

Lower rim-funktionalisierte, chirale Resorc[4]arene:
Synthesen und Untersuchungen zur
Selbstorganisation von Monoschichten (SAM) auf Gold

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Michael Schiendorfer

Bielefeld 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Mattay

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Kuck

Eingereicht am 2. März 2004

Mündliche Prüfung am 31. März 2004

Für meine Familie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2000 bis Dezember 2003 in der Arbeitsgruppe Organische Chemie I an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Mattay angefertigt.

Herrn Prof. Dr. J. Mattay danke ich für die interessante Themenstellung, der Möglichkeit zur weitgehend eigenständigen Arbeit und die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und Anja, die mich in der gesamten Zeit meines Studiums unterstützt haben.

Ferner gilt mein Dank den folgenden Personen, die mich während meiner Promotion tatkräftig unterstützt haben:

- den Herren Thomas Geisler und Olaf Barton für die lustige Atmosphäre in unserem Labor,
- den Herren Olaf Barton und Christian Schäfer für Ihre Unterstützung beim Redigieren dieser Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. D. Kuck für die Unterstützung unserer Experimentalshow und die Möglichkeit, Erfahrungen in der Öffentlichkeitsarbeit zu sammeln,
- allen Mitgliedern des Arbeitskreises OC I für die gute Atmosphäre und stetige Hilfsbereitschaft,
- den Frauen Beata Oginski, Stephanie Herkenhoff und Sandra Henze für die hilfreiche Mitarbeit im Rahmen von sechswöchigen Blockpraktika,
- den Physikern Prof. Dr. D. Anselmetti, Dr. R. Ros, Hermann Kleine, Jan Paskarbeit und Stefan Molter für die Untersuchungen der beschichteten Goldchips,
- den Angestellten der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld für die Anfertigung der Analysen und Spektren.

Michael Schiendorfer, Februar 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Welt der Calixarene	4
3	Die Chemie der Resorcarene	9
	3.1 Synthese der Resorcarene	9
	3.2 Nomenklatur der Resorcarene	13
	3.3 Die Struktur der Resorcarene	14
	3.3.1 Die Struktur im Kristall	14
	3.3.2 Die Struktur in Lösung	16
	3.4 Reaktionen der Resorcarene	17
	3.4.1 Reaktionen an der <i>upper rim</i>	18
	3.4.2 Reaktionen an der <i>lower rim</i>	21
	3.5 Chirale Resorcarene	23
	3.6 Selbstorganisierte Monoschichten	26
4	Aufgabenstellung	30
5	Durchführung und Ergebnisse	32
	5.1 Synthese <i>lower rim</i>-funktionalisierter Resorc[4]arene	32
	5.1.1 Synthese von S-Citronellal	33
	5.1.2 Das Tetrahydroxyresorc[4]aren 8S	35
	5.1.3 Synthesestrategie	37
	5.1.4 Die Methansulfonylgruppe	38
	5.1.5 Die Chlorgruppe	40
	5.1.6 Die Iodgruppe	45
	5.1.7 Die Ethylsulfidgruppe	47
	5.1.8 Die Thioacetylgruppe	50
	5.1.9 Die <i>p</i> -Methoxybenzylthiogruppe	51
	5.1.10 Die Thiolgruppe	53
	5.1.11 Funktionalisierungen an dem Carvon-System	55
	5.1.12 Gelbildende Resorcarene	59

5.2 Selbstorganisierte Monoschichten auf Gold	64
5.3 Synthese dissymmetrischer Resorc[4]arene	75
5.3.1 Die Signalaufspaltung im ¹³ C-NMR	75
5.3.2 Entfernung funktioneller Gruppen	78
5.3.3 Versuche zur selektiven Funktionalisierung der <i>upper rim</i>	82
6 Zusammenfassung	85
7 Experimenteller Teil	90
7.1 Allgemeines	90
7.1.1 Geräte und Materialien	90
7.1.2 Lösungsmittel und Chemikalien	91
7.1.3 Arbeitsmethoden	92
7.2 Synthese <i>lower rim</i>-funktionalisierter Resorc[4]arene	94
7.2.1 S-Citronellal (1S)	94
7.2.2 (6S)-8,8-Dimethoxy-2,6-dimethyl-2-octen	96
7.2.3 (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methyl-1-hexanol (3S)	97
7.2.4 (3S)-6-Chlor-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (11S)	98
7.2.5 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-chlor-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (13S)	100
7.2.6 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-iod-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (14S) ...	101
7.2.7 (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl-methansulfonat (9S)	104
7.2.8 (3S)-6-Iod-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (15S)	105
7.2.9 (4S)-(6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl)-ethanthioat (18S)	106
7.2.10 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-methansulfonyl-2'-methylpentyl]- resorc[4]aren (10S)	108
7.2.11 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-thioacetyl-2'-methylpentyl]resorc[4]- aren (19S)	109
7.2.12 (3S)-6-Ethoxy-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (29S)	110
7.2.13 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-ethoxy-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (30S)	112
7.2.14 (3S)-6-Ethylthio-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (16S)	113
7.2.15 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-ethylthio-2'-methylpentyl]resorc[4]- aren (17S)	114

7.2.16	(3S)-6-(<i>p</i> -Methoxybenzyl)thio-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (20S)	116
7.2.17	2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-(<i>p</i> -methoxybenzyl)thio-2'-methyl- pentyl]resorc[4]aren (21S)	117
7.2.18	Das Carvonsystem	119
7.2.18.1	(5 <i>R</i>)-5-Isopropyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-on (23R)	119
7.2.18.2	(4 <i>R</i>)-4-Isopropyltetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-2-on (24R)	120
7.2.18.3	Methyl-(3S)-3-(2-chlorethyl)-4-methyl-pentanoat (25S) ...	121
7.2.18.4	(3S)-3-(2-Chlorethyl)-4-methylpentanal (26S)	122
7.2.18.5	2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-2'-(2-chlorethyl)-3'-methyl- butyl]resorc[4]aren (27S)	124
7.2.18.6	Methyl-(3 <i>R</i>)-3-(2-methoxyethyl)-4-methylpentanoat (28R)	125
7.3	Bildung von Monoschichten auf Gold	126
7.3.1	Allgemeine Vorschrift zur Goldbeschichtung durch Inkubation	126
7.3.2	Synthese von 4,6,10,12,16,18,22,24-Octa[methoxycarbonyl- <i>N</i> -(6'- amino-pyridin-2-yl)]-2,8,14,20-tetrakis[10'-(decylthio)decyl]resorc- [4]aren (32)	127
7.4	Synthese dissymmetrisch chiraler Resorc[4]arene	129
7.4.1	Das Citronellal-System	129
7.4.1.1	(3S)-1,1-Dimethoxy-3-methylhexan (33S)	129
7.4.1.2	2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (34S)	130
7.4.2	Das Carvon-System	131
7.4.2.1	(3S)-3-(2-Bromethyl)-1,1-dimethoxy-4-methylpentan (36S) ...	131
7.4.2.2	(3 <i>R</i>)-3-Ethyl-1,1-dimethoxy-4-methylpentan (37R)	133
7.4.2.3	(3S)-3-Ethyl-4-methyl-1-pentanol (40S)	134
7.4.2.4	(3S)-3-Ethyl-4-methylpentanal (41S)	135
7.4.2.5	2,8,14,20-Tetrakis[(2' <i>R</i>)-2'-ethyl-3'-methylbutyl]resorc[4]- aren (38R)	136
7.4.2.6	2,8,14,20-Tetrakis[(2' <i>S</i>)-2'-ethyl-3'-methylbutyl]resorc[4]- aren (38S)	138
7.4.3	Benzylierung der <i>upper rim</i> von 38S	139
7.4.4	Benzylierung der <i>upper rim</i> von 38R	141

8 Röntgenstrukturdaten	144
8.1 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-hydroxy-2'-methylpentyl]resorc[4]- aren (8S)	144
8.2 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-chlor-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (13S)	154
9 Literatur	166

1 Einleitung

Eine wesentliche Säule der modernen Chemie ist die supramolekulare Chemie, eines der populärsten und am schnellsten wachsenden Gebiete der experimentellen Chemie. Die supramolekulare Chemie ist, nach *Jean-Marie Lehn*^[1], die "Chemie jenseits des Moleküls" mit dem Ziel, Kontrolle über intermolekulare, nicht-kovalente Bindungen zu erhalten. Sie beschäftigt sich mit der Organisation und den Eigenschaften von Molekülverbänden, die durch schwache Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen zusammengehalten werden. Solche Wechselwirkungen können auf Wasserstoffbrücken, Metall-Ligand-Bindungen, π - π -Wechselwirkungen oder hydrophoben Effekten beruhen und zu Wirt-Gast-Komplexen, selbstorganisierten Objekten oder ausgedehnten Filmen führen.

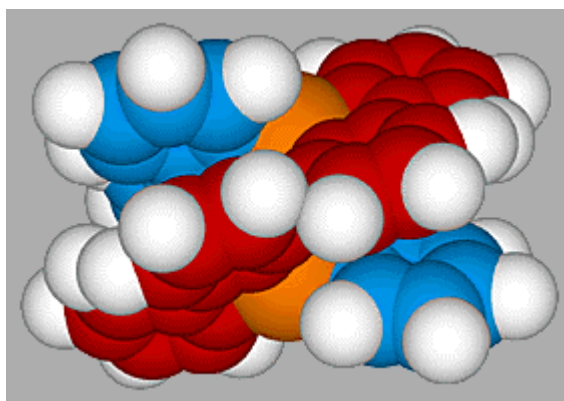


Abb. 1: Ein einfaches Beispiel für die Möglichkeiten der supramolekularen Chemie: Eine doppelhelikale Verbindung, die von zwei "molekularen Fäden" (6-substituierte 2,2':6',2"-Terpyridine, blau und rot) und zwei Metall-Ionen (Cu(I) oder Au(I), orange) gebildet wird.^[2]

Eine Herausforderung für moderne Chemiker ist es, den Bau von solchen oft ästhetischen Systemen zu verstehen und zu kontrollieren, die viel größer sind als die in der traditionellen molekularen Chemie untersuchten Verbindungen. Dass noch erheblicher Forschungsbedarf besteht, zeigt auch ein erstaunliches Ergebnis zur Selbstorganisation metallosupramolekularer Architekturen, über das von der Gruppe um *Otera* berichtet wurde:^[3] Das Verreiben eines Gemisches von organischen Liganden mit geeigneten Metallkomplexvorläufern im Mörser führt in einer im Vergleich zu Lösungsstudien deutlich beschleunigten Selbstorganisation zu supramolekularen Komplexen. Welche Prinzipien einem solchen Selbstorganisationsprozess zu Grunde liegen und wie es möglich ist, dass unter diesen Bedingungen "Fehler", die während der Komplexbildung stattfinden, korrigiert werden, ist ein interessanter mechanistischer Aspekt.

Mit dem Boom der supramolekularen Chemie einhergehend formieren sich auch die (noch) visionären Erwartungen, wie z.B. die Herstellung von Rezeptoren, die in Bindungsstärke und Selektivität mit biologischen Vorbildern konkurrieren können; molekularen Transistoren zur Signalverarbeitung; Nanomaschinen mit kontrollierbaren Funktionen; und Transportsystemen^[4], die Medikamente ganz gezielt und nebenwirkungsfrei an die erkrankten Stellen im Körper bringen.

Das die supramolekulare Chemie als Bestandteil des alltäglichen Lebens nicht nur durch Visionen geprägt ist, zeigt die "Zahnpasta mit Reparatureffekt".^[5] Der Chemiekonzern BASF forscht an einem neuen Weg, um angegriffenen Zahnschmelz wieder aufzubauen. Der Zahnpasta sollen dem Zahnmaterial identische Nanopartikel zugesetzt werden, die sich nach dem Putzen der Zähne durch Selbstorganisation ausrichten und einen Film auf den Zähnen bilden. Fehlstellen durch Verlust an Zahnschmelz durch das Reinigen werden so repariert. Ebenfalls um Nanopartikel geht es bei einem kurz vor der Marktreife stehenden Verfahren eines Verbundes mehrerer Firmen und Forschungseinrichtungen, Oberflächen mit einer Schutzschicht zu versehen, um sie schmutzabweisend, korrosionsbeständig oder widerstandsfähig gegen Kratzer zu machen.^[6]

Das Besondere an der supramolekularen Chemie ist, dass sie die traditionellen Grenzen zwischen wissenschaftlichen Disziplinen überwindet. Sie dient als Treffpunkt zwischen organischen, anorganischen oder physikalischen Chemikern mit Biologen, Physikern und Materialwissenschaftlern.

Die molekulare Erkennung ist eine Schlüsselkomponente der supramolekularen Chemie und von großer Bedeutung in der Chemie des Lebens. Fast alle biochemischen Prozesse werden durch hochspezifische molekulare Wechselwirkungen ausgelöst. Die Übertragung von Erbinformationen ist ein prominentes Beispiel dafür. Auch der Wirkung von Arzneimitteln geht immer ein molekularer Erkennungsprozess voraus. Die molekulare Erkennung erfordert das Vorhandensein von bestimmten Schlüsselstrukturen zur Ausbildung nicht-kovalenter Wechselwirkungen.

In der organischen Chemie haben sich die Calixarene als Modellsubstanzen zur Untersuchung nicht-kovalenter Wechselwirkungen und auch als geeignete supramolekulare Bausteine etabliert. Das zunehmende Interesse an den Calixarenen spiegelt sich auch in der stetig steigenden Anzahl an Publikationen in den letzten Jahren wider.^[7] Ihre kelchartige Struktur, die auch für die Namensgebung ausschlaggebend war, bietet die Möglichkeit, Wirt-Gast-Wechselwirkungen einzugehen.^[8] Aufgrund der leichten Zugänglichkeit und der Möglichkeit, die Stammverbindungen vielfältig zu modifizieren, sind die Calixarene ideale Ausgangsverbindungen für die Synthese der unter-

schiedlichsten Wirtverbindungen und Bausteine für die Konstruktion größerer molekularer Systeme mit definierter Struktur und Funktion. Hieraus ergeben sich für die Calixarene zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie. Zahlreiche potentielle und bereits verwirklichte Anwendungsbereiche wurden vielfach in der Literatur diskutiert. Substituierte Calixarene können die Funktion als Phasentransferkatalysatoren übernehmen^[9], sie komplexieren Anionen^[10] und Kationen^[11], sie verbessern das Aushärten von Sekundenklebern^[12], stabilisieren Polymere^[13] und reaktive chemische Spezies^[14], werden in ultradünnen *Langmuir-Blodgett*-Membranen^[15] und als Transportmoleküle eingesetzt^[16] und finden an Polymere gebunden ihren Einsatz als Katalysator oder stationäre chromatographische Phase.^[17] Außerdem wurden sie als Tuberkulosemittel^[18] und als Extraktionshilfe für Uran und andere Actinide sowie Cäsium^[19] bei der Aufarbeitung radioaktiver Abfälle^[20] diskutiert. Aussichtsreich sind auch die Möglichkeiten beim Einsatz als selektiver Rezeptor in der Sensortechnik^[21] und die Forschungen auf dem Gebiet der ionenselektiven Elektroden und ionenselektiven Feldeffekttransistoren.^[22]

2 Die Welt der Calixarene

Die Chemie der Calixarene reicht bis in das Jahr 1872 zurück. Zu dieser Zeit berichtete *Baeyer*, dass man durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure zu einem Gemisch aus Benzaldehyd und Resorcin ein kristallines Produkt erhält, welches wegen der damals unzureichenden analytischen Methoden nicht identifiziert werden konnte.^[23] So wurde auf der Basis zahlreicher Untersuchungen von Michael^[24], Liebermann und Lindenbaum^[25] und Niederl und Vogel^[26] ein tetrameres 1:1 Kondensationsprodukt postuliert. Erst 1968 gelang es der Gruppe um Erdtman, durch eine Röntgenstrukturanalyse die Struktur endgültig aufzuklären.^[27] Diese tetrameren Kondensationsprodukte aus Resorcin und einem Aldehyd werden als Resorc[4]arene bezeichnet.

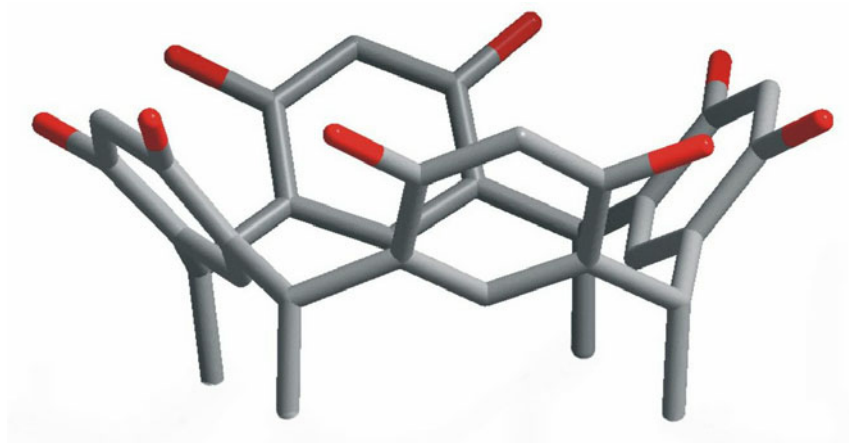


Abb. 2: Stabmodell des Resorc[4]arens aus Resorcin und Acetaldehyd ohne Wasserstoffatome (Tetramethylresorc[4]aren).

Durch Kondensation von Formaldehyd mit *p*-Alkylphenolen unter alkalischen Bedingungen erhält man ebenfalls cyclische Oligomere, wobei in diesem Fall durch Wahl der Reaktionsbedingungen Tetra-^[28] Hexa-^[29] und Octamere^[30] leicht und in guten Ausbeuten erhältlich sind.^[31] So ist das Calix[4]aren das thermodynamisch stabilste Produkt, während die Bildung des Calix[8]arens kinetisch kontrolliert ist. Für die Bildung des Calix[6]arens wird dagegen ein Templateffekt angenommen. Auffallend ist, dass bevorzugt Makrocyclen mit gerader Zahl von Phenolbausteinen gebildet werden.^[32] Das Calix[5]aren und das Calix[7]aren lassen sich in geringen Ausbeuten darstellen und auch höhere Oligomere sind bekannt, konnten aber zum Teil nur analytisch nachgewiesen werden.^[33]

Beide Substanzklassen, die Resorcarene und die Phenolcalixarene, gehören zu den 1_n -Metacyclophanen, die das Grundgerüst der Calixarene bilden.

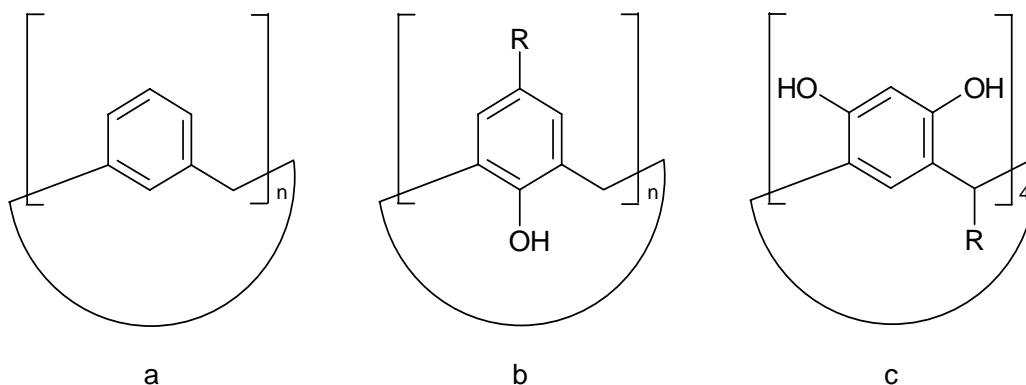


Abb. 3: Grundgerüst der Calixarene (1_n -Metacyclophane) (a); Calix[n]aren des Phenols oder Calix[n]aren (b); Calix[4]aren des Resorcins oder Resorc[4]aren (c).

Die Gestalt der Tetramere gleicht einer schüssel- oder kelchartigen Konformation, die auch für die Namensgebung der Calixarene ausschlaggebend war und von *Gutsche*^[34] 1978 eingeführt wurde. Der Begriff *Calix* (griechisch/lateinisch) ist gleichzusetzen mit *Kelch*.^[31]

Als Grundbaustein für die Synthese von Calixarenen können auch aktivierte Resorcinderivate verwendet werden. So führt die Kondensation von Pyrogallol mit einem Aldehyd unter sauren Bedingungen zu einem Pyrogalloaren (Abb. 4, a). Der Name Pyrogalloaren gilt jedoch nicht auf internationaler Ebene, da der Name Pyrogallol in der englischen Sprache nicht existiert. Die englische Sprache verwendet stattdessen die Bezeichnung 2-Hydroxyresorcin. Aus diesem Grund spricht man von einem Tetrahydroxyresorcaren. Dadurch wird auch deutlich, dass die Pyrogalloarene keine eigene Substanzklasse der Calixarene sind, sondern bei den Resorcarenen einzugliedern sind.

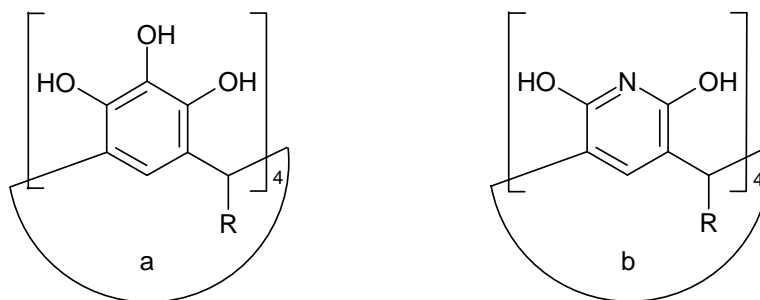


Abb. 4: Pyrogallo[4]aren oder Tetrahydroxyresorc[4]aren (a); Octahydroxypyridin[4]aren (b).

Eine eigene Calixarenklasse dagegen wurde von der Gruppe um *Mattay* auf direktem Wege dargestellt.^[35] Die Kondensation von 2,6-Dihydroxypyridin mit verschiedenen Aldehyden führt unter sauren Bedingungen zu den Pyridinarenen (Abb. 4, b). Allerdings sind hierbei im Vergleich zu den Resorcarenen wesentlich höhere Reaktionstemperaturen nötig, um das thermodynamisch stabilste Produkt zu erhalten. Das 2,6-Dihydroxypyridin kann, wie auch Resorcin, in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen, was zu intertautomeren Wasserstoffbrückenbindungen führt. So ist das 6-Hydroxy-2(1*H*)-pyridinon-Tautomer komplementär zu sich selbst. Das Vorliegen dieser tautomeren Form in dem Pyridinaren führt zur Ausbildung von dimeren Calixarenkapseln.

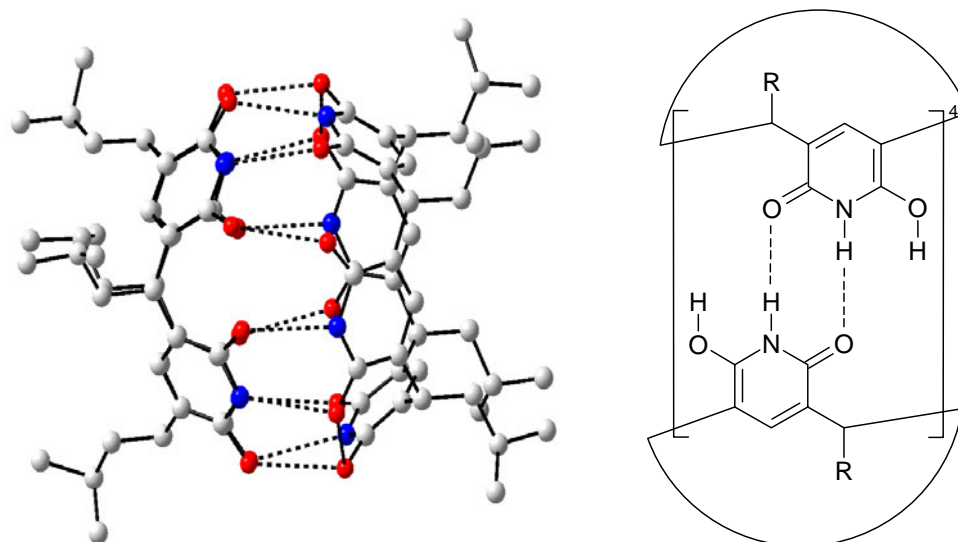


Abb. 5: Dimere Kapsel eines Pyridin[4]arens (Röntgenstruktur).

Die Vielfalt der Calixarene wird durch den Austausch der Methylenbrücken gegen eine Vielzahl an Heteroatomen erweitert, was zu den heteroverbrückten Calixarenen führt.^[36] Mit Ausnahme der Tetrathioverbindungen^[37] lassen sich diese jedoch nicht über die Einstufensynthese herstellen, sondern müssen in einer schrittweisen Synthesesequenz dargestellt werden. Die Einführung eines Heteroatoms als Brücke zwischen den aromatischen Einheiten bietet eine zusätzliche Möglichkeit, Ringgröße, Konformation und Bindungseigenschaften zu modifizieren.

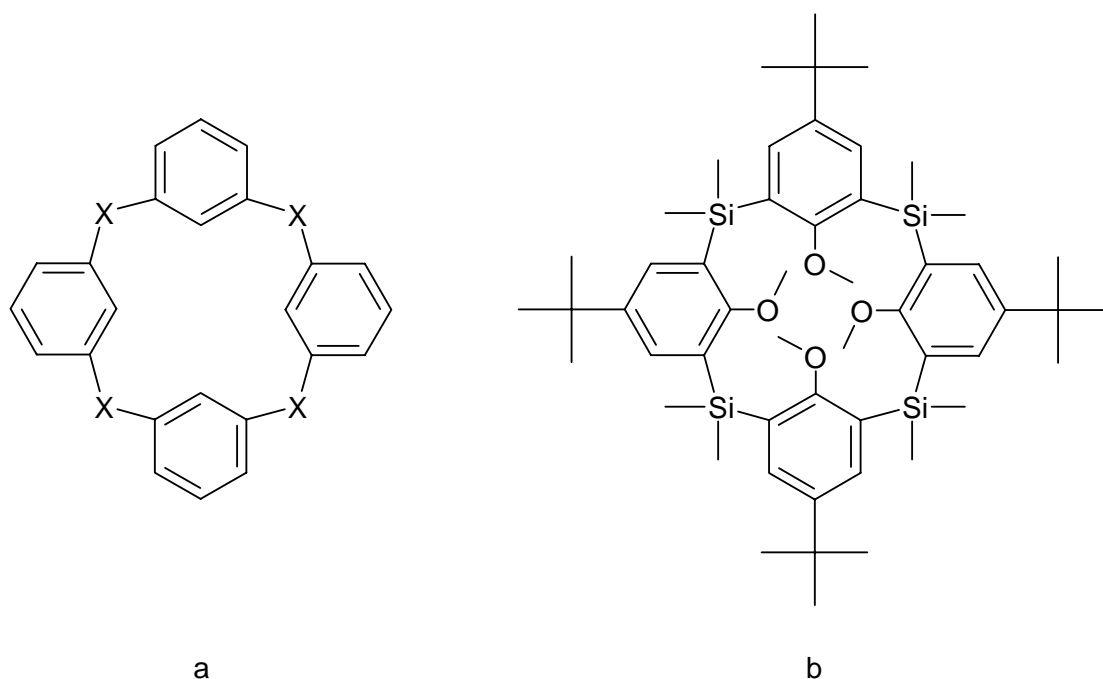


Abb. 6: Austausch der Methylenebrücke von Calix[4]arenen durch ein Heteroatom.
Grundgerüst (a); Silizium-verbrücktes Calix[4]aren^[36] (b).

Auch die Phenylbausteine können gegen andere aktivierte heteroaromatische Verbindungen ausgetauscht werden. So setzt sich Pyrrol mit Ketonen im sauren Medium zu den Calix[4]pyrrolen in guten Ausbeuten um.^[38] Als weitere Beispiele seien die Calix[4]furane^[39], Calix[4]thiophene^[40], Calix[3]indole^[41], Calix[8]imidazole^[42] und Calixbenzofurane^[43] genannt, die auf alternativen Wegen synthetisiert werden.

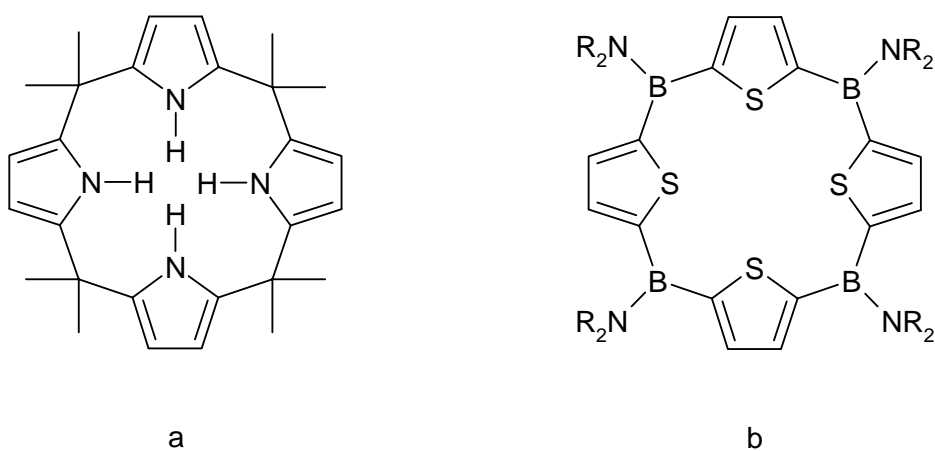


Abb. 7: Ein Calix[4]pyrrol (a); Ein Bor-verbrücktes Tetrathiaporphyrinogen (b).^[36]

Geht man noch einen Schritt weiter, so lassen sich auch Calixarene mit verschiedenen aromatischen Einheiten oder para-verbrückten aromatischen Einheiten synthetisieren.

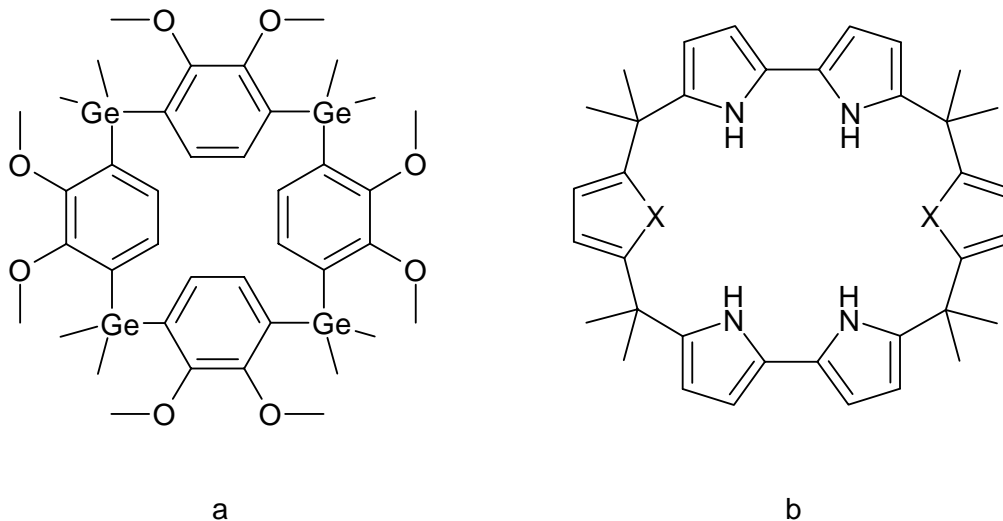


Abb. 8: Ein Calixaren mit über Germanium para-verbrückten aromatischen Untereinheiten (**a**);^[36]
Ein Calix[2]bipyrrol[2]furan (X=O) bzw. Calix[2]bipyrrol[2]thiophen (X=S) (**b**).^[44]

Die zuletzt beschriebenen "Calixarene" weichen bereits sehr stark von dem eigentlichen Grundgerüst der Calixarene ab, so dass man sich streiten kann, wo die Grenzen der Calixarene zu setzen sind. Jedoch lässt sich vorhersehen, dass weitere Entwicklungen dieser Art stattfinden werden.

3 Die Chemie der Resorcarene

3.1 Synthese der Resorcarene

Bei dem Standardverfahren erhält man die Resorcarene durch Kondensation von Resorcin mit einem Aldehyd unter sauren Bedingungen. Die Cyclisierungsreaktion wird im Allgemeinen mit Ethanol als Lösungsmittel und Salzsäure als saurem Medium durchgeführt, wobei für jeden Aldehyd optimale Reaktionsbedingungen existieren.^[45] Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass das unter thermodynamischer Kontrolle gebildete Resorc[4]aren aus der Lösung als Feststoff ausfällt und so aus dem Gleichgewicht verschiedener Strukturisomere entfernt wird.

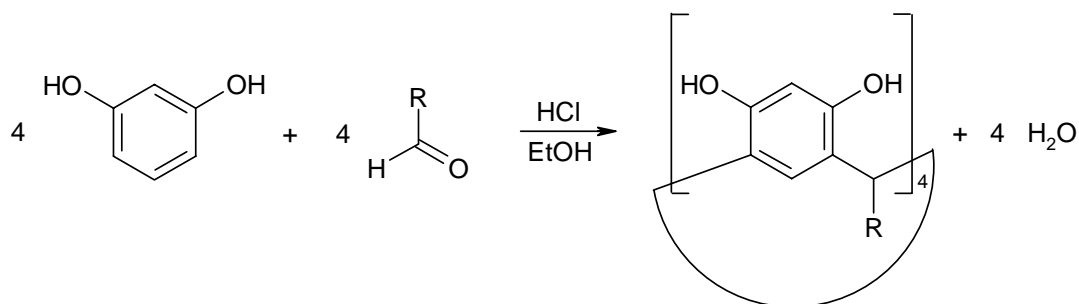


Abb. 9: Synthese von Resorc[4]arenen nach dem Einstufenverfahren ($R \neq H$).

Im Prinzip kann jeder beliebige Aldehyd zur Synthese von Resorcarenen verwendet werden. Lediglich sterisch anspruchsvolle Aldehyde wie der 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd bilden wenige Ausnahmen.^[46] Auf Grund der Reaktivität von Resorcin und bedingt durch die unsubstituierte 2-Position zwischen den Hydroxy-Gruppen, führt die Cyclisierung mit dem reaktiven Formaldehyd nicht zu definierten Kondensationsprodukten, sondern zu einer Polymerisation.^[47] Ist dagegen das Resorcin an der 2-Position substituiert, wie bei dem Pyrogallol oder dem 2-Methylresorcin, kann die Cyclisierung auch mit Formaldehyd durchgeführt werden.

Weinelt und *Schneider* haben den Mechanismus der Cyclisierung von Resorcin und Acetaldehyd in Methanol/HCl(g) ausführlich NMR-spektroskopisch untersucht und die Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte bestimmt.^[46] Bei der Reaktion wird zuerst das Dimethylacetal des Acetaldehyds gebildet, das anschließend mit dem Resorcin schrittweise lineare Oligomere bildet. Dabei entsteht nicht direkt das Tetramer, sondern es

konnten auch höhere lineare Oligomere nachgewiesen werden. Alle beobachteten Oligomere tragen Resorcin und keine Methoxyethylreste an ihren terminalen Positionen. Letztendlich bildet sich aus den linearen Tetrameren in einem schnellen Schritt das Resorc[4]aren als das thermodynamisch stabilste Produkt, wobei wahrscheinlich die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen benachbarter Resorcineinheiten eine entscheidene Rolle spielt.

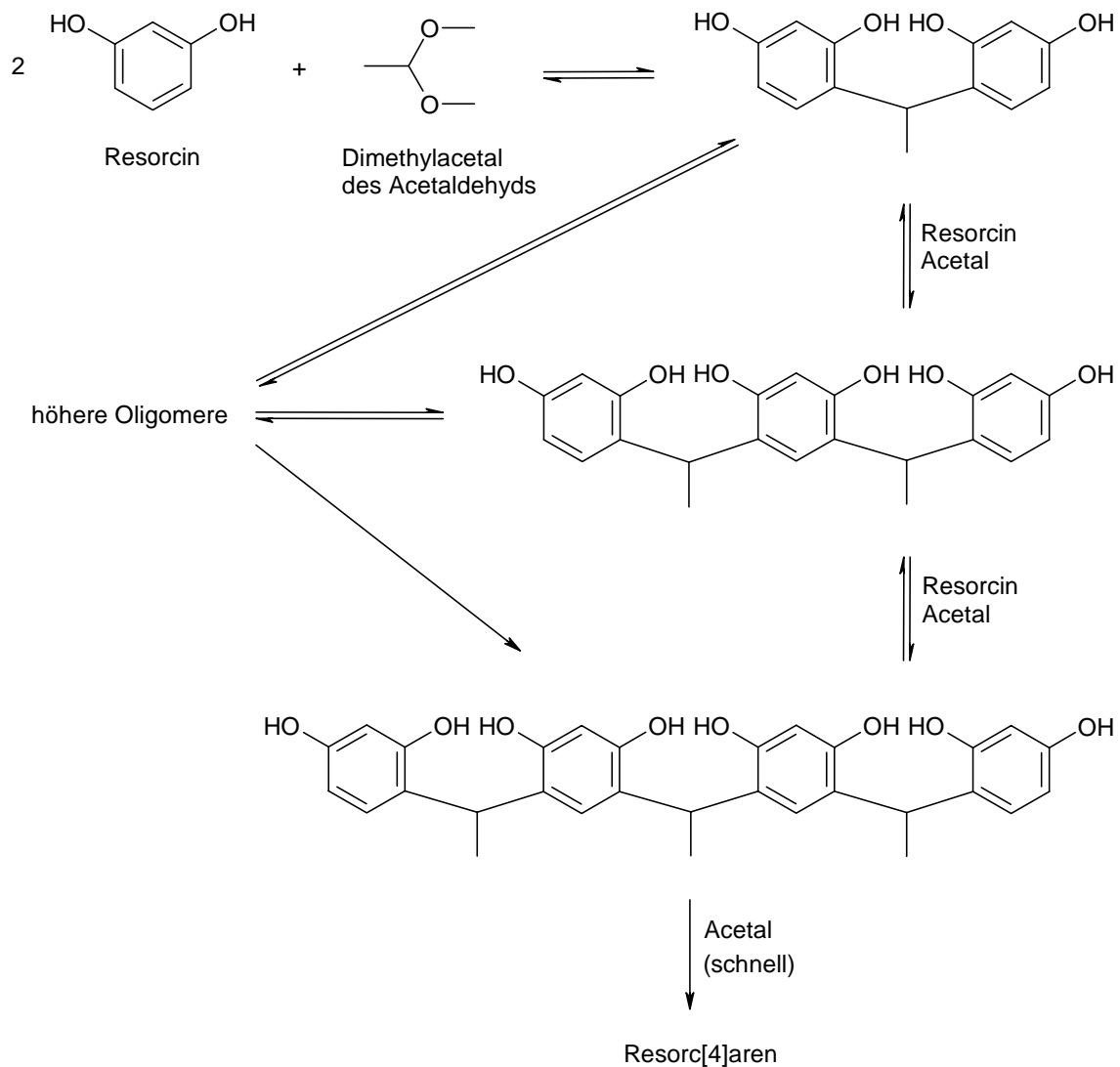


Abb. 10: Mechanismus für die Bildung eines Resorc[4]arens in Methanol/HCl(g).

Bei der Standardsynthese wird die Reaktion nicht mit gasförmigem Chlorwasserstoff, sondern in wässrigem Medium durchgeführt. Dabei wird sich wahrscheinlich kein Acetal bilden, sondern die Reaktion beginnt mit der Aktivierung des Aldehyds durch Protonierung, worauf der elektrophile Angriff an das Resorcin erfolgt. Der Mechanismus und die Triebkraft der Cyclisierungsreaktion sind noch nicht bekannt.

Bei den Untersuchungen zur Resorcarensynthese wurden zwar höhere lineare Oligomere nachgewiesen, Resorcarene mit mehr als vier Resorcineinheiten wurden bis dahin aber noch nicht synthetisiert. Erst 1995 berichtete die Gruppe um *Konishi* über die Synthese von Resorc[6]arenen und kurze Zeit später über die Synthese von Resorc[5]arenen.^[48]

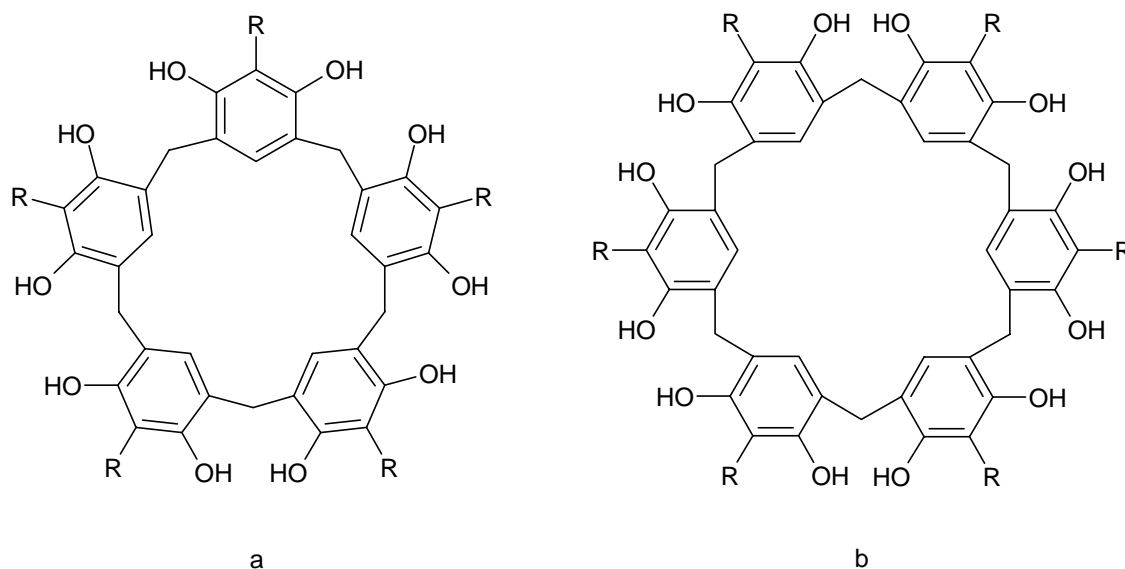


Abb. 11: Resorc[5]aren (a) und Resorc[6]aren (b) (R = Methyl-, *n*-Propyl-, *n*-Hexylgruppe).

Die höheren Resorcarene sind das Resultat einer verkürzten Reaktionszeit. So konnte nach nur 30 minütiger Reaktionszeit bei 80 °C ein Gemisch aus Resorc[4]-, Resorc[5]- und Resorc[6]aren detektiert werden, das sich leicht trennen lässt. Wird die Reaktion über einige Stunden fortgeführt, so verbleibt ausschließlich das Tetramer. Auch die separate säurekatalysierte Reaktion der höheren Oligomere führt letztendlich zum Tetramer. So isomerisiert das Pentamer in das Hexamer und das Tetramer. Das Hexamer führt ausschließlich zum Tetramer. Diese Reversibilität steht im Einklang mit den Beobachtungen von *Weinelt* und *Schneider*.

Einen neuen und interessanten Zugang zu den Resorcarenen bietet die Lewissäure-Katalyse. So kann die lewissäurekatalysierte Cyclisierung die Standardreaktion ersetzen^[49], bietet aber auch die Möglichkeit für Cyclisierungen, die nach dem Standardverfahren nicht möglich sind. Ein Beispiel hierfür ist die Cyclisierung von *trans*-2,4-Dimethoxyzimtsäureestern mit Bortrifluorid-Etherat in Chloroform.^[50]

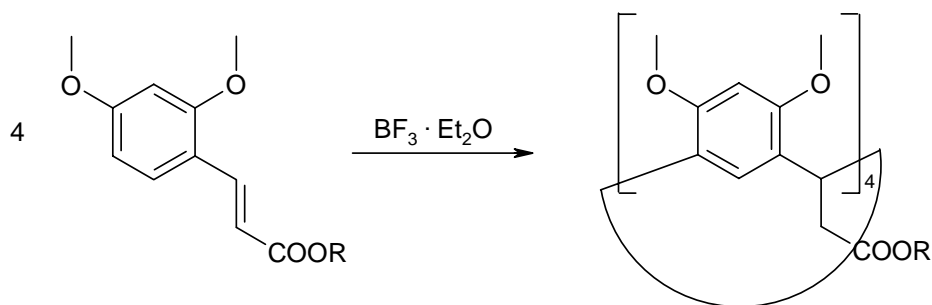


Abb. 12: Lewisäurekatalysierte Cyclisierung von *trans*-2,4-Dimethoxyzimtsäureestern.

