hydroborierung von Doppelbindungen wird normalerweise Diboran bzw. ein Komplex aus Boran und Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfid eingesetzt. Die Hydroborierung mit anschließender oxidativer Aufarbeitung von 1-Hexen mit Diboran verläuft mit einer Regioselektivität von 94% für den primären Alkohol.<sup>[119]</sup> Für eine vierfache Umsetzung ist eine Regioselektivität von 94% pro Schritt nicht besonders gut. Zum einen wird die theoretisch erreichbare Ausbeute auf etwa 78% begrenzt, aber

problematischer könnte die Abtrennung der Resorc[4]arene werden, die einen sekundären Alkohol enthalten. Daher wurde für die Hydroborierung 9-BBN (9-Borabicyclo[3.3.1]nonan) eingesetzt, das 1-Hexen mit einer Regioselektivität von 99.9% für den primären Alkohol hydroborieren kann.<sup>[119]</sup>



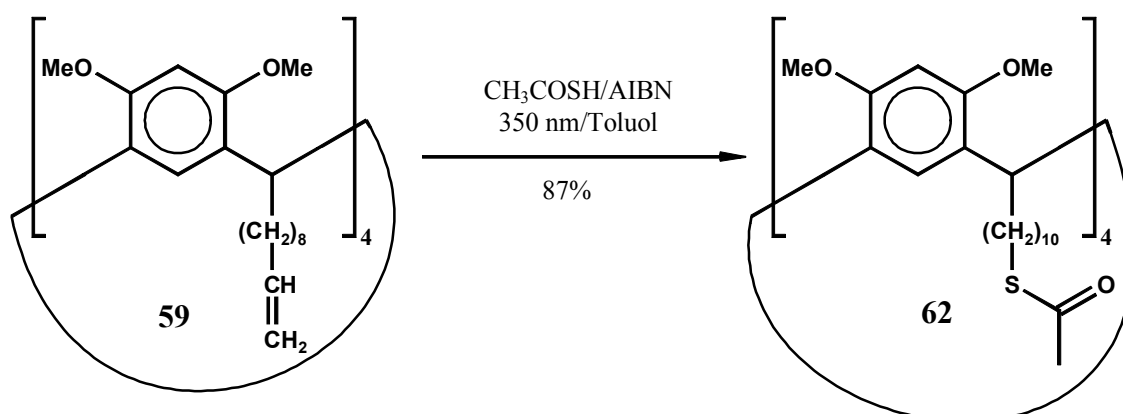
**Abbildung 117:** Synthese des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-hydroxy-*n*-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octamethyl-resorc[4]arens (**61**).

Die Reaktion mit 9-BBN hat einen „Schönheitsfehler“, der durch das 1,5-Dihydroxycyclooctan bedingt ist, das als Nebenprodukt bei der oxidativen Aufarbeitung anfällt und fast den gleichen  $R_f$ -Wert wie das gewünschte Produkt **61** hat. Daher muß das *rccc*-Resorc[4]aren **61** per HPLC isoliert werden. Die relativ geringe Ausbeute ist wahrscheinlich durch den großen sterischen Anspruch des 9-BBN bedingt. Für die Reaktion wurde nur ein kleiner Überschuß des Hydroborierungsmittels eingesetzt, weil die Nebenprodukte reduzierte Doppelbindungen enthielten. Auf längere Reaktionszeiten wurde aus diesem Grund verzichtet. In einer Veröffentlichung von DALCANALE *et al.* wird berichtet, daß der dem Resorc[4]aren **59** entsprechende Methylen-verbrückte Cavitand mit Boran in Tetrahydrofuran in 94%iger Ausbeute zum Tetrakis-[10-hydroxy-*n*-decyl]-cavitand umgesetzt werden kann.<sup>[120]</sup> In diesem Fall haben die Autoren eine wesentlich längere Reaktionszeit (5 Tage) für die Hydroborierung eingesetzt. Außerdem zeigt die hohe Ausbeute, daß die Chemie an den langen Alkylketten in einem Resorc[4]aren mit den endständigen Doppelbindungen nicht vergleichbar ist mit isolierten Alkenen, was im Vorfeld angenommen wurde. Ein weiterer Vorteil dieser Variante besteht natürlich darin, daß bei der oxidativen Aufarbeitung nicht das 1,5-Dihydroxycyclooctan anfällt. Mit dem permethylierten *rccc*-Tetrakis-[10-hydroxy-*n*-decyl]-resorc[4]aren **61** steht jetzt ein vielfältig einsetzbarer Synthesebaustein zur Verfügung, dessen vier Hydroxylgruppen

durch Veresterungen<sup>[120]</sup> mit Carbonsäuren oder eine Permesylierung modifiziert werden können.

#### 4.3.4 Synthese von Resorc[4]arenen mit schwefelhaltigen Alkylresten

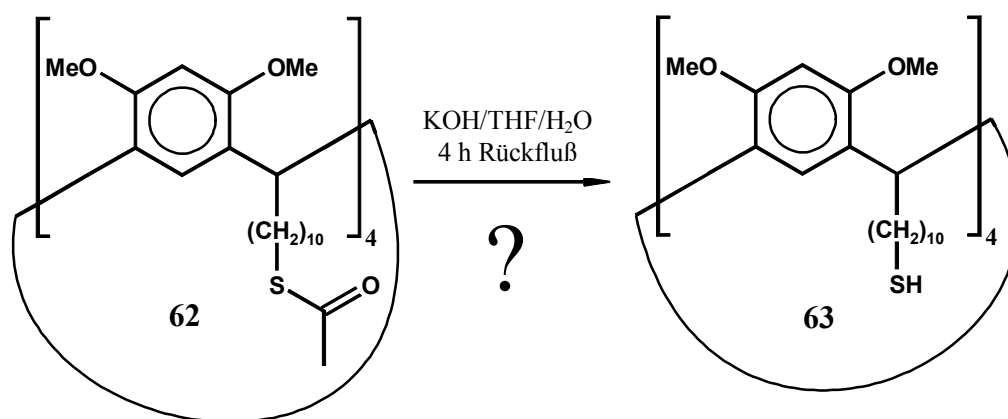
In den letzten zehn Jahren haben einige interessante analytische Verfahren, wie beispielsweise *AFM* (*Atomic Force Microscopy*) oder *SPR-Spektroskopie* (*Surface Plasmon Resonance*), in die Organische Chemie Einzug gehalten, für die einheitliche Monoschichten des Substrats auf einer festen Oberfläche benötigt werden. Die wichtigsten Methoden diese *SAM*-Schichten (*Self-assembled Monolayers*) zu erzeugen, sind die Fixierung der Verbindungen über Thiol- oder Thioethergruppen auf Gold und die Immobilisierung auf Quarz über Trichlorsilylgruppen oder durch nichtkovalente, polare Wechselwirkungen. Außerdem ist es möglich, Substrate mit langen Alkylketten auf Oberflächen, die ebenfalls mit langen Alkylketten beschichtet sind, über lipophile Wechselwirkungen aufzubringen.<sup>[121]</sup> Die Resorc[4]arene sind prinzipiell für alle diese Immobilisierungsmethoden gut geeignet, aber meistens werden schwefelhaltige Resorc[4]arene auf Goldoberflächen aufgebracht.<sup>[122,77,123,124,125,126]</sup> Das permethylierte Resorc[4]aren **59** bietet sich mit seinen vier endständigen Doppelbindungen als Startpunkt für die Synthese eines Tetrathiols an. Thiole können radikalisch in guten Ausbeuten und hoher Regioselektivität an endständige Doppelbindungen addiert werden.



**Abbildung 118:** Synthese des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-(acetylsulfanyl)-*n*-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methylresorc[4]arens (**62**).

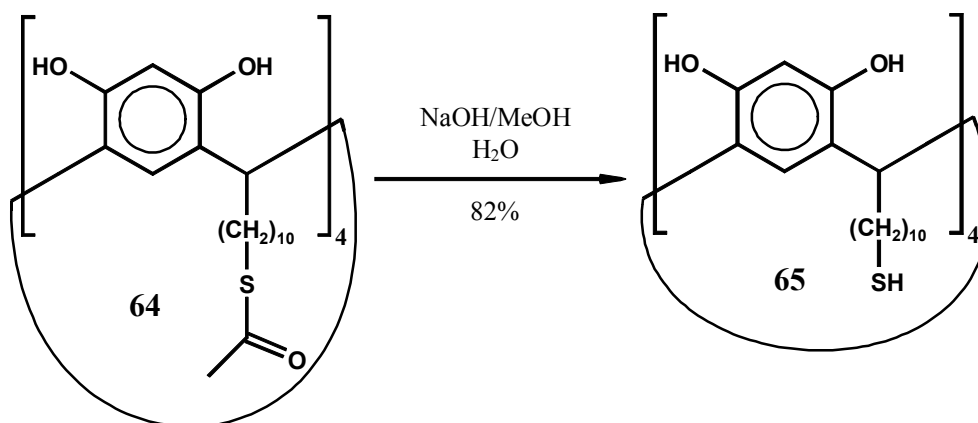
In diesem Fall wurde Thioessigsäure mit AIBN als Radikalstarter, der durch Bestrahlung aktiviert wurde, an die Doppelbindungen des permethylierten Resorc[4]arens **59** addiert. Bei der eingesetzten Wellenlänge von 350 nm wird das Licht nicht von dem Calixaren **59**, sondern nur von dem AIBN absorbiert.

Bei der alkalischen Spaltung des Tetrakis-[10-(acetylsulfanyl)-*n*-decyl]-resorc[4]arens **62** entstand ein leicht gelblicher Feststoff, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich war.



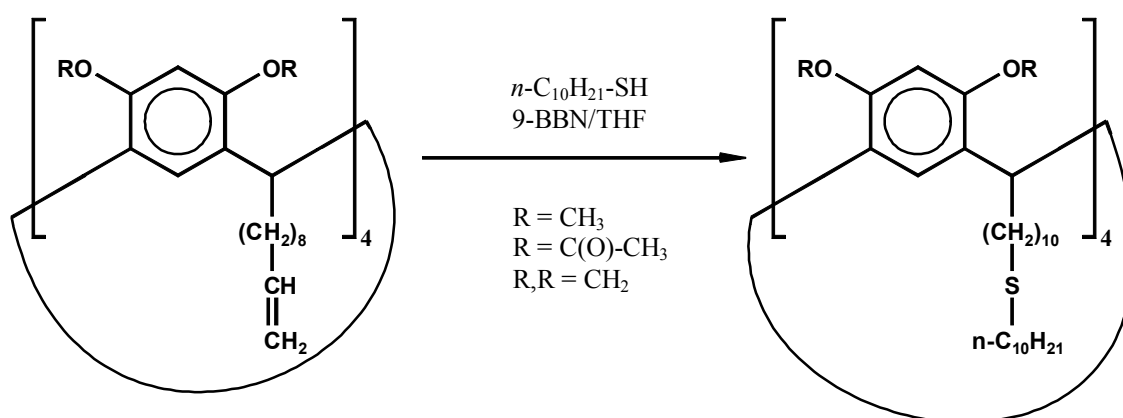
**Abbildung 119:** Versuch zur alkalischen Spaltung der Thioester.

Ob es sich bei diesem Feststoff um das gewünschte *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-sulfanyl-*n*-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methylresorc[4]aren **63** oder um ein Polymer handelte, konnte analytisch auf Grund der Unlöslichkeit nicht geklärt werden. Versuche zur Spaltung der Thioester mit Trifluoressigsäure/Wasser oder Lithiumaluminiumhydrid waren nicht erfolgreich, weil die Thioester unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wurden. Auch die Umsetzung des Feststoffs (Reaktionsprodukt der alkalischen Spaltung) mit Benzoylchlorid und Pyridin bei 195°C, was normalerweise das letzte Mittel ist, um schwerlösliche, veresterbare Calixarene in lösliche Derivate zu überführen, schlug fehl. Erstaunlich ist, daß das permethylierte Resorc[4]aren **63** oder zumindest der entsprechende Methylene-verbrückte Cavitan d in der Literatur bis heute unbekannt ist, obwohl ein solches Tetrathiol ein reizvoller Synthesebaustein wäre. Eine Erklärung dafür wäre die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen. In der Literatur ist aber das *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-sulfanyl-*n*-decyl]-resorc[4]aren (**65**) bekannt, das auch über die alkalische Verseifung des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-(acetylsulfanyl)-*n*-decyl]-resorc[4]arens (**64**) von STIRLING *et al.* synthetisiert wurde.<sup>[122]</sup>



**Abbildung 120:** Synthese des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-sulfanyl-*n*-decyl]-resorc[4]-arens **65**.<sup>[122]</sup>

Auch dieses Tetrathiol **65** ist relativ schwerlöslich. Ob das Tetrakis-[10-(acetylsulfanyl)-*n*-decyl]-resorc[4]aren **62** stabile Monoschichten auf Gold bilden kann, wurde bisher noch nicht getestet. Die derzeit wahrscheinlich beste und flexibelste Methode, um Resorc[4]arene zu synthetisieren, die gute Monoschichten auf Gold bilden, wurde von REINHOUDT *et al.* entwickelt.<sup>[123,124,125,126]</sup> Der Schlüsselschritt ist die Addition von *n*-Decanthiol in Gegenwart von 9-BBN an die endständigen Doppelbindungen des Resorc[4]arens.



**Abbildung 121:** Addition von Alkylthiolen mit Hilfe von 9-BBN.

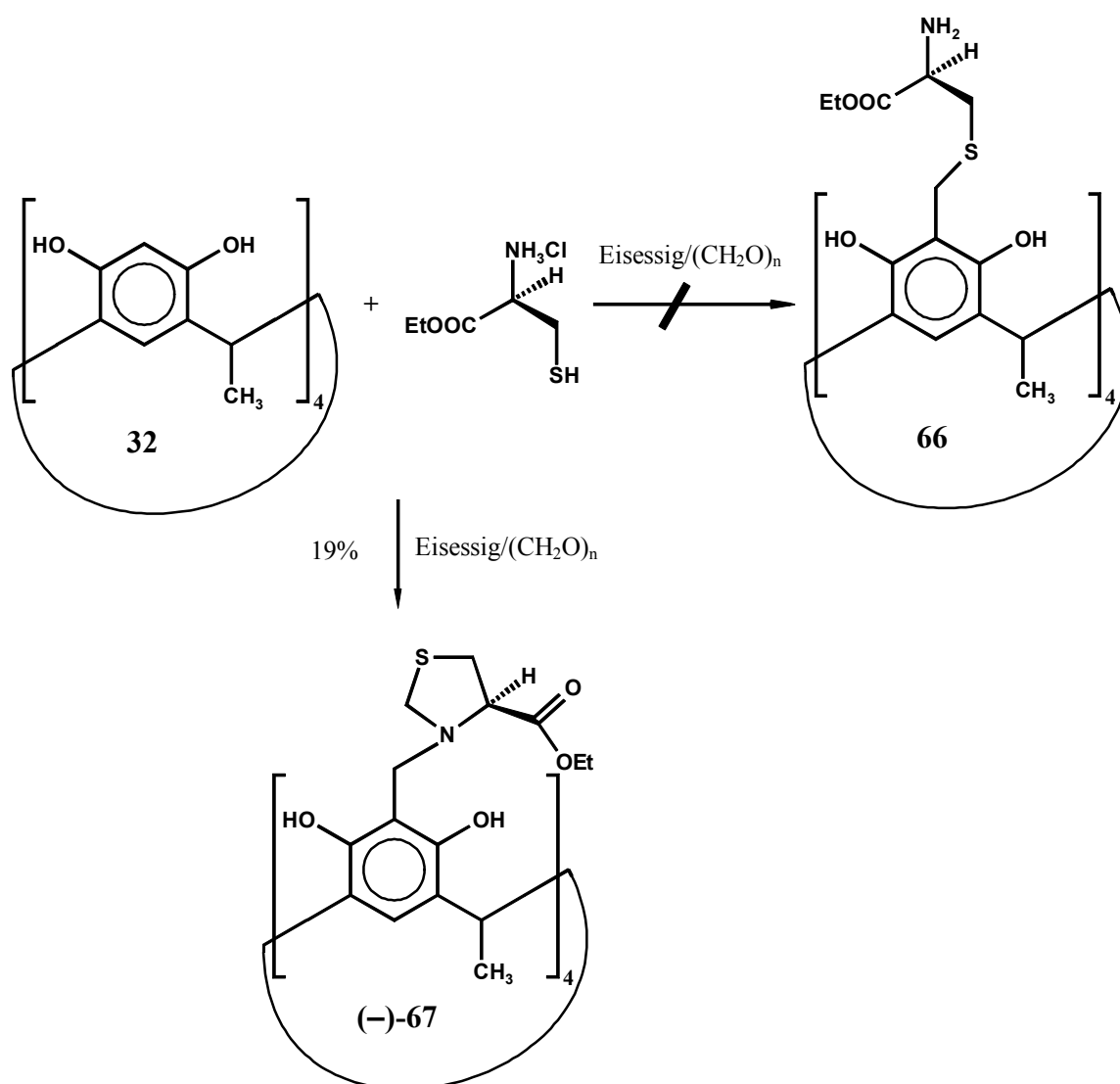
Die Thioether mit ihren langen Alkylketten haben den großen Vorteil, daß bei höheren Temperaturen (60°C) ihre Bindung an die Goldoberfläche reversibel ist, so daß sich die Moleküle zu einem optimalen Monofilms auf der Oberfläche organisieren können.<sup>[123]</sup>



## 4.4 Chirale Resorc[4]arene

### 4.4.1 Funktionalisierung der Resorc[4]arene mit Cysteinderivaten

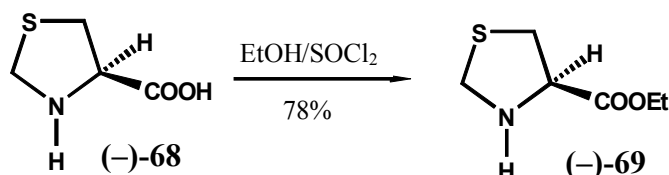
Der Ausgangspunkt für diese Untersuchungen war die Frage, ob mit Cysteinderivaten eine Thiomethylierung an dem Resorc[4]aren **32** durchgeführt werden kann. Dafür wurde *L*-Cysteinethylesterhydrochlorid mit einem Überschuß Paraformaldehyd und dem *rccc*-Tetramethylresorc[4]aren **32** in Eisessig bei Raumtemperatur umgesetzt.



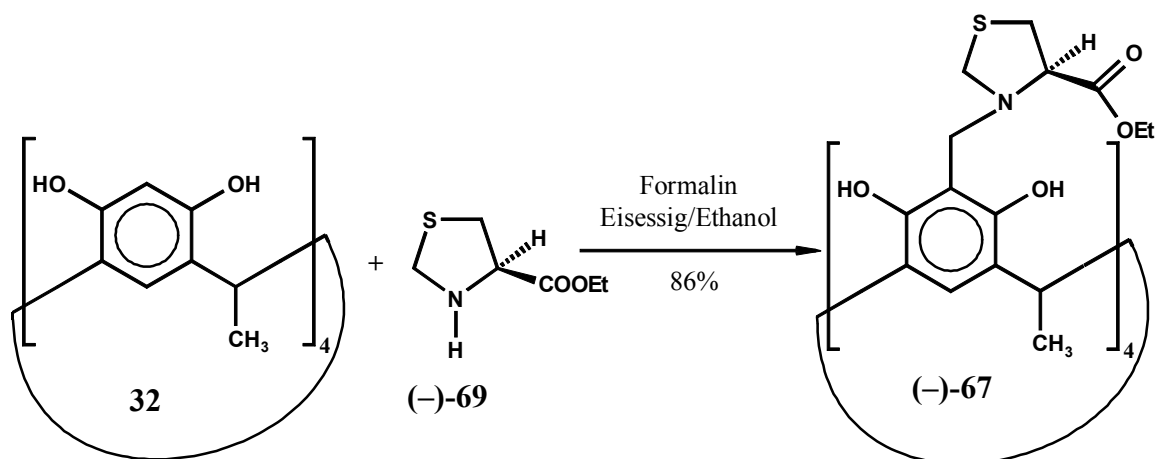
**Abbildung 122:** Synthese des (-)-*rccc*-5,11,17,23-Tetrakis-{{[(4*R*)-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-thiazolan-3-yl]methyl}}-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arens (-)-**67**.

Bei der Reaktion ist jedoch keine Thiomethylierung an das Resorc[4]aren **32** erfolgt, was zu dem *rccc*-5,11,17,23-Tetrakis-({[(2*R*)-2-amino-3-ethoxy-3-oxopropyl]sulfanyl}-methyl)-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren (**66**) führen würde. Statt dessen konnte aus dem Reaktionsansatz nach der Aufarbeitung das (-)-*rccc*-5,11,17,23-Tetrakis-{{[(4*R*)-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-thiazolan-3-yl]methyl}-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arens ((-)-**67**) in bis zu 19%iger Ausbeute chromatografisch isoliert werden. Wahrscheinlich bildete der *L*-Cysteinethylester zuerst durch die Reaktion mit Formaldehyd den 1,3-Thiazolidinring, und anschließend erfolgten die MANNICH-Reaktionen mit den sekundären Aminen. Diese Reaktion ist direkt vergleichbar mit den MANNICH-Reaktionen, die in Kapitel 2.2.6 vorgestellt wurden, in der eine Aminomethylierung an das Resorc[4]aren **32** mit  $\alpha$ -Aminoalkoholen<sup>[55]</sup> bzw. Prolin erfolgte.<sup>[46]</sup> Die analoge Reaktion mit *L*-Serinmethylester funktionierte nicht.

Um die Synthese des Resorc[4]arens (-)-**67** effizienter zu gestalten, ist es besser, die vierfache MANNICH-Reaktion mit dem (*R*)-(-)-1,3-Thiazolidin-4-carbonsäureethylester ((-)-**69**) durchzuführen, dessen Synthese problemlos, ausgehend von der kommerziell erhältlichen Carbonsäure ((-)-**68**), durchgeführt werden kann.<sup>[127]</sup>



**Abbildung 123:** Synthese des (*R*)-(-)-1,3-Thiazolidin-4-carbonsäureethylesters (-)-**69**.



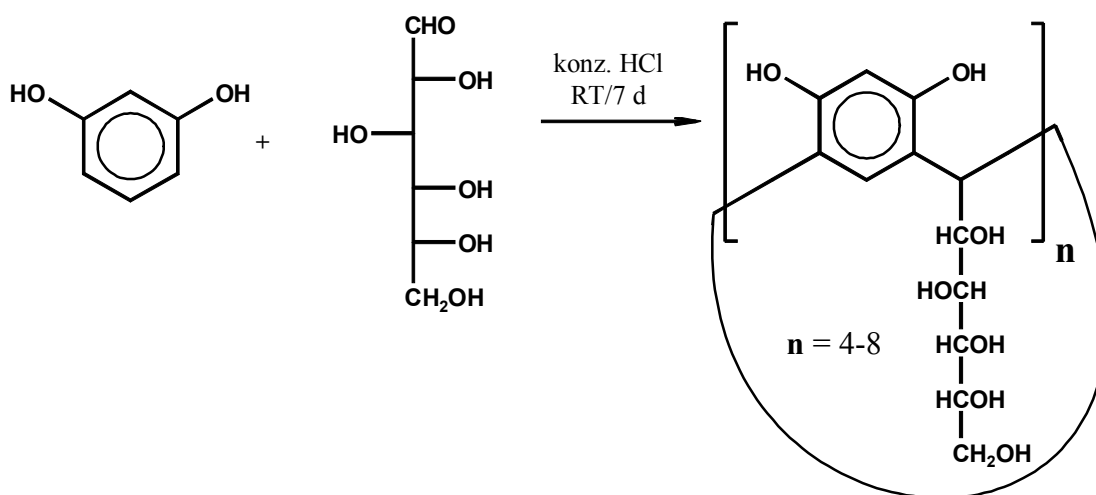
**Abbildung 124:** Verbesserte Synthese für den *rccc*-Tetraester (-)-**67**.

Der Schlüssel für die Strukturaufklärung des *rccc*-Tetraester (–)-**67** lag bei dem Kohlenstoffatom, das sich im 1,3-Thiazolidinring zwischen dem Schwefel- und Stickstoffatom befindet, und dessen Zuordnung mit Hilfe seiner  $^1J(\text{C,H})$ -Kopplungskonstante von 159 Hz möglich wurde. Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse konnten von der Verbindung nicht erhalten werden. Sie ist gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Chloroform, und hat einen Drehwert von  $[\alpha]_{546}^{20} = -141.6$  ( $c = 0.495$  in Chloroform). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in Chloroform- $d_1$  bei Raumtemperatur zeigen, daß das Resorc[4]arengerüst trotz der chiralen 1,3-Thiazolidinringe praktisch  $C_{4v}$ -symmetrisch bleibt. Das ist ein Hinweis dafür, daß die potentiellen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen und den Stickstoffatomen nicht ausreichen, um die freie Drehbarkeit der 1,3-Thiazolidinringe um die Methylengruppe zu unterbinden. Das Resorc[4]aren (–)-**67** ist mit seinen 1,3-Thiazolidinringen wesentlich stabiler gegenüber Säuren als die entsprechenden Oxazin- bzw. Oxazolidinderivate. So zeigen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen in Chloroform unter Zusatz eines kleinen Tropfens Trifluoressigsäure, daß die Struktur erhalten bleibt und daß Resorc[4]aren (–)-**67** nur protoniert wird.

## 4.4.2 Synthese von chiralen Resorcarenen auf Basis von enantiomerenreinen Aldehyden

### 4.4.2.1 Die Zuckercalixarene

Für die Synthese von chiralen Resorcarenen, die auf der Cyclisierung von enantiomerenreinen Aldehyden basieren sollen, ist es natürlich naheliegend, zuerst an die Zucker zu denken. CRAM *et al.*<sup>[12]</sup> haben versucht, Resorcin unter den Standardbedingungen<sup>[128]</sup> mit *D*-Glucose zu cyclisieren. Sie konnten aber keine Hinweise für die Bildung von cyclischen Oligomeren finden. Im Rahmen der Diplomarbeit<sup>[69]</sup> wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, Resorcin bzw. Pyrogallol mit verschiedenen Zuckern (*D*-Glucose, *D*-Galactose und *D*-Mannose) in konzentrierter Salzsäure zu cyclisieren. Dabei entstanden jeweils komplexe Produktgemische, deren MS-Analysen zeigten, daß bei den Reaktionen unter anderem Resorc- bzw. Pyrogalloarene mit verschiedenen Ringgrößen gebildet wurden. Exemplarisch soll hier die Reaktion von Resorcin mit *D*-Glucose diskutiert werden, die weitgehend repräsentativ für die Umsetzung der anderen Aldo-hexosen mit Resorcin bzw. Pyrogallol ist.



**Abbildung 125:** Umsetzung von Resorcin mit *D*-Glucose.<sup>[69]</sup>

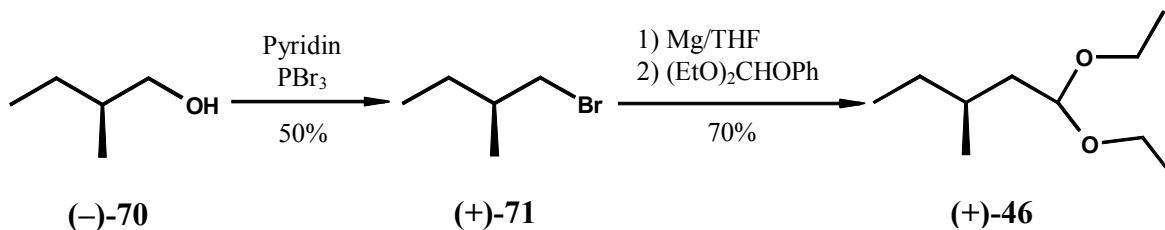
Bei der Reaktion entsteht eine intensiv rot gefärbte Lösung, aus der durch Zusatz von viel Ethanol ein rotbrauner wasserlöslicher Feststoff ausgefällt werden kann. Bei dieser Synthese ist aus mehreren Gründen mit der Bildung eines Produktgemisches zu rechnen. Das erste Problem besteht darin, daß die Reaktion nicht bei höheren Temperaturen

durchgeführt werden kann und daß kein Resorc[4]aren ausfällt. Unter solchen Reaktionsbedingungen ist mit dem Vorliegen von verschiedenen Ringgrößen und Konfigurationsisomeren zu rechnen. Das zweite Problem ist durch den Zucker bedingt, der bei der mehrtägigen Einwirkung von konzentrierter Salzsäure verschiedene unerwünschte Nebenreaktionen eingehen kann. Außerdem ist es fraglich, ob unter diesen Reaktionsbedingungen die Konfiguration aller stereogenen Zentren erhalten bleibt, die Hydroxylgruppen tragen. Die Analyse des Produktgemisches mit MALDI- und ESI-MS zeigt eindeutig, daß bei der Reaktion die entsprechenden Resorc[4]- bis Resorc[8]arene entstanden sind. Nach der Peracetylierung des Produktgemisches lassen sich nach der Aufarbeitung von den verschiedenen Resorc[n]arenen nur noch die peracetylierten Resorc[4]arene wiederfinden. Außerdem zeigte ein Vergleich der MS-Spektren, daß bei der Reaktion auch ein Resorc[4]aren gebildet wurde, das zusätzlich an einer Hydroxylgruppe mit einem Zuckermolekül verethert ist.

Aus dem Produktgemisch, das bei der Umsetzung von Resorcin mit *D*-Glucose entsteht, konnte auch mit Hilfe der HPLC (RP-18, Gradientensystem Acetonitril/Wasser) kein sauberes Resorcaren isoliert werden. Das Hauptproblem besteht darin, daß die einmal isolierten Fraktionen nicht stabil sind. Entweder wandeln sie sich bei der Chromatografie oder bei der Entfernung des Lösungsmittels um. Isolierte farblose Fraktionen nehmen schnell wieder eine rote Farbe an und bei der erneuten chromatografischen Trennung treten Signale für Verbindungen auf, die vorher noch nicht detektierbar waren. Auch aus dem Produktgemisch der peracetylierten Produkte konnte chromatografisch kein sauberes Resorc[4]aren isoliert werden.

#### 4.4.2.2 Resorc[4]arene auf Basis von enantiomerenreinen Aldehyden

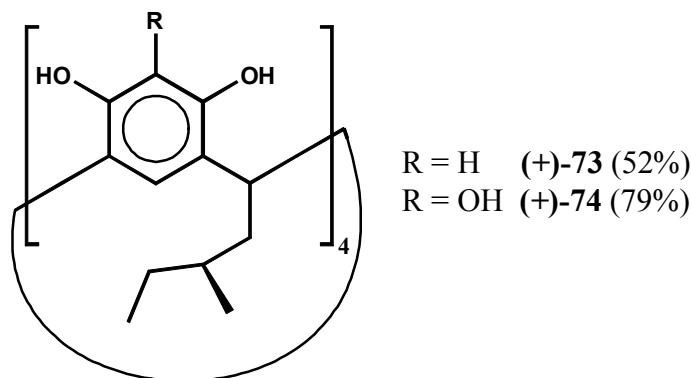
Die Synthese des benötigten (*S*)-(+)-1,1-Diethoxy-3-methylpentans (+)-**46**, erfolgt am besten ausgehend von dem (*S*)-(-)-2-Methyl-1-butanol ((-)-**70**), das als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung gebildet wird.<sup>[78]</sup>



**Abbildung 126:** Synthese des (*S*)-(+)-1,1-Diethoxy-3-methylpentans (+)-**46**.<sup>[78]</sup>

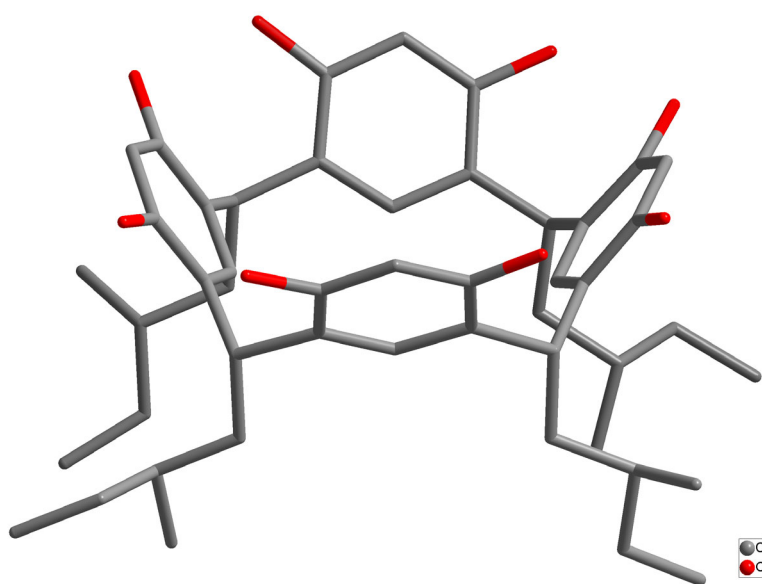
Durch Bromierung mit Phosphortribromid in Pyridin kann das (*S*)-(+)-1-Brom-2-methylbutan ((+)-**71**) in mäßigen Ausbeuten dargestellt werden. Danach erfolgt eine Kettenverlängerung durch eine GRIGNARD-Reaktion und anschließende Umsetzung mit Diethylphenyl-*ortho*-formiat analog einer Vorschrift von REICHARDT *et al.*<sup>[78]</sup>

Das (*S*)-(+)-1,1-Diethoxy-3-methylpentans (+)-**46** kann problemlos sowohl mit Resorcin als auch mit Pyrogallol zu dem entsprechenden (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren ((+)-**73**) bzw. dem (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-pyrogallo[4]aren ((+)-**74**) cyclisiert werden.



**Abbildung 127:** (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren bzw. -pyrogallo[4]aren.

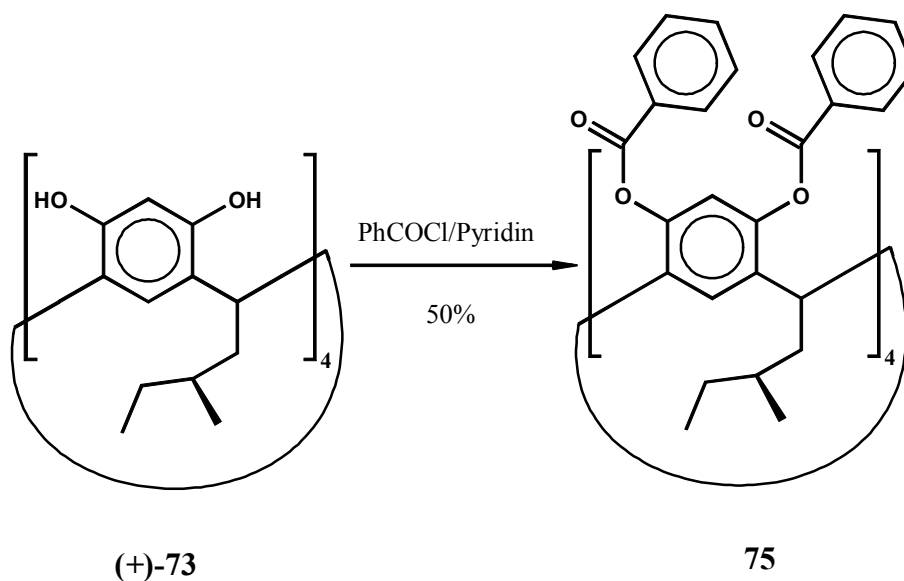
Die beiden Verbindungen ((+)-**73**) und ((+)-**74**) haben einen ähnlichen Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = +16.8$  ( $c = 1.012$  in Ethanol) bzw.  $[\alpha]_D^{25} = +18.5$  ( $c = 1.018$  in Aceton). Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren beider Verbindungen in Aceton- $d_6$  zeigen für beide Substanzen die erwartete  $C_4$ -Symmetrie. Das heißt, daß die stereogenen Zentren einen meßbaren Einfluß bis zu den Kohlenstoffatomen, an denen sich die Hydroxylgruppen befinden, haben, was für potentielle diastereomere Wechselwirkungen der Kavität von Bedeutung ist. Aus Aceton/Wasser konnten Einkristalle gezüchtet werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.



**Abbildung 128:** Kristallstrukturanalyse des (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetrakis[(2*S*)-2-methylbutyl]-resorc[4]arens (+)-**73** (ohne Wasserstoffatome).

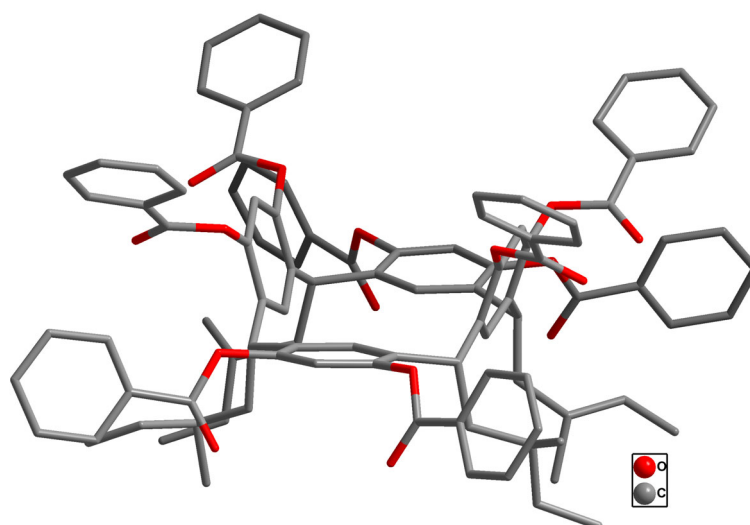
Im Festkörper liegt das *rccc*-Resorc[4]aren (+)-**73** in einer *boat*-Konformation vor, die nur leicht von der *crown*-Konformation abweicht. Interessanterweise kristallisiert das in Lösung  $C_4$ -symmetrische Resorc[4]aren (+)-**73** in der trigonalen Raumgruppe (P3(2)21) und hat somit eine  $D_3$ -symmetrische Raumgruppe.

Das Resorc[4]aren (+)-**73** wurde mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin per-*O*-benzoyliert.



**Abbildung 129:** Synthese des *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-*O*-benzoyl-2,8,14,20-tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]arens **75**.

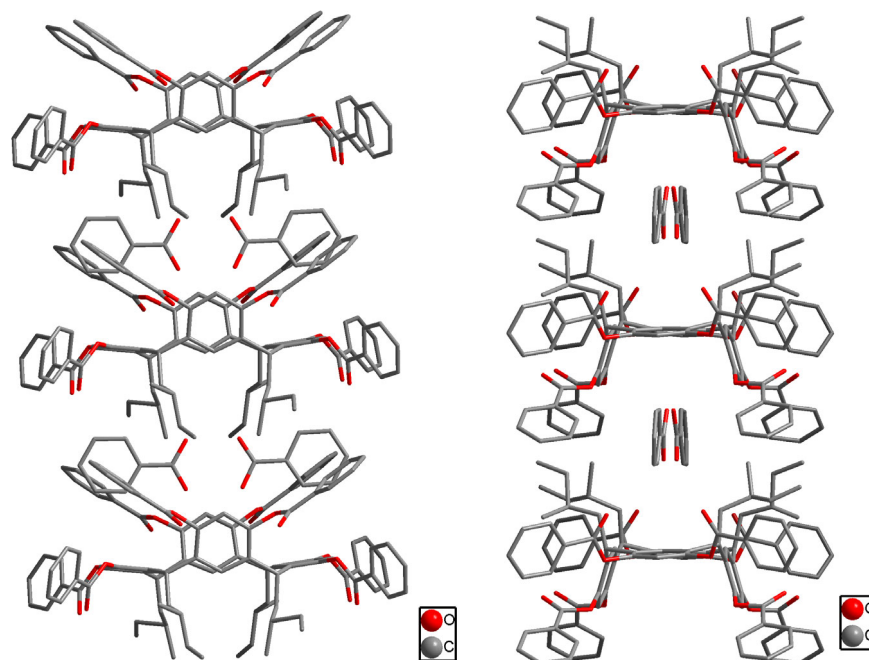
Trotz mehrfacher Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol und Aceton konnte nicht das saubere *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-*O*-benzoyl-2,8,14,20-Tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren **75** isoliert werden, obwohl aus Aceton sehr große Kristalle erhalten wurden, von denen eine Kristallstrukturanalyse angefertigt wurde.



**Abbildung 130:** Kristallstruktur des *rccc*-Resorc[4]arens **75** (ohne Wasserstoffatome).



Im Festkörper liegt das *rccc*-Resorc[4]aren **75** in einer *boat*-Konformation vor. Größere Ausschnitte der Kristallstrukturanalyse zeigen, daß sich pro Resorc[4]aren ein Benzoessäuredimer, das aus der wäßrigen Aufarbeitung stammt, und ein Molekül Aceton im Kristall befinden.

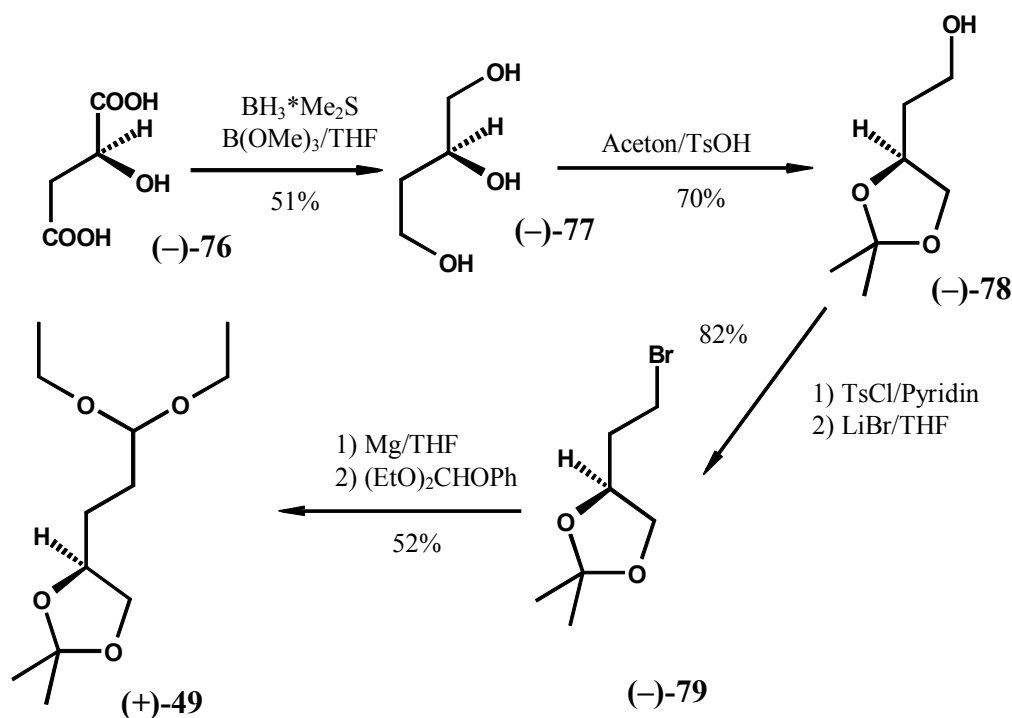


**Abbildung 131:** Kristallstruktur des Komplexes; links Blick entlang der a-Achse, rechts Blick entlang der b-Achse (Wasserstoffatome und Acetonmoleküle fehlen).

In den Benzoessäuredimeren haben die direkt gegenüberliegenden Sauerstoffatome einen Abstand von 2.53 bzw. 2.63 Å, was typisch für solche Wasserstoffbrücken ist. Die Kristallstruktur bietet einen interessanten Ansatzpunkt für *crystal engineering*. So ist es durchaus denkbar, daß die Benzoessäuredimere durch strukturell ähnliche Moleküle ersetzt werden können. Ein Beispiel dafür wären substituierte Stilbene, von denen einige interessante optische Eigenschaften haben.

Die NMR-Spektren in Chloroform- $d_1$  dieses Gemisches aus dem perbenzoylierten Resorc[4]aren **75** und den Benzoessäuredimeren sind sehr komplex und schwer zu analysieren, weil die Signale für die Benzoessäure von denen für die Benzoylresten überlagert werden. Es ist jedoch erkennbar, daß bei Raumtemperatur in Chloroform- $d_1$  und 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $d_2$  das Resorc[4]aren **75** in einer  $C_2$ -symmetrischen Form, also in einer *boat*-Konformation, vorliegt. Bei 120°C zeigen die NMR-Spektren wieder eine  $C_4$ -Symmetrie für das Resorc[4]aren.

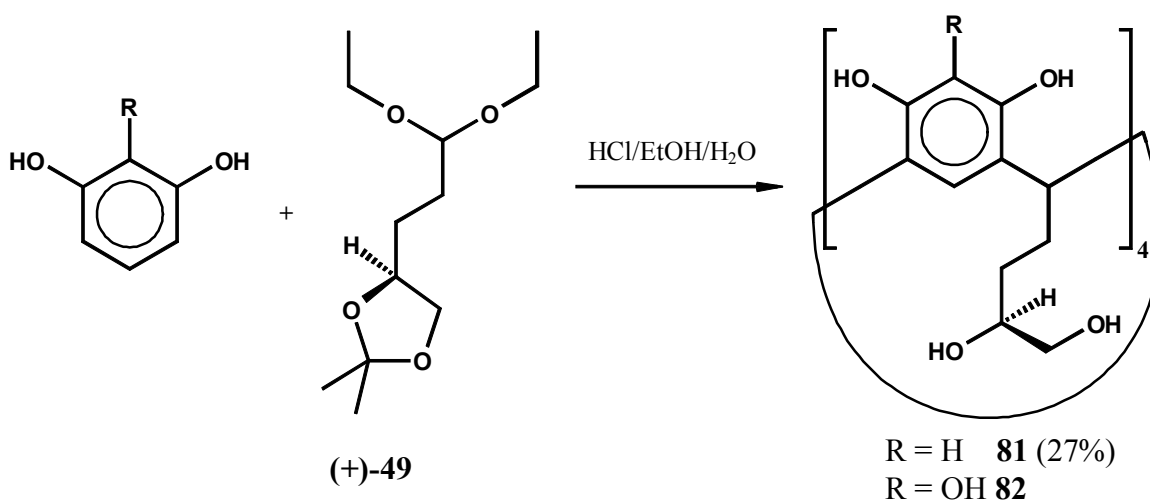
Nach den Problemen bei der Synthese von Resorc[4]arenen, die auf Zuckern basieren, wurde als Cyclisierungsbaustein das (+)-(4*S*)-4-(3,3-Diethoxypropyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (+)-**49** synthetisiert, das schon im Planungskapitel 3.2 als vielversprechendes Zielmolekül vorgestellt wurde. Die Synthesesequenz beginnt bei der *L*-(-)-Äpfelsäure ((-)-**76**), die mit Borandimethylsulfidkomplex in Gegenwart von Borsäuretrimethylester zum (-)-(2*S*)-1,2,4-Butantriol ((-)-**77**) reduziert wurde.<sup>[129]</sup> Das Butantriol (-)-**77** läßt sich nur schlecht destillieren, und deshalb können wesentlich bessere Ausbeuten als 50% erzielt werden, wenn das Rohprodukt direkt für weitere Umsetzungen eingesetzt werden kann.



**Abbildung 132:** Synthese des (+)-(4*S*)-4-(3,3-Diethoxypropyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolans (+)-**49**.

Bei der Synthese des (-)-2-[(4*S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-1-ethanols ((-)-**78**)<sup>[130]</sup> entstehen auch etwa 5% des entsprechenden Sechsringacetonids, die aber nach der Tosylierung und Bromierung zum (-)-(4*S*)-4-(Bromethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (-)-**79**<sup>[131]</sup> nicht mehr zu finden waren. Anschließend erfolgt eine GRIGNARD-Reaktion mit Kettenverlängerung zum gewünschten (+)-(4*S*)-4-(3,3-Diethoxypropyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (+)-**49**.

Resorcin kann in einem Gemisch aus konzentrierter Salzsäure, Ethanol und Wasser mit dem Diethylacetal (+)-**49**, das formal ein geschützter 2,3-Desoxyzucker ist, zum entsprechenden *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[(3*S*)-3,4-dihydroxybutyl]-resorc[4]aren **81** cyclisiert werden.



**Abbildung 133:** Synthese des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[(3*S*)-3,4-dihydroxybutyl]-resorc[4]arens **81**.

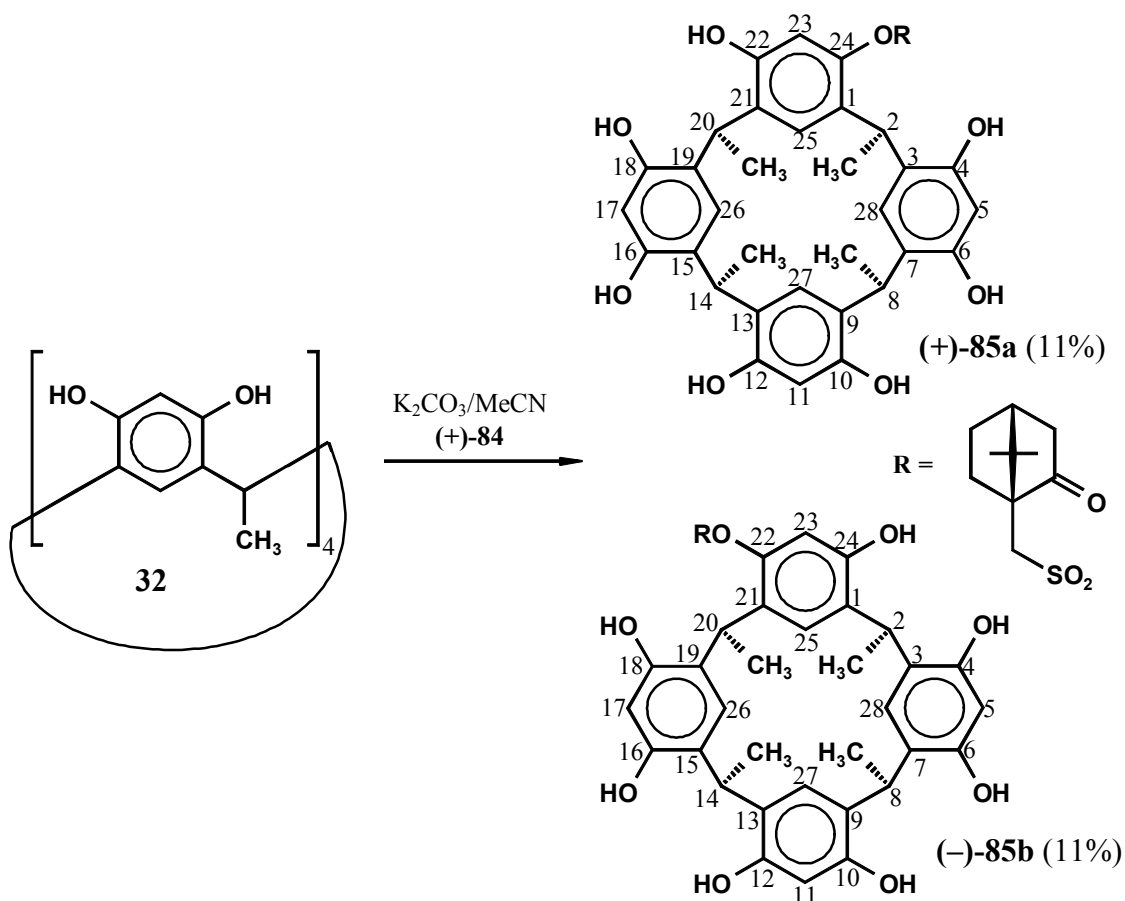
Erwartungsgemäß werden unter den sauren und wäßrigen Reaktionsbedingungen die Diolenheiten unter Abspaltung von Aceton freigesetzt. Um potentielle Nebenreaktionen des Acetons zu vermeiden, sollte die Reaktion so durchgeführt werden, daß es möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Das dabei gebildete *rccc*-Resorc[4]aren **81** ist sehr polar, so daß es während der Reaktion nicht ausfällt, was fast bei allen Resorcarensynthesen zu Produktgemischen führt. In diesem Fall konnte das saubere *rccc*-Resorc[4]aren **81** in 27%iger Ausbeute mit Hilfe der HPLC (RP-18, Acetonitril/Wasser Gradientensystem) isoliert und mittels der NMR- und MS-Spektren zweifelsfrei identifiziert werden. Es war eine fast vollständige Zuordnung aller Wasser- und Kohlenstoffatome und der H-H-Kopplungskonstanten möglich, so daß man davon ausgehen kann, daß bei diesem *rccc*-Resorc[4]aren **81** alle vier stereogenen Zentren der Diolreste eine einheitliche Konfiguration haben, also höchstwahrscheinlich noch *S*-konfiguriert sind. Eine systematische Inversion aller vier stereogener Zentren ist unter den sauren Reaktionsbedingungen nur schwer vorstellbar. Die Verbindung ist gut löslich in Wasser und Alkoholen, konnte aber nicht kristallisiert werden. Außerdem scheint das Resorc[4]aren **81** nicht besonders stabil zu sein. Aus seinen Lösungen schied sich immer ein schwerlöslicher, rötlicher Film auf den benetzten Glasoberflächen ab. Deshalb wurde

von der Verbindung kein Drehwert gemessen. Dieses Verhalten erinnert stark an die Labilität der Zuckerresorc[4]arene (vgl. Kapitel 4.4.2.1). Für eine weitere Verwendung könnte es sinnvoll sein, das Resorc[4]aren **81** z.B. durch per-*O*-Acetylierung zu derivatisieren. Besonders interessant wäre das Schützen der Dioleinheiten als Acetonide, was selektive Reaktionen an den Resorcineinheiten ermöglichen sollte.

Auch bei der Reaktion von Pyrogallol mit dem chiralen Diethylacetal (+)-**49** entsteht wahrscheinlich das entsprechende *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[(3*S*)-3,4-dihydroxybutyl]-pyrogallo[4]aren **82** als farbloser Feststoff, der in fast allen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich ist. In dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Feststoffes in einem Gemisch aus Aceton-*d*<sub>6</sub> und D<sub>2</sub>O zeigen sich u.a. die typischen Signale für ein *rccc*-Pyrogallo[4]aren. Weitere Signale deuten auf Verunreinigung durch ein anderes Isomer hin. Im MS-Spektrum wurden im höheren Massenbereich nur Signale für das Pyrogallo[4]aren **82** gefunden. Eine Reinigung der Verbindung durch Umkristallisation war nicht möglich. In DMSO tritt bei Erwärmung schnell eine Schwarzfärbung auf, die wahrscheinlich auf oxidative Prozesse zurückzuführen ist. Auch in diesem Fall könnte eine Derivatisierung des Pyrogallo[4]arens **82** (im Isomerengemisch) möglich sein, um die Löslichkeit zu verbessern und um eine saubere Verbindung isolieren zu können.

### 4.4.3 Chirale Resorc[4]arene auf Basis von Monofunktionalisierungen

Für die Monofunktionalisierung von Resorc[4]arenen ist das (+)-(*S*)-Campher-10-sulfonsäurechlorid ((+)-**84**) eine vielversprechenden Verbindung, die problemlos in großen Mengen aus der (+)-(*S*)-Campher-10-sulfonsäure ((+)-**83**) durch Umsetzung mit Thionylchlorid gewonnen werden kann. Das *rccc*-Resorc[4]aren **32** wurde mit einem Äquivalent Sulfonsäurechlorid (+)-**84** in trockenem Acetonitril umgesetzt. Als Base wurde Kaliumcarbonat im Überschuß eingesetzt.



**Abbildung 134:** Monofunktionalisierung des *rccc*-Resorc[4]arens **32** mit (+)-(*S*)-Campher-10-sulfonsäurechlorid (+)-**84**.<sup>[132]</sup>

Aus der Reaktion erhält man ein Produktgemisch, das aus dem Resorc[4]aren **32** (23%) und den beiden gewünschten monofunktionalisierten, diastereomeren (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arenen ((+)-**85a**) und (-)-*rccc*-22-*O*-

[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arenen ((-)-**85b**) besteht. Außerdem sind noch mehrfach umgesetzte Resorc[4]arene vertreten. Aus diesem Produktgemisch können die beiden monofunktionalisierten Resorc[4]arene (+)-**85a** und (-)-**85b** mit Hilfe der RP-18-HPLC in jeweils 11%iger Ausbeute isoliert werden.<sup>[133]</sup> Die Trennung ist aber relativ aufwendig und erfordert mehrere Durchgänge, weil die Fraktionen der beiden Diastereomere nicht basisliniengetrennt sind. Die maßgebliche Bevorzugung eines Diastereomers war bei dieser Reaktion nicht zu erwarten. In Abbildung 134 wurden den beiden Diastereomeren (+)-**85a** und (-)-**85b** willkürlich die beiden Strukturformeln zugeordnet. Da keine Kristallstrukturanalyse einer Verbindung oder eines Derivates vorliegt, kann nicht entschieden werden, ob die getroffene Strukturzuordnung korrekt ist oder ob die Verbindungen wechselseitig vertauscht werden müssen. Das gleiche gilt natürlich für ihre Nomenklatur und auch für alle Substanzen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden und auf der Monofunktionalisierung eines Resorc[4]arens basieren. Für die beiden Diastereomere (+)-**85a** und (-)-**85b** war mit Hilfe von 2D-NMR-Messungen eine fast vollständige Zuordnung aller Kohlenstoff- und Wasserstoffatome möglich, so daß an ihrer relativen Struktur keine Zweifel bestehen. Sie haben einen Drehwert von  $[\alpha]_{589}^{25} = +34.9$  ( $c = 1.28$  in Acetonitril) und  $[\alpha]_{577}^{25} = -9.6$  ( $c = 1.024$  in Acetonitril). Um die Möglichkeit vollständig ausschließen zu können, daß es sich bei den beiden Verbindungen nur um stabile Konformationsisomere handelt, ist es am einfachsten, die beiden Diastereomere (+)-**85a** und (-)-**85b** in Enantiomere zu überführen. Ein Weg dafür ist die Blockierung der verbliebenen sieben Hydroxylgruppen und die anschließende Abspaltung des chiralen Camphersulfonylrests. Für die Blockierung der freien Hydroxylgruppen bietet sich eine Methylierung an, weil die phenolischen Methylether die geringste Neigung haben, ihre Methylgruppe an eine benachbarte freie Hydroxylgruppe zu übertragen, was beispielsweise bei phenolischen Acetylgruppen passieren kann. Phenolische Sulfonsäureester sind sehr stabil gegenüber wäßrigen Säuren und LEWIS-Säuren, aber labil gegenüber starken Nucleophilen. Daher wurde für die Permethylierung eine basenfreie Variante eingesetzt, indem die Reaktion mit einem großen Überschuß an etherischer Diazomethanlösung durchgeführt wurde. Die Reaktivität von Diazomethan bezüglich der Methylierung von Hydroxylgruppen kann durch die Gegenwart von LEWIS-Säuren stark erhöht werden. In diesem Fall wurden die beiden Resorc[4]arene vorher auf Kieselgel aufgezogen, was allerdings den Nachteil hat, daß ein großer Anteil des Diazomethans dabei von dem Kieselgel verbraucht wird. Mit dieser Methode konnten die beiden Diastereomere (+)-**85a** und (-)-**85b** zu dem entsprechenden (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-

10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethyl-4,6,10,12,16,18,22-hepta-*O*-methylresorc[4]aren ((+)-**86a**) bzw. dem (+)-*rccc*-22-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethyl-4,6,10,12,16,18,24-hepta-*O*-methylresorc[4]aren ((+)-**86b**) umgesetzt werden.<sup>[133]</sup>

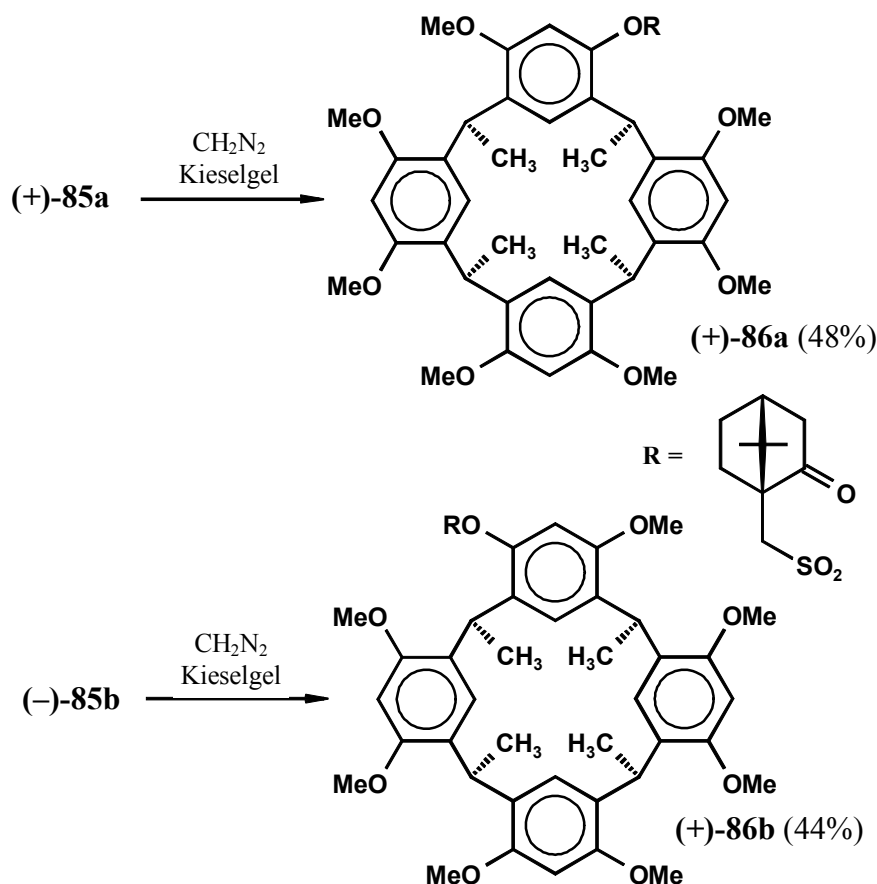
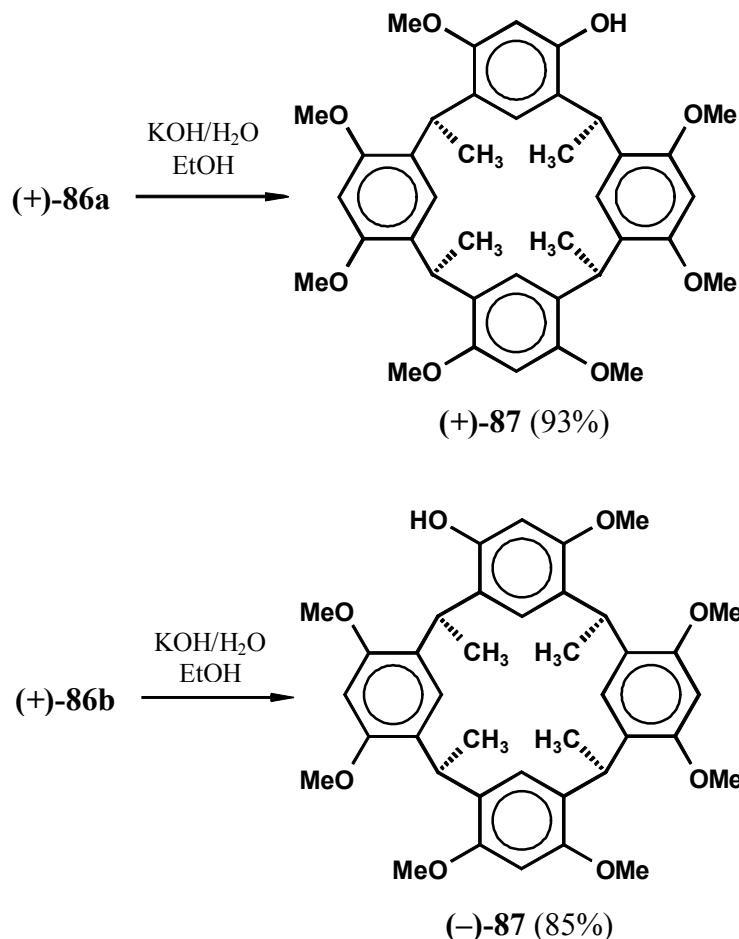


Abbildung 135: Permethylierung mit Diazomethan in Gegenwart von Kieselgel.<sup>[132]</sup>

Die beiden Diastereomere (+)-**86a** und (+)-**86b** haben einem Drehwert von  $[\alpha]_{589}^{24} = +21.2$  ( $c = 0.748$  in Chloroform) bzw.  $[\alpha]_{589}^{24} = +2.6$  ( $c = 0.604$  in Chloroform). Ihre NMR-Spektren sind bei Raumtemperatur durch breite Signale gekennzeichnet, was durch eine verlangsamte Umwandlung ihrer *boat*-Konformationen bedingt ist. Bei 65°C sind die Signale scharf und für (+)-**86a** war eine Zuordnung der meisten NMR-Signale mit Hilfe von 2D-NMR-Messungen möglich. Im Falle des Diastereomers (+)-**86b** war das nicht möglich, weil entscheidende Signale zu dicht zusammenliegen. Alle analytischen Daten bestätigen die relativen Strukturen beider Diastereomere, deren angegebenen absoluten Strukturen natürlich wechselseitig vertauscht sein können. Die alkalische Abspaltung des chiralen Camphersulfonylrests kann problemlos durch die Umsetzung mit einer Mischung

aus Kalilauge und Ethanol erfolgen und führt zu den beiden Enantiomeren (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetramethyl-4,6,10,12,16,18,22-hepta-*O*-methylresorc[4]aren (+)-**87** und (-)-*rccc*-2,8,14,20-Tetramethyl-4,6,10,12,16,18,24-hepta-*O*-methylresorc[4]aren (-)-**87**.<sup>[133]</sup>



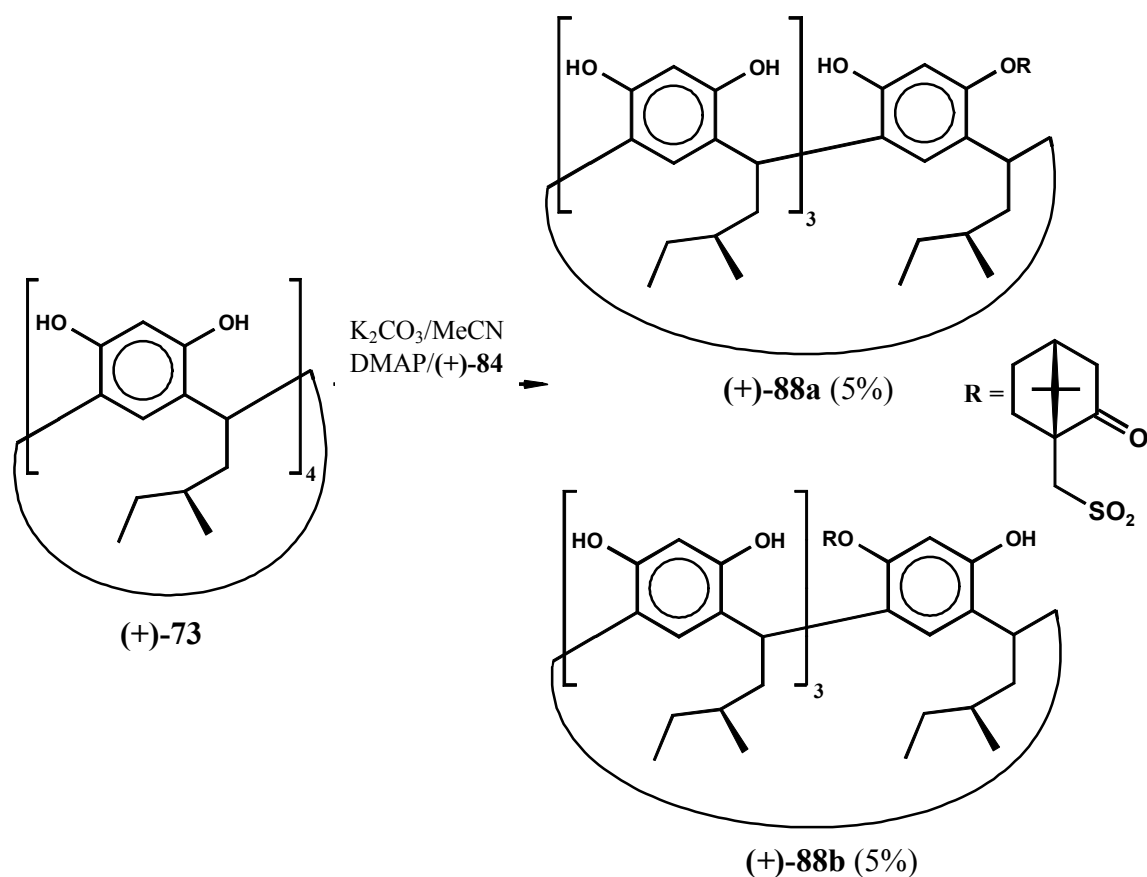
**Abbildung 136:** Alkalische Spaltung der Sulfonsäureester führt zu den beiden Enantiomeren (+)-**87** und (-)-**87**.<sup>[132]</sup>

Die beiden Resorc[4]arene (+)-**87** und (-)-**87** haben einen Drehwert von  $[\alpha]_{546}^{26} = +15.0$  ( $c = 0.884$  in Dichlormethan) bzw.  $[\alpha]_{546}^{26} = -15.1$  ( $c = 0.748$  in Dichlormethan), was zusammen mit ihren identischen NMR-, IR-Spektren, Massenfeinbestimmungen und Schmelzpunkten eindeutig beweist, daß diese beiden Verbindungen Enantiomere sind. Wenn es in Zukunft gelänge, von einem dieser sechs chiralen Resorc[4]arene eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten, wären damit die absoluten Strukturen aller sechs chiralen Calixarene geklärt. Die beiden Enantiomere (+)-**87** und (-)-**87** verfügen an ihren vier Methinbrücken über stereogene Zentren und sie sind zusätzlich auch noch inhärent



chiral, weil sie auch ohne die vier stereogenen Zentren chiral wären, was beispielsweise bei einem Austausch der Methinbrücken gegen Methylenbrücken der Fall wäre.

Die in diesem Kapitel bisher vorgestellten enantiomerenreinen und in Lösung stabilen Resorc[4]arene sind vielversprechende Verbindungen für Untersuchungen von Wirts-Gast-Wechselwirkungen mit chiralen Substraten. Besonders interessant sind die beiden Enantiomere (+)- und (-)-**87**, weil sie sowohl chemisch als auch thermisch sehr belastbar und auch in deprotonierter Form stabil sind. Sie lösen sich gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform, was für potentielle Wechselwirkungen optimal ist. Ein großer Nachteil ist die schlechte Trennbarkeit der beiden Diastereomere (+)-**85a** und (-)-**85b**, auf der die vorgestellte Syntheseroute basiert. Daher wurde anstelle des achiralen Resorc[4]arens **32** für die Monofunktionalisierung das (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren (+)-**73** eingesetzt, in der Hoffnung, durch die zusätzliche chirale Information, besser trennbare Diastereomere zu erhalten.



**Abbildung 137:** Monofunktionalisierung des Resorc[4]arens (+)-**73** mit (+)-(*S*)-Campher-10-sulfonsäurechlorid (+)-**84**.<sup>[132]</sup>

Auch in diesem Fall entstehen bei der Reaktion die beiden mono-*O*-funktionalisierten Resorc[4]arene (+)-**88a** und (+)-**88b**. Allerdings scheint das Resorc[4]aren (+)-**73** weniger

reaktiv bezüglich der Veresterung mit Sulfonsäurechloriden als das Tetramethylresorc[4]aren **32** zu sein, weil katalytische Mengen DMAP zugegeben werden mußten, um bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen die Produkte erhalten zu können. Dafür lassen sich die beiden Diastereomere (+)-**88a** und (+)-**88b** problemlos an RP-18-Material trennen.

(+)-73

88a 88b

**Abbildung 138:** HPLC-Plot des Produktgemisches der Monofunktionalisierungsreaktion von (+)-73 mit (+)-84; RP-18 analytisch (MeCN/Wasser 90:10, 280 nm).

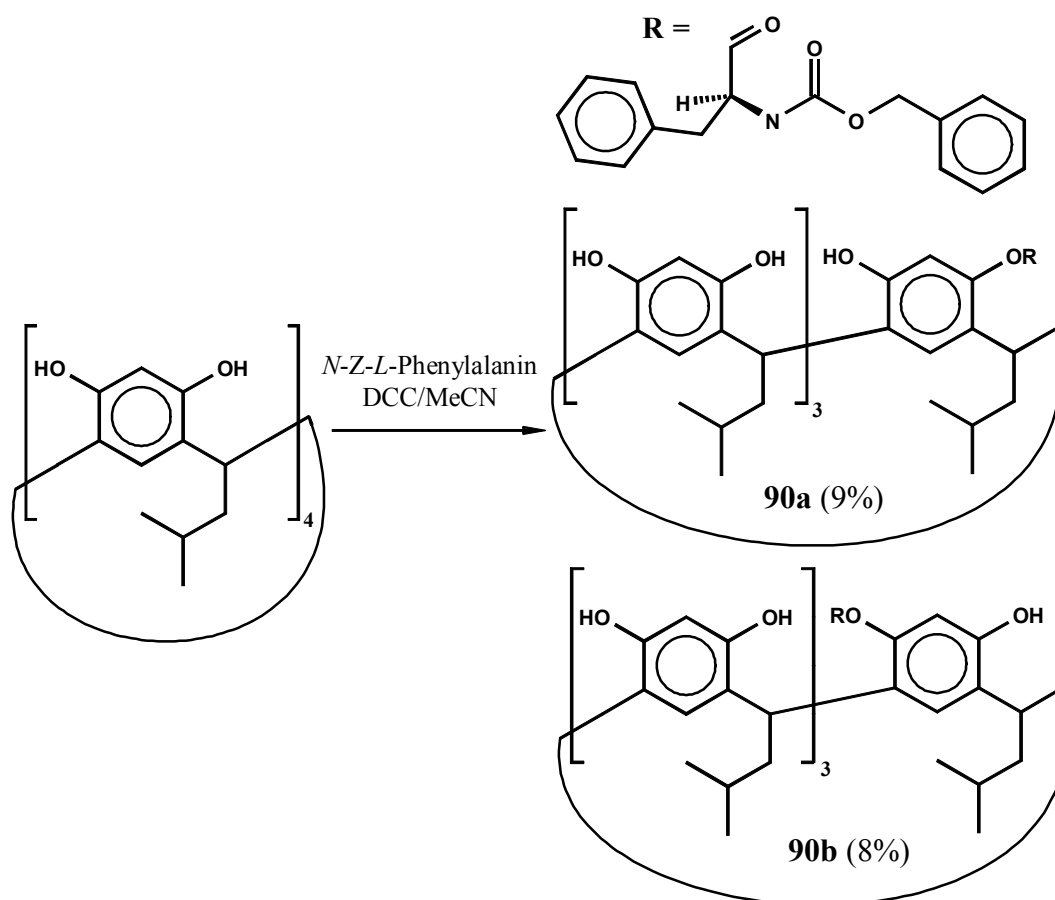
Die Retentionszeiten für die wertvolle Ausgangsverbindung (+)-73 und die beiden monofunktionalisierten Diastereomere liegen soweit auseinander, daß auch eine Trennung größerer Substanzmengen mit einer entsprechenden Schwerkraftsäule möglich sein sollte. Die zahlreichen Peaks bei größeren Retentionszeiten gehören zu verschiedenen mehrfach veresterten Resorc[4]arenen. Die so erhaltene RP-18-Fraktion für Diastereomer (+)-88b ist noch mit zwei doppelt veresterten Resorc[4]arenen verunreinigt, die aber problemlos mit Hilfe einer Filtration über Kieselgel (Chloroform/Methanol 95:5) entfernt werden können. Die beiden Diastereomere (+)-88a und (+)-88b haben Drehwerte von  $[\alpha]_{577}^{25} = +35.2$  ( $c = 0.990$  in Aceton) bzw.  $[\alpha]_{577}^{26} = +9.2$  ( $c = 0.871$  in Aceton). Leider konnte von keiner der beiden Verbindungen eine Kristallstruktur erhalten werden, so daß die absolute Struktur

nicht geklärt ist. Mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten war eine exakte Zuordnung der meisten Signale für die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome möglich. Erstaunlich ist, daß die stereogenen Zentren in den Alkylketten noch einen so großen Einfluß auf die Kavität oder den oberen Rand des Resorc[4]arens haben, daß sich diese Diastereomere wesentlich stärker unterscheiden, als die, die auf dem achiralen Resorc[4]aren **32** basieren. Eine Trennung der mit Camphersulfonsäure monoveresterten Resorc[4]arene ist auf Kieselgel mit den benötigten relativ unpolaren Lösungsmitteln nicht möglich. Bei der Chromatografie über RP-18-Material wird ein Gemisch aus Wasser und Acetonitril eingesetzt. In diesem polaren Medium befindet sich wahrscheinlich der lipophile Campherrest in der unpolaren Kavität des Resorc[4]arens, wobei größere Unterschiede zwischen den beiden Diastereomeren zu erwarten sind, als wenn der Campherrest nach außen steht.

Auch mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid kann das (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetrakis[(2*S*)-2-methylbutyl]-resorc[4]aren **(+)-73** mono-*O*-funktionalisiert werden. Die entsprechenden Diastereomere konnten nicht getrennt werden, aber in den NMR-Spektren identifiziert werden.

Ein anderes Problem sind die bisher schlechten Ausbeuten bei der Monofunktionalisierung von Resorc[4]aren mit Sulfonsäurechloriden. Für die Reaktion wurde immer Kaliumcarbonat oder Cäsiumcarbonat als Base im Überschuß eingesetzt und anschließend wurde ein Äquivalent Sulfonsäurechlorid (bezogen auf das Resorc[4]aren) zugegeben. Das prinzipielle Problem besteht jetzt darin, daß das deprotonierte Ausgangsmaterial schwerlöslich in Acetonitril ist und löslich wird, sobald es einmal verestert wurde. Dadurch erklärt sich, daß das Produktgemisch immer größere Anteile Ausgangsmaterial und mehrfach veresterte Resorc[4]arene enthält. Dieses Problem kann in Zukunft möglicherweise durch den Einsatz anderer Lösungsmittel, wie beispielsweise DMF oder DMSO, verkleinert werden, wenn in diesen Lösungsmitteln das deprotonierte Ausgangsmaterial löslich sein sollte. Aber auch der Einsatz anderer nicht nucleophiler Basen könnte sinnvoll sein.

Auf der Suche nach anderen interessanten enantiomerenreinen Synthesebausteinen, die für die Monofunktionalisierung von Resorc[4]arenen geeignet sein könnten, kommt man zwangsläufig zu den Aminosäuren bzw. ihren geschützten Derivaten. Für die folgende Reaktion wurde *L*-Phenylalanin eingesetzt, dessen Aminogruppe mit der *Z*-Gruppe geschützt ist (*N*-*Z*-*L*-Phenylalanin). Die Aktivierung erfolgte mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC).



**Abbildung 139:** Monofunktionalisierung des *rccc*-Resorc[4]arens **33** mit *N*-*Z*-*L*-Phenylalanin.<sup>[132]</sup>

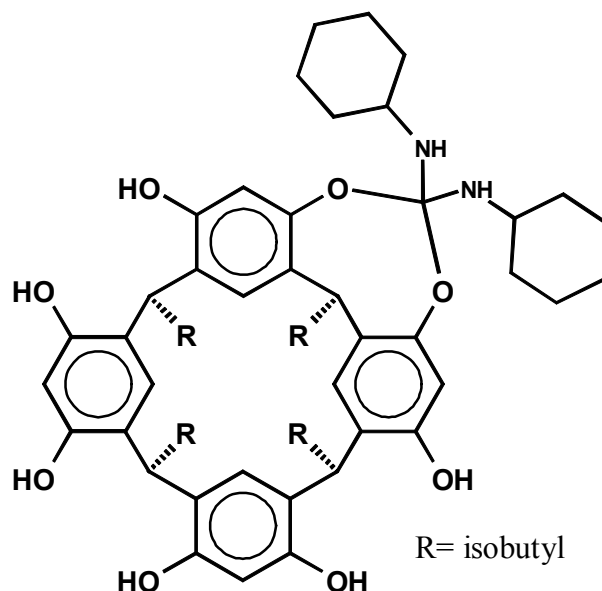
Die beiden Diastereomere (**90a**) und (**90b**) wurden in wesentlich besseren Ausbeuten gebildet, als es in Abbildung 139 für die isolierten Produkte angegeben wurde. Unerwartete Probleme bei der Isolierung der beiden Verbindungen sind dafür die Ursache.

**33****90b****90a**

**Abbildung 140:** HPLC-Plot des Produktgemisches der Monofunktionalisierungsreaktion von **33** mit *N-Z-L*-Phenylalanin; RP-18 analytisch (MeCN/Wasser 90:10, 280 nm).

In Abbildung 140 ist das HPLC-Chromatogramm für das Produktgemisch dargestellt, das nach der Aufarbeitung der Reaktion erhalten wurde. Neben dem Peak für das Ausgangsmaterial **33** zeigen sich zwei Signale für die beiden Diastereomere **90a** bzw. **90b**, die so weit voneinander entfernt sind, daß eine problemlose Trennung in einem, spätestens im zweiten Durchgang möglich sein sollte. Das ist aber nicht der Fall, weil sich besonders unter den chromatografischen Bedingungen und bei dem Entfernen des Lösungsmittels die beiden Verbindungen ineinander umwandeln, so daß sie nur mit einer Reinheit von etwa 95% kurzzeitig isoliert werden konnten. Die relativen Strukturen der beiden Diastereomere konnten zweifelsfrei anhand ihrer NMR- und Massenspektren identifiziert werden. Die Umwandlung erfolgt wahrscheinlich intramolekular durch eine Umesterung zur direkt benachbarten Hydroxylgruppe an der benachbarten Resorcineinheit. Aus den beiden Diastereomeren wird aber unter diesen Bedingungen kein unsubstituiertes Resorc[4]aren **33** durch eine endgültige Abspaltung der Estergruppe gebildet. Interessant wäre es, wenn die anderen sieben Hydroxylgruppen der beiden Diastereomere blockiert werden könnten und dann die beiden resultierenden neuen Diastereomere immer noch gut trennbar wären.

Im Rahmen der Versuche zur Monofunktionalisierung von Resorc[4]arenen zeigte sich, daß diese einen sehr stabilen Komplex oder ein neues Molekül durch Reaktion mit DCC bilden können. Eine solche Substanz bildet sich beispielsweise bei der Umsetzung des Resorc[4]arens **33** mit DCC in Acetonitril. Die MS-Spektren des Reaktionsprodukts ergaben nur ein größeres Signal für ein Addukt aus einem Resorc[4]aren **33** und einem Molekül DCC. Die Verbindung konnte nicht per NMR charakterisiert werden, weil alle Signale stark verbreitert waren und auch eine chromatografische Reinheitsanalyse war nicht möglich. MS/MS-Fragmentierungsexperimente lassen jedoch eine kovalente Anbindung des DCC vermuten, weil nur eine Abspaltung eines Cyclohexanrings beobachtet wurde.

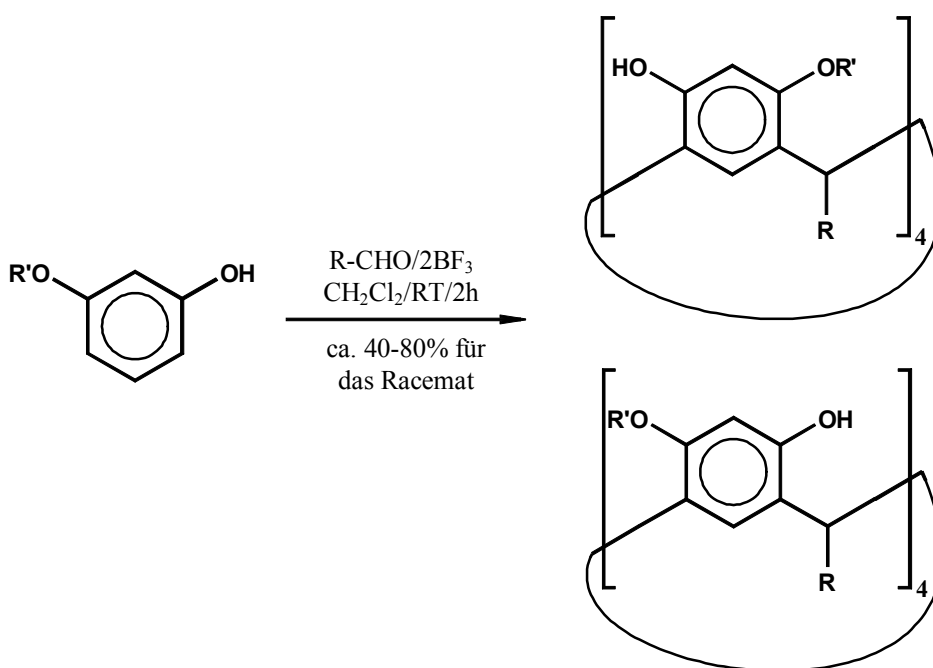


**Abbildung 141:** Strukturvorschlag für das Additionsprodukt von DCC an das Resorc[4]aren **33**.

Theoretisch wäre auch eine elektrophile Substitution am Kohlenstoffatom zwischen den beiden Hydroxylgruppen vorstellbar, die zu einer Amidinstruktur führen würde. Interessanterweise konnte immer nur die Addition einer DCC-Einheit an die *resorcin*-Resorc[4]aren beobachtet werden, auch wenn ein großer Überschuß an DCC eingesetzt wurde.

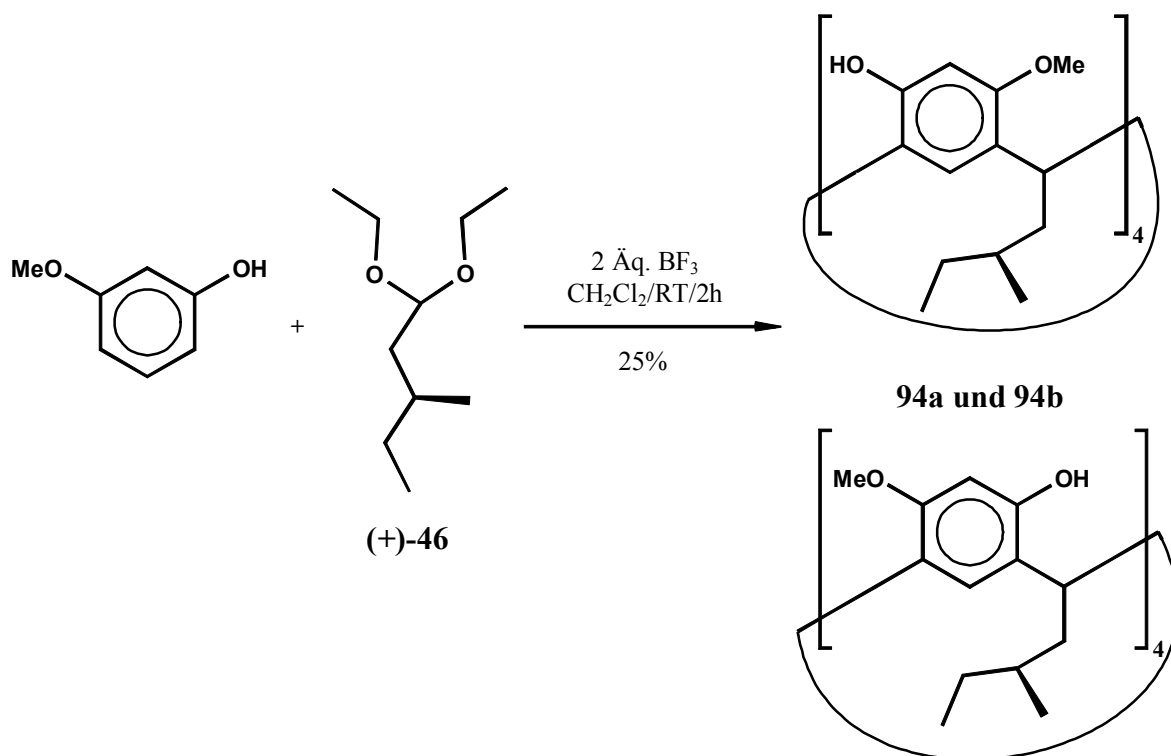
#### 4.4.4 Synthese $C_4$ -symmetrischer *rccc*-Tetra-*O*-alkylresorc[4]arene

Ende des Jahres 2000 wurde von MOCERINO *et al.* eine neue, bahnbrechende Cyclisierungsmethode zur Darstellung von  $C_4$ -symmetrischen Resorc[4]arenen veröffentlicht.<sup>[134]</sup> Sie fanden heraus, daß 3-Methoxyphenol mit Alkylaldehyden in Gegenwart von zwei Äquivalenten Bortrifluoridetherat in teilweise hohen Ausbeuten zu den entsprechenden  $C_4$ -symmetrischen *rccc*-Tetra-*O*-methyl-resorc[4]arenen umgesetzt werden kann.