Vor kurzem wurde über die lewissäurekatalysierte Resorcinarensynthese mit $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ berichtet^[51] und ganz aktuell ist Bismuttriflat^[52] als geeigneter Katalysator vorgestellt worden. Letztere Lewisäure bietet den Vorteil einer kurzen Reaktionszeit von nur ein bis zwei Stunden.

Eine weitere spezielle Reaktion für die Resorc[4]arensynthese ist die Cyclisierung von 2,4-Dimethoxybenzylalkohol mit Trifluoressigsäure in Chloroform.^[53]

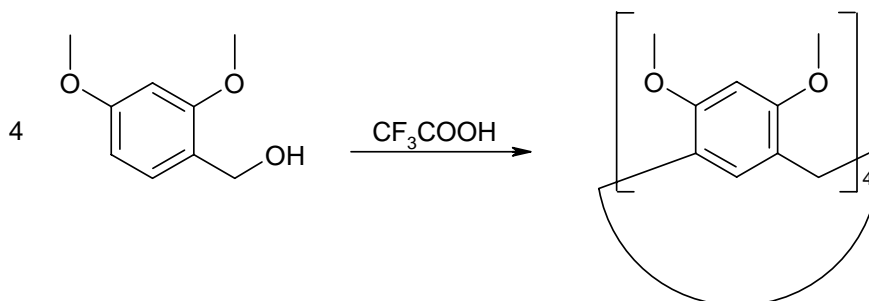


Abb. 13: Cyclisierung von 2,4-Dimethoxybenzylalkohol mit Trifluoressigsäure.

Auch die lösungsmittelfreie Synthese von Resorcarenen mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator ist in der Literatur bekannt.^[54]

3.2 Nomenklatur der Resorcarene

Die Resorcarene bzw. alle Calixarene werden nach einer von *Gutsche* vorgeschlagenen Nomenklatur benannt, die von den Metacyclophanen abgeleitet ist. Die in dem Stammnamen Resorc[*n*]aren in eckigen Klammern gesetzte Zahl bezeichnet die Anzahl der Resorcineinheiten und somit die Größe des Resorcarens. Das Grundgerüst wird wie in der Abbildung 14 gezeigt durchnummeriert, um so die Position der Substituenten angeben zu können. Dabei erfolgt die Nummerierung im äußeren Bereich im Uhrzeigersinn und im inneren Bereich gegen den Uhrzeigersinn.

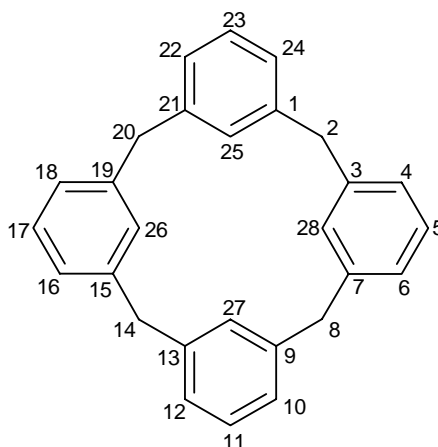


Abb. 14: Nummerierung des Calixaren-Grundgerüsts nach *Gutsche*.

Der Name für ein Resorc[4]aren aus Resorcin und Acetaldehyd lautet somit 2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren. Die von *Gutsche* vorgeschlagene Nomenklatur hat sich gegenüber der Namensgebung nach IUPAC durchgesetzt, da letztere zu umständlich für die Calixarene ist. Das 2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren würde nach IUPAC folgendermaßen benannt:

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

Zusätzliche Substituenten würden den Namen noch weiter komplizieren.

Für eine rasche Orientierung am Calixarengerüst haben sich zwei weitere Begriffe als hilfreich erwiesen: Der obere Rand bzw. *upper rim* und der untere Rand bzw. *lower rim*. Da die Begriffe aus dem Angelsächsischen stammen, wird gewöhnlich der englische Fachausdruck benutzt. Bei den Resorcarenen bezeichnet die *upper rim* den Ringbereich, der durch die phenylischen Hydroxygruppen aufgespannt wird, und die *lower rim* den

Ringbereich, der durch die Methylenbrücken gebildet wird.

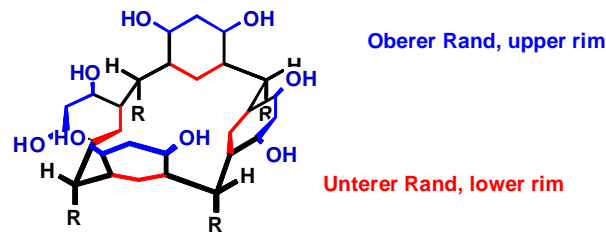


Abb. 15: *Lower rim* und *upper rim* bei Resorcarenen.

3.3 Die Struktur der Resorcarene

3.3.1 Die Struktur im Kristall

Durch Röntgenstrukturanalysen konnten zahlreiche Erkenntnisse sowohl über die Struktur als auch über die Konformationen und Konfigurationen der Resorcarene gewonnen werden. Ihre räumliche Gestalt ist generell durch die Kombination von drei stereochemischen Elementen definiert:^[55]

A) Die Konformation des makrocyclischen Ringes:

Die Vielfalt der Konformationen resultiert aus der freien Drehbarkeit um die σ -Bindungen der Ar-CHR-Ar-Gruppen. Der makrocyclische Ring eines Resorc[4]arens kann fünf extreme Anordnungen einnehmen, die als „crown“- , „saddle“- , „boat“- , „chair“- und „diamond“-Konformation bezeichnet werden.

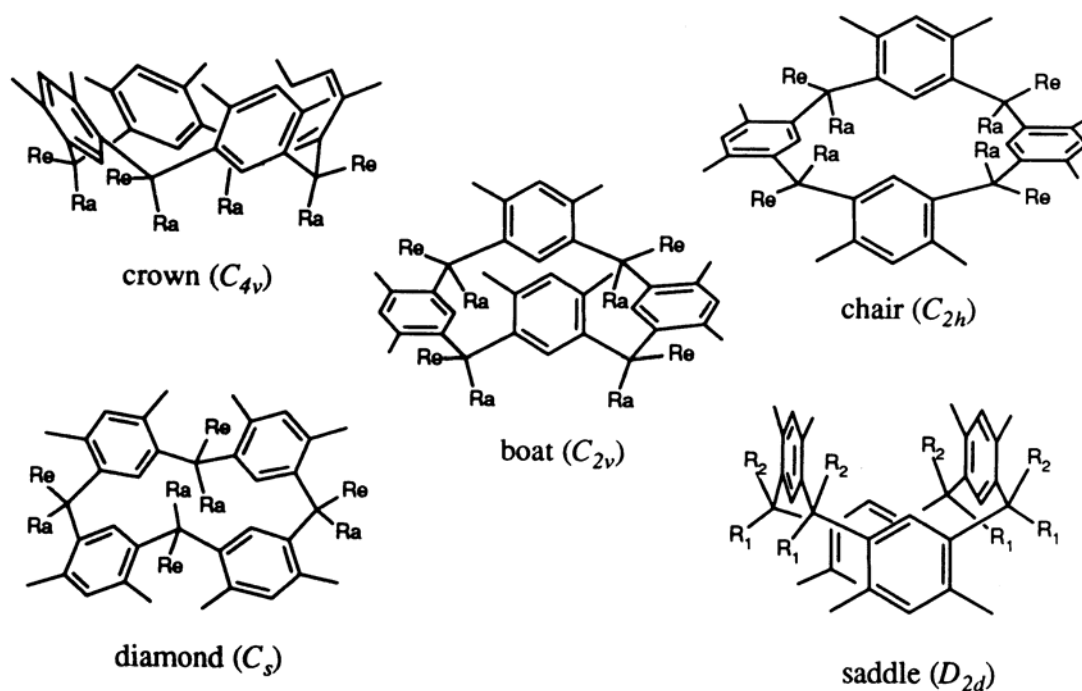


Abb. 16: Die Konformationen eines Resorc[4]arens (a = axial, e = äquatorial).

Auf Grund der Tatsache, dass sich an den Methylenbrücken der Resorcarene je ein Substituent befindet, handelt es sich bei den fünf extremen Anordnungen nicht mehr ausschließlich um Konformere. Nur die *crown*- und *boat*-Anordnungen lassen sich unter Beibehaltung der Konfiguration der Substituenten ohne Bindungsbruch ineinander überführen und sind somit Konformere. Die anderen Anordnungen sind Konfigurationsisomere.

B) Die relative Konfiguration der Substituenten an den Methylenbrücken:

Die relative Konfiguration gibt an, ob die Reste an den Methinbrücken *cis* oder *trans* zueinander stehen. Für ein Resorc[4]aren ergeben sich die vier Konfigurationen „all-cis (ccc)“, „cis-cis-trans (cct)“, „cis-trans-trans (ctt)“ und „trans-cis-trans (tct)“. Die Kürzel bezeichnen die relative Anordnung der drei Reste R bezogen auf den beliebig ausgewählten vierten in der Reihenfolge entlang der *lower rim*.

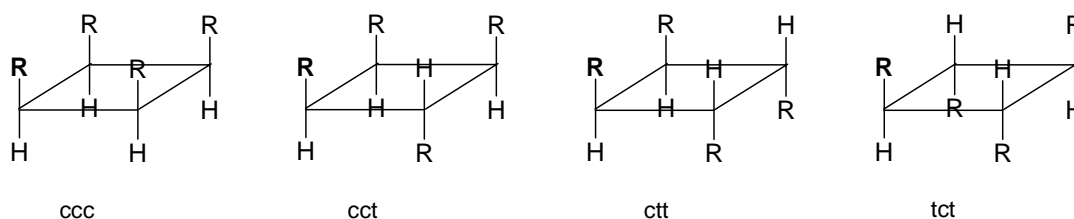


Abb. 17: Die relativen Konfigurationen der Substituenten an den Methinbrücken eines Resorc[4]arens (ausgehend vom fettgedruckten Rest R).

C) Die individuelle Konfiguration der Substituenten an den Methylenbrücken:

Die individuelle Konfiguration bezeichnet die axiale oder äquatoriale Stellung der Substituenten an den Methylenbrücken.

Von der Vielzahl an theoretisch möglichen Stereoisomeren, die aus der Kombination der drei Stereoelemente resultiert, sind bisher vier Formen isoliert worden.^[31] Die C_{2v} -symmetrische *boat*-Konformation mit der *all-cis* und *all-axial*-Konfiguration ist das wichtigste und thermodynamisch stabilste Stereoisomer, das immer bei der Standard-synthese mit aliphatischen Aldehyden entsteht. Die Verwendung von aromatischen Aldehyden führt häufig zur Bildung von Isomerengemischen, die zusätzlich noch die *chair*-Konformation mit der *all-axial*- und *ctt*-Konfiguration enthalten. Die *diamond*- und *saddle*-Konformationen sind dagegen nur in wenigen Fällen beobachtet worden.

3.3.2 Die Struktur in Lösung

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Resorc[4]arens zeigt je ein Singulett für die jeweiligen vier Protonen in *ortho*-Stellung und *meta*-Stellung zu den Hydroxygruppen und für die Protonen an den Methylenbrücken. Diese "Einfachheit" ist auf die C_4 -Symmetrie der *crown*-Konformation zurückzuführen. Bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ dagegen wird das Singulett für die *ortho*-Protonen sehr breit, das Singulett für die *meta*-Protonen spaltet sich sogar in zwei breite Signale auf. Das Singulett für die Methylenbrückenprotonen bleibt unverändert. Diese Beobachtung wird durch die Präsenz von zwei *boat*-Konformeren mit C_{2v} -Symmetrie erklärt, die bei Raumtemperatur schnell ineinander überführt werden und somit auf der NMR-Zeitskala eine *crown*-Konformation vorgeben.^[56]

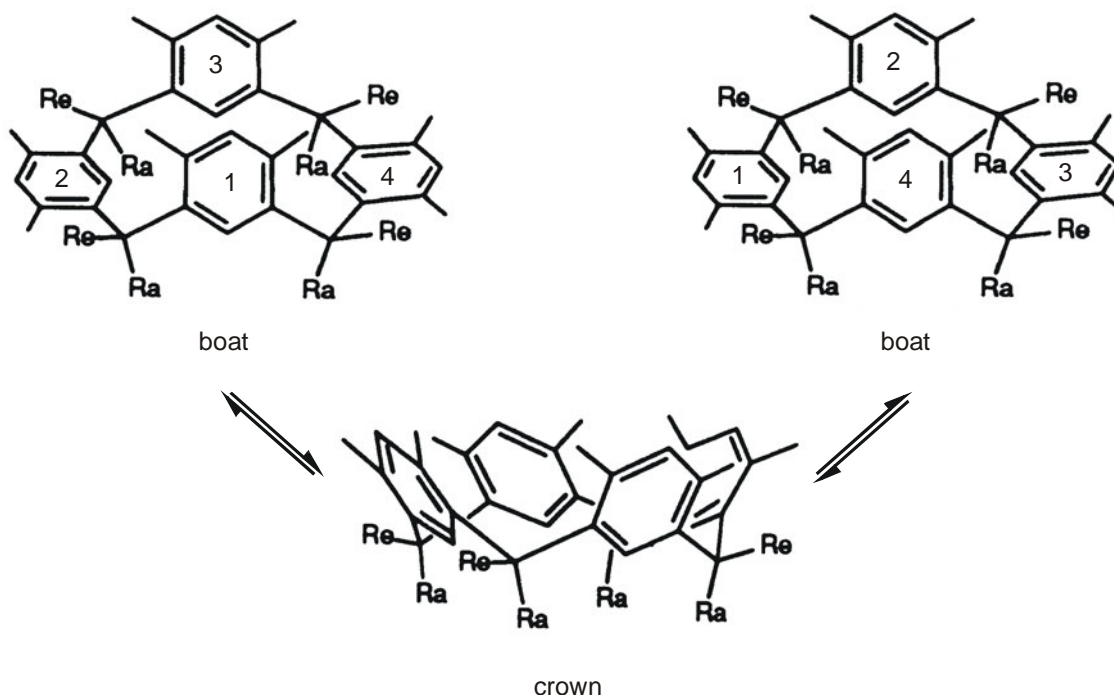


Abb. 18: Die schnelle Umwandlung zweier *boat*-Konformere ineinander ergibt im Mittel die *crown*-Konformation.

Wird die Resorcarensynthese nur bei Raumtemperatur durchgeführt, so lassen sich auch die *diamond*- und *chair*-Konformere isolieren und trennen. Bei diesen Konformeren konnte NMR-spektroskopisch ebenfalls eine Ringinversion, die im Mittel die *crown*-Konformation ergibt, nachgewiesen werden. Diese Fluktuation lässt sich einschränken, indem die Resorcarene in polaren Lösungsmitteln wie DMSO gelöst werden oder durch Zugabe von Essigsäure zu einer Resorcarenlösung in Aceton. Hierdurch wird deutlich, dass die Tendenz zur *crown*-Konformation durch das Bestreben zur Ausbildung maximaler Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den phenolischen Hydroxygruppen hervorgerufen wird.^[57]

3.4 Reaktionen der Resorcarene

Die Resorcarene bieten eine enorme Variationsvielfalt, um verschiedenste molekulare Systeme zu konstruieren. Dies kann direkt geschehen, indem man geeignete Aldehyde bei der Synthese der Resorcarene auswählt. Überdies können die Stammverbindungen nachträglich vielfältig modifiziert werden, sei es an den Hydroxygruppen der *upper rim*,

den Aldehydkomponenten an der *lower rim* oder an der 2-Position der Resorcineinheiten. Reaktionen an den entsprechenden meta-Positionen sind bisher noch nicht in der Literatur erschienen.

3.4.1 Reaktionen an der *upper rim*

Die Resorcarene können an den aromatischen Hydroxygruppen vollständig in Ether- oder Esterderivate überführt werden. Die Umsetzung mit monofunktionellen Reagenzien bereitet in der Regel keine Schwierigkeiten. Die entsprechenden Octaester wurden wegen ihrer besseren Löslichkeit häufig zur Strukturaufklärung und zur Isomerentrennung verwendet.

Die selektive Funktionalisierung dagegen ist wesentlich anspruchsvoller, da die Anzahl der zu funktionalisierenden OH-Gruppen und die Regioselektivität nur schwer steuerbar sind. Ein Beispiel (Abb. 19) ist die selektive Funktionalisierung zweier gegenüberliegender Resorcineinheiten durch Phosphorylierung, Sulfonierung, Acetylierung, usw.^[58] Die beobachtete Regioselektivität hängt stark vom Lösungsmittel, der Base und dem Substitutionsreagenz ab.

Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit, die eingeführten Ether- bzw. Estergruppen wieder zu spalten. In Verbindung mit der regioselektiven Synthese bietet sich so eine Schutzgruppentechnik, indem das Resorcaren zunächst an den freigebliebenen Resorcineinheiten weiter funktionalisiert wird und im weiteren Verlauf der Synthesesequenz die Schutzgruppen wieder entfernt werden.

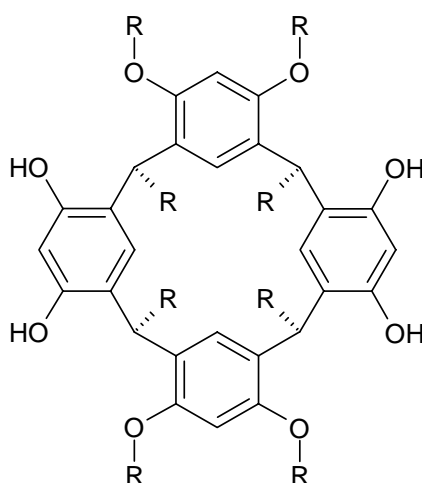


Abb. 19: Beispiel für die regioselektive Funktionalisierung eines Resorc[4]arens.

Durch die Alkylierung und Acylierung ist es möglich, die Hydroxygruppen benachbarter Resorcineinheiten miteinander zu verbrücken, wodurch die Flexibilität des Systems stark abnimmt und die *crown*-Konformation fixiert wird. Die Verbrückung kann z.B. mit Bromchlormethan oder Ditosylaten erfolgen.^[59] Die daraus resultierenden Strukturen werden „Cavitanden“ genannt.^[60] Durch Variation des Verbrückungsbausteins lässt sich der Hohlraum eines Resorc[4]arens gezielt erweitern.

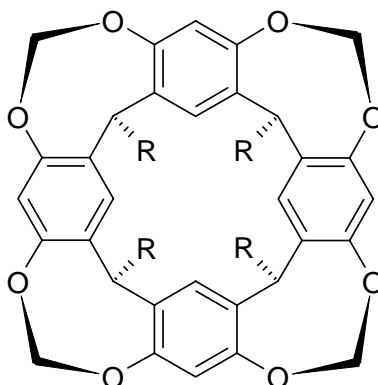


Abb. 20: Ein Cavitand.

Durch die Verknüpfung funktionalisierter Cavitanden können große dreidimensionale Strukturen aufgebaut werden, sogenannte "molekulare Container".^[61] Diese Substanzklasse wurde von *Cram* als "Carceranden" bezeichnet. Sie haben in ihrem Hohlraum synthesebedingt immer einen Gast eingeschlossen.^[62] Carceranden, die genügend Spielraum bieten, so dass ein Gast entweichen kann, bezeichnet man auch als "Hemicarceranden".^[63]

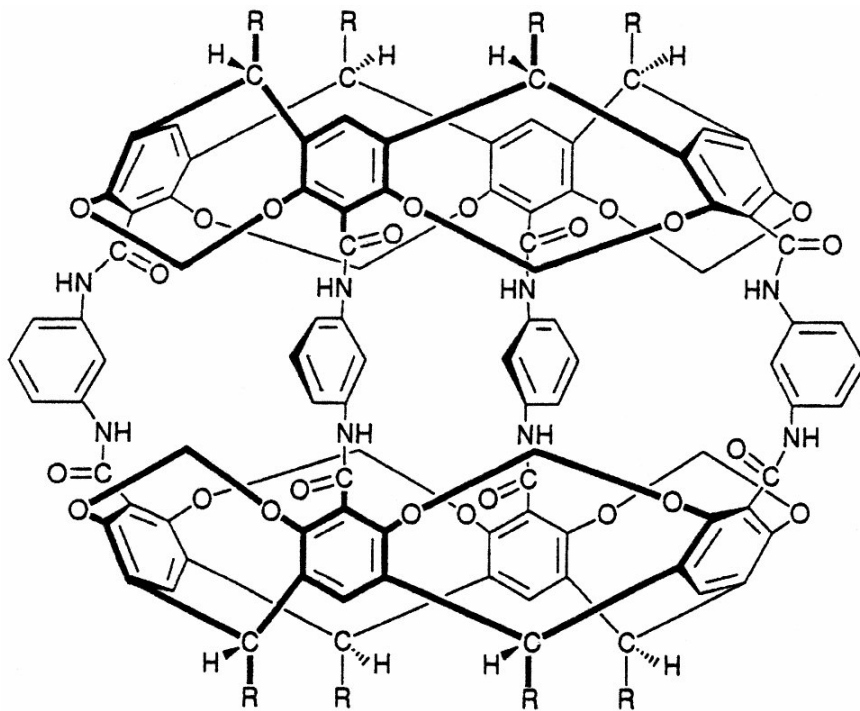


Abb. 21: Ein Hemifarcerand.

Auf Grund der beiden Hydroxygruppen ist die 2-Position der Resorcineinheiten für elektrophile aromatische Substitutionen stark aktiviert. In der Literatur wird über mehrere Substitutionsreaktionen an den vier Positionen zwischen den Hydroxygruppen eines Resorc[4]arens berichtet. Zu diesen gehören die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid^[64], die Azokupplung^[65], die Mannich-Reaktion^[66] und die Thiomethylierung^[67].

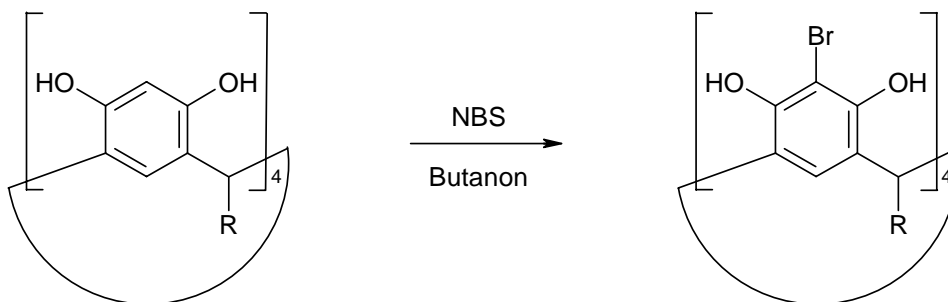


Abb. 22: Bromierung der Resorc[4]arene an der *ortho*-Position.

Die Funktionalisierungen an den Hydroxygruppen und an den 2-Positionen der aromatischen Einheiten eines Resorcarens können mit geeigneten Molekülen kombiniert werden. Wird z.B. an Resorc[4]arenen eine Mannichreaktion mit primären Aminen und einem großen Überschuß Paraformaldehyd durchgeführt, so werden vier 1,3-Oxazinringe C_4 -symmetrisch an das Grundgerüst annelliert.^[68]

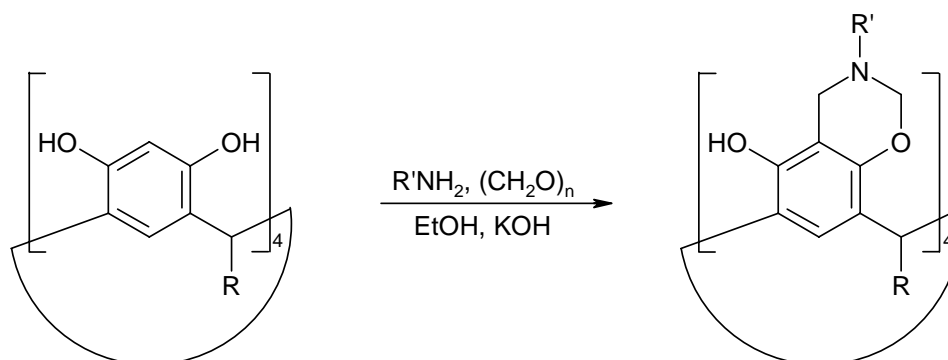


Abb. 23: Anellierung von 1,3-Oxazinringen.

3.4.2 Reaktionen an der *lower rim*

Funktionalisierungen an der *lower rim* finden großes Interesse, wenn die Resorc[4]arene mit einer Bindungsstelle für die Verankerung auf Oberflächen versehen werden sollen. Im Idealfall läßt sich das gewünschte Resorc[4]aren direkt durch die Cyclisierung mit der entsprechenden Aldehydkomponente synthetisieren. Allerdings führt dieser Weg in vielen Fällen wegen des sauren Mediums zu Nebenreaktionen. Als Alternative bietet sich die Verwendung eines geeigneten Vorläufers zur Cyclisierung an, gefolgt von der weiteren Funktionalisierung am Resorc[4]aren. Für diesen Fall muß besonderes Augenmerk auf die phenolischen OH-Gruppen gelegt werden. Diese lassen sich sehr leicht deprotonieren und können somit ebenfalls Nebenreaktionen begünstigen. Die pK_S -Werte für die ersten vier Protonen liegen um zwei Größenordnungen unter den pK_S -Werten für das freie Resorcin. Der Grund für die leichte Deprotonierbarkeit und die Stabilität des Tetraanions resultiert aus der idealen geometrischen Anordnung der O-H-O-Brücken und der möglichen Delokalisierung negativer Ladung.

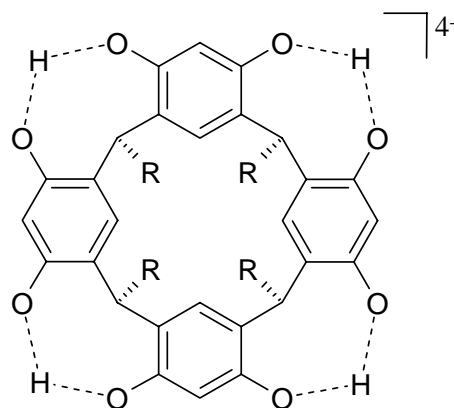


Abb. 24: Tetraanion eines Resorc[4]arens.

Für die Einführung von Schwefelfunktionen an der *lower rim* zur Beschichtung auf Goldoberflächen sind in der Literatur zwei Standardverfahren bekannt. Die Gruppe um *Reinhoudt* hat an Resorc[4]arenen langkettige Dialkylsulfide eingebaut. Hierzu wird zunächst Resorcin, 2-Methylresorcin oder Pyrogallol mit 10-Undecenal cyclisiert, danach werden die phenolischen OH-Gruppen alkyliert oder acyliert und anschließend wird 1-Decanthiol mit 9-BBN an die Doppelbindung terminal gekoppelt.^[69]

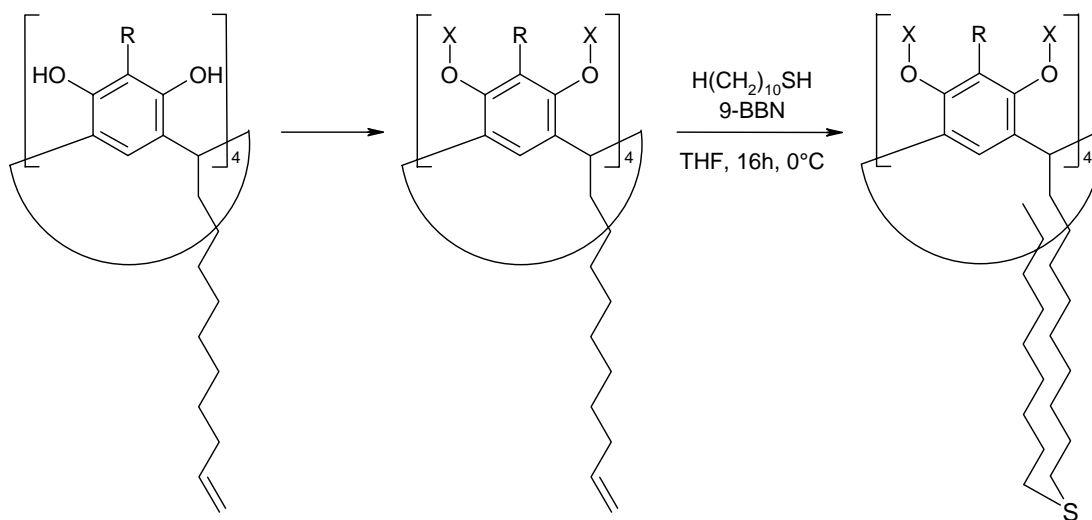


Abb. 25: Standardsyntheseweg für Resorc[4]arene mit Di-*n*-decylsulfid-Ketten.

Die Gruppe um *Stirling* beginnt ebenfalls mit der Cyclisierung von Resorcin mit 10-Undecenal. Danach wird Thioessigsäure durch Bestrahlung mit UV-Licht an die Doppelbindung addiert mit nachfolgender alkalischer Hydrolyse unter Bildung der freien SH-Gruppen.^[70]

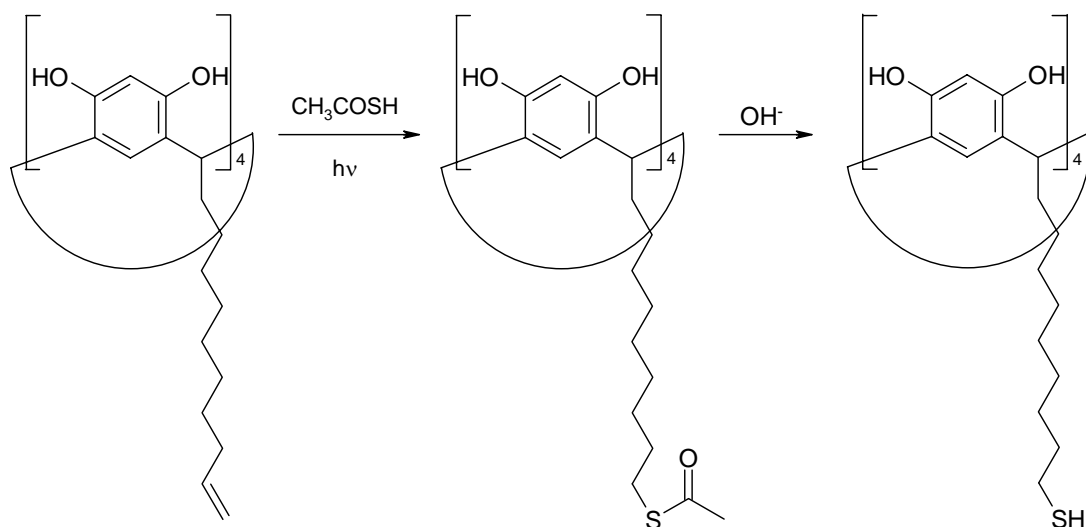


Abb. 26: Standardsyntheseweg für Resorc[4]arene mit *n*-Alkylthiol-Ketten.

3.5 Chirale Resorcarene

Werden bei der Synthese oder der Derivatisierung von Calixarenen chirale Substituenten eingesetzt, so lassen sich die Calixarene in chirale Derivate überführen. Mit enantiomerenreinen Reagenzien gelangt man dabei direkt zu enantiomerenreinen Calixarenen, vorausgesetzt die Derivatisierung verläuft ohne Racemisierung. Solche chiralen Resorcarene erhält man z.B. durch die Verwendung von chiralen Aldehyden und chiralen Kohlenhydratderivaten als Aldehydkomponente.^[71] Die Chiralität der so dargestellten Verbindungen beruht allein auf der Chiralität der einzelnen Bausteine.

Darüber hinaus kann auch der Hohlraum der Calixarene Träger der chiralen Information sein, wie es bei den Cyclodextrinen der Fall ist. Dabei beruht die Chiralität nicht auf der Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Solche inhärent chiralen Calixarene lassen sich in zwei Gruppen einteilen, die asymmetrischen und die dissymmetrischen Calixarene.^[31]

Asymmetrische Resorcarene können durch selektive Alkylierung oder Acylierung an den aromatischen Hydroxygruppen erhalten werden. Von der Arbeitsgruppe um *Konishi* wurden 1996 solche asymmetrischen Resorcarene durch mono-O-Benzilylierung synthetisiert.^[72] Hierbei sind allerdings auch mehrfach substituierte Resorcarene entstanden, die chromatographisch abgetrennt werden mußten und nur zu schlechter

Ausbeute führten. Ausgehend von Resorcarenen wurden auch chirale Cavitanen durch Einführen zweier unterschiedlicher Brücken erhalten.^[73]

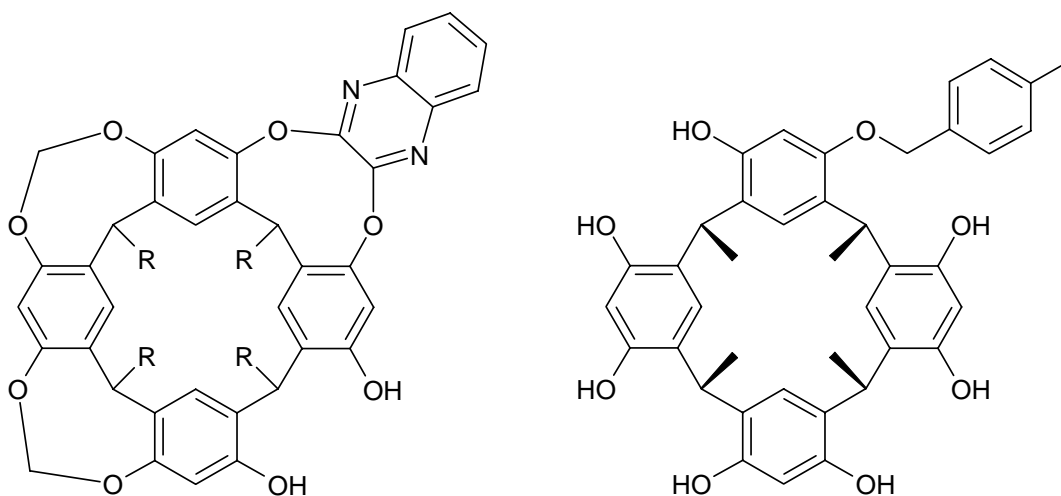


Abb. 27: Beispiele für asymmetrische Resorcarene: Links ein chiraler Cavitand, rechts ein mono-*O*-benzyliertes Resorc[4]aren.

Der Unterschied der asymmetrischen Calixarene zu den dissymmetrischen besteht darin, dass letztere eine *n*-zählige Drehachse enthalten. Sie sind häufig einfacher zu synthetisieren, da sie in einem typischen Cyclisierungsschritt entstehen können. Als Beispiel dient wieder die bereits in Kapitel 3.4 gezeigte Anellierung von 1,3-Oxazinringen, bei der die in Abbildung 28 dargestellten Enantiomere gebildet werden.

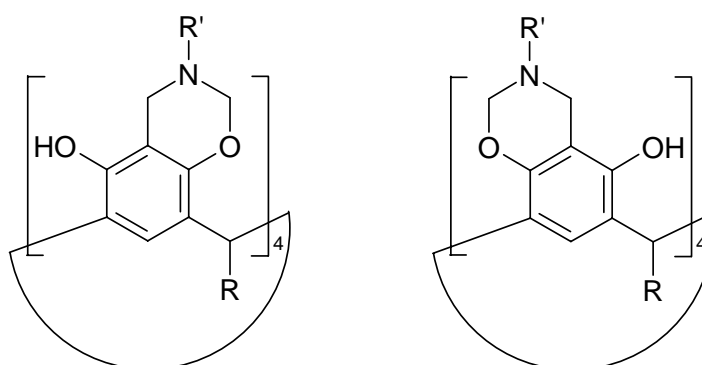


Abb. 28: (+)- und (-)-Enantiomere eines dissymmetrischen Resorc[4]arens.

Zunächst war es nicht möglich, die Enantiomergemische zu trennen.^[74] Dieses Problem wurde von *Iwanek* und *Mattay* umgangen, indem sie ein chirales, enantiomerenreines primäres Amin für die Mannichreaktion eingesetzt haben.^[75] Das hat zur Folge, dass durch

die Einführung neuer Stereozentren Diastereomere anstelle von Enantiomeren erhalten werden. Mit dieser Synthesestrategie sind inhärent chirale Resorcarene zugänglich geworden, ohne dass eine aufwendige Racematspaltung durchgeführt werden muß. Inzwischen ist der Gruppe um *Böhmer* die Trennung solcher Racemate mit Hilfe chiraler HPLC-Säulen gelungen.^[76]

Chirale Calixarene sind für die molekulare Erkennung von großer Bedeutung. Calixarene können in vielfältiger Weise Wirt-Gast-Komplexe bilden. Dabei liegt das Interesse darin, sie so zu designen, dass sie nur bestimmte Moleküle oder noch weitergehend, nur ein Enantiomer eines racemischen Gemisches in deren Hohlraum komplexieren. Die Unterscheidung zwischen Enantiomeren ist besonders nützlich in der Pharmazie, da sich die beiden Partner oft in ihrer biologischen Wirkung unterscheiden: der eine kann medizinisch wirksam sein, der andere ein tödliches Gift. In der Abbildung 29 ist ein Beispiel eines chromophortragenden Phenolcalixarens aus der Literatur abgebildet, das die Komplexierung eines Enantiomers als Farbänderung sichtbar macht, wobei für die beiden Enantiomere verschiedene Farben erscheinen.^[77] Die Farbgebung resultiert aus der bei der Komplexierung erzwungenen Konformationsänderung in Zusammenhang mit einem Protonentransfer und wurde für einige chirale Amine untersucht.

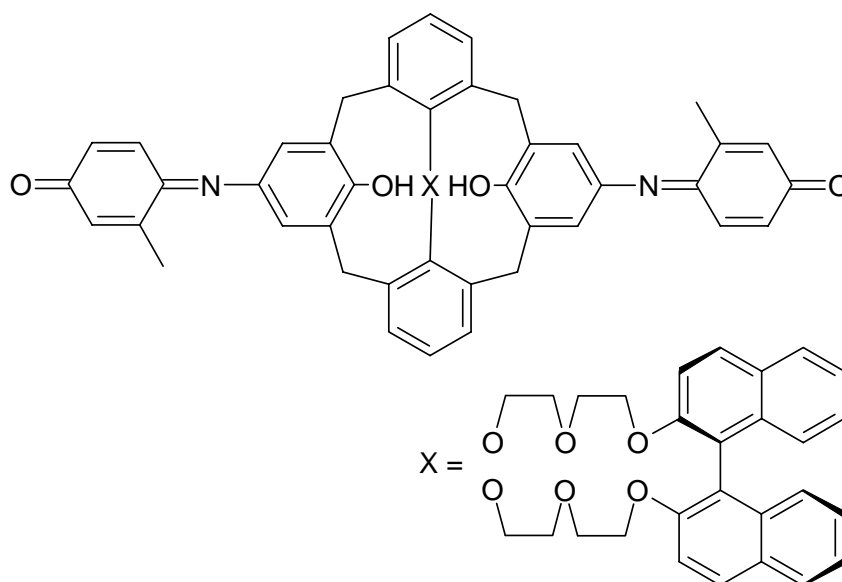


Abb. 29: Ein Calixaren als molekularer Sensor für die colormetrische chirale Erkennung.

3.6 Selbstorganisierte Monoschichten

Die Calixarene haben sich bereits für Wirt-Gast-Wechselwirkungen und damit einhergehend für die molekulare Erkennung als sehr gut geeignet erwiesen. Fixiert man die Calixarene nun über die *lower rim* auf eine Oberfläche, so können diese nach genauen Wünschen modifiziert und z.B. Sensorchips^[78] für die verschiedensten Anwendungen hergestellt werden.

Das Studium von selbstorganisierten dünnen Schichten, die aus organischen Substanzen bestehen und durch *Langmuir-Blodgett-* (LB) und Selbstorganisationstechniken hergestellt werden, hat in den letzten Jahren stark zugenommen.^[79] Besonders die selbstorganisierte Bildung von Monoschichten auf Goldoberflächen über Schwefelgruppen ist in den Mittelpunkt geraten, da die hohe Spezifität der Gold-Schwefel-Bindung die Einführung weiterer funktioneller Gruppen erlaubt, ohne dass sie störend in den Beschichtungsprozeß eingreifen. Darüber hinaus sind ultradünne Schichten durch Selbstorganisation einfacher zu präparieren und bieten eine größere Stabilität gegenüber Lösungsmittel, wodurch chemische Reaktionen an den Schichten ermöglicht werden.^[80]

Die Mehrheit der untersuchten, selbstorganisierten Monoschichten auf Gold-Schwefel-Basis beruhen auf Alkylketten mit einer oberflächenaktiven Schwefelfunktion wie Alkanthiole^[81], Dialkyldisulfide^[82] und Dialkylsulfide^[83]. Dabei hat sich gezeigt, dass die Qualität der Filme mit zunehmender Kettenlänge steigt (bei den Sulfiden bezieht sich die Kettenlänge nur auf einen Alkylstrang), wobei ab einer Kettenlänge über 10 keine wesentlichen Unterschiede mehr zu beobachten sind.^[84]

Die Gruppe um *Reinhoudt* hat sich ausführlich mit der Beschichtung von Resorcarenen auf Goldoberflächen befaßt.^[85] Ziel war die Bildung von stabilen, hochgeordneten Monoschichten mit dichtest gepackten Resorc[4]arenen, die die Goldoberfläche vollständig passivieren.

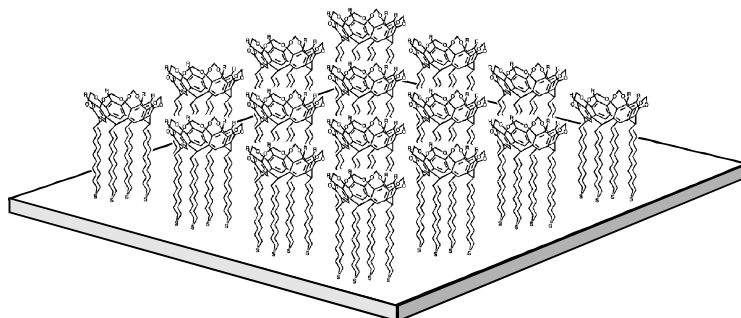


Abb. 30: Schema einer idealen Monoschicht aus Resorc[4]arenen auf Gold.

Verwendet wurden hierfür Cavitanden mit langkettigen Dialkylsulfiden an der *lower rim*. Eine Eigenschaft der Dialkylsulfide liegt darin, dass die Flächenausdehnung der vier antiparallel ausgerichteten Alkylketten größer ist, als die Fläche, die der Kelch einnimmt. Die Folge ist eine dichteste Packung nicht der Kelche, sondern der Alkylketten, wodurch die Goldoberfläche durch eine Kohlenwasserstoffschicht passiviert wird, ähnlich wie bei der Beschichtung mit Alkanthiolen oder Dialkylsulfiden.

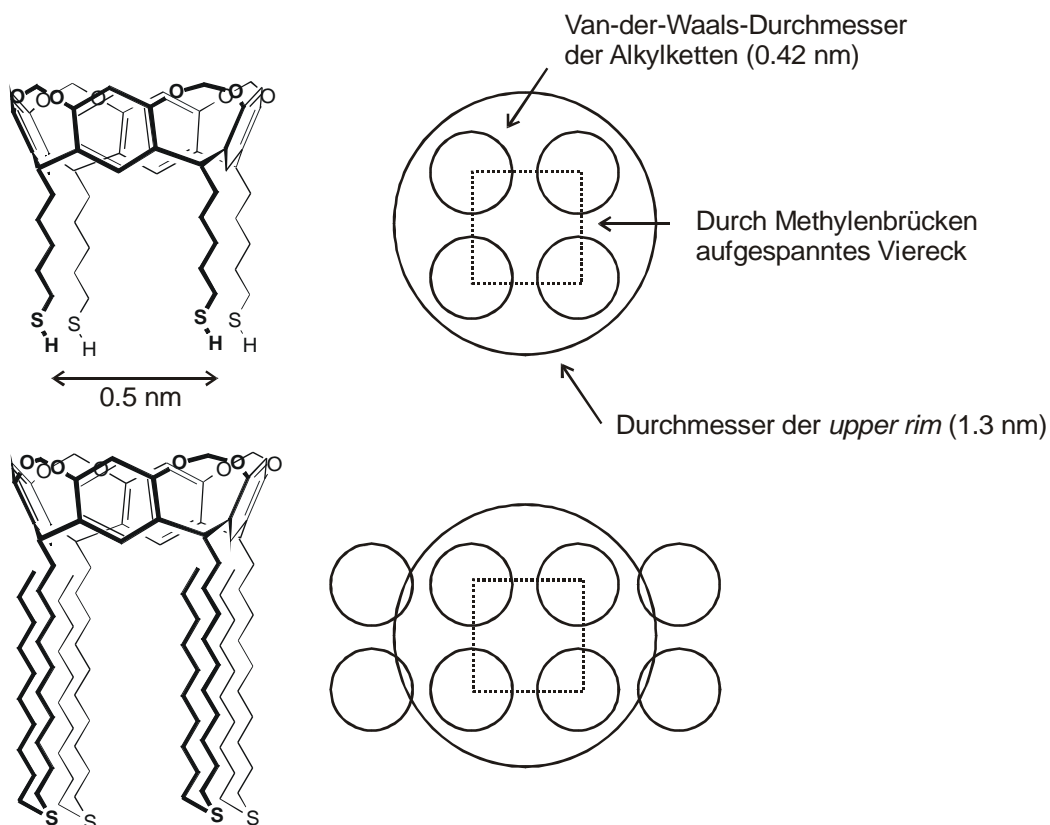


Abb. 31: Flächenanspruch oberflächenfixierter Resorc[4]arene.