**Abbildung 142:** Synthese der  $C_4$ -symmetrischen *rccc*-Resorc[4]arene **91** ( $\text{R} = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ), **92** ( $\text{R} = n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ) und **93** ( $\text{R} = n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}' = n\text{-Pr}$ ).

Bei diesen Reaktionen fallen die *rccc*-Resorc[4]arene immer als Racemate an, aus denen die Autoren aber keine enantiomerenreinen Verbindungen isoliert haben. Daher stellt sich die Frage, ob die Reaktion auch mit dem enantiomerenreinen Diethylacetal (+)-**46** durchgef\u00fchrt werden kann und ob dabei trennbare Diastereomere entstehen.

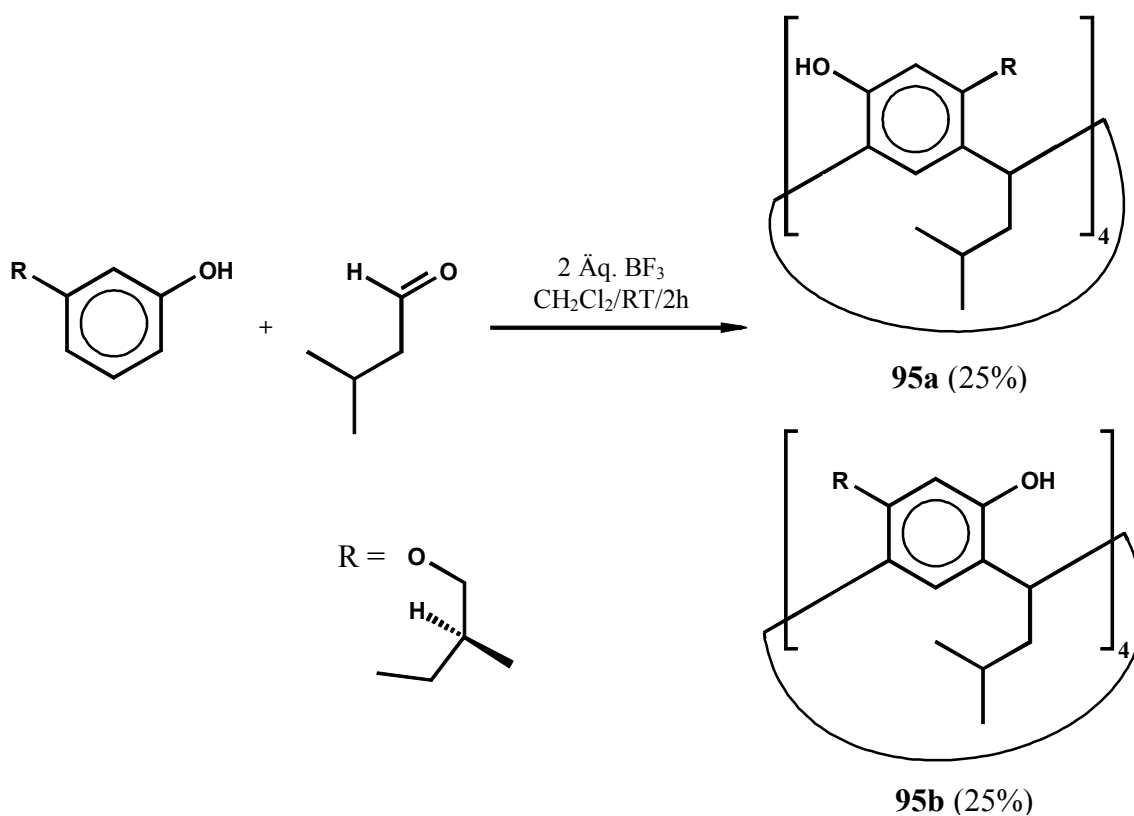


**Abbildung 143:** Cyclisierung des 3-Methoxyphenols mit dem Diethylacetal (+)-46.

Bei der Reaktion wird in etwa 25%iger Ausbeute ein Diastereomerengemisch gebildet, das die beiden Diastereomere **94a** und **94b** in einem Verhältnis von ca. 60:40 enthält. Diese beiden Verbindungen lassen sich allerdings nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand trennen, weil sie sehr ähnliche Retentionszeiten<sup>[135]</sup> haben und nur einen Doppelpeak bilden. Die NMR-Untersuchungen und MS-Spektren zeigen eindeutig, daß das Gemisch aus den beiden  $C_4$ -symmetrischen *resorcin*[4]arenen **94a** und **94b** besteht. Neben diesen beiden  $C_4$ -symmetrischen Produkten werden bei der Reaktion noch verschiedene Resorcin[4]arene mit niedrigerer Symmetrie gebildet.

Der Einsatz von enantiomerenreinen Aldehyden bzw. Acetalen ist allerdings nicht die einzige Möglichkeit, zusätzliche chirale Informationen für die Bildung von Diastereomeren einzubringen. In Abbildung 142 wurde vorgestellt, daß nicht nur 3-Methoxyphenol, sondern auch 3-*n*-Propoxyphenol in dieser speziellen Weise cyclisiert werden kann. Wenn anstelle des *n*-Propylrestes ein enantiomerenreiner Alkylrest eingesetzt wird, ist die Bildung von Diastereomeren zu erwarten, die sich stärker unterscheiden sollten, weil sich diese zusätzliche chirale Information direkt an der inhärent chiralen Kavität befindet. Dieses Konzept konnte von KLAES realisiert werden.<sup>[136]</sup>





**Abbildung 144:** Synthese von enantiomerenreinen  $C_4$ -symmetrischen *rccc*-Resorc[4]-arenen.

Aus dem Produktgemisch, das bei der Reaktion entsteht, können die beiden enantiomerenreinen Diastereomere **95a** und **95b** in einer Ausbeute von jeweils 25% problemlos chromatografisch isoliert und getrennt werden.

## 5 Zusammenfassung

Fast alle Ziele der Aufgabenstellung konnten erfolgreich bearbeitet werden. Die präsentierten Ergebnisse können grob in drei Bereiche unterteilt werden:

a) Supramolekulare Eigenschaften und Anwendungen der Resorc[4]arene und der Pyrogallo[4]arene, b) Synthese von „beidseitig“ funktionalisierbaren Resorc[4]arenen und c) Synthese von chiralen Resorc[4]arenen. Auf den ersten Blick scheinen diese Bereiche isoliert voneinander im Raum zu stehen, aber für die Lösung vieler wichtiger zukünftiger Frage- und Aufgabenstellung müssen diese Teilbereiche miteinander verknüpft werden.

a) Die unsubstituierten *rccc*-Resorc[4]arene und *rccc*-Pyrogallo[4]arene können durch Selbstorganisation Aggregate bilden. Im Festkörper liegen sie häufig in Form von Schichtstrukturen vor, die durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Bei den *rccc*-Pyrogallo[4]arenen sind meistens zwei benachbarte Hydroxylgruppen jeder Pyrogalloleinheit an direkten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die hexamere Kristallstruktur des *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*iso*-butyl)-pyrogallo[4]arens **31** konnte nicht reproduziert werden und ist bei keinem anderen Pyrogallo[4]aren aufgetreten. In unpolaren Lösungsmitteln bilden die unsubstituierten *rccc*-Resorc[4]arene und *rccc*-Pyrogallo[4]arene Aggregate, während sie in polaren Lösungsmitteln in isolierter Form vorliegen. Wenn alle freien Hydroxylgruppen der Verbindungen blockiert (z.B. mit Acetylgruppen) sind, liegen sie auch in unpolaren Lösungsmitteln in monomerer Form vor. Die Aggregate der *rccc*-Pyrogallo[4]arene sind in Chloroform wahrscheinlich wesentlich stabiler als die der entsprechenden Resorc[4]arene. In diesem Lösungsmittel bilden die *rccc*-Resorc[4]arene **34** und **35** entweder Aggregate, in denen die Resorc[4]arene relativ unsymmetrisch sind oder ein Gemisch verschiedener Aggregate, was wahrscheinlicher ist. Ihre durchschnittliche Größe liegt im Bereich von Pentameren bis Hexameren. Bei den *rccc*-Pyrogallo[4]arenen **37** und **38** sprechen viele Hinweise dafür, daß sie in Chloroform als weitgehend einheitliche Aggregate vorliegen, in denen sie  $C_4$ -symmetrisch sind. Alle analytischen Daten lassen sich am besten mit einem Hexamer in Einklang bringen, in dem die sechs *rccc*-Pyrogallo[4]arene **37** oktaedrisch angeordnet sind.

Alle unsubstituierten *rccc*-Resorc[4]arene und *rccc*-Pyrogallo[4]arene können in der Gasphase bzw. im ESI-MS-System Aggregate verschiedenster Größen bilden, in denen sie

entweder protoniert, deprotoniert oder mit Kationen komplexiert sind. Diese Aggregatbildung wird aber nicht wesentlich von der Polarität des Lösungsmittel beeinflusst, in dem die Verbindungen gesprüht werden. Durch ESI-MS-Messungen kann aber schnell festgestellt werden, ob potentielle Systeme für Selbstorganisationseffekte oder andere nichtkovalente Wechselwirkungen in Lösung vorliegen. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit für kein Calixaren, das nicht auch Aggregate im ESI-MS bildet, Selbstorganisationseffekte in Lösung beobachtet werden. Die Aggregate in Lösung und im ESI-MS sind gerade für die unsubstituierten *rccc*-Resorc[4]arene und *rccc*-Pyrogallo[4]arene nur bedingt miteinander vergleichbar, weil nicht auszuschließen ist, daß auch eine Protonierung oder Deprotonierung die Größe der Aggregate beeinflussen kann. Kationen und geeignete neutrale Gäste können die Größe der Aggregate, beispielsweise des *rccc*-Resorc[4]arens **35**, in Chloroform verändern. Mit dem *rccc*-Pyrogallo[4]aren **37** wurde eine optimale Eichsubstanz für den hohen Massenbereich (bis  $m/z = 6000$ ) des ESI-MS-Systems *Esquire3000* gefunden, die sowohl im Anionen- als auch im Kationenmodus eingesetzt werden kann und stellt somit die erste praktische Anwendung für die supramolekularen Eigenschaften der *rccc*-Pyrogallo[4]arene dar.<sup>[101]</sup>

Es wurden zahlreiche Untersuchungen zur Komplexierung der Resorc[4]arene und der Pyrogallo[4]arene in der Gasphase mit Alkali- und Tetraalkylammoniumionen mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie durchgeführt. Die Monomere des unsubstituierten Resorc[4]arens **35**, des Pyrogallo[4]arens **38** und das per-*O*-methylierte Resorc[4]aren **48** zeigen eine starke Selektivität für Cäsiumionen in Gegenwart der anderen Alkaliionen, während das per-*O*-acetylierte Derivat **47** am besten von Kaliumionen, allerdings ohne maßgebliche Selektivität, komplexiert wird. Die Homodimere des Resorc[4]arens **35** zeigen eine Selektivität für Cäsiumionen, während die Homodimere des Pyrogallo[4]arens **38** leicht bevorzugt Aggregate mit jeweils einem Natriumion bilden. Die unsubstituierten *rccc*-Resorc[4]arene und *rccc*-Pyrogallo[4]arene können mit allen Alkaliionen Heterodimere bilden, durch deren MS-MS-Fragmentierung Aussagen über die relativen Stabilitäten der Alkaliionenkomplexe der Monomeren gemacht werden können. Die monomeren Komplexe der untersuchten Pyrogallo[4]arene **37** und **38** mit den Lithium- und Natriumionen sind wesentlich stabiler als die der Resorc[4]arene **34** und **35** (Faktor 7.5 bis 3). Für die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumionen wurden für die Monomere beider Substanzklassen ähnliche Komplexstabilitäten gefunden. Um diese Unterschiede zu erklären, wurde postuliert, daß diese Unterschiede durch zwei verschiedene

Bindungsmechanismen der Kationen bedingt sind. Die kleinen und harten Lithium- und Natriumionen werden wahrscheinlich durch die Hydroxylgruppen koordiniert, während die großen und weichen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumionen, bedingt durch  $\pi$ -Kationen-Wechselwirkungen, zentral in den Kavitäten lokalisiert sein dürften.<sup>[107]</sup> Dieses Modell wird durch Kraftfeld- und *ab initio*-Rechnungen bestätigt. Messungen mit verschiedenen Tetraalkylammoniumionen ergaben weitere Hinweise dafür, daß sich die größeren Kationen auch in den Dimeren im Hohlraum befinden. Wenn allerdings die im Dimer einzuschließenden Kationen zu groß werden, wird die Stabilität, der über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Aggregate, verringert oder eine Dimerenbildung verhindert. Die optimale Größe liegt für das Pyrogallo[4]aren **37** etwa im Bereich von Tetramethylammoniumionen.

Mit der *rccc*-Tetracarbonsäure **39** konnte ein weiteres Resorc[4]aren synthetisiert werden, das zu sich selbst komplementär ist. Die Verbindung bildet sowohl in der Gasphase als auch in unpolaren Lösungsmitteln durch Selbstorganisation Aggregate. Auch seine Struktur im Festkörper ist durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und einen Schichtaufbau geprägt. Sie bildet mit dem *rccc*-Octahydroxypyridin[4]aren **56** Heterodimere in der Gasphase. Die Verbindung **39** und die *rccc*-Octacarbonsäure **40** bilden stabile Monofilme auf wäßrigen Subphasen und konnten äußerst erfolgreich als Modellsubstanzen für die Biomineralisation von Calciumcarbonat eingesetzt werden. Unter einer Monoschicht der Tetracarbonsäure **39** wachsen nur Calcitkristalle mit einer einheitlichen Orientierung ((012)), im Gegensatz zum unkontrollierten Kristallisationsprozeß ohne Templateffekt. Die Struktur der einheitlichen Systeme aus Calciumcarbonat, die unter der Kontrolle der Octacarbonsäure **40** gebildet werden, konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden.

b) Die Synthese von „beidseitig“ funktionalisierbaren Resorc[4]arenen ist u.a. wichtig für Anwendungen, bei denen die Verbindungen an Oberflächen oder anderen Trägermaterialien fixiert werden müssen. Es konnte das Tetrachlorresorc[4]aren **42** und das Tetrachlorpyrogallo[4]aren **43** synthetisiert werden. Alle Hydroxylgruppen des Tetrachlorresorc[4]arens **42** können mit starken Alkylierungsmitteln wie Dimethylsulfat blockiert werden. Tetra-(*n*-alkylhydroxy)-resorc[4]arene sind entweder durch die direkte Cyclisierung von  $\alpha,\omega$ -Hydroxyaldehyden bzw. ihren entsprechenden Derivaten zugänglich (**44**, **45**), oder sie können durch eine Hydroborierung mit oxidativer Aufarbeitung dargestellt werden

(**61**), wobei in diesem Fall ein Resorc[4]aren mit vier endständigen Doppelbindungen als Basis dient. Diese Verbindung kann auch in den entsprechenden Tetrathioester **62** überführt werden. In den letzten fünf Jahren sind mehrere Veröffentlichungen erschienen, in denen weitere „beidseitige“ Funktionalisierungsrouten vorgestellt wurden, so daß heute für die meisten Aufgabenstellungen zumindest vielversprechende Konzepte vorliegen.<sup>[77,113,120,126,137]</sup>

c) Es konnten zwei neue Verbindungsklassen von enantiomerenreinen Resorc[4]arenen entwickelt werden, von denen die meisten Verbindungen stabil sind, im Gegensatz zu vielen bisher zur Verfügung stehenden chiralen Resorc[4]arenen. Außerdem sind die beiden Syntheserouten, die zu diesen Verbindungen führen, sehr flexibel und könnten gerade in Kombination die Basis für enantiomerenreine Resorc[4]arene sein, die z.B. für die Herstellung von chiralem Säulenmaterial eingesetzt werden könnten. Es wurden das enantiomerenreine Resorc[4]aren (+)-**73** und das Pyrogallo[4]aren (+)-**74** durch Cyclisierung mit einem chiralen Aldehyd synthetisiert, wobei das per-*O*-benzoylierte Derivat **75** im Kristall als Interkalationskomplex mit Benzoesäuredimeren vorliegt. Basierend auf den bisher vorgestellten Ergebnissen konnten mittlerweile auch entsprechende enantiomerenreine Resorc[4]arene synthetisiert werden, die zusätzlich vier endständige Hydroxylgruppen bzw. Halogenatome beinhalten,<sup>[117]</sup> so daß eine Anbindung an Trägermaterialien möglich wird. Es konnte auch ein enantiomerenreines „Zuckerresorc[4]aren“ **81** synthetisiert werden, dessen aliphatische Dioleinheiten sich wieder als Acetonide schützen lassen sollten, wodurch zum einen die Verbindung stabilisiert werden sollte, und zum anderen hätte man dann ein orthogonal funktionalisierbares, chirales Resorc[4]aren. Die Monofunktionalisierung von Resorc[4]arenen hat den großen Reiz, daß sie prinzipiell zu chiralen Calixarenen führt, die auch immer inhärent chiral sind, was wichtig für optimale, diastereomere Wechselwirkungen mit chiralen Gästen ist, die in der Kavität komplexiert werden sollen. Durch die Monofunktionalisierung mit (+)-(*S*)-Campher-10-sulfonsäurechlorid (+)-**84** konnte das achirale Resorc[4]aren **32** in beiden trennbaren Diastereomere (+)-**85a** und (-)-**85b** überführt werden. Sie konnten nach ihrer per-*O*-Methylierung ((+)-**86a** und (+)-**86b**) in die beiden Enantiomere (+)-**87** und (-)-**87** überführt werden. Um das Problem der schwierigen Trennbarkeit der Diastereomere (+)-**85** und (-)-**86** zu lösen, konnte erfolgreich die chirale Information des Resorc[4]arens (+)-**73** genutzt werden, um die leicht trennbaren Diastereomere (+)-**88a** und (+)-**88b** zu erhalten. Die Monofunktionalisierung kann auch

mit *N*-geschützten Aminosäuren erfolgen, deren entsprechenden Diastereomere **90a** und **90b** sich stark in ihren Retentionszeiten unterscheiden. Leider wandeln sich die beiden Diastereomere relativ schnell durch intramolekulare Umesterung um. Es wäre allerdings einen Versuch wert, ob nicht die beiden Diastereomere im Gemisch per-*O*-methyliert werden können und ob die dabei entstehenden Diastereomere immer noch trennbar sind. Wenn das der Fall wäre, könnte man nach Abspaltung des Esters zu sauberen Enantiomeren kommen. Somit stehen jetzt eine Reihe von stabilen, enantiomerenreinen Resorc[4]arenen mit verschiedenen Löslichkeiten für Untersuchungen zu Wechselwirkungen mit chiralen Gästen zur Verfügung. Besonders vielversprechende Substanzen sind die beiden Enantiomere (+)-**87** und (-)-**87**, die thermisch sehr stabil sind und auch in deprotonierter Form eingesetzt werden können.

## 6 Ausblick

Fast alle Ergebnisse dieser Arbeit können in Kombination als Basis für weitere interessante Aufgabenstellungen bzw. Projekte dienen, die größtenteils zur Grundlagenforschung im Bereich der Supramolekularen Chemie gehören. Aber gerade die neuen enantiomerenreinen Resorc[4]arene sind nur noch einen kleinen Schritt von praktischen Tests zur Verwendung als chirale Chromatografiematerialien entfernt.

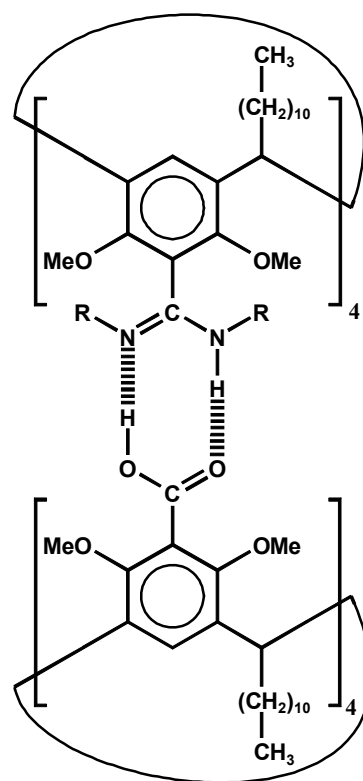
Eine wichtige und besonders diffizile Frage ist, ob alle bisher gesammelten Indizien ausreichen, um definitiv sagen zu können, daß das *rccc*-Pyrogallo[4]aren exklusiv als Hexamer in Chloroform vorliegt. Wahrscheinlich gibt es derzeit keine analytische Methode mit der diese Aggregate direkt zweifelsfrei identifiziert werden könnten. Um weitere Hinweise für diese Fragestellung erhalten zu können, wäre es interessant, ob man durch schrittweise Zugabe eines polarerer Lösungsmittels, wie beispielsweise Acetonitril oder Aceton, einen Bereich finden kann, indem die potentiellen Hexamere ( $C_4$ -Symmetrie) neben kleineren Aggregaten oder Monomeren vorliegen. Diese Aggregatverteilung sollte dann konzentrationsabhängig sein. Für diese Untersuchungen werden allerdings sehr gute  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren benötigt, um auch kleine Anteile von unsymmetrischeren Aggregaten detektieren zu können. Für die Suche eines solchen Polaritätsbereiches, wenn es ihn denn geben sollte, müßten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ausreichen, solange keine protischen Lösungsmittel eingesetzt werden müssen. Weitere Erkenntnisse könnten VPO-Messungen ergeben. Vergleichbare Untersuchungen könnten mit den entsprechenden *rccc*-Resorc[4]arenen durchgeführt werden, die wahrscheinlich schon in reinem Chloroform als Gemisch mehrerer Spezies vorliegen.

Mit Hilfe von ESI-MS-Untersuchungen können Reihenfolgen der relativen Komplexstabilitäten vieler Metallionenkomplexe aufgestellt werden, solange die Calixarene Heterodimere mit eingeschlossenem Kation bilden können. Vielleicht ist es möglich, mit dem neuen ICR-Gerät direkt Aussagen über Fragmentierungsprozesse zu tätigen. Parallel sollten auch Untersuchungen in Lösung durchgeführt werden. Dafür bieten sich Tetramethylammoniumionen an, die problemlos per NMR detektiert werden können, um Referenzdaten zu erhalten. Eine andere Frage wäre, wie die Kationen z.B. die Größe und Stabilität der Aggregate des Pyrogallo[4]arens **37** in Chloroform beeinflussen. In Einklang mit den Ergebnissen aus der Gasphase wäre ein Dimer mit eingeschlossenem

Cäsiumion (hohe Symmetrie) und mit Natriumionen ein Dimer mit niedriger Symmetrie (Komplexierung an den Hydroxylgruppen). Neben NMR könnten auch VPO-Messungen zur Charakterisierung der Komplexe eingesetzt werden. Aber auch neutrale Gäste wie Zuckerderivate sind vielversprechende Verbindungen für diese Fragestellung.

Die Calixarene und besonders die Resorcarene sind ein ideales Modellsystem mit fast unbegrenzten Funktionalisierungsmöglichkeiten<sup>[7]</sup> für viele Fragestellungen im Bereich der Supramolekularen Chemie. Die meisten nichtkovalenten Wechselwirkungen sind zu schwach, um als einzelnes Donor-Akzeptor-Paar untersucht zu werden. Viele biologische Systeme hingegen basieren auf einer Vielzahl kooperativ wirkender Wechselwirkungen, die teilweise auch noch verschiedene Donor-Akzeptor-Einheiten enthalten. Für hochwertige Rechnungen sind diese Systeme viel zu groß. Durch die gezielte Funktionalisierung von Resorc[4]arenen mit 4, 8 oder 12 Donor- bzw. Akzeptorgruppen sollten sich Modellsysteme konstruieren lassen, um die entsprechenden nichtkovalenten Wechselwirkungen in der Gasphase, in Lösung und im Festkörper zu untersuchen. Der große Vorteil ist, daß auch die dreidimensionale Struktur und somit die Anordnung der Donor- und Akzeptorgruppen bekannt ist und gegebenenfalls verändert werden kann.

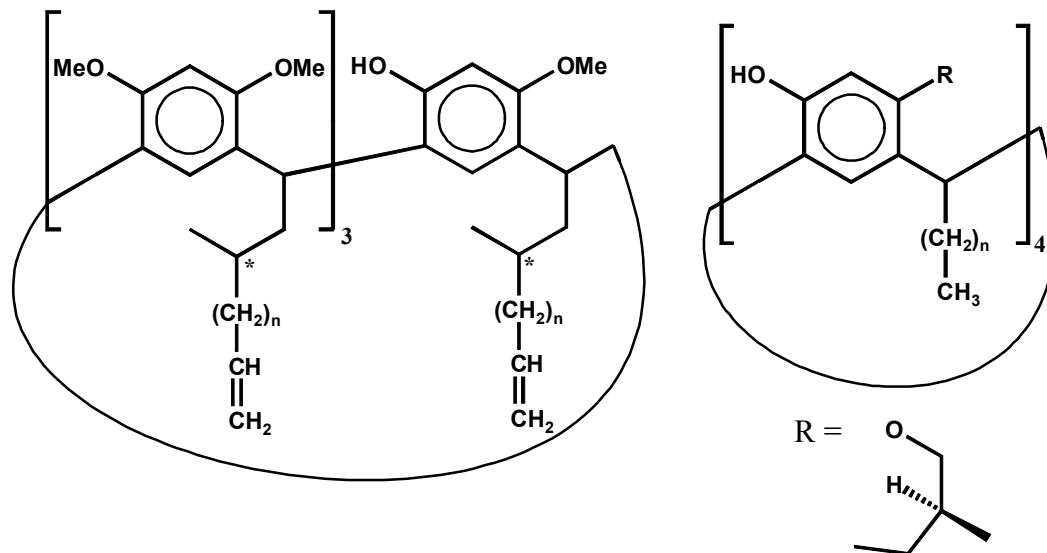
Durch Variation der Anzahl der intermolekularen Wechselwirkungen könnten Aussagen über die Größe von kooperativen Effekten erhalten werden. Auch eine Fixierung an Oberflächen für AFM- oder SPR-Messungen sollte möglich sein. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß es mit den neusten Rechnersystemen (PC-Cluster) möglich ist, Systeme dieser Größenordnung auf *ab initio*-Niveau zu berechnen, so daß eine Korrelation mit den gemessenen Werten möglich wird. Ein erstes Beispiel dafür wäre das System Carboxylat-Amidinumion, das so stark ist, daß es sogar in einfacher Form in DMSO stabile Dimere bildet.<sup>[138]</sup> Über Variation der Alkylreste kann die Löslichkeit gesteuert werden oder die Fixierung erfolgen.



**Abbildung 145:** Vierfaches Carboxyl-Amidinsystem.



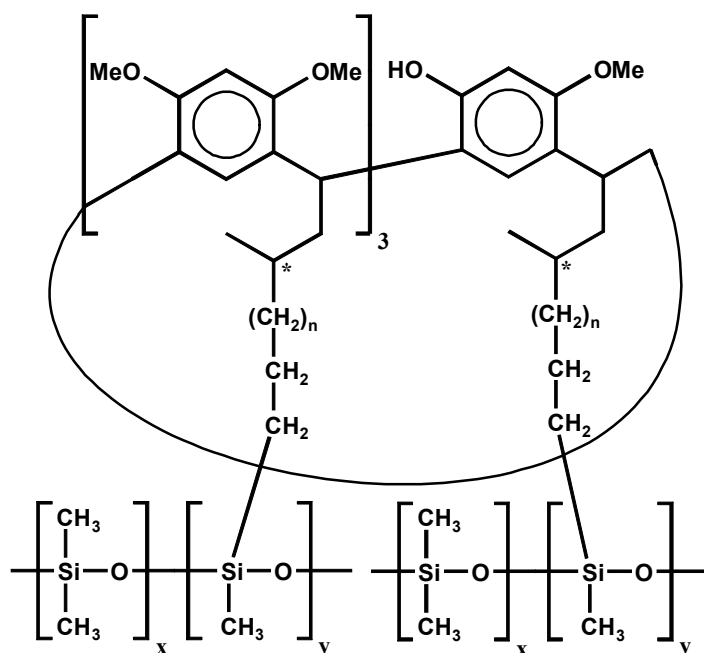
Um die Eigenschaften der *rccc*-Resorc[4]arene als Chromatografiematerialien zu testen, gibt es eine neue, universelle und sehr elegante Methode,<sup>[139]</sup> die bisher zwar noch nicht für chirale Verbindungen eingesetzt wurde, die aber übertragbar sein sollte. So kann beispielsweise eine RP-18-HPLC-Säule mit dem *rccc*-Resorc[4]aren **35** beschichtet werden, indem einfach bis zur Sättigung eine verdünnte Lösung in Acetonitril durchgepumpt wird. Die Calixarene werden durch hydrophobe Wechselwirkungen an dem Trägermaterial fixiert. Danach wurde die Säule intensiv gespült und konnte in dieser Form mehrere Monate für Trennungstests eingesetzt werden. Die Eluenten dürfen nicht zu unpolar sein, weil sonst das Resorc[4]aren wieder entfernt wird. Für diese Methode müssen die Resorc[4]arene lange Alkylketten tragen. Die vorgestellten chiralen Hepta-*O*-methyl- und die Tetra-*O*-alkylresorc[4]arene sollten aber noch besser geeignet sein, weil sie wesentlich unpolarer an ihren Köpfen sind als das unsubstituierte Resorc[4]aren **35**, so daß ein größerer Polaritätsbereich für die Testsubstanzen zur Verfügung steht (mindestens bis 100% MeCN). Um diese Methode anwenden zu können, müssen also nur die entsprechenden enantiomerenreinen Resorc[4]arene mit langen Alkylresten dargestellt werden.



**Abbildung 146:** Neue Generation von enantiomerenreinen *rccc*-Resorc[4]arenen für die Anwendung als chirale Chromatografiematerialien.

Für die C<sub>4</sub>-symmetrischen Resorc[4]arene sollte das problemlos möglich sein. Für die Syntheseroute der Monofunktionalisierung wird wahrscheinlich ein chirales Resorc[4]aren benötigt, das auf einem chiralen Aldehyd basiert, um trennbare Diastereomere zu

gewährleisten. Vielleicht kann aber auch das achirale Resorc[4]aren **35** eingesetzt werden, falls es gelingt, die Monofunktionalisierungsprodukte des *N-Z-L*-Phenylalanins zu methylieren und anschließend zu trennen. Wenn doch vorher ein chiraler Aldehyd synthetisiert werden muß, sollte er über eine endständige Doppelbindung verfügen, um eine Anbindung an Kieselgel oder Dimethylpolysiloxane (vgl. Abbildung 30) zu ermöglichen.



**Abbildung 147:** Potentielle, chirale, stationäre Phase für die Gaschromatografie.

Die Verknüpfung der Doppelbindung erfolgt über eine Hydrosilylierung mit Hexachlorplatinsäure und Trichlorsilan bzw. Dimethylpolysiloxan, das noch freie SiH-Einheiten enthält. Eventuell muß vorher noch die freie Hydroxylgruppe des Resorc[4]arens geschützt werden. Diese stationäre Phase dürfte thermisch wesentlich belastbarer sein als die meisten anderen bisher bekannten chiralen Phasen.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Geräte und Arbeitsmittel

**<sup>1</sup>H-NMR-Messungen:** AC 200 P (200.13 MHz), AM 300 (300.13 MHz), DRX 500 (500.13 MHz), Firma Bruker, Karlsruhe, chemische Verschiebungen in  $\delta$  [ppm], Referenz Tetramethylsilan bei 0 ppm oder das Restwasserstoffsignal der verwendeten deuterierten Lösungsmittel [ $\text{CDCl}_3$  (7.24 ppm), Aceton- $d_6$  (2.04 ppm), DMSO- $d_6$  (2.49 ppm), Methanol- $d_4$  (3.35 und 4.78 ppm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (5.32 ppm),  $\text{CD}_3\text{CN}$  (1.93 ppm),  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$  (5.98 ppm), DMF- $d_7$  (2.74, 2.91, 8.01 ppm)]; Signalmultiplizitäten: singulett, dublett, triplett, quartett, quintett, sextett, septett, multipllett.

**<sup>13</sup>C-NMR-Messungen:** AC 200 P (50.32 MHz), AM 300 (75.47 MHz), DRX 500 (125.77 MHz), Firma Bruker, Karlsruhe, chemische Verschiebung in  $\delta$  [ppm], Referenz ist Tetramethylsilan bei 0 ppm oder die deuterierten Lösungsmittel [ $\text{CDCl}_3$  (77.0 ppm), Aceton- $d_6$  (29.8 und 206.3 ppm), DMSO- $d_6$  (39.7 ppm), Methanol- $d_4$  (49.3 ppm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (53.5 ppm),  $\text{CD}_3\text{CN}$  (1.3 und 117.7 ppm),  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$  (74.2 ppm), DMF- $d_7$  (30.1, 35.2, 162.7)].

**Numerierung:** Die Numerierung der Atome in den Abbildungen entsprechen nicht unbedingt der IUPAC- bzw. der Standardcalixarennomenklatur, um eine möglichst einfache und übersichtliche Zuordnung der NMR-Signale zu ermöglichen.

#### **MALDI-TOF:**

a) PerSeptive Biosystems Voyager-DE,  $\lambda = 337$  nm, Matrix DHB (2,5-Dihydroxybenzoesäure), Meßparameter: Positiv; Accelerating Voltage 20000 V; Grid Voltage 93.8%; Guide wire 0 (0.05%); Extraction delay time 125 nsec.

b) Flugzeitmassenspektrometer „LAZARUS II“, Eigenbau H. LUFTMANN (Organisch Chemisches Institut Münster).

Ionisation  $\text{N}_2$ -Laser 337 nm, 3 ns Pulslänge, Beschleunigungsspannung 16 kV, fokussierende Ionenoptik, Fluglänge 1m; Datenerfassung mit LeCroy DSO 9450A mit 2.5

ns/sample; Erwartete Massengenauigkeit  $\pm 0.1\%$ ; Ionisationsmethode war entweder LDI oder MALDI, je nachdem ob eine Matrix verwendet wurde oder nicht.

**ESI-MS:**

ESI-MS-Messungen wurden auf dem Gerät *Esquire3000* mit Ionenfalle durchgeführt (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany). Für die Datenaufnahme wurde die *esquireNT Software (esquireControl V6.08, Build No. 25.0)* eingesetzt. Die Daten wurden prozessiert mit der *DataAnalysis<sup>TM</sup> V2.0 Software (Build No. 99)*.

**Massenfeinbestimmung:**

Bruker APEX II 7T; ESI im positiven Ionenmodus; die Spektren wurden mit einem CSD-Spektrum von LHRH freie Säure extern kalibriert mit  $m/z = 500-1200$ .

**IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit dem *Perkin- Elmer 841 infrared Spectrophotometer* aufgenommen. Für Intensitäten wurden folgende Abkürzungen benutzt: br (breit); s (stark); m (mittel); w (wenig).

**VPO:** Gonotec Osmomat 070-SA. Das Gerät wurde mindestens 2 d vor den Messungen mit dem entsprechenden Lösungsmittel temperiert.

**Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen wurden im analytischen Labor des Organisch-Chemischen Institutes der WWU Münster mit einem Foss Heraeus CHNO-Rapid Elemental Analyser durchgeführt. Einige Analysen wurden auch an der Universität Bielefeld mit dem Gerät Perkin Elmer 240 erstellt.

**Schmelzpunkte:**

Die Schmelzpunkte wurden mit der Schmelzpunktsapparatur B-540 der Firma Büchi gemessen (bis  $100^{\circ}\text{C} = \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ ; bis  $250^{\circ}\text{C} = \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ; bis  $400^{\circ}\text{C} \pm 0.8^{\circ}\text{C}$ ) und sind unkorrigiert.

**Optische Drehwerte:**

Die optischen Drehwerte wurden mit Gerät *Jasco DIP-360 Digital Polarimeter* ohne Thermostatisierung aufgenommen.

**RP-18 HPLC:**

präparativ: *PREP 2025 (250 × 20 mm) LICHROSORB RP 18 7.0 μm plus* Vorsäule *PREP 2005 (50 × 20.0 mm) LICHROSORB RP 18 7.0 μm*.

**Si HPLC:**

präparativ: *SP 250/21 Nucleosil 100-7* mit Vorsäule.

**Lösungsmittel:**

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden in der Qualität p.a. eingesetzt oder, wie im Folgenden beschrieben, gereinigt. THF und Diethylether wurden über KOH vordestilliert und gegebenenfalls anschließend über  $\text{LiAlH}_4$  destilliert. Ethylacetat wurde destilliert und über basisches Alox gesäult und Cyclohexan wurde über KOH destilliert. DMF (Qualität p.a./ 4 Å) und Acetonitril (3 Å) wurden über Molsieb getrocknet.

**Trocknung aller nichtflüchtiger Verbindungen:**

Alle Produkte wurden, falls nicht anders angegeben, bei  $10^{-2}$  mbar und Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## 7.2 Die Basisresorc[4]arene

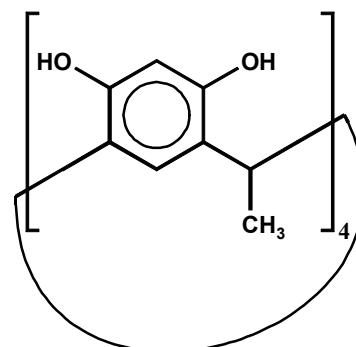
### 7.2.1 *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren **32**<sup>[12]</sup>

55.1 g (0.500 mol) Resorcin wurden in 100 ml abs. Ethanol gelöst, mit 100 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure versetzt und unter Argon auf 15°C abgekühlt. Dann wurden 22.0 g (0.500 mol) frisch destilliertes Ethanal innerhalb von 30 min. zugetropft. Anschließend wurde die Kühlung entfernt. Sobald sich ein Niederschlag zeigte, wurde das Reaktionsgemisch 1 h auf 50°C erwärmt und danach 4 d unter Schutzgas bei Raumtemp. gerührt. Das feste Produkt wurde abgesaugt, getrocknet und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Nach intensiver Trocknung bei 100°C i.Vak. wurden 35.4 g (65.0 mmol, 52%, Lit.: 60%) des Resorc[4]arens **32** als fast farbloses, feinkristallines Pulver erhalten.

**Schmp.:** > 360°C (Lit.: > 360°C).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>, 298 K, δ in ppm):

δ = 1,67 [d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>]; 4.50 [q, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4 H, CH(Ar)<sub>2</sub>]; 6.19 [s, 4 H, ArH, *ortho* zu OH]; 7.23 [s, 4 H, ArH, *meta* zu OH].



<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, EtOD, 298 K, δ in ppm):

δ = 20.1 [CH<sub>3</sub>]; 28.4 [CH-CH<sub>3</sub>]; 103.9 [C<sub>ar</sub>-H, *ortho* zu COH]; 123.7 [C<sub>ar</sub>-H, *meta* zu COH]; 125.9 [C<sub>q</sub>]; 152.0 [COH].

**ESI-MS** (positiv, Aceton + NaBF<sub>4</sub>, Skimmer 40.6 V, Kapillare 75.8 V): M<sub>mono</sub> = 544.21 (C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>);

*m/z* = 567.15 [M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 567.20]; 1111.43 [2M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1111.41]; 1655.61 [3M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1655.61]; 2199.59 [4M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 2199.83].

**ESI-MS** (negativ, Aceton + NaBF<sub>4</sub>, Skimmer -40.6 V, Kapillare -75.8 V): M<sub>mono</sub> = 544.21 (C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>);

*m/z* = 543.13 [M - H<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 543.20]; 631.10 [M + BF<sub>4</sub><sup>-</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 631.10]; 1087.49 [2M - H<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1087.41]; 1175.53 [3M + BF<sub>4</sub><sup>-</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1175.42].

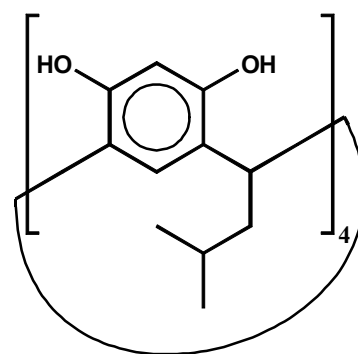
### 7.2.2 rccc-2,8,14,20-Tetra-(isobutyl)-resorc[4]aren 33<sup>[12]</sup>

22.0 g (0.200 mol) Resorcin wurden in 100 ml Ethanol gelöst, mit 100 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 15°C abgekühlt. Diese vorgekühlte Lösung wurde unter Argon innerhalb von 30 min. tropfenweise mit 17.2 g (0.200 mol) Isovalerialdehyd versetzt und 6 h später für 1 h auf 50°C erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 4 d bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde der Niederschlag abgesaugt, getrocknet und zweimal aus Ethanol/ Wasser umkristallisiert. Nach mehrtägigem Trocknen bei 100°C i.Vak. wurden 23.9 g (33.6 mmol, 67%, Lit.: 95%) des gewünschten Produkts als feinkristalliner, ockerfarbener Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 340°C      **Lit.:** 340-342°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>, 298 K, δ in ppm):

δ = 1.01 [d, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>]; 1.49 [m, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 2.18 [m, 8 H, CH<sub>2</sub>]; 4.46 [t, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 4 H, (Ar)<sub>2</sub> CH-CH<sub>2</sub>]; 6.25 [s, 4 H, ArH, *ortho* zu COH]; 7.22 [s, 4 H, ArH, *meta* zu COH].



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 0.937 [d, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>]; 1.453 [m, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 2.165 [m, 8 H, CH<sub>2</sub>]; 4.451 [t, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 4 H, (Ar)<sub>2</sub> CH-CH<sub>2</sub>]; 6.241 [s, 4 H, ArH, *ortho* zu COH]; 7.551 [s, 4 H, ArH, *meta* zu COH]; 8.561 [s, 8 H, OH].

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 23.08 [CH<sub>3</sub>]; 26.74 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 31.81 [(Ar)<sub>2</sub> CH-CH<sub>2</sub>]; 43.25 [CH<sub>2</sub>]; 103.60 [C<sub>ar</sub>-H, *ortho* zu COH]; 125.12 [C<sub>q</sub>]; 125.60 [C<sub>ar</sub>-H, *meta* zu COH]; 152.60 [COH].

**ESI-MS** (positiv, Aceton + NaBF<sub>4</sub>, Skimmer 46.8 V, Kapillare 79.1 V): M<sub>mono</sub> = 712.40 (C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>);

*m/z* = 735.37 [M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 735.39]; 1447.75 [2M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1447.79]; 2160.28 [3M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 2160.19].

**ESI-MS** (negativ, Aceton + NaBF<sub>4</sub>, Skimmer -46.4 V, Kapillare -78.8 V):  $M_{\text{mono}} = 712.40$  (C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>);

$m/z = 711.39$  [M - H<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 711.39]; 1423.96 [2M - H<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1423.79].