Die Beschichtung von Goldoberflächen erfolgt standardmäßig durch mehrstündige Einwirkung einer verdünnten Resorc[4]arenlösung auf eine Goldoberfläche. Die Resorcarensysteme von *Reinhoudt* adsorbieren zwar spontan auf der Goldoberfläche, bilden aber keine geordneten Monoschichten bei Raumtemperatur, sondern erst bei erhöhter Temperatur. Für die antiparallele Ausrichtung und damit dichteste Packung der Alkylketten ist eine Energiebarriere zu überwinden, die wahrscheinlich durch die starke Schwefel-Gold-Wechselwirkung hervorgerufen wird.

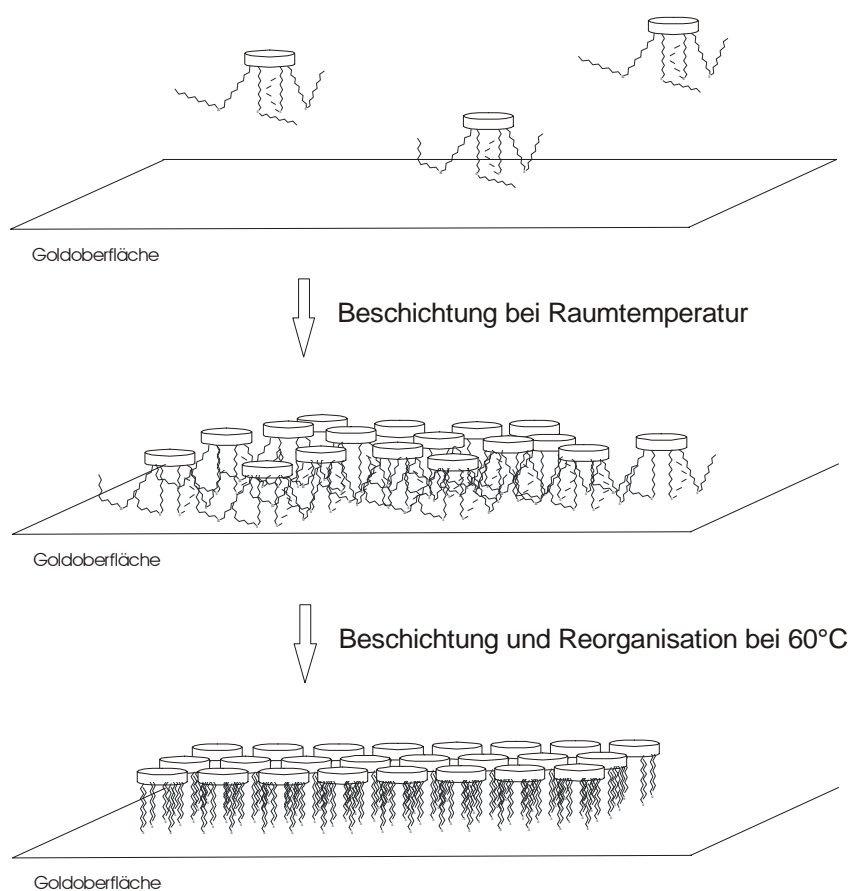


Abb. 32: Adsorption von Dialkylsulfidcavitanden auf Gold.

Zur gleichen Zeit hat sich die Gruppe um *Stirling* mit der Goldbeschichtung von Resorc[4]arenen befaßt, die eine terminale SH-Gruppe an der *lower rim* tragen, bei gleicher Kettenlänge wie die *Reinhoudt*-Resorcarene sie aufweisen (bei den Resorcarenen bezieht sich die Kettenlänge auf den Abstand zwischen Methylenebrücke und Schwefelfunktion).^[86] Der Beschichtungsprozeß wird durch einfache Inkubation, ohne Wärmezufuhr erzielt. Die so präparierten Monoschichten konnten auch auf die erfolgreiche Adsorption von Vitamin C und anderen Adsorbaten untersucht werden. Dabei ist die Bindung mit Vitamin C so stark, dass sie auch beim Waschen mit Wasser nicht gelöst wird.

Die Charakterisierung der Monoschichten erfolgt durch verschiedene physikalische Methoden.^[85] Die Kontaktwinkelmessung liefert eine Aussage über die Polarität und damit über die Organisation der Funktionalitäten der Resorcarene. Durch die vielen Hydroxygruppen an dem Resorcarenelch wird die Polarität der Oberfläche stark erhöht. Sollte dies nicht gemessen werden können, so besteht neben einer mangelhaften Beschichtung die Möglichkeit, dass sich auf der ersten Schicht eine zweite gebildet hat,

indem die Resorcarene über Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen der *upper rims* kuppeln, wodurch auch die Schichtdicke erhöht wird.

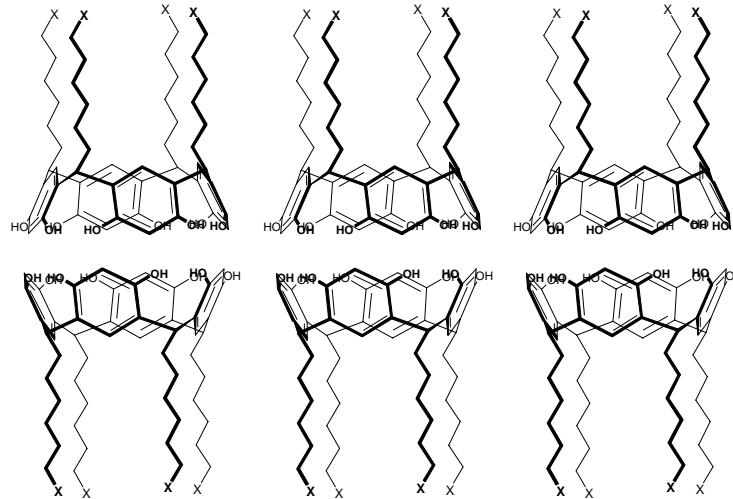


Abb. 33: Mögliche Doppelschicht eines Resorc[4]arens.

Die Schichtdicke kann durch die Oberflächenplasmonspektroskopie bzw. Ellipsometrie ermittelt werden.

Eine weitere spektroskopische Analyseverfahren ist die Polarized Infrared External Reflectance Spectroscopy (PIERS). Diese Infrarot-Spektroskopie wird auch eingesetzt, um die Adsorption von Gastmolekülen auf der Monoschicht zu untersuchen.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie liefert eine Aussage über die elementare Zusammensetzung einer dünnen Schicht.

Neben den spektroskopischen Verfahren werden Oberflächen zunehmend auch mit rastermikroskopischen Verfahren untersucht.

Neben Gold spielen auch andere Oberflächenmaterialien eine zunehmende Rolle bei Beschichtungsprozessen. So bilden Alkanthiole ebenfalls Monoschichten auf Palladium^[87] oder auf oxidiertem Gold^[88] unter elektrochemischen Bedingungen. Auch die Beschichtung von Siliziumoberflächen durch Sauerstoffgruppen spielt eine steigende Rolle.

4 Aufgabenstellung

In der Diplomarbeit^[89] wurden Resorc[4]arene synthetisiert, die aus chiralen Aldehyden mit einer terminalen funktionellen Gruppe aufgebaut sind.

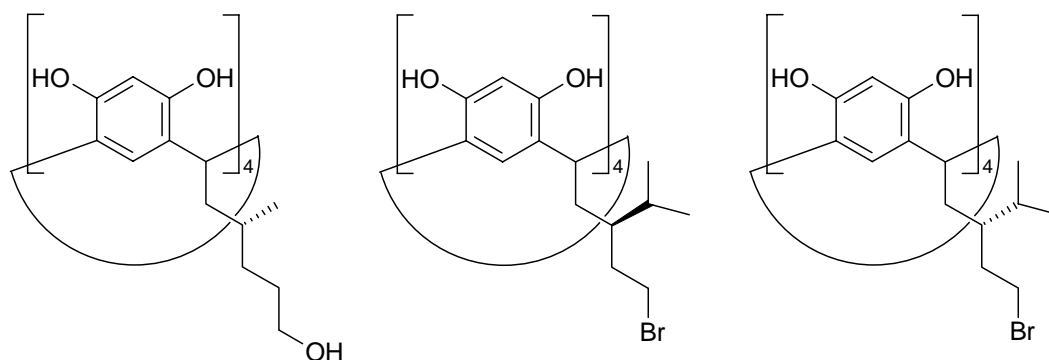


Abb. 33: Die in der Diplomarbeit synthetisierten Resorc[4]arene.

Im Rahmen der Promotion sollen weitere *lower rim*-funktionalisierte Resorc[4]arene synthetisiert und deren Eigenschaften untersucht werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei in der Einführung von oberflächenaktiven Schwefelfunktionen, wie eine Thio- oder Thioacetylgruppe, um den in der Literatur bekannten Synthesepool zu erweitern. Im Idealfall lässt sich dabei ein Basisresorc[4]aren herstellen, das eine geeignete Abgangsgruppe trägt, die durch beliebige Substituenten ausgetauscht werden kann.

Der zweite Teil befaßt sich anschließend mit der Selbstorganisation der schwefelfunktionalisierten Resorc[4]arene auf Goldoberflächen zu Monoschichten. Die Gruppe um *Reinhoudt* hat Goldoberflächen mit langkettigen Dialkylsulfidresorc[4]arenen beschichtet und vollständig passiviert. Die Zielsysteme dieser Arbeit würden die Goldoberfläche weniger passivieren, was aufgrund der kürzeren Alkylketten die Untersuchung der Monoschichtbildung mit der Rastertunnelmikroskopie ermöglichen würde.

In den ¹³C-NMR-Spektren der Resorc[4]arene aus der Diplomarbeit hat sich gezeigt, dass die Chiralitätszentren die magnetische Äquivalenz bestimmter aromatischer Kohlenstoffatompaaire aufheben. Diese Paare sind die hydroxygruppentragenden und die methylenbrückenverbundenen Kohlenstoffatome je einer Resorcineinheit.

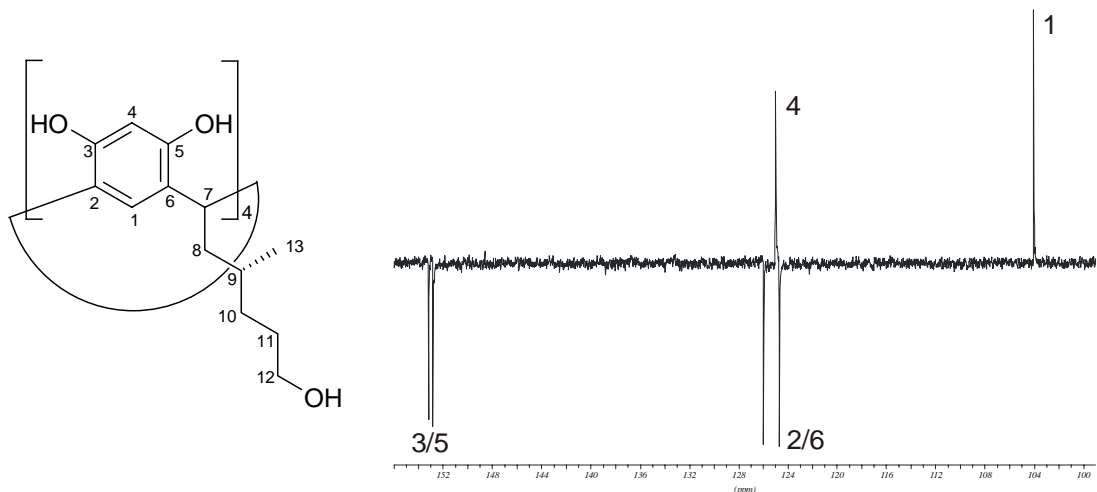


Abb. 34: Ausschnitt aus dem ^{13}C -APT-NMR-Spektrum eines Resorc[4]arens.

Hieraus leitet sich der Gedanke ab, dass unter dem Einfluß der Stereozentren die OH-Gruppenpaare der aromatischen Einheiten eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen und somit eine der beiden Hydroxygruppen für eine Reaktion begünstigt ist. Damit würden sich die Stereozentren als Hilfsmittel für die Synthese dissymmetrisch chiraler Resorc[4]arene erweisen, was im dritten Teil der Arbeit untersucht werden soll.

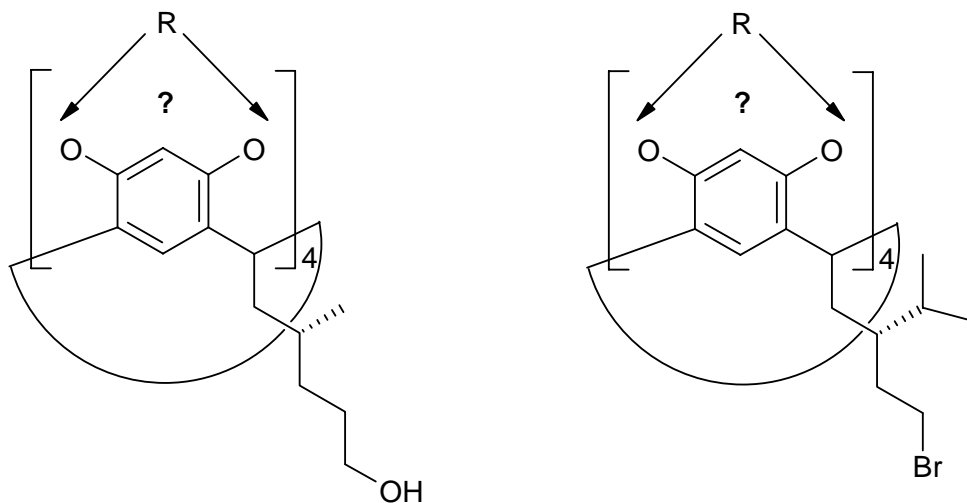
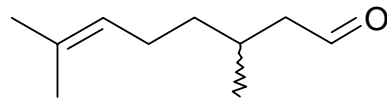
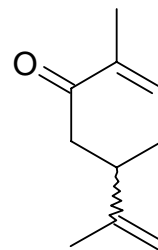


Abb. 35: Läßt sich mit den Stereozentren an der *lower rim* die Reaktivität der OH-Gruppen steuern?

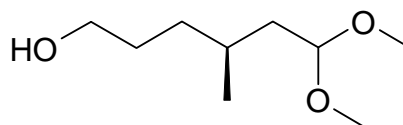
5 Durchführung und Ergebnisse

5.1 Synthese *lower rim*-funktionalisierter Resorc[4]arene

Die Aldehyde, die für die Resorc[4]arensynthesen in der Diplomarbeit verwendet wurden, stammen von dem Citronellal (**1**) und von dem Carvon (**2**) ab. Ausgehend von diesen Edukten werden alle Aldehyde und Resorc[4]arene entweder als zum Citronellal-System oder zum Carvon-System gehörend eingestuft.

**1****2**

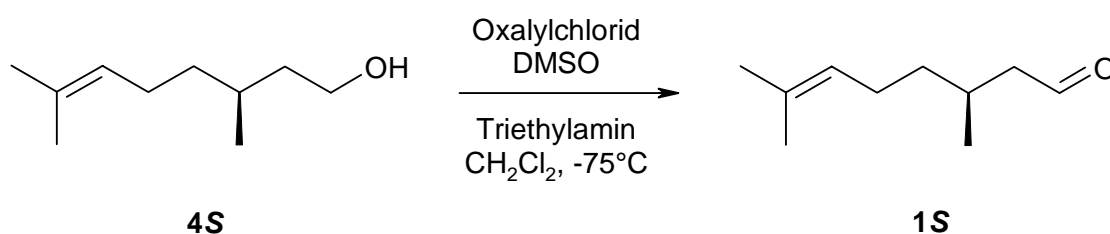
Die Versuche, weitere funktionelle Gruppen an den Aldehydkomponenten einzuführen, konzentrieren sich hauptsächlich auf das Citronellal-System, da die Aldehyde nach dem Stand zu Beginn der Arbeit einfacher erhältlich sind. Wichtige Ausgangsverbindung hierfür ist das ebenfalls aus der Diplomarbeit bekannte Hydroxyacetal **3S**, welches in zwei einfachen Syntheseschritten aus dem Citronellal hergestellt werden kann. Im Gegensatz dazu würde es vier, auch aufwändigere Stufen benötigen, um von dem Carvon zu einem geeigneten Ausgangsaldehyd zu gelangen.

**3S**

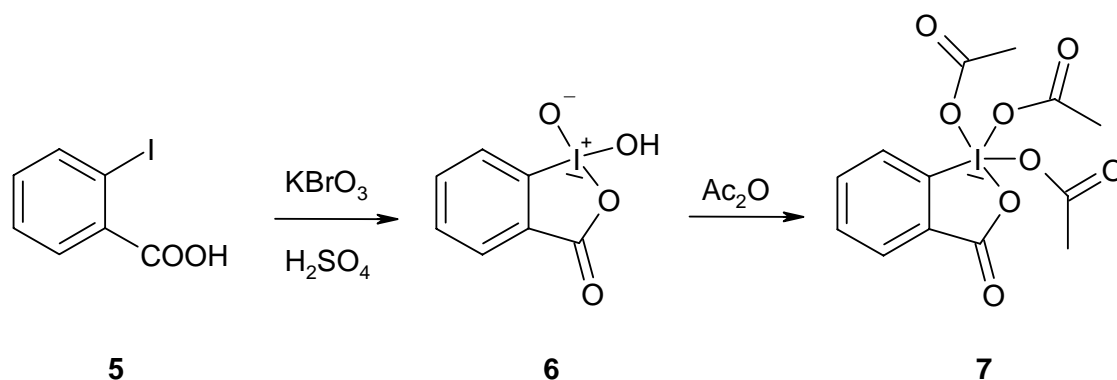
Ein weiterer Grund für die Wahl des Citronellalsystems liegt in der um eine Methylengruppe längere Kette, für den Fall, dass die Kettenlänge den gleichen Effekt auf die Qualität der Monoschichten aus Resorc[4]arenen hat, wie bei den einfachen schwefelfunktionalisierten Alkylketten.

5.1.1 Synthese von S-Citronellal

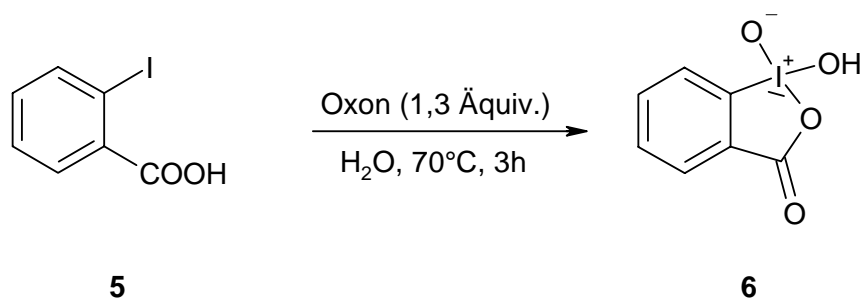
Allerdings stellte sich nach fortgeschrittener Arbeit heraus, dass enantiomerenreines Citronellal vorübergehend nicht mehr kommerziell erhältlich war. Als Alternative bot sich das S-Citronellol (**4S**) als Vorstufe an, was allerdings eine zusätzliche Stufe in der Synthesesequenz bedeutet. Die Oxidation von Citronellol zu Citronellal wird in der Literatur, neben zahlreichen weiteren, teils exotischen Reaktionen, mittels Swern-Oxidation beschrieben. Das Produkt kann anschließend bei niedriger Temperatur im Vakuum destilliert werden. Trotz Reinigung werden das so hergestellte Citronellal und auch die Folgeprodukte stets von einem üblen Geruch begleitet.



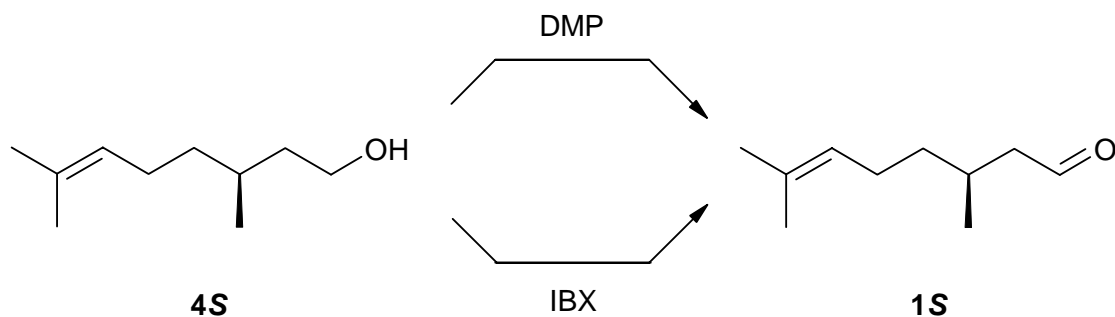
Eine interessante und bislang nicht literaturbekannte Alternative zur Swern-Oxidation von **4S** ist die Oxidation mit dem Dess-Martin-Periodinan^[90], welches von den namensgebenden Chemikern 1983 vorgestellt worden ist.^[91] In den letzten 15 Jahren wurde die "Dess-Martin-Oxidation" vor allem in komplexen Synthesesequenzen an empfindlichen Substraten in zunehmendem Maße eingesetzt.^[92] Das Dess-Martin-Periodinan wird ausgehend von der 2-Iodbenzoesäure (**5**) gewonnen. Oxidation von **5** mit Kaliumbromat in Schwefelsäure liefert zunächst die 2-Iodoxybenzoesäure (**6**) (IBX), die durch Behandlung mit Acetanhydrid zum Aryltetrakis(acyloxy)periodinan (**7**) (DMP) führt.



Vor wenigen Jahren hat sich herausgestellt, dass auch die Vorstufe des Dess-Martin-Periodinans als mildes Oxidationsmittel eingesetzt werden kann.^[93] Das Potential der 2-Iodoxybenzoesäure (**6**) blieb aufgrund seiner schlechten Löslichkeit bis dahin unentdeckt. Darüber hinaus läßt sich das IBX mit Oxon[®] bzw. Kaliumperoxomonosulfat (2 KHSO₅-KHSO₄-K₂SO₄) in Wasser noch einfacher herstellen.^[94]



Die Oxidation von *S*-Citronellol (**4S**) wurde sowohl mit dem Dess-Martin-Periodinan (**7**) als auch mit dem IBX (**6**) durchgeführt. In beiden Fällen erhält man das *S*-Citronellal (**1S**) in einer einfachen Reaktion in hohen Ausbeuten.



Die Vorteile der "IBX-Oxidation" gegenüber der Swern-Oxidation sind eine wesentlich einfachere Reaktionsdurchführung ohne Schutzgas bei Raumtemperatur und ohne Geruchsbelästigung. Die Vorteile gegenüber der "Dess-Martin-Oxidation" sind die kürzere Synthesesequenz und der Ersatz des kanzerogenen Kaliumbromats gegen das Oxon[®], welches ein geringeres Gefahrenpotential aufweist. Allerdings muß die Explosionsgefährlichkeit von IBX bei Schlag und Erhitzen auf 154°C beachtet werden!

5.1.2 Das Tetrahydroxyresorc[4]aren **8S**

Neben dem Hydroxyacetal **3** steht auch das entsprechende Tetrahydroxyresorc[4]aren **8S** aus der Diplomarbeit als Ausgangsverbindung für die weiteren Funktionalisierungen an der *lower rim* zu Verfügung. Dieses Resorcaren kristallisiert sehr gut aus Aceton/Wasser und es konnten zu Beginn der Arbeiten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

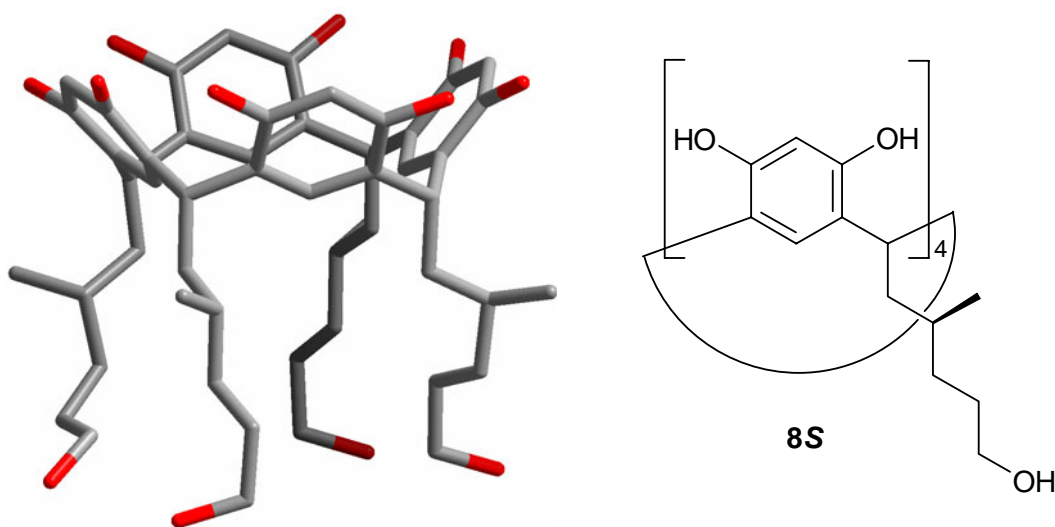


Abb. 36: Röntgenstruktur des Tetrahydroxyresorc[4]arens **8S**.

Das Resorcaren **8S** bildet ein monoklinisches Kristallsystem in der Raumgruppe P1 und liegt erwartungsgemäß in der *crown*-Konformation mit einer *all-cis*-Konfiguration an den Methylenbrücken vor. Die Elementarzelle ($a = 15.585 \text{ \AA}$, $b = 15.797 \text{ \AA}$, $c = 23.650 \text{ \AA}$, $\beta = 107.05^\circ$, $V = 5566.7 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.146 \text{ g/cm}^3$) enthält zwei Moleküle, die gegenläufig ausgerichtet sind. Die Wasserstoffe der OH-Gruppen zweier gegenüberliegender Resorcineinheiten eines Resorcarens bilden intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen des anderen sich gegenüberliegenden Resorcinpaars, während die noch freien Wasserstoffe dieses anderen Resorcinpaars intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden.

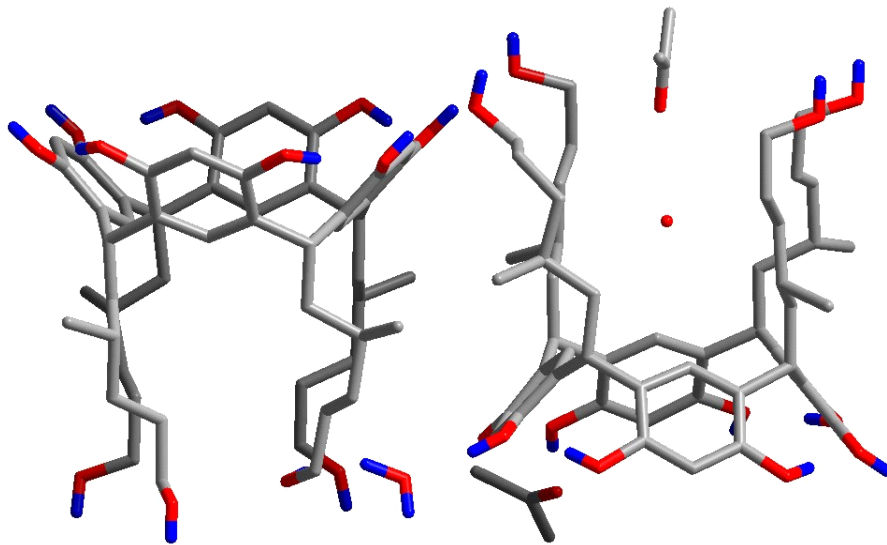


Abb. 37: 2 Resor[4]arenmoleküle der Elementarzelle der Kristallstruktur von **8S**.

Die Ausrichtung der Aldehydkomponenten mag auf den ersten Blick ungeordnet erscheinen, betrachtet man jedoch einen größeren Ausschnitt der Kristallstruktur, so geben sich weitere Wasserstoffbrücken als Ursache zu erkennen.

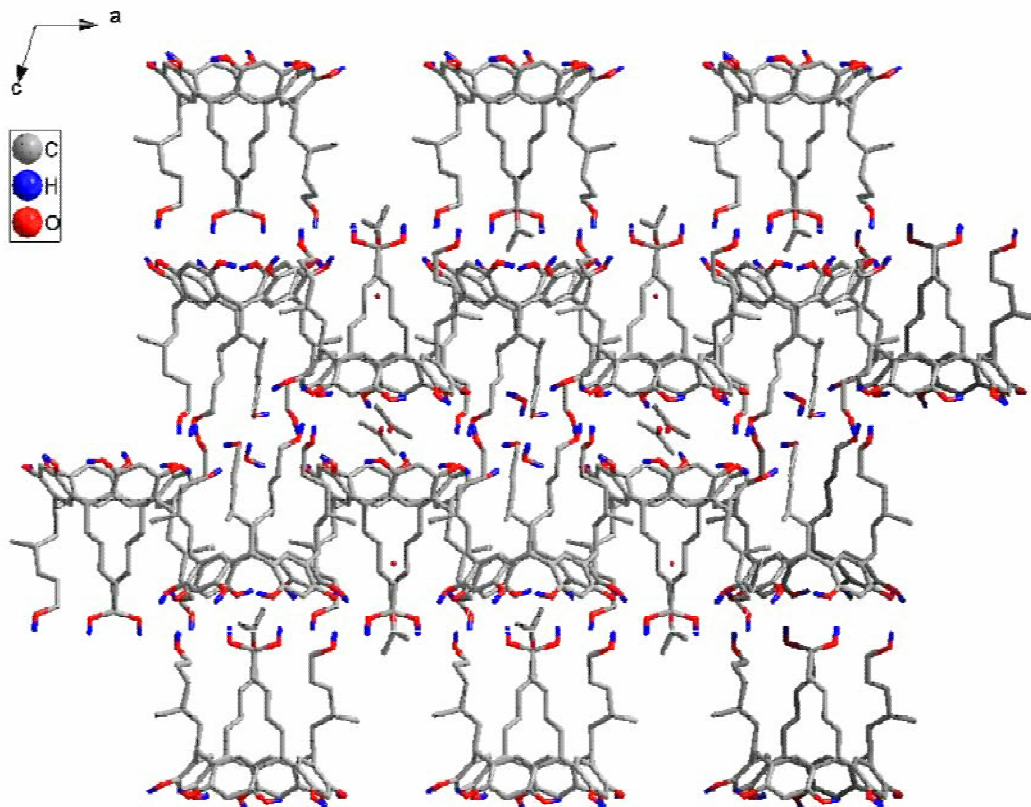


Abb. 38: Größerer Ausschnitt der Kristallstruktur von **8S** mit Blick entlang der b-Achse.

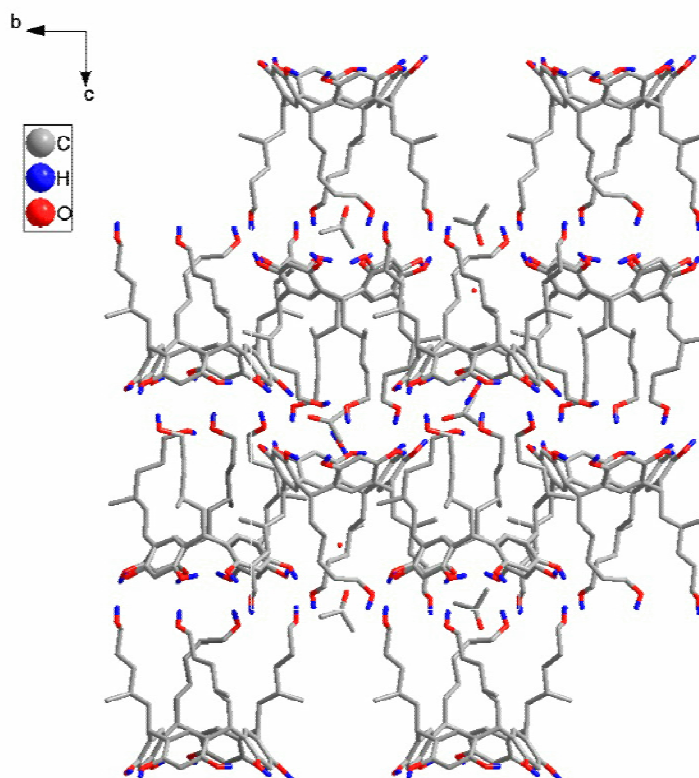


Abb. 39: Der Ausschnitt aus Abb. 38 mit Blick entlang der a-Achse.

5.1.3 Synthesestrategie

Für die Synthese *lower rim*-funktionalisierter Resorc[4]arene lassen sich zunächst zwei Synthesewege separieren:

a) Beim ersten Weg wird zuerst die Aldehydkomponente mit der gewünschten funktionellen Gruppe versehen und im Anschluß zum Resorc[4]aren cyclisiert. Voraussetzung hierfür ist, dass die funktionelle Gruppe die sauren Cyclisierungsbedingungen übersteht, was z.B. bei Estergruppen nicht vollständig gewährleistet ist. Ein weiteres Problem ergibt sich aus der möglichen Substitution der funktionellen Gruppen durch die Chloridionen aus der Salzsäure. Dieses Problem kann umgangen werden, falls es zu der funktionellen Gruppe ein Säureanalogon gibt, durch das die Salzsäure bei der Cyclisierung ersetzt wird. Dadurch würden Substitutionen ohne Wirkung bleiben.

b) Der zweite Weg berücksichtigt zuerst die Cyclisierung zum Resorcaren mit einem geeigneten Aldehyd. Die Einführung der gewünschten funktionellen Gruppe erfolgt dann am Resorcaren.

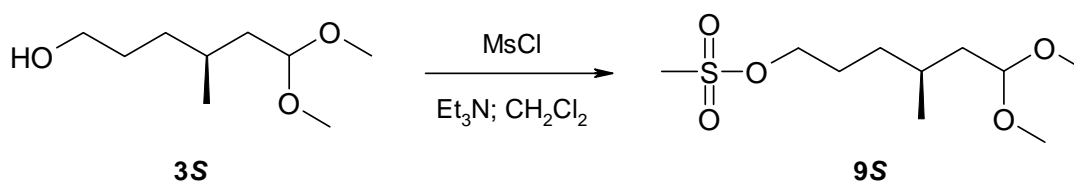
Ein großes Problem stellen in diesem Fall die aciden OH-Protonen an den Resorcineinheiten dar. Es darf praktisch nicht im basischen Medium gearbeitet werden. Die aromatischen OH-Gruppen lassen sich zwar z.B. durch Benzylierung schützen, jedoch bedeutet dies zusätzliche zwei Syntheseschritte, falls die Schutzgruppe auch wieder entfernt werden soll und es ist auch nicht gewiß, ob die Entschützungsreaktion mit dem Erhalt der funktionellen Gruppe an der *lower rim* harmoniert. Die Synthese würde also unnötig kompliziert.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Tatsache, dass an der *lower rim* vier Reaktionszentren vorliegen. Reaktionen, die keinen vollständigen Umsatz garantieren, würden durch unterschiedlich substituierte *lower rims* zu verschiedenen Resorcarenprodukten führen. Diese Problematik der quantitativen Umsetzung gilt auch für die Einführung von Schutzgruppen an der *upper rim*.

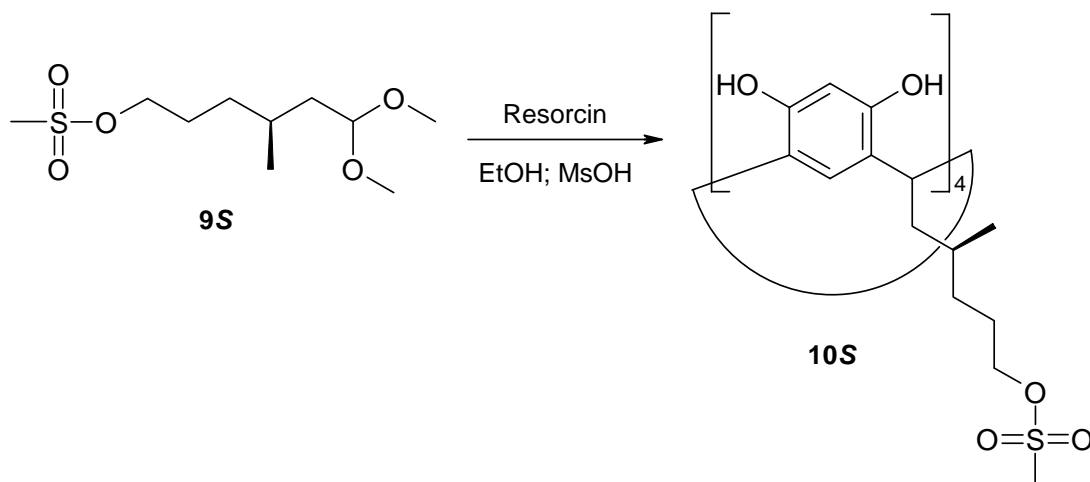
Die aufgeführten Probleme schränken das Augenmerk auf nur einen der beiden Synthesewege a) oder b) stark ein. Letzendlich beruht eine optimale Synthesestrategie in vielen Fällen auf geeigneten Mittelwegen, die nachfolgend erarbeitet werden.

5.1.4 Die Methansulfonylgruppe

Im Hinblick auf ein universelles Resorc[4]aren mit einer guten Abgangsgruppe an der *lower rim*, bietet sich die Methansulfonylgruppe an. Die direkte Reaktion mit den aliphatischen Hydroxygruppen des Tetrahydroxyresorc[4]arens **8S** kann aber aufgrund der fehlenden Selektivität zwischen aromatischen und aliphatischen Hydroxygruppen nicht gelingen. Es ist daher erforderlich, die Methansulfonylgruppe bereits am Hydroxyacetal **3S** einzuführen.



Das erhaltene Methansulfonylacetal **9S** wird mit Resorcin zum entsprechenden Resorc[4]aren kondensiert. Als Säure kann hier aber nicht HCl fungieren, da sonst die Methansulfonylgruppen teilweise durch Chlor substituiert werden, was nach einer Testreaktion im MALDI-Spektrum bestätigt wurde. Solch ein partieller Austausch kann durch Verwendung der Methansulfonsäure verhindert werden.



Bisher ist es nicht gelungen, die Verbindung **10S** zu kristallisieren oder als Feststoff aus einer Lösung auszufällen. Man erhält dabei lediglich eine ölige Masse, weshalb die Reinigung chromatographisch mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol im Verhältnis 10:1 erfolgt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels bleibt das Resorc[4]aren **10S** als krümeliger Feststoff zurück.

Das MALDI-Spektrum von **10S** liefert neben den Kationenkomplexen des Produktes ($M + H^+$, $M + Na^+$ und $M + K^+$) stets eine um 179 verringerte Masse im Vergleich zur Masse des Produktes, wobei die Intensität dieses Signals in Zusammenhang mit der Laserintensität steht. Dieses bislang nicht bekannte Phänomen wurde nicht nur bei allen in dieser Arbeit synthetisierten, sondern auch bei anderen Resorc[4]arenen beobachtet, und wird stellvertretend an dieser Stelle diskutiert. Interessanterweise entspricht diese Massendifferenz bei allen Resorcarenen immer exakt der Masse einer Aldehydkomponente (Resorcarenbein) und resultiert wahrscheinlich aus der Fragmentierung zwischen einem Methylenbrückenkohlenstoffatom und dem α -Kohlenstoffatom des entsprechenden Resorcarenbeins, trotz der milden Bedingungen bei der MALDI-Methode. Dabei erhält das Resorcarenfragment an der doppelbenzylichen Methylenbrücke eine positive Ladung. Dieses durch die doppelbenzyliche Position sehr stabile Carbokation ist ohne Kationenkomplexierung detektierbar. Diese Vermutung wird

durch die Tatsache gestützt, dass für die reduzierte Masse stets nur ein Signal beobachtet wird und nicht bis zu drei durch Kationenkomplexierungen hervorgerufene Signale, wie es bei den Resorc[4]arenen der Fall ist. Die 2., 3. und 4. Dissoziationsenergien liegen so hoch, dass auch bei höheren Laserintensitäten keine weitere Fragmentierung beobachtet werden konnte.

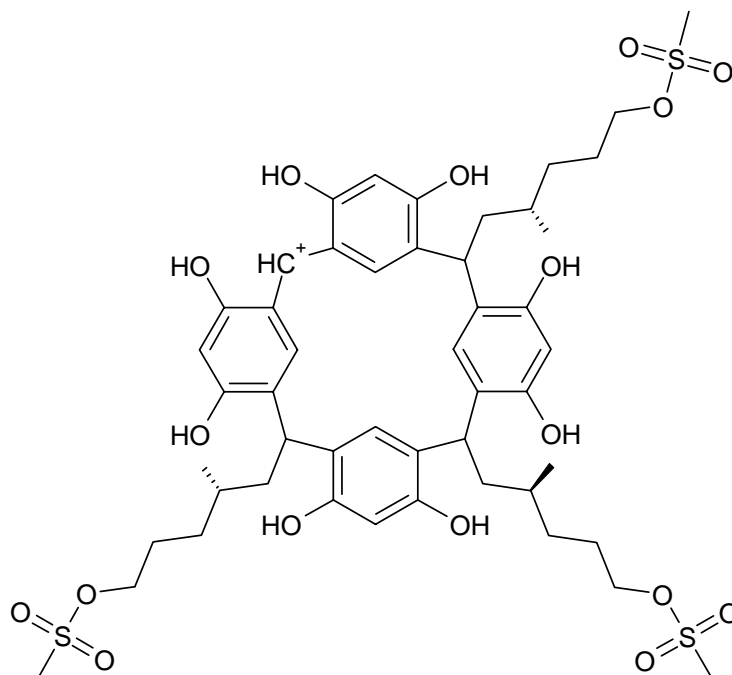
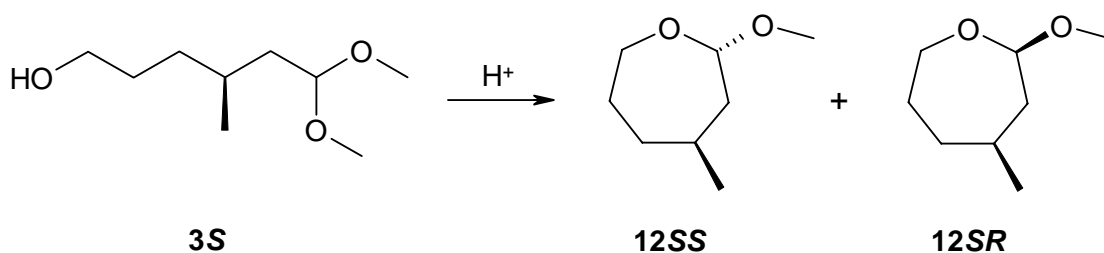


Abb. 40: Mögliches Fragment $[M - 179]^+$ von **10S** im MALDI-Spektrum.

5.1.5 Die Chlorgruppe

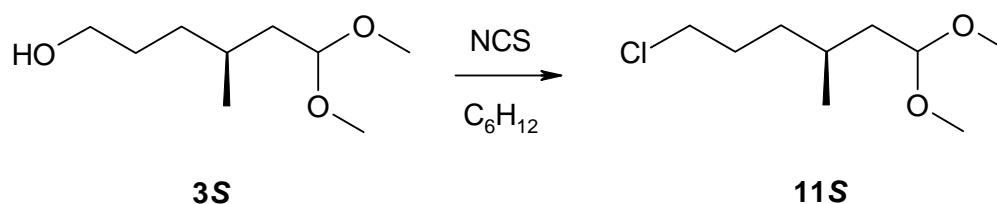
Die Aktivierung der Hydroxygruppe zur Einführung von Chlor kann mit verschiedenen Reagenzien erfolgen. Problematisch ist die Säureempfindlichkeit der Acetalgruppe, die durch den oft freigesetzten Chlorwasserstoff angegriffen wird und somit Wege zu Nebenreaktionen eröffnet. Genau das geschieht bei der Umsetzung von **3S** mit Thionylchlorid. Trotz eines großen Überschusses an Pyridin als Protonenfänger wird das gewünschte Chloracetal **11S** nur in sehr geringen Ausbeuten synthetisiert. Selbst mit dem milden Dichlortriphenylphosphoran erhält man neben dem Chloracetal **11S** zwei weitere Hauptprodukte mit gleichen Massenspektren, was auf ein vorliegendes Diastereomerenpaar hinweist. Denkbar ist eine intramolekulare Umacetalisierung des Hydroxyacetals **3S** zu den cyclischen Acetalen **12SS** und **12SR** unter Bildung eines neuen Stereozentrums.