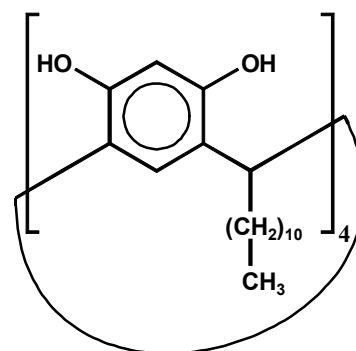
### 7.2.3 rccc-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 35<sup>[12]</sup>

19.8 g (0.180 mol) Resorcin wurden in 75 ml Ethanol gelöst, 25 ml konz. Salzsäure zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde auf 2°C abgekühlt. Diese Lösung wurde unter Argon innerhalb von 2 h tropfenweise mit 33.2 g (0.180 mol) *n*-Dodecanal (suspendiert in 50 ml Ethanol) versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemp. stehengelassen und anschließend für 21 h auf 75°C erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde für 2 d bei 2°C gelagert, wobei das Produkt ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Nach mehrtägigem Trocknen bei 100°C i.Vak. wurden 42.1 g (38.1 mmol, 85%, Lit.: 68%) des NMR-sauberen Produkts als feinkristalliner, leicht gelblicher Feststoff erhalten. Eine weitere Reinigung erfolgte gegebenenfalls mit Hilfe einer RP-18 HPLC-Trennung (THF:Wasser 75/25) und das so gereinigte Produkt konnte aus Aceton kristallisiert werden.

**Schmp.:** 285°C      Lit.: 285°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, Ref.: TMS, δ in ppm):

δ = 0.88 [t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>]; 1.26-1.39 [m, br, 72 H, CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]; 2.20 [br, 8 H, (Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 4.29 [t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4 H, (Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 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., 4H, OH].



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, Ref.: TMS, δ in ppm):

δ = 0.89 [t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>]; 1.2-1.45 [br, 72 H, CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]; 2.30 [m, 8 H, (Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 4.30 [t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 4 H, (Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 6.24 [s, 4 H, ArH, *ortho* zu COH]; 7.55 [s, 4 H, ArH, *meta* zu COH]; 8.53 [s, 8 H, OH].



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K, Ref.: TMS,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.14$  [ $\text{CH}_3$ ];  $22.71$  [ $\text{CH}_2$ ];  $28.10$  [ $\text{CH}_2$ ];  $29.42$  [ $\text{CH}_2$ ];  $29.53$  [ $\text{CH}_2$ ];  $29.68$  [ $\text{CH}_2$ ];  $29.73$  [ $\text{CH}_2$ ];  $29.76$  [ $\text{CH}_2$ ];  $29.82$  [ $\text{CH}_2$ ];  $30.01$  [ $\text{CH}_2$ ];  $31.96$  [ $\text{CH}_2$ ];  $33.28$  [ $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ];  $102.78$  [ $\underline{\text{C}}_{\text{ar-H}}$ , *ortho* zu COH];  $102.83$  [ $\underline{\text{C}}_{\text{ar-H}}$ , *ortho* zu COH];  $123.74$  [ $\underline{\text{C}}_{\text{ar-H}}$ , *meta* zu COH];  $123.80$  [ $\underline{\text{C}}_{\text{ar-H}}$ , *meta* zu COH];  $124.84$  [ $\text{C}_q$ ];  $150.28$  [COH];  $150.57$  [COH].

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz, Aceton- $d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.38$  [ $\text{CH}_3$ ];  $23.34$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ];  $29.03$  [ $\text{CH}_2$ ];  $30.13$  [ $\text{CH}_2$ ];  $30.45$  [wahrscheinlich  $2 \times \text{CH}_2$ ];  $30.49$  [ $\text{CH}_2$ ];  $30.51$  [ $\text{CH}_2$ ];  $30.59$  [ $\text{CH}_2$ ];  $32.66$  [ $\text{CH}_2$ ];  $34.28$  [ $\text{CH}_2$ ];  $34.30$  [Ar- $\underline{\text{C}}\text{H-Ar}$ ];  $103.60$  [ $\underline{\text{C}}_{\text{ar-H}}$  *ortho* zu COH];  $125.12$  [ $\text{C}_q$ ];  $125.32$  [ $\underline{\text{C}}_{\text{ar-H}}$  *meta* zu COH];  $152.63$  [COH].

**MALDI-TOF** (Matrix DHB, Laser  $\lambda = 337.0$  nm, Ionen = positiv):

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

**ESI-MS** (positiv, Aceton +  $\text{NaBF}_4$ , Skimmer  $56.7$  V, Kapillare  $85.1$  V):  $M_{\text{mono}} = 1104.84$  ( $\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_8$ );

$m/z = 1127.81$  [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1127.83$ ];  $1657.55$  [ $3\text{M} - 2\text{H}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1658.28$ ];  $2232.66$  [ $2\text{M} + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 2232.66$ ].

**ESI-MS** (negativ, Aceton +  $\text{NaBF}_4$ , Skimmer  $-49.4$  V, Kapillare  $-80.5$  V):  $M_{\text{mono}} = 1104.84$  ( $\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_8$ );

$m/z = 1103.83$  [ $\text{M} - \text{H}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1103.83$ ];  $1665.64$  [ $3\text{M} - 2\text{H}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1655.24$ ];  $2209.04$  [ $2\text{M} - \text{H}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 2208.66$ ].

**ESI-MS** (positiv,  $\text{CHCl}_3$  + Alkaliionen-Cocktail, Skimmer  $59.6$  V, Kapillare  $87.1$  V):

$m/z$  (% gem., % isotopenkorrigiert) =  $1143.84$  (12%, 13%) [ $\text{M} + \text{K}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1143.80$ ];  $1189.85$  (26%, 35%) [ $\text{M} + \text{Rb}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1189.75$ ];  $1238.01$  (100%, 100%) [ $\text{M} + \text{Cs}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1237.74$ ].

**ESI-MS** (positiv,  $\text{CHCl}_3$  + Alkaliionen-Cocktail, Skimmer  $74.1$  V, Kapillare  $98.4$  V):

$m/z$  (% gem., % isotopenkorrigiert) =  $2216.32$  (14%, 16%) [ $2\text{M} + {}^7\text{Li}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{exakt.}}: 2216.69$ ];  $2232.33$  (22%, 22%) [ $2\text{M} + \text{Na}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 2232.66$ ];  $2248.29$  (33%, 36%) [ $2\text{M} + \text{K}^+$ ];

ber<sub>mono.</sub>: 2248.64]; 2294.33 (33%, 45%) [2M + Rb<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 2294.58]; 2342.52 (100%, 100%) [2M + Cs<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 2342.58].

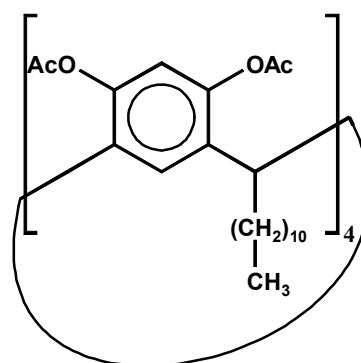
VPO (ber.: M = 1105.7 u): 7066 u (Benzol); ca. 5000 u (Chloroform).<sup>[98]</sup>

### 7.2.3.1 *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-O-acetyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 47

1.65 g (1.49 mmol) *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **35** wurden mit 40 ml Acetanhydrid und 1 ml Pyridin unter Argon 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 15 ml Methanol und 60 ml Wasser versetzt, wobei der Ansatz mit Eis gekühlt wurde, sobald die exotherme Reaktion angesprungen war. Der Ansatz wurde nach beendeter Reaktion für 8 h bei Raumtemp. stehengelassen, bis das vorher ausgeölte Rohprodukt vollständig kristallisiert war. Der Feststoff wurde isoliert und aus Methanol umkristallisiert, wobei das Produkt als farblose und plättchenförmige Kristalle neben einem rotbraunen Feststoff ausfiel. Die Kristalle wurden von diesem rotbraunen Feststoff abgetrennt und nochmals aus Methanol kristallisiert. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 1.26 g (874 µmol, 59%) des Produkts **47** in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Schmp.: 134°C Lit.:<sup>[98]</sup> 132-132.5°C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, Ref.: TMS, δ in ppm):  
 δ = 0.871 [t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 1.1-1.4 [m, br., 72 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>]; 1.6-2.5 [m, br., 32 H, (Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub> und CO-CH<sub>3</sub>]; 4.140 [t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar]; ca. 6.0 [s, sehr br., 4 H, Ar-H]; 6.904 [s, br., 4 H, Ar-H].



<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, δ in ppm):

δ = 14.09 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 20.74 [br., CO-CH<sub>3</sub>]; 22.65 [CH<sub>2</sub>]; 28.08 [CH<sub>2</sub>]; 29.34 [CH<sub>2</sub>]; 29.61 [CH<sub>2</sub>]; 29.65 [CH<sub>2</sub>]; 29.69 [CH<sub>2</sub>]; 29.75 [CH<sub>2</sub>]; 29.80 [CH<sub>2</sub>]; 31.88 [CH<sub>2</sub>]; 34.27 [CH<sub>2</sub>]; 37.06 [Ar-CH-Ar]; Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome zu für eine exakte Angabe zu breit und intensitätsschwach. Signale für diese Kohlenstoffatome zeigen sich

nur als minimale „Dellen“ oberhalb des Grundrauschens: 115-118; 125-128; 129-131; 135; 145-148; 168 [br.,CO].

**VPO** (ber.:  $M = 1442$  u): 1445 u (Benzol); 1447 u (Chloroform).<sup>[98]</sup>

**ESI-MS** (positiv,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  1:1, Skimmer 52.8 V, Kapillare 82.6 V):  $M_{\text{mono}} = 1440.92$  ( $\text{C}_{88}\text{H}_{128}\text{O}_{16}$ );

$m/z = 1459.11$  [ $M + \text{NH}_4^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1458.96]; 1464.10 [ $M + \text{Na}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1463.91].

### **Komplexierung von Alkaliionen:**

Etwa 0.1 mg Resorc[4]aren **47** (ca. 46 pmol  $\mu\text{l}^{-1}$ ) wurden in 1.5 ml Chloroform gelöst. Zu 200  $\mu\text{l}$  dieser Lösung wurden 100  $\mu\text{l}$  eines Alkaliionen-Cocktails (100 pmol  $\mu\text{l}^{-1}$  LiCl, NaCl, KCl, RbCl und CsCl in Methanol) gegeben. Anschließend wurden die ESI-MS-Spektren im positiven Modus gemessen, wobei die Parameter der Ionenfalle für diesen schmalen Meßbereich optimiert wurden, damit die Intensitäten der Signale vergleichbar wurden. Für die Bestimmung der relativen Intensitäten wurden nur jeweils die monoisotopischen Peaks zueinander in Verhältnis gesetzt. Die zweiten angegebenen Prozentwerte sind isotonenkorrigiert, d.h. z.B., daß die gemessene Intensität für den monoisotopischen Peak [ $M + \text{Rb}^+$ ] entsprechend vergrößert wurde, weil das leichteste Rubidiumisotop nur 72 % ausmacht.

**ESI-MS** (positiv,  $\text{CHCl}_3$  + Alkaliionen-Cocktail):

$m/z$  (% gem., % isotonenkorrigiert) = 1447.90 (23%, 23%) [ $M + {}^7\text{Li}^+$ ; ber<sub>exakt.</sub>: 1447.94]; 1464.10 (94%, 88%) [ $M + \text{Na}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1463.91]; 1480.01 (100%, 100%) [ $M + \text{K}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1479.88]; 1525.91 (67%, 86%) [ $M + \text{Rb}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1525.83]; 1574.01 (73%, 67%) [ $M + \text{Cs}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1573.83].

### **7.2.4 rccc-2,8,14,20-Tetra-(*n*-octyl)-resorc[4]aren 34**

5.00 g (45.4 mmol) Resorcin wurden in 30 ml Ethanol gelöst, mit 8 ml konz. Salzsäure versetzt und unter Argon bei 2°C wurde innerhalb von 1 h eine Lösung von 6.40 g (45.4 mmol) *n*-Nonanal in 15 ml Ethanol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend für 21 h auf 75°C erhitzt und danach für 12 h bei 4°C

gelagert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Nach Trocknen des Produktes für 2 d bei 100°C i.Vak. wurden 6.06 g (6.81 mmol, 60%) des Resorc[4]arens als farbloser Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 308°C (Zersetzung).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

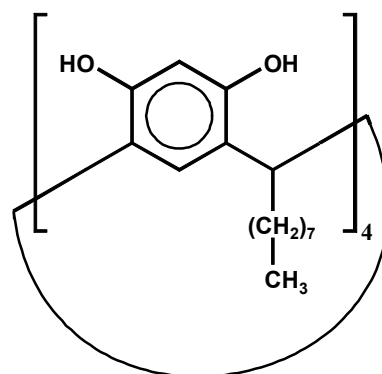
$\tilde{\nu} = 3525$  (m); 3363 (s, br); 2930 (s); 2858 (s); 1615 (m); 1503 (s); 1466 (m); 1438 (m); 1379 (m); 1302 (m); 1194 (s); 1168 (s); 1110 (m); 1080 (m); 902 (m); 849 (m); 828 (w); 770 (w); 722 (w).

**ESI-MS** (positiv,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  1:1 +  $\text{NaBF}_4$ , Skimmer 50.7 V, Kapillare 81.3 V):  $M_{\text{mono}} = 936.65$  ( $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{O}_8$ );

$m/z = 959.76$  [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 959.64$ ]; 1896.29 [ $2\text{M} + \text{Na}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1896.29$ ].

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.893$  [t,  $^3J = 7.1$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ]; 1.25-1.45 [m, 48 H,  $(\text{CH}_2)_6\text{-CH}_3$ ]; 2.296 [dt,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^3J = 7.1$  Hz, 8 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ]; 4.306 [t,  $^3J = 7.9$  Hz, 4 H,  $\text{Ar-CH-Ar}$ ]; 6.236 [s, 4 H,  $\text{ArH}$  *ortho* zu COH]; 7.546 [s, 4 H,  $\text{ArH}$  *meta* zu COH]; 8.478 [s, 8 H, OH].



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 10 mg in 0.7 ml  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.868$  [t,  $^3J = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ]; 1.16-1.47 [m, br, 48 H,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{CH}_3$ ]; 2.191 [br, 8 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ]; 4.276 [t,  $^3J = 7.7$  Hz, 4 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ]; 6.086 [s, 4 H,  $\text{ArH}$ , *ortho* zu COH]; 7.185 [s, 4 H,  $\text{ArH}$ , *meta* zu COH]; 9.302 [s, 2.4 H, OH]; 9.389 [s, 1.6 H, OH]; 9.579 [s, 2.4 H, OH]; 9.645 [s, 2.4 H, OH].

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 38 mg in 0.7 ml  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.871$  [t,  $^3J = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ]; 1.15-1.45 [m, br, 48 H,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{CH}_3$ ]; 2.193 [br, 8 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ]; 4.279 [t,  $^3J = 7.5$  Hz, 4 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ]; 6.096 [s, 4 H,  $\text{ArH}$ , *ortho* zu COH]; 7.186 [s, 4 H,  $\text{ArH}$ , *meta* zu COH]; 9.320 [br, 4 H, OH]; 9.583 [br., 4H, OH].

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.40$  [ $\text{CH}_3$ ];  $23.35$  [ $\text{CH}_2$ ];  $28.99$  [ $\text{CH}_2$ ];  $30.13$  [ $\text{CH}_2$ ];  $30.44$  [ $\text{CH}_2$ ];  $30.51$  [ $\text{CH}_2$ ];  $32.61$  [ $\text{CH}_2$ ];  $34.24$  [ $\text{Ar-CH-Ar}$ ];  $34.26$  [ $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ];  $103.60$  [ $\text{C}_{\text{ar-H}}$  *ortho* zu C-OH];  $125.13$  [ $\text{C}_q$ ];  $125.34$  [ $\text{C}_{\text{ar-H}}$  *meta* zu COH];  $152.61$  [C-OH].

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.14$  [ $\text{CH}_3$ ];  $22.72$  [ $\text{CH}_2$ ];  $28.01$  [ $\text{CH}_2$ ];  $29.33$  [ $\text{CH}_2$ ];  $29.58$  [ $\text{CH}_2$ ];  $29.70$  [ $\text{CH}_2$ ];  $31.89$  [ $\text{CH}_2$ ];  $33.07$  [ $\text{CH}_2$ ];  $33.22$  [ $\text{Ar-CH-Ar}$ ];  $102.59$  und  $102.77$  [ $\text{C}_{\text{ar-H}}$  *ortho* zu C-OH];  $123.74$  und  $123.83$  [ $\text{C}_{\text{ar-H}}$  *meta* zu COH];  $124.80$  [ $\text{C}_q$ ];  $150.30$  und  $150.57$  [C-OH].

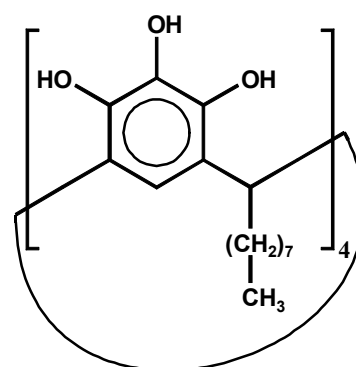
### 7.2.5 *rccc-2,8,14,20-Tetra-*n*-octylpyrogallo[4]aren 37*<sup>[13]</sup>

5.00 g (39.6 mmol) Pyrogallol wurden in 30 ml Ethanol und 6 ml konz. Salzsäure gelöst. Unter Eiskühlung wurden 5.64 g (39.6 mmol) *n*-Nonanal unter Argon langsam zugetropft und anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der schwarz gefärbte Niederschlag wurde isoliert und solange mit kaltem Ethanol gewaschen, bis er fast farblos war. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Acetonitril und dem Trocknen i.Vak. wurden 4.38 g (4.37 mmol, 44%) des farblosen, kristallinen Produkts erhalten. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol wurden Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

**Schmp.:** 289°C.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.883$  [t,  $^3J = 7.0$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ];  $1.23$ - $1.43$  [m, 48 H,  $(\text{CH}_2)_6\text{-CH}_3$ ];  $2.261$  [m, 8 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ];  $4.325$  [t,  $^3J = 8.0$  Hz, 4 H, Ar-CH-Ar];  $7.090$  [s, 4 H, Ar-H];  $7.217$  [s, 4 H, mittlere OH-Gruppe];  $8.122$  [s, 8 H, OH].



$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K, Ref.: TMS,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.90$  [t,  $^3J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ];  $1.0$ - $1.5$  [m, br., 48 H,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$ ];  $2.22$  [br., 8 H,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$ ];  $4.37$  [t,  $^3J = 7.4$  Hz, 4 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ];  $6.83$  [s, 4 H, ArH];  $6.89$  [s, 4 H, OH];  $7.47$  [s, 4 H, OH];  $8.79$  [s, 4 H, OH].

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.38$  [CH<sub>3</sub>]; 23.35 [CH<sub>2</sub>]; 29.04 [CH<sub>2</sub>]; 30.15 [CH<sub>2</sub>]; 30.48 [CH<sub>2</sub>]; 30.52 [CH<sub>2</sub>]; 32.62 [CH<sub>2</sub>]; 33.90 [CH<sub>2</sub>]; 34.96 [Ar-CH-Ar]; 114.28 [C<sub>ar</sub>-H]; 125.67 [C<sub>q</sub>]; 133.60 [C-OH mittlere Gruppe]; 140.02 [C-OH].

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>/Methanol- $d_4$  2:1, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 13.60$  [CH<sub>3</sub>]; 22.32 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 27.80 [CH<sub>2</sub>]; 29.03 [CH<sub>2</sub>]; 29.36 [CH<sub>2</sub>]; 29.44 [CH<sub>2</sub>]; 31.56 [CH<sub>2</sub>]; 32.95 [CH<sub>2</sub>]; 33.70 [Ar-CH-Ar]; 112.73 [CH, arom.]; 124.59 [C<sub>q</sub>]; 132.35 [C-OH mittlere Gruppe]; 138.81 [COH].

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, Ref.: TMS,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.17$  [CH<sub>3</sub>]; 14.20 [CH<sub>3</sub>]; 22.74 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 28.26 [CH<sub>2</sub>]; 29.44 [CH<sub>2</sub>]; 29.73 [CH<sub>2</sub>]; 29.92 [CH<sub>2</sub>]; 31.93 [CH<sub>2</sub>]; 33.13 [CH<sub>2</sub>]; 34.10 [(Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 113.79 [CH, arom.]; 124.07 [C<sub>q</sub>]; 125.40 [C<sub>q</sub>]; 131.37 [C-OH]; 137.34 [C-OH]; 138.49 [C-OH].

**MALDI-TOF** (Matrix DHB, Laser  $\lambda = 337.0$  nm, Ionen= positiv):

$m/z = 1024$  [M+ Na<sup>+</sup>].

**ESI-MS** (positiv, CHCl<sub>3</sub>/MeOH 1:1 + NaBF<sub>4</sub>, Skimmer 53.7 V, Kapillare 83.2 V):  $M_{\text{mono}} = 1000.63$  (C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>O<sub>12</sub>);

$m/z = 1001.36$  [M + H<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1001.64]; 1018.44 [M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1018.66]; 1023.45 [M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1023.62]; 2024.38 [2M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 2024.25].

#### **ESI-MS-Komplexmessung mit Tetraalkylammoniumionen:**

Etwa 0.1 mg (70  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ) Pyrogallo[4]aren **37** wurden in 1.5 ml Chloroform gelöst. Zu 200  $\mu\text{l}$  dieser Lösung wurden 400  $\mu\text{l}$  des Ionencocktails [jeweils 100  $\mu\text{mol l}^{-1}$  Me<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> und (n-Butyl)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in Acetonitril] gegeben. Diese Lösung wurde im Kationenmodus gemessen.

#### **Elementaranalyse:**

C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>O<sub>12</sub> + 0.5 CH<sub>3</sub>CN + 0.5 HCCl<sub>3</sub>: C<sub>61</sub>H<sub>90</sub>N<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>1.5</sub> (1075.561)

ber.: C = 68.11%; H = 8.43%; N = 0.65%

gef.: C = 68.21%; H = 8.60%; N = 0.69%.

VPO (CHCl<sub>3</sub>, 35°C, 1.96-14.37 g/kg, Standard Benzil): 7466 ± 15% g/mol.

**Kristallstrukturanalyse:** Formel C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>O<sub>12</sub> • 4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, M = 1185.58, Kristallabmessungen 0.40 × 0.30 × 0.05 mm,  $a = 11.209(1)$ ,  $b = 16.399(1)$ ,  $c = 19.501(1)$  Å,  $\alpha = 7452(1)$ ,  $\beta = 84.51(1)$ ,  $\gamma = 82.99(1)^\circ$ ,  $V = 3421.3(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc}} = 1.151$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 6.46$  cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur mittels  $\varphi$  Datenscan ( $0.918 \leq C \leq 0.999$ ),  $Z = 2$ , triklin, Raumgruppe  $P2_1$  bar (No. 2),  $\lambda = 1.54178$  Å,  $T = 223$  K,  $\omega/2\theta$  Aufnahmen, 14441 aufgenommene Reflexe ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ),  $[(\sin \theta)/\lambda] = 0.62$  Å<sup>-1</sup>, 13933 unabhängige Reflexe und 8734 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 782 verfeinerte Parameter,  $R = 0.061$ ,  $wR^2 = 0.172$ , max. Restelektronendichte 0.97 (-0.42) e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome wurden berechnet und verfeinert nach dem Reitermodell.

### 7.2.6 rccc-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-pyrogallo[4]aren 38

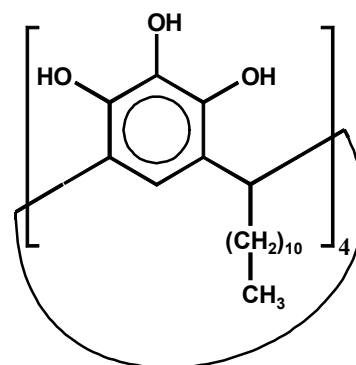
5.00 g (39.8 mmol) Pyrogallol wurden in 30 ml Ethanol gelöst und mit 6 ml konz. Salzsäure versetzt. Anschließend wurden unter Eiskühlung und Argon 7.30 g (39.8 mmol) *n*-Dodecanal portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der gebildete Niederschlag isoliert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 9.20 g (7.8 mmol, 78%) des Produkts als gräuliches Pulver erhalten.

**Schmp.:** 276-278°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3416$  (s); 2922 (s), 2851 (s); 1618 (w); 1466 (m); 1315 (s); 1096 (w); 721 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.88$  (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1.1-1.5 (m, br, 64H,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_8\text{-CH}_3$ ); 2.21 (br., 8H,  $\text{CHCH}_2$ ); 4.37 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 4H,  $(\text{Ar})_2\text{CH}$ ); 6.83 (s, 4H, Ar-H); 6.89 (s, br., 4H, OH); 7.47 (s, br., 4H, OH); 8.79 (s, br., 4H, OH).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.1$  ( $\text{CH}_3$ ); 22.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ); 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 32.0 ( $\text{CH}_2$ , teilweise überlappend); 34.0, 34.1 ( $\text{CH-CH}_2$ ); 113.8 ( $\text{CH}_{\text{Pyrogallol}}$ ); 124.1 ( $\text{C}_q$ , C-4, C-6); 125.4 ( $\text{C}_q$ , C-4, C-6); 131.4 ( $\text{COH}$ , C-2); 137.3 ( $\text{COH}$ , C-1, C-3); 138.5 ( $\text{COH}$ , C-1, C-3).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K,  $\delta$  in ppm):  $\delta = 14.4$  ( $\text{CH}_3$ ); 23.3 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ); 29.0, 29.5, 29.8, 30.0, 32.7, 33.9 ( $\text{CH}_2$ , teilweise überlappend); 35.0 ( $(\text{Ar})_2\text{CH}$ ); 114.2 ( $\text{CH}_{\text{Pyrogallol}}$ ); 125.65 ( $\text{C}_q$ , C-4, C-6); 133.6 ( $\text{COH}$ , C-2); 140.0 ( $\text{COH}$ , C-1, C-3).

**ESI-MS** (positiv,  $\text{CHCl}_3$  + Alkaliionen-Cocktail, Skimmer 47.7 V, Kapillare 79.6 V):

$m/z$  (% gem., % isotopenkorrigiert) = 1175.75 (1%, 1%) [ $\text{M} + ^7\text{Li}^+$ ; ber<sub>exakt.</sub>: 1175.83]; 1191.68 (3%, 3%) [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1191.83]; 1207.66 (8%, 8%) [ $\text{M} + \text{K}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1207.78]; 1253.50 (19%, 26%) [ $\text{M} + \text{Rb}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1253.73]; 1301.63 (100%, 100%) [ $\text{M} + \text{Cs}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1301.72].

**ESI-MS** (positiv,  $\text{CHCl}_3$  + Alkaliionen-Cocktail, Skimmer 67.4 V, Kapillare 92.8 V):

$m/z$  (% gem., % isotopenkorrigiert) = 2344.65 (60%, 57%) [ $\text{M} + ^7\text{Li}^+$ ; ber<sub>exakt.</sub>: 2344.65]; 2360.68 (100%, 100%) [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 2360.62]; 2376.56 (50%, 53%) [ $\text{M} + \text{K}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 2376.59]; 2422.40 (25%, 34%) [ $\text{M} + \text{Rb}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 2422.54]; 2470.24 (14%, 14%) [ $\text{M} + \text{Cs}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 2470.54].

**VPO** (45°C, Toluol):  $M_R = 9090\text{-}10330$  g/mol; (90°C, Toluol) 6330-6410 g/mol.<sup>[99]</sup>

**Kristallstrukturanalyse:**  $\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{O}_{12} \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $M = 1169.7$ , Kristallabmessungen 0.30 x 0.20 x 0.20 mm,  $a = 12.011(1)$ ,  $b = 12.695(1)$ ,  $c = 25.564(2)$  Å,  $\alpha = 80.13$ ,  $\beta = 84.70(1)$ ,  $\gamma = 81.84(1)^\circ$ ,  $V = 3792.3(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc}} = 1.161$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.08$  mm<sup>-1</sup>, keine Absorptionskorrektur durch  $\varphi$  Datenscan ( $0.980 \leq C \leq 0.999$ ),  $Z = 2$ , triklin, Raumgruppe



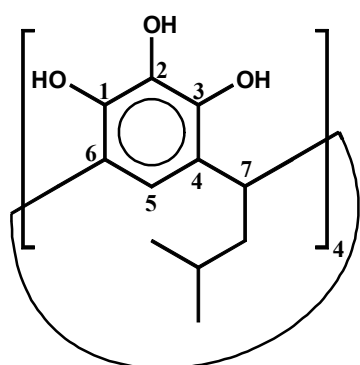
$P1$  bar (No. 2),  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ,  $T = 150 \text{ K}$ ,  $\omega/2\theta$  Scans, 21989 registrierte Reflexe ( $-h, \pm k, \pm l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$ , 11199 unabhängige und 8836 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; 960 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0986$ ,  $wR^2 = 0.2783$ , max. Restelektronendichte  $0.62 (-0.34) \text{ e \AA}^{-3}$ , Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Reitermodell verfeinert.

### 7.2.7 rccc-2,8,14,20-Tetra-(iso-butyl)-pyrogallo[4]aren 31<sup>[14]</sup>

#### a) Synthese unter Rückfluß:

2.50 g (19.8 mmol) Pyrogallol und 1.71 g (19.8 mmol) Isovalerialdehyd wurden in 15 ml Ethanol gelöst und unter Argon mit 3 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend 24 h im Kühlschrank gelagert. Der ausgefallene Niederschlag wurde isoliert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 1.83 g (2.63 mmol, 53%) des Produkts als farbloses, kristallines Pulver erhalten. Sowohl durch Kristallisation aus Ethanol als auch aus Acetonitril konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Schmp.: 296°C.



<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, Ref.: TMS,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.94$  [d,  $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ , 24 H, CH<sub>3</sub>];  $0.81$  [m, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>];  $2.15$  [t,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 8 H, CH<sub>2</sub>];  $4.49$  [t,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 4 H, 7-H];  $7.11$  [s, 4 H, 5-H];  $7.28$  [s, 4 H, OH an C-2];  $8.17$  [s, 8 H, OH an C-1, C-3].

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 22.87, 23.01, 23.05$  und  $23.25$  [CH<sub>3</sub>];  $26.91$  [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>];  $32.49$  [CH(Ar)<sub>2</sub>];  $42.81$  und  $42.95$  [CH<sub>2</sub>];  $114.56$  [C-5];  $114.65$  [C-5];  $125.64$  [C-4,C-6];  $133.58$  [C-2];  $140.00$  [COH C-1, C-3].

**ESI-MS:** Umfangreiche Untersuchungen sind in meiner Diplomarbeit zu finden.<sup>[69]</sup>

**Kristallstrukturanalyse:** Summenformel  $C_{44}H_{56}O_{12} \cdot 2 CH_3CN$ ,  $M = 859.0$ , Kristallabmessungen  $0.50 \times 0.40 \times 0.05$  mm,  $a = 10.956(2)$ ,  $b = 13.036(1)$ ,  $c = 17.708(3)$  Å,  $\alpha = 73.11(1)$ ,  $\beta = 75.95(1)$ ,  $\gamma = 79.61(1)^\circ$ ,  $V = 2331.1(6)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{calc} = 1.224$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 7.16$  cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur durch  $\varphi$  Datenscan ( $0.939 \leq C \leq 0.998$ ),  $Z = 2$ , triklin, Raumgruppe  $P2_1$  bar (No. 2),  $\lambda = 1.54178$  Å,  $T = 223$  K,  $\omega/2\theta$  Aufnahmen, 10010 aufgenommene Reflexionen ( $+h, \pm k, \pm l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.62$  Å<sup>-1</sup>, 9492 unabhängige und 5221 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2 \sigma(I)$ ], 581 verfeinerte Parameter,  $R = 0.083$ ,  $wR^2 = 0.230$ , max. Restelektronendichte  $1.43$  ( $-0.53$ ) e Å<sup>-3</sup>, Fehlordnung an  $C_{49}$  (nicht verfeinert), Wasserstoffatome wurden berechnet und verfeinert nach dem Reitermodell.

#### b) Synthese bei Raumtemperatur:

2.50 g (19.8 mmol) Pyrogallol wurden in 15 ml Ethanol gelöst, mit 1.71 g (19.8 mmol) Isovalerianaldehyd und 3 ml konz. Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurde der kristalline Niederschlag isoliert. Das Rohprodukt wurde mit Ethanol gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 0.84 g (1.24 mmol, 25%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten, der aber ein Gemisch verschiedener Produkte war. Einige Kristalle enthielten nur das reine *rccc*-Pyrogallo[4]aren.

**Schmp.:** 297°C.

#### Elementaranalyse:

$C_{44}H_{56}O_{12} + 2 CH_3CN$ :  $C_{48}H_{62}N_2O_{12}$  ( $M = 859.027$ )

ber.: C = 67.11%; H = 7.27%; N = 3.26%

gef.: C = 66.58%; H = 7.49%; N = 3.00%.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K Ref.: TMS,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.8$ - $1.1$  [m, br., 24H, CH<sub>3</sub>];  $1.4$ - $1.7$  [m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>];  $1.8$ - $2.4$  [m, 8H, CH<sub>2</sub>]; 3.96; 4.13, 4.50 [t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, CHCH<sub>2</sub>]; 7.12 [s, br., 4H, Ar-H]; 7.22, 7.29 [s, 3.5H, OH]; 8.11, 8.18, 8.28 [s, 6H, OH]; 8.55 [br. s, 2.5H, OH].

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 18.7, 22.0, 22.1, 22.2, 22.8, 27.3, 29.0, 29.3, 29.5, 29.8, 30.0, 30.2, 30.3, 30.6, 43.4, 43.8, 44.0, 57.7, 62.8, 115.2, 115.3, 120.8, 124.5, 124.7, 125.2, 125.4, 125.6, 133.7, 133.8, 134.1, 134.6, 139.3, 140.0, 140.1, 140.2, 140.3, 140.9, 141.1.$

**ESI-MS:** Umfangreiche Untersuchungen sind in meiner Diplomarbeit zu finden.<sup>[69]</sup>

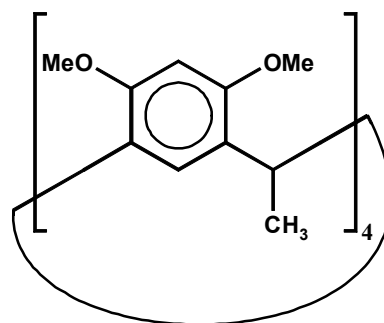
**Kristallstrukturanalyse:** Parameter für die hexamere Struktur.<sup>[14]</sup>

### 7.2.8 *rccc-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-O-methyl-2,8,14,20-tetra-methylresorc[4]aren 48*<sup>[104]</sup>

13.3 g 60%iges NaH in Paraffinöl (7.98 g reines NaH, 333 mmol) wurden unter Argon dreimal mit *n*-Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Das NaH wurde in 150 ml trockenem DMF suspendiert und mit einer Lösung von 15.0 g (27.7 mmol) *rccc-2,8,14,20-Tetra-methylresorc[4]aren* und 25.0 ml (57.0 g, 402 mmol) Methyljodid in 250 ml trockenem DMF versetzt, so daß die Temperatur unterhalb von 35°C blieb. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt, mit 5.00 ml (11.4 g, 80.3 mmol) Methyljodid versetzt, für 25 h auf 50°C erhitzt, für 24 h bei Raumtemp. gehalten und mit 50 ml Ethanol versetzt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der feste Rückstand wurde in 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 500 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert. Nach Trocknen i.Vak. wurden 12.4 g (18.9 mmol, 68.2 %) des Produkts als farblose Kristalle erhalten.

**Schmp.:** 338°C.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $d_2$ , 393 K,  $\delta$  in ppm):  
 $\delta = 1.466$  [d,  $^3J = 7.1$  Hz, 12 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_3$ ]; 3.643 [s, 24 H, OMe]; 4.651 [q,  $^3J = 7.1$  Hz, 4 H, Ar- $\underline{\text{CH}}$ -Ar]; 6.369 [s, 4 H, Ar-H *ortho* zu OMe]; 6.661 [s, 4 H, Ar-H *meta* zu OMe]; 7.308 [s, 1.2 H,  $\text{CHCl}_3$  von dem Umkristallisieren].



**ESI-MS:** (positiv, MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (1:1) +  $\text{NaBF}_4$ , Skimmer 73.1 V, Kapillare 97.5 V)  
 $M_{\text{mono}}$ : 656.33 ( $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_8$ );  
 $m/z = 674.28$  ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}}$ : 674.28); 679.32 ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}}$ : 679.32).

**ESI-MS** (positiv,  $\text{CHCl}_3$  + Alkaliionen-Cocktail, Skimmer 44.2 V, Kapillare 77.6 V):  
 $m/z$  (% gem., % isotopenkorrigiert) = 663.29 (8%, 8%) [ $\text{M} + ^7\text{Li}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{exakt.}}$ : 663.35]; 679.26 (10%, 10%) [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}$ : 679.32]; 695.23 (27%, 29%) [ $\text{M} + \text{K}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}$ : 695.30]; 741.21 (31%, 44%) [ $\text{M} + \text{Rb}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}$ : 741.25]; 789.32 (100%, 100%) [ $\text{M} + \text{Cs}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}$ : 789.24].

### 7.2.9 Durchführung der ESI-MS/MS-Fragmentierungsexperimente mit den Alkaliionenkomplexen der Calixaren-Calixaren-Heterodimere

Für die Bildung der Aggregate wurden jeweils etwa 0.1 mg (ca.  $70 \mu\text{mol l}^{-1}$ ) der beiden zu untersuchenden Calixarene in 1.5 ml Chloroform gelöst. Jeweils 100  $\mu\text{l}$  der beiden Calixarenlösungen wurden gemischt und 250  $\mu\text{l}$  der Alkalimetallchloridlösung ( $100 \mu\text{mol l}^{-1}$  in Methanol) wurden zugegeben. Diese Lösungen wurden für alle Calixaren-Calixaren-Kombinationen mit den verschiedenen Alkaliionen erstellt und im ESI-MS analysiert. Die entsprechenden Alkaliionenkomplexe der Heterodimere wurden mit einer Bandbreite von 4-16 u isoliert und anschließend in den MS/MS-Experimenten mit einer Amplitude von 2.5 V fragmentiert. Die gemessenen Intensitäten der Alkaliionenkomplexe mit den monomeren Calixarenen, die dabei entstanden, wurden isotopenkorrigiert, um die korrekten Verhältnisse der beide Komplexe bestimmen zu können.

### 7.2.10 Rechnungen zu den Komplexen zwischen Kationen und Pyrogallo[4]arenen bzw. Resorc[4]arenen

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TITAN 1,0,5 (Wavefunction, Inc. 18401, Von Karman Ave., Ste. 370, Irvine, CA 92612 U.S.A.) durchgeführt. Für die molekularmechanischen Rechnungen wurde das Kraftfeld MMFF94 (Merck Molecular Force Field) eingesetzt. Um die besten Konformere zu finden, wurde immer zuerst mit der MONTE-CARLO-Methode mit den vorgegebenen Standardparametern eine Konformerensuche durchgeführt. Für *ab initio*-Rechnungen wurde der Basissatz RHF-3-21G\* eingesetzt.

## 7.3 Carbonsäuren der Resorc[4]arene

### 7.3.1 Synthese des *rccc*-5,11,17,23-Tetracarboxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]arens 39

#### 7.3.1.1 *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 51<sup>[113]</sup>

10.8 g (9.70 mmol) *rccc*-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **35** wurden in 60 ml 2-Butanon suspendiert und im Argongegenstrom portionsweise innerhalb von 8 min mit 8.54 g (48.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt, wobei durch Eiskühlung die Temperatur unter 25°C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 12 h unter Lichtausschluß auf Raumtemp. gebracht. Anschließend wurde der ganze Ansatz in 300 ml siedendes Methanol gegeben, und dieses Gemisch wurde nochmals kurz zum Sieden erhitzt und der Feststoff heiß abfiltriert. Dieses Rohprodukt wurde zweimal mit je 150 ml heißem Methanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz i.Vak. getrocknet. Es wurden 10.5 g (76%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

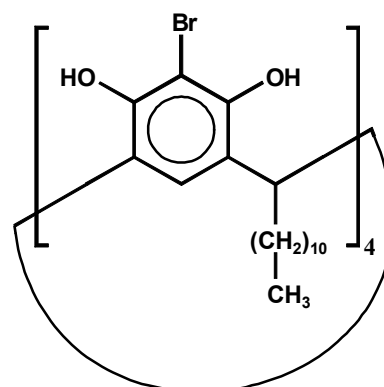
**Schmp.:** 290°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

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

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.874 [t, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>]; 1.18-1.40 [m, 72 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 2.302 [m, 8 H, (Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 2.826 [s, br, 36 H; 18 × H<sub>2</sub>O]; 4.436 [m, 4 H, Ar-CH-Ar]; 7.616 [s, 4 H, Ar-H]; 8.320 [s, 8 H, OH].



**7.3.1.2 *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-O-methyl-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 52**

5.2 g 60%iges NaH in Paraffin (3.0 g reines NaH, 127 mmol) wurden im Argonstrom dreimal mit *n*-Pentan gewaschen, und das reine NaH wurde i.Vak. getrocknet. 250 ml trockenes DMF wurden zugegeben und anschließend wurde 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 **51** und 12.2 ml (27.6 g, 195 mmol) Methyljodid in 150 ml trockenem DMF so langsam zutropft, daß die Temperatur unterhalb von 35°C blieb. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 d bei Raumtemp. gerührt, mit weiteren 5 ml (11.4 g, 80 mmol) Methyljodid versetzt und danach für 24 h auf 50°C erhitzt. Dabei fand ein Farbwechsel von rot nach gelb statt. Bei Raumtemp. wurden 20 ml Ethanol zugegeben um überschüssiges NaH zu zerstören. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand wurde mit 500 ml Chloroform und 300 ml gesätt. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und nach Umkristallisieren des Rohprodukts aus 2-Propanol wurden 15.0 g (9.78 mmol, 91%) des Produktes als farblose Kristalle erhalten.

**Schmp.:** 79°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>):

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

**Elementaranalyse:** C<sub>80</sub>H<sub>124</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>

ber.: C = 62.66%, H = 8.175%;

gem.: C = 62.62%, H = 7.91%.

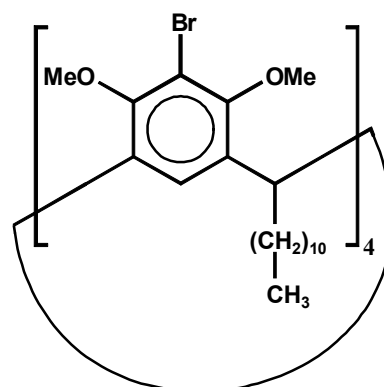
**NanoESI:** (positiv, MeOH/CHCl<sub>3</sub> (1:1), Skimmer 71.3 V, Kapillare 96.0 V);

M = C<sub>80</sub>H<sub>124</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>; M + Na<sup>+</sup>:

m/z (ber.)	Intensität in % (ber.)	m/z (gem.)	Intensität in % (gem.)
1551.59	13.57	1551.42	24.78
1552.60	12.37	1552.44	27.68
1553.59	58.58	1553.47	64.06
1554.59	49.98	1554.46	50.28
1555.59	100.00	1555.43	100.00
1556.59	77.51	1556.41	69.03
1557.59	84.58	1557.34	74.14
1558.59	56.38	1558.3	44.94
1559.59	36.07	1559.28	27.63
1560.59	18.39	1560.31	21.12
1561.59	6.92	1561.31	7.96

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 0.844 [t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 1.17-1.36 [m, 72 H, H<sub>3</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>]; 1.834 [m, 8 H, (Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 3.639 [s, 24 H, OMe]; 4.431 [t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar]; 6.501 [s, br, 4 H, ArH].