Eines der beiden Diastereomere **12S** wird deutlich bevorzugt gebildet, was auf das vorhandene Stereozentrum von **3S** zurückzuführen ist.

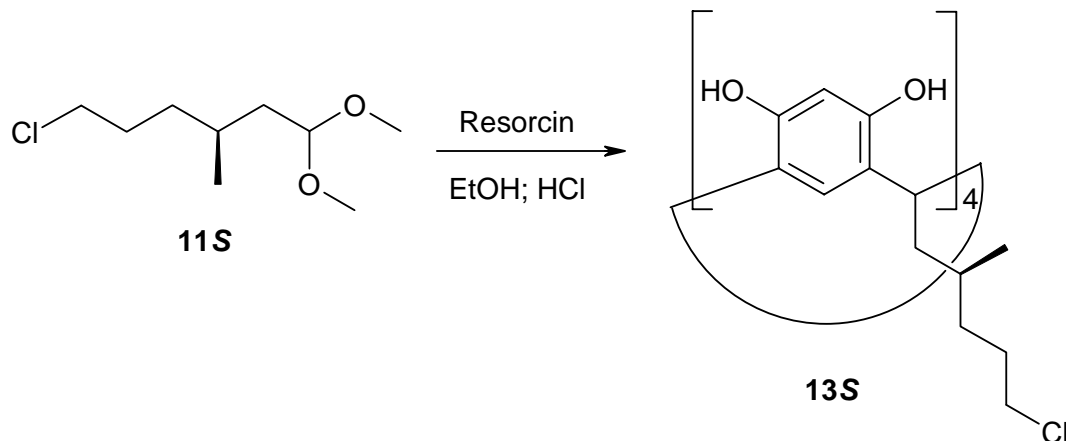
Wird der Reaktion ein Protonenfänger wie z.B. Triethylamin zugesetzt, so bleibt die Umacetalisierung zu **12S** aus. Allerdings verhindert das auch einen vollständigen Umsatz, weil das Amin in Konkurrenz zu dem Hydroxyacetal **3S** mit der Phosphorverbindung reagiert. Die Variation der Menge an Amin bewirkt entweder die Bildung von **12S** oder eine Verringerung des Reaktionsumsatzes.

Die optimale Umsetzung des Hydroxyacetals **3S** zum Chloracetal **11S** lässt sich mit *N*-Chlorsuccinimid bewerkstelligen. Hier wird kein Chlorwasserstoff freigesetzt, was eine Amin-Zugabe erfordern würde, und man erhält das Chloracetal **11S** mit 75% Ausbeute. Die Verbindung **11S** ist gut destillierbar, wogegen eine chromatographische Reinigung an Kieselgel nach kurzer Zeit zur teilweisen Zersetzung, wahrscheinlich Deacetalisierung führt.



Da die Synthese des Chloroacetals **11S** mit *N*-Chlorsuccinimid gut funktioniert, bietet sich die Übertragung für die Synthese des entsprechenden Bromoacetals mit *N*-Bromsuccinimid an. Hierbei wird auch das Produkt gebildet, was man schon anhand des charakteristischen, intensiven Geruches für die Halogenacetale bemerkt. Leider wird die Synthese durch die Bildung von extrem vielen Nebenprodukten begleitet, wie das Gaschromatogramm zeigt. Deshalb wurde auf eine Reinigung des Produktes verzichtet. Das Auftreten von Zersetzungsreaktionen auf der GC-Säule als Grund für die Vielzahl an Nebenprodukten kann weitgehend ausgeschlossen werden, da das entsprechende Iodacetal, dessen Synthese im nächsten Kapitel beschrieben wird, im Gaschromatographen nicht dermaßen zersetzt wird.

Die Verbindung **11S** ist ein neuer potentieller Aldehyd für die Resorcaren synthese. Die Cyclisierung mit Resorcin in Ethanol/Wasser mit Salzsäure führt zu dem Tetrachlor-resorc[4]aren **13S**.



Auch für das Resorc[4]aren **13S** gilt: Kristallisationsversuche führten bisher nur zur Bildung eines Öls, so dass die Reinigung ebenfalls durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol im Verhältnis 10:1 erfolgt. Erst die Lagerung einer Lösung von **13S** in Ethanol über viele Monate im Dunkeln brachte einen "Riesenkristall" hervor. Dieser rautenförmige "Stein" mißt in seiner längsten Ausdehnung 1.9 cm, wiegt stolze 480 mg und war für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

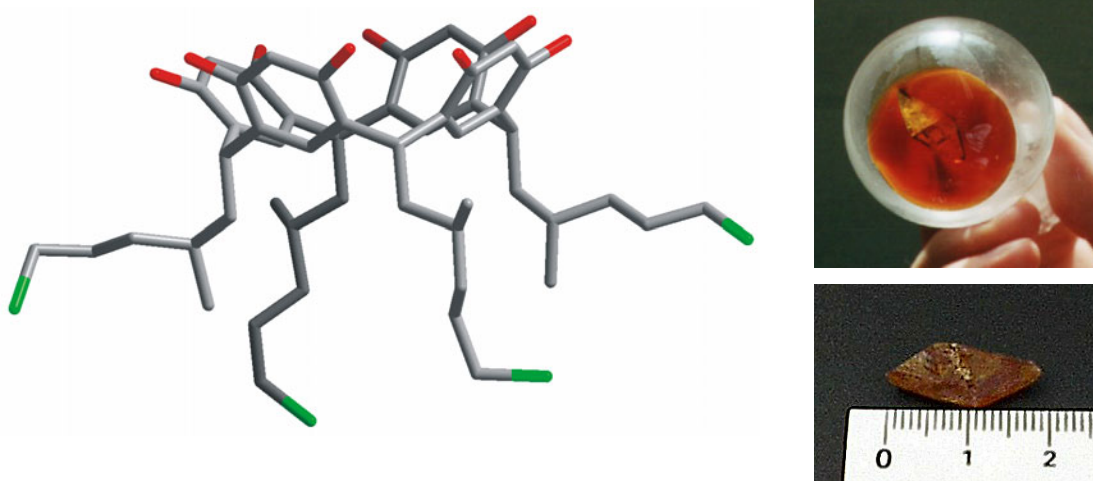


Abb. 41: Riesenkristall und Röntgenstruktur von **13S**.

Das Tetrachlorresorc[4]aren **13S** bildet ein triklinisches Kristallsystem in der Raumgruppe P1 und liegt ebenfalls in der *crown*-Konformation mit einer *all-cis*-Konfiguration an den Methylenbrücken vor. Die Elementarzelle ($a = 11.865 \text{ \AA}$, $b = 13.995 \text{ \AA}$, $c = 19.654 \text{ \AA}$, $\alpha = 76.59^\circ$, $\beta = 76.69^\circ$, $\gamma = 73.56^\circ$, $V = 2997.26 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.230 \text{ g/cm}^3$) enthält zwei Moleküle, die entgegengesetzt ausgerichtet sind. Anders als im Kristall des Tetrahydroxyresorcarens **8S** sind bei dem Resorcaren **13S** nur zwei sich gegenüberliegende Beine parallel zu der durch den Kelch laufenden Drehachse ausgerichtet. Eines dieser Beine von einem Resorcarenmolekül ragt in den *lower rim*-Hohlraum des zweiten Resorcarenmoleküls hinein und umgekehrt. Das andere Beinpaar geht dagegen in eine senkrechte Orientierung über.

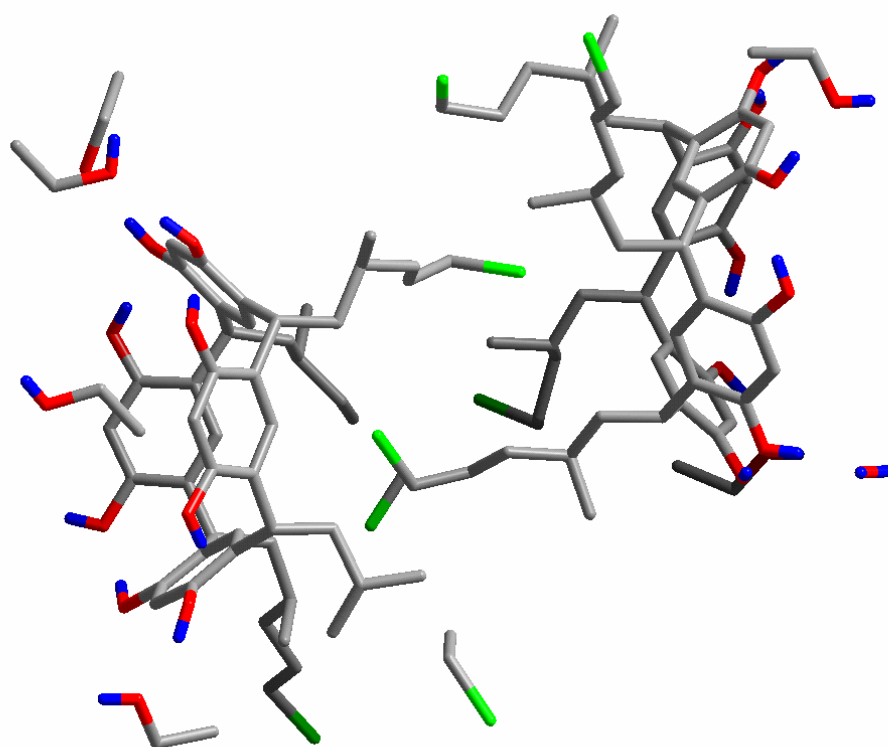


Abb. 42: Die Resorc[4]arene der Elementarzelle der Kristallstruktur von **13S**.

Die Wasserstoffe der OH-Gruppen einer Resorcineinheit bilden intramolekulare Wasserstoffbrücken, eine benachbarte Resorcineinheit bildet keine Wasserstoffbrücken aus und die verbleibenden zwei Resorcineinheiten bilden je nur eine intramolekulare Wasserstoffbrücke aus.

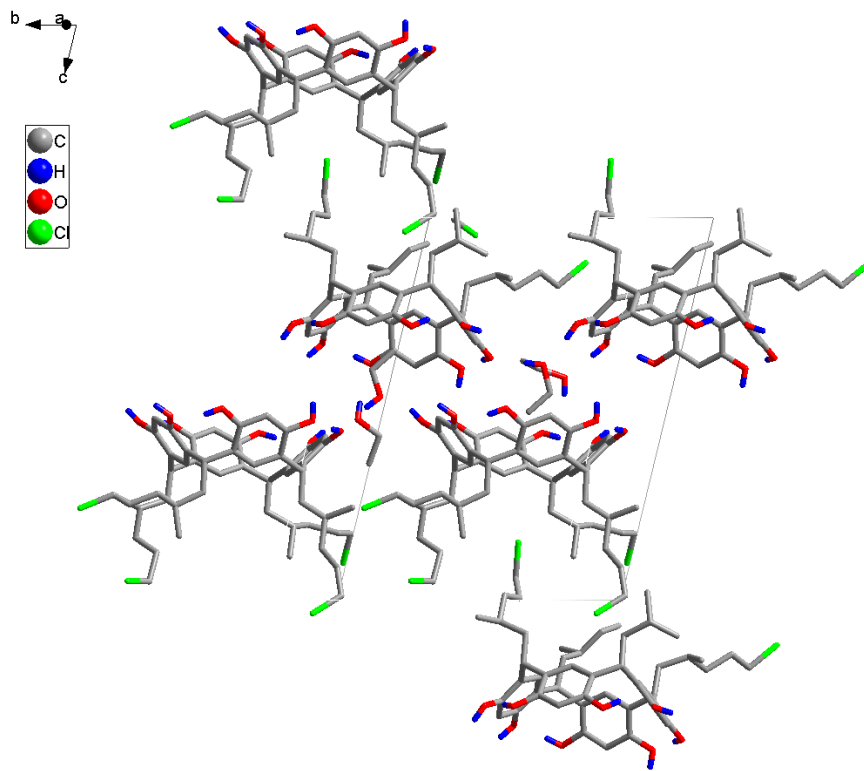


Abb. 43: Größerer Ausschnitt der Kristallstruktur von 13S.

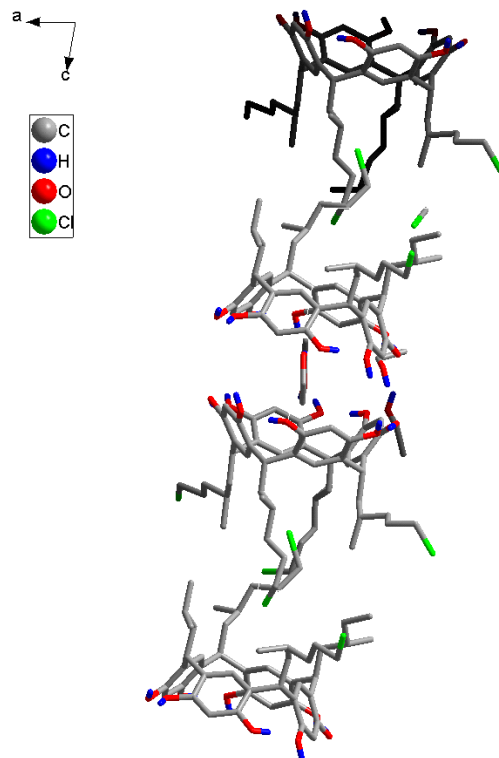
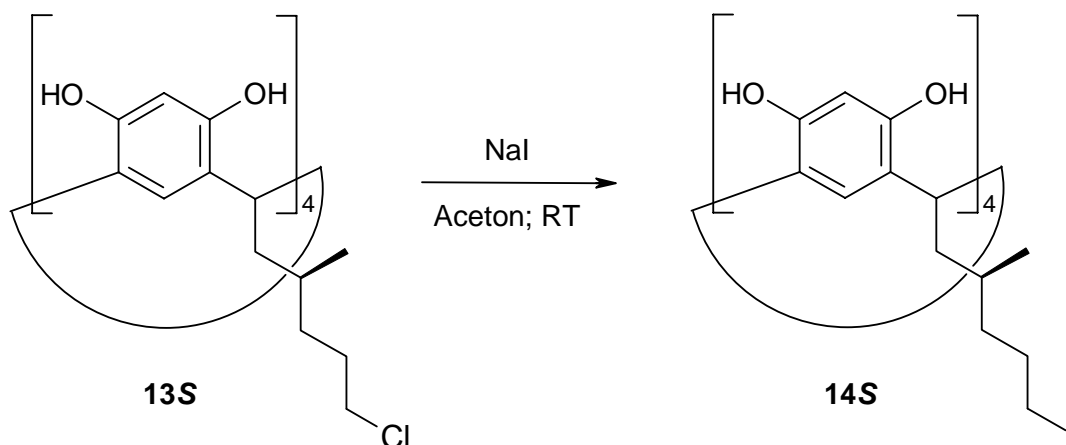


Abb. 44: Der Ausschnitt aus Abb. 43 entlang der b-Achse.

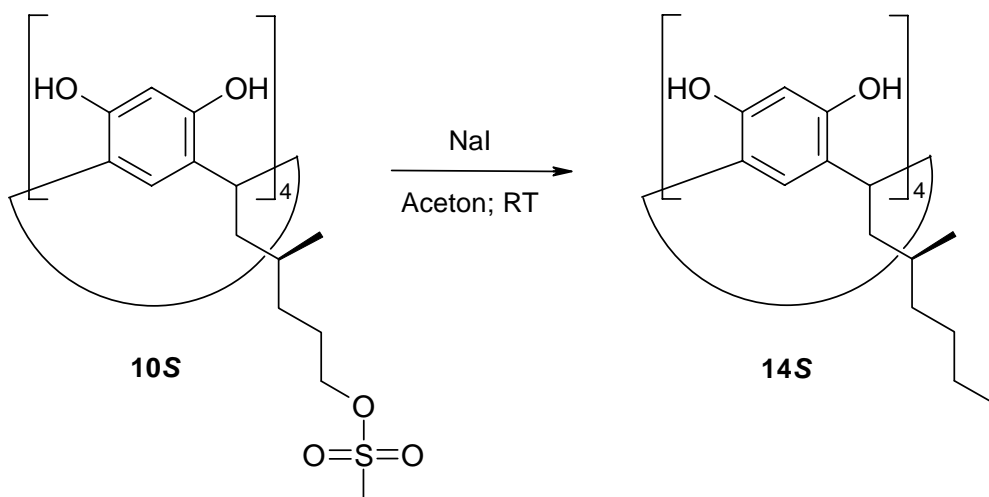
5.1.6 Die Iodgruppe

Über die Finkelstein-Reaktion kann die Chlorgruppe des Resorc[4]arens **13S** durch Iod substituiert werden. Da das Chloratom eine verhältnismäßig schlechte Abgangsgruppe ist, muß für die vollständige Umsetzung die Lösung 7 Tage mit 7 Äquivalenten Natriumiodid pro Chloratom bei Raumtemperatur gerührt werden.

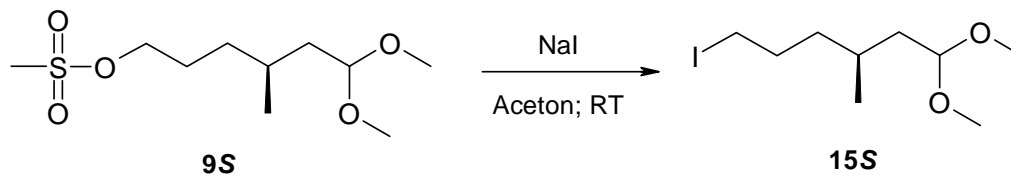


Bei dem Resorc[4]aren **14S** zeigt sich ebenfalls das inzwischen altbekannte Problem der mangelnden Kristallisation, es läßt sich aber sehr gut chromatographisch reinigen.

Die Reaktionszeit läßt sich wesentlich verkürzen, wenn das Methansulfonylresorc[4]aren **10S** als Ausgangsverbindung verwendet wird. In diesem Fall erhält man die Verbindung **14S** bereits nach 24 h. Die Substitution der Chlor- und Methansulfonylgruppe durch Iod sind gute Beispiele für eine einfache Funktionalisierung an einem Resorcaren. Dabei kommt das Resorcaren **10S** der Rolle eines Universalresorcarens aufgrund der besseren Abgangsgruppe ein gutes Stück näher.

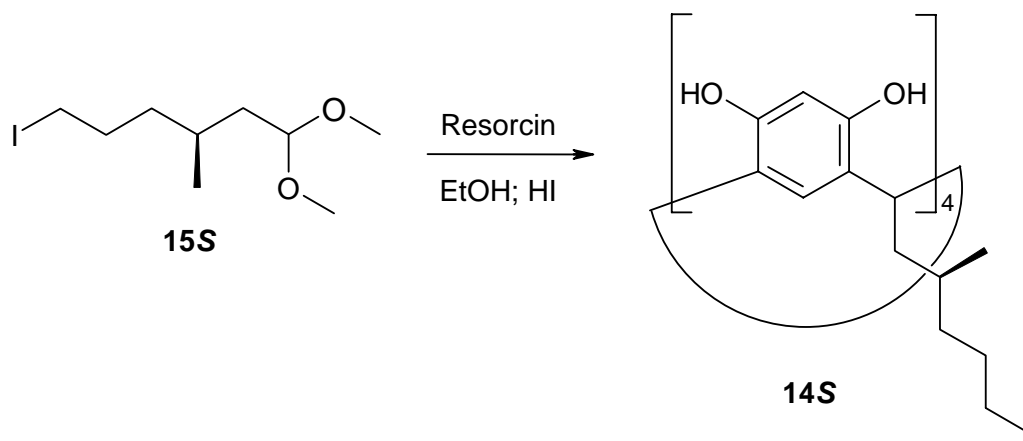


Dieselbe Substitutionsreaktion läßt sich auch an dem Methansulfonylacetal **9S** durchführen und man erhält das Iodacetal **15S**.



Die gaschromatographische Analyse von **15S** zeigt die Präsenz eines Nebenproduktes, das zunächst destillativ nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Dieses Nebenprodukt wurde mittels Massenspektrometrie, IR- und NMR-Spektroskopie als der analoge Iodacetaldehyd identifiziert. Im Nachhinein stellte sich heraus, dass der Aldehyd durchaus destillativ abgetrennt werden kann, sich aber durch Zersetzung von **15S** auf der GC-Säule immer wieder neu bildet. Diese Empfindlichkeit gegenüber Säurespuren hatte sich bereits bei der Säulenchromatographie, nicht aber im Gaschromatogramm, des Chloracetals **11S** gezeigt.

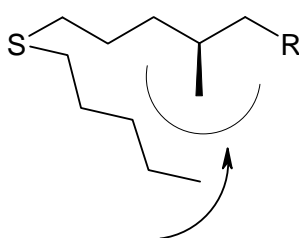
Die Cyclisierung von **15S** mit Resorcin muß, um partielle Substitutionen zu verhindern, mit Iodwasserstoffsäure erfolgen und gelingt ohne Schwierigkeiten in guten Ausbeuten.



In dem Fall der Iodgruppe bleibt es einem überlassen, ob sie direkt am Resorc[4]aren oder indirekt über das Acetal eingeführt wird.

5.1.7 Die Ethylsulfidgruppe

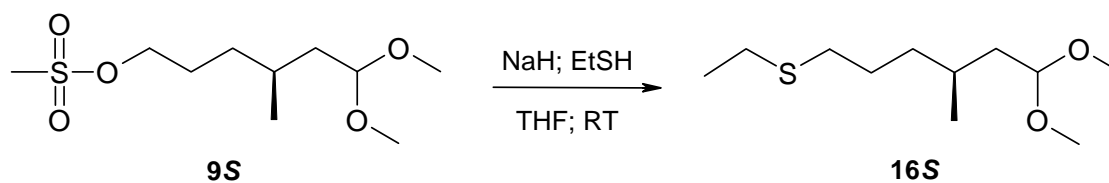
Analog zu den Arbeiten von *Reinhoudt* aus Kapitel 3.6 sollen Resorc[4]arene mit einer Sulfidgruppe als oberflächenaktive Gruppe synthetisiert werden. Allerdings muß bei den Citronellal-Systemen die Methylgruppe am Stereozentrum berücksichtigt werden. Diese könnte eine antiparallele Ausrichtung der Dialkylsulfidfragmente durch van-der-Waals-Wechselwirkungen bei der Oberflächenbeschichtung auf Gold verhindern, was wiederum die Bildung einer geordneten Monoschicht verhindert.



Die antiparallele Ausrichtung könnte nun auch so erfolgen, dass sich die terminale Alkylgruppe von der Rückseite der Methylgruppe am Stereozentrum nähert. Die Röntgenstrukturen der Resorcarene **8S** und **13S** zeigen aber, dass die Methylgruppen vom Resorcaren weg (nach außen) und nicht zu ihm hin (in den *lower rim*-Hohlraum hinein) orientiert sind. Die terminale Alkylkette müßte für eine rückseitige antiparallele Ausrichtung in den *lower rim*-Hohlraum klappen, was zu sterischen Hinderungen führt, zumal vier Alkylketten pro Resorcaren vorhanden sind.

Um eine mögliche sterische Hinderung durch die Methylgruppe am Stereozentrum zu umgehen, fällt die Wahl auf eine kurze Alkylsulfidkette. Geeignet wäre eine Länge von ein bis drei Kohlenstoffeinheiten, wobei fraglich ist, ob bei diesen Kettenlängen überhaupt eine antiparallele Ausrichtung erfolgt.

Die Alkylsulfidgruppe wird durch Substitution der Methansulfonylgruppe von **9S** durch das deprotonierte Alkanthiol eingeführt. Am Methansulfonylresorcaren **10S** kann die Substitution aufgrund der freien aromatischen Hydroxygruppen nicht durchgeführt werden. Da Methanthiol gasförmig ist, fällt die Wahl aus praktischen Gründen auf Ethanthiol. Bei der Verwendung von Propanthiol würde sich eine ausbleibende antiparallele Ausrichtung der resultierenden Propylsulfidgruppen am stärksten negativ auf die Monoschichtbildung auswirken.



Die Synthese des Acetals **16S** kann ohne Schwierigkeiten und in guten Ausbeuten durchgeführt werden. Probleme treten dagegen bei der Cyclisierung zum Resorcaren auf, die unter Standardbedingungen mit HCl erfolgt. Enthält die Reaktionslösung zu viel Sauerstoff, so werden eine oder mehrere Sulfidgruppen oxidiert. Das kann dazu führen, dass man das Produkt **17S** überhaupt nicht erhält. Dieser Oxidationsprozeß erfolgt auch nach einigen Tagen an der Luft.

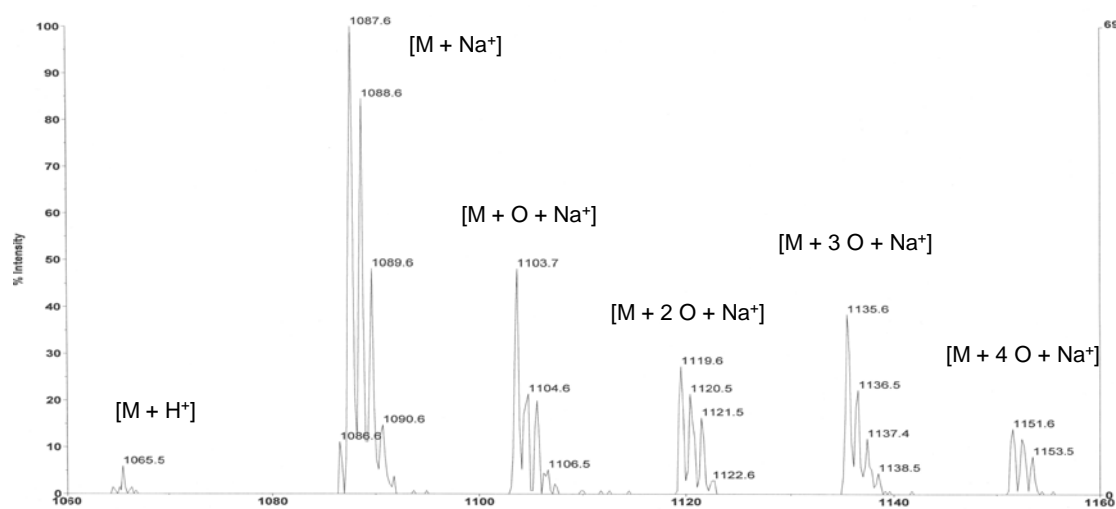
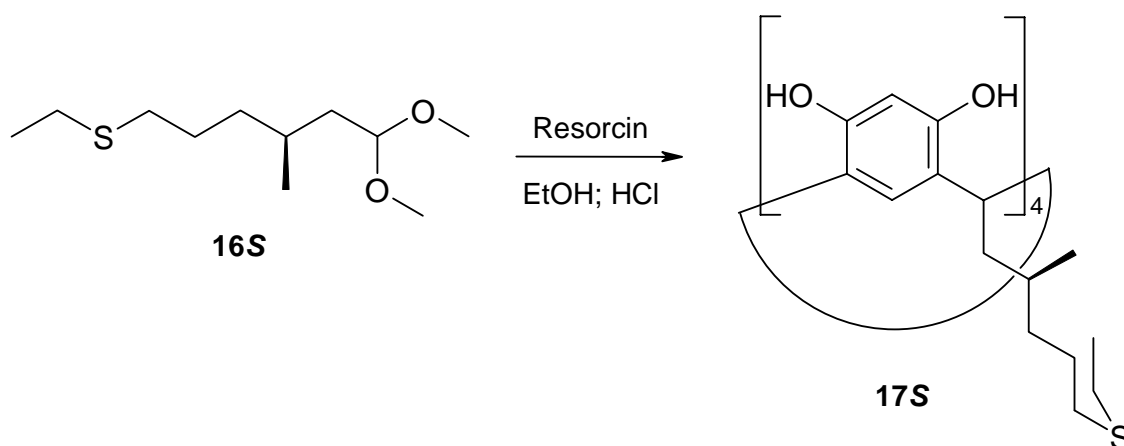


Abb. 45: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum von dem vermeintlichen Resorcaren **17S**:

Die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Synthese führt wahrscheinlich zur Oxidation der Schwefelatome.

Der Versuch, dem Problem durch eine kürzere Reaktionszeit bei niedrigerer Energie, d.h. nicht so hoher Temperatur, zu begegnen, führte zu einem interessanten Ergebnis: Nach nur einstündiger Reaktion bei 50 °C konnte im MALDI-Massenspektrum die Bildung von höheren Resorcarenen beobachtet werden, bis hin zum Resorc[8]aren (vgl. Kapitel 3.1).

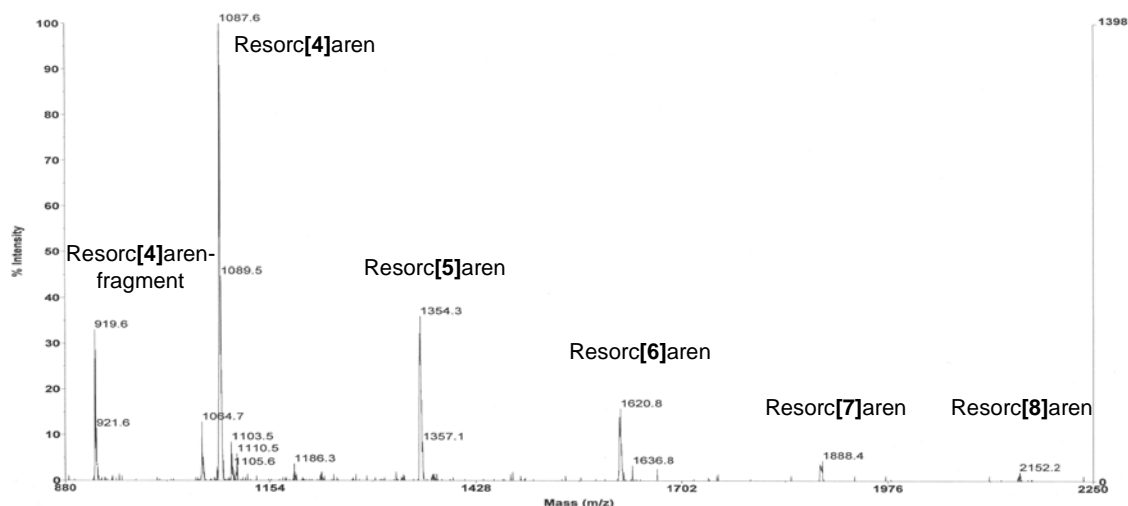


Abb. 46: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum des Rohproduktes von **17S** nach kurzer Reaktionszeit.

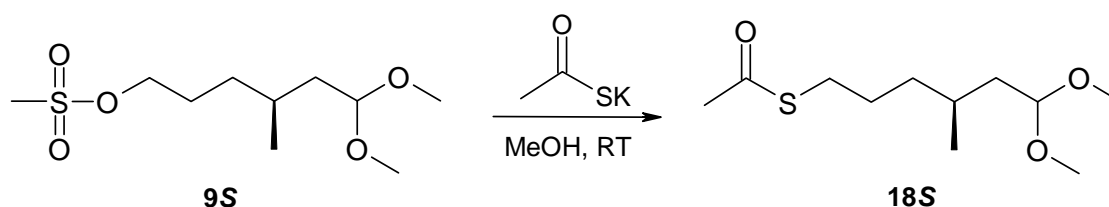
Hat die Oxidation der Schwefelfunktion nur in geringem Maße stattgefunden, so können die Nebenprodukte durch Säulenchromatographie abgetrennt werden. Grundsätzlich kann das Resorcaren **17S** nur durch zweimalige Chromatographie, zuerst mit Chloroform/Methanol im Verhältnis 10:1 und anschließend mit Cyclohexan/Ethanol im Verhältnis 5:1, sehr rein erhalten werden.

Für das Resorc[4]aren **17S** gilt nicht nur, dass es nicht kristallisiert, sondern beim Einengen aus einer Mischung aus Chloroform und Methanol fällt bei höheren Konzentrationen die Bildung einer gallertartigen, trüben Masse besonders auf. Dieses Verhalten zeigt sich mehr oder weniger bei allen funktionalisierten Resorcarenen dieser Arbeit und wird separat in dem Kapitel 5.1.12 behandelt.

5.1.8 Die Thioacetylgruppe

Die Thioacetylgruppe ist insofern interessant, als dass sie sowohl an Gold haften kann, als auch eine Vorstufe zur Einführung von Thiolgruppen darstellt. Wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, synthetisiert die Gruppe um *Stirling* ein thioacetylfunktionalisiertes Resorc[4]aren durch photochemische Addition von Thioessigsäure an eine Doppelbindung. Um diesen Syntheseweg auf das Citronellalsystem zu übertragen, bedarf es zunächst der Einführung einer Doppelbindung. Da klassische Eliminierungen von Halogenen mit drastischen Reaktionsbedingungen verbunden sind, scheint die Eliminierung der Methansulfonylgruppe die bessere Wahl zu sein. Methansulfonylgruppen lassen sich durch Kaliumtertbutylat^[95] oder durch Umwandlung in das Phenylselenylderivat^[96] mit anschließender Oxidation durch Wasserstoffperoxid eliminieren. Im Idealfall kann bei der Eliminierung mit Kaliumtertbutylat in DMSO das Produkt im Vakuum aus der Reaktionslösung entfernt werden. DMSO ist hier aber aufgrund des zu ähnlichen Siedepunktes im Vergleich mit dem Produkt nicht geeignet, so dass u.a. Tetraethylenglycoldimethylether als alternatives Lösungsmittel getestet wurde. Die Versuche zur Eliminierung der Methansulfonylgruppe führten insgesamt nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen, vor allem wegen geringer Ausbeuten oder praktischer Schwierigkeiten bei der Verwendung des Tetraethylenglycoldimethylethers, bei dem sich nach kurzer Reaktionszeit eine steife Masse bildet und somit die gesamte Reaktionsdurchführung beeinträchtigt wird.

Alternativ zur Eliminierung der Mesylgruppe für die Addition von Thioessigsäure, lässt sie sich einfach durch Thioacetat substituieren. Rühren über Nacht bei Raumtemperatur führt zu dem Thioacetylacetal **18S** in guten Ausbeuten, wobei der Reaktionsbeginn schon nach wenigen Minuten durch den Ausfall eines Feststoffes beobachtet werden kann. Die Reinigung des Produktes gelingt durch Säulenchromatographie.

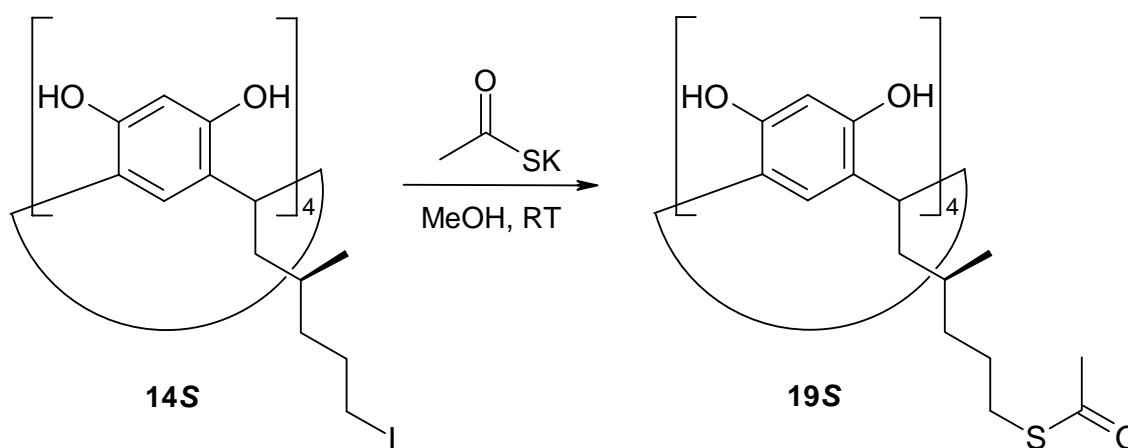


Die Cyclisierung von **18S** zu dem entsprechenden Resorc[4]aren kann wegen drohender Substitution bzw. Hydrolyse der Thioacetalgruppe nicht mit Salzsäure erfolgen (vgl. Kapitel 5.1.10), gelingt aber auch nicht mit Thioessigsäure. Wahrscheinlich ist die

Säurestärke der Thioessigsäure für die Resorcaren synthese nicht ausreichend.

So bleibt noch die Möglichkeit, die Substitutionsreaktion am Methansulfonylresorcaren **10S** durchzuführen. Das MALDI-Spektrum zeigt, dass neben dem Produkt auch teilsubstituierte Spezies und Nebenprodukte vorliegen, wobei die Nebenprodukte wohl aus Nebenreaktionen mit den OH-Gruppen der *upper rim* durch die basische Wirkung der Thioacetationen resultieren, jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

Eine quantitative Umsetzung ohne Nebenprodukte wird dagegen bei der Substitution an dem Tetraiodresorcaren **14S** erzielt und man erhält das Tetrathioacetylresorc[4]aren **19S** in guten Ausbeuten. **19S** muß ebenfalls chromatographisch mit Chloroform/Methanol 10:1 gereinigt werden und bildet in hohen Konzentrationen eine Gallertmasse.



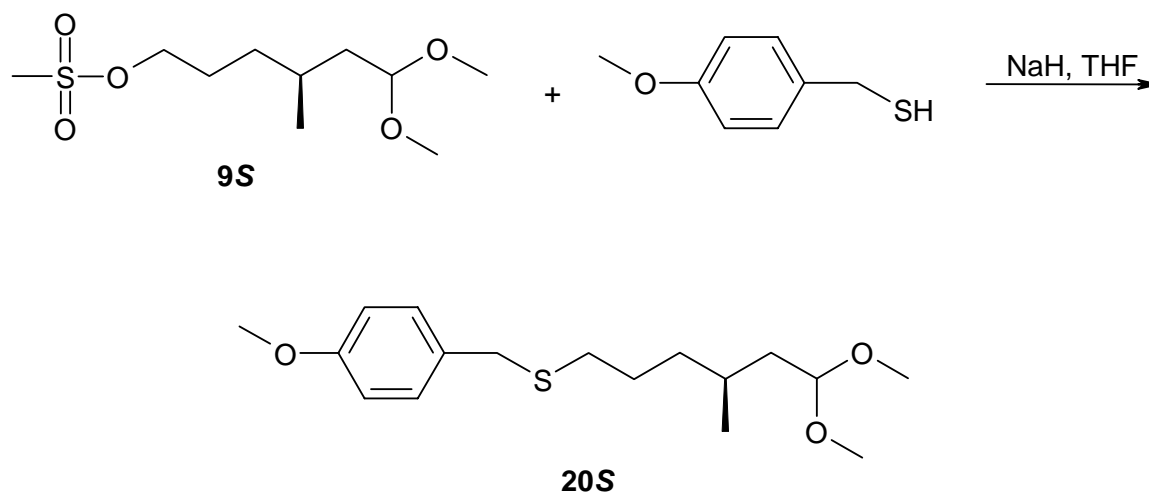
5.1.9 Die *p*-Methoxybenzylthiogruppe

Das ursprüngliche Interesse an der *p*-Methoxybenzylthio-Gruppe lag in der Möglichkeit, durch Spaltung die Thiolgruppe freizusetzen. Wie sich in dem nachfolgenden Kapitel zeigt, gestaltet sich nämlich die direkte Einführung der freien Thiolgruppe als sehr schwierig. Es sind zahlreiche Schutzgruppen für die Thiolgruppe bekannt^[97], die Anzahl wird aber dadurch stark eingeschränkt, dass die Schutzgruppen gegen die Cyclisierungsbedingungen resistent sein müssen und wegen der vier Reaktionszentren eine nahezu quantitative Umsetzung garantiert sein muss.

Neben der synthestrategischen Funktion ist das entsprechend funktionalisierte Resorc[4]aren ein potentieller Baustein für die Bildung von selbstorganisierten Monoschichten auf Goldoberflächen. Die Monoschichtbildung könnte durch intramolekulare π - π -Wechselwirkungen der Phenyleinheiten begünstigt und die Monoschicht

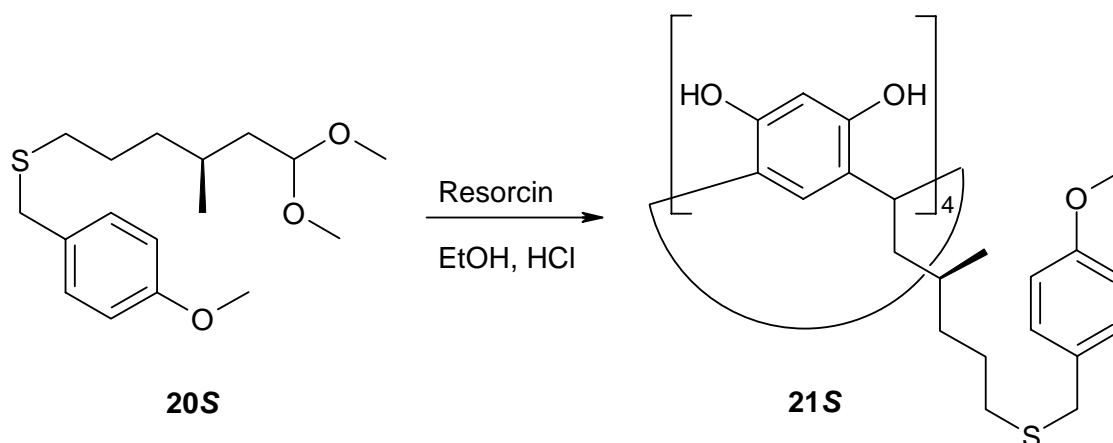
dadurch stabilisiert werden.

Die Synthese erfolgt durch Substitution der Mesylgruppe von **9S** durch *p*-Methoxybenzylthiolat. Aufgrund des erwarteten sehr hohen Siedepunktes wird das *p*-Methoxybenzylthioacetal **20S** chromatographisch gereinigt.



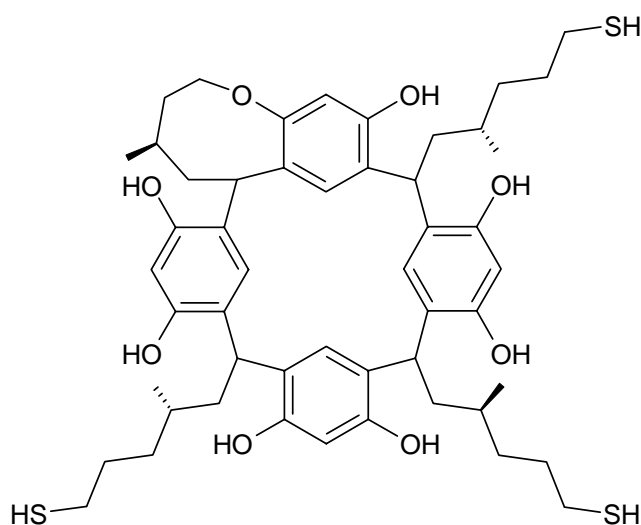
Die Cyclisierung kann unter Standardbedingungen mit Salzsäure erfolgen, da die *p*-Methoxybenzylthio-Gruppe unter diesen Bedingungen nicht gespalten wird. Interessanterweise ist auch keine Oxidation der Schwefelatome in nennenswertem Ausmaß beobachtet worden.

Auch bei dem chromatographisch gereinigten Resorc[4]aren **21S** lässt sich die Gallertbildung sehr gut beobachten.



5.1.10 Die Thiolgruppe

Die Thiolgruppe ist besonders gut für die Bildung von Monoschichten auf Goldoberflächen geeignet, da sie sehr fest an Gold bindet. Die Synthese von Resorcarenen mit Thiolgruppen an der *lower rim* gestaltet sich jedoch als äußerst schwierig. Die direkte Substitution von Iod oder der Mesylgruppe an den entsprechenden Resorcarenen führt zu teilweise undefinierten Nebenprodukten, da die Thiolat-Ionen aufgrund ihres stark basischen Charakters sofort die Hydroxygruppen an der *upper rim* deprotonieren. So wurde beispielsweise im MALDI-Spektrum die intramolekulare Verknüpfung der *lower rim* mit der *upper rim* über eine Etherbrücke beobachtet.