<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, δ in ppm):

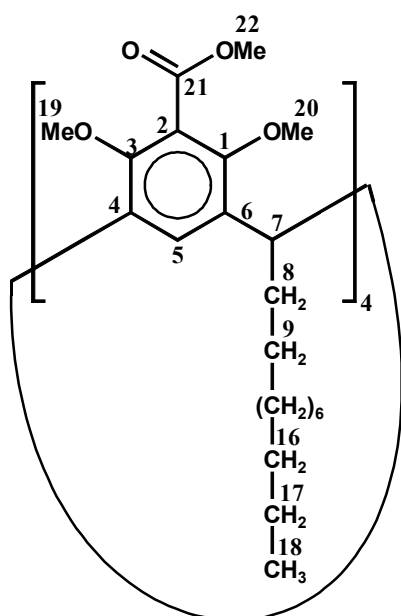
δ = 14.09 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 22.66 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 28.37, 29.35, 29.66, 29.67, 29.70, 29.80, 29.82, 31.89 [H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>]; 35.03 [(Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 38.56 [Ar-CH-Ar]; 60.55 [OMe]; 113.09 [C-Br]; 125.51 [C<sub>ar,q</sub> meta zu C-Br]; 134.60 [C<sub>ar</sub>-H]; 154.33 [C-OMe].



**7.3.1.3 *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-*O*-methyl-5,11,17,23-tetrakis-[methoxycarbonyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 53 und *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-*O*-methyl-5,17,23-tris-[methoxycarbonyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 54**

6.00 g (3.91 mmol) *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **52** wurden in 100 ml trockenem THF gelöst und unter Argon bei -78°C mit 10.2 ml (16.3 mmol) *n*-BuLi-Lösung (1.6 molar in Hexan) versetzt, wobei fester Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden anschließend 4.8 ml (5.9 g, 62 mmol) Chlorameisensäuremethylester zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht auf Raumtemp. gebracht, wobei wieder eine klare Lösung entstand. Es wurden 10 ml Methanol zugegeben, und alle flüchtigen Bestandteile wurden i.Vak entfernt. Der Rückstand wurde in Chlorform aufgenommen und die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 80:20) filtriert. Das Filtrat wurde i.Vak. eingeeengt und mittels präparativer Si-60 HPLC (Cyclohexan/Ethylacetat 75:25; 10 ml/min; 280 nm) wurden 2.30 g (1.59 mmol, 40.6%) Tetraester und 1.60 g (1.15 mmol, 29.4%) Triester als farblose Feststoffe isoliert.

**Analytische Daten für den Tetraester 53:**



**Schmp.:** 63°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 2924 (s), 2855 (s), 1725 (s), 1579 (m), 1469 (s), 1423 (s), 1275 (s), 1194 (m), 1155 (m), 1097 (m), 1011 (m), 897 (w), 721 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.843 [t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 12 H, 18-H]; 1.17- 1.31 (m, 72 H, 9-H bis 17-H); 1.822 [m, 8 H, 8-H]; 3.575 [s, 24 H, 19-H und 20-H]; 3.883 [s, 12 H, 22-H]; 4.433 [t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4 H, 7-H], 6.728 [s, 4 H, 5-H].

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.08$  [C-18]; 22.65 [C-17]; 28.35 [C-9]; 29.79, 29.79, 29.69, 29.67, 29.64, 29.34 [C-10, C-11, C-12, C-13, C-14, C-15]; 31.88 [C-16]; 35.36 [C-8]; 36.77 [C-7]; 52.47 [C-22]; 61.91 [C-19, C-20]; 122.50, 133.06 [C-2, C-4, C-6]; 127.94 [C-5]; 153.93 [C-1, C-3]; 167.39 [C-21].

**MALDI-TOF-MS** (Matrix DHB, Laser  $\lambda = 337.0$  nm, Ionen = positiv):  $M_{\text{mono}} = 1448.98$

( $\text{C}_{88}\text{H}_{136}\text{O}_{16}$ )

$m/z = 1471.5$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1472.0).

**Analytische Daten für das Nebenprodukt (Triester 54):**

**Schmp.:** 93°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 2926$  (s); 2855 (s); 1730 (s); 1613 (w); 1578 (m); 1503 (m); 1468 (s); 1434 (m); 1421 (m); 1299 (m); 1270 (m); 1202 (m); 1143 (m); 1113 (m); 1092 (m); 1027 (m); 1003 (m); 905 (w); 823 (w); 720 (w).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{86}\text{H}_{134}\text{O}_{14}$  ( $M_{\text{mittel}} = 1392.0$ )

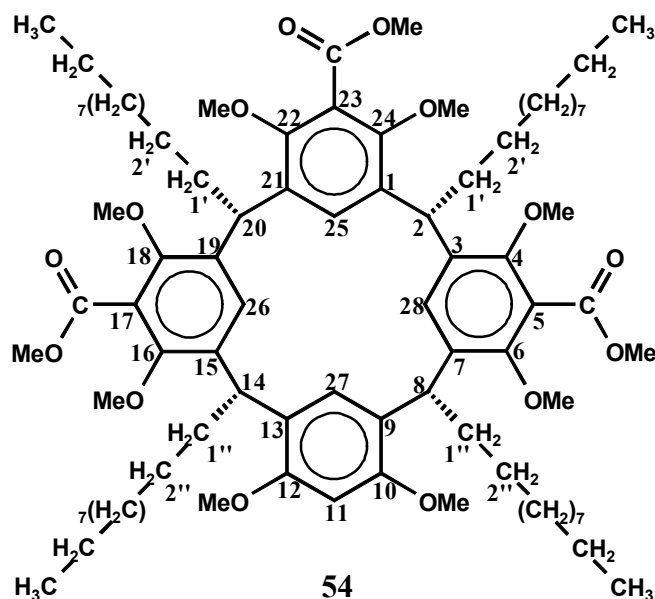
ber.: C = 74.21%; H = 9.70%;

gef.: C = 74.18%; H = 9.71%.

**MALDI-TOF-MS** (Matrix DHB, Laser  $\lambda = 337.0$  nm, Ionen = positiv):  $M_{\text{mono}} = 1390.98$

( $\text{C}_{86}\text{H}_{134}\text{O}_{14}$ )

$m/z = 1413.4$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 1413.97).



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.843$  [t,  $^3J = 7.0$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ]; 1.17-1.29 [m, 72 H,  $(\text{CH}_2)_9\text{-CH}_3$ ]; 1.68-1.92 [m, 8 H,  $2'\text{-H}$ ,  $2''\text{-H}$ ]; 3.072 [s, 6 H, OMe an C-22, C-24]; 3.472 [s, 6 H, OMe an C-10, C-12]; 3.819 [s, 3 H, C(O)-OMe an C-23]; 3.845 [s, 6 H, OMe an C-6, C-16]; 3.853 [s, 6 H, OMe an C-4, C-18]; 3.956 [s, 6 H, C(O)-OMe an C-5, C-17]; 6.207 [s, 1 H, 11-H]; 6.243 [s, 2 H, 26-H, 28-H]; 7.054 [s, 1 H, 27-H]; 7.133 [s, 1 H, 25-H].

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.07$  (4  $\times$ ) [ $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ]; 22.65 (4  $\times$ ) [ $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ]; 28.31 [C-2']; 28.40 [C-2'']; 29.32 (2  $\times$ ), 29.34 (2  $\times$ ), 29.63 (2  $\times$ ), 29.65 (4  $\times$ ), 29.68 (2  $\times$ ); 29.70 (4  $\times$ ); 29.78 (2  $\times$ ), 29.81 (4  $\times$ ); 29.91 (2  $\times$ ); 31.88 (4  $\times$ ) [ $(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ]; 35.01 [C-1']; 35.06 [C-1'']; 36.49 [C-8, C-14]; 36.92 [C-2, C-20]; 52.51 [C(O)-OMe an C-23]; 52.57 [C(O)-OMe an C-5, C-17]; 54.65 [OMe an C-10, C-12]; 61.62 [OMe an C-22, C-24]; 61.84 [OMe an C-4, C-18], 62.24 [OMe an C-6, C-16], 94.75 [C-11]; 121.59 [C-9, C-13]; 122.64 [C-5, C-17]; 123.17 [C-23]; 126.28 [C-27]; 127.89 [C-26, C-28]; 128.07 [C-25]; 131.56, 135.49 [C-1, C-3, C-19, C-21]; 136.61 [C-7, C-15]; 152.50 [C-4, C-18]; 153.29 [C-6, C-16]; 154.44 [C-22, C-24]; 156.16 [C-10, C-12]; 167.61 [C=O an C-23]; 167.91 [C=O an C-5, C-17].

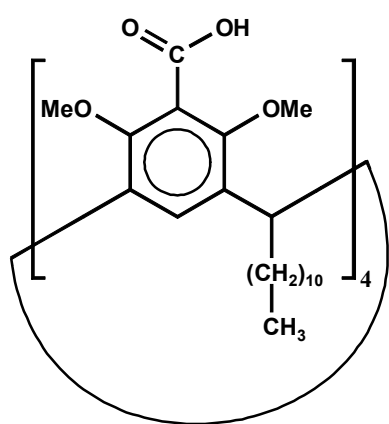
### 7.3.1.4 *rccc*-5,11,17,23-Tetracarboxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **39**

2.30 g (1.59 mmol) *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-*O*-methyl-5,11,17,23-tetrakis-[methoxycarbonyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **53** wurden unter Argon mit 250 ml Ethanol, 100 ml Wasser und 50 g (891 mmol) KOH versetzt und 3 d unter Rückfluß erhitzt, bis eine klare einphasige Lösung entstanden war. Bei Raumtemp. wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, mit 150 ml Wasser verdünnt und viermal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit verd. Salzsäure gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 1.70 g (1.22 mmol, 77%) Tetracarbonsäure **39** erhalten.

**Schmp.:** 222-223°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = ca. 3250 (br, s); 2928 (s), 2856 (s), 1735 (s), 1702 (s); 1579 (m); 1469 (s); 1422 (m); 1378 (w); 1290 (m); 1235 (m); 1190 (w); 1094 (m); 1004 (m); 905 (w); 720 (w).



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.858 [t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 1.38-1.72 [m, 72 H, 36 × CH<sub>2</sub>]; 1.88-1.95 [m, 8 H, (Ar)<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>]; 2.6-3.0 [br, 4 H, COOH]; 3.672 [s, 24 H, 8 × OMe]; 4.589 [t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar]; 7.044 [s, 4 H, ArH].

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.878 [t, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 0.95-2.5 [m, br, 80 H, CH<sub>2</sub>]; 3.0-3.7 [br, 12 H, OMe]; 3.8-4.35 [br, 12 H, OMe]; 4.4-4.75 [m, br, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar]; 5.9-6.4 [br, Ar-H]\*; 7.15-7.75 [br, ArH]\*; 12.5-13.8 [br, COOH]\*.

\* Integration schwierig.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.34$  [ $\text{CH}_3$ ];  $23.30$  [ $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ];  $29.08, 30.08, 30.39, 30.44$  ( $2\times$ ),  $30.52, 30.54, 32.62$  [ $8 \times \text{CH}_2$ ];  $36.46$  [ $(\text{Ar})_2\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ];  $37.29$  [ $\text{Ar-}\underline{\text{C}}\text{H-Ar}$ ];  $62.43$  [OMe];  $124.94, 133.85$  [ $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ -COOH,  $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  *meta* zu Ar-COOH];  $128.59$  [ $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ ];  $154.64$  [ $\text{C}_{\text{ar}}\text{-OMe}$ ];  $167.90$  [COOH].

**ESI-MS:** (Kationen, MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (1:5) +  $\text{NaBF}_4$ , Skimmer 57.4 V, Kapillare 85.6 V)

$M_{\text{mono}}$ : 1392.9 ( $\text{C}_{84}\text{H}_{128}\text{O}_{16}$ );

$m/z = 1416.1$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}}$ : 1415.91).

**ESI-MS:** (negativ, MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (1:2), Skimmer  $-92.3$  V, Kapillare  $-115.8$  V, extended mode)  $M_{\text{mittel}}$ : 1393.9 ( $\text{C}_{84}\text{H}_{128}\text{O}_{16}$ );

$m/z = 2786.6$  ( $2\text{M} - \text{H}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mittel.}}$ : 2786.86);  $3259.3$  ( $7\text{M} - 4\text{H}^+ + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mittel.}}$ : 3258.8);  $4182.4$  ( $3\text{M} - \text{H}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mittel.}}$ : 4180.8);  $4879.0$  ( $7\text{M} - 2\text{H}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mittel.}}$ : 4877.8);  $5574.9$  ( $4\text{M} - \text{H}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mittel.}}$ : 5574.7).

**Kristallstrukturanalyse:** Formel  $(\text{C}_{84}\text{H}_{128}\text{O}_{16})_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{C}_{674}\text{H}_{1027}\text{NO}_{128}$ ),  $M = 11192.46$  g/mol, monoklin, Raumgruppe P2(1)/m (Nr. 11),  $a = 17.5950(8)$ ,  $b = 58.0988(28)$ ,  $c = 18.2362(9)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93.977^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 18597.04(201)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho = 0.999$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.07$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 6102$ . Die Kristalle wurden aus der Mutterlösung entnommen und sofort auf 183.(2) K auf einem Bruker AXS SMART Diffraktometer (Dreikreis-Goniometer mit 1K CCD Detektor, Mo- $\text{K}_\alpha$ - Strahlung, Graphitmonochromator) abgekühlt. 76381 gemessene Reflexe im Bereich von  $0.7 < \Theta < 22.52^\circ$ , 24571 unabhängige Reflexe ( $R(\text{int}) = 0.0425$ ) wurden für die Auswertung benutzt. Mit dem Programm SADABS wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe äquivalenter Reflexe durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97; Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL-97 nach der Methode *Full-matrix least-squares on  $F^2$*  durchgeführt; Güte der Annäherung für  $F^2$  1.061,  $R1 = 0.0951$ ,  $wR2 = 0.2903$  für 16239 Reflexe mit  $I > 2 \sigma(I)$ ,  $R$  Indizes für alle Daten  $R1 = 0.1328$ ,  $wR2 = 0.3210$ . max/min Restelektronendichte 0.98 und  $-0.38$  e Å<sup>3</sup>.

### 7.3.2 Synthese des *rccc-4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis-O-[carboxymethyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]arens 40*

#### 7.3.2.1 *rccc-4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis-O-[isoproxy(oxo)ethyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 55*

3.00 g (2.71 mmol) *rccc-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren 35* und 7.50 g (54.3 mmol) wasserfreies  $K_2CO_3$  wurden unter Argon mit 250 ml trockenem Acetonitril versetzt. Zu dieser Suspension wurden innerhalb von 5 min 12.3 g (8.80 ml, 67.8 mmol) Bromessigsäureisopropylester gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand wurde in einem Gemisch aus Diethylether und Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand wurde zweimal aus Acetonitril umkristallisiert (Kühlschrank). Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 2.67 g (1.40 mmol, 52%) des Produkts als farblose Kristalle erhalten.

**Schmp.:** 61°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 2988$  (m); 2927 (s); 2857 (s); 1754 (s); 1735 (s); 1723 (s); 1612 (w); 1588 (w); 1560 (w); 1502 (s); 1469 (m); 1434 (m); 1410 (m); 1376 (m); 1310 (s); 1217 (s); 1188 (s); 1105 (s); 1080 (s); 972 (m); 939 (w); 902 (w); 834 (w); 721 (w).

**Elementaranalyse:**  $C_{112}H_{176}O_{24}$  (1906.615)

ber.: C = 70.56%; H = 9.304%;

gef.: C = 70.57%; H = 9.267%.

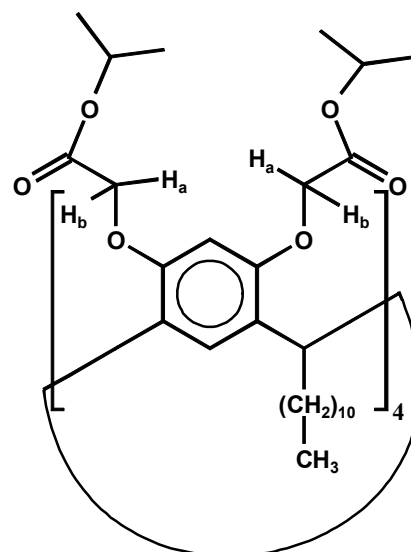
**ESI-MS** (positiv, MeOH:  $CHCl_3$  (1:1) +  $NaBF_4$ , Skimmer 90.0 V, Kapillare 113.4 V): M =

$C_{112}H_{176}O_{24}$  ( $M_{mono} = 1905.255$ );

$m/z = 1928.5$  (M +  $Na^+$ ; ber.<sub>mono.</sub>: 1928.25).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.842$  [t,  $^3J = 7.0$  Hz; 12 H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ]; 1.202 [d,  $^3J = 6.2$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_3\text{-CH}$ ]; 1.235 [d,  $^3J = 6.3$  Hz, 24 H,  $\text{CH-CH}_3$ ]; 1.15- 1.35 [m; 72 H,  $\text{CH}_2$ ]; 1.821 [m, 8 H,  $\text{CH-CH}_2$ ]; 4.201 [d,  $^2J = 16.1$  Hz, 8 H,  $\text{H}_a\text{-C-H}_b$ ]; 4.221 [d,  $^2J = 16.1$  Hz, 8 H,  $\text{H}_a\text{-C-H}_b$ ]; 4.561 [t,  $^3J = 7.4$  Hz, 4 H,  $\text{Ar-CH-Ar}$ ]; 5.050 [qq,  $^3J = 6.3$  Hz,  $^3J = 6.2$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ ]; 6.186 [s, 4 H,  $\text{Ar-H}$  ortho zu  $\text{Ar-O-R}$ ]; 6.570 [s, 4 H,  $\text{Ar-H}$  meta zu  $\text{Ar-O-R}$ ].



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.05$  [ $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ]; 21.68 [ $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ ]; 21.73 [ $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ ]; 22.63, 28.11, 29.33, 29.66, 29.74 (zweimal), 29.85, 30.04, 31.88 [ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ]; 34.39 [ $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2$ ]; 35.73 [ $\text{Ar-CH-Ar}$ ]; 67.28 [ $\text{O-H}_a\text{CH}_b$ ]; 68.48 [ $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ ]; 100.54 [ $\text{C}_{\text{ar-H}}$  ortho zu  $\text{Ar-O-R}$ ]; 126.39 [ $\text{C}_{\text{ar-H}}$  meta zu  $\text{Ar-O-R}$ ]; 128.22 [ $\text{C}_{\text{q,ar}}$  ortho zu  $\text{Ar-O-R}$ ]; 154.44 [ $\text{C}_{\text{ar-O}}$ ]; 168.83 [ $\text{O-C=O}$ ].

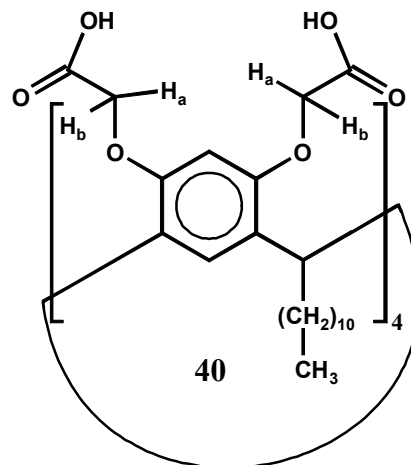
### 7.3.2.1 *rccc-4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis-O-[carboxymethyl]-2,8,14,20-tetra-(n-undecyl)-resorc[4]aren 40*

1.00 g (524  $\mu\text{mol}$ ) *rccc-4,6,10,12,16,18,22,24-Octakis-O-[isopropoxy(oxo)ethyl]-2,8,14,20-tetra-(n-undecyl)-resorc[4]aren 55* wurden mit 100 ml Ethanol, 50 ml 20%ige Kalilauge und 10.0 g (179 mmol) KOH versetzt und dieses Reaktionsgemisch wurde unter Argon 10 d unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde in viel verd. Salzsäure aufgenommen. Diese wäßrige Suspension wurde mit Ethylacetat (4  $\times$  500 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit verd. Salzsäure gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 798 mg (508  $\mu\text{mol}$ , 97%) des Produktes als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 220°C (Zersetzung).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.920, 0.923$  [t,  $^3J = 7.1$  Hz; zusammen 12 H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ]; 1.25- 1.45 [m; 72 H,  $\text{CH}_2$ ]; 1.899 [m, 8 H,  $\text{CH-CH}_2$ ]; 4.304 [d,  $^2J = 16.4$  Hz, 8 H,  $\text{H}_a\text{-C-H}_b$ ]; 4.420 [d,  $^2J = 16.4$  Hz, 8 H,  $\text{H}_a\text{-C-H}_b$ ]; 4.711 [t,  $^3J = 7.3$  Hz, 4 H,  $\text{Ar-CH-Ar}$ ]; 6.438 [s, 4 H,  $\text{Ar-H}$  *ortho* zu  $\text{Ar-O-R}$ ]; 6.706 [s, br., 4 H,  $\text{Ar-H}$  *meta* zu  $\text{Ar-O-R}$ ].



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{Methanol-}d_4$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 14.89$  [ $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ]; 24.11 [ $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ]; 29.11, 30.91, 31.20, 31.26, 31.28, 31.33, 31.52, 33.46 [ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ]; 36.07 [ $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2$ ]; 37.13 [ $\text{Ar-CH-Ar}$ ]; 68.07 [ $\text{O-H}_a\text{CH}_b$ ]; 102.59 [ $\text{C}_{\text{ar-H}}$  *ortho* zu  $\text{Ar-O-R}$ ]; 127.81 [ $\text{C}_{\text{ar-H}}$  *meta* zu  $\text{Ar-O-R}$ ]; 129.76 [ $\text{C}_{\text{q, ar}}$  *ortho* zu  $\text{Ar-O-R}$ ]; 156.17 [ $\text{C}_{\text{ar-O}}$ ]; 173.30 [ $\text{O-C=O}$ ].

**ESI-MS** (positiv,  $\text{MeOH: CHCl}_3$  (1:1), Skimmer 48.7 V, Kapillare 80.1 V):  $M = \text{C}_{88}\text{H}_{128}\text{O}_{24}$  ( $M_{\text{mono}} = 1568.9$ );

$m/z = 1586.93$  ( $M + \text{NH}_4^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1586.91$ ); 1592.06 ( $M + \text{Na}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1591.87$ ).

**ESI-MS** (negativ,  $\text{MeOH: CHCl}_3$  (1:1) Skimmer  $-75.8$  V, Kapillare  $-99.8$  V):  $M = \text{C}_{88}\text{H}_{128}\text{O}_{24}$  ( $M_{\text{mono}} = 1568.9$ );

$m/z = 1568.11$  ( $M - \text{H}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1567.87$ ); größere Aggregate im extended mode (Meßfehler bis ca. 5u): 3141 ( $2M - \text{H}$ ;  $\text{ber}_{\text{mittel.}} = 3137$ ); 3665 ( $7M - 3\text{H}$ ;  $\text{ber}_{\text{mittel.}} = 3660$ ).



## 7.4 Beidseitig funktionalisierbare Resorc- und Pyrogallo[4]arene

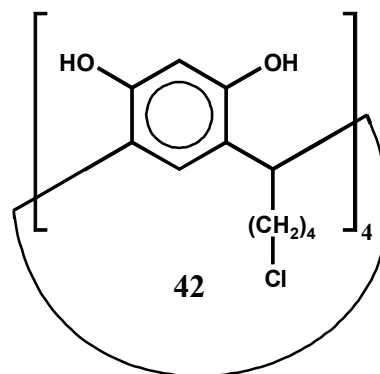
### 7.4.1 *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[4-chlor-*n*-butyl]-resorc[4]aren 42

500 mg (4.54 mmol) Resorcin wurden in 2.5 ml Ethanol gelöst und mit 2.5 ml Wasser und 1.25 ml konz. Salzsäure versetzt. Anschließend wurden unter Argon 0.675 ml (747 mg, 4.54 mmol) 2-(4-Chlorbutyl)-1,3-dioxolan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 45 min bei 50°C, danach für 6 h bei 80°C, für 12 h bei Raumtemp. und nochmals für 5 h bei 80°C gehalten. Der gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt und mit 50%igem wäßrigen Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und es wurden 593 mg (61%, 0.70 mmol) des Resorcarens als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 253°C (Zersetzung).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 1.438 [m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Cl}$ ]; 1.834 [tt,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^3J = 6.8$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ]; 2.340 [dt,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz, 8 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ]; 3.584 [t,  $^3J = 6.8$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ]; 4.310 [t,  $^3J = 8.0$  Hz, 4 H,  $\text{Ar-CH-Ar}$ ]; 6.242 [s, 4 H, Ar-H *ortho* zu COH]; 7.555 [s, 4 H, Ar-H *meta* zu COH]; 8.505 [s, 8 H, OH].



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 26.24 [ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ]; 33.43 [ $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2$ ]; 34.20 [ $\text{Ar-CH-Ar}$ ]; 45.76 [ $\text{CH}_2\text{Cl}$ ]; 103.73 [Ar-H *ortho* zu COH]; 124.93 [ $\text{C}_q$  *ortho* zu COH]; 125.17 [Ar-H *meta* zu COH]; 152.71 [COH].

**ESI-MS** (positiv, MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (1:1) +  $\text{NaBF}_4$ , Skimmer 46.0 V, Kapillare 78.5):

$M_{\text{mono}} = 848.2416$  ( $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{Cl}_4$ )

$m/z = 848.97$  ( $M + \text{H}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 849.25$ );  $871.07$  ( $M + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 871.23$ );  $1719.29$  ( $2M + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1719.473$ );  $2576.5$  ( $3M + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mittel.}}: 2575.2$ );  $3428.5$  ( $4M + \text{Na}^+$ ,

ber<sub>mittel.</sub>: 3426.0); 4277.5 (5M + Na<sup>+</sup>, ber<sub>mittel.</sub>: 4276.7); 5126.5 (6M + Na<sup>+</sup>, ber<sub>mittel.</sub>: 5127.4).

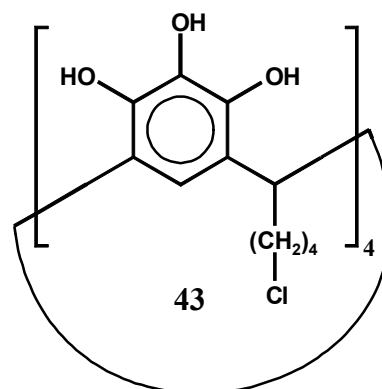
### 7.4.2 rccc-2,8,14,20-Tetrakis-[4-chlor-n-butyl]-pyrogallo[4]aren 43

500 mg (3.96 mmol) Pyrogallol wurden in 6 ml Ethanol gelöst und unter Argon mit 3 ml konz. Salzsäure versetzt. 0.589 ml (0.652 g, 3.96 mmol) 2-(4-Chlorbutyl)-1,3-dioxolan wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Ansatz bei Raumtemp. 16 h stehen gelassen und der entstandene Feststoff wurde isoliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 1-Propanol wurden 530 mg (579  $\mu$ mol, 58.5%) des Produkts in Form von farblosen Einkristallen erhalten.

**Schmp.:** 269°C (Zersetzung).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 1.437 [tt, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Cl]; 1.829 [tt, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl]; 2.317 [dt, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J = 7.2, 8 H, (Ar)CH-CH<sub>2</sub>]; 3.582 [t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>-Cl]; 4.335 [t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar]; 7.115 [s, 4 H, Ar-H]; 7.262 [s, 4 H, OH *meta* zu Ar-CH]; 8.136 [s, 8 H, OH *ortho* zu Ar-CH].



<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 26.29 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl]; 33.06 und 33.48 [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Cl]; 34.92 [Ar-CH-Ar]; 45.77 [CH<sub>2</sub>Cl]; 114.17 [C<sub>Ar</sub>-H]; 125.52 [C<sub>q</sub>]; 133.69 [COH *para* zu C<sub>Ar</sub>-H]; 140.09 [COH *meta* zu C<sub>Ar</sub>-H].

ESI-MS (positiv, MeOH/CHCl<sub>3</sub> (1:1) + NaBF<sub>4</sub>, Skimmer 61.9 V, Kapillare 88.7 V):

für M (C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>) + Na<sup>+</sup>:

<i>m/z</i> gem.	Intensität in % gem.	<i>m/z</i> ber.	Intensität in % ber.
935.25	67	935.21	70
936.24	34	936.21	35
937.22	100	937.24	100
938.18	49	938.24	47
939.19	56	939.28	57

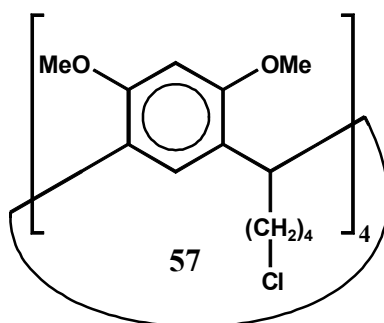
für 2M + Na<sup>+</sup>:

<i>m/z</i> gem.	Intensität in % gem.	<i>m/z</i> ber.	Intensität in % ber.
1847.56	21	1847.43	23
1848.59	23	1848.44	23
1849.61	73	1849.46	72
1850.57	64	1850.46	64
1851.47	100	1851.49	100
1852.39	77	1852.49	79
1853.33	73	1853.51	82
1854.31	49	1854.52	57
1855.28	40	1855.54	45

für 3 M + Na<sup>+</sup>:  $m/z = 2767.5$  ber<sub>mittel.</sub>: 2767.1.

### 7.4.3 *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[4-chlor-*n*-butyl]- 4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren 57

150 mg (176  $\mu\text{mol}$ ) *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[4-chlor-*n*-butyl]-resorc[4]aren **42** und 390 mg (2.82 mmol) wasserfreies  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurden unter Argon mit 50 ml trockenem Acetonitril versetzt und das Reaktionsgemisch wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt. In der Siedehitze wurden 267  $\mu\text{l}$  (356 mg, 2.820 mmol) Dimethylsulfat zugegeben und der Reaktionsansatz wurde 4 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch aus  $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen, und die organische Phase wurde viermal mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und aus dem Rückstand wurden mit Hilfe einer Säulenchromatografie (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (75:25), Rückstand wurde vorher auf wenig Kieselgel aufgezogen) 46 mg (46.7  $\mu\text{mol}$ , 27%) des Produkts als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 1.390\text{-}1.465$  [m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ]; 1.793 [tt,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^3J = 6.9$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ]; 1.829 [dt,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-Cl}$ ]; 3.496 [t,  $^3J = 6.9$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ]; 3.587 [s, 24 H, OMe]; 4.457 [t,  $^3J = 7.5$  Hz, 4 H, Ar- $\text{CH}$ -Ar]; 6.294 [s, 4 H, Ar-H *ortho* zu COMe]; 6.572 [s, 4 H, Ar-H *meta* zu COMe].

### 7.4.4 rccc-2,8,14,20-Tetrakis-[4-hydroxy-*n*-butyl]-pyrogallo[4]aren 45

1.00 g (7.93 mmol) Pyrogallol wurden in 6 ml Ethanol und 2.4 ml konz. Salzsäure gelöst und unter Argon mit 717  $\mu$ l (667 mg, 7.93 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Feststoff wurde isoliert und mit viel Ethanol gewaschen. Danach wurde der Feststoff in 50 ml Ethanol suspendiert und 5 min im Ultraschallbad behandelt und wieder isoliert. Nach der Trocknung i.Vak. wurden 907 mg (1.08 mmol, 54%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

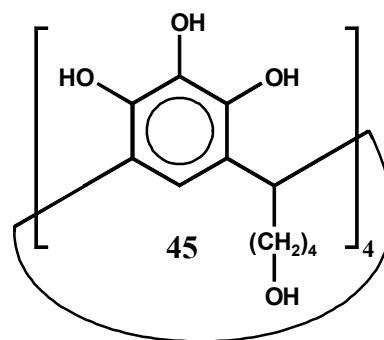
**Schmp.:** 204°C (Zersetzung).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu}$  = 3346 (s, br.), 2942 (s), 1625 (m), 1500 (s), 1475 (s), 1323 (s), 1233 (m), 1101 (m), 1063 (m), 978 (m), 878 (w), 827 (w), 777 (w), 721 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMF-}d_7$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 1.321 [m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH}$ ]; 1.569 [tt,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^3J = 6.8$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ]; 2.329 [m, 8 H, (Ar)CH- $\text{CH}_2$ ]; 3.489 [t,  $^3J = 6.8$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ]; 4.336 [t,  $^3J = 8.0$  Hz, 4 H, Ar- $\text{CH}$ -Ar]; 7.161 [s, 4 H, Ar-H]; 8.325 [s, br., 4 H, OH *meta* zu Ar-CH]; 9.048 [s, br., 8 H, OH *ortho* zu Ar-CH].



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{DMF-}d_7$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 25.33 [ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ]; 33.49 und 33.75 [ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH}$ ]; 35.15 [Ar- $\text{CH}$ -Ar]; 62.27 [ $\text{CH}_2\text{OH}$ ]; 114.27 [ $\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ]; 125.72 [ $\text{C}_q$ ]; 134.01 [COH *para* zu  $\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ]; 140.39 [COH *meta* zu  $\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ].

**MALDI-TOF-MS** (Matrix DHB, Laser  $\lambda = 337.0$  nm, Ionen = positiv):  $M_{\text{mono}} = 840.36$  ( $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_{16}$ )

$m/z = 863$  (M +  $\text{Na}^+$ ; ber<sub>mono.</sub>: 863.4); 879 (M +  $\text{K}^+$ , ber<sub>mono.</sub>: 879.3).

### 7.4.5 rccc-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-resorc[4]aren 41<sup>[77]</sup>

8.50 g (77.2 mmol) Resorcin wurden in 32 ml Ethanol gelöst und mit 11 ml konz. Salzsäure versetzt. Unter Argon wurden 13.0 g (77.2 mmol) *n*-Undec-(10)-enal, gelöst in 21 ml Ethanol, bei 0°C innerhalb von 45 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemp., für 4 h bei 80°C, für 12 h bei Raumtemp., für 8 h bei 80°C und anschließend für 72 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei 4°C gelagert, und der gebildete Feststoff wurde isoliert und mit einer Mischung aus Ethanol/Wasser (75:25) gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Methanol (versetzt mit wenig Wasser) umkristallisiert. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 15.8 g (16.3 mmol, 84.5%) des Produkts als ockergelber Feststoff erhalten, der noch leicht verunreinigt war.

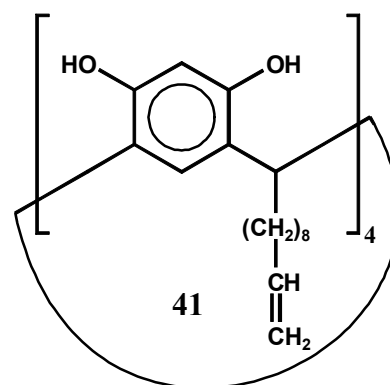
**Schmp.:** 288-290°C (Lit. 295°C).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

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

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 1.26-1.40 [m, 48 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>]; 2.015-2.065 [m, 8 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>]; 2.292 [m, 8 H, (Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 4.303 [t, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar]; 4.904 [ddt, <sup>2</sup>*J* = 2.2 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 4 H, CH=CH<sub>trans</sub>H<sub>cis</sub>]; 4.983 [ddt, <sup>2</sup>*J* = 2.2 Hz, <sup>3</sup>*J* = 17.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 4 H, CH=CH<sub>trans</sub>H<sub>cis</sub>]; 5.805 [ddt, <sup>3</sup>*J* = 17.1 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.2 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 4 H, CH=CH<sub>2</sub>]; 6.233 [s, 4 H, Ar-H *ortho* zu COH]; 7.544 [s, 4 H, Ar-H *meta* zu COH]; 8.478 [s, 8 H, OH].



### 7.4.6 *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-pyrogallo[4]aren 58

5.00 g (39.6 mmol) Pyrogallol wurden in 30 ml Ethanol und 6 ml konz. Salzsäure gelöst und unter Argon langsam mit 6.65 g (39.6 mmol) *n*-Undec-(10)-enal versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend für 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die schwarze Reaktionslösung wurde für 48 h bei 4°C gehalten, und der entstandene Feststoff wurde isoliert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus wenig Ethanol und Trocknen i.Vak. wurden 4.09 g (3.70 mmol, 37%) des Produkts als farblose Kristalle erhalten.

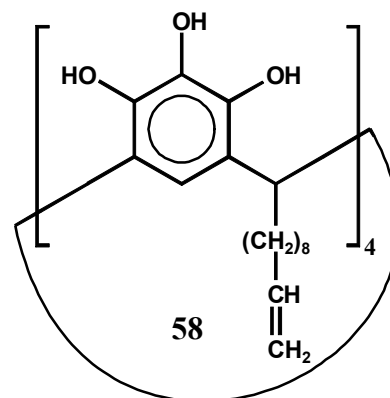
**Schmp.:** 266°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 3470$  (s), 3084 (m), 2934 (s), 2858 (s), 1640 (m), 1503 (m), 1477 (s), 1298 (s), 1084 (m), 976 (m), 779 (w), 720 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 1.25$ - $1.42$  [m, 48 H,  $(\text{CH}_2)_6\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ];  $2.015$ - $2.066$  [m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ];  $2.263$  [dt,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^3J = 7.1$  Hz, 8 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$ ];  $4.329$  [t,  $^3J = 7.9$  Hz, 4 H,  $\text{Ar-CH-Ar}$ ];  $4.907$  [ddt,  $^2J = 2.1$  Hz,  $^3J = 10.2$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 4 H,  $\text{CH=CH}_{\text{trans}}\text{H}_{\text{cis}}$ ];  $4.987$  [ddt,  $^2J = 2.1$  Hz,  $^3J = 17.1$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 4 H,  $\text{CH=CH}_{\text{trans}}\text{H}_{\text{cis}}$ ];  $5.806$  [ddt,  $^3J = 17.1$  Hz,  $^3J = 10.2$  Hz,  $^3J = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH=CH}_2$ ];  $7.094$  [s, 4 H,  $\text{Ar-H}$ ];  $7.192$  [s, 4 H,  $\text{OH}$  *para* zu  $\text{Ar-H}$ ];  $8.106$  [s, 8 H,  $\text{OH}$  *meta* zu  $\text{Ar-H}$ ].



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 29.03$ ,  $29.73$ ,  $29.95$ ,  $30.30$ ,  $30.45$ ,  $30.51$  [ $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-(CH}_2)_6$ ];  $33.90$  [ $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2$ ];  $34.49$  [ $\text{Ar}_2\text{CH-CH}_2$ ];  $34.96$  [ $\text{Ar-CH-Ar}$ ];  $114.31$  [ $\text{Ar-H}$ ];  $114.65$  [ $\text{H}_2\text{C=CH}$ ];  $125.68$  [ $\text{C}_q$  *ortho* zu  $\text{Ar-H}$ ];  $133.61$  [ $\text{C}_{\text{ar-OH}}$  *para* zu  $\text{Ar-H}$ ];  $140.03$  [ $\text{C}_{\text{ar-OH}}$  *meta* zu  $\text{Ar-H}$ ].

**ESI-MS** [positiv, MeOH: CHCl<sub>3</sub> (1:1)]: M = C<sub>68</sub>H<sub>96</sub>O<sub>12</sub> (M<sub>mono</sub> = 1104.69)

*m/z* = 1105.60 (M + H<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1105.698); 1127.83 (M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1127.68);

1143.81 (M + K<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 1143.654); 2232.54 (2 M + Na<sup>+</sup>; ber<sub>mono.</sub>: 2232.37).

#### **7.4.7 rccc-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-O-methylresorc[4]aren 59<sup>[77]</sup>**

2.92 g 60%ige NaH- Suspension in Paraffinöl (1.75 g bzw. 72.8 mmol reines NaH) wurden unter Argon dreimal mit *n*-Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Es wurden 150 ml trockenes DMF zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 7.28 g (6.99 mmol) *rrcc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-resorc[4]aren und 6.46 ml (14.7 g, 103 mmol) Methyljodid in 150 ml trockenem DMF innerhalb von 3 h bei Raumtemp. zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt, mit 5.00 ml (11.4 g, 80.0 mmol) Methyljodid versetzt und 24 h auf 50°C erwärmt. Danach wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt, und es wurden 10 ml Ethanol zugegeben. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde in einer Mischung aus CHCl<sub>3</sub> und Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde mit Ethylacetat/Cyclohexan (30:70) über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und das Rohprodukt wurde zweimal aus 2-Propanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 3.69 g (3.20 mmol, 46%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 122°C (Lit.: 124°C).

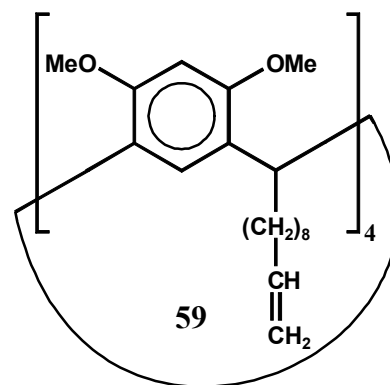
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 3080 (w), 2930 (s), 2857 (m), 1641 (w), 1610 (m), 1584 (m), 1503 (m), 1463 (m), 1401 (w), 1298 (s), 1200 (s), 1098 (m), 1040 (s), 992 (w), 907 (m), 813 (w), 722 (w).



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 1.19\text{-}1.36$  [m, 48 H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2$ ];  
 1.74-1.82 [m, 8 H,  $(\text{Ar})_2\text{CH}-\text{CH}_2$ ]; 1.992 [m, 8 H,  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ]; 3.575 [s, 24 H, OMe]; 4.421 [t,  $^3J = 7.5$   
 Hz, 4 H, Ar- $\text{CH}$ -Ar]; 4.890 [ddt,  $^2J = 2.2$  Hz,  $^3J = 10.2$   
 Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 4 H,  $\text{HC}=\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}$ ]; 4.953 [ddt,  $^2J =$   
 2.2 Hz,  $^3J = 17.0$  Hz, 4 H,  $\text{HC}=\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}$ ]; 5.774 [ddt,  $^3J$   
 = 17.0 Hz,  $^3J = 10.2$  Hz,  $^3J = 6.7$  Hz, 4 H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ]; 6.295 [s, 4 H, ArH *ortho* zu OMe];  
 6.580 [s, 4 H, ArH *meta* zu OMe].



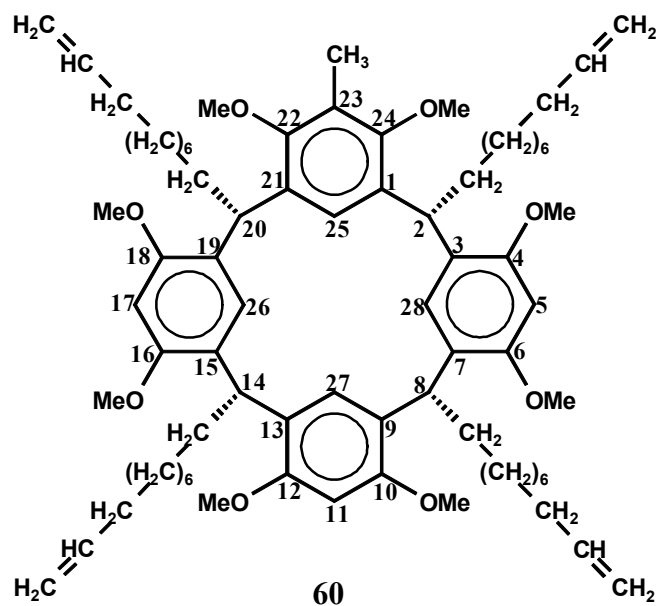
**MALDI-TOF** (Matrix DHB, Laser  $\lambda = 337.0$  nm, Ionen = positiv):  $M_{\text{mono}} = 1152.8$   
 ( $\text{C}_{76}\text{H}_{112}\text{O}_8$ )

$m/z = 1153$  ( $M + \text{H}^+$ ;  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1153.8$ ); 1176 ( $M + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1175.8$ ); 1192 ( $M + \text{K}^+$ ,  
 $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1191.8$ ).

**7.4.7.1 *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-23-methyl-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methylresorc[4]aren 60**

9.00 g (5.40 g bzw. 0.225 mmol reines NaH) 60%iges NaH in Paraffinöl wurden unter Argon dreimal mit *n*-Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Es wurden 60 ml trockenes THF und 150 ml trockenes DMF zugegeben und anschließend wurden 5.43 g (5.6 mmol) *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-resorc[4]aren in 20 ml trockenem THF innerhalb von 30 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 22.3 ml (50.6 g, 356 mmol) Methyljodid langsam tropfenweise unter Eiskühlung innerhalb von 3 h zugegeben. Vorsicht! Es kam dabei zu einem starken Aufschäumen und zu einer starken Erwärmung des Reaktionsgemisches. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt und 4 h auf 50°C erhitzt. Es wurden 5.00 ml (11.3 g, 80.0 mmol) Methyljodid zugegeben, und der Reaktionsansatz wurde für 12 h auf 50°C erwärmt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 8 ml Methanol zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde i.Vak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in einer Mischung aus CHCl<sub>3</sub>/Wasser aufgenommen und die wäßrige Phase wurde zweimal mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und es wurden 6.14 g eines Produktgemisches erhalten. Davon wurden 875 mg mit Hilfe der HPLC (Si100, Cyclohexan/Ethylacetat 78:22, 9.9 ml/min, 290 nm) aufgetrennt. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 350 mg (303 µmol, 38%) des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]arens und 140 mg (120 µmol, 15%) des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-23-methyl-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc-[4]arens als farblose Feststoffe erhalten.

**Schmp.:** 89°C.



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 1.18-1.38 [m, 48 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]; 1.71-1.90 [m, 8 H, (Ar)<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>]; 2.003 [dt, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>]; 2.020 [s, 3 H, CH<sub>3</sub> an C-23]; 3.067 [s, 6 H, OMe an C-22, C-24]; 3.462 [s, 6 H; OMe an C-10, C-12]; 3.746 [s, 12 H, OMe an C-4, C-6, C-16, C-18]; 4.419 [t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, 8-H, 14-H]; 4.492 [t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, 2-H, 20-H]; 4.899 [dm, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz, 4 H, CH=CH<sub>cis</sub>H<sub>trans</sub>]; 4.961 [dm, <sup>3</sup>J = 17.3 Hz, 4 H, CH=CH<sub>cis</sub>H<sub>trans</sub>]; 6.118 [s, 1 H, 11-H]; 6.331 [s, 2 H, 26-H, 28-H]; 6.413 [s, 2 H, 5-H, 17-H]; 6.783 [s, 1 H, 25-H]; 6.900 [s, 1 H, 27-H].

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 10.08 [CH<sub>3</sub> an C-23]; 28.16, 28.17, 28.96, 29.21, 29.61, 29.65, 29.91, 29.94 [4 × (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]; 33.80 [CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>]; 34.70, 34.99 [(Ar)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>]; 35.21 [C-8, C-14]; 36.01 [C-2, C-20]; 55.26 [OMe an C-10 und C-12]; 55.82, 56.24 [OMe an C-4, C-6, C-16, C-18]; 59.38 [OMe an C-22, C-24]; 94.91 [C-11]; 96.20 [C-5, C-17]; 114.03 [H<sub>2</sub>C=CH]; 123.04, 123.93 [C-9, C-13, C-23]; 123.47 [C-25]; 126.17 [C-27]; 126.55 [C-26, C-28]; 127.18, 127.29 [C-3, C-7, C-15, C-19]; 132.20 [C-1, C-21]; 139.21 [H<sub>2</sub>C=CH]; 155.21 [C-22, C-24]; 155.66 [C-4, C-6, C-16, C-18]; 155.80 [C-10, C-12].

**ESI-MS** (Toluol, AgBF<sub>4</sub>, positiv): M<sub>mono</sub> = 1165.85 (C<sub>77</sub>H<sub>114</sub>O<sub>8</sub>):

M + Ag<sup>+</sup>:

<i>m/z</i> (ber.)	<i>m/z</i> (gemessen)
1273.8	1274
1274.8	1275
1275.8 (100%)	1276 (100%)
1276.8	1277
1277.8	1278
1278.8	1279
1279.8	1280

#### **7.4.8 *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-hydroxy-*n*-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octamethyl-resorc[4]aren 61**

413 mg (358 μmol) *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl)-resorc[4]aren wurden unter Argon bei 0°C mit 2.86 ml (1.43 mmol) 0.5 M 9-BBN Lösung in THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und mit 0.86 ml abs. Ethanol versetzt. Es wurden 0.30 ml (1.8 mmol) 6 M wäßrige NaOH-Lösung zugegeben, und anschließend wurden 0.58 ml (5.66 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30%iges Perhydrol innerhalb von 5 min zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung bis zum Sieden erhitzte. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 1 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt. Der ganze Reaktionsansatz wurde über eine kurze Säule mit Alox-Basisch (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 1:1) filtriert, um Peroxide zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde über Kieselgel (CHCl<sub>3</sub>:MeOH 100:8) filtriert (*R<sub>f</sub>* ≥ 0.45 unpolare Nebenprodukte, *R<sub>f</sub>* = 0.35 Produkt, *R<sub>f</sub>* = 0.31 1,5-Dihydroxycyclooctan). Mittels Si-100 HPLC (CHCl<sub>3</sub>:MeOH 93:7, 9.9 ml/min, 290 nm) wurden, nach Trocknen i.Vak., 147 mg (120 μmol, 34%) des Produkts als farbloser Feststoff isoliert.

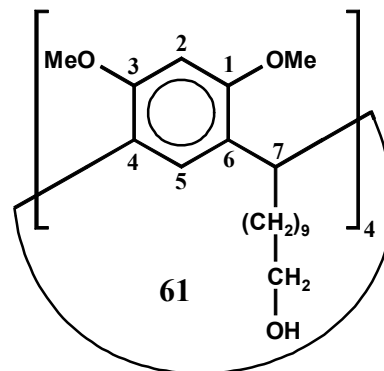
**Schmp.:** 152°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu}$  = 3397 (s, br), 2929 (s), 2856 (s), 1610 (m), 1583 (m), 1502 (s), 1465 (s), 1438 (s), 1401 (m), 1299 (s), 1200 (s), 1094 (m), 1039 (s), 903 (m), 814 (m), 721 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 1.17- 1.33 [m, 56 H,  $\text{CH}_2$ ]; 1.49- 1.57 [m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ]; 1.58 [s, br, 4 H, OH]; 1.76- 1.80 [m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-CH}$ ]; 3.57 [s, 24 H,  $\text{OCH}_3$ ]; 3.59 [t,  $^3J = 6.6$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ]; 4.42 [t,  $^3J = 7.4$  Hz, 4 H, H-7]; 6.30 [s, 4 H, H-2]; 6.58 [s, 4 H, H-5].



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 25.75, 28.17, 29.49, 29.65, 29.67, 29.75, 29.96, 32.76, 34.63 [ $\text{CH}_2$ ]; 35.40 [C-7]; 55.16 [ $\text{OCH}_3$ ]; 63.00 [ $\text{CH}_2\text{-OH}$ ]; 97.05 [C-2]; 126.04 [C-5]; 126.15 [C-4 und C-6]; 155.74 [C-1 und C-3].

**MALDI-TOF-MS** (DHB, Kationen):  $M_{\text{mono}} = 1224.88$  ( $\text{C}_{76}\text{H}_{120}\text{O}_{12}$ )

$m/z = 1247.72$  ( $M + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}} = 1247.87$ ).

### 7.4.9 *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-(acetylsulfanyl)-*n*-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methylresorc[4]aren 62

1.83 g (1.59 mmol) des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[*n*-dec-(9)-enyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]arens wurden mit 240 mg (1.46 mmol) AIBN zusammen in 130 ml trockenem Toluol gelöst und mit Argon entgast. Das Reaktionsgemisch wurde auf zwölf mit Argon gespülte Bestrahlungsröhrchen mit Septum verteilt und jeweils mit 250  $\mu$ l (Gesamtmenge 3.00 ml, 3.21 g, 42.2 mmol) Thioessigsäure versetzt. Diese wurden 1 h mit 350 nm bei Raumtemp. bestrahlt. Die Reaktionsgemische wurden vereinigt, und alle flüchtigen Bestandteile wurden i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde zweimal aus 2-Propanol umkristallisiert, und nach dem Trocknen i.Vak. wurden 2.02 g (1.39 mmol, 87%) des Produkts als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 65-68°C.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

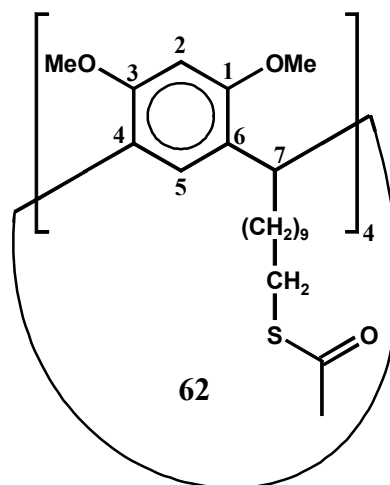
$\tilde{\nu}$  = 3001 (m), 2930 (s), 2856 (m), 1722 (s), 1693 (s), 1614 (m), 1582 (m), 1500 (s), 1466 (s), 1401 (m), 1353 (m), 1301 (s), 1202 (s), 1167 (m), 1114 (s), 1038 (s), 951 (m), 909 (m), 812 (m), 721 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 1.18- 1.31 [m, 56 H,  $\text{CH}_2$ ]; 1.44- 1.54 [m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ]; 1.74- 1.80 [m, 8 H,  $\text{CH-CH}_2$ ]; 2.29 [s, 12 H,  $\text{CH}_3\text{-CO-S}$ ]; 2.83 [t,  $^3J = 7.35$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ]; 3.57 [s, 24 H,  $\text{O-CH}_3$ ]; 4.41 [t,  $^3J = 7.5$  Hz, 4 H, H-7]; 6.29 [s, 4 H, H-2]; 6.57 [s, 4 H, H-5].

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 28.15, 28.85, 29.14, 29.18, 29.48, 29.56, 29.64, 29.72, 29.91 [ $\text{CH}_2$ ]; 30.62 [ $\text{CH}_3\text{-C(O)-S}$ ]; 34.58 [ $\text{CH}_2\text{-CH}$ ]; 35.34 [C-7]; 56.15 [ $\text{OCH}_3$ ]; 97.02 [C-2]; 126.06 [C-5]; 126.15 [C-4 und C-6]; 155.76 [C-1 und C-3].



**MALDI-TOF-MS** (DHB, Kationen):  $M_{\text{mono}} = 1456.83$  ( $\text{C}_{84}\text{H}_{128}\text{O}_{12}\text{S}_4$ )

$m/z = 1479.92$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber.}_{\text{mono}} = 1479.82$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{84}\text{H}_{128}\text{O}_{12}\text{S}_4$  ( $M_{\text{mittel}} = 1458.20$ )

ber.: C = 69.19%; H = 8.85%;

gef.: C = 69.25%; H = 8.71%.

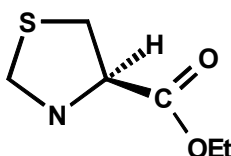
#### **7.4.9.1 Versuch zur Darstellung des *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-sulfanyl-*n*-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methylresorc[4]aren **63****

260 mg (178  $\mu\text{mol}$ ) *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[10-(acetylsulfanyl)-*n*-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methylresorc[4]aren **62** wurden in 4 ml THF gelöst und mit 10 ml Wasser und 2 g KOH versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz mit konz. Salzsäure angesäuert, der Feststoff wurde isoliert und mit viel Ethanol gewaschen. Nach Trocknung i.Vak. wurden 214 mg (166  $\mu\text{mol}$ , 93%) eines leicht gelblichen Feststoffs erhalten, der in allen gängigen Lösungsmittel unlöslich war. Ob es sich bei diesem Feststoff um das gewünschte Resorc[4]aren **63** handelte, konnte nicht bewiesen werden.

## 7.5 Synthese der chiralen Resorc[4]arene

### 7.5.1 Darstellung des (-)-rccc-5,11,17,23-Tetrakis-[[*(4R)*-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-thiazolan-3-yl]methyl]-2,8,14,20-tetramethyl-resorc[4]arens (-)-67

#### 7.5.1.1 (*R*)-(-)-1,3-Thiazolidin-4-carbonsäureethylester (-)-69<sup>[127]</sup>



Bei  $-10^{\circ}\text{C}$  (Eis/Kochsalz- Mischung) wurden 38 ml (30.0 g, 0.650 mol) trockenes Ethanol tropfenweise mit 5.60 ml (9.10 g, 77.0 mmol) Thionylchlorid versetzt. Anschließend wurde die Kühlung entfernt, und 5.00 g (38.0 mmol) (*R*)-(-)-1,3-Thiazolidin-4-carbonsäure (-)-68 wurden in kleinen Portionen direkt zugegeben. Dabei bildete sich eine Suspension, die für 1.5 h auf  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmt wurde, über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend nochmals für 2 h auf  $40^{\circ}\text{C}$  erhitzt wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch i.Vak. stark eingeeengt, wobei ein farbloser Feststoff zurückblieb. Dieser Rückstand wurde mit 100 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung aufgenommen und diese wäßrige Phase wurde fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt. Es wurden 4.80 g (29.8 mmol, 78%) des (*R*)-(-)-1,3-Thiazolidin-4-carbonsäureethylesters als leicht gelbliches Öl erhalten, der direkt für die folgende MANNICH-Reaktion eingesetzt wurde.



### 7.5.1.2 (-)-*rccc*-5,11,17,23-Tetrakis-[[*(4R)*-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-thiazolan-3-yl]methyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren (-)-67

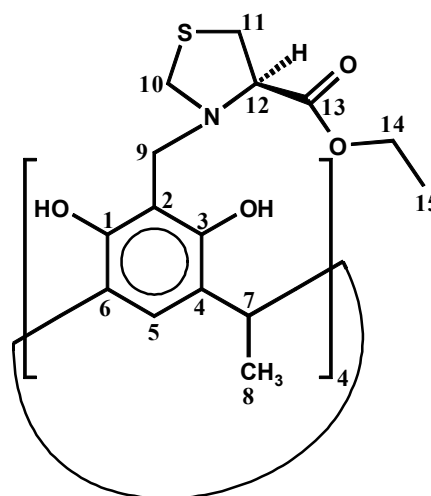
1.00 g (1.84 mmol) *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren **32** wurden in 15 ml abs. Ethanol gelöst und mit 2.37 g (14.7 mmol) (*R*)-(-)-1,3-Thiazolidin-4-carbonsäureethylester (-)-**69** versetzt. Anschließend wurden 1.26 ml (14.7 mmol) 35%ige Formalinlösung und drei Tropfen Eisessig zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde unter Argon 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemp. gerührt, und der entstandene Feststoff wurde isoliert, mit Ethanol gewaschen und aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Nach Trocknung i.Vak. wurden 1.96 g (1.58 mmol, 86%) des Produkts als farbloser feinkristalliner Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 211°C (Zersetzung).

$[\alpha]_{546}^{20} = -141.6$  (c = 0.495 in Chloroform).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, Ref.: TMS, δ in ppm):

δ = 1.303 [t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 12 H, 15-H], 1.751 [d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 12 H, 8-H], 3.241 [dd, <sup>2</sup>J = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4 H, 11-H<sub>b</sub>], 3.378 [dd, <sup>2</sup>J = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, 4 H, 11-H<sub>a</sub>], 3.929 [d, <sup>2</sup>J = 9.9 Hz, 4 H, 10-H<sub>b</sub>], 3.95 [br, 8 H, 9-H], 4.015 [m, br, 4 H, 12-H], 4.097 [d, <sup>2</sup>J = 10.0 Hz, 4 H, 10-H<sub>a</sub>], 4.202 [dq, <sup>2</sup>J = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4 H, 14-H<sub>b</sub>], 4.211 [dq, <sup>2</sup>J = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4 H, 14-H<sub>a</sub>], 4.580 [q, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4 H, 7-H], 7.322 [s, 4 H, 5-H], 8.425 [s, br., 8 H, OH]



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, Ref.: TMS, δ in ppm):

δ = 14.03 [C-15], 19.78 [C-8], 27.59 [C-7], 31.78 [C-11], 50.92 [C-9], 57.31 [<sup>1</sup>J(C,H) = 159 Hz, C-10], 62.02 [C-14], 69.17 [C-12], 108.32 [C-2], 122.42 [C-5], 125.15 [C-4 und C-6], 150.64 [C-1 und C-3], 169.98 [C-13].

**Elementaranalyse:**  $C_{60}H_{76}O_{16}N_4S_4$  (1237.55)

ber.: C = 58.23%; H = 6.19%; N = 4.53%

gef.: C = 57.90%; H = 6.07%; N = 4.38%.

**NanoESI-MS** (positiv,  $CHCl_3/MeOH$ , Skimmer 40.8 V, Kapillare 75.9 V):  $M_{mono} =$   
1236.41 ( $C_{60}H_{76}O_{16}N_4S_4$ )

$m/z = 1237.44$  ( $M + H^+$ ; ber.: 1237.422),  $1259.50$  ( $M + Na^+$ ; ber.: 1259.404).

## 7.5.2 Synthese der Resorc[4]arene auf Basis von chiralen Aldehyden

### 7.5.2.1 (S)-(+)-1-Brom-2-methylbutan (+)-71<sup>[78]</sup>

30.5 g (346 mmol) (S)-(-)-2-Methyl-1-butanol (–)-70 und 10 ml trockenes Pyridin wurden vorgelegt und unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung innerhalb von 2 h mit 13.1 ml (37.3 g, 138 mmol) Phosphortribromid versetzt, wobei die Innentemperatur bei –5–+5°C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurde das Rohprodukt bei 65°C/ 170 mbar abdestilliert. Das Destillat wurde mit einer gleichen Volumenmenge *n*-Pentan versetzt, und diese organische Phase wurde je dreimal mit 5%iger Natronlauge, 10%iger Schwefelsäure, konz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch fraktionierende Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne bei 67°C/ 170 mbar wurden 25.9 g (171 mmol, 50.4%) des Bromids als farbloses Öl erhalten.

$$n_D^{20} = 1.444 \text{ (Lit.:}^{[78]} n_D^{20} = 1.446).$$

$$[\alpha]_D^{20} = +3.62 \text{ (c = 9.914 in Ethanol) (Lit.}^{[78]} [\alpha]_D^{20} = +3.85 \text{ (c = 10.38 in Ethanol))}.$$

**IR** (flüssig,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3000$  (s), 2900 (s), 1480 (s), 1400 (s), 1350 (m), 1320 (m), 1290 (m), 1250 (s), 1220 (w), 1180 (w), 1090 (s), 1020 (w), 990 (m), 950 (m), 790 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.89$  [t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ];  $0.99$  [d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-CH}$ ],  $1.26$  [ddq,  $^2J = 13.6$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^3J = 7.5$ , 1 H, 3- $\text{H}_b$ ];  $1.47$  [ddq,  $^2J = 13.5$  Hz,  $^3J = 6.0$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H, 3- $\text{H}_a$ ];  $1.70$  [m, 1H, 2-H],  $3.32$  [dd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 6.2$  Hz, 1 H, 1- $\text{H}_a$ ],  $3.34$  [dd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 5.1$ , 1 H, 1- $\text{H}_b$ ].

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 11.21$  [ $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ];  $18.33$  [ $\text{CH}_3\text{-CH}$ ];  $27.53$  [ $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ];  $36.75$  [ $\text{CH}$ ];  $41.07$  [ $\text{CH}_2\text{-Br}$ ].

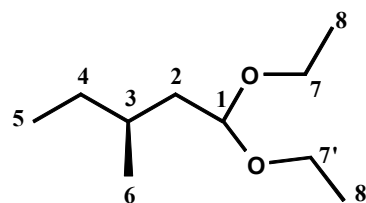
### 7.5.2.2 (S)-(+)-1,1-Diethoxy-3-methylpentan (+)-46<sup>[78]</sup>

0.904 g (37.5 mmol) Magnesiumspäne wurden unter Argon in 10 ml trockenem THF suspendiert und mit 1 ml (S)-(+)-1-Brom-2-methylbutan (+)-71 versetzt. Zum Starten der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch kurz zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 50 ml trockenes THF und das restliche Bromid (Gesamtmenge: 5.12 g, 34.1 mmol) portionsweise so zugegeben, daß das Reaktionsgemisch leicht am Sieden blieb. Danach wurde noch für 3.5 h bei Raumtemp. gerührt, und 6.80 ml (6.90 g, 34.1 mmol) Diethylphenyl-*ortho*-Formiat wurden bei 0°C langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemp. gebracht und für 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abgesaugt und mit viel Diethylether ausgewaschen. Das Filtrat wurde bis 300 mbar (40°C) am Rotationsverdampfer stark eingengt und in 300 ml Diethylether und 100 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit 50%iger Natronlauge, zweimal mit Wasser und einmal mit gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat gewaschen. Durch fraktionierende Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne bei 75-76°C/30 mbar wurden 4.20 g (24.0 mmol, 70%) des Diethylacetals als farbloses Öl erhalten.

$n_D^{20} = 1.408$ ;  $\alpha_D^{25} = +8.85$  (c = 10.06 in Ethanol), Lit.<sup>[78]</sup>  $\alpha_D^{20} = +8.00$  (c = 10.58 in Ethanol).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.847$  [t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H, 5-H];  $0.874$  [d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3 H, 6-H];  $1.15-1.23$  [m, 1 H, 4-H<sub>b</sub>];  $1.26-1.38$  [m, 2 H, 2-H<sub>b</sub>, 4-H<sub>a</sub>];  $1.43-1.53$  [m, 1 H, 3-H];  $1.630$  [ddd,  $^2J = 14.3$  Hz,  $^3J = 6.8$  Hz,  $^3J = 5.3$  Hz, 1 H, 2-H<sub>a</sub>];  $3.465$  und  $3.470$  [dq,  $^2J = 9.3$  Hz,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 7-H<sub>a</sub>] und [dq,  $^2J = 9.3$  Hz,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 7'-H<sub>a</sub>];  $3.602$  und  $3.616$  [dq,  $^2J = 9.4$  Hz,  $^3J = 7.0$  Hz, 1H, 7-H<sub>b</sub>] und [dq,  $^2J = 9.4$  Hz,  $^3J = 7.0$  Hz, 1H, 7'-H<sub>b</sub>];  $4.56$  [dd,  $^3J = 6.8$  Hz,  $^3J = 5.1$  Hz, 1 H, 1-H].



<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 11.10$  [C-5];  $15.31$  [C-8 und C-8'];  $19.23$  [C-6];  $29.67$  [C-4];  $30.56$  [C-3];  $40.13$  [C-2];  $60.37$  und  $60.80$  [C-7 und C-7'];  $101.52$  [C-1].

### 7.5.2.3 (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[(2*S*)-2-methyl-butyl]-pyrogallo[4]aren (+)-74

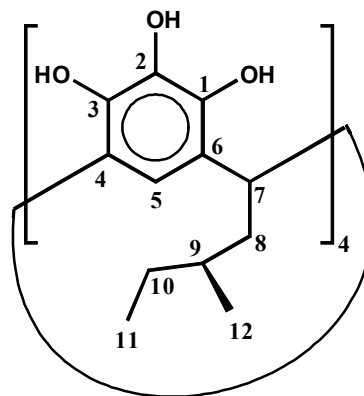
1.80 g (14.0 mmol) Pyrogallol wurden in 10 ml Ethanol gelöst und mit 1 ml Wasser und 3 ml konz. Salzsäure versetzt. Unter Argon wurden unter Eiskühlung langsam 2.50 g (14.0 mmol) (*S*)-(+)-1,1-Diethoxy-3-methylpentan zugegeben, und anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Ansatz für 5 h bei dieser Temperatur gehalten und für 14 h bei 5°C stehen gelassen. Dabei bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der isoliert und aus Ethanol umkristallisiert wurde. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 2.30 g (2.76 mmol, 79%) des Pyrogallo[4]arens als farblose Kristalle erhalten.

**Schmp.:** 303°C;  $[\alpha]_D^{25} = +18.5$  ( $c = 1.018$  in Aceton).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3345$  (s), 2965 (s), 1615 (sm), 1473 (s), 1379 (s), 1309 (s), 1115 (m), 1083 (s), 1043 (m), 978 (s), 914 (w), 876 (w), 776 (m), 716 (w) 687 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.90$  [t,  $^3J = 7.38$  Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>, 11-H]; 0.90 [d,  $^3J = 6.51$  Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>, 12-H]; 1.24 [ddq,  $^2J = 13.0$  Hz,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^3J = 7.4$  Hz, 4 H, 10-H<sub>b</sub>]; 1.26-1.33 [m, 4 H, 9-H]; 1.45 [ddq,  $^2J = 12.8$  Hz,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^3J = 5.0$  Hz, 4 H, 10-H<sub>a</sub>]; 1.86 [ddd,  $^2J = 13.4$  Hz,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 6.7$  Hz, 4 H, 8-H<sub>b</sub>]; 2.42 [ddd,  $^2J = 13.4$  Hz,  $^3J = 9.5$  Hz,  $^3J = 5.1$  Hz, 4 H, 8-H<sub>a</sub>]; 4.51 [dd,  $^3J = 9.5$  Hz,  $^3J = 6.7$  Hz, 4 H, 7-H]; 7.03 [s, 4 H, 5-H]; 7.24 [s, br, 4H, OH an C-2]; 8.13 [br, 8 H, OH an C-1 und C-3].



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 11.48$  [C-11]; 19.27 [C-12]; 30.20 [C-12]; 31.91 [C-7]; 32.84 [C-9]; 40.78 [C-8]; 114.27 [C-5]; 124.94 und 125.92 [C-4 und C-6]; 133.53 [C-2]; 139.79 und 140.06 [C-1 und C-3].

**Massenfeinbestimmung:** ESI (Gerät APEX II),  $M + \text{Na}^+$ :  $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{O}_{12}\text{Na}^+$ , ber.: 855.4290; gem.: 855.4312; Abweichung 2.2 mmu/ 2.6 ppm.

### 7.5.2.4 (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren (+)-73

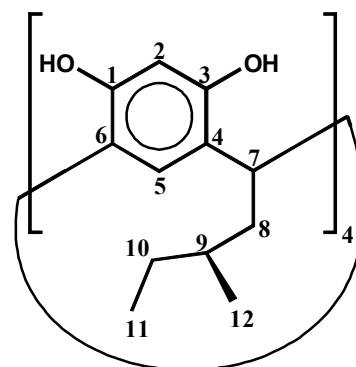
4.80 g (43.6 mmol) Resorc[4]aren wurden in 20 ml Ethanol gelöst und mit je 10 ml Wasser und konz. Salzsäure versetzt. Die Reaktionslösung wurde mit Eis vorgekühlt, und unter Argon wurden langsam 7.64 g (43.6 mmol) (*S*)-(+)-1,1-Diethoxy-3-methylpentan (+)-46 zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 12 h auf 65°C erhitzt und danach für 7 d bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde isoliert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 4.40 g (5.72 mmol, 52%) des Resorc[4]arens als leicht gelblicher feinkristalliner Feststoff erhalten. Durch Kristallisation aus Aceton/Wasser konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

**Schmp.:** 297°C;  $[\alpha]_D^{20} = +16.8$  (c = 1.012 in Ethanol).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3274$  (s), 2964 (s), 1620 (m), 1499 (s), 1453 (s), 1380 (m), 1295 (m), 1207 (m), 1173 (m), 1083 (m), 1036 (m), 968 (w), 903 (w), 886 (w), 838 (m), 761 (w), 672 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.901$  [t,  $^3J = 7.3$  Hz, 12 H, 11-H]; 0.903 [d,  $^3J = 6.4$  Hz, 12 H, 11-H]; 1.19-1.28 [m, 8 H, 9-H und 10- $\text{H}_b$ ]; 1.41-1.49 [m, 4 H, 10- $\text{H}_a$ ]; 1.84-1.91 [m, 4 H, 8- $\text{H}_b$ ]; 2.434 [ddd,  $^2J = 13.3$  Hz,  $^3J = 9.3$  Hz,  $^3J = 5.1$  Hz, 4 H, 8- $\text{H}_a$ ]; 4.48 [dd,  $^3J = 9.3$  Hz,  $^3J = 6.7$  Hz, 4 H, 7-H]; 6.24 [s, 4 H, 2-H]; 7.47 [s, 4 H, 5-H]; 8.52 [br, 8 H, OH].



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 11.46$  [C-11]; 19.23 [C-12]; 30.19 [C-10]; 31.14 [C-7]; 32.83 [C-9]; 41.21 [C-8]; 103.44 [C-2]; 124.24 und 125.27 [C-4 und C-6]; 125.12 [C-5]; 152.29 und 152.55 [C-1 und C-3].

**Massenfeinbestimmung:** ESI (Gerät APEX II),  $\text{M} + \text{Na}^+$ :  $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Na}^+$ , ber.: 791.4593; gem.: 791.4513; Abweichung 2.0 mmu/ 2.5 ppm.

**Kristallstrukturanalyse:** Empirische Formel  $C_{58.50}H_{82}O_{14}$ ,  $M = 1009.24$  g/mol; trigonal, Raumgruppe  $P3(2)21$ ; Elementarzelle  $a = 18.5688(6)$  Å,  $b = 18.5688(6)$  Å,  $c = 29.8366(15)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 8909.4(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.129$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.079$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 3270$ ; Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.30 \times 0.30$  mm<sup>3</sup>. Die Kristalle wurden aus der Mutterlösung entnommen und sofort auf 183(2) K auf einem Bruker AXS SMART Diffraktometer (Dreikreis-Goniometer mit 1K CCD Detektor, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) abgekühlt. 52046 gemessene Reflexe im Bereich von  $1.44 < \Theta < 27.05^\circ$ , 12922 unabhängige Reflexe ( $R(\text{int}) = 0.0329$ ) wurden für die Auswertung benutzt. Mit dem Programm SADABS wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe äquivalenter Reflexe durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97; Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL-97 nach der Methode *Full-matrix least-squares on  $F^2$*  durchgeführt, Güte der Annäherung für  $F^2$  1.280,  $R1 = 0.0626$ ,  $wR2 = 0.1646$  für 10796 Reflexe mit  $I > 2 \sigma(I)$ ,  $R$  Indizes für alle Daten  $R1 = 0.0766$ ,  $wR2 = 0.1808$ , absoluter Strukturparameter 0.43(81); max/min Restelektronendichte 0.508 und  $-0.501$  e Å<sup>3</sup>.

#### 7.5.2.5 Komplex *rccc-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-O-benzoyl-2,8,14,20-tetrakis-[(2S)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren 75 \* 2 Benzoessäure \* Aceton*

758 mg (986  $\mu\text{mol}$ ) (+)-*rccc-2,8,14,20-Tetrakis[(2S)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren (+)-73* wurden mit 20 ml Benzoylchlorid und 8 ml Pyridin versetzt, und das Reaktionsgemisch wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde 14 h bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurde der Ansatz auf 300 ml Eis gegeben und mit konz. Salzsäure angesäuert und dreimal mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit verd. Salzsäure und zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und es wurden 30 ml Ethanol zum Rückstand gegeben, und das Gemisch wurde für 3 min unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb von 12 h fiel ein farbloser Niederschlag aus, der isoliert und mit Ethanol gewaschen wurde. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert, und es wurden 0.936 g (492  $\mu\text{mol}$ , 50%) des perbenzoylierten Resorc[4]arens als 1:2- Komplex mit Benzoessäure und einem Molekül Aceton in Form von farblosen Einkristallen, die für ein Röntgenstruktur geeignet waren, erhalten.

**Schmp.:** 312-314°C;  $[\alpha]_D^{26} = +11.3$  ( $c = 1.078$  in Chloroform).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): Komplex aus Resorc[4]aren und Benzoessäure und Aceton

$\tilde{\nu} = 3453$  (br); 3066 (w), 2964 (m); 2932 (m), 2879 (w); 1742 (s,); 1702 (m); 1601 (s); 1586 (m); 1495 (m); 1379 (m); 1315 (s); 1242 (s, br); 1165 (s); 1128 (m); 1087 (s); 1061 (s); 1023 (s); 1002 (m); 896 (m); 704 (s).

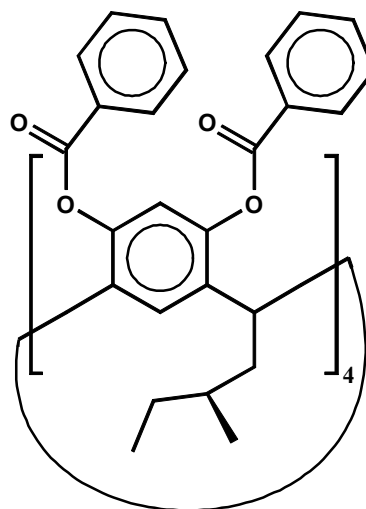
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 10.93, 11.22, 17.60, 19.87, 28.48, 30.62, 31.57, 31.91, 34.61, 42.29, 42.53, 116.38, 118.08, 126.47, 127.23, 129.04, 129.17, 129.88, 130.40, 131.70, 133.39, 135.67, 135.91, 145.46, 145.58, 148.29, 148.49, 164.18, 164.42.$

**MALDI-TOF** (Matrix DHB):  $M_{\text{mono}} = 1600.67$

( $\text{C}_{104}\text{H}_{96}\text{O}_{16}$ )

$m/z = 1623.5$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}} = 1623.66$ );  $1639.5$  ( $\text{M} + \text{K}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}} = 1639.63$ ).



**Elementaranalyse:** Resorcaren + 2 Benzoessäure + 1 Aceton  $\text{C}_{121}\text{H}_{114}\text{O}_{21}$  (1904.22)

ber.: C = 76.32%; H = 6.03%

gef.: C = 76.74%; H = 6.05%.

**Kristallstrukturanalyse:** Resorc[4]aren + 2  $\times$  Benzoessäure + Aceton; Formel  $\text{C}_{121}\text{H}_{114}\text{O}_{21}$ ,  $M = 1904.12$  g/mol, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2(1)2(1)2$ ,  $a = 29.9539(13)$ ,  $b = 19.7697(8)$ ,  $c = 10.0280(4)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 5938.4(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho = 1.065$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.072$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2016$ , Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.30 \times 0.30$  mm<sup>3</sup>. Die Kristalle wurden aus der Mutterlösung entnommen und sofort auf 183(2) K auf einem Bruker AXS SMART Diffraktometer (Dreikreis-Goniometer mit 1K CCD Detektor, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator) abgekühlt. 24550 gemessene Reflexe im Bereich von  $1.23 < \Theta < 22.50^\circ$ , 7752 unabhängige Reflexe ( $R(\text{int}) = 0.0524$ ) wurden für die Auswertung benutzt. Mit dem Programm SADABS wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe äquivalenter Reflexe durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97; Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL-97 durchgeführt,  $R = 0.0875$  für 5805 Reflexe mit  $I > 2 \sigma(I)$ , Max/min Restelektronendichte 0.734 und  $-0.318$  e Å<sup>3</sup>.

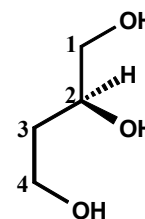


**7.5.2.6 (-)-(2S)-1,2,4-Butantriol (-)-77<sup>[129]</sup>**

100 ml (92.7 g, 0.892 mol) trockener Borsäuretrimethylester wurden unter Argon in einer Apparatur mit KPG-Rührer in 500 ml trockenem THF vorgelegt. Bei 0°C wurden 62.4 ml (50.0 g, 0.655 mol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex zugegeben, und anschließend wurden bei dieser Temperatur 27.0 g (0.201 mol) *L*-(-)-Äpfelsäure (gelöst in 250 ml trockenem THF) innerhalb von einer Stunde zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 0°C gehalten und anschließend für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Bei 0°C wurden langsam 100 ml trockenes Methanol zugegeben und anschließend wurde 2 h bei dieser Temperatur und danach noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der Ansatz wurde i.Vak. zur Trockene eingengt, und der Rückstand wurde über Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (9:1) schnell chromatografiert. Das Rohprodukt wurde destilliert, und es wurden bei 115°C/0.03 mbar 10.9 g (51 %) des Produkts als farbloses zähflüssiges Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 300 K, δ in ppm):

δ = 1.636 [dddd, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 1 H, 3-H<sub>a</sub>]; 1.771 [dddd, <sup>2</sup>J = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 1 H, 3-H<sub>b</sub>]; 3.493 [dd, <sup>2</sup>J = 11.2 Hz, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1 H, 1-H<sub>a</sub>]; 3.533 [dd, <sup>2</sup>J = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, 1 H, 1-H<sub>b</sub>]; 3.740 [ddd, <sup>2</sup>J = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 1 H, 4-H<sub>a</sub>]; 3.750 [ddd, <sup>2</sup>J = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 1 H, 4-H<sub>b</sub>]; 3.793 [dddd, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 1 H, 2-H].



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 300 K, δ in ppm):

δ = 37.37 [C-3]; 60.23 [C-4]; 67.77 [C-1]; 71.00 [C-2].

### 7.5.2.7 (–)-2-[(4*S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-1-ethanol (–)-78<sup>[130]</sup>

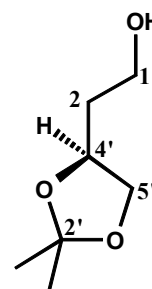
10.2 g (96.0 mmol) (–)-(2*S*)-1,2,4-Butantriol (–)-77 und 450 mg (2.50 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wurden 2 h bei Raumtemp. in 700 ml Aceton gerührt. Anschließend wurden 5 g NaHCO<sub>3</sub> zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde für weitere 10 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde in 500 ml Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter, wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Durch fraktionierende Destillation (80°C/12 mbar) wurden 9.80 g (67.1 mmol, 70%) des Produkts (Reinheit 95%) als farbloses Öl erhalten.

**IR** (flüssig,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 3446 (br., m); 2991 (s); 2944 (s); 2882 (m); 1454 (w); 1370 (s); 1217 (s); 1158 (s); 1058 (s); 991 (m); 938 (w); 856 (m); 792 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 1.245 und 1.299 [s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>]; 1.700 [dddd, <sup>2</sup>*J* = 13.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, 1 H, 2<sub>a</sub>-H]; 1.762 [dddd, <sup>2</sup>*J* = 13.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.6 Hz, 1 H, 2<sub>b</sub>-H]; 3.498 [dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 7.3 Hz, 1 H, 5<sub>a</sub>'-H]; 3.560 [dd, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz, OH]; 3.572-3.560 [m, 2 H, 1<sub>a</sub>-H, 1<sub>b</sub>-H]; 4.018 [dd, <sup>2</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.9 Hz, 1 H, 5<sub>b</sub>'-H]; 4.168 [dddd, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 1 H, 4'-H].



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 26.00 und 27.23 [2×CH<sub>3</sub>]; 37.47 [C-2]; 59.44 [C-1]; 70.13 [C-5']; 74.64 [C-4']; 108.69 [C-2'].

### 7.5.2.8 (-)-(4S)-4-(Bromethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (-)-79<sup>[131]</sup>

#### a) [(4S)-2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)ethyl]-*p*-toluolsulfonat

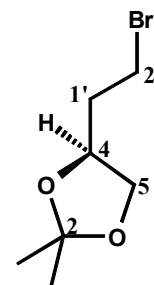
Zu einer eisgekühlten Lösung von 24.8 g (128 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 80 ml Pyridin wurden 12.8 g (87.5 mmol) (-)-2-[(4S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-1-ethanol (-)-78 gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 4°C gerührt und dann auf -10°C abgekühlt. Zuerst wurden bei dieser Temperatur tropfenweise 20 ml Wasser und anschließend 400 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben, und das Gemisch wurde zweimal mit je 500 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit 2 M KHSO<sub>4</sub> gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurden 22.0 g (73.2 mmol, 84%) des Produkts als farbloses Öl erhalten, das in dieser Form direkt für die Umsetzung mit Lithiumbromid eingesetzt wurde.

#### b) (-)-(4S)-4-(Bromethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (-)-79

Eine Lösung von 22.0 g (73.2 mmol) [(4S)-2-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)ethyl]-*p*-toluolsulfonat und 34.2 g (393 mmol) Lithiumbromid in 340 ml THF wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt und dann i.Vak. eingeengt. Anschließend wurden 300 ml Wasser zugegeben, und das Gemisch wurde viermal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig i.Vak. entfernt und nach chromatografischer Reinigung des Rückstands mit Cyclohexan/Ethylacetat (4:1) an Kieselgel wurden 14.8 g (70.8 mmol, 97%) des Produkts als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 1.316 [s, 3 H, CH<sub>3</sub>]; 1.369 [s, 3 H, CH<sub>3</sub>]; 1.999 [dddd, <sup>2</sup>J = 14.3 Hz, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 1 H, 1'-H<sub>a</sub>]; 2.109 [dddd, <sup>2</sup>J = 14.3 Hz, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 1 H, 1'-H<sub>b</sub>]; 3.446 [ddd, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1 H, 2'-H<sub>a</sub>]; 3.473 [ddd, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 1 H, 2'-H<sub>b</sub>]; 3.549 [dd, <sup>2</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1 H, 5-H<sub>a</sub>]; 4.062 [dd, <sup>2</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 1 H, 5-H<sub>b</sub>]; 4.222 [dddd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 1 H, 4-H].



<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 25.51 [CH<sub>3</sub>]; 26.94 [CH<sub>3</sub>]; 29.41 [C-2']; 27.03 [C-1']; 68.85 [C-5]; 73.92 [C-4]; 109.09 [C-2].

**IR** (flüssig,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 2991$  (s); 2940 (s); 2879 (s); 1453 (m); 1370 (s); 1346 (m); 1214 (s); 1150 (s); 1060 (s); 969 (m); 913 (m); 847 (s); 807 (w); 789 (w).

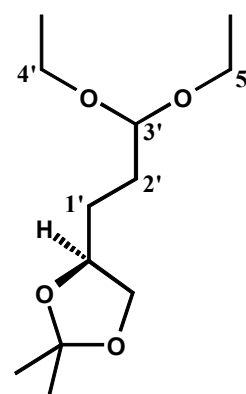
### 7.5.2.9 (+)-(4S)-4-(3,3-Diethoxypropyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (+)-49

767 mg (31.6 mmol) Magnesiumspäne wurden unter Argon mit 8 ml trockenem THF vorgelegt, und durch Zugabe von 1.5 ml (–)-(4S)-4-(Bromethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (–)-79 und kurzem Erhitzen wurde die Reaktion gestartet. Anschließend wurden immer portionsweise abwechselnd das restliche Bromid (Gesamtmenge 6.00 g, 28.7 mmol) und THF (insgesamt 45 ml) zugegeben, so daß die Reaktion am Laufen gehalten wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemp. gerührt und wurde unter Eiskühlung innerhalb von 10 min mit 5.81 g (28.7 mmol) Diethylphenylorthoformiat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 12 h auf Raumtemp. gebracht, und der Niederschlag wurde abgesaugt und mit viel Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde i.Vak. eingengt, der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, und diese Lösung wurde mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert (0.03 mbar/124°C). Das Rohprodukt wurde anschließend durch eine schnelle Chromatografie über Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 65:35) gereinigt. Auf diese Weise wurden 3.47 g (14.9 mmol, 52%) des Produkts als farbloses Öl erhalten.

$[\alpha]_{546}^{25} = +8.6$  (c = 0.996 in Aceton).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 1.155$  [t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ]; 1.299, 1.354 [s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C-C-CH}_3$ ]; 1.505-1.705 [m, 4 H, 1'-H, 2'-H]; 3.451 [dq,  $^2J = 9.5$  Hz,  $^3J = 7.1$  Hz, 2 H, 4'-H<sub>a</sub>, 5'-H<sub>a</sub>]; 3.467 [dd,  $^2J = 7.8$  Hz,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 5-H<sub>a</sub>]; 3.597, 3.603 [dq,  $^2J = 9.5$  Hz,  $^3J = 7.1$  Hz, 2 H, 4'-H<sub>b</sub>, 5'-H<sub>b</sub>]; 3.990 [dd,  $^2J = 7.8$  Hz,  $^3J = 6.0$  Hz, 1 H, 5-H<sub>b</sub>]; 4.053 [ddm,  $^3J = 7.2$  Hz,  $^3J = 5.7$  Hz, 1 H, 4-H]; 4.454 [t,  $^3J = 5.3$  Hz, 1 H, 3'-H].



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 15.22$  [ $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ]; 25.53, 26.78 [ $\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{-C-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ]; 28.75 [ $\text{C-1}'$ ]; 30.02 [ $\text{C-2}'$ ]; 61.09, 61.22 [ $\text{C-4}'$ ,  $\text{C-5}'$ ]; 69.39 [ $\text{C-5}$ ]; 75.85 [ $\text{C-4}$ ]; 102.68 [ $\text{C-3}'$ ]; 108.59 [ $\text{C-2}$ ].