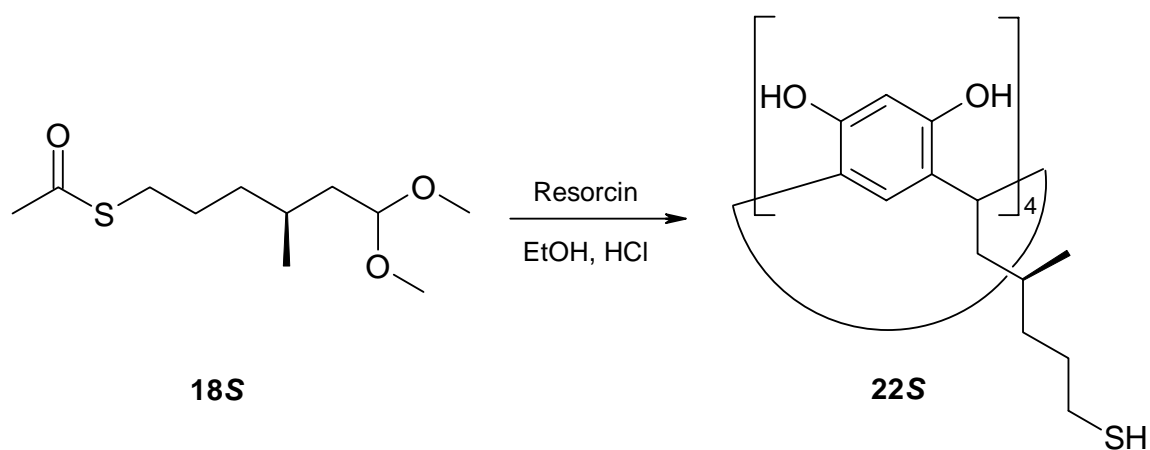


Ebenso mißlingt der Umweg über die Einführung von Thioharnstoff, da das Thioharnstoffderivat zur Freisetzung der SH-Gruppen basisch behandelt wird, was ebenfalls nicht mit der *upper rim* harmoniert. Auch die Synthese über das thiolsubstituierte Acetal führt nicht zum Ziel, da spätestens bei der sauren Cyclisierungsreaktion Umacetalisierungen zu Thioacetalen erfolgen können, die auch im sauren Medium relativ stabil sind und deshalb nicht für die eigentliche Cyclisierungsreaktion zur Verfügung stehen.

Eine schwefeltragende Gruppe, die die Cyclisierungsbedingungen übersteht und quantitativ zum Thiol gespalten werden kann, ist die *p*-Methoxybenzylthio-Gruppe. Die Synthese des entsprechenden Resorc[4]arens ist in Kapitel 5.1.9 geschildert. Die Reaktion erfolgt in zwei Teilschritten. Zunächst wird das Resorcaren **21S** mit Trifluoressigsäure und Quecksilberacetat umgesetzt, wobei sich das Quecksilber zwischen Schwefelatom und benzylichem Kohlenstoffatom einlagert. Anschließend wird die Quecksilber-Schwefel-Bindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Freilegung der Thiolgruppe gespalten. Die Spaltung der *p*-Methoxybenzylthio-Gruppe, die in der

Literatur sehr gut gelingt, führt an dem Resorcaren leider nicht zu dem gewünschten Tetrathioresorc[4]aren. Der tatsächliche Reaktionsverlauf konnte nicht nachvollzogen werden.

Die Gruppe um *Stirling* verwendet die Thioacetylgruppe zur Einführung der Thiolgruppe. Die Reaktion zu dem Tetrathioacetylresorc[4]aren **19S** ist in Kapitel 5.1.8 ausführlich beschrieben. Eine elegante Methode wäre es, wenn das Tetrathioacetylacetal **18S** in einer Eintopfreaktion zunächst zum Resorcaren cyclisiert und darauffolgend hydrolysiert würde. Wenn die saure Hydrolyse der Thioacetylgruppe langsam genug erfolgt, würden die SH-Gruppen erst freigesetzt, wenn die Acetalgruppen aufgrund der fortgeschrittenen Cyclisierung nicht mehr vorlägen. Versuche hierzu scheiterten jedoch an der unvollständigen Hydrolyse und der Bildung von zu vielen Nebenprodukten. Wahrscheinlich erfolgt die Hydrolyse der Thioacetalgruppe doch zu schnell.



Nach der Verseifung von **19S** im alkalischen Medium sind im MALDI-Spektrum neben den Produktsignalen noch weitere, um zwei Masseneinheiten niedrigere Signale zu erkennen. Diese Signale stammen von Nebenprodukten, die aus der Bildung von Disulfidbrücken resultieren.

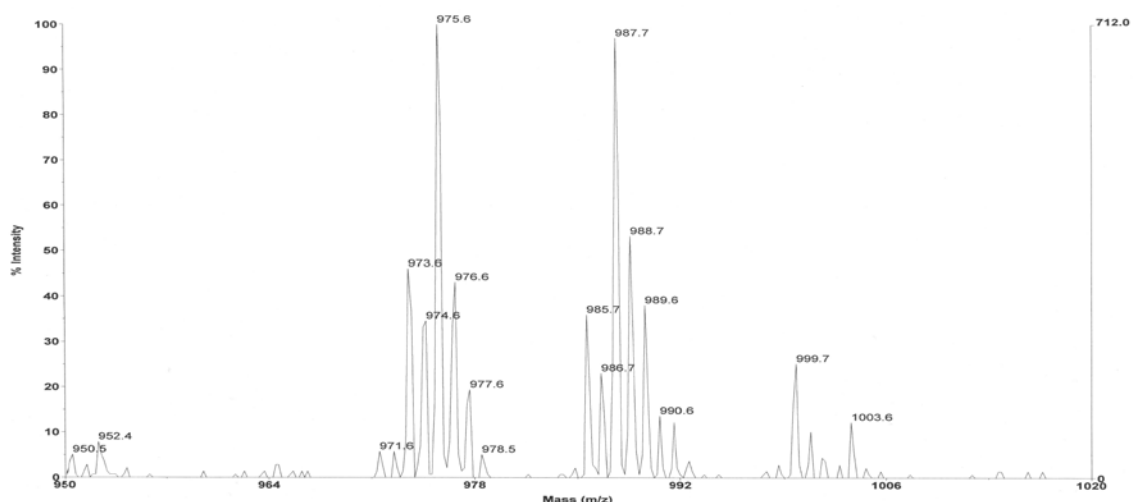
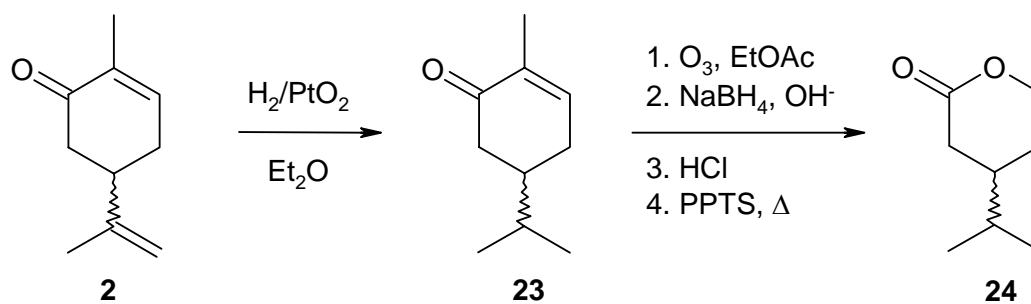


Abb. 47: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum nach der Hydrolyse von **19S** zu **22S**.

Selbst wenn es gelingt, unter peniblem Sauerstoffausschluß, unterstützt durch Entgasung des Lösungsmittels, die Bildung von Disulfidbrücken zu verhindern, tritt diese Nebenreaktion sofort ein, sobald das Produkt der Luft ausgesetzt wird, etwa um die Analytik vorzubereiten, oder die Beschichtungsreaktionen durchzuführen. Versuche zur Spaltung der Disulfidbrücken mit Zink in Essigsäure blieben ohne Erfolg, entweder weil die Reaktionsbedingungen nicht geeignet waren, oder die Disulfidbrückenbildung wieder einsetzte. Obwohl die Gruppe um *Stirling* diese Problematik nicht in der Literatur aufführt, wurde sie von Arbeitskollegen bestätigt. Bisher ist es nicht gelungen, das Tetrathioresorc[4]aren **22S** in ausreichender Reinheit zu synthetisieren.

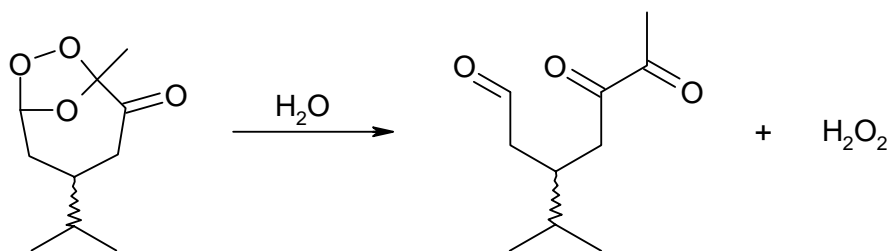
5.1.11 Funktionalisierungen an dem Carvon-System

Parallel zu den Arbeiten an dem Citronellal-System wurden auch erste Versuche zur Synthese *lower rim*-funktionalisierter Resorc[4]arene des Carvon-Systems unternommen. Die Schnittstelle in dem Carvon-System ist das aus der Diplomarbeit bekannte 4-Iso-propyltetrahydro-2*H*-pyran-2-on (**24**), welches aus dem Carvon durch Hydrierung und Ozonolyse in zwei Syntheseschritten hergestellt werden kann.

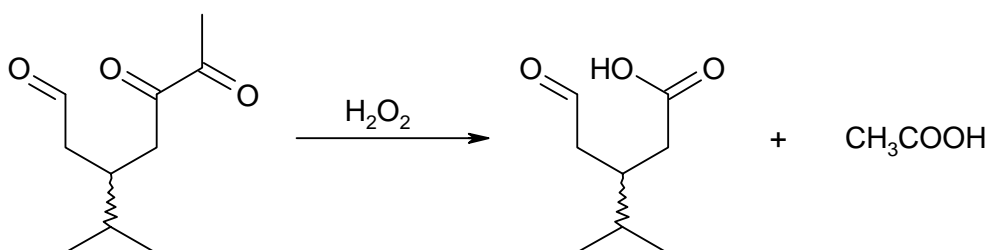


Der sowohl theoretisch als auch in der praktischen Durchführung komplexe Ozonolyseschritt konnte durch den Verzicht des vierten Teilschrittes, der die intramolekulare Veresterung am Wasserabscheider umfasst, vereinfacht werden. Zur Verdeutlichung werden nachfolgend die Teilschritte einzeln aufgeführt.

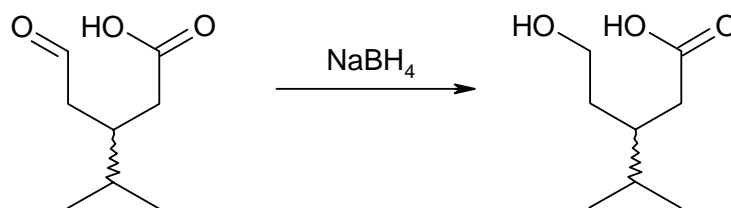
Die Reaktion beginnt mit einer gewöhnlichen Ozonolyse in Ethylacetat, wobei die cyclische Doppelbindung gespalten wird und sich das Ozonid bildet. Anschließend wird die Reaktionslösung mit einer wässrigen, alkalischen Natriumborhydridlösung versetzt. Mit Wasser hydrolysieren Ozonide leicht zu Carbonylverbindungen und Wasserstoffperoxid.



Das Wasserstoffperoxid spaltet die 1,2-Diketo-Gruppe unter Bildung von zwei Carbonsäuren. Hierdurch wird von der ursprünglichen Verbindung **23** ein C₂-Baustein entfernt.

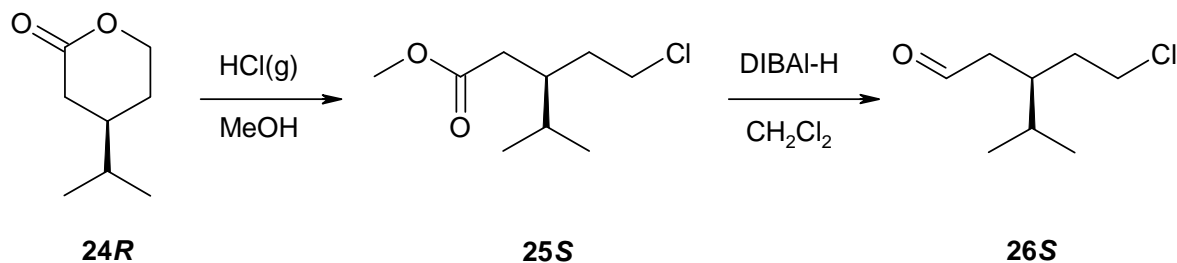


Das Natriumborhydrid dient in diesem Fall nicht zur reduktiven Spaltung des Ozonids, sondern zur Reduktion der verbleibenden Carbonylfunktion zu einer Hydroxygruppe. Die Carboxylgruppe wird unter diesen Bedingungen nicht reduziert.

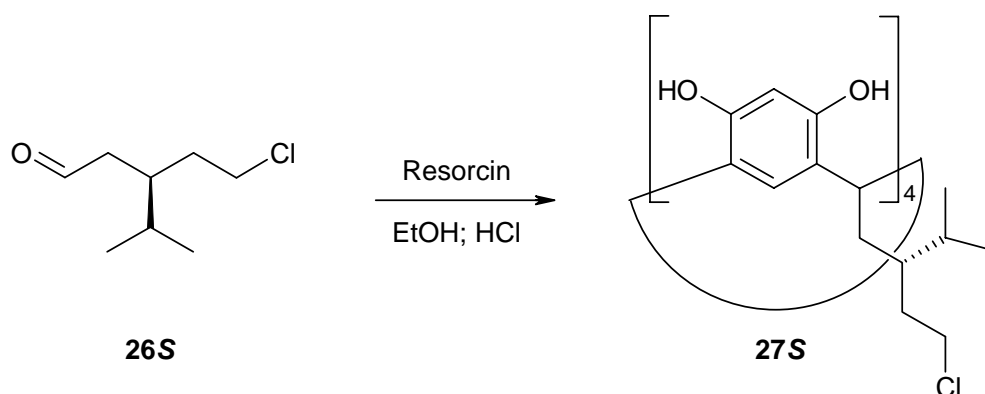


Abschließend erfolgt eine intramolekulare Veresterung mit Pyridinium-4-toluolsulfonat in Benzol, wodurch das Lacton **24** gebildet wird. Es konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, dass das Lacton auch ohne dem Veresterungsschritt fast ausschließlich vorliegt. Um die Reaktion zu vervollständigen genügt es, die Substanz nach dem Entfernen des Lösungsmittels einige Zeit unter Membranpumpenvakuum am Rotationsverdampfer zu lassen. Hierdurch wird das bei der Veresterung freigesetzte Wasser entfernt und die vorher freigesetzte Essigsäure fungiert als Katalysator.

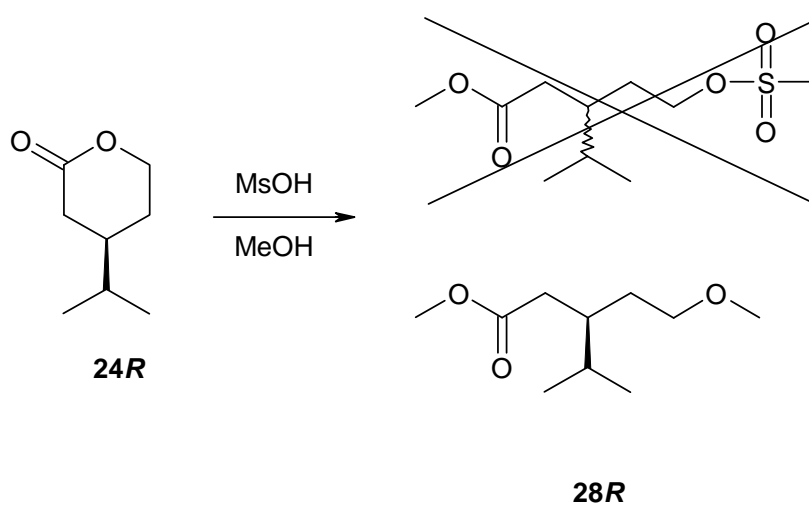
Analog der aus der Literatur und Diplomarbeit^[69] bekannten Spaltung von **24** mit HBr, lässt sich **24R** auch mit Chlorwasserstoff zu dem chlosubstituierten Ester **25S** spalten. Die Reduktion des Esters mit Diisobutylaluminiumhydrid führt zu dem Chloraldehyd **26S**.



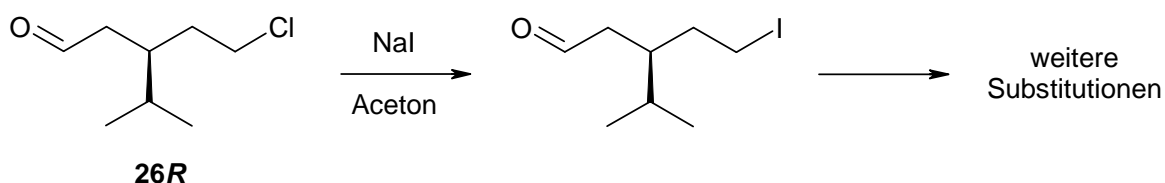
Die Cyclisierung von **26S** zu dem Resorcaren **27S** führt unter den bei dem Citronellal-System angewandten Bedingungen nur zu mäßigen Ausbeuten zwischen 50 und 60 Prozent. Der Grund liegt in der nicht vollendeten Umsetzung. Auf dem Dünnschichtchromatogramm finden sich einige UV-aktive Flecken, von denen mittels DC-ESI Massenspektren angefertigt wurden und die als lineare Oligomere identifiziert wurden. Bei der säulenchromatographischen Reinigung konnten auch erhebliche Mengen Resorcin abgetrennt werden. Scheinbar übt die Isopropylgruppe am Stereozentrum eine sterische Hinderung auf die Cyclisierungsreaktion aus, wodurch eine längere Reaktionszeit erforderlich ist.



Wenn das 4-Isopropyltetrahydro-2*H*-pyran-2-on (**24R**) sowohl durch HBr als auch durch HCl unter Einführung einer Halogengruppe gespalten werden kann, liegt es nahe, **24R** auch durch Methansulfonsäure zu spalten, wodurch die Methansulfonylgruppe eingeführt werden könnte. Nach vierstündigem Refluxieren einer Mischung aus **24R** und Methansulfonsäure in Methanol lässt sich ein vollständiger Umsatz feststellen. Die NMR-Auswertung zeigt auf den ersten Blick die Methylestergruppe und das Methylsignal der vermeintlichen Methansulfonylgruppe. Aber in dem Massenspektrum fehlt das Molekülionensignal und die Elementaranalyse bestätigt eine gänzlich andere Zusammensetzung als erwartet. Letztendlich hat die Spaltung von **24R** stattgefunden und auch die Methylestergruppe ist vorhanden, jedoch enthält das Molekül nicht die Methansulfonylgruppe, sondern eine aus dem Lösungsmittel Methanol stammende Methoxygruppe.



Der Zugang zu weiteren substituierten Carvonderivaten bleibt also über die Mesitylgruppe verwehrt. Eine andere Möglichkeit besteht über die Iodgruppe, die mit der Finkelstein-Reaktion analog dem Citronellal-System an dem Chloraldehyd **26R**, gegebenenfalls als Acetal geschützt, eingebaut werden kann. Erste Testreaktionen ergaben vielversprechende Ergebnisse.



5.1.12 Gelbildende Resorcarene

Alle in dieser Arbeit hergestellten, *lower rim*-funktionalisierten Resorc[4]arene, mit Ausnahme des Tetrahydroxyresorc[4]arens **8S**, lassen sich nicht durch Umkristallisation reinigen, da sie nur in Form eines Öls anfallen. Nach der chromatographischen Reinigung über Kieselgel mit Chloroform/Methanol 10:1 beobachtet man beim Einengen aus dieser Lösung bei höheren Konzentrationen die Bildung einer trüben, gallertartigen Masse.

Gele in der organischen Chemie

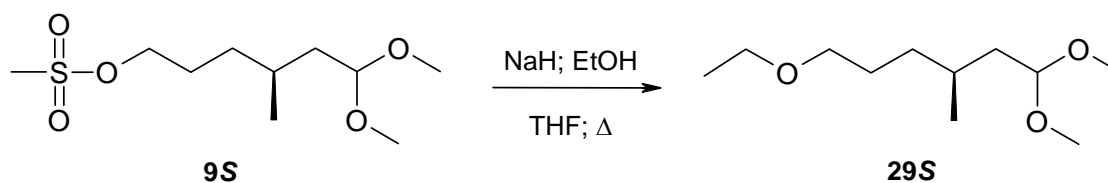
Das Phänomen der Gelbildung von organischen Molekülen ist nicht nur in der Literatur bekannt, sondern findet auch Anwendung in der Natur und in der Technik. Die Schleimproduktion bei Lebewesen ist ein Beispiel, der auf Polysacchariden basierende Tapetenkleister ein anderes. Gele werden in der Regel durch die Selbstorganisation zu Unendlichstrukturen gebildet, die das Lösungsmittel wie ein dreidimensionales Gitter durchdringen. Durch die Ausbildung zahlreicher Wasserstoffbrücken zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel verändert sich das Fließverhalten bis hin zur Erstarrung. Wird die Viskosität einer Lösung durch Bewegung größer, so spricht man von Rheopexie. Die Thixotropie entspricht dem umgekehrten Effekt: Eine viskose Flüssigkeit wird bei zunehmender Bewegung flüssiger.

In letzter Zeit finden die so genannten "stimuli-responsive"-Gele, auch als smarte, intelligente oder biomimetische Gele bezeichnet, verstärkte Beachtung als neue weiche Materialien, da sich ihre Schwelleigenschaft und Morphologie in Abhängigkeit von physikalischen und chemischen Stimulanzen wie Temperatur, elektrische und magnetische Felder, Licht, pH-Wert usw. stark ändern. So lässt sich z.B. bei Zugabe von chiralen Aminen zu einer Lösung carboxylgruppentragender Poly(phenylacetylene) ein induzierter Circular dichroismus feststellen.^[98] Dieses Resultat zeigt, dass durch chirale Säure-Base-Wechselwirkung die Bildung einer einhändigen Helix in dem polymeren Netzwerk induziert werden kann.

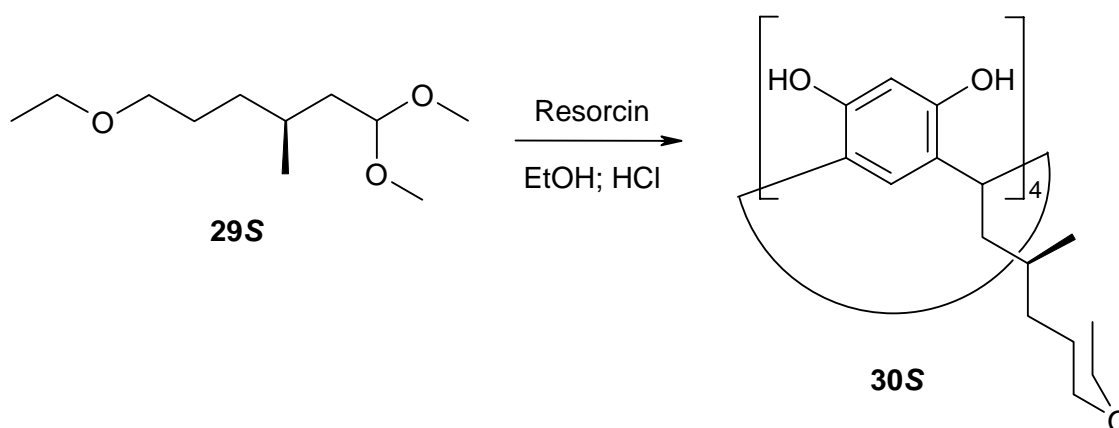
Auch Calixarene haben bekannte gelbildende Eigenschaften. Die Gruppe um *Shinkai* hat herausgefunden, dass Phenolcalixarene mit langen Alkylketten und terminaler Acylgruppe in der *para*-Position in der Lage sind, organische Lösungsmittel wie Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Kohlendisulfid, Hexan, Isopropanol usw. zu gelieren.^[99] Während es sich in diesem Fall um Einkomponenten-Gele handelt, sind bei den Pyridinarenen Zweikomponenten-Gele bekannt. *Gerkenmeier* berichtet in seiner Dissertation über die Gelbildung einer 1:4-Mischung von 2,8,14,20-Tetra-*n*-undecyl-4,6,10,12,16,18,22,24-octahydroxy-pyridin[4]aren und 2-Amino-*N*^β-undecyl-[1,8]naphthyridin-3-carboxamid.^[100] Und im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Gelbildung erstmals bei Resorcarenen beobachtet. Durch die funktionellen Gruppen an der *lower rim* sind die Resorcarene rundherum mit Knüpfungsstellen für Wasserstoffbrückenbindungen belegt und somit prädestiniert für eine hohe Vernetzung.

Untersuchungen zur Gelbildung

Zunächst bestand der Eindruck, dass bei den schwefelsubstituierten Resorc[4]arenen die Gallertbildung besonders ausgeprägt abläuft. Um diese Beobachtung genauer zu untersuchen, wurde analog zu dem tetraethylthiosubstituierten Resorcaren **17S** das tetraethoxy-substituierte Resorcaren **30S** zum Vergleich synthetisiert. Die Resorcarene unterscheiden sich nur anhand der durch Sauerstoff ersetzten Schwefelatome. Die Einführung der Ethoxygruppe erfolgt durch Substitution der Methansulfonylgruppe von **9S** durch deprotoniertes Ethanol. Während bei der Synthese von **16S** Raumtemperatur genügt, ist in diesem Fall mehrstündiges Refluxieren für einen vollständigen Umsatz erforderlich.



Die Cyclisierung von **29S** zu dem entsprechenden Resorcaren erfolgt unter Standardbedingungen. Das Gelbildungspotential wurde sofort durch die mangelnde Kristallisierbarkeit und nötige chromatographische Reinigung bestätigt.



Die Einengungsversuche liefern keinen signifikanten Unterschied bezüglich der Gallertbildung im Vergleich zu **17S**. Der Grad der Gallertbildung wird weniger durch die funktionelle Gruppe der *lower rim*, sondern eher durch andere Faktoren wie Verunreinigungen beeinflusst. So ist die Gallertbildung beim Einengen der Rohprodukte nur sehr selten beobachtet worden.

Eine weitere Frage stellt sich bezüglich der Lösungsmittelzusammensetzung. Werden innerhalb weniger Stunden mehrere Dünnschichtchromatogramme, z.B. von einem Resorc[4]aren, ohne zwischenzeitlichen Austausch des Chloroform/Methanol-Gemisches angefertigt, so läßt sich eine Verschiebung der R_f -Werte hin zu kleineren Werten feststellen. Ursache hierfür ist die stärkere Verdunstung von Methanol gegenüber Chloroform, so dass der Methanolanteil im Laufe der Zeit abnimmt und sich dadurch das Laufverhalten der Substanzen ändert. Um dieses Phänomen zu quantifizieren, wurden 110 ml einer Mischung aus Chloroform und Methanol im Verhältnis 10:1 am Rotationsverdampfer bei 45 °C und 300 mbar eingengt und alle 20 ml Destillationsfortschritt eine Probe entnommen, dessen Methanolgehalt gaschromatographisch anhand einer zuvor erstellten Eichkurve bestimmt wurde. Die dreimalige Wiederholung der Meßreihe ergab jedesmal den in Abbildung 48 gezeigten Verlauf.

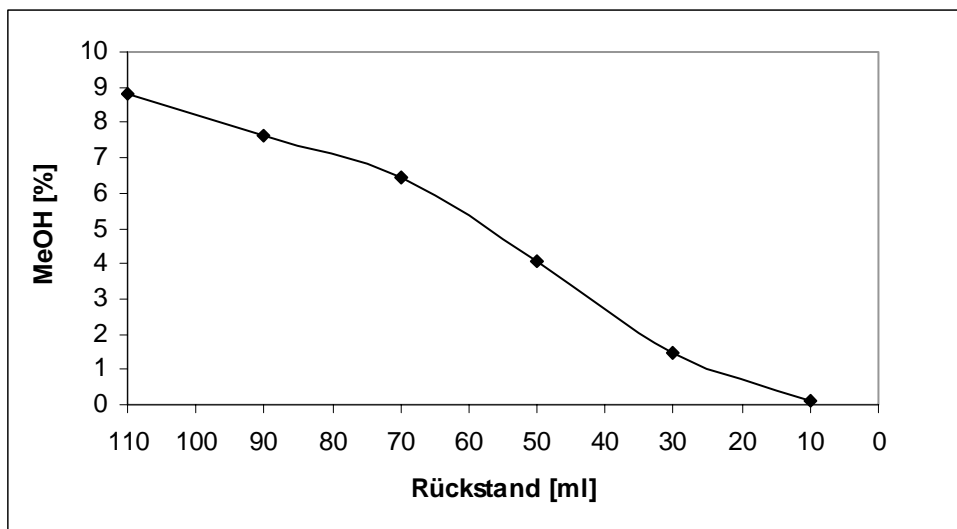


Abb. 48: Veränderung der Methanolkonzentration beim Einengen eines Chloroform-Methanol-Gemisches 10:1 im Rotationsverdampfer.

Aus diesen Messungen ergibt sich, dass trotz sehr ähnlicher Siedepunkte von Methanol und Chloroform zum Ende des Einengungsprozesses, also dann, wenn auch die Gallertbildung einsetzt, so gut wie kein Methanol mehr vorhanden ist. Somit wird die Gallertbildung durch das unpolare Chloroform begünstigt.

Diese Erkenntnis wird durch weitere Tests gestützt: Wird zu solch einer gallertartigen Masse wenig Methanol gegeben, so erhält man wieder eine klare Lösung. Andersherum führt die Zugabe von *n*-Hexan zu einer bis kurz vor der Gallertbildung eingeengten Lösung zur spontanen Bildung einer klaren, festen Masse.

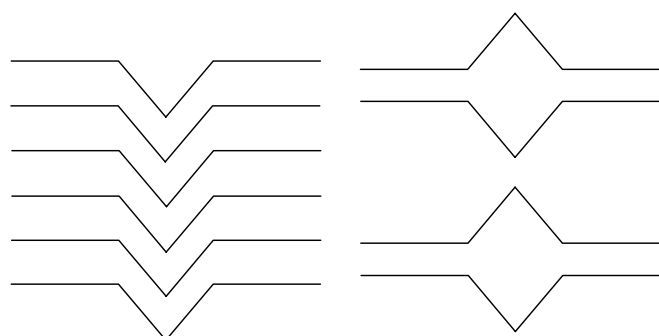
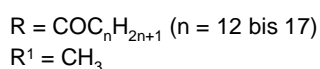
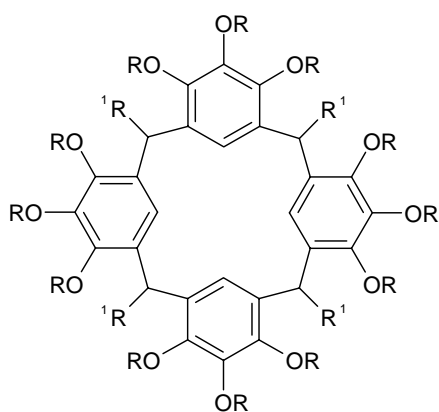
Als erste und schnelle spektroskopische Untersuchungsmethode bietet sich die konzentrationsabhängige UV-Spektroskopie an. Die dreidimensionale Vernetzung bei der Gelbildung könnte zu einer Verzerrung der *crown*-Konformation und folglich des aromatischen Systems führen, was eine Veränderung des UV-Spektrums erwarten ließe. Hierfür muß zunächst geklärt werden, in welchem Konzentrationsbereich die Gelbildung stattfindet. Beim Schütteln von 1 ml einer 3.5 mM Lösung des Tetraethylthioresorcärens **17S** in Deuteriochloroform in einem NMR-Röhrchen zeigte sich keine Änderung der Konsistenz. Bei 1 ml einer 35 millimolaren Lösung dagegen bildet sich nach kurzem Schütteln sofort eine durchweg klare, feste Masse, deren Konsistenz sich auch nach Zugabe eines weiteren Milliliters Deuteriochloroform nicht änderte. Erst am nächsten Tag hatte die Gallertmasse eine etwas liquidere Konsistenz. Für die UV-Messungen ist der Konzentrationsbereich von 3.5 mM bis 35 mM bei einer Küvettenweglänge von 1 cm zu

hoch, da nur Vollabsorptionen gemessen werden können. Als Ausweg dienen Kurzwegküvetten mit einer Weglänge von 1 mm. Die UV-Messungen bei verschiedenen Konzentrationen zeigten jedoch keine Besonderheiten. Die Gelbildung lässt sich auf diese Art also nicht verfolgen.

Weitere Untersuchungen wurden aus zeitlichen Gründen eingestellt und als eigenes mögliches Forschungsprojekt ausgegliedert. Hierfür kämen in Frage: Messung von Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten, rheologische Experimente, Lichtstreuexperimente, temperaturabhängige UV-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie, Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM), x-ray-diffraction und NMR-Diffusionsspektroskopie^[101].

Flüssigkristallines Verhalten

Die Ausbildung von Mikrostrukturen steht auch in Zusammenhang mit dem flüssigkristallinen Verhalten von Resorcarenen. Resorcarene mit definierten peripheren Strukturelementen ordnen sich zu säulenartigen Stapeln mit ferroelektrischen Eigenschaften an.^[102] Die bisher untersuchten Systeme basieren auf Pyrogalloarenen mit Methylgruppen an der *lower rim* und 12 mit langen Alkylketten veresterten OH-Gruppen an der *upper rim*. Durch diese Form wird eine bestmögliche Kopf-Schwanz-Stapelung erzielt, die zu der Ausbildung von ferroelektrischen Resorcarensäulen führt. Eine Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Stapelung führt zu antiferroelektrischen Eigenschaften.



ferroelektrischer Stapel

antiferroelektrischer Stapel

Die *lower rim*-funktionalisierten Resorcarene aus dieser Arbeit bieten auch das Potential zur Ausbildung von Stapelstrukturen. Die Stapelung könnte durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den funktionellen Gruppen an der *lower rim* und den OH-Gruppen der *upper rim* erfolgen. In den Röntgenstrukturen von **8S** und **13S** sind bereits Ansätze solcher Stapel zu erkennen.

5.2 Selbstorganisierte Monoschichten auf Gold

Aus dem ersten Teil dieser Arbeit sind drei Resorcarene mit oberflächenaktiven Schwefelfunktionen an der *lower rim* hervorgegangen, die in diesem zweiten Teil der Arbeit auf ihr Potential zur Bildung von selbstorganisierten Monoschichten hin getestet werden sollen. Der Aufbau von solchen zweidimensionalen Mikrostrukturen wird im Gegensatz zu den Systemen von *Reinoudt* nicht durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den langen Alkylketten an der *lower rim* begünstigt. Vernetzungswirksam könnte aber die zweidimensionale Ausrichtung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen der *upper rims* sein. Vielleicht tragen auch die Alkylgruppen an den Stereozentren durch eine Art Verzahnung zu einer Stabilisierung von Monoschichten bei. Denkbar wäre auch, dass die vier Stereozentren der Resorcarene bei dem Aufbau der Monoschichten zu einer weiteren chiralen Information in Form eines spiralförmigen Drehsinnes führen, wie er in der Natur z.B. in Schneckenhäusern vorkommt.

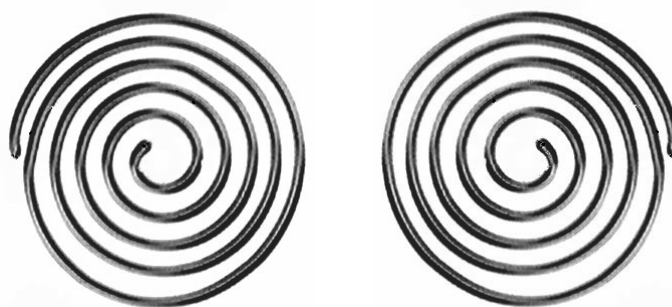


Abb. 49: Die zwei Spiegelbilder einer Spirale.

Die Beschichtungen von Goldoberflächen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. D. Anselmetti*, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, durchgeführt. Als Oberflächenmaterial standen zwei Typen von Goldchips zur Verfügung. Das sogenannte

Mica-Gold wird in einer mehrstufigen Prozedur hergestellt, indem zunächst Glimmer, ein zu den Schichtsilikaten (Phyllosilikate) gehörendes Alumosilikat, mit Gold bedampft wird. Glimmer hat die Eigenschaft, aufgrund der Schichtsilikatstruktur eine mikroskopisch sehr glatte Oberfläche zu besitzen. Anschließend werden ca. 1 cm² große Glasplättchen mit einem Epoxidharzkleber beschichtet und auf die Goldschicht des Glimmers gepresst. Unmittelbar vor der Beschichtung mit dem Schwefelsubstrat werden die Glasplättchen von dem Glimmer abgetrennt, wobei das Gold durch den Epoxidharzkleber an dem Glasplättchen haften bleibt und die Grenzfläche Glimmer/Gold freigelegt wird. Durch diesen Umweg ist gewährleistet, dass man eine durchgehend sehr glatte Goldoberfläche erhält, im Gegensatz zu der Gold/Luft-Grenzfläche bei der Bedampfung mit Gold.

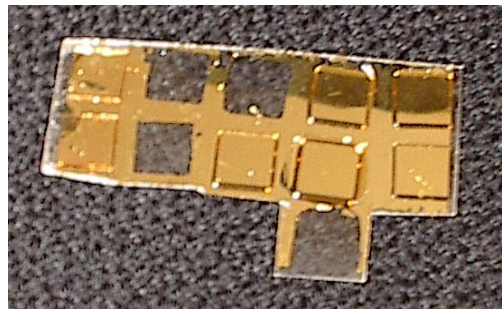
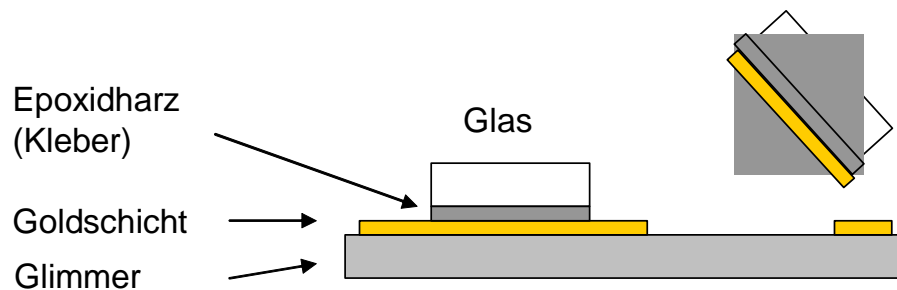


Abb. 50: Mica-Gold

Ein Nachteil des Mica-Goldes ist der nur eingeschränkt gegenüber organischen Lösungsmitteln resistente Epoxidharzkleber. Während das Goldplättchen in Ethanol stabil ist, wird es in Chloroform in wenigen Minuten zerstört. Die drei schwefelfunktionalisierten Resorc[4]arene aus dieser Arbeit sind aber in Ethanol sehr gut löslich. Für nicht in Ethanol oder Isopropanol lösliche Verbindungen kann ein mit Gold herkömmlich beschichtetes Glasplättchen vor der Beschichtungsreaktion in der Bunsenbrennerflamme bis zum Schmelzen des Goldes erhitzt werden, wodurch auch glatte Goldbereiche gebildet werden.

Für die Beschichtung von Schwefelsubstraten auf Gold sind zwei Verfahren üblich, das Microcontact Printing (μ CP) und die Inkubation, d.h. die Einwirkung einer Lösung auf die Goldoberfläche. Das Mikrocontact Printing entspricht der allseitsbekannten Stempeltechnik, wobei Polydimethylsiloxan (PDMS) als Stempel und die Oberflächenstruktur einer CD oder DVD ohne Polycarbonatschutzschicht als zu stempelnde Information dienen.

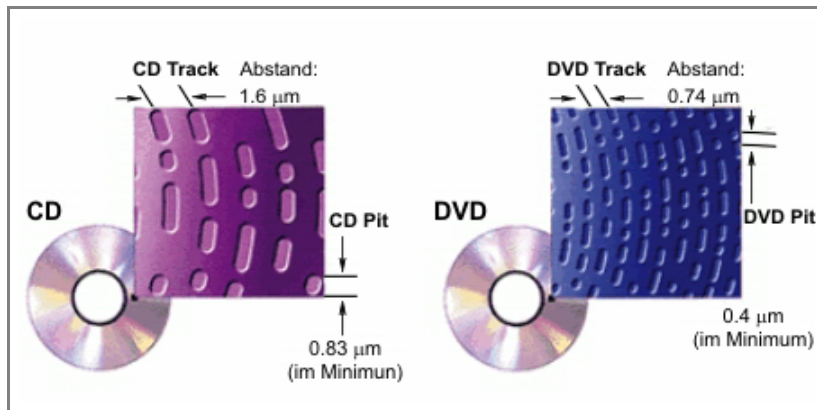


Abb. 51: Die Oberflächenstruktur einer CD und DVD.^[103]

Zur Herstellung des Stempels wird die PDMS-Masse leicht auf die DVD-Oberfläche gedrückt und nimmt somit die Struktur der DVD in Form des Negativabbildes als Stempelinformation an. Der fertige Stempel wird nun mit einer Lösung des Substrates benetzt und nach Verdunstung des Lösungsmittels auf den Goldchip gedrückt, wobei das Substrat gegebenenfalls auf dem Gold haften bleibt.

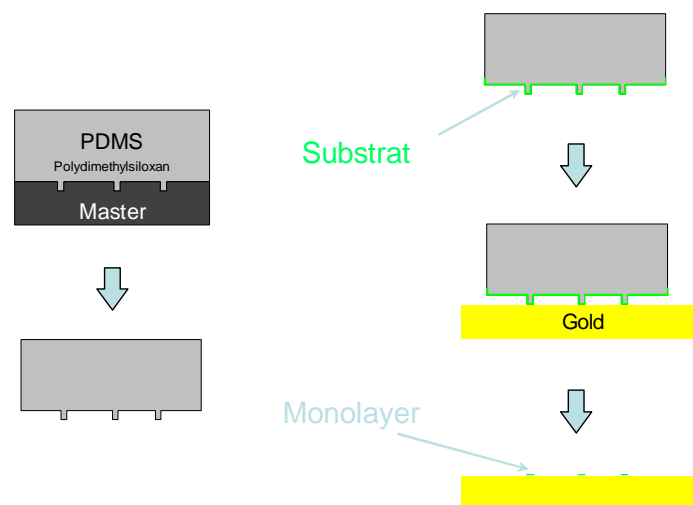


Abb. 52: Das Microcontact Printing (μ CP) als Beschichtungsmethode.

Quasi als Funktionstest wurde dieses Beschichtungsverfahren auf das System von *Reinhoudt* (Abb. 31, unten) angewendet, da von diesem die Haftung auf Gold bekannt ist. Die Untersuchung unter dem Rasterkraftmikroskop liefert die in Abbildung 53 gezeigte Aufnahme, in der sehr schön zwei gerade Spuren der DVD zu sehen sind. Der Abstand der eingezeichneten schwarzen Linien entspricht $0.30\ \mu\text{M}$. Von den beiden roten Linien, die den roten Dreiecken in dem Höhenprofil entsprechen, liegt eine auf der DVD-Spur und die andere daneben auf der Goldfläche. Die so gemessene Höhendifferenz liefert einen vertikalen Abstand von $1.138\ \text{nm}$, was sehr gut mit der Höhe des Cavitanden korreliert.

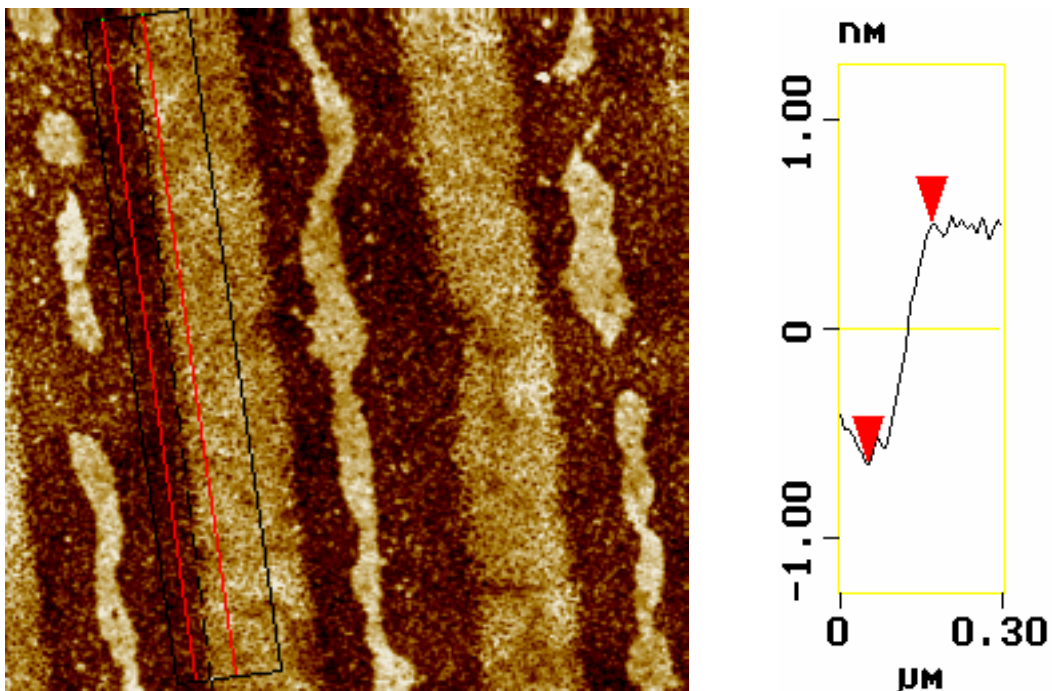


Abb. 53: AFM-Aufnahme (Tapping-Mode) und Höhenprofil nach dem Mikrocontant Printing mit dem Reinhoudt-System aus Abb. 31 (unten).

Für die Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop stehen zwei Modi zur Verfügung: Tapping-Mode und Contact-Mode. Beim Tapping-Mode handelt es sich um dynamische AFM, d.h. der Cantilever wird mit seiner Resonanzfrequenz angeregt und tastet die Oberfläche durch die vertikale Schwingung ab. Aufgrund der Schwingungen berührt der Cantilever die Probe nur frequentiell. Beim Contact-Mode dagegen handelt es sich um statische AFM, d.h. der Cantilever wird nicht angeregt, sondern über die Oberfläche „geschleift“. Dabei werden sowohl die repulsiven Kräfte als auch lateralen Kräfte (z.B. die Torsion des Cantilevers) gemessen.

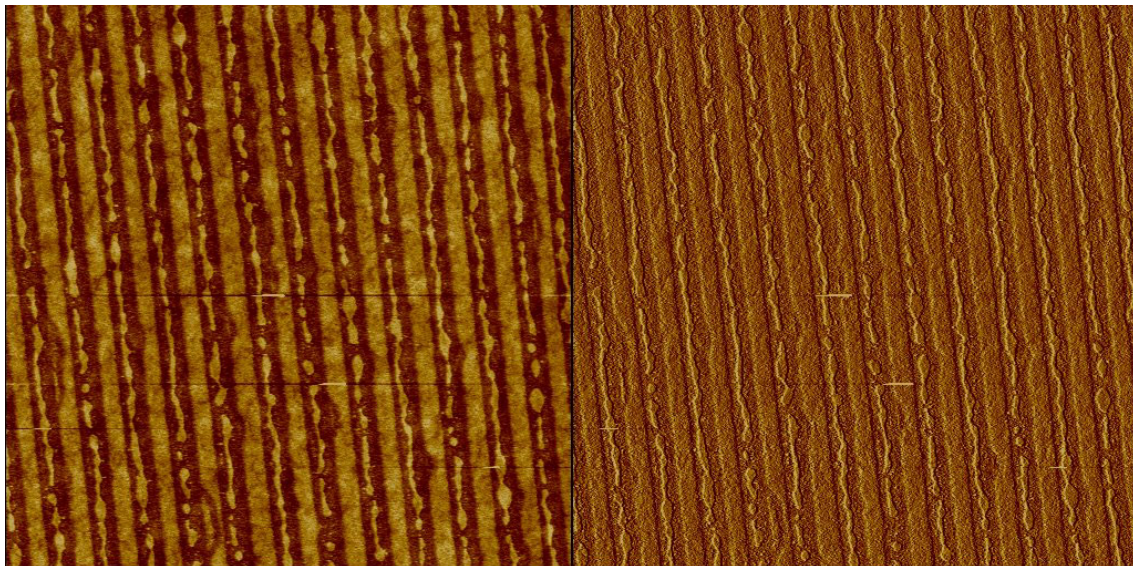


Abb. 54: Größere AFM-Aufnahme des Stempelversuchs aus Abbildung 53 (links im Tapping-Mode, rechts im Contact-Mode gemessen). Die Ausschnitte umfassen jeweils 10 x 10 μm .

So einfach diese Stempeltechnik auch durchzuführen ist, die Aussagekraft beschränkt sich nur darauf, ob das Substrat auf der Oberfläche vorliegt oder nicht. Informationen über die Ordnung der Schicht werden nicht geliefert. Wenn tatsächlich eine hochgeordnete Monoschicht vorliegen sollte, müsste diese sich bereits auf der Stempelmasse während der Verdunstung des Lösungsmittels gebildet haben, da das System auf der Goldoberfläche keine Möglichkeit zur Korrektur von Fehlstellen hat, wie es bei der Inkubation in Lösung der Fall ist.

Der Stempelversuch wurde mit allen drei schwefelfunktionalisierten Resorc[4]arenen aus dem ersten Teil der Arbeit durchgeführt, um eine Vorabinformation über die Haftbarkeit der Verbindungen auf Goldoberflächen zu erhalten. Die verwendeten Lösungen hatten eine Konzentration von 1 mmol/l.

Darüberhinaus wurden die Verbindungen durch Inkubation einer 1 mM Lösung in Ethanol bei verschiedenen Temperaturen und Inkubationszeiten auf die Goldoberflächen aufgebracht und rasterkraftmikroskopisch untersucht.

Das Stempelresultat des Tetraethylsulfidresorcarens **17S** ist in Abbildung 55 dargestellt. Während im Tapping-Mode keine Strukturen erkennbar sind, sind im Contact-Mode die DVD-Spuren sehr gut sichtbar. Die grundsätzliche Haftung von **17S** auf der Goldoberfläche ist damit bestätigt.

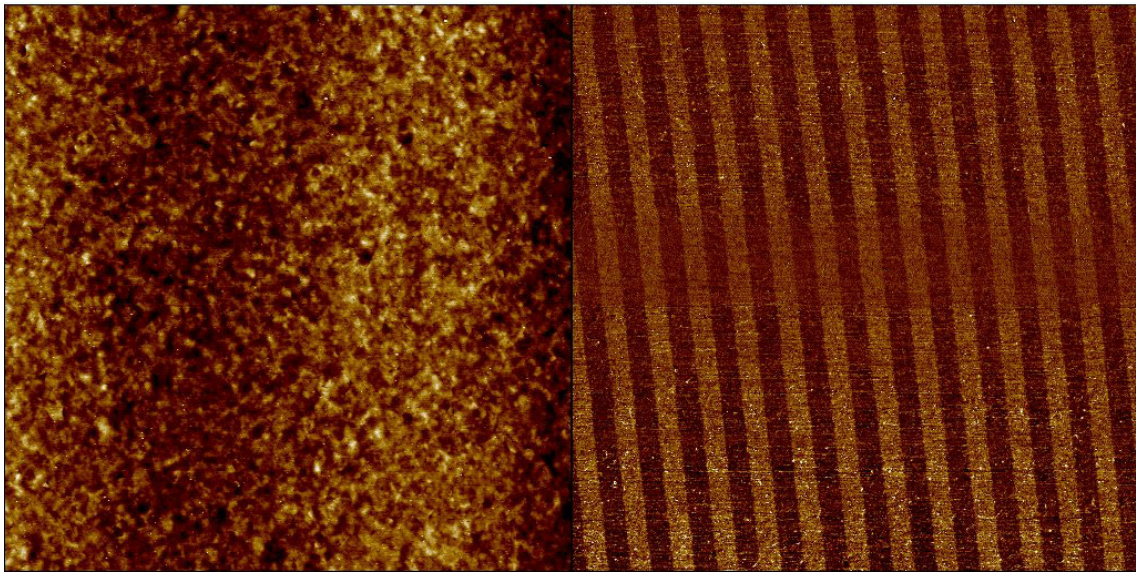


Abb. 55: AFM-Aufnahme des Stempelversuchs von **17S** (links im Tapping-Mode, rechts im Contact-Mode gemessen). Die Ausschnitte umfassen jeweils 10 x 10 μm .

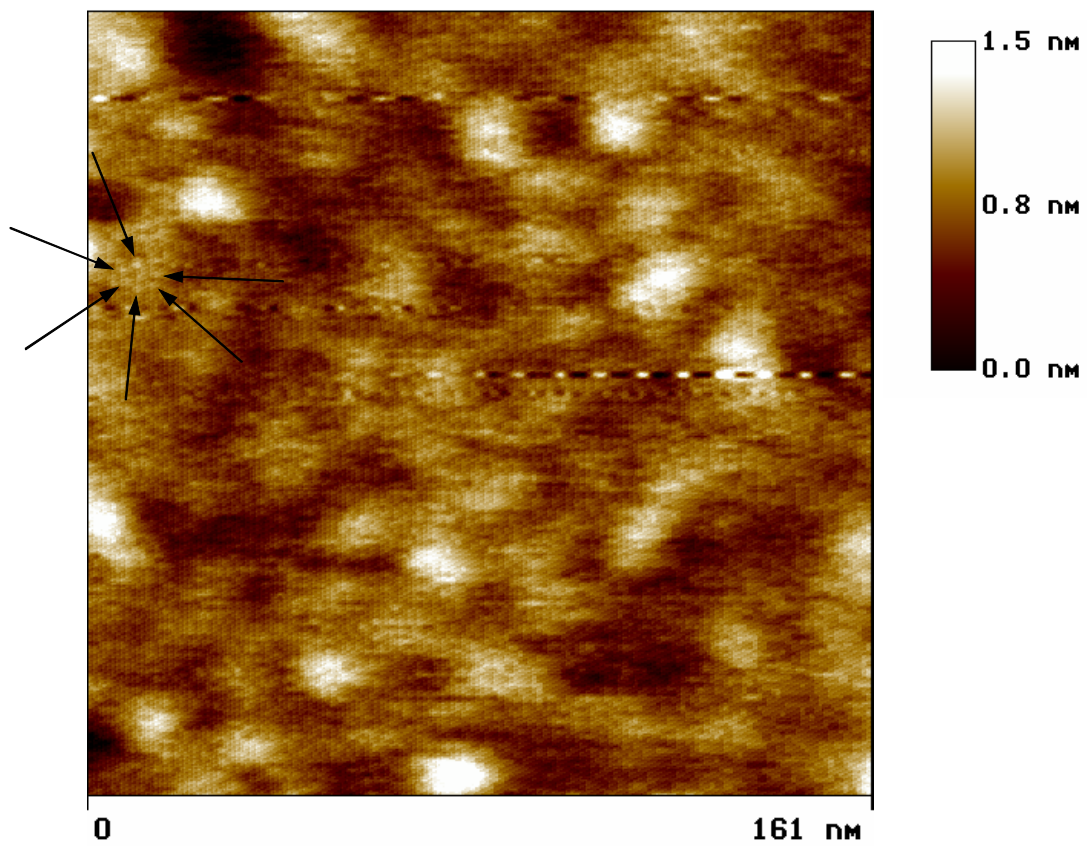


Abb. 56: AFM-Aufnahme nach der Inkubation von **17S** auf Gold (Tapping-Mode, 4 h, 60 °C, 1 mM in Ethanol).

In der Abbildung 56 wird eine AFM-Aufnahme der Inkubationsversuche gezeigt. Dort ist ein interessanter Bereich durch Pfeile markiert, indem eine kreisförmige Anordnung von Punkten zu erkennen ist. Solche Punkte, die größenordnungsmäßig einem Resorcaren entsprechen, sind bei genauem Hinsehen an mehreren Stellen in der Aufnahme zu finden. Dadurch wird deutlich, dass zwar keine ausgeprägte Monoschicht vorliegt, wie auch durch die Kontaktwinkelmessung bestätigt wird, die ersten Ansätze sind aber durchaus vielversprechend.

Auch das Tetra-*p*-methoxybenzylthioresorcaren **21S** lässt sich durch das Stempelverfahren auf eine Goldoberfläche bringen. In der Abbildung 57 sind deutlich die DVD-Spuren sichtbar, allerdings zeigen die dunklen Bereiche innerhalb der Spuren viele unbeschichtete Stellen.

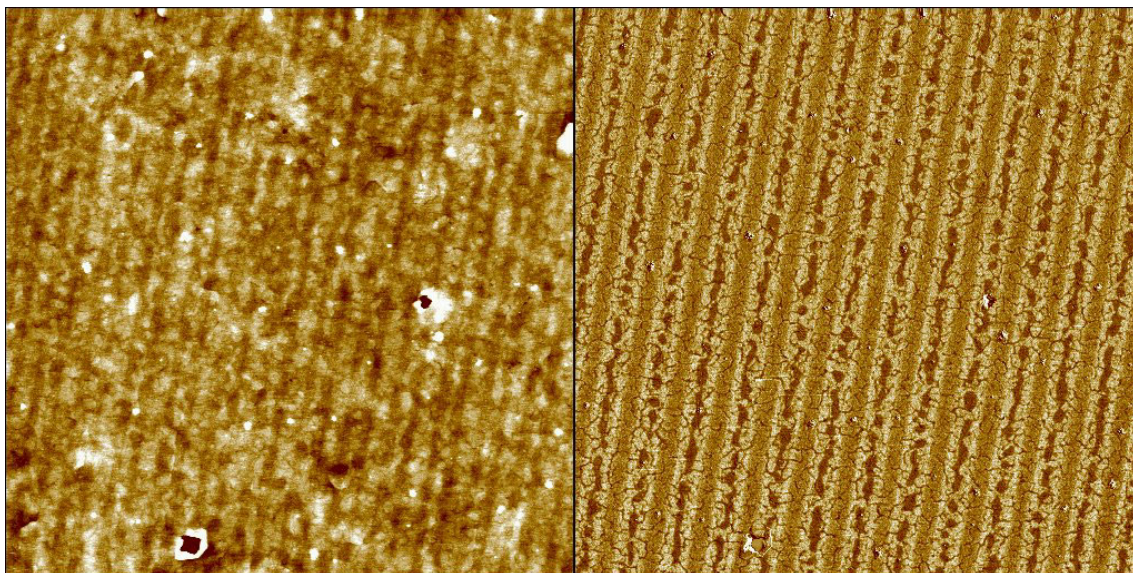


Abb. 57: AFM-Aufnahme des Stempelversuchs von **21S** (links im Tapping-Mode, rechts im Contact-Mode gemessen). Die Ausschnitte umfassen jeweils 10 x 10 μm .

Bislang ist es aber nicht gelungen, eine Beschichtung durch Inkubation zu erzielen. In der AFM-Aufnahme in Abbildung 58 sind einige Molekülanhäufungen zu erkennen. Wahrscheinlich beeinträchtigen die *p*-Methoxybenzylreste die Ausbildung einer geordneten Monoschicht, was vielleicht durch andere Inkubationsbedingungen, die noch gefunden werden müssen, verhindert werden kann.

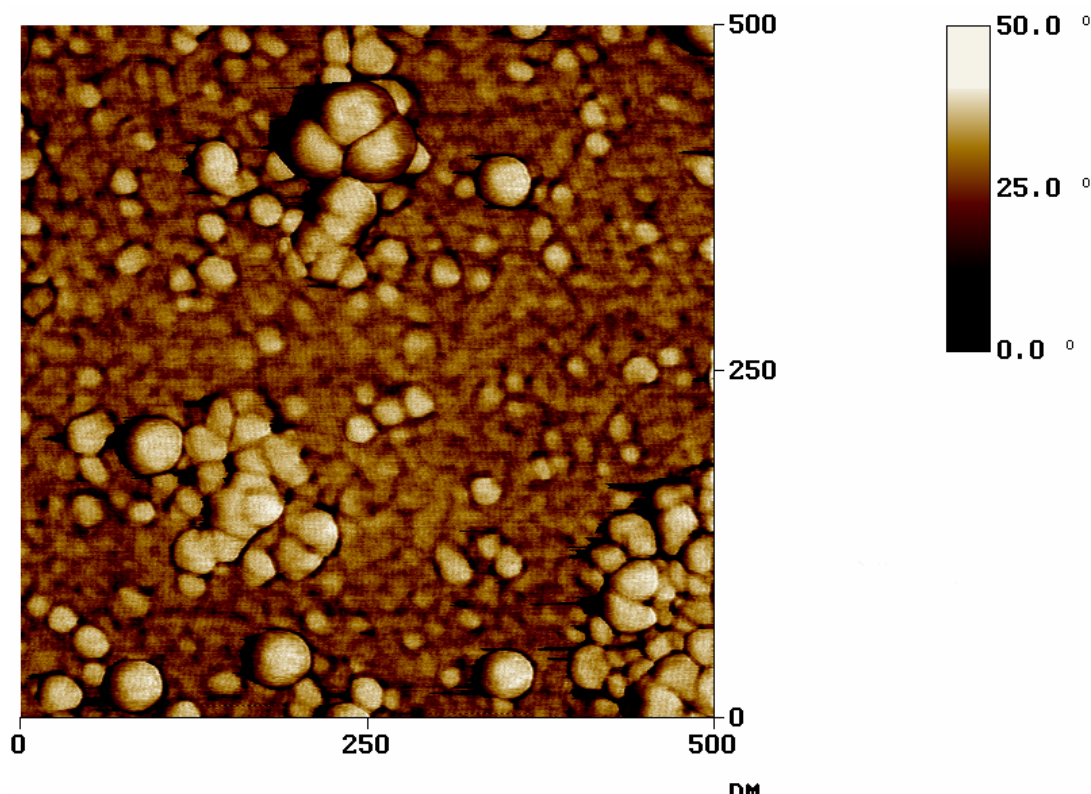


Abb. 58: AFM-Aufnahme nach der Inkubation von **21S** auf Gold
(Contact-Mode, 4 h, 60 °C, 1 mM in Ethanol).

Während die Resorcarene **17S** und **21S** zumindest ansatzweise auf Gold fixiert werden konnten, ist das bei dem Tetrathioacetylresorcaren **19S** weder mit dem Stempelverfahren noch durch Inkubation gelungen.

Je nach angestrebter Anwendung für die beschichteten Goldchips ist es nicht unbedingt nötig, eine ausgedehnte Monoschicht aus Resorcarenen aufzubauen. Es kann völlig ausreichen, z.B. eine Alkanthiolschicht zu erzeugen, die eine bestimmte Menge Resorcaren in statistischer Verteilung enthält. Solch eine Schicht kann erzeugt werden, indem eine Lösung eines Alkanthiols und Resorcarens im gewünschten Mengenverhältnis auf einen Goldchip einwirkt. Interessant ist dieses Verfahren für das Vorhaben, Bindungskräfte mittels Rasterkraftmikroskopie zu messen, wie es in Abbildung 59 schematisch dargestellt ist. Dabei werden Resorcarene in der Funktion als Wirtmoleküle auf der Goldoberfläche fixiert und ein geeignetes Gastmolekül an die Spitze des Rasterkraftmikroskopcantilevers angebracht (a). Beim Absenken des Cantilevers auf das Resorcaren gelangt der Gast in den Hohlraum unter Ausbildung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen (b). Anschließend wird der Cantilever wieder angehoben und die Kraft

gemessen, die nötig ist, um die Bindung zwischen Wirt- und Gastmolekül zu brechen (c). Vor kurzem ist auf diese Weise die Bindungskraft zwischen dem Kronenether 18-Krone-6 und dem Ammoniumion gemessen worden, die bei 60 Piconewton liegt.^[104]

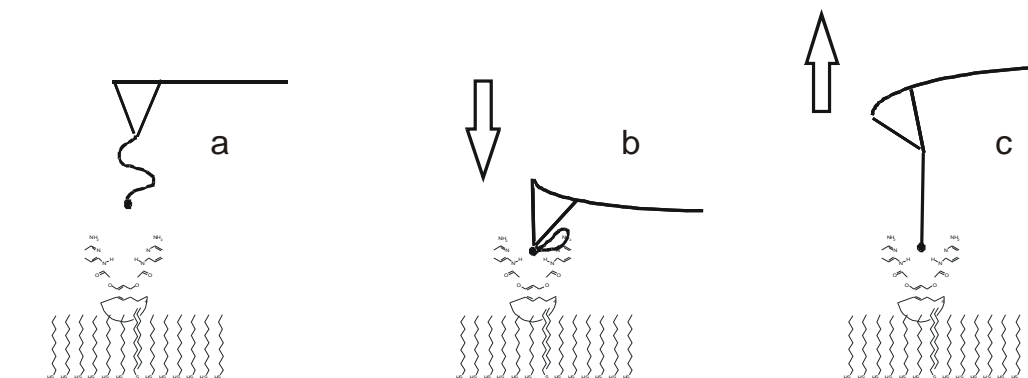
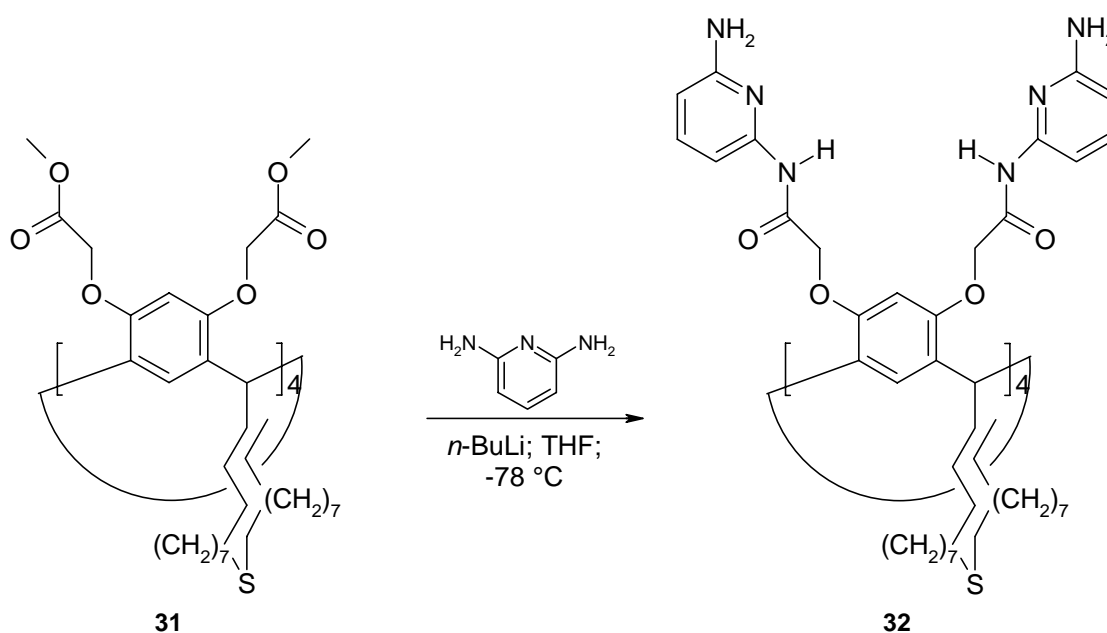


Abb. 59: Schematische Darstellung der Messung von Bindungskräften mittels Rasterkraftmikroskop.

In Zusammenarbeit mit *Dr. A. Mehdizadeh* wurde ein Resorcaren mit Diaminopyridineinheiten als Rezeptorstellen an der *upper rim* synthetisiert. Als Ausgangsverbindung für dieses Octa(methoxycarbonyldiaminopyridinyl)resorc[4]aren **32** dient das von *Reinhoudt* bekannte Octa(methoxycarbonylmethoxy)resorc[4]aren^[69] **31**. Dabei werden die Methoxygruppen an der *upper rim* von **31** durch Diaminopyridin substituiert, das zuvor mittels *n*-Butyllithium einfach deprotoniert wurde.



Das Komplexierungspotential von **32** wird bereits im Massenspektrum deutlich. Während die einfachen Resorc[4]arene im MALDI- und ESI-Spektrum in der Regel nur einfach geladen detektiert werden, findet man für **32** auch ein deutliches Signal für das zweifach geladene Molekül. Im ICR-Massenspektrometer konnte sogar die vierfach protonierte Spezies detektiert werden.

Das Ergebnis der Beschichtung von **32** auf Gold ist in Abbildung 60 dargestellt. Besonders im linken oberen Viertel der AFM-Aufnahme sind ausgedehntere Flächen ähnlicher Farbe zu erkennen, die Resorcarenschichten zugeordnet werden können. Solche Strukturen konnten auf der gesamten Goldoberfläche gefunden werden. Die Höhenmessung, gezeigt an den roten Dreiecken, liefert einen vertikalen Abstand in Höhe von 1.421 nm, was durchaus mit der zu erwartenden vertikalen Ausdehnung von **32** korreliert. Das Höhenprofil zeigt aber auch, dass keine ausgedehnte Monoschicht, sondern Multischichten vorliegen.

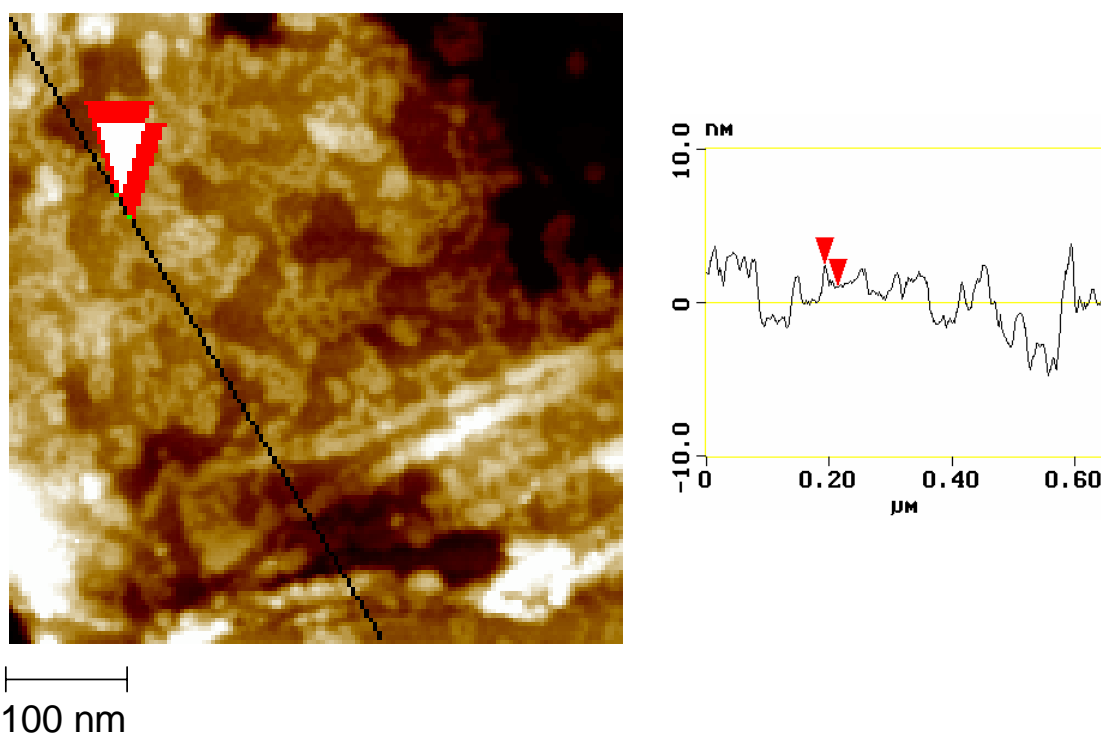


Abb. 60: AFM-Aufnahme nach der Inkubation von **32** auf Gold
(Tapping-Mode, 4 h, 60 °C, 1 mM in Chloroform).

Das gleiche Beschichtungsexperiment wurde mit der Änderung wiederholt, dass eine Mischung aus **32** und Hexanthiol im Verhältnis 1:1000 zum Einsatz gelang. Dadurch sollte die oben beschriebene gemischte Monoschicht gebildet werden. Das Ergebnis ist in der

Abbildung 61 dargestellt und zeigt, dass die Strukturen aus der Abbildung 60 hier nicht mehr gefunden werden können. Das ist ein weiteres Indiz für die Existenz von Resorcarenschichten in der Abbildung 60.

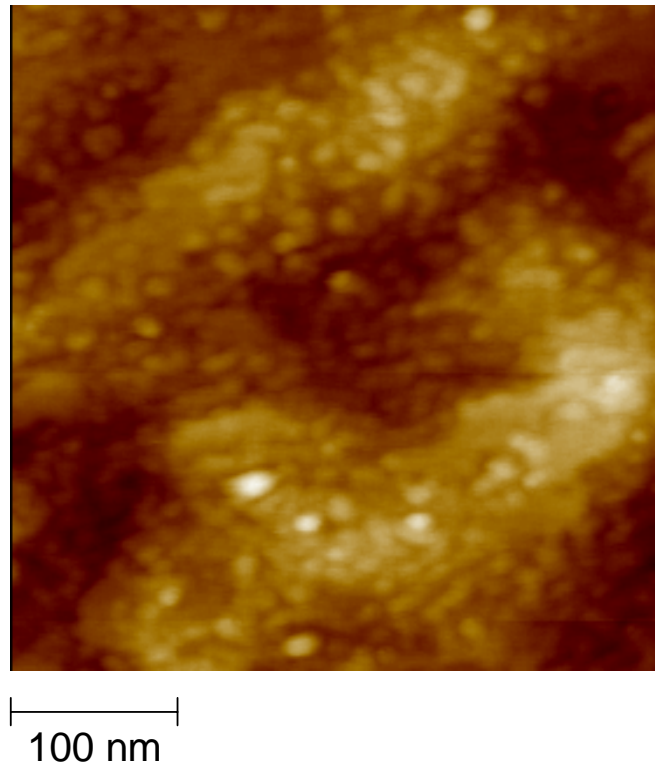


Abb. 61: AFM-Aufnahme nach der Inkubation einer Mischung aus **32** und Hexanthiol (1:1000) auf Gold (Tapping-Mode, 4 h, 60 °C, 1 mM in Chloroform).

Die Beschichtungsversuche der Resorcarene **17S**, **21S** und **32** lieferten vielversprechende Ansätze. Inwieweit mit diesen Verbindungen ausgeprägte Monoschichten aufgebaut werden können, muß noch in weiteren Experimenten gezeigt werden, wenn in Zukunft ausreichend Meßzeit zur Verfügung steht. Darüberhinaus müssen auch die spektroskopischen Verfahren wie die Ellipsometrie, die Polarized Infrared External Reflectance Spectroscopy (PIERS) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Charakterisierung der Oberflächen zum Einsatz kommen, um die Ergebnisse aus den Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop zu untermauern. Die Möglichkeit, die beschichteten Goldchips mittels Rastertunnelmikroskopie zu untersuchen, war bis zum Ende der Arbeiten leider noch nicht gegeben.

5.3 Synthese dissymmetrischer Resorc[4]arene

5.3.1 Die Signalaufspaltung im ^{13}C -NMR

Wie in allen ^{13}C -NMR-Spektren der Resorc[4]arene aus dem Citronellal- und Carvon-System ersichtlich ist, haben die Stereozentren an der *lower rim* einen bis in die *upper rim* reichenden magnetischen Einfluß. Sowohl die methinbrückenverknüpften Kohlenstoffatome als auch die hydroxygruppensubstituierten Kohlenstoffatome der Resorcineinheiten sind nicht mehr jeweils magnetisch äquivalent, wie es bei Resorcarenen ohne Stereozentrum an der *lower rim* der Fall ist. Die Differenz der chemischen Verschiebung nimmt dabei erwartungsgemäß mit zunehmendem Abstand zum Stereozentrum ab.

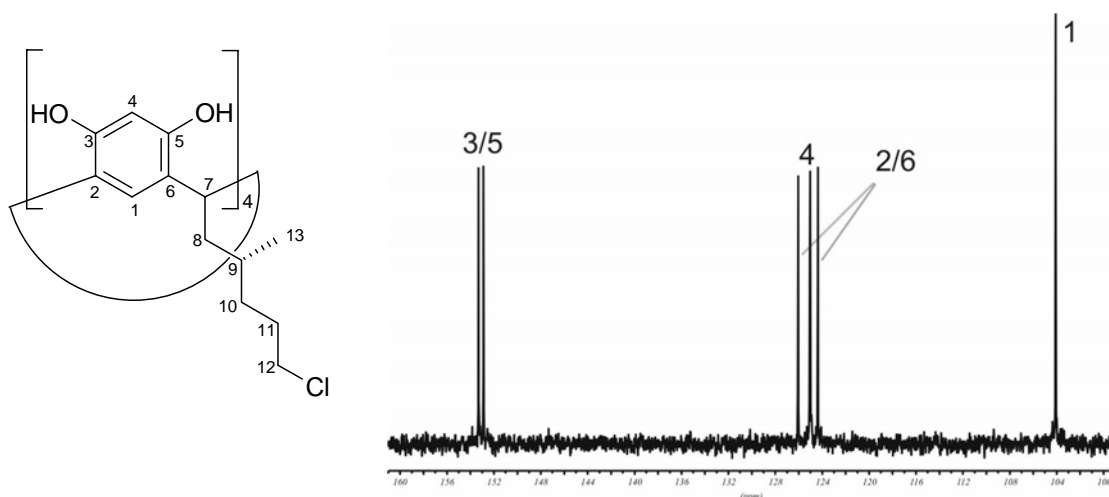
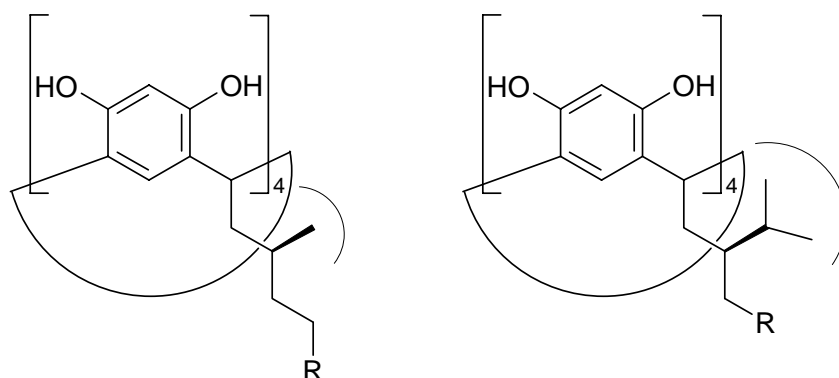


Abb. 62: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **13S**.

Hieraus leitet sich der Gedanke ab, dass unter dem Einfluß der Stereozentren die OH-Gruppenpaare der aromatischen Einheiten eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen und somit eine der beiden Hydroxygruppen für eine Reaktion begünstigt ist. Interessant ist hierbei die Frage, ob die räumliche Ausdehnung an dem Stereozentrum der *lower rim* den stereotopen Effekt bzw. einen Diskriminierungseffekt bezüglich der OH-Gruppenreaktivität beeinflusst. So wäre denkbar, dass die größere Isopropylgruppe des Carvon-Systems den beobachteten NMR-Effekt verstärkt, im Vergleich zur kleineren Methylgruppe des Citronellal-Systems.



Ebenso bleibt zu klären, ob die Art der funktionellen Gruppe trotz der großen Entfernung zur *upper rim* eine Variation der chemischen Ungleichheit bewirkt. Um hierüber eine Aussage treffen zu können, werden die jeweiligen Differenzen der entsprechenden chemischen Verschiebungen für alle Resorc[4]arene sowohl des Citronellal- als auch des Carvonsystems tabellarisch aufgeführt und miteinander verglichen.

Tabelle 1: Die Differenzen der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatompaaare 3/5 und 2/6 von den Resorc[4]arenen des Citronellal-Systems.

Resorc[4]arene des Citronellal-Systems		
funkt. Gruppe	$\Delta\text{ppm C-3/5}$	$\Delta\text{ppm C-2/6}$
Ethoxy	0.30	1.12
Hydroxy	0.34	1.30
Mesyl	0.43	1.55
Ethylthio	0.42	1.56
Thioacetyl	0.39	1.60
Chlor	0.42	1.69
<i>p</i> -Methoxybenzylthio	0.47	1.75
Iod	0.47	1.84
Wasserstoff	0.49	1.90

Das Hydroxy-substituierte Resorc[4]aren stammt aus der Diplomarbeit und die Einführung der Methylgruppe wird in dem folgenden Kapitel beschrieben.

Die Tabelle 1 ist nach steigender Differenz der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome 2 und 6 sortiert. Eine eindeutige Aussage lässt sich innerhalb des Citronellal-Systems nicht treffen, da die Δppm -Werte klein sind im Vergleich zur absoluten chemischen Verschiebung. Auffällig ist jedoch, dass in dem oberen Bereich der Tabelle (bei niedrigeren Δppm -Werten) nur sauerstoffenthaltene Gruppen gelistet sind.

Tabelle 2: Die Differenzen der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatompaaare 3/5 und 2/6 von den Resorc[4]arenen des Carvon-Systems.

Resorc[4]arene des Carvon-Systems		
funkt. Gruppe	$\Delta\text{ppm C-3/5}$	$\Delta\text{ppm C-2/6}$
Brom (R)	0.08	0.84
Brom (S)	0.09	0.86
Chlor	0.11	1.41
Wasserstoff (R)	0.61	2.27
Wasserstoff (S)	0.61	2.28

Die Brom-substituierten Resorc[4]arene stammen aus der Diplomarbeit und die Einführung der Methylgruppe wird in dem folgenden Kapitel beschrieben.

Die Tabelle 2 ist ebenfalls nach steigender Differenz der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome 2 und 6 sortiert. Interessant ist dabei, dass die Δppm -Werte insgesamt nicht höher oder niedriger liegen als beim Citronellal-System, sondern eine höhere Schwankungsbreite aufweisen.

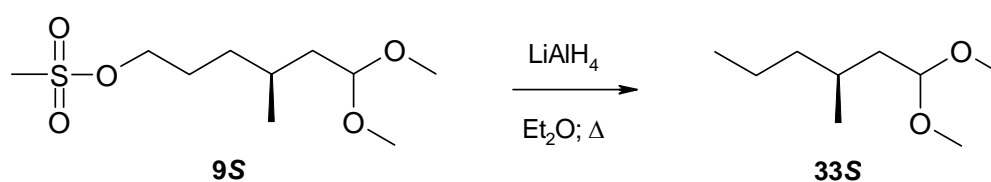
Im Rahmen der weiteren Arbeiten soll untersucht werden, ob unter dem Einfluß des Stereozentrums an der *lower rim* eine der beiden Hydroxygruppen einer Resorcineinheit selektiv substituiert werden kann. Auch wenn der stereotope Effekt an den aromatischen Hydroxygruppen nicht mehr auftreten sollte, so bleibt noch ein möglicher sterischer Effekt, der aus der Größe der Alkylgruppe an dem Stereozentrum der *lower rim* resultieren könnte. Um möglichen Problemen durch Nebenreaktionen an der *lower rim* im Vorfeld auszuweichen, werden zunächst die dortliegenden funktionellen Gruppen entfernt. Dadurch werden Resorcarene nur mit Methylgruppen an der *lower rim* erhalten, die in diesem Bereich praktisch inert sind.

Wie den obigen Tabellen entnommen werden kann, führen die unsubstituierten Resorc[4]-arene zu maximalen Differenzen in der chemischen Verschiebung, wodurch die selektive *upper rim*-Funktionalisierung bestmöglich durchgeführt werden kann. Somit wurde im Nachhinein das Vorhaben der Defunktionalisierung zusätzlich gestützt.

5.3.2 Entfernung funktioneller Gruppen

Aus dem Citronellal-System stehen bereits einige Verbindungen zur Verfügung. Davon kommen jedoch nicht alle für die Entfernung der funktionellen Gruppe in Betracht. So sind das Ethylsulfidacetal **16S** und das Ethoxyacetal **29S** für dieses Vorhaben ungeeignet und das Hydroxyacetal **3S** ließe sich nur über Umwege gut defunktionalisieren. Die Defunktionalisierung kann z.B. durch die Grignardreaktion eines Halogenacetals mit anschließender Hydrolyse erfolgen, allerdings nicht an den Resorcarenen wegen der aromatischen Hydroxygruppen. Die Grignardreaktion wurde deshalb an den Halogenacetalen versucht, führt aber zu bekannten Problemen. Während das Chloracetal **11S** auch nach zwölfstündigem Refluxieren nur einen minimalen Umsatz erlaubt, wird die Ausbeute bei dem Iodacetal **15S** durch die Wurtzkupplung stark verschlechtert. Eine Alternative zur Grignardreaktion stellt die Substitution durch Hydridionen dar. Ein Nachteil der Reaktion von Halogenalkanen mit Lithiumaluminiumhydrid ist die auftretende Eliminierung, wodurch die Ausbeute ebenfalls verringert wird, wie in Versuchen bestätigt werden konnte.

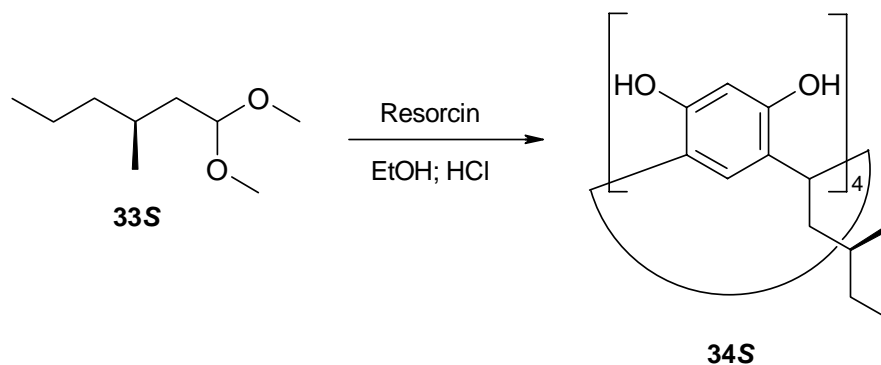
Neben der Dehalogenierung bietet sich die Reduktion des Methansulfonylacetals **9S** mittels Lithiumaluminiumhydrid an. Eine sterische Hinderung, die zu Eliminierungsprodukten führt, liegt nicht vor, so dass **33S** in hohen Ausbeuten erhalten wird. Auch hier kann aufgrund der aromatischen Hydroxygruppen die Reaktion nicht am Resorcaren **10S** erfolgen.



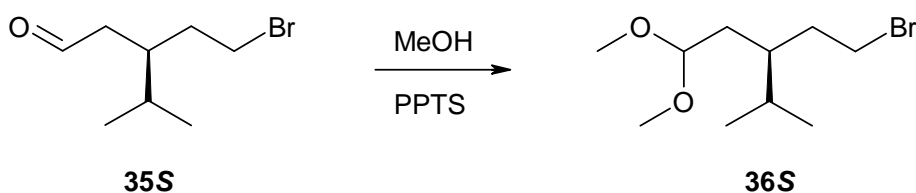
Zur Reduktion der Methansulfonylgruppe sind in der Literatur einige Beispiele bekannt. So kann die Reduktion neben der klassischen Variante mit Lithiumaluminiumhydrid auch mit Lithiumtriethylborhydrid^[105], NaI/Zn^[106] oder Nickeldichloriddihydrat^[107] durchgeführt werden, um z.B. Eliminierungsprobleme bei sterisch gehinderten Verbindungen zu umgehen.

Sicherlich existieren noch zahlreiche weitere Alternativen zur Defunktionalisierung des Citronellalsystems, die Reduktion von **9S** mit Lithiumaluminiumhydrid hat sich aber als schnelle, einfache und zu hohen Ausbeuten führende Methode sehr gut bewährt.

Das Acetal **33S** lässt sich nun unter den Standardbedingungen mit Ethanol und Salzsäure zu dem entsprechenden Resorc[4]aren **34S** cyclisieren. Leider konnte nur das S-Enantiomer synthetisiert werden, da weder das *R*-Citronellal noch das *R*-Citronellol als Ausgangsverbindungen zur gegebenen Zeit verfügbar waren.



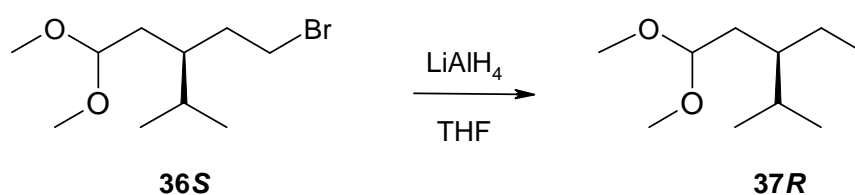
Die Möglichkeiten zur Defunktionalisierung des Carvonsystems sind aufgrund der geringeren Anzahl vorliegender Verbindungen eingeschränkter, denn es liegen nur Halogenverbindungen vor. Die Grignardreaktion hat sich bei dem Citronellalsystem nicht bewährt, wurde bei dem Carvonsystem aber mit Brom als Halogenkomponente versucht, in der Hoffnung, dass Nebenreaktionen zumindest in verringertem Maße auftreten. Ausgehend von dem aus der Diplomarbeit bekannten Bromaldehyd **35S** muß die Carbonylgruppe zunächst in Form des Acetals geschützt werden. Die Umsetzung mit Methanol als Reagenz und Lösungsmittel mit katalytischen Mengen Pyridiniumparatoluol-sulfonat (PPTS) führt zu dem gewünschten Bromdimethylacetal **36S**.