**GC-MS (EI, Kation, 70 eV):**

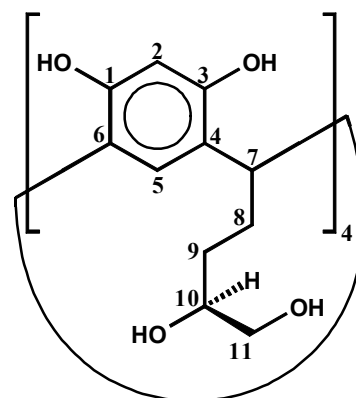
$m/z = 217$  [8.5%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]; 186 [2.2%]; 171 [15.5%]; 157 [10.9%]; 143 [7.9%]; 141 [10.3%]; 129 [27.6%]; 111 [21.2%]; 103 [56.8%]; 101 [46.1%]; 99 [10.3%]; 87 [49.0%]; 85 [40.7%]; 83 [71.4%]; 75 [36.0%]; 73 [12.9%]; 72 [39.9%]; 59 [19.4%]; 57 [34.8%]; 55 [38.5%]; 47 [39.9%]; 45 [11.2%]; 44 [16.6%]; 43 [100%]; 42 [17.7 %]; 41 [28.4%]; 39 [11.5%]; 31 [15.7%]; 29 [45.1%]; 27 [18.0%].

### 7.5.2.10 *rccc*-2,8,14,20-Tetrakis-[(3*S*)-3,4-dihydroxybutyl]-resorc[4]aren 81

In einem Rundkolben (50 ml, NS 29) wurden 169 mg (1.54 mmol) Resorcin in einer Mischung aus 2 ml Ethanol, 2 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure gelöst und bei Raumtemp. mit 357 mg (1.54 mmol) (+)-(4*S*)-4-(3,3-Diethoxypropyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (+)-**49** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend für 5 min bei offenem Kolben zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemp. gerührt, mit 25 ml Wasser versetzt und weitere 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i.Vak. entfernt, und das zurückbleibende Öl wurde über RP-18 Material [Wasser/MeCN 85:15] filtriert. Mittels präp. RP-18 HPLC (Gradientensystem linear  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ : 0 min (85%  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  13 min (85%  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  20 min (10%  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  29 min (10%  $\text{H}_2\text{O}$ )] wurden 87 mg (103  $\mu\text{mol}$ , 27%) des Produkts isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{MeOH-}d_4$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 1.401$  [dddd,  $^2J = 13.7$  Hz,  $^3J = 10.8$  Hz,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz, 4 H, 9- $\text{H}_a$ ]; 1.542 [dddd,  $^2J = 13.7$  Hz,  $^3J = 10.9$  Hz,  $^3J = 5.3$  Hz,  $^3J = 4.5$  Hz, 4 H, 9- $\text{H}_b$ ]; 2.285 [dddd,  $^2J = 13.3$  Hz,  $^3J = 10.8$  Hz,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^3J = 5.3$  Hz, 4 H, 8- $\text{H}_a$ ]; 2.492 [dddd,  $^2J = 13.3$  Hz,  $^3J = 10.9$  Hz,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz, 4 H, 8- $\text{H}_b$ ]; 3.496 [dd,  $^2J = 11.4$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz, 4 H, 11- $\text{H}_a$ ]; 3.531 [dd,  $^2J = 11.4$  Hz,  $^3J = 6.2$  Hz, 4 H, 11- $\text{H}_b$ ];



3.749 [dddd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^3J = 6.2$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^3J = 4.5$  Hz, 4 H, 10-H]; 4.329 [dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 7.9$  Hz, 4 H, 7-H]; 6.251 [s, 4 H, 2-H]; 7.343 [s, 4 H, 5-H].

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, MeOH- $d_4$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 31.16$  [C-8]; 33.60 [C-9]; 35.25 [C-7]; 67.74 [C-11]; 73.69 [C-10]; 104.25 [C-2]; 125.22 [C-5]; 125.71 und 125.86 [C-4 und C-6]; 153.35 [C-1 und C-3].

**MALDI-TOF-MS** (DHB, positiv):  $M_{\text{mono}} = 840.36$  ( $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_{16}$ )

$m/z = 863.76$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ,  $\text{ber}_{\text{mono.}} = 863.35$ ).

### 7.5.3 Synthese chiraler Resorc[4]arene auf Basis von Mono-funktionalisierungen

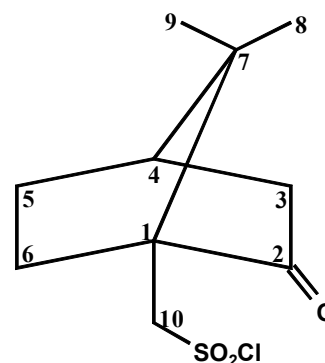
#### 7.5.3.1 (+)-(S)-Campher-10-sulfonsäurechlorid (+)-84

10.0 g (39.9 mmol) (+)-(S)-Campher-10-sulfonsäure (+)-83 wurden mit 25 ml Thionylchlorid versetzt und für 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde für 14 h bei Raumtemp. gerührt, und das Thionylchlorid wurde i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es wurden 6.82 g (27.2 mmol, 68.1%) des Produkts als farblose Kristalle erhalten.

**Schmp.:** 68°C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 0.903 und 1.119 [s, 3 H, CH<sub>3</sub> an C-8 und C-9]; 1.465 [ddd, <sup>2</sup>J = 12.7 Hz, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1 H, 5-H<sub>endo</sub>]; 1.753 [ddd, <sup>2</sup>J = 14.0 Hz, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1 H, 6-H<sub>endo</sub>]; 1.972 [d, <sup>2</sup>J = 18.6 Hz, 1 H, 3-H<sub>endo</sub>]; 2.073 [m, 1 H, 5-H<sub>exo</sub>]; 2.141 [m, 1 H, 4-H]; 2.385-2.475 [m, 2 H, 3-H<sub>exo</sub> und 6-H<sub>exo</sub>]; 3.704 [d, <sup>2</sup>J = 14.6 Hz, 1 H, 10-H<sub>a</sub>]; 4.285 [d, <sup>2</sup>J = 14.6 Hz, 1 H, 10-H<sub>b</sub>].



<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, δ in ppm):

δ = 19.57 und 19.66 [C-8 und C-9]; 25.02 [C-6]; 26.80 [C-5]; 42.25 [C-3]; 42.69 [C-4]; 48.15 [C-7]; 59.62 [C-1]; 64.20 [C-10]; 212.74 [C-2].

### 7.5.3.2 Synthese des (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arens (+)-85a und des (-)-*rccc*-22-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arens (-)-85b

4.00 g (7.34 mmol) *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren **32** wurden in 3 l trockenem Acetonitril gelöst und unter Argon mit 4.06 g (29.3 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Eine Lösung von 1.84 g (7.34 mmol) (+)-(1*S*)-Campher-10-sulfonsäurechlorid (+)-**84** in 600 ml trockenem Acetonitril wurde innerhalb von 6 h bei Raumtemp. zu dem Reaktionsgemisch getropft. Der Ansatz wurde bei dieser Temperatur für 4 d intensiv gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der feste Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit konz. Salzsäure angesäuert, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit verd. Salzsäure gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde mit Acetonitril/Wasser (60:40) über RP-18 Material filtriert. Danach wurden die beiden Diastereomere per HPLC (RP-18, Acetonitril/Wasser (63:37), 9.9 ml/min 290 nm) isoliert. Nach dem Trocknen wurden 900 mg (1.65 mmol, 22.5%, 11:28 min) des *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren **32**, 590 mg (0.777 mmol, 10.6%, 14:63 min) des (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arens (+)-**85a** und 596 mg (0.785 mmol, 10.7%, 15:57 min) des (-)-*rccc*-22-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]arens (-)-**85b** als rotbraune Feststoffe erhalten.

#### Analytische Daten für das (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren (+)-85a:

**Schmp.:** 210°C (Zersetzung);  $[\alpha]_{589}^{25} = +34.9$  (c = 1.275 in Acetonitril).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

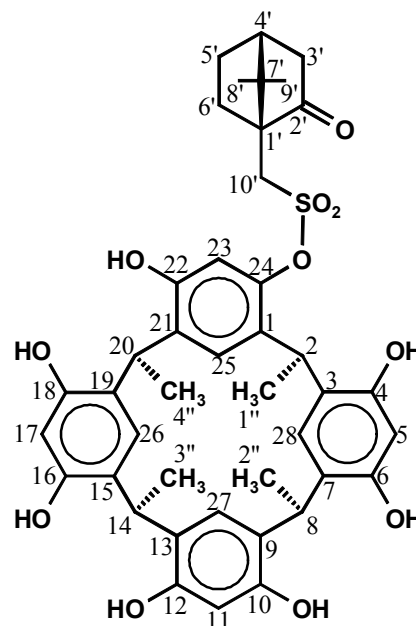
$\tilde{\nu} = 3411$  (br, s), 2971 (s), 1739 (s), 1618 (s), 1502 (s), 1431 (s), 1352 (s), 1281 (s), 1170 (s), 1099 (s), 1023 (m), 895 (m), 840 (m), 807 (m), 761 (w).

**Massenfeinbestimmung:** ESI (Gerät APEX II),  $M + H^+$ :  $C_{42}H_{44}O_{11}S$ , ber.: 759.2833; gem.: 759.2829; Abweichung 0.4 mmu/ 0.5 ppm.



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{MeOH-}d_4$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.869$  und  $1.022$  [s, 6 H,  $8'$ -H und  $9'$ -H];  $1.412$  [ddd,  $^2J = 12.2$  Hz,  $^3J = 9.3$  Hz,  $^3J = 4.1$  Hz, 1 H,  $5'$ -endo-H];  $1.520$  [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 6 H,  $1''$ -H und  $2''$ -H];  $1.528$  [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H,  $3''$ -H];  $1.560$  [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H,  $4''$ -H];  $1.677$  [ddd,  $^2J = 14.0$  Hz,  $^3J = 9.4$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz, 1 H,  $6'$ -endo-H];  $1.921$  [d,  $^2J = 18.5$  Hz, 1 H,  $3'$ -endo-H];  $2.01$  [m, 1 H,  $5'$ -exo-H];  $2.044$  [dt,  $^3J = 4.5$  Hz,  $^3J = 4.2$  Hz, 1 H,  $4'$ -H];  $2.320$  [ddd,  $^2J = 14.4$  Hz,  $^3J = 10.9$  Hz,  $^3J = 3.8$  Hz, 1 H,  $6'$ -exo-H];  $2.379$  [ddd,  $^2J = 18.4$  Hz,  $^3J = 5.0$  Hz,  $^4J = 3.4$  Hz, 1 H,  $3'$ -exo-H];  $3.312$  [d,  $^2J = 15.0$  Hz, 1 H,  $10_b'$ -H];  $3.725$  [d,  $^2J = 15.0$  Hz, 1 H,  $10_a'$ -H];  $4.516$  [q,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 H, 8-H];  $4.530$  [q,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 H, 14-H];  $4.626$  [q,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 20-H];  $4.677$  [q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 2-H];  $6.209$ ,  $6.258$  und  $6.275$  [s, 3 H, 5-H, 11-H und 17-H];  $6.672$  [s, 1 H, 28-H];  $6.730$  [s, 1 H, 23-H];  $6.742$  [s, 1 H, 26-H];  $6.966$  [s, 1 H, 27-H];  $7.153$  [s, 4 H, 25-H].



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{MeOH-}d_4$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 19.90$  [C- $8'$  und C- $9'$ ];  $20.58$  [C- $4''$ ];  $20.80$  [C- $3''$ ];  $20.85$  [C- $2''$ ];  $21.46$  [C- $1''$ ];  $26.48$  [C- $6'$ ];  $27.60$  [C- $5'$ ];  $30.63$  [C-14];  $30.86$  [C-8];  $31.21$  [C-20];  $31.48$  [C-2];  $43.30$  [C- $3'$ ];  $44.21$  [C- $4'$ ];  $49.12$  [C- $7'$ ];  $49.33$  [C- $10'$ ];  $59.28$  [C- $1'$ ];  $103.59$ ,  $103.67$  und  $103.84$  [C-5, C-11 und C-17];  $109.79$  [C-23];  $124.93$  und  $124.96$  [C-9 und C-13];  $125.007$  [C-19];  $125.013$  [C-3];  $125.54$  [C-7];  $125.76$  [C-15];  $126.11$  [C-26];  $126.16$  [C-27];  $126.40$  [C-28];  $127.11$  [C-25];  $130.62$  [C-1];  $132.85$  [C-21];  $146.14$  [C-24];  $153.35$  und  $153.47$  [C-12 und C-16];  $153.48$  und  $153.495$  [C-6 und C-10];  $153.53$  [C-4];  $153.59$  [C-22];  $153.66$  [C-18];  $216.41$  [C- $2'$ ].

**Analytische Daten für das (-)-rccc-22-O-[(S)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren (-)-85b:**

**Schmp.:**  $210^\circ\text{C}$  (Zersetzung).

$[\alpha]_{577}^{25} = -9.6$  ( $c = 1.024$  in Acetonitril).

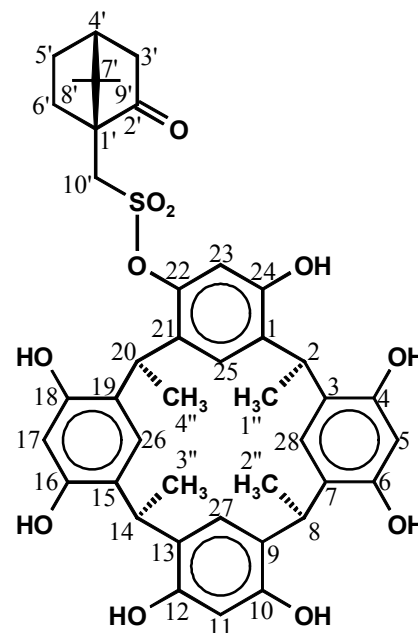
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 3379$  (s, br), 2970 (s), 1738 (s), 1618 (s), 1502 (s), 1431 (m), 1356 (s), 1280 (s), 1171 (s), 1098 (s), 1023 (m), 981 (m), 896 (m), 841 (s), 806 (m), 762 (m).

**Massenfeinbestimmung:** ESI (Gerät APEX II),  $M + H^+$ :  $C_{42}H_{44}O_{11}S$ , ber.: 759.2833; gem.: 759.2827; Abweichung 0.6 mmu/ 0.8 ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{MeOH-}d_4$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.910$  und  $1.107$  [s, 6 H, 8'-H und 9'-H]; 1.420 [ddd,  $^2J = 12.1$  Hz,  $^3J = 9.4$  Hz,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H, 5<sub>endo'</sub>-H]; 1.517 [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 4''-H]; 1.523 [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 3''-H]; 1.531 [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 2''-H]; 1.558 [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 1''-H]; 1.665 [ddd,  $^2J = 14.0$  Hz,  $^3J = 9.4$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz, 1 H, 6<sub>endo'</sub>-H]; 1.925 [d,  $^2J = 18.6$  Hz, 1 H, 3<sub>endo'</sub>-H]; 2.034 [m, 1 H, 5<sub>exo'</sub>-H]; 2.060 [m, 1 H, 4'-H]; 2.394 [dddd,  $^2J = 18.9$  Hz,  $^3J = 4.8$  Hz,  $^4J = 3.2$  Hz,  $^4J = 0.8$  Hz, 1 H, 3<sub>exo'</sub>-H]; 2.40 [m, 1 H, 6<sub>exo'</sub>-H]; 3.456 [d,  $^2J = 15.0$  Hz, 1 H, 10<sub>b'</sub>-H]; 3.685 [d,  $^2J = 15.0$  Hz, 1 H, 10<sub>b'</sub>-H]; 4.518 [q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 14-H]; 4.533 [q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 8-H]; 4.627 [q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 2-H]; 4.655 [q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 20-H]; 6.244 [s, 1 H, 11-H]; 6.256 [s, 1 H, 17-H]; 6.272 [s, 1 H, 5-H]; 6.701 [s, 1 H, 26-H]; 6.746 [s, 1 H, 23-H]; 6.764 [s, 1 H, 28-H]; 6.952 [s, 1 H, 27-H]; 7.130 [s, 1 H, 25-H].



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{MeOH-}d_4$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 19.97$  und  $20.00$  [C-8' und C-9']; 20.61 [C-1'']; 20.79 [C-2'']; 20.83 [C-3'']; 21.47 [C-4'']; 26.72 [C-6']; 27.58 [C-5']; 30.65 [C-8]; 30.88 [C-14]; 31.22 [C-2]; 31.56 [C-20]; 43.33 [C-3']; 44.21 [C-4']; 49.13 [C-7']; 49.28 [C-10']; 59.27 [C-1']; 103.57 [C-17]; 103.71 [C-5]; 103.87 [C-11]; 109.75 [C-23]; 124.86, 124.88, 125.06 und 125.09 [C-3, C-7, C-13 und C-19]; 126.11 [C-28]; 126.17 [C-27]; 126.34 [C-26]; 127.13 [C-25]; 130.71 [C-21] 132.96 [C-1]; 146.06 [C-22]; 153.34 und 153.49 [C-10 und C-12]; 153.44 und 153.51 [C-4 und C-6]; 153.56 [C-16]; 153.58 [C-18]; 153.71 [C-24]; 216.40 [C-2'].

### 7.5.3.3 Synthese des (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethyl-4,6,10,12,16,18,22-hepta-*O*-methylresorc[4]arens (+)-86a

229 mg (302  $\mu\text{mol}$ ) (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren (+)-85a wurden in 50 ml Aceton gelöst, mit 4.2 g Kieselgel<sup>[140]</sup> versetzt, und diese Suspension wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und es wurden innerhalb von 2 d in kleinen Portionen bei 0°C 120 ml (84.6 mmol) einer Lösung von Diazomethan in Diethylether zugegeben, bis bei der Reaktionskontrolle mittels MALDI-TOF (Matrix DHB) fast keine teilmethylierten Produkte mehr detektierbar waren. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Cyclohexan/Ethylacetat (60:40) über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und per HPLC (Si-100, Cyclohexan/Ethylacetat 60:40) wurden 123 mg (144  $\mu\text{mol}$ , 48%) des Produkts (+)-86a als farbloser Feststoff isoliert.

**Schmp:** 256-257°C (Zersetzung).

$[\alpha]_{589}^{24} = +21.2$  ( $c = 0.748$  in Chloroform).

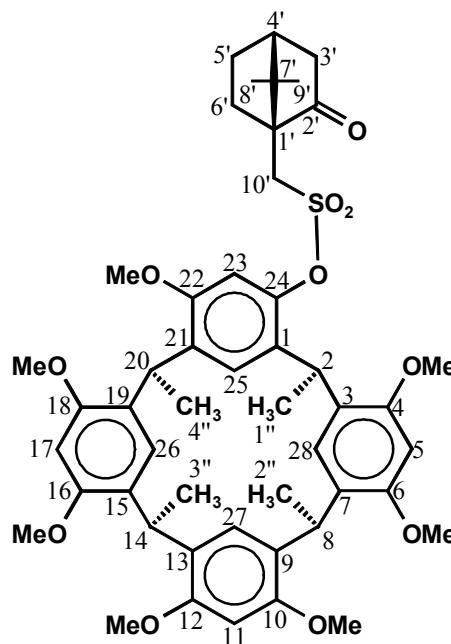
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 2968$  (s); 2837 (m); 1751 (s); 1702 (w); 1613 (s); 1584 (s); 1561 (w); 1546 (w); 1502 (s); 1466 (s); 1400 (s); 1365 (s); 1300 (s); 1244 (m); 1200 (s); 1121 (s); 1087 (s); 1035 (s); 980 (m); 961 (m); 897 (m); 863 (m); 839 (m); 817 (m); 780 (w); 751 (w); 720 (w); 683 (w).

**Massenfeinbestimmung:** ESI (Gerät APEX II),  $\text{M} + \text{Na}^+$ :  $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{O}_{11}\text{SNa}^+$ , ber.: 879.3749; gem.: 879.3750; Abweichung 0.1 mmu/ 0.1 ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 338 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.924$  und  $1.161$  [s, 6 H, 8'-H und 9'-H];  $1.444$  und  $1.445$  [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 6 H, 2''-H und 3''-H];  $1.459$  [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 4''-H];  $1.461$  [m, 1 H, 5'endo-H];  $1.499$  [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 1''-H];  $1.731$  [ddd,  $^2J = 14.1$  Hz,  $^3J = 9.3$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz, 1 H, 6'endo-H];  $1.974$  [d,  $^2J = 18.4$  Hz, 1 H, 3'endo-H];  $2.080$  [m, 1 H, 5'exo-H];  $2.142$  [dd,  $^3J = 4.5$  Hz,  $^3J = 4.5$  Hz, 1 H, 4'-H];  $2.427$  [ddd,  $^2J = 18.4$  Hz,  $^3J = 4.5$  Hz,  $^4J = 3.0$  Hz, 1 H, 3'exo-H];  $2.494$  [ddd,  $^2J = 14.1$  Hz,  $^3J = 11.6$  Hz,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H, 6'exo-H];  $3.247$  [d,  $^2J = 15.0$  Hz, 1 H, 10'a-H];  $3.579$  [s, 3 H, OMe an C-16];  $3.585$  und  $3.652$  [s, 6 H, OMe an C-12 und C-18];  $3.590$  und  $3.594$  [s, 6 H, OMe an C-4 und C-6];  $3.688$  [s, 3 H, OMe an C-10];  $3.700$  [s, 3 H, OMe an C-22];  $3.820$  [d,  $^2J = 15.0$  Hz, 1 H, 10'b-H];  $4.586$  [q,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 2-H];  $4.590$  [q,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 14-H];  $4.601$  [q,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 8-H];  $4.639$  [q,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 20-H];  $6.306$  [s, 1 H, 11-H];  $6.311$  [s, 1 H, 17-H];  $6.379$  [s, 1 H, 5-H];  $6.495$  [s, 1 H, 27-H];  $6.648$  [s, 2 H, 26-H und 28-H];  $6.681$  [s, 1 H, 25-H];  $6.831$  [s, 1 H, 23-H].



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 338 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 19.51$  und  $19.71$  [C-8' und C-9'];  $19.69$  [C-4'];  $19.88$  [C-2'];  $19.93$  [C-3'];  $20.08$  [C-1'];  $25.25$  [C-6'];  $26.78$  [C-5'];  $30.20$  [C-8];  $30.37$  [C-14];  $30.54$  [C-20];  $31.11$  [C-2];  $42.40$  [C-3'];  $43.00$  [C-4'];  $47.62$  [C-7'];  $48.56$  [C-10'];  $55.78$  [OMe an C-12];  $56.07$  [OMe an C-22];  $56.09$  [OMe an C-4];  $56.15$  [OMe an C-6];  $56.18$  [OMe an C-16];  $56.28$  [OMe an C-18];  $56.43$  [OMe an C-10];  $58.07$  [C-1'];  $97.20$  [C-11];  $97.70$  [C-17];  $97.88$  [C-5];  $104.81$  [C-23];  $125.00$  [C-26];  $125.07$  [C-27];  $125.29$  [C-28];  $125.96$  [C-25];  $126.01$  [C-9];  $126.76$  [C-19];  $127.81$  [C-7, C-13 und C-15];  $128.08$  [C-3];  $130.55$  [C-1];  $134.54$  [C-21];  $145.00$  [C-24];  $155.19$  [C-22];  $155.29$  [C-4];  $155.54$  [C-12 und C-18];  $155.58$  [C-10];  $155.81$  [C-16];  $155.97$  [C-6];  $213.54$  [C-2'].

### 7.5.3.4 Synthese des (+)-*rccc*-22-O-[(S)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethyl-4,6,10,12,16,18,24-hepta-O-methylresorc[4]arens (+)-86b

Die Synthese erfolgte analog der Methylierung des Resorc[4]arens (+)-85 (Kapitel 7.5.3.3):

200 mg (264  $\mu\text{mol}$ ) (–)-*rccc*-22-O-[(S)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethylresorc[4]aren (–)-85b; 3.7 g Kieselgel; 105 ml (73.9 mmol) etherische Diazomethanlösung; 100 mg (117  $\mu\text{mol}$ , 44%) des Produkts (+)-86b wurden per HPLC (Si-100, Cyclohexan/Ethylacetat 60:40) als farblose Substanz isoliert.

**Schmp.:** 232°C.

$[\alpha]_{589}^{24} = +2.6$  ( $c = 0.604$  in Chloroform).

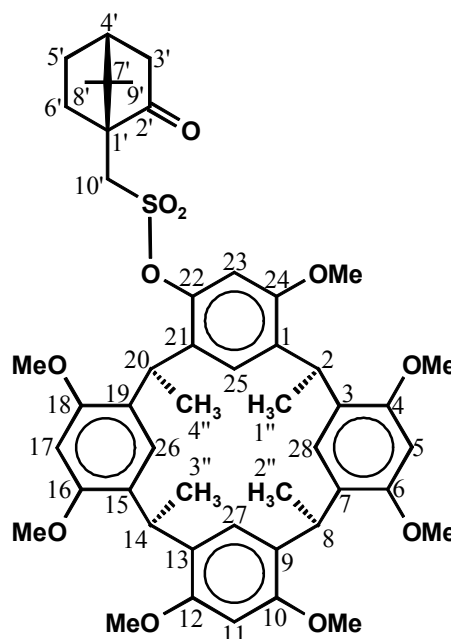
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 2964$  (s); 2836 (m); 1749 (s); 1613 (s); 1584 (s); 1501 (s); 1400 (m); 1367 (m); 1299 (s); 1201 (s); 1123 (s); 1108 (s); 1036 (s); 980 (m); 962 (m); 896 (m); 841 (m); 817 (m).

**Massenfeinbestimmung:** ESI (Gerät APEX II),  $M + \text{Na}^+$ :  $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{O}_{11}\text{SNa}^+$ , ber.: 879.3749; gem.: 879.3753; Abweichung 0.4 mmu/ 0.5 ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 338 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.950$  und  $1.188$  [s, 6 H, 8'-H und 9'-H];  $1.447$  [d,  $^3J = 7.1$  Hz, 6 H, 2''-H und 3''-H];  $1.460$  [m, 1 H, 5'endo-H];  $1.461$  [d,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H, 1''-H];  $1.500$  [d,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H, 4''-H];  $1.717$  [ddd,  $^2J = 14.0$  Hz,  $^3J = 9.3$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz, 1 H, 6'endo-H];  $1.975$  [d,  $^2J = 18.4$  Hz, 1 H, 3'endo-H];  $2.096$  [dddd,  $^2J = 16.1$  Hz,  $^3J = 12.1$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H, 5'exo-H];  $2.145$  [dd,  $^3J = 4.0$  Hz,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H, 4'-H];  $2.431$  [ddd,  $^2J = 18.4$  Hz,  $^3J = 4.0$  Hz,  $^4J = 4.0$  Hz, 1 H, 3'exo-H];  $2.536$  [ddd,  $^2J = 14.0$  Hz,  $^3J = 12.1$  Hz,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H, 6'exo-H];  $3.282$  [d,  $^2J = 15.0$  Hz, 1 H, 10'a-H];  $3.572$  [s, 3 H,



OMe]; 3.580 [s, 3 H, OMe]; 3.590 [s, 6 H, 2× OMe]; 3.673 [s, 3 H, OMe]; 3.712 [s, 6 H, 2× OMe]; 3.794 [d,  $^2J = 15.0$  Hz, 1 H, 10<sub>b</sub>-H]; 4.563 [q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 20-H]; 4.591 und 4.605 [q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2 H, 8-H und 14-H]; 4.638 [q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 2-H]; 6.308, 6.311 und 6.395 [s, 3 H, H-5, 11-H und 17-H]; 6.466, 6.647, 6.657 und 6.673 [s, 4 H, 25-H, 26-H, 27-H und 28-H]; 6.848 [s, 1 H, 23-H].

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , 338 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 19.49$  [C-1<sup>''</sup>]; 19.62 und 19.75 [C-8<sup>''</sup> und C-9<sup>''</sup>]; 19.86 und 19.88 [C-2<sup>''</sup> und C-3<sup>''</sup>]; 20.53 [C-4<sup>''</sup>]; 25.19 [C-6<sup>''</sup>]; 26.80 [C-5<sup>''</sup>]; 30.39 und 30.40 [C-8 und C-14], 30.60 [C-2]; 31.21 [C-20]; 42.41 [C-3<sup>''</sup>]; 42.95 [C-4<sup>''</sup>]; 47.66 [C-7<sup>''</sup>]; 48.44 [C-10<sup>''</sup>]; 55.79, 56.05, 56.06, 56.15, 56.18, 56.23 und 56.43 [7× OMe]; 97.28, 97.66 und 97.79 [C-5, C-11 und C-17]; 104.91 [C-23]; 125.03, 125.04, 125.30 und 125.81 [C-25, C-26, C-27 und C-28]; 125.74, 126.67, 127.70, 127.80, 127.91 und 128.07 [C-3, C-7, C-9, C-13, C-15 und C-19]; 130.50 [C-21]; 134.64 [C-1]; 145.00 [C-22]; 155.19 [C-24]; 155.32, 155.52, 155.59, 155.60, 155.85 und 156.05 [C-4, C-6, C-10, C-12, C-16 und C-18]; 213.55 [C-2<sup>''</sup>].

### 7.5.3.5 Synthese des (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetramethyl-4,6,10,12,16,18,22-hepta-*O*-methylresorc[4]arens (+)-87

64 mg (75  $\mu\text{mol}$ ) (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethyl-4,6,10,12,16,18,22-hepta-*O*-methylresorc[4]aren (+)-86a wurden in 10 ml abs. Ethanol suspendiert und unter Argon mit 7 ml 20%iger, wäßriger Kaliumhydroxidlösung versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 4 h unter Rückfluß erhitzt, bis sich der Feststoff vollständig aufgelöst hatte. Danach wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und mit 130 ml Wasser verdünnt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Diese Suspension wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i.Vak. und Trocknung des Rückstands i.Vak. wurden 44 mg (69  $\mu\text{mol}$ , 93%) des Produkts (+)-87 als farbloser Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 279°C (Zersetzung).

$[\alpha]_{546}^{26} = +15.0$  ( $c = 0.884$  in Dichlormethan).

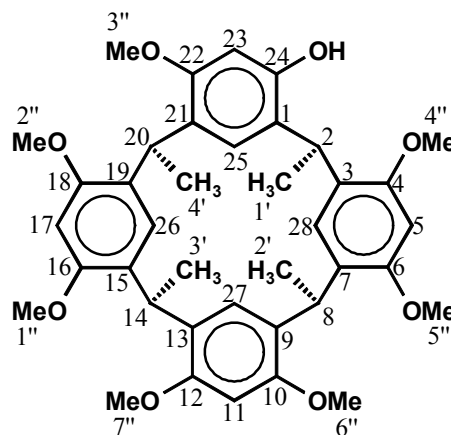
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 3543$  (br, m); 3454 (m); 2965 (s); 2934 (s); 2878 (m); 2836 (m); 1607 (m); 1585 (s); 1560 (m); 1500 (s); 1466 (s); 1400 (m); 1365 (m); 1299 (s); 1201 (s); 1165 (s); 1121 (s); 1106 (s); 1036 (s); 958 (m); 893 (m); 816 (m).

**Massenfeinbestimmung:** ESI (Gerät APEX II),  $M + \text{Na}^+$ :  $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{Na}$ , ber.: 665.3085; gem.: 665.3098; Abweichung 1.3 mmu/ 2.0 ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 1.305$  [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 1'-H]; 1.313 [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 4'-H]; 1.317 [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, 3'-H]; 1.375 [d,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H, 2'-H]; 3.348 [s, 3 H, 7''-H]; 3.377 [s, 3 H, 3''-H]; 3.425 [s, 3 H, 6''-H]; 3.754 und 3.755 [s, 6 H, 1''-H und 2''-H]; 3.780 [s, 3 H, 5''-H]; 3.784 [s, 3 H, 4''-H]; 4.280 [q,  $^3J = 7.0$  Hz, 1 H, 2-H]; 4.423 [q,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 20-H]; 4.446 [q,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 14-H]; 4.454 [q,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, 8-H]; 5.974 [s, 1 H, 26-H]; 6.070 [s, 1 H, 23-H]; 6.148 [s, 1 H, 11-H]; 6.202 [s, 1 H, 28-H]; 6.391 [s, 1 H, 17-H]; 6.411 [s, 1 H, 5-H]; 6.921 [s, 1 H, 25-H]; 6.951 [s, 1 H, 27-H].



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 19.83$  [C-3']; 19.87 [C-4']; 19.95 [C-2']; 20.05 [C-1']; 30.40 [C-2]; 30.43 [C-8]; 30.46 [C-14]; 30.73 [C-20]; 55.68 [C-3'']; 55.84 [C-4'']; 55.99 [C-7'']; 56.03 [C-5'']; 56.05, 56.07, 56.09 [C-6'', C-1'', C-2'']; 95.37 [C-5]; 95.94 [C-17]; 97.28 [C-11]; 99.77 [C-23]; 122.19 [C-1]; 124.44 [C-3]; 124.98 [C-26]; 125.43 [C-9]; 125.45 [C-27]; 125.46 [C-25]; 125.57 [C-21]; 125.78 [C-13]; 126.09 [C-28]; 128.27 [C-15]; 128.56 [C-19]; 129.30 [C-7]; 152.36 [C-24]; 155.19 [C-4]; 155.35 [C-16]; 155.37 [C-18]; 156.20 [C-10]; 156.31 [C-22]; 156.33 [C-12]; 156.38 [C-6].

### 7.5.3.6 Synthese des (–)-*rccc*-2,8,14,20-Tetramethyl-4,6,10,12,16,18,24-hepta-*O*-methylresorc[4]arens (–)-87

Synthese erfolgte analog der alkalischen Spaltung des Resorc[4]arens (+)-86a (Kapitel 7.5.3.5):

33 mg (38.5 μmol) (+)-*rccc*-22-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetramethyl-4,6,10,12,16,18,24-hepta-*O*-methylresorc[4]aren (+)-86b als Ausgangsmaterial; bei dieser Reaktion wurden 21 mg (33 μmol, 85%) des Produkts (–)-87 als farbloser Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 279°C (Zersetzung).

$[\alpha]_{546}^{26} = -15.1$  (c = 0.748 in Dichlormethan).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 3543$  (s); 2965 (s); 2877 (m); 2835 (m); 1614 (s); 1583 (s); 1503 (s); 1466 (s); 1437 (s); 1414 (m); 1400 (m); 1364 (m); 1299 (s); 1200 (s); 1164 (s); 1121 (s); 1106 (s); 1035 (s); 984 (m); 959 (m); 893 (m); 817 (m).

**Massenfeinbestimmung:** ESI (Gerät APEX II),  $M + \text{Na}^+$ :  $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{Na}$ , ber.: 665.3085; gem.: 665.3087; Abweichung 0.2 mmu/ 0.3 ppm.



### 7.5.3.7 Synthese des (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]arens (+)-88a und (+)-*rccc*-22-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]arens (+)-88b

1.50 g (1.95 mmol) (+)-*rccc*-2,8,14,20-Tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren (+)-73 wurden in 400 ml trockenem Acetonitril gelöst und unter Argon mit 1.80 g (13.0 mmol)  $K_2CO_3$  und 2 mg DMAP versetzt. Innerhalb von 2 h wurde eine Lösung von 538 mg (2.15 mmol) (+)-(*S*)-Campher-10-sulfonsäurechlorid (+)-84 in 40 ml trockenem Acetonitril zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 d intensiv gerührt, mit konz. Salzsäure angesäuert, und das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in verd. Salzsäure aufgenommen, und die Lösung wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit verd. Salzsäure gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, und der Rückstand wurde über RP-18 Material (Acetonitril/Wasser 93.5:6.5) filtriert. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und mittels RP-18-HPLC (Acetonitril/Wasser 93.5:6.5) wurden 95 mg (97  $\mu$ mol, 5%) Monoesters (+)-88a und eine Mischfraktion aus dem anderen Monoester (+)-88b und mehreren Diestern isoliert. Aus dieser Mischfraktion wurden mittels Si-100-HPLC ( $CHCl_3/MeOH$  95:5) 102 mg (104  $\mu$ mol, 5%) des anderen Monoesters (+)-88b isoliert.

#### Analytische Daten für das (+)-*rccc*-24-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren (+)-88a:

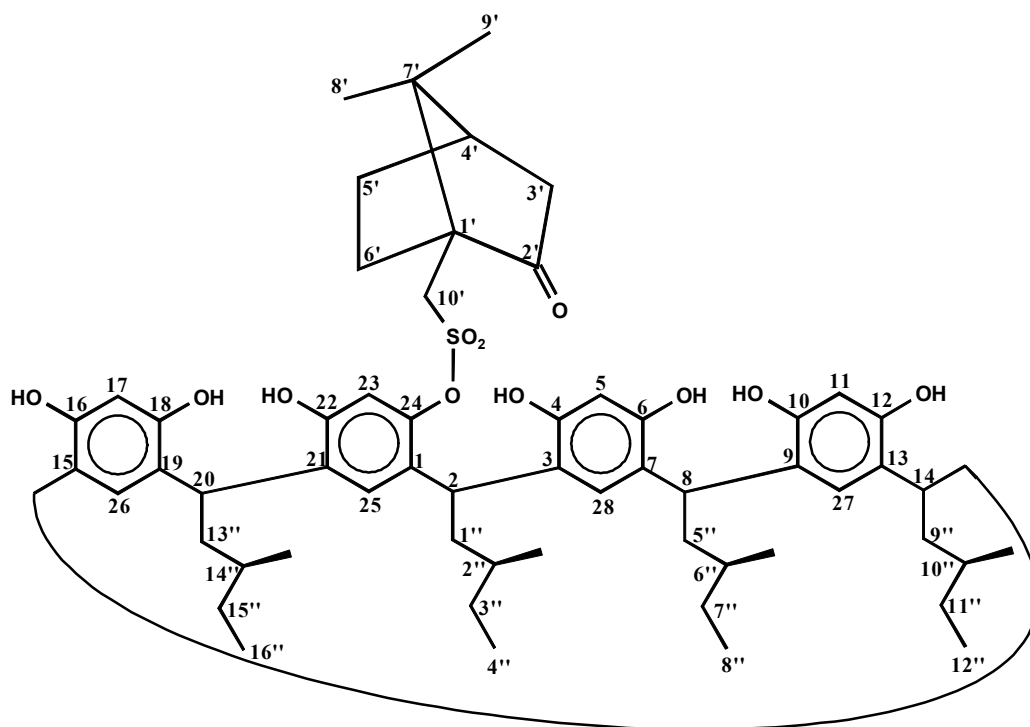
Schmp.: 283°C (Zersetzung);  $[\alpha]_{577}^{25} = +35.2$  (c = 0.990 in Aceton).

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 3408$  (s, br); 2964 (s); 2878 (s); 1739 (s); 1702 (m); 1677 (w); 1629 (s); 1560 (w); 1500 (s); 1438 (s); 1377 (s); 1288 (s); 1171 (s); 1080 (s); 1031 (m); 967 (m); 922 (m); 905 (m); 885 (m); 836 (m); 772 (w); 699 (m).

MALDI-TOF-MS (DHB, positiv):  $M_{mono.} = 982.53$  ( $C_{58}H_{78}O_{11}S$ )

$m/z = 1005.63$  ( $M + Na^+$ ,  $ber_{mono.} = 1005.52$ ).



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.867$  (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3 H),  $0.885$  ( $^3J = 7.4$  Hz, 3 H);  $0.912$  (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3 H) und  $0.924$  t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H)[ $4''$ -H,  $8''$ -H,  $12''$ -H und  $16''$ -H];  $0.910$  (d,  $^3J = 6.4$  Hz, 3 H),  $0.914$  (d,  $^3J = 6.5$  Hz, 3 H),  $0.938$  (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 3 H) und  $0.940$  (d,  $^3J = 6.4$  Hz, 3 H)[Methylgruppen an C- $2''$ , C- $6''$ , C- $10''$  und C- $14''$ ];  $0.868$  und  $1.060$  [s, 6 H,  $8'$ -H,  $9'$ -H];  $1.10$ - $1.36$  [m, 8 H,  $2''$ -H,  $6''$ -H,  $10''$ -H,  $14''$ -H,  $3''$ -H<sub>a</sub>,  $7''$ -H<sub>a</sub>,  $11''$ -H<sub>a</sub>,  $14''$ -H<sub>a</sub>];  $1.37$ - $1.63$  [m, 6 H;  $6'$ -H<sub>endo</sub>,  $5'$ -H<sub>endo</sub>,  $3''$ -H<sub>b</sub>,  $7''$ -H<sub>b</sub>,  $11''$ -H<sub>b</sub>,  $15''$ -H<sub>b</sub>];  $1.741$ - $1.821$  [m, 2 H,  $5''$ -H<sub>a</sub>,  $13''$ -H<sub>a</sub>];  $1.88$ - $2.10$  [m, 5 H,  $1''$ -H<sub>a</sub>,  $1''$ -H<sub>b</sub>,  $9''$ -H<sub>a</sub>,  $4'$ -H,  $5'$ -H<sub>exo</sub>];  $1.909$  [d,  $^2J = 18.3$  Hz, 1 H,  $3'$ -H<sub>endo</sub>];  $2.30$ - $2.38$  [m, 2 H,  $3'$ -H<sub>exo</sub>,  $9''$ -H<sub>b</sub>];  $2.38$ - $2.46$  [m, 2 H,  $6'$ -H<sub>exo</sub>,  $5''$ -H<sub>b</sub>];  $2.587$  [ddd,  $^2J = 13.2$  Hz,  $^3J = 10.7$  Hz,  $^3J = 3.9$  Hz, 1 H,  $13''$ -H<sub>b</sub>];  $3.599$  [d,  $^2J = 15.1$  Hz, 1 H,  $10'$ -H<sub>a</sub>];  $3.843$  [d,  $^2J = 15.1$  Hz, 1 H,  $10'$ -H<sub>b</sub>];  $4.467$  [dd,  $^3J = 10.2$  Hz,  $^3J = 5.7$  Hz, 1 H, 8-H];  $4.559$  [dd,  $^3J = 8.9$  Hz,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H, 14-H];  $4.570$  [dd,  $^3J = 10.6$  Hz,  $^3J = 5.7$  Hz, 1 H, 20-H];  $4.950$  [dd,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^3J = 5.0$  Hz, 1 H, 2-H];  $6.193$  [s, 1 H, 11-H];  $6.337$  [s, 1 H, 5-H];  $6.365$  [s, 1 H, 17-H];  $6.710$  [s, 1 H, 23-H];  $7.273$  [s, 1 H, 28-H];  $7.413$  [s, 1 H, 26-H];  $7.546$  [s, 1 H, H-27];  $7.705$  [s, 1 H, 25-H];  $8.107$  [s, 1 H, OH an C-4];  $8.156$  und  $8.187$  [s, 2 H, OH an C-10 und C-12];  $8.478$  und  $8.833$  [s, 2 H, OH an C-16 und C-18];  $8.507$  [s, 1 H, OH an C-6];  $8.631$  [s, 1 H, OH an C-22].

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 11.58, 11.62, 11.68$  und  $11.79$  [C-4'', C-8'', C-12'', C-16''];  $19.17, 19.23, 19.60, 19.75, 19.98$  und  $20.24$  [C-8', C-9' und Methylgruppen an C-2'', C-6'', C-10'', C-14''];  $25.81$  [C-6'];  $27.19$  [C-5'];  $29.67, 30.15, 30.67, 30.82$  [C-3'', C-7'', C-11'', C-15''];  $31.14$  [C-14];  $31.35$  [C-8];  $31.74$  [C-2];  $31.94$  [C-20];  $32.84(2\times), 32.96, 32.98$  [C-2'', C-6'', C-10'', C-14''];  $41.27$  [C-13''];  $41.96$  [C-9''];  $42.17$  [C-5''];  $42.70$  [C-3'];  $43.59$  [C-4'];  $43.85$  [C-1''];  $48.41$  [C-7'];  $48.75$  [C-10'];  $58.67$  [C-1'];  $103.15$  [C-5];  $103.31$  [C-11];  $103.60$  [C-17];  $110.10$  [C-23];  $122.97, 125.98$  [C-15, C-19];  $123.31$  [C-7];  $123.82, 124.77$  [C-3];  $124.79$  [C-9, C-13];  $124.85$  [C-27];  $126.22$  [C-25];  $126.55$  [C-26];  $126.95$  [C-28];  $130.99$  [C-1];  $131.80$  [C-21];  $149.93$  [C-24];  $152.38, 152.58$  [C-16, C-18];  $152.52$  [C-6];  $152.95$  [C-22];  $153.06, 153.10$  [C-10, C-12];  $153.51$  [C-4];  $214.01$  [C=O].