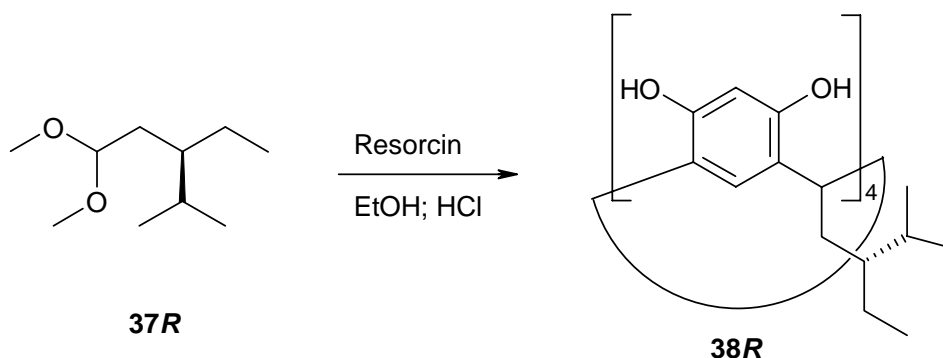
Die Synthese der Grignardverbindung von **36S** wird aber auch in diesem Fall durch die ablaufende Wurtzkupplung massiv beeinträchtigt. Dieser Umstand wäre tragbar, zumal das gewünschte Produkt sehr leicht destillativ von dem Kupplungsprodukt abgetrennt werden kann, wenn es nicht einen besseren Syntheseweg gäbe, wie sich später noch zeigt.

In der Literatur sind zahlreiche Varianten zur Dehalogenierung zu finden, wobei diese häufig zwischen unreaktiven und reaktiven Halogenalkanen zu klassifizieren sind. Wie bereits bei der Defunktionalisierung des Citronellal-Systems beschrieben, können Halogene durch Hydridionen aus dem Lithiumaluminiumhydrid substituiert werden. Die Effektivität dieser Reaktion kann durch Übergangmetalle als Katalysator vor allem bei wenig reaktiven Verbindungen wie Chloralkanen, Bromcyclohexan und Brombenzol gesteigert werden.^[108] Interessant ist auch die Verwendung von Lanthanidderivaten als Reduktionsmittel. So können Samariumdiodid und Ytterbiumdiodid zur Reduktion verschiedenster Verbindungen, auch Halogenalkane, eingesetzt werden.^[109] Bei organischen Chloriden funktioniert die Reaktion allerdings nur photoinduziert.^[110] Die Reduktion mit Samariumdiodid wurde auf das Bromacetal **36S** angewendet und erfolgt mit zwei Äquivalenten SmI_2 . Die Reaktion wird unter Schutzgas mit in THF gelöstem Samariumdiodid für 12 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei Sm^{2+} zu Sm^{3+} oxidiert wird. Der Fortschritt der Reaktion lässt sich durch die Farbänderung von anfänglichem blaugrün nach gelb verfolgen. Die Gelbfärbung signalisiert das Reaktionsende und resultiert von den Sm^{3+} -Ionen. Bei der gaschromatographischen Analyse des vermeintlichen Rohproduktes stellte sich jedoch heraus, dass gar kein Umsatz stattgefunden hat, trotz der Gelbfärbung der Reaktionslösung. Auch mehrere Wiederholungen führten zu dem selben Ergebnis. Es sind viele Ursachen denkbar, zumal die Testreaktionen mit 1 mmol sehr klein dimensioniert waren und somit kleinste Verunreinigungen oder Sauerstoffspuren zu Konkurrenzreaktionen mit dem Samariumdiodid führen können. Aufgrund der Komplikationen und der Tatsache, dass das Samariumdiodid nicht zu den günstigsten Chemikalien zählt, wird diese Reduktionsvariante nicht weiter verfolgt.

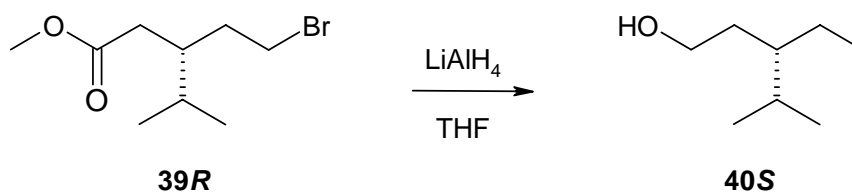
Prinzipiell ist die Reduktion von Halogenalkanen mit Lithiumaluminiumhydrid der richtige Ansatz. Die möglichen Eliminierungsreaktionen können ausgeschaltet werden, indem man das Lithiumaluminiumhydrid nicht als Suspension, sondern als Lösung in THF verwendet, wodurch die Reaktion schon nach kurzer Zeit und sogar bei Raumtemperatur vollständig abläuft.^[111] Tatsächlich kann das Bromacetal **36S** mit einer Lithiumaluminiumhydrid-THF-Lösung vollständig und in hohen Ausbeuten umgesetzt werden.



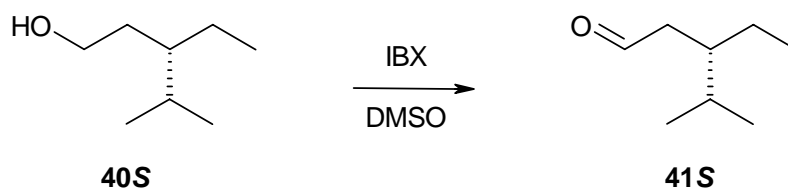
Das Acetal **37R** kann nun wie gehabt unter Standardbedingungen mit Ethanol und Salzsäure zu dem entsprechenden Resorcaren **38R** cyclisiert werden.



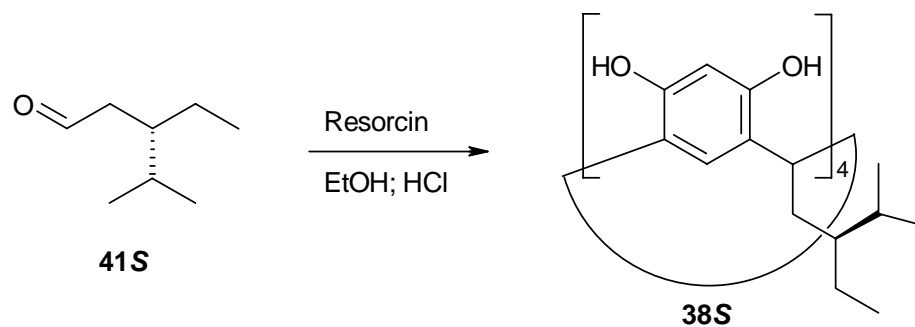
Für das *S*-Enantiomer von **38** wurde eine um eine Stufe kürzere Synthesesequenz entwickelt. Dabei wird die Vorstufe des Bromaldehyds **35**, der Bromester **39R** mit Lithiumaluminiumhydrid als Suspension in THF vollständig bis zum Alkohol **40S** reduziert.



Der Alkohol kann nun mit der bereits in Kapitel 5.1.1 vorgestellten 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) zum Aldehyd **41S** oxidiert werden.



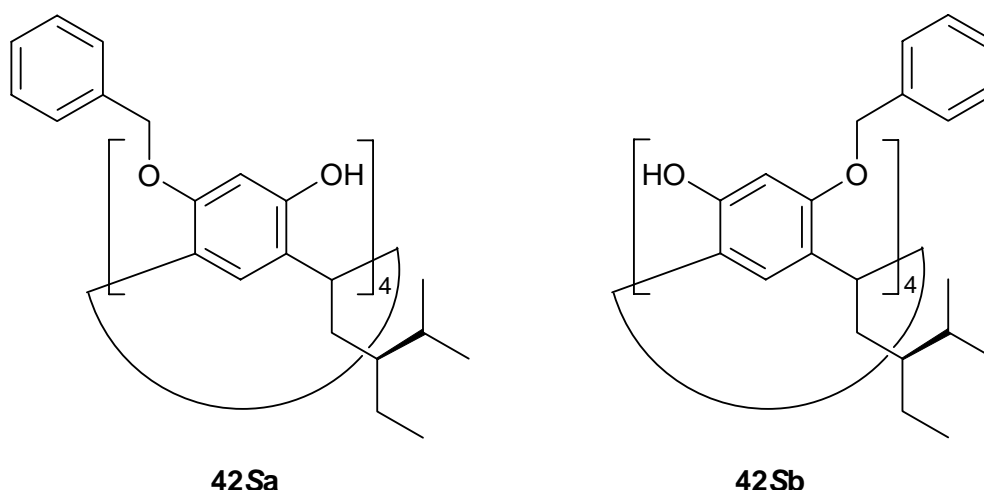
Der letzte Schritt umfasst die Cyclisierung mit dem Aldehyd **41S** zum Resorcaren **38S**.



5.3.3 Versuche zur selektiven Funktionalisierung der *upper rim*

Zur Feststellung eines synthetisch nutzbaren Einflusses des Stereozentrums an der *lower rim* auf die Hydroxygruppen an der *upper rim* stehen drei Resorcarene zur Verfügung (**34S**, **38R**, **38S**). Dabei unterscheiden sich **34S** und **38** bezüglich des Raumanpruchs an den Stereozentren und die Verbindungen **38R** und **38S** in der Konfiguration an den Stereozentren.

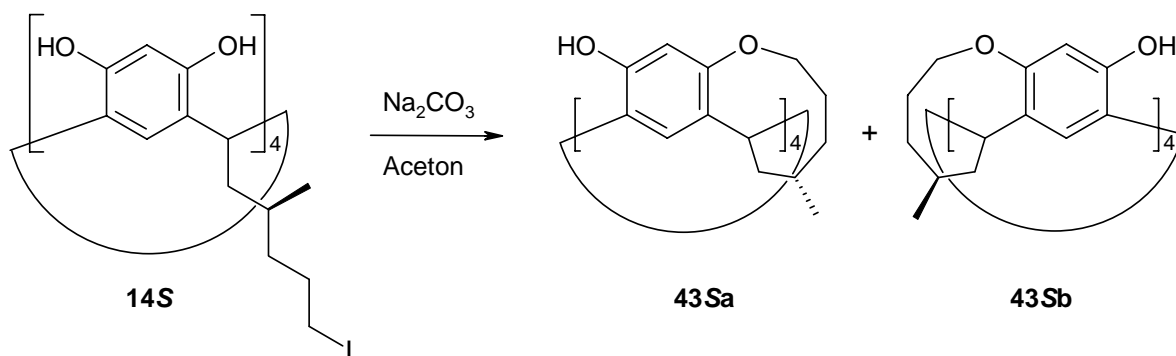
Die Resorcarene wurden nach Deprotonierung mittels Natriumcarbonat mit vier Äquivalenten eines Halogenalkans umgesetzt, um bei erfolgreicher selektiver Alkylierung die C_4 -Symmetrie zu erhalten, was die NMR-Spektrenauswertung entsprechend vereinfacht. Darüber hinaus ist die selektive Funktionalisierung der gesamten *upper rim* sowohl synthetisch als auch im Hinblick auf chirale Diskriminierungseffekte in der Wirt-Gast-Chemie interessanter. Das Alkylierungsmittel Methyljodid hat sich dabei als nicht gut geeignet erwiesen, weil die Stöchiometrie aufgrund der Verflüchtigung des Methyljodids in siedendem Aceton nicht konstant gehalten werden kann und eine Nachdosierung leicht zur Überalkylierung führt. Sehr gut gelingt die Alkylierung dagegen mit Benzylbromid. Nach mehrtägigem Rühren in siedendem Aceton erhält man die vierfach alkylierten Resorcarene. Aber auch hier gilt, dass leicht höher alkylierte Produkte gebildet werden können. Im Fall von **38S** sind die gewünschten Diastereomere das 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*S*)-2'-ethyl-3'-methylbutyl]-4,10,16,22-tetra(benzyloxy)resorc[4]aren (**42Sa**) und das 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*S*)-2'-ethyl-3'-methylbutyl]-6,12,18,24-(benzyloxy)-resorc[4]aren (**42Sb**).



Bei der HPLC-Trennung stellte sich jedoch schnell heraus, dass zahlreiche Regioisomere entstanden sind. Eines der beiden Diastereomere von **42S** konnte zwar leicht abgetrennt, jedoch nicht einem der beiden Diastereomere zugeordnet werden. Die Ausbeute der abgetrennten Verbindung **42S** liegt mit 8-9 % im untergeordneten Bereich. Die NMR-Spektren aller abgetrennten Fraktionen geben Hinweise sowohl auf unterschiedlich substituierte *upper rims*, als auch auf noch vorhandene Gemische. Auch das Vorliegen von Konformationsisomere ist aufgrund sterischer Abstoßung der Benzylgruppen denkbar.

Bei den Benzylierungen von **34S** und **38R** konnten keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden.

Eine weitere interessante Alkylierungsreaktion ist die gezielte Verknüpfung von *lower rim* mit *upper rim*. Hierzu wurde das Tetraiodoresorcaren **14S** mit Natriumcarbonat in Aceton deprotoniert und mehrere Tage refluxiert. Um eine intermolekulare Substitutionsreaktion zu vermeiden wird in hoher Verdünnung gearbeitet. Im gewünschten Idealfall bilden sich die Diastereomere 2-24,8-6,14-12,20-18-Tetrakis[(5'S)-5'-methyl-3',4',5',6'-tetrahydro-2'H-1'-benzoxocin]resorc[4]aren (**43Sa**) und 2-4,8-10,14-16,20-22-Tetrakis[(5'S)-5'-methyl-3',4',5',6'-tetrahydro-2'H-1'-benzoxocin]resorc[4]aren (**43Sb**).



Das MALDI-Spektrum bestätigt zwar u.a. die Bildung des vierfach alkylierten Produktes, eine Trennung mittels HPLC (Chloroform/Methanol) blieb aber ohne Erfolg. Die Umsetzung des Tetramethansulfonylresorcarens **10S** führte eher zu einem schlechteren Ergebnis, ebenso wie das Tetrabromresorcarene des Carvon-Systems.

Eine vorhandene Selektivität der aromatischen Hydroxygruppen konnte somit nicht bestätigt werden. Weitere Versuche z.B. mit sterisch anspruchsvolleren Alkylierungsmitteln wurden aufgrund fehlender Erfolgsaussichten eingestellt. Die vorhandenen Stereozentren der Resorcarene aus dieser Arbeit führen nicht zu gezielteren Funktionalisierungen als bei den in der Literatur bekannten (s. Kapitel 3.5).

6 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden einige *lower rim*-funktionalisierte Resorc[4]arene, hauptsächlich auf dem Citronellal-System basierend, synthetisiert. Dabei konnte auf die Einführung von Schutzgruppen für die aromatischen Hydroxygruppen verzichtet werden. Die Synthesen beruhen im Wesentlichen darauf, Aldehyde bzw. Acetale mit einer funktionellen Gruppe zu versehen und anschließend zum Resorcaren zu cyclisieren. Im Fall einer möglichen Substitution der funktionellen Gruppe durch Chloridionen der Salzsäure wurde das zur funktionellen Gruppe entsprechende Säureanalogon verwendet. Eine alternative Synthesestrategie ist die Einführung von Iod an den tetrachlor- und tetramethansulfonylsubstituierten Resorcarenen. Die Iodgruppe lässt sich durch gute Nucleophile und schwache Basen substituieren, ohne Nebenreaktionen an den Hydroxygruppen der *upper rim* zu provozieren. Für die Bildung von Monoschichten auf Goldoberflächen wurden drei schwefelfunktionalisierte Resorc[4]arene synthetisiert. Eine freie SH-Gruppe konnte aufgrund präparativer Probleme aber noch nicht eingeführt werden.

Aus dem Carvon-System wurden erste Verbindungen mit den selben funktionellen Gruppen synthetisiert wie bei den Verbindungen aus dem Citronellal-System. So können in zukünftigen Arbeiten die Reaktionen aus dem Citronellal-System auf das Carvon-System übertragen werden.

Die *lower rim*-funktionalisierten Resorc[4]arene haben sich als Gelierungsmittel für unpolare Lösungsmittel erwiesen. Hierin scheint auch die Tatsache begründet, dass, mit einer Ausnahme, keines der *lower rim*-funktionalisierten Resorcarene kristallisiert werden konnte, so dass die Reinigung stets durch Säulenchromatographie mit Chloroform-Methanol im Verhältnis 10:1 erfolgte. Weitere Untersuchungen zu diesem Phänomen wurden aufgrund der Komplexität eingestellt und können in Zukunft als eigenes Forschungsprojekt fortgeführt werden.

Die Versuche zur Bildung von Monoschichten auf Gold mit den drei schwefelfunktionalisierten Resorcarenen aus dem ersten Teil der Arbeit führten zu gemischten Ergebnissen. Während die beiden Thioetherderivate **17S** und **21S** vielversprechende Ansätze lieferten, konnte bei dem Tetrathioacetylresorcaren **19S** keine Haftung auf Gold erkannt werden. Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgte durch Rasterkraftmikroskopie.

Parallel dazu wurde auch ein spezielles Wirtresorcaren mit Diaminopyridineinheiten an der *upper rim* synthetisiert. Die AFM-Messungen lieferten gute Hinweise auf gebildete Multischichten, die bei der Inkubation dieses Resorcarens in einer Mischung mit

Hexanthiol nicht mehr sichtbar waren.

In zukünftigen Arbeiten müssen mit diesen Verbindungen weitere Beschichtungsexperimente unter Variation der Versuchsbedingungen durchgeführt werden, um zu klären, inwieweit mit diesen Verbindungen ausgeprägte Monoschichten aufgebaut werden können. Darüberhinaus müssen auch spektroskopische Verfahren wie die Ellipsometrie, die Polarized Infrared External Reflectance Spectroscopy (PIERS) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Charakterisierung der Oberflächen zum Einsatz kommen, um die AFM-Messungen zu untermauern. Die Möglichkeit, die beschichteten Goldchips mittels Rastertunnelmikroskopie zu untersuchen, war bis zum Ende der Arbeiten leider noch nicht gegeben.

Für die Untersuchungen zu selektiven Substitutionsreaktionen an der *upper rim* wurden zunächst geeignete Verbindungen der beiden Carbonyl-Systeme defunktionalisiert, um Problemen durch Nebenreaktionen im Vorfeld auszuweichen. Zwei der drei dabei hervorgegangenen Resorcarene unterscheiden sich bezüglich des Raumanpruchs an den Stereozentren und wiederum zwei hinsichtlich der Konfiguration an den Stereozentren. Die Alkylierungen mit 4 Äquivalenten Benzylbromid führten zwar zum vierfach alkylierten Resorcaren, die Trennung per HPLC lieferte neben einem der gewünschten C_4 -symmetrischen Verbindungen aber auch zahlreiche weitere Regioisomere in höheren Ausbeuten. Die intramolekulare Verknüpfung von *lower rim* mit *upper rim* war zwar laut MALDI-Spektrum auch erfolgreich, eine Trennung mittels HPLC blieb aber ohne Erfolg. Eine vorhandene Selektivität der aromatischen Hydroxygruppen konnte somit nicht bestätigt werden.

Alle erfolgreich durchgeführten Synthesen sind in den Abbildungen 63 bis 66 zusammengefasst.

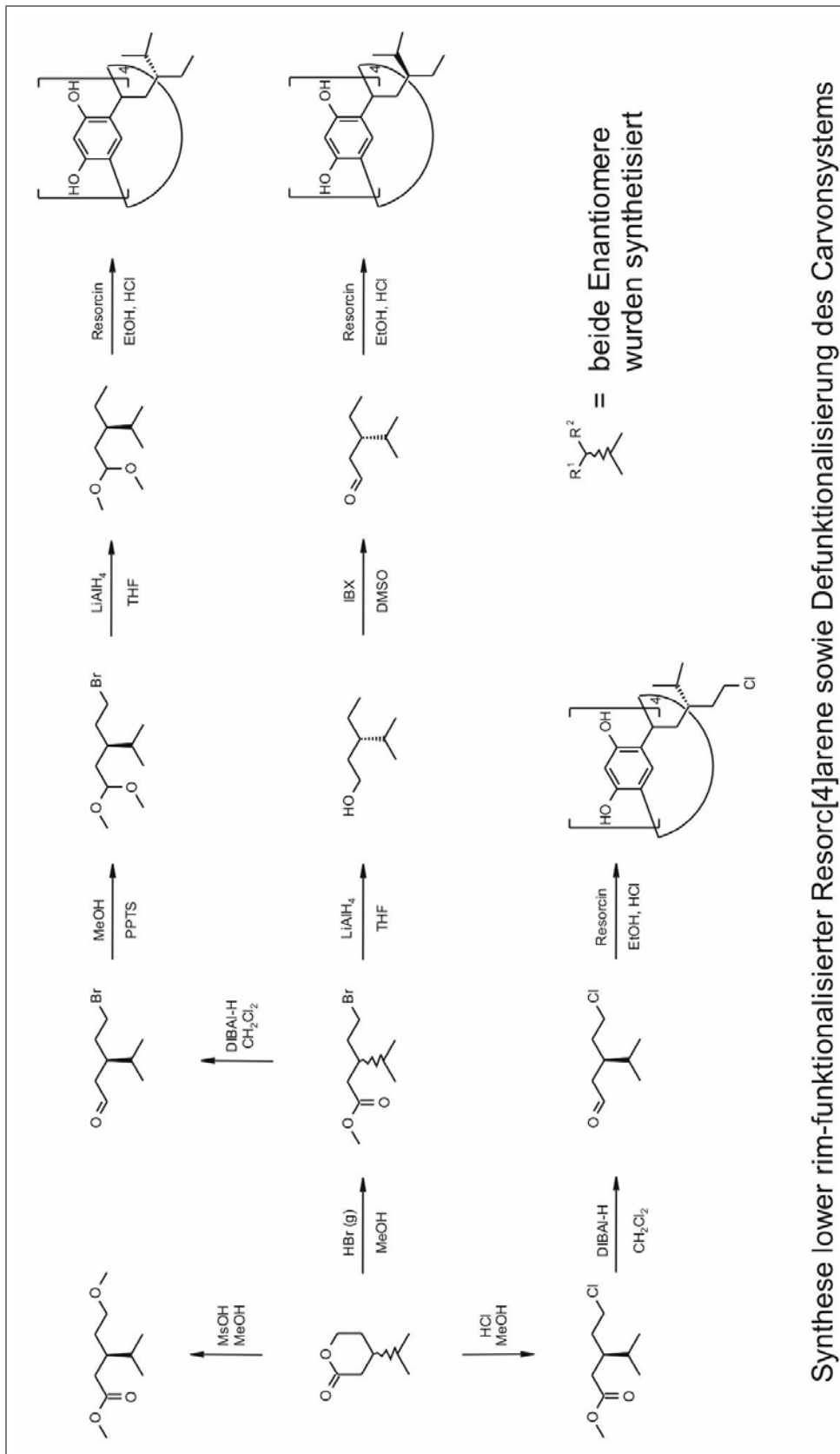


Abb. 64: Übersicht aller erfolgreichen Reaktionen zur Synthese *lower rim*-funktionalisierter Resorc[4]arene und Defunktionalisierung des Carvon-Systems.

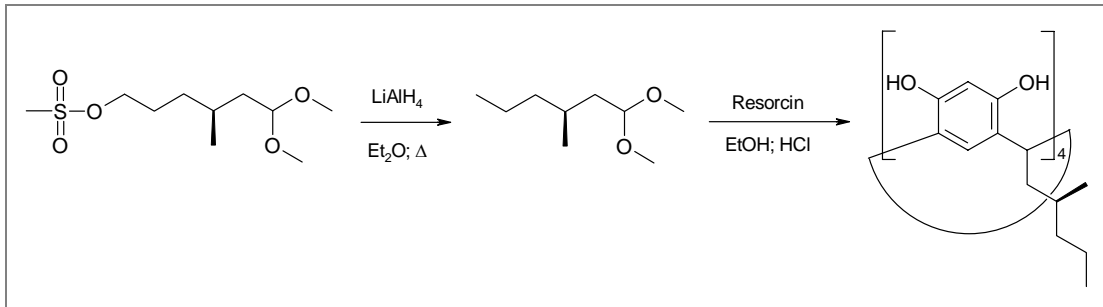


Abb. 65: Übersicht zur Defunktionalisierung des Citronellal-Systems.

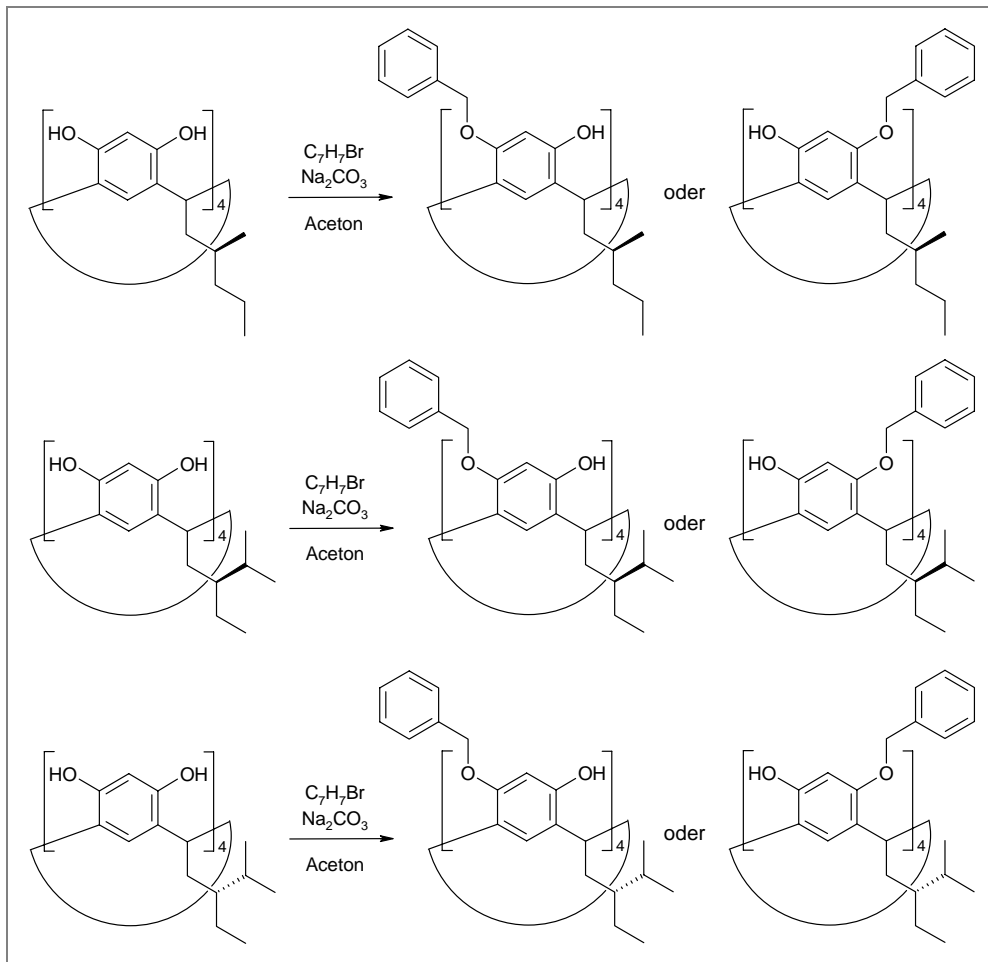


Abb. 66: Übersicht der selektiven Alkylierungen an der *upper rim*.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

7.1.1 Geräte und Materialien

NMR-Spektroskopie: Bruker AM Avance DRX 500.

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer 841 (markiert mit „1“) oder
Jasco FT/IR-410 (markiert mit „2“).

Gaschromatographie: Shimadzu GC17A mit Kapillarsäule Hewlett-Packard Ultra 2 (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 µm Filmdicke), Trägergas Stickstoff (100 kPa), Flammenionisationsdetektor, Temperaturprogramm: Start 75 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 4 min isotherm bei 280 °C, Injektortemperatur 250 °C, Detektor-temperatur 300 °C.

Massenspektrometrie (MALDI-TOF): PerSeptive Biosystems Voyager-DE, LSI N₂-Laser ($\lambda = 337$ nm, 3 ns Pulsbreite, 3 Hz Wiederholungsrate), 1.2 m Flugröhre, 20 kV Beschleunigungsspannung, 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) als Matrix.

Massenspektrometrie (CI): Shimadzu GC17A / GCMS-QP5050A (markiert mit „1“), Kapillarsäule Hewlett-Packard 5 MS (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser), Trägergas Helium (0.95 bar), Temperaturprogramm: Start 75 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 4 min isotherm bei 280 °C, Injektortemperatur 250 °C, Detektor-temperatur 300 °C
oder
Autospec X Magnetsektorfeld-Massenspektrometer (markiert mit „2“).

Massenspektrometrie (ESI): Esquire 3000 von Bruker
Bruker FT-ICR: APEX III (7.0 T).

UV-Spektroskopie: Perkin-Elmer Lambda 40.

Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240.

- Optische Drehwerte:** Perkin-Elmer 341.
- Schmelzpunkte:** Büchi B-540 (angegebene Schmelzpunkte sind nicht korrigiert).
- Dünnschichtchrom.:** Kieselgel 60 auf Aluminiumfolie (F₂₅₄, Merck).
- Säulenchrom.:** Kieselgel 60 (0.04 - 0.063 mm).
- HPLC:** Hibar Fertigsäule RT 250-25 von Merck, Durchflußgeschwindigkeit 10 ml/min, Kontron HPLC-Detektor 335 (UV).

7.1.2 Lösungsmittel und Chemikalien

Diethylether wasserfrei:

Absoluiert durch Refluxieren über Lithiumaluminiumhydrid.

Tetrahydrofuran wasserfrei:

Absoluiert durch Refluxieren über Lithiumaluminiumhydrid mit Triphenylmethan als Indikator.

Sonstige wasserfreie Lösungsmittel:

Für alle anderen benötigten wasserfreien Lösungsmittel (Dichlormethan, Dimethylsulfoxid, Cyclohexan, Aceton, Methanol, *n*-Hexan und Ethanol) wird frische oder einige Tage alte und gut verschlossene Ware der Qualität "zur Analyse" verwendet.

Diethylether und *n*-Pentan:

Diese Lösungsmittel werden in der Qualität "technisch" bezogen und vor der Verwendung über Kaliumhydroxid destilliert.

Chloroform:

Chloroform wird in der Qualität "zur Analyse" verwendet und ist stabilisiert mit ca. 100 ppm Amylen.

Dichlormethan:

Dichlormethan wird in technischer Qualität vor der Verwendung destilliert.

Cyclohexan-Ethylacetat-Gemisch für Chromatographie:

Das durch die Abteilung für Sonderabfallentsorgung redestillierte Lösungsmittelgemisch wird über basisches Aluminiumoxid gesäult und der Ethylacetatgehalt gaschromatographisch mittels einer Eichreihe ermittelt. Zum Mischen wird technisches Cyclohexan, welches zuvor destilliert wird, bzw. technisches Ethylacetat, welches ebenfalls zuvor destilliert und anschließend über basisches Aluminiumoxid gesäult wird, verwendet.

Chloroform-Methanol-Gemisch für Chromatographie:

Von dem durch die Abteilung für Sonderabfallentsorgung redestillierten Lösungsmittelgemisch wird gaschromatographisch mittels einer Eichreihe der Methanolgehalt bestimmt. Zum Mischen wird Chloroform bzw. Methanol der Qualität "zur Analyse" verwendet.

Iodwasserstoffsäure:

57 %ige Iodwasserstoffsäure wird durch Destillation mit unterphosphoriger Säure frisch regeneriert.

Sonstige Chemikalien:

Alle übrigen Chemikalien werden in möglichst hoher Qualität bezogen und direkt eingesetzt.

7.1.3 Arbeitsmethoden**Einengen am Rotationsverdampfer:**

Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer mit Membranpumpenvakuum entfernt. Um eine thermische Zersetzung der Produkte zu verhindern, bleibt die Badtemperatur nur bei 45 °C und das Vakuum wird soweit reduziert, bis eine zügige Destillation einsetzt (z.B. 700 mbar bei Diethylether, 300 mbar bei Chloroform, 200 mbar bei Ethylacetat).

Schutzgas:

Bei allen Reaktionen mit erforderlicher Schutzgasatmosphäre wird die Apparatur dreimal mit vollem Membranpumpenvakuum evakuiert und mit Argon belüftet, wobei beim dritten Mal die Apparatur zusätzlich ausgeheizt wird.

Detektion von Substanzen auf DC-Platten:

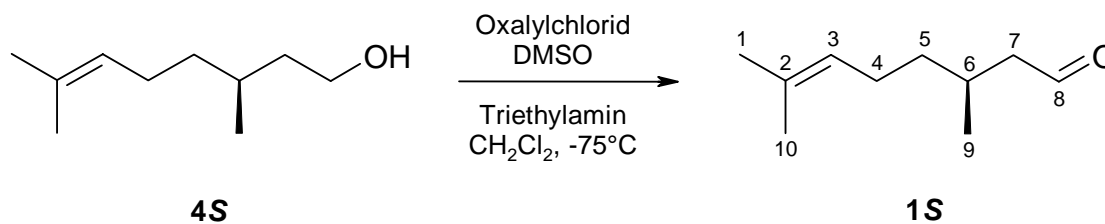
UV-aktive Substanzen werden durch UV-Licht (366 nm und 254 nm) sichtbar gemacht und speziell gekennzeichnet. Anschließend wird die DC-Platte in eine Kaliumpermanganatlösung (0.5 g in 100 ml 1 N Natronlauge) getaucht. Bis hierhin nicht detektierbare Substanzen werden durch Erhitzen der DC-Platte mit einem Heißluftfön als gelbe Flecken sichtbar.

NMR-Auswertung:

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben.

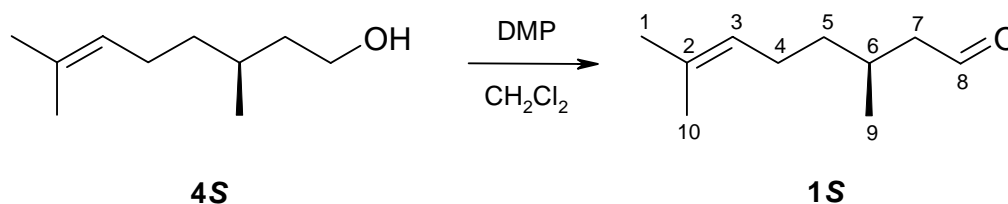
Als Referenz dienen die Restwasserstoffsignale der verwendeten Lösungsmittel (CDCl_3 : $\delta_{\text{H}} = 7.24$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 77.0$ ppm/ Methanol-d_4 : $\delta_{\text{H}} = 3.35, 4.78$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 49.3$ ppm).

Die erhaltenen Meßdaten (FID) werden mit der Software 1D-WinNMR V6 von Bruker-Franzen Analytik GmbH prozessiert (mit zero-filling auf 512k und gegebenenfalls Lorentz-Gauss-Multiplikation) und ausgewertet. Die Nummerierung der Strukturen erfolgt nicht nach IUPAC.

7.2 Synthese *lower rim*-funktionalisierter Resorc[4]arene7.2.1 *S*-Citronellal (**1S**)Variante 1:

21.0 g (165 mmol) Oxalylchlorid werden in 150 ml wasserfreiem Dichlormethan unter Argon gelöst und auf - 75 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 26.9 g (344 mmol) wasserfreies Dimethylsulfoxid in 30 ml wasserfreiem Dichlormethan getropft. Nach 1 h rühren tropft man 21.5 g (138 mmol) *S*-Citronellol (**4S**) zu und läßt eine weitere Stunde bei der Temperatur rühren. Anschließend werden 60.7 g (600 mmol) Triethylamin unter kräftigem Rühren zugefügt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und versetzt die Suspension mit 100 ml Wasser, wobei der Feststoff in Lösung geht. Nach 10 min rühren wird die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bis zur Bildung einer Suspension im Vakuum entfernt. Die Suspension wird über Kieselgel filtriert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach einer fraktionierten Destillation (42 °C, 0.1 mbar) erhält man **1S** als farblose Flüssigkeit.

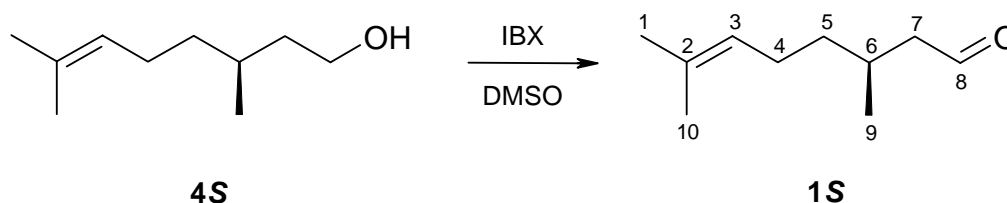
Ausbeute: 19.0 g (123 mmol, 89 %).

Variante 2:

Zu einer Suspension von 23.3 g (55.0 mmol) Dess-Martin-Periodinan (**7**) in 250 ml Dichlormethan werden 7.16 g (45.8 mmol) *S*-Citronellol (**4S**) gegeben, wobei die Suspension gegebenenfalls im Eisbad gekühlt wird. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur versetzt man die Suspension mit 250 ml Diethylether und 200 ml 10 %iger Natronlauge. Die organische Phase wird zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation (42 °C, 0.1 mbar) und man erhält **1S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 6.63 g (43.0 mmol, 94 %).

Variante 3:



23.3 g (83.2 mmol) 2-Iodoxybenzoesäure (**6**) werden in 150 ml DMSO gelöst (dauert einige Minuten), mit 11.7 g (75.0 mmol) *S*-Citronellol (**4S**) unter Eiskühlung versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die milchige Suspension wird mit 600 ml Wasser versetzt, filtriert und der Filtrerrückstand zweimal mit je 100 ml Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase des Filtrats wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine fraktionierte Destillation (42 °C, 0.1 mbar) liefert **1S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 11.0 g (71.3 mmol, 95 %).

$[\alpha]_D^{20} = -11.8$ (c = 1 in Chloroform).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.94 (d, 3 H, ³J = 6.7 Hz, H-9), 1.24 (dddd, 1 H, ²J = 13.4 Hz, ³J = 8.9 Hz, ³J = 7.7 Hz, ³J = 6.3 Hz, H-5), 1.33 (dddd, 1 H, ²J = 13.4 Hz, ³J = 9.1 Hz, ³J = 6.5 Hz, ³J = 6.1 Hz, H-5), 1.57 (s, 3 H, H-10), 1.65 (d, 3 H, ⁴J = 0.9 Hz, H-1), 1.91-1.99 (m, 2 H, H-4), 2.00-2.07 (m, 1 H, H-6), 2.20 (ddd, 1 H, ²J = 16.0 Hz, ³J = 8.0 Hz, ³J = 2.7 Hz, H-7), 2.37 (ddd, 1 H, ²J = 16.0 Hz, ³J = 5.6 Hz, ³J = 2.0 Hz, H-7), 5.03-5.07 (m, 1 H, H-3), 9.72 (dd, 1 H, ³J = 2.6 Hz, ³J = 2.1 Hz, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.62$ (prim., C-10), 19.82 (prim., C-9), 25.34 (sek., C-5), 25.67 (prim., C-1), 27.71 (tert., C-6), 36.88 (sek., C-4), 50.96 (sek., C-7), 123.98 (tert., C-3), 131.73 (quart., C-2), 203.07 (tert., C-8).

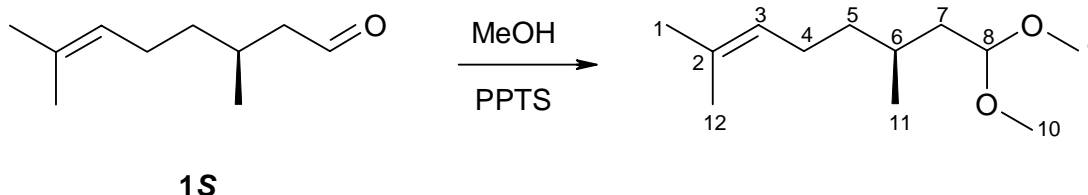
IR^1 (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2949, 2926, 2735, 2719, 1435, 1378, 1117, 1027, 829, 664$.

MS^1 (Cl, NH_3): m/z (%) = 172 (84) $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$, 155 (33) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 154 (71) $[\text{M}]^+$, 137 (100) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 110 (7) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, 154.25) berechnet: C = 77.87 %, H = 11.76 %.
gemessen: C = 77.81 %, H = 11.95 %.

7.2.2 (6S)-8,8-Dimethoxy-2,6-dimethyl-2-octen^[89]

Verbesserte Vorschrift:



Eine Lösung aus 10.8 g (70.0 mmol) *S*-Citronellal (**1S**) und 0.50 g Pyridinium-4-toluolsulfonat in 150 ml wasserfreiem Methanol wird unter einer Argonatmosphäre 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 300 ml Diethylether, 100 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und 200 ml Wasser versetzt und geschüttelt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase zweimal mit je 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch fraktionierte Destillation (50 °C, 0.5 mbar) erhält man das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 11.50 g (57.4 mmol, 71 %, Lit.: 71 %).

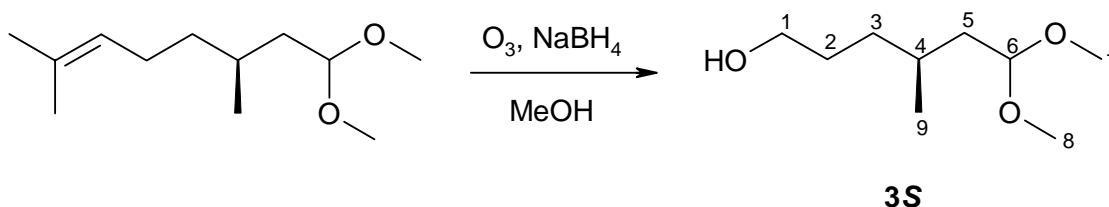
$[\alpha]_D^{22} = +6.9$ ($c = 1.0$ in Methanol), Lit.: $[\alpha]_D^{22} = +6.7$ ($c = 1.0$ in Methanol).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (d, 3 H, ³J = 6.6 Hz, H-11), 1.15 (dddd, 1 H, ²J = 13.5 Hz, ³J = 9.6 Hz, ³J = 5.9 Hz, ³J = 7.6 Hz, H-5), 1.31 (dddd, 1 H, ²J = 13.5 Hz, ³J = 10.1 Hz, ³J = 5.9 Hz, ³J = 5.5 Hz, H-5), 1.34 (ddd, 1 H, ²J = 13.6 Hz, ³J = 8.4 Hz, ³J = 5.1 Hz, H-7), 1.51-1.66 (m, 2 H, H-6 und H-7), 1.57 (s, 3 H, H-1/12), 1.65 (s, 3 H, H-1/12), 1.88-2.02 (m, 2 H, H-4), 3.27 (s, 3 H, H-9/10), 3.29 (s, 3 H, H-9/10), 4.44 (dd, 1 H, ³J = 6.6 Hz, ³J = 5.1 Hz, H-8), 5.05-5.08 (m, 1 H, H-3).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 17.63 (prim., C-12), 19.68 (prim., C-11), 25.36 (sek., C-5), 25.71 (prim., C-1), 28.74 (tert., C-6), 37.33 (sek., C-4), 39.40 (sek., C-7), 52.13 (prim., C-9/10), 52.73 (prim., C-9/10), 103.12 (tert., C-8), 124.67 (tert., C-3), 131.24 (quart., C-2).

IR¹ (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2932, 2834, 1452, 1378, 1191, 1126, 1056, 967, 913, 831.

7.2.3 (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methyl-1-hexanol (**3S**)^[89]



Eine Lösung aus 8.01 g (40.0 mmol) (6S)-8,8-Dimethoxy-2,6-dimethyl-2-octen in 200 ml wasserfreiem Methanol wird auf - 75 °C gekühlt und 115 min mit einer Fischer-Apparatur ozonolysiert (20 l O₂/h → 1 g O₃/h → 40.0 mmol O₃). Anschließend wird die farblose Reaktionslösung 15 min mit Argon gespült und portionsweise mit 4.54 g (0.12 mol) Natriumborhydrid versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und 2 h rühren. Die Lösung wird mit 300 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigester 1:1, R_f-Wert = 0.17) erhält man **3S** als farbloses Öl.