**Analytische Daten für das (+)-*rccc*-22-*O*-[(*S*)-10'-Camphersulfonyl]-2,8,14,20-tetrakis[(2*S*)-2-methyl-butyl]-resorc[4]aren (+)-88b:**

**Schmp.:** 272°C (Zersetzung).

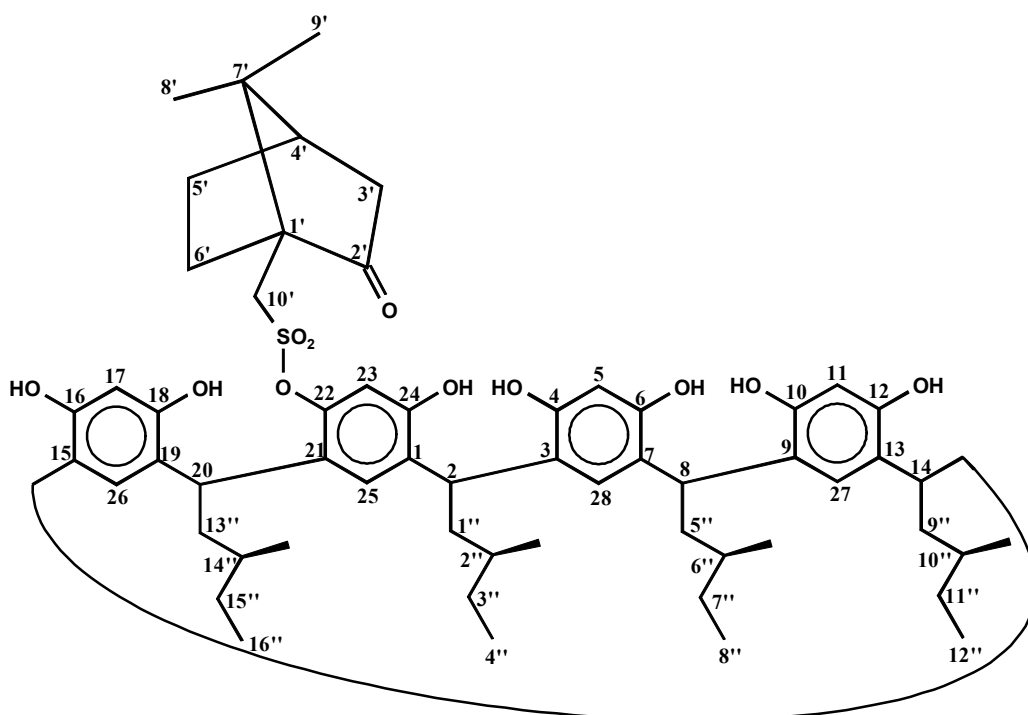
$[\alpha]_{577}^{26} = +9.2$  ( $c = 0.871$  in Aceton).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu} = 3389$  (s, br);  $2964$  (s);  $2878$  (s);  $1736$  (s);  $1619$  (s);  $1500$  (s);  $1442$  (s);  $1378$  (s);  $1286$  (s);  $1168$  (s);  $1080$  (m);  $1032$  (m);  $967$  (w);  $924$  (m);  $903$  (m);  $886$  (m);  $837$  (m);  $765$  (w);  $699$  (w).

**ESI-MS** (positiv, MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1), Skimmer 59.4 V, Kapillare 86.9 V):  $M_{\text{mono.}} = 982.53$  (C<sub>58</sub>H<sub>78</sub>O<sub>11</sub>S);

$m/z = 983.4$  (M + H<sup>+</sup>,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 983.53$ );  $1000.4$  (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1000.56$ );  $1005.5$  (M + Na<sup>+</sup>,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1005.52$ );  $1965.6$  (2M + H<sup>+</sup>,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1966.06$ );  $1982.8$  (2M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1983.09$ );  $1987.7$  (2M + Na<sup>+</sup>,  $\text{ber}_{\text{mono.}}: 1988.04$ ).



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.887, 1.126$  [s, 6 H, 8'-H, 9'-H]; 0.888-0.955 [m, 24 H, 4''-H, 8''-H, 12''-H, 16''-H, Methylgruppen an C-2'', C-6'', C-10'', C-14'']; 1.20-1.34 [m, 8 H, 3''-H<sub>a</sub>, 7''-H<sub>a</sub>, 11''-H<sub>a</sub>, 15''-H<sub>a</sub>, 2''-H, 6''-H, 10''-H, 14''-H]; 1.36-1.51 [m, 5 H, 3''-H<sub>b</sub>, 7''-H<sub>b</sub>, 11''-H<sub>b</sub>, 15''-H<sub>b</sub>, 5''-H<sub>endo</sub>]; 1.595-1.650 [m, 1 H, 13''-H<sub>a</sub>]; 1.626 [ddd, 1 H,  $^2J = 14.0$  Hz,  $^3J = 9.4$  Hz,  $^3J = 4.6$  Hz, 6''-H<sub>endo</sub>]; 1.805-1.91 [m, 2 H, 5''-H<sub>a</sub>, 9''-H<sub>a</sub>]; 1.925 [d,  $^2J = 18.4$  Hz, 1 H, 3''-H<sub>endo</sub>]; 1.98-2.08 [m, 2 H, 1''-H<sub>a</sub>, 5''-H<sub>exo</sub>]; 2.094 [m, 1 H, 4''-H]; 2.31-2.49 [m, 6 H, 1''-H<sub>b</sub>, 5''-H<sub>b</sub>, 9''-H<sub>b</sub>, 13''-H<sub>b</sub>, 3''-H<sub>exo</sub>, 6''-H<sub>exo</sub>]; 3.318 [s, 4 H, H<sub>2</sub>O]; 3.568 [d,  $^2J = 15.1$  Hz, 1 H, 10''-H<sub>a</sub>]; 3.883 [d,  $^2J = 15.1$  Hz, 1 H, 10''-H<sub>b</sub>]; 4.478 [dd,  $^3J = 8.9$  Hz,  $^3J = 7.1$  Hz, 1 H, 14''-H]; 4.551 [dd,  $^3J = 9.6$  Hz,  $^3J = 6.3$  Hz, 1 H, 8''-H]; 4.573 [m, 1 H, 2''-H]; 4.938 [dd,  $^3J = 11.3$  Hz,  $^3J = 5.0$  Hz, 1 H, 20''-H]; 6.252 [s, 1 H, 11''-H]; 6.275 [s, 1 H, 17''-H]; 6.306 [s, 1 H, 5''-H]; 6.768 [s, 1 H, 23''-H]; 7.374 [s, 1 H, 26''-H]; 7.489 [s, 1 H, 28''-H]; 7.495 [s, 1 H, 27''-H]; 7.644 [s, 1 H, 25''-H]; 8.078 [s, 1 H, OH an C-18]; 8.344 [s, 1 H, OH an C-10]; 8.429 [s, 1 H, OH an C-6]; 8.436 [s, 1 H, OH an C-12]; 8.476 [s, 1 H, OH an C-16]; 8.697 [s, 1 H, OH an C-4]; 8.838 [s, 1 H, OH an C-24].

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

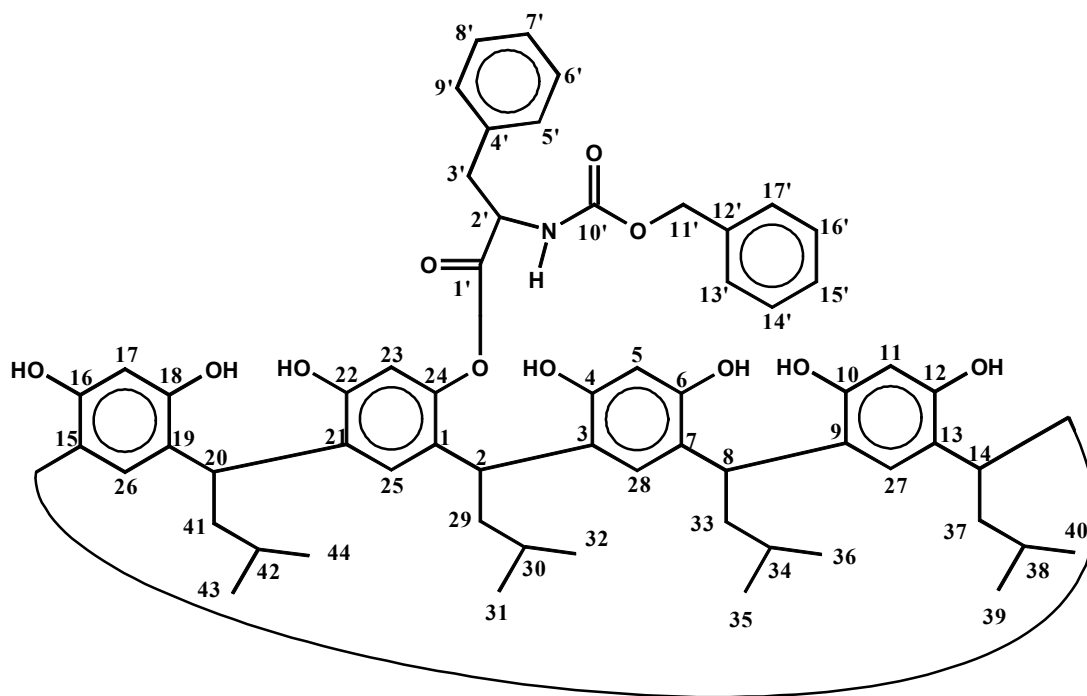
$\delta = 11.54, 11.60, 11.65, 11.88$  [C-4'', C-8'', C-12'', C-16'']; 19.36, 19.39, 19.53, 19.73 [Methylgruppen an C-2'', C-6'', C-10'', C-14'']; 19.82, 20.08 [C-8', C-9']; 25.89 [C-6']; 27.22 [C-5']; 29.98, 30.22, 30.48, 31.13 [C-3'', C-7'', C-11'', C-15'']; 31.14 [C-8]; 31.37

[C-14]; 31.62 [C-20]; 31.87 [C-2]; 32.84 (2 ×), 33.01, 33.03 [C-2'', C-6'', C-10'', C-14'']; 41.35 [C-1'']; 41.71 [C-9'']; 41.94 [C-5'']; 42.73 [C-3']; 43.51 [C-4']; 43.62 [C-13'']; 48.46 [C-7']; 48.69 [C-10']; 58.55 [C-1']; 103.23 [C-17]; 103.48 [C-11]; 103.60 [C-5]; 109.95 [C-23]; 123.37 [C-19]; 123.85 [C-3]; 124.07 [C-13]; 124.23 [C-15]; 124.68 [C-7]; 125.20 [C-9]; 125.35 [C-27]; 125.77 [C-28]; 126.34 [C-26]; 127.04 [C-25]; 131.26 [C-1]; 132.16 [C-21]; 145.12 [C-22]; 152.50 [C-4]; 152.55 [C-10]; 152.61 [C-16]; 152.82 [C-24]; 152.91 [C-12]; 153.10 [C-6]; 154.05 [C-18]; 214.06 [C=O].

#### 7.5.3.8 Synthese des *rccc-24-O-[(2'S)-2'-{[(Benzyloxy)carbonyl]amino}-3'-phenylpropanoyl]-2,8,14,20-tetra-(isobutyl)-resorc[4]arens 90a* und des *rccc-22-O-[(2'S)-2'-{[(Benzyloxy)carbonyl]amino}-3'-phenylpropanoyl]-2,8,14,20-tetra-(isobutyl)-resorc[4]arens 90b*

347 mg (1.68 mmol) DCC und 539 mg (1.80 mmol) *N-Z-L*-Phenylalanin wurden in 80 ml trockenem Acetonitril gelöst und 30 min unter Argon bei Raumtemp. gerührt, wobei eine farblose Suspension entstand. Diese Suspension wurde zu einer Lösung von 856 mg (1.20 mmol) *rccc-2,8,14,20-Tetra-(isobutyl)-resorc[4]aren 33* in 80 ml trockenem Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 d bei Raumtemp. gerührt, und der gebildete farblose Feststoff (*N,N'*-Dicyclohexylharnstoff) wurde durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde i.Vak. zur Trockene eingeengt und mit Acetonitril/H<sub>2</sub>O (90:10) über RP-18 Material filtriert. Mit Hilfe der RP-18 HPLC [Acetonitril/H<sub>2</sub>O (90:10), 9.9 ml/min, 220 nm] wurden die beiden monofunktionalisierten Diastereomere angereichert (Reinheit ca. jeweils 95%, da sich beide Verbindungen unter diesen Bedingungen jeweils durch Shift der Estergruppe ineinander umwandeln). Nach dem Trocknen i.Vak. wurden 340 mg (477 μmol, 39%) Resorc[4]aren **33**, 103 mg (104 μmol, 8.6%) **90b** und 97 mg (98 μmol, 8.1%) **90a** erhalten und sofort per NMR charakterisiert.

**Analytische Daten für das *rccc-24-O-[(2'S)-2'-{[(Benzyloxy)carbonyl]amino}-3'-phenylpropanoyl]-2,8,14,20-tetra-(isobutyl)-resorc[4]aren 90a*:**



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.929 (d,  $^3J$  = 6.7 Hz), 0.934 (d,  $^3J$  = 6.6 Hz), 0.938 (d,  $^3J$  = 6.6 Hz), 0.938 (d,  $^3J$  = 6.6 Hz), 0.951 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz), 0.959 (d,  $^3J$  = 6.7 Hz), 0.961 (d,  $^3J$  = 6.6 Hz), 0.965 (d,  $^3J$  = 6.8 Hz) [24 H, 43-H, 44-H, 31-H, 32-H, 35-H, 36-H, 39-H, 40-H]; 1.32-1.53 [m, 4 H, 42-H, 30-H, 34-H, 38-H]; 1.95-2.26 [m, 8 H, 41-H, 29-H, 33-H, 37-H]; 3.106 [dd,  $^2J$  = 14.1 Hz,  $^3J$  = 10.1 Hz, 1 H, 3'-H<sub>a</sub>]; 2.90-3.20 [s, br., wahrscheinlich H<sub>2</sub>O, Lage abhängig von der Konzentration, 3 H]; 3.557 [dd,  $^2J$  = 14.1 Hz,  $^3J$  = 4.2 Hz, 1 H, 3'-H<sub>b</sub>]; 4.443 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H), 4.505 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H), 4.544 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H) [20-H, 8-H, 14-H]; 4.841 [ddd,  $^3J$  = 10.1 Hz,  $^3J$  = 8.9 Hz, 4.1 Hz, 1 H, 2'-H]; 4.844 [t,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H, 2-H]; 5.038 [d,  $^2J$  = 12.6 Hz, 1 H, 11'-H<sub>a</sub>]; 5.053 [d,  $^2J$  = 12.5 Hz, 1 H, 11'-H<sub>b</sub>]; 6.187 (s), 6.255 (s), 6.279 (s), [3 H, 5-H, 11-H, 17-H]; 6.432 [s, 1 H, 23-H]; 6.836 [d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1 H, NH]; 7.2-7.37 [m, 10 H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 13'-H, 14'-H, 15'-H, 16'-H, 17'-H]; 7.536 (s), 7.579 (s), 7.622 (s) [3 H, 26-H, 27-H, 28-H]; 7.713 [s, 1 H, 25-H]; 8.110 [s, 1 H, OH an C-4]; 8.47 (s, br.), 8.66 (s, br.) [6 H, OH].

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K,  $\delta$  in ppm):

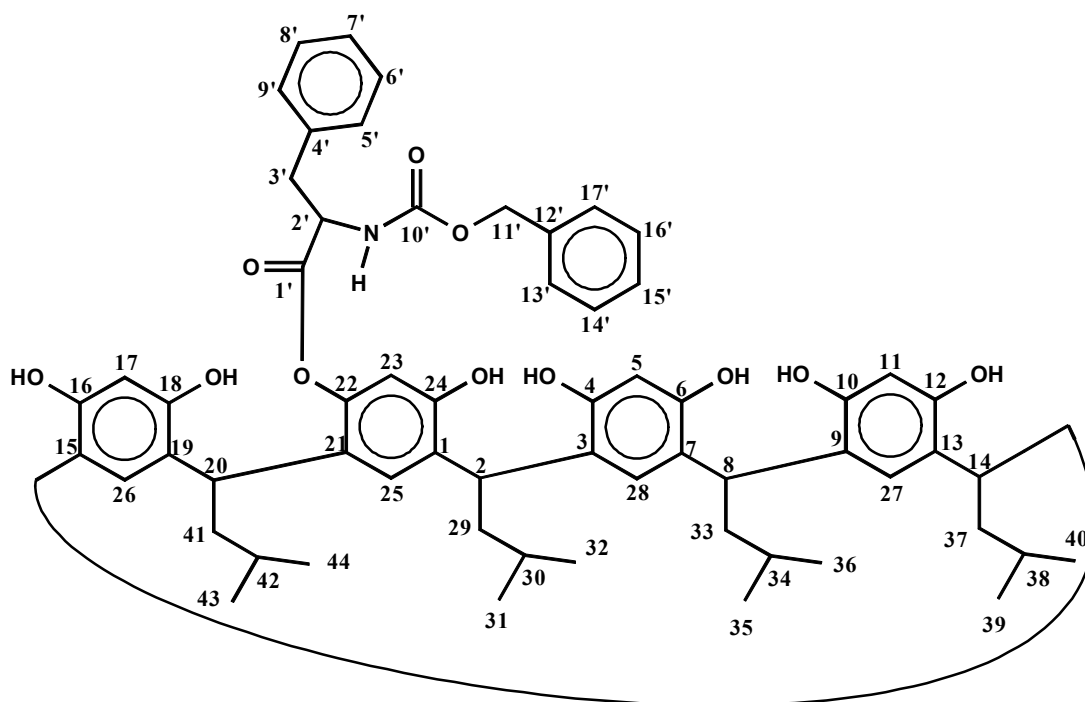
$\delta$  = 23.07, 23.08, 23.10, 23.12, 23.16, 23.32 [C-31, C-32, C-35, C-36, C-39, C-40, C-43, C-44]; 26.67 (2x), 26.70, 26.78 [C-30, C-34, C-38, C-42]; 31.61 [C-2]; 31.71, 31.88, 32.25 [C-8, C-14, C-20]; 37.90 [C-3']; 43.39, 43.46, 43.57 [C-33, C-37, C-41]; 45.33 [C-29]; 56.76 [C-2']; 66.94 [C-11']; 103.10, 103.52, 103.55 [C-5, C-11, C-17]; 110.22 [C-23];

123.91, 123.98, 124.70, 124.97, 124.99, 125.29 [C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19]; 125.61, 125.65, 126.17 [C-26, C-27, C-28]; 126.74 [C-25]; 127.47, 128.59, 129.14, 129.20 [C-6', C-7', C-8', C-14', C-15', C-16']; 128.44 [C-13', C-17']; 130.08 [C-5', C-9']; 130.82, 130.95 [C-1, C-21]; 137.71 [C-12']; 138.34 [C-4']; 147.37 [C-24]; 152.29 [C-22]; 152.45, 152.60, 152.62, 152.90, 153.40 (2x) [C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18]; 157.72 [C-10']; 170.67 [C-1'].

**MALDI-TOF-MS** (DHB, positiv):  $M_{\text{mono.}} = 993.50$  ( $C_{61}H_{71}O_{11}N$ )

$m/z = 1016.59$  ( $M + Na^+$ ,  $ber_{\text{mono.}} = 1016.49$ ).

**Analytische Daten für das *rccc*-22-*O*-[(2'*S*)-2'-{(Benzoyloxy)carbonyl}amino]-3'-phenylpropanoyl]-2,8,14,20-tetra-(isobutyl)-resorc[4]aren 90b:**



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.905$  (d,  $^3J = 6.6$  Hz),  $0.905$  (d,  $^3J = 6.6$  Hz)\*,  $0.922$  (d,  $^3J = 6.3$  Hz),  $0.935$  (d,  $^3J = 6.4$  Hz),  $0.942$  (d,  $^3J = 6.9$  Hz),  $0.952$  (d,  $^3J = 6.7$  Hz),  $0.952$  (d,  $^3J = 6.7$  Hz)\*,  $0.956$  (d,  $^3J = 6.8$  Hz) [24 H, 31-H, 32-H, 35-H, 36-H, 39-H, 40-H, 43-H, 44-H]; 1.34-1.52 [m, 4 H, 30-H, 34-H, 38-H, 42-H]; 1.95-2.24 [m, 8 H, 29-H, 33-H, 37-H, 41-H]; 3.044 [s, br., 3 H, wahrscheinlich  $\text{H}_2\text{O}$ ]; 3.156 [dd,  $^2J = 14.1$  Hz,  $^3J = 10.0$  Hz, 1 H, 3'- $\text{H}_a$ ]; 3.424 [dd,  $^2J = 14.1$  Hz,  $^3J = 4.4$  Hz, 1 H, 3'- $\text{H}_b$ ]; 4.443 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H), 4.498 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H),

4.531 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H) [8-H, 14-H, 2-H]; 4.692 [t,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H, 20-H]; 4.835 [ddd,  $^3J = 10.0$  Hz,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^3J = 4.4$  Hz, 1 H, 2'-H]; 4.998 [d,  $^2J = 12.6$  Hz, 1 H, 11'-H<sub>a</sub>]; 5.050 [d,  $^3J = 12.6$  Hz, 1 H, 11'-H<sub>b</sub>]; 6.248 (s, 1 H), 6.251 (s, 1 H), 6.275 (s, 1 H) [5-H, 11-H, 17-H]; 6.356 [s, 1 H, 23-H]; 6.696 [d, 1 H, NH]; 7.18-7.36 [m, 10 H, 5'-H, 6'-H, 7'-H, 8'-H, 9'-H, 13'-H, 14'-H, 15'-H, 16'-H, 17'-H]; 7.487 (s, 1 H), 7.557 (s, 1 H), 7.583 (s, 1 H) [26-H, 27-H, 28-H]; 7.671 [s, 1 H, 25-H]; 7.964 [s, 1 H, OH an C-18]; 8.3-8.7 [breiter Doppelpeak, 6 H, OH].

\* Verdopplung der Signale ist im NMR nicht eindeutig.

**MALDI-TOF-MS** (DHB, positiv):  $M_{\text{mono.}} = 993.50$  ( $C_{61}H_{71}O_{11}N$ )

$m/z = 1016.53$  ( $M + Na^+$ ,  $ber_{\text{mono.}} = 1016.49$ ).



## 8 Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- [1] Spätere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß auch der Einsatz des reinen (*R*)-Enantiomers zur Katastrophe geführt hätte, da es *in vivo* racemisiert: M. Meyring, B. Chankvetadze, G. Blaschke, *J. Chromatogr. A* **2000**, 876, 157-167.
- [2] T. Sokoließ, U. Menyes, U. Roth, T. Jira, *J. Chromatogr. A* **2000**, 898, 35-52.
- [3] a) P. Molenfeld, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 75-86;  
b) P. Molenfeld, S. Kapsabelis, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2948-2449.
- [4] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, **1989**.
- [5] *Calixarenes, A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluver, Dordrecht, **1991**.
- [6] a) I. Damazet, J.-B. Regnouf-de-Vains, R. Lamartine, *Synth. Commun.* **1997**, 27, 2547;  
b) P. C. Leverd, I. Dumazet-Bonnamour, R. Lamartine, M. Nierlich, *Chem. Commun.* **2000**, 493-494.
- [7] V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 785-818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 713-745.
- [8] M. Vysotsky, C. Schmidt, V. Böhmer, *Adv. Supramol. Chem.* **2000**, 7, 139-233.
- [9] P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, 52, 2663-2704.
- [10] U. Schneider, H.-J. Schneider, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2455-2469.
- [11] C. D. Gutsche, *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1989**, Vol. 1.
- [12] L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanele, J. Weiser, J. A. Byrant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1305-1312.
- [13] T. Gerkenmeier, C. Agena, W. Iwanek, R. Fröhlich, S. Kotila, C. Näther, J. Mattay, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 1063-1073.
- [14] T. Gerkenmeier, W. Iwanek, C. Agena, R. Fröhlich, S. Kotila, C. Näther, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2257-2262.
- [15] T. Gerkenmeier, C. Näther, J. Mattay, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 465-474.
- [16] J. L. Sessler, P. A. Gale, J. W. Genge, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1095-1099.
- [17] a) M. De Sousa Healy, A. J. Rest, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1985**, 973-982; b) F. H. Kohnke, G. L. La Torre, M. F. Parisi, S. Menzer, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4593-4596; c) G. Cafeo, F. H. Kohnke, G. L. La Torre, A. J. P. White, D. J.

- Williams, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1556-1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *112*, 1496-1498,
- [18] C. St. D. Black, M. C. Bowyer, N. Kunar, P. S. R. Mitchell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 819-821.
- [19] S. Ibach, V. Prautzsch, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 729-740.
- [20] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 1094-1100.
- [21] A. Michael, *Am. Chem. J.* **1883**, *5*, 338.
- [22] J. B. Niederl, H. J. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2512-2514.
- [23] a) H. Erdtman, S. Högberg, S. Abrahamsson, B. Nilsson, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *14*, 1679-1682.; b) B. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 732-747.
- [24] F. Weinelt, H.-J. Schneider, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5527-5535.
- [25] J. D. Cram, S. Karbach, H.-E. Kim, B. C. Knobler, F. E. Maverick, L. J. Ericson, C. R. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2229-2237.
- [26] G. Cometti, E. Dalcanale, A. Du Voxel, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 163-165.
- [27] G. Cometti, E. Dalcanale, A. Du Voxel, A.-M. Levelut, *Liquid Crystals* **1992**, *11*, 93-100.
- [28] H. Konishi, K. Ohata, O. Morikawa, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 309-310.
- [29] H. Konishi, T. Nakamura, K. Ohata, K. Kobayashi, O. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7383-7386.
- [30] M. O. Falana, E. Al-Farhan, M. P. Keehn, R. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 65-68.
- [31] a) B. Botta, P. Iacomacci, C. Di Giovanni, G. Delle Monache, E. Gacs-Baitz, M. Botta, A. Tafi, F. Corelli, D. Misiti, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3259-3261; b) B. Botta, C. Di Giovanni, G. Delle Monache, M. C. De Rosa, E. Gacs-Baitz, M. Botta, F. Correlli, A. Tafi, A. Santini, E. Benedetti, C. Pedone, D. Misiti, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1532-1541.
- [32] A. Shivanyuk, C. Schmidt, V. Böhmer, E. F. Paulus, O. Lukin, W. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4319-4326.
- [33] O. V. Lukin, V. V. Pirozhenko, A. N. Shivanyuk, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7725-7728.
- [34] D. J. Cram, S. Karbach, H.-E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2229-2237.

- [35] D. J. Cram, *Science* **1983**, *219*, 1117-1183.
- [36] J. A. Tucker, C. B. Knobler, K. N. Trueblood, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3688-3699.
- [37] a) W. Xu, J. P. Rourke, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 145-147; b) W. Xu, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6456-6457.
- [38] P. D. Beer, E. L. Tite, M. G. B. Draw, A. Ibbotson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2543-2550.
- [39] a) R. J. Moran, J. L. Ericson, E. Dalcanale, J. A. Byrant, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5707-5714; b) P. Soncini, S. Bonsignore, E. Dalcanale, F. Ugozzoli, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4608-4612.
- [40] a) R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826-5828; b) D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, G. W. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2575-2576; c) D. J. Cram, S. Karbach, H. E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2229-2237; d) 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.
- [41] a) J. C. Sherman, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2194-2204; b) R. G. Chapman, N. Chopra, E. D. Cochien, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 369-370.
- [42] a) M. E. Tanner, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1659-1660; b) D. J. Cram, M. E. Tanner, C. B. Knobler, *ibid.* **1991**, *113*, 7717-7727.
- [43] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048-1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024-1027.
- [44] a) R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1406-1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1347-1350; b) R. Warmuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 59-60.
- [45] R. Warmuth, M. A. Marvel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1168-1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *112*, 1117-1119.
- [46] Y. Matsushita, T. Matsui, *Tetrahedron. Lett.* **1993**, *34*, 7433-7436.
- [47] A. D. Leigh, P. Lannane, G. R. Pritchard, G. Jackson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 389-390.
- [48] H. Konishi, H. Yamaguchi, M. Miyashiro, K. Kobayashi, O. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8547-8548.

- [49] P. T. Lewis, C. J. Davis, M. C. Saraiva, W. Dale Treleaven, T. D. McCarley, R. M. Strongin, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6110-6111.
- [50] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, INC., New York, USA, **1994**, S. 1013-1014.
- [51] W. Iwanek, J. Mattay, *Liebigs Ann.* **1995**, 1463-1466.
- [52] R. Arnecke, V. Böhmer, S. Friebe, S. Gebauer, G. J. Krauss, I. Thondorf, W. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6221-6224.
- [53] V. Böhmer, S. Caccamese, G. Principato, C. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5927-5930.
- [54] C. Schmidt, E. F. Paulus, V. Böhmer, W. Vogt, *New J. Chem.* **2001**, 374-378.
- [55] W. Iwanek, C. Wolff, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8969-8972.
- [56] R. Yanagihara, M. Tominaga, Y. Aoyama, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6865-6867.
- [57] O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, *33*, 403-414.
- [58] a) B. C. Gibbs, A. R. Mezo, J. C. Sherman, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7587-7590; b) B. C. Gibbs, A. R. Mezo, A. S. Causton, J. R. Fraser, F. C. S. Tasai, J. C. Sherman, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8719-8732.
- [59] O. Hayashida, K. Nishiyama, Y. Matsuda, Y. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3407-3410.
- [60] A. R. Mezo, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8983-8994.
- [61] W. Iwanek, *Tetrahedron Asym.* **1998**, *9*, 3171-3174.
- [62] J. Pfeiffer, V. Schurig, *J. Chromat. A* **1999**, *840*, 145-150.
- [63] T. Fujimoto, C. Shimizu, O. Hayashida, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6676-6677.
- [64] a) T. Fujimoto, C. Shimizu, O. Hayashida, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 601-602; b) O. Hayashida, M. Kato, K. Akagi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11597-11598; c) T. Fujimoto, O. Hayashida, Y. Aoyama, C. -T. Guo, K. I. -P. J. Hidari, Y. Suzuki, *Chemistry Lett.* **1999**, 1259-1260.
- [65] O. Hayashida, C. Shimizu, T. Fujimoto, Y. Aoyama, *Chemistry Lett.* **1998**, 13-14.
- [66] D. J. Cram, L. M. Tunstad, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 528-535.
- [67] P. Soncini, S. Bonsignore, E. Dalcanale, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4608-4612.
- [68] a) J. K. Judice, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2790-2791; b) J. Yoon, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11796-11806; c) B. Ser Park, C. B. Knobler, C. N. Eid, Jr., R. Warmuth, D. J. Cram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 55-56.

- [69] C. Agena, *Diplomarbeit* **1997**, Universität Kiel.
- [70] W. Iwanek, S. Kotila, R. Fröhlich, J. Mattay, *5<sup>th</sup> International Summer School on Supramolecular Chemistry*, Ustron (Polen), 16.-26.06.1996, Books of Abstracts S. P-30.
- [71] Erste Versuche dazu wurden vorher von W. Iwanek durchgeführt.
- [72] R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 513-516; und Literaturstellen in diesem Artikel.
- [73] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312-1319.
- [74] Als *Supermoleküle* werden alle definierten Aggregate bezeichnet, die durch nichtkovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Ein einfaches Beispiel ist ein Essigsäuredimer.
- [75] H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2000**.
- [76] a) S. Sudo, T. Fujikawa, T. Nagakura, T. Ohkubo, K. Sakaguchi, M. Tanaka, K. Nakashima, T. Takahashi, *Nature* **1997**, *387*, 563-564; b) H. Miyamoto, T. Miyashita, M. Okushima, S. Nakano, T. Morita, A. Matsushiro, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 9657-9660; c) M. E. Marsh, *Protoplasma* **1994**, *177*, 108-122; d) R. Fujisawa, V. Wada, Y. Nodasaka, Y. Kuboki, *Biochim. Biophys. Acta, Protein Struct. M.* **1996**, *1292*, 53-60; e) A. George, L. Bannon, S. Sabsay, J. W. Dillon, L. Malone, A. Veis, N. A. Jenkins, D. J. Gilbert, N. G. Copeland, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 32869-32873.
- [77] E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Synthesis* **1995**, 989-997.
- [78] C. Reichert, U. Budnik, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2023-2030.
- [79] H. Konishi, T. Tamura, H. Ohkubo, K. Kobayashi, O. Morikawa, *Chem. Lett.* **1996**, 685-686.
- [80] Wenn die Kristalle der Pyrogallo[4]arene lange evakuiert werden, verlieren sie sukzessiv ihre im Kristallgitter eingebauten Lösungsmittelmoleküle und zerfallen so langsam zu einem sehr feinen Feststoff mit großer Oberfläche. Für die längere Lagerung ist es am besten, die Kristalle nur kurz zu evakuieren, um die nicht kristallin gebundenen Lösungsmittelreste zu entfernen. Für analytische Fragestellungen und Bestimmung der Ausbeuten sollte natürlich der sehr feine Feststoff der Pyrogallo[4]arene eingesetzt werden, aus dem möglichst viel der Lösungsmittelreste entfernt wurde.

- [81] Auch die normalen Resorc[4]arene werden in einem basischen Medium leicht oxidiert, aber längst nicht so schnell wie die Pyrogallo[4]arene, deren alkalische Lösung innerhalb weniger Minuten an der Luft schwarz wird.
- [82] F. Henrich, *Chem. Ber.* **1915**, *48*, 2006-2009.
- [83] Diese Calixarene bilden meistens Schichtstrukturen im Festkörper. Die Lösungsmittelmoleküle befinden sich häufig zwischen den Schichten.
- [84] G. Zahn, J. Sieler, K. Müller, L. Hennig, G. Mann, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 468-469.
- [85] In deuterierten Methanol sind die phenolischen Hydroxylgruppen durch Austausch- effekte nicht sichtbar. Nur in aprotischen Lösungsmitteln sind diese Protonen meßbar.
- [86] Genau genommen kann damit nur der Strukturnachweis für das *rccc*-Resorc[4]aren geführt werden, wenn durch Temperaturerhöhung aus der  $C_{2v}$ -Symmetrie eine  $C_{4v}$ -Symmetrie wird. Der andere Fall kann lediglich als Hinweis für ein *rctt*-Resorc[4]aren gewertet werden.
- [87] Ein potentielles supramolekulares Aggregat könnte natürlich auch  $C_{4v}$ -symmetrisch sein, wodurch es in diesem Fall so nicht detektierbar wäre.
- [88] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, *389*, 469-472.
- [89] W. Iwanek, R. Fröhlich, M. Urbaniak, C. Näther, J. Mattay, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14031-14040.
- [90] L. R. MacGillivray, P. R. Diamente, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 359-360.
- [91] L. R. MacGillivray, H. A. Spinney, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 517-518.
- [92] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 181-182.
- [93] Persönliche Erfahrungswerte: In seltenen Fällen konnten bei MALDI-Messungen nur Fragmente beobachtet werden, wenn es sich um Calixarene mit sehr fragmentierungslabilen Substituenten gehandelt hat. Ein Beispiel dafür sind die MANNICH-Produkte der Resorc[4]arene. Aber auch von diesen Verbindungen konnten mit Hilfe von ESI-MS-Messungen Molekülpeaks erhalten werden. Bei FAB-Messungen kann es passieren, daß nicht einmal Signale für das Calixarengrundgerüst gefunden werden können, obwohl das Calixarengerüst sehr stabil gegenüber Fragmentierungsreaktionen ist.
- [94] Im negativen Modus analog (deprotonierbar oder Komplex mit Anionen).
- [95] Genaugenommen wird für die Berechnung der monoisotopischen Massen die Isotopenmasse der jeweiligen Atome eingesetzt, die den häufigsten natürlichen Anteil

haben. Deshalb kann es in einigen Fällen passieren, daß die monoisotopische Masse nicht zu dem Peak mit dem kleinsten  $m/z$ -Verhältnis des Isotopenmusters gehört. Ein Beispiel dafür ist das Tetrafluoroboratanion mit 19.9 %  $^{10}\text{B}$  und 80.1%  $^{11}\text{B}$ , was zu einer Masse für den ersten Peak von 86.01 u, zu einer monoisotopischen Masse von 87.00 u und zu einer mittleren Masse von 86.80 u führt.

- [96] D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, H. Adams, C. J. M. Stirling, F. Davis, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 987-992.
- [97] Numerierung entspricht nicht der Standardcalixaren-Nomenklatur.
- [98] Y. Aoyama, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 634-635; für die VPO-Messungen wurden keine Temperaturen angegeben.
- [99] T. Gerkenmeier, Dissertation **2000**, Universität Kiel.
- [100] a) A. Bazzanella, K. Bächmann, R. Milbradt, V. Böhmer, W. Vogt, *Electrophoresis* **1999**, 20, 92-99; b) K. Bächmann, A. Bazzanella, I. Haag, K. -Y. Han, R. Arnecke, V. Böhmer, W. Vogt, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 1722-1726.
- [101] M. C. Letzel, C. Agena, J. Mattay, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2001**, 7, 35-38.
- [102] Es sei denn, daß das Pyrogallo[4]aren in dem Aggregat  $C_{4v}$ -symmetrisch wäre.
- [103] P. D. Beer, A. C. Smythe, E. L. Tite, A. Ibbotson, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, C11-C14.
- [104] Das permethylierte *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren **48** entsteht auch in Spuren bei der Umsetzung von Resorcindimethylether mit Acetaldehyd unter sauren Reaktionsbedingungen und wurde in diesem Zusammenhang charakterisiert; F. Weinelt, H. -J. Schneider, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5527-5535.
- [105] Y. Kikuchi, Y. Tanaka, S. Sutarto, K. Kobayashi, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10302-10306.
- [106] A. Shivanyuk, K. Rissanen, E. Kolehmainen, *Chem. Commun.* **2000**, 1107-1108.
- [107] M. C. Letzel, C. Agena, J. Mattay, *J. Mass. Spectrom.* **2001**, im Druck.
- [108] R. G. Cooks, P. S. H. Wong, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 379-386.
- [109] Die SPI-Radien wurden von Johnson eingeführt;  $\text{Li}^+ = 92 \text{ pm}$ ,  $\text{Na}^+ = 118 \text{ pm}$ ,  $\text{K}^+ = 145 \text{ pm}$ ,  $\text{Rb}^+ = 156 \text{ pm}$ ,  $\text{Cs}^+ = 168 \text{ pm}$ . W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry, A Unified Approach*, Addison-Wesley Publishing Company, London, **1984**, Seite 90-92.
- [110] Übersichtsartikel zum Thema Kationen- $\pi$ -Wechselwirkungen: J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1303-1324.
- [111] MMFF94 beinhaltet nichtkovalente VAN DER WAALS und elektrostatische Parameter für aromatische Kohlenstoffatome und die Kationen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ : a) T. A.

- Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490-519; b) T. A. Halgren, *ibid* **1996**, *17*, 520-552.
- [112] Y. Koide, T. Oka, A. Imamura, H. Shosenji, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2137-2142.
- [113] J. L. Irwin, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 602-605.
- [114] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446-2492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *113*, 2382-2426.
- [115] B. Decker, Diplomarbeit **2001**, Universität Bielefeld.
- [116] A. Bazzanella, H. Mörbel, K. Bächmann, R. Milbradt, V. Böhmer, W. Vogt, *J. Chromatogr. A* **1997**, *792*, 143-149.
- [117] M. Schiendorfer, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2000**.
- [118] M. Fujimaki, Y. Matsuzawa, Y. Hayashi, K. Ichimura, *Chem. Lett.* **1998**, 165-166.
- [119] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie: Ein weiterführendes Lehrbuch* (Hrsg.: H. J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), VCH, Weinheim, **1995**, S. 946.
- [120] L. Pirondini, D. Bonifazi, E. Menozzi, E. Wegelius, K. Rissanen, C. Massera, E. Dalcanale, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2311-2320.
- [121] O. Hayashida, C. Shimizu, T. Fujimoto, Y. Aoyama, *Chem. Lett.* **1998**, 13-14.
- [122] H. Adams, F. Davis, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2527-2529.
- [123] E. U. Thoden van Velzen, J. F. L. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3597-3597.
- [124] B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3523-3524.
- [125] A. Friggeri, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3595-3602.
- [126] B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, A. Farrán, W. Verboom, F. C. J. M. Veggel, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 269-274.
- [127] A. González, R. Lavilla, J. F. Piniella, A. A. Larena, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3015-3024.
- [128] Das *rccc*-2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren **32**, dessen Synthese in Kapitel 7.2.1 beschrieben ist, wurde analog dieser Standardvorschrift dargestellt.
- [129] A. B. Smith, III, S. S.-Y. Chen, F. C. Nelsen, J. M. Reichert, B. A. Salvatore, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10935-10946.



- [130] H. Hayashi, K. Nakanishi, C. Brandon, J. Marmur, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8749-8757.
- [131] B. Küchler, G. Voß, H. Gerlach, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 545-552.
- [132] Die absoluten Strukturen sind nicht geklärt, die Verbindungen könnten auch wechselseitig vertauscht sein.
- [133] C. Agena, C. Wolff, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2977-2981.
- [134] M. J. McIldowie, M. Mocerino, B. W. Skelton, A. H. White, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3869-3871.
- [135] Sowohl auf RP-18- als auch auf Si-60-HPLC-Säulen liegen die Retentionszeiten sehr dicht zusammen.
- [136] M. Klaes, Diplomarbeit **2001**, Universität Bielefeld.
- [137] a) M. Flauaus, M. Herzing, A. Köllhofer, M. Laly, H. Plenio, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1061-1068; b) T. Haino, D. R. Rudkevich, A. Shivanyuk, K. Rissanen, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3797-3805; c) I. Higler, L. Grave, E. Breuning, W. Verboom, F. de Jong, T. M. Fyles, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1727-1734; d) S. Saito, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1241-1244; e) H. Konishi, H. Nakamaru, T. Ueyama, K. Kobayashi, O. Morikawa, *Chem. Lett.* **1997**, 185-186; f) B. C. Gibbs, R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1505-1509.
- [138] D. Papoutsakis, J. P. Kirby, J. E. Jackson, D. G. Nocera, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1474-1480.
- [139] O. Pietraszkiewicz, M. Pietraszkiewicz, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, *35*, 261-270.
- [140] Kieselgel 60, 0.063-0.2 mm/40-230 mesh von MACHEREY-NAGEL.

## Lebenslauf

**Name:** Ceno Agena  
**Geburtsdatum:** 27.03.1970  
**Geburtsort:** Zeven  
**Eltern:** Peter Agena  
Gerda Agena, geb. Kregel  
**Familienstand:** ledig  
**Staatsangehörigkeit:** Deutsch

**Schulbildung:**  
1976-1980 Grundschule Elsdorf  
1980-1982 Orientierungsstufe Zeven  
1982-1989 St. Viti-Gymnasium Zeven  
1989 Abitur

**Wehrdienst:**  
1989-1990 Luftwaffe, Goslar und Westertimke

**Hochschulausbildung:**  
10/1990 Beginn des Chemiestudiums an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
04.1993 Diplom-Chemiker-Vorprüfung  
02.1996-04.1997 Anfertigung der Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Mattay  
04.1997-10.98 Anfertigung der Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. Mattay am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und  
11.1998-dto an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

**Tätigkeiten:**  
05.1997-10.1998 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
11.1998-dto Wissenschaftlicher Angestellter an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

Meine akademischen Lehrer waren:

Brodowski, Dreizler, Friedrichsen, Guarnieri, Homburg, Jacquet, Kuck, Lagally, Lüning, Mäder, Mattay, Müller-Buschbaum, Popkirov, Preetz, Schaller, Schiemenz, Schindler, Stahl, Sutter, Tochtermann.