Ausbeute: 5.08 g (28.8 mmol, 72 %, Lit.: 72 %).

$[\alpha]_D^{22} = + 5.7$ (c = 1.0 in Methanol), Lit.: $[\alpha]_D^{22} = + 5.7$ (c = 1.0 in Methanol).

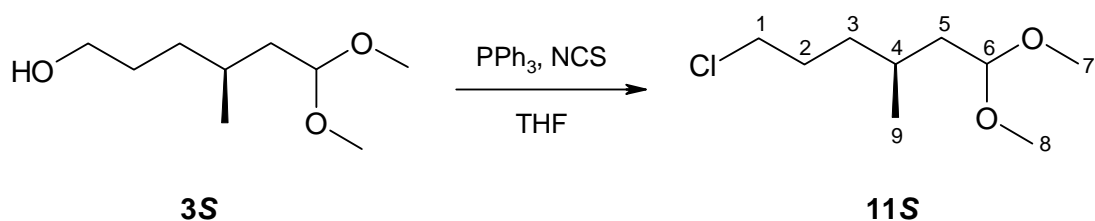
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (d, 3 H, $^3J = 6.6$ Hz, H-9), 1.14 (dddd, 1 H, $^2J = 13.1$ Hz, $^3J = 10.6$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, H-3), 1.29-1.36 (m, 2 H, H-3 und H-5), 1.44-1.61 (m, 4 H, H-2 und H-4 und H-5), 3.24 (s, 3 H, H-7/8), 3.25 (s, 3 H, H-7/8), 3.54-3.58 (m, 2 H, H-1), 4.40 (dd, 1 H, $^3J = 6.5$ Hz, $^3J = 5.1$ Hz, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.73$ (prim., C-9), 28.80 (tert., C-4), 29.99 (sek., C-2), 33.06 (sek., C-3), 39.35 (sek., C-5), 52.35 (prim., C-7/8), 52.52 (prim., C-7/8), 63.10 (sek., C-1), 103.00 (tert., C-6).

IR¹ (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3428$ (OH), 2941, 1461, 1380, 1192, 1127, 1055, 966, 914, 803.

7.2.4 (3S)-6-Chlor-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (11S)

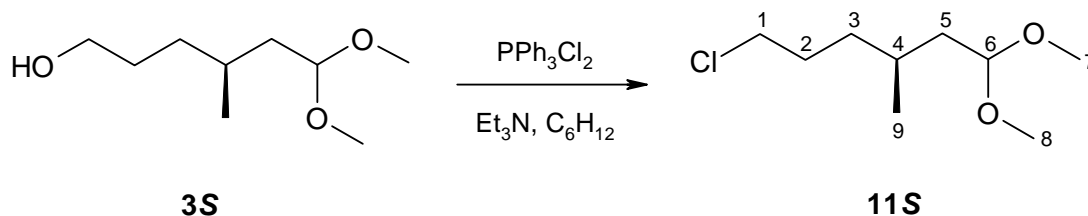
Variante 1:



4.90 g (18.7 mmol) Triphenylphosphin werden unter Argon in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 2.54 g (19.0 mmol) *N*-Chlorsuccinimid versetzt. Die weiße Suspension wird einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich beige-grün färbt. Anschließend tropft man 3.00 g (17.0 mmol) (4*S*)-6,6-Dimethoxy-4-methyl-1-hexanol (**3S**) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran langsam zu und läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel der dunkelbraunen Lösung wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgeschlämmt. Die Schlämme wird filtriert, der Filtrückstand mit *n*-Pentan gründlich gewaschen und das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation (45 °C, 0.2 mbar) und man erhält **11S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.49 g (12.8 mmol, 75 %).

Variante 2:



Zu einer Suspension aus 1.83 g (5.50 mmol) Dichlortriphenylphosphoran und 0.61 g (6.00 mmol) Triethylamin in 30 ml wasserfreiem Cyclohexan werden 0.88 g (5.00 mmol) (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methyl-1-hexanol (**3S**) getropft. Anschließend wird 15 min unter kräftigem Rühren refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die Suspension filtriert, der Filterrückstand mit Cyclohexan gewaschen und das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation (45 °C, 0.2 mbar) und man erhält **11S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.67 g (3.44 mmol, 51 %).

$[\alpha]_D^{22} = -7.0$ (c = 1.0 in Methanol).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (d, 3 H, ³J = 6.6 Hz, H-9), 1.25 (dddd, 1 H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 10.5 Hz, ³J = 7.8 Hz, ³J = 5.4 Hz, H-3), 1.37 (ddd, 1 H, ³J = 5.2 Hz, ²J = 13.2 Hz, ³J = 7.7 Hz, H-5), 1.43 (dddd, 1 H, ³J = 5.3 Hz, ²J = 13.2 Hz, ³J = 10.6 Hz, ³J = 5.3 Hz, H-3), 1.54-1.59 (m, 1 H, H-4), 1.60 (ddd, 1 H, ³J = 5.6 Hz, ²J = 13.2 Hz, ³J = 6.4 Hz, H-5), 1.69-1.83 (m, 2 H, H-2), 3.27 (s, 3 H, H-7/8), 3.28 (s, 3 H, H-7/8), 3.49 (dt, 2 H, ⁴J = 1.9 Hz, ³J = 6.7 Hz, H-1), 4.43 (dd, 1 H, ³J = 6.4 Hz, ³J = 5.2 Hz, H-6).

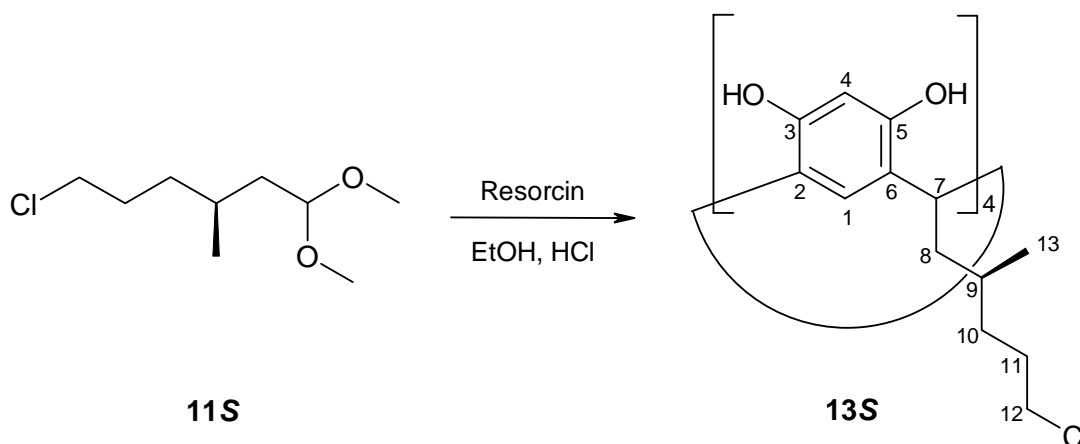
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 19.65 (prim., C-9), 28.52 (tert., C-4), 30.00 (sek., C-2), 34.24 (sek., C-3), 39.33 (sek., C-5), 45.28 (sek., C-1), 52.39 (prim., C-7/8), 52.62 (prim., C-7/8), 102.94 (tert., C-6).

IR¹ (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958, 2834, 1462, 1380, 1192, 1125, 1054, 957, 913, 651.

MS¹ (Cl, Isobutan): m/z (%) = 193 (1) [M - H]⁺, 163/165 (100/37) [M - H - CH₂O]⁺, 131/133 (11/4) [M - H - CH₂O - MeOH]⁺, 127 (6) [M - H - CH₂O - HCl]⁺.

Elementaranalyse ($C_9H_{19}ClO_2$, 194.70) berechnet: C = 55.52 %, H = 9.84 %.
 gemessen: C = 55.51 %, H = 9.65 %.

7.2.5 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*S*)-5'-chlor-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (**13S**)



1.98 g (18.0 mmol) Resorcin werden unter Argon in 10 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit 3.5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend werden 3.50 g (18.0 mmol) (3*S*)-6-Chlor-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (**11S**) unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 4 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 100 ml Chloroform versetzt und mit 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.13) und man erhält **13S** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 4.27 g (4.43 mmol, 98 %).

Schmelzpunkt: 222 °C (Schwarzfärbung).

$[\alpha]_D^{22} = +15.7$ ($c = 1.0$ in Methanol).

1H -NMR (500.1 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 0.95$ (d, 3 H, $^3J = 6.1$ Hz, H-13), 1.33-1.42 (m, 2 H, H-9 und H-10), 1.53-1.60 (m, 1 H, H-10), 1.71 (ddd, 1 H, $^2J = 13.5$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, H-8), 1.79-1.88 (m, 2 H, H-11), 2.46 (ddd, 1 H, $^3J = 10.4$ Hz, $^3J = 3.9$ Hz,

$^2J = 13.5$ Hz, H-8), 3.55 (t, 2 H, $^3J = 6.7$ Hz, H-12), 4.48 (dd, 1 H, $^3J = 10.4$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, H-7), 6.22 (s, 1 H, H-4), 7.18 (s, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 19.87$ (prim., C-13), 31.61 (tert., C-9), 31.62 (tert., C-7), 31.78 (sek., C-11), 35.89 (sek., C-10), 42.34 (sek., C-8), 46.23 (sek., C-12), 104.08 (tert., C-4), 124.35 (quart., C-2/6), 125.02 (tert., C-1), 126.04 (quart., C-2/6), 152.88 (quart., C-3/5), 153.30 (quart., C-3/5).

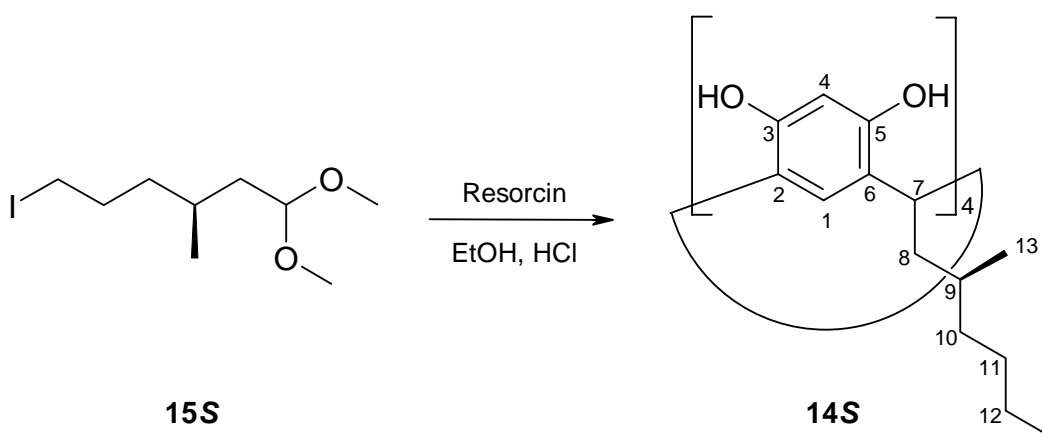
IR^1 (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3311$ (breit), 2958, 1618, 1499, 1444, 1380, 1293, 1160, 1079, 845.

MALDI-TOF (Matrix DHB): $m/z = 841$ $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}]^+$, 961 $[\text{M} + \text{H}^+]$, 983 $[\text{M} + \text{Na}^+]$, 999 $[\text{M} + \text{K}^+]$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{Cl}_4\text{O}_8$, 962.93) berechnet: C = 64.86 %, H = 7.12 %.
gemessen: C = 64.70 %, H = 7.37 %.

7.2.6 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-iod-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (14S)

Variante 1:

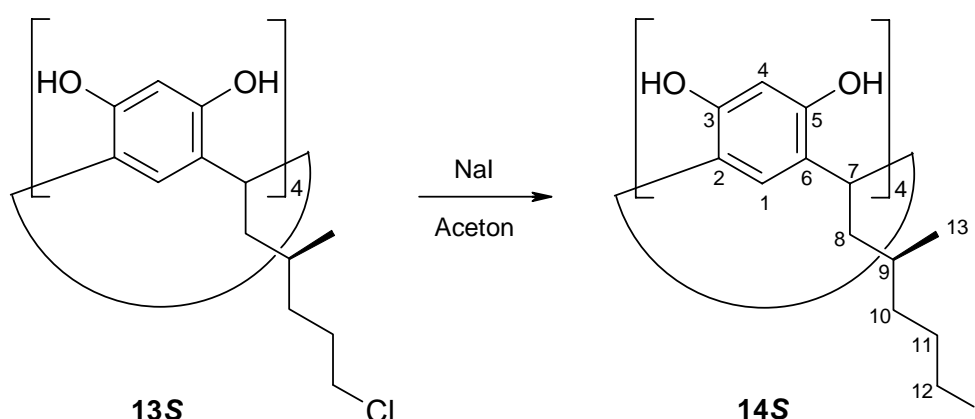


0.39 g (3.50 mmol) Resorcin werden unter Argon in 4 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit 1 ml Iodwasserstoffsäure (57 %ig) versetzt. Anschließend werden 1.00 g (3.50 mmol) (3S)-6-Iod-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (**15S**) unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 4 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung dunkelgelb färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 50 ml

Chloroform versetzt und mit 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.17) erhält man **14S** als schwach beigen Feststoff.

Ausbeute: 1.05 g (0.79 mmol, 90 %).

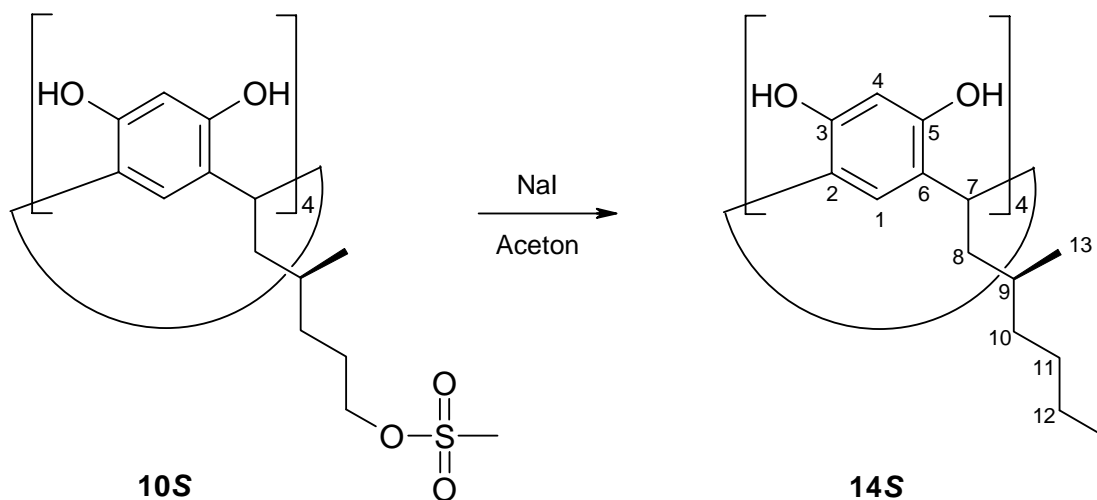
Variante 2:



0.40 g (0.42 mmol) 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*S*)-5'-chlor-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (**13S**) und 1.77 g (11.8 mmol) Natriumiodid werden unter Argon in 6 ml wasserfreiem Aceton gelöst und 7 Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 50 ml Chloroform versetzt und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.17) erhält man **14S** als schwach beigen Feststoff.

Ausbeute: 0.45 g (0.34 mmol, 81 %).

Variante 3:



2.27 g (1.89 mmol) 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*S*)-5'-methansulfonyl-2'-methylpentyl]resorc[4]-aren (**10S**) und 7.93 g (52.9 mmol) Natriumiodid werden unter Argon in 50 ml wasserfreiem Aceton gelöst und 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 50 ml Ethylacetat versetzt und mit 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.17) erhält man **14S** als schwach beigen Feststoff.

Ausbeute: 2.42 g (1.82 mmol, 96 %).

Schmelzpunkt: 174 °C (Schwarzfärbung).

$[\alpha]_D^{22} = +4.1$ (c = 1.0 in Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Methanol- d_4): δ = 0.95 (d, 3 H, $^3J = 6.2$ Hz, H-13), 1.36-1.44 (m, 2 H, H-9 und H-10), 1.52-1.60 (m, 1 H, H-10), 1.69 (ddd, 1 H, $^2J = 13.4$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, H-8), 1.85-1.95 (m, 2 H, H-11), 2.50 (ddd, 1 H, $^2J = 13.4$ Hz, $^3J = 3.7$ Hz, $^3J = 10.7$ Hz, H-8), 3.26 (t, 2 H, $^3J = 6.9$ Hz, H-12), 4.47 (dd, 1 H, $^3J = 10.7$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, H-7), 6.22 (s, 1 H, H-4), 7.19 (s, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Methanol- d_4): δ = 8.16 (sek., C-12), 19.90 (prim., C-13), 31.41 (tert., C-9), 31.63 (tert., C-7), 32.71 (sek., C-11), 39.60 (sek., C-10), 42.41 (sek., C-8), 104.12

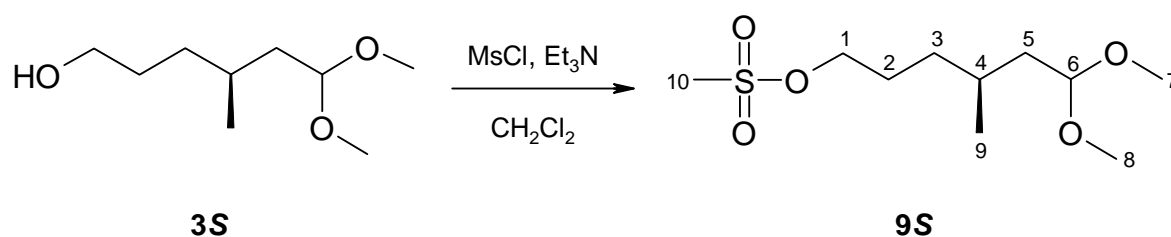
(tert., C-4), 124.27 (quart., C-2/6), 124.99 (tert., C-1), 126.11 (quart., C-2/6), 152.84 (quart., C-3/5), 153.31 (C-3/5).

IR¹ (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3289$ (breit), 2926, 1621, 1499, 1434, 1392, 1177, 1079, 835, 754.

MALDI-TOF (Matrix DHB): $m/z = 1117$ $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{I}]^+$, 1329 $[\text{M} + \text{H}^+]$, 1351 $[\text{M} + \text{Na}^+]$, 1367 $[\text{M} + \text{K}^+]$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{I}_4\text{O}_8$, 1328.73) berechnet: C = 47.01 %, H = 5.16 %.
gemessen: C = 47.09 %, H = 5.14 %.

7.2.7 (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl-methansulfonat (9S)



Zu einer Lösung aus 6.04 g (34.3 mmol) (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methyl-1-hexanol (**3S**) und 5.21 g (51.5 mmol) Triethylamin in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan werden unter Argon und Eiskühlung 4.32 g (37.7 mmol) Methansulfonylchlorid in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan innerhalb von 20 min getropft und danach 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird je einmal mit je 50 ml Wasser, gesättigter Ammoniumchloridlösung und nochmals Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 1:1, R_f -Wert = 0.29) wonach man **9S** als farbloses Öl erhält.

Ausbeute: 7.19 g (28.3 mmol, 83 %).

$[\alpha]_D^{22} = +3.7$ ($c = 1.0$ in Chloroform).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (d, 3 H, ³J = 6.5 Hz, H-9), 1.22 (dddd, 1 H, ²J = 13.1 Hz, ³J = 10.7 Hz, ³J = 7.7 Hz, ³J = 5.4 Hz, H-3), 1.38 (ddd, 1 H, ²J = 10.3 Hz, ³J = 9.7 Hz, ³J = 5.0 Hz, H-5), 1.34-1.44 (m, 1 H, H-3), 1.54-1.62 (m, 2 H, H-4 und H-5), 1.65-1.81 (m, 2 H, H-2), 2.97 (s, 3 H, H-10), 3.27 (s, 3 H, H-7/8), 3.27 (s, 3 H, H-7/8), 4.18 (t, 2 H, ³J = 6.7 Hz, H-1), 4.42 (dd, 1 H, ³J = 6.2 Hz, ³J = 5.0 Hz, H-6).

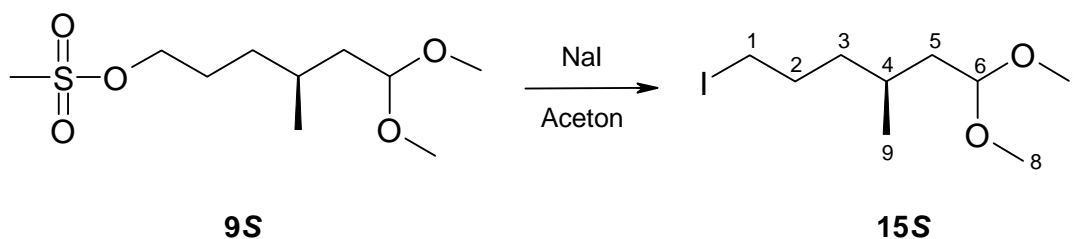
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 19.57 (prim., C-9), 26.52 (sek., C-2), 28.60 (tert., C-4), 32.67 (sek., C-3), 37.30 (prim., C-10), 39.28 (sek., C-5), 52.52 (prim., C-7/8), 52.58 (prim., C-7/8), 70.23 (sek., C-1), 102.92 (tert., C-6).

IR² (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2940, 2832, 1465, 1354, 1174, 1126, 1055, 958, 920, 826.$

MS¹ (Cl, NH₃): m/z (%) = 255 (1) [M + H]⁺, 223 (100) [M - H - CH₂O]⁺, 159 (1) [M + H - CH₃SO₃H]⁺, 127 (10) [M + H - CH₃SO₃H - MeOH]⁺.

Elementaranalyse (C₁₀H₂₂O₅S, 254.35) berechnet: C = 47.22 %, H = 8.72 %.
gemessen: C = 48.01 %, H = 8.53 %.

7.2.8 (3S)-6-Iod-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (15S)



Eine Lösung aus 2.00 g (7.86 mmol) (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl-methansulfonat (**9S**) und 3.53 g (23.6 mmol) Natriumiodid in 20 ml wasserfreiem Aceton wird unter Argon und Lichtausschluß 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird mit 50 ml Diethylether versetzt und mit 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach einer fraktionierten Destillation (72 °C, 0.03 mbar) erhält man **15S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.93 g (6.76 mmol, 86 %).

$[\alpha]_D^{22} = -6.7$ ($c = 1.0$ in Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): 0.90 (d, 3 H, H-9), 1.23 (dddd, 1 H, $^2J = 13.2$ Hz, $^3J = 10.2$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, H-3), 1.34-1.44 (m, 2 H, H-3 und H-5), 1.56-1.62 (m, 2 H, H-4 und H-5), 1.73-1.81 (m, 2 H, H-2), 3.11-3.19 (m, 2 H, H-1), 3.28 (s, 3 H, H-7/8), 3.29 (s, 3 H, H-7/8), 4.43 (dd, 1 H, $^3J = 5.2$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, H-6).

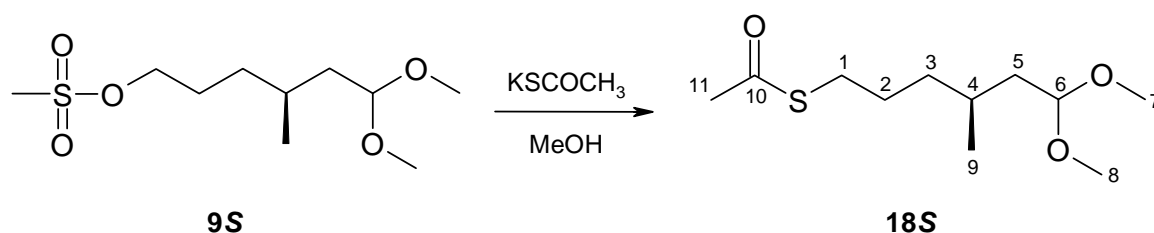
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.23$ (sek., C-1), 19.72 (prim., C-9), 28.29 (tert., C-4), 30.90 (sek., C-2), 37.87 (sek., C-3), 39.35 (sek., C-5), 52.42 (prim., C-7/8), 52.66 (prim., C-7/8), 102.96 (tert., C-6).

IR^2 (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2936, 2829, 1460, 1381, 1222, 1193, 1124, 1056, 961, 811$.

MS (Cl, NH_3): m/z (%) = 285 (1) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 255 (40) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O}]^+$, 240 (100) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O} - \text{MeOH} + \text{NH}_3]^+$, 223 (1) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O} - \text{MeOH}]^+$, 127 (11) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O} - \text{HI}]^+$, 95 (14) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O} - \text{MeOH} - \text{HI}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2$, 286.15) berechnet: C = 37.78 %, H = 6.69 %.
gemessen: C = 37.69 %, H = 6.61 %.

7.2.9 (4S)-(6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl)-ethanthioat (18S)



Eine Lösung aus 0.76 g (3.00 mmol) (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl-methansulfonat (**9S**) und 0.69 g (6.00 mmol) Kaliumthioacetat in 15 ml wasserfreiem Methanol wird unter Argon 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 50 ml Diethylether versetzt und mit 40 ml halbgesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 4:1, R_f -Wert = 0.43) und man erhält **18S** als

farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.60 g (2.58 mmol, 86 %).

$[\alpha]_D^{22} = -9.7$ (c = 1.0 in Chloroform).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (d, 3 H, ³J = 6.5 Hz, H-9), 1.19 (dddd, 1 H, ²J = 13.1 Hz, ³J = 10.4 Hz, ³J = 7.7 Hz, ³J = 5.5 Hz, H-3), 1.34 (ddd, 1 H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 7.8 Hz, ³J = 5.0 Hz, H-5), 1.36 (dddd, 1 H, ³J = 5.2 Hz, ²J = 13.1 Hz, ³J = 10.5 Hz, ³J = 5.2 Hz, H-3), 1.50-1.61 (m, 4 H, H-2 und H-4 und H-5), 2.29 (s, 3 H, H-11), 3.82 (dd, 2 H, ³J = 7.0 Hz, ³J = 6.7 Hz, H-1), 3.27 (d, 3 H, ⁴J = 0.5 Hz, H-7/8), 3.28 (d, 3 H, ⁴J = 0.4 Hz, H-7/8), 4.42 (dd, 1 H, ³J = 6.5 Hz, ³J = 5.0 Hz, H-6).

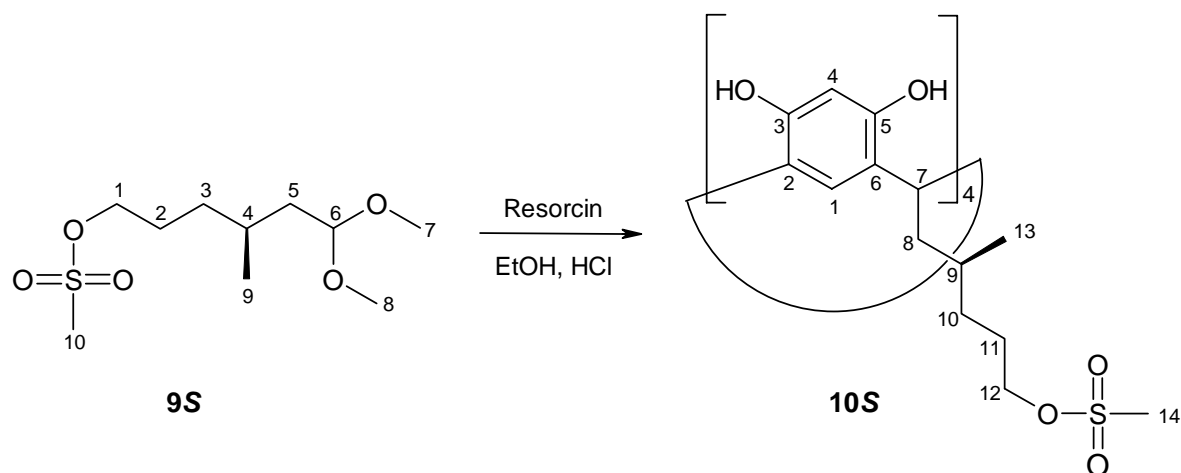
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 19.63$ (prim., C-9), 26.89 (sek., C-2), 28.69 (tert., C-4), 29.26 (prim., C-11), 30.60 (sek., C-3), 36.21 (sek., C-1), 39.34 (sek., C-5), 52.30 (prim., C-7/8), 52.58 (prim., C-7/8), 102.96 (tert., C-6), 195.91 (quart., C-10).

IR² (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2936, 2829, 1689, 1459, 1355, 1193, 1127, 955, 913, 815$.

MS¹ (Cl, NH₃): m/z (%) = 233 (1) [M - H]⁺, 203 (2) [M - H - CH₂O]⁺, 159 (1) [M - H - CH₃CHO]⁺, 129 (100) [M - H - 2 CH₂O - CH₃CHO]⁺.

Elementaranalyse (C₁₁H₂₂O₃S, 234.36) berechnet: C = 56.38 %, H = 9.46 %.
gemessen: C = 56.32 %, H = 9.53 %.

7.2.10 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-methansulfonyl-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (10S)



1.30 g (11.8 mmol) Resorcin werden unter Argon in 5 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit 2 ml Methansulfonsäure und 1 ml Wasser versetzt. Anschließend werden 3.00 g (11.8 mmol) (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl-methansulfonat (**9S**) unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 4 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung dunkelrotorange färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 50 ml Chloroform versetzt und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.15) und man erhält **10S** als hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 2.52 g (2.10 mmol, 71 %).

Schmelzpunkt: 133-140 °C (Schwarzfärbung).

$[\alpha]_D^{23} = +7.4$ ($c = 1.0$ in Methanol).

¹H-NMR (500.1 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 0.96$ (d, 3 H, $^3J = 6.2$ Hz, H-13), 1.33-1.41 (m, 2 H, H-9 und H-10), 1.53-1.59 (m, 1 H, H-10), 1.74 (ddd, 1 H, $^2J = 13.7$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, H-8), 1.75-1.85 (m, 2 H, H-11), 2.51 (ddd, 1 H, $^3J = 10.2$ Hz, $^3J = 3.9$ Hz, $^2J = 13.7$ Hz, H-8), 3.03 (s, 3 H, H-14), 4.24 (dt, 2 H, $^2J = 1.4$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, H-12), 4.46 (dd, 1 H, $^3J = 10.2$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, H-7), 6.22 (s, 1 H, H-4), 7.24 (s, 1 H, H-1).

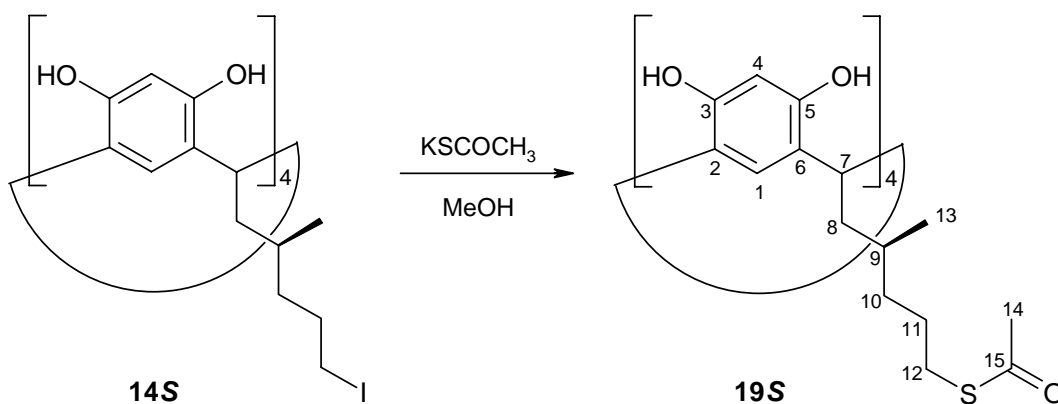
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Methanol- d_4): δ = 19.81 (prim., C-13), 28.17 (tert., C-9), 31.81 (tert., C-7), 32.01 (sek., C-11), 34.16 (sek., C-10), 37.31 (prim., C-14), 41.99 (sek., C-8), 72.38 (sek., C-12), 104.08 (tert., C-4), 124.67 (quart., C-2/6), 125.26 (tert., C-1), 126.22 (quart., C-2/6), 152.79 (quart., C-3/5), 153.22 (quart., C-3/5).

IR^2 (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3366, 2927, 1620, 1503, 1445, 1345, 1170, 1084, 919, 812.

MALDI-TOF (Matrix DHB): m/z = 1021 $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}]^+$, 1201 $[\text{M} + \text{H}^+]$, 1223 $[\text{M} + \text{Na}^+]$, 1239 $[\text{M} + \text{K}^+]$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{O}_{20}\text{S}_4$, 1201.51) berechnet: C = 55.98 %, H = 6.71 %.
gemessen: C = 54.64 %, H = 6.30 %.

7.2.11 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-thioacetyl-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (**19S**)



1.03 g (0.78 mmol) 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-iod-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (**14S**) und 0.71 g (6.24 mmol) Kaliumthioacetat werden unter Argon in 100 ml wasserfreiem Methanol gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 150 ml Chloroform versetzt, mit 100 ml halbgesättigter Ammoniumchloridlösung und danach mit 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.18) erhält man **19S** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.80 g (0.71 mmol, 91 %).

Schmelzpunkt: 127-143 °C.

$[\alpha]_D^{24} = + 4.5$ ($c = 1.0$ in Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 0.88$ (d, 3 H, $^3J = 6.4$ Hz, H-13), 1.27-1.34 (m, 1 H, H-10), 1.36-1.48 (m, 1 H, H-9 und H-10), 1.51-1.59 (m, 1 H, H-11), 1.61-1.69 (m, 2 H, H-8 und H-11), 2.37 (s, 3 H, H-14), 2.59 (ddd, 1 H, $^2J = 13.4$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, $^3J = 10.3$ Hz, H-8), 2.79 (ddd, 1 H, $^2J = 13.3$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, H-12), 2.95 (ddd, 1 H, $^2J = 13.3$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, H-12), 4.45 (dd, 1 H, $^3J = 10.3$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, H-7), 6.22 (s, 1 H, H-4), 7.42 (s, 1 H, H-1).

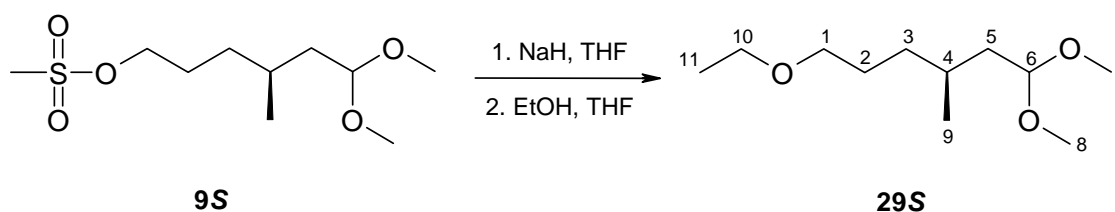
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 19.82$ (prim., C-13), 28.69 (tert., C-9), 30.07 (sek., C-11), 31.05 (sek., C-12), 31.25 (prim., C-14), 31.83 (tert., C-7), 37.72 (sek., C-10), 41.61 (sek., C-8), 104.02 (tert., C-4), 124.78 (quart., C-2/6), 125.64 (tert., C-1), 126.38 (quart., C-2/6), 152.69 (quart., 3/5), 153.08 (quart., C-3/5), 197.65 (quart., C-15).

IR² (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3355$ (breit), 2924, 2853, 1673, 1619, 1500, 1443, 1293, 1135, 845.

MALDI-TOF (Matrix DHB): $m/z = 961$ $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15}\text{OS}]^+$, 1121 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 1143 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1159 $[\text{M} + \text{K}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_{12}\text{S}_4$, 1121.56) berechnet: C = 64.26 %, H = 7.19 %.
gemessen: C = 63.97 %, H = 7.44 %.

7.2.12 (3S)-6-Ethoxy-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (29S)



0.57 g Natriumhydrid (55 %ige Suspension in Paraffin, 0.31 g rein, 12.9 mmol) werden unter Argon einmal mit wasserfreiem *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird das gewaschene Natriumhydrid mit 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und

0.54 g (11.8 mmol) wasserfreies Ethanol in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran langsam unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren, tropft langsam 2.00 g (7.86 mmol) (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl-methansulfonat (**9S**) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zu und läßt über Nacht refluxieren. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 50 ml Diethylether versetzt, einmal mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung und dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 5:1, R_f -Wert = 0.30) und man erhält **29S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.23 g (6.04 mmol, 77 %).

$[\alpha]_D^{25} = -4.8$ (c = 1.0 in Chloroform).

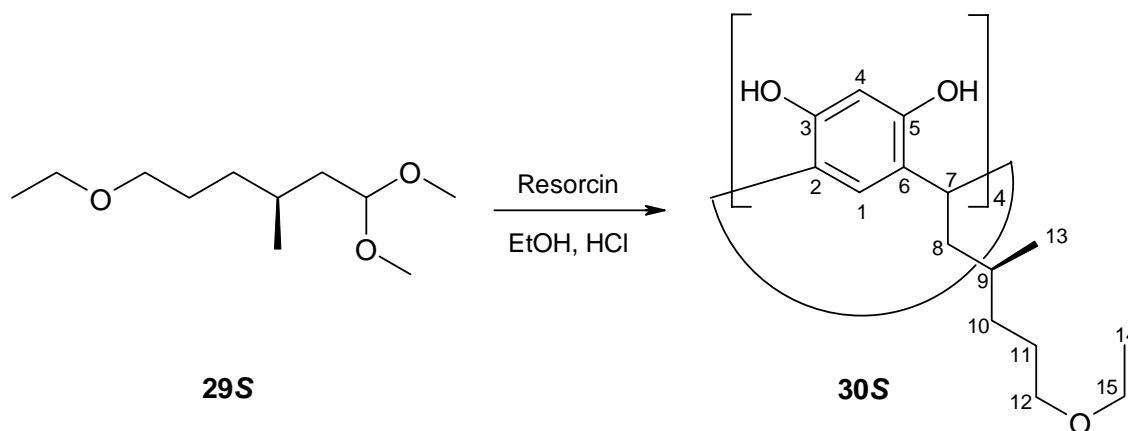
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (d, 3 H, $^3J = 6.6$ Hz, H-9), 1.16 (dddd, 1 H, $^2J = 13.4$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, H-3), 1.16 (t, 3 H, $^3J = 7.0$ Hz, H-11), 1.33 (dddd, 1 H, $^3J = 5.4$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, $^2J = 11.0$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, H-3), 1.34 (ddd, 1 H, $^2J = 13.6$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, H-5), 1.47-1.63 (m, 3 H, H-2 und H-4), 1.61 (ddd, 1 H, $^2J = 13.6$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, H-5), 3.26 (s, 3 H, H-7/8), 3.26 (s, 3 H, H-7/8), 3.35 (dt, 2 H, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, H-1), 3.43 (q, 2 H, $^3J = 7.0$ Hz, H-10), 4.43 (dd, 1 H, $^3J = 6.6$ Hz, $^3J = 5.1$ Hz, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.19$ (prim., C-11), 19.66 (prim., C-9), 27.09 (sek., C-3), 28.89 (tert., C-4), 33.52 (sek., C-2), 39.37 (sek., C-5), 52.14 (prim., C-7/8), 52.59 (prim., C-7/8), 66.02 (sek., C-10), 70.89 (sek., C-1), 102.99 (tert., C-6).

IR² (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2936, 2855, 1458, 1378, 1193, 1122, 1055, 968, 915, 803$.

MS² (Cl, NH_3): m/z (%) = 203 (1) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 173 (100) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O}]^+$, 141 (11) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O} - \text{MeOH}]^+$, 127 (6) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_3$, 204.31) berechnet: C = 64.67 %, H = 11.84 %.
gemessen: C = 65.35 %, H = 11.87 %.

7.2.13 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-ethoxy-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (**30S**)

0.58 g (5.26 mmol) Resorcin werden unter Argon in 3 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit 1 ml konzentrierter Salzsäure und 0.5 ml Wasser versetzt. Anschließend werden 1.00 g (5.26 mmol) (3S)-6-Ethoxy-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (**29S**) unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 4 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 50 ml Ethylacetat versetzt und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.14) und man erhält **30S** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 1.13 g (1.13 mmol, 86 %).

Schmelzpunkt: 125-133 °C.

$[\alpha]_D^{27} = +5.7$ (c = 1.0 in Methanol).

¹H-NMR (500.1 MHz, Methanol- d_4): δ = 0.95 (d, 3 H, $^3J = 6.5$ Hz, H-13), 1.18 (t, 3 H, $^3J = 7.0$ Hz, H-14), 1.24-1.31 (m, 1 H, H-10), 1.32-1.38 (m, 1 H, H-9), 2.48 (dddd, 1 H, $^2J = 12.8$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, H-10), 1.53-1.68 (m, 2 H, H-11), 1.80 (ddd, 1 H, $^2J = 13.5$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, H-8), 2.34 (ddd, 1 H, $^2J = 13.5$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, H-8), 3.41 (t, 2 H, $^3J = 6.6$ Hz, H-12), 3.47 (q, 2 H, $^3J = 7.0$ Hz, H-15), 4.46 (dd, 1 H, $^3J = 9.6$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, H-7), 6.21 (s, 1 H, H-4), 7.18 (s, 1 H, H-1).

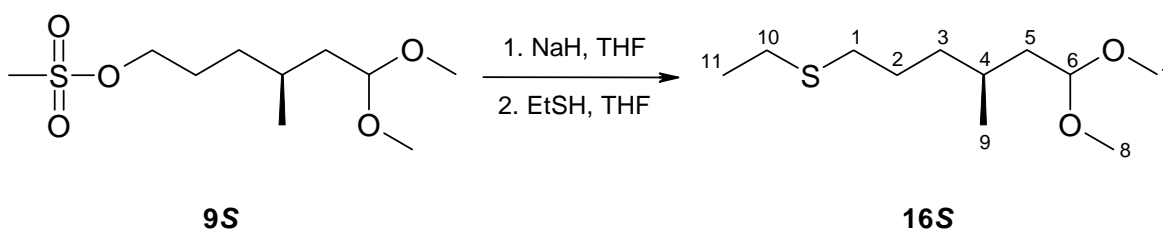
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Methanol- d_4): δ = 15.56 (prim., C-14), 20.07 (prim., C-13), 28.45 (tert., C-9), 31.69 (sek., C-11), 31.92 (tert., C-7), 34.82 (sek., C-10), 42.48 (sek., C-8), 67.16 (sek., C-15), 72.13 (sek., C-12), 104.05 (tert., C-4), 124.79 (quart., C-2/6), 125.04 (tert., C-1), 125.91 (quart., C-2/6), 152.88 (quart., C-3/5), 153.18 (quart., C-3/5).

IR² (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3258 (breit), 2928, 2867, 1620, 1501, 1445, 1295, 1155, 1087, 847.

MALDI-TOF (Matrix DHB): m/z = 871 $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}]^+$, 1001 $[\text{M} + \text{H}^+]$, 1023 $[\text{M} + \text{Na}^+]$, 1039 $[\text{M} + \text{K}^+]$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{O}_{12}$, 1001.36) berechnet: C = 71.97 %, H = 8.86 %.
gemessen: C = 71.91 %, H = 8.90 %.

7.2.14 (3S)-6-Ethylthio-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (16S)



1.65 g Natriumhydrid (60 %ige Suspension in Paraffin, 0.99 g rein, 41.3 mmol) werden unter Argon einmal mit wasserfreiem *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird das gewaschene Natriumhydrid mit 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und 2.33 g (37.5 mmol) Ethanthiol in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran langsam unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren, tropft langsam 6.36 g (25.0 mmol) (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl-methansulfonat (**9S**) in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zu und läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 50 ml 10 %iger Natronlauge gewaschen, mit 100 ml Diethylether versetzt und dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 5:1, R_f -Wert = 0.33) und man erhält **16S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 5.03 g (22.8 mmol, 91 %).

$[\alpha]_D^{27} = -6.0$ ($c = 1.0$ in Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (d, 3 H, $^3J = 6.4$ Hz, H-9), 1.19-1.25 (m, 1 H, H-3), 1.22 (t, 3 H, $^3J = 7.4$ Hz, H-11), 1.35 (ddd, 1 H, $^2J = 13.4$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, H-5), 1.39 (dddd, 1 H, $^2J = 13.5$ Hz, $^3J = 10.9$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, H-3), 1.52-1.63 (m, 4 H, H-2 und H-4 und H-5), 2.46-2.49 (m, 2 H, H-1), 2.50 (q, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, H-10), 3.27 (d, 3 H, $^4J = 0.5$ Hz, H-7/8), 3.28 (d, 3 H, $^4J = 0.5$ Hz, H-7/8), 4.43 (dd, 1 H, $^3J = 6.4$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, H-6).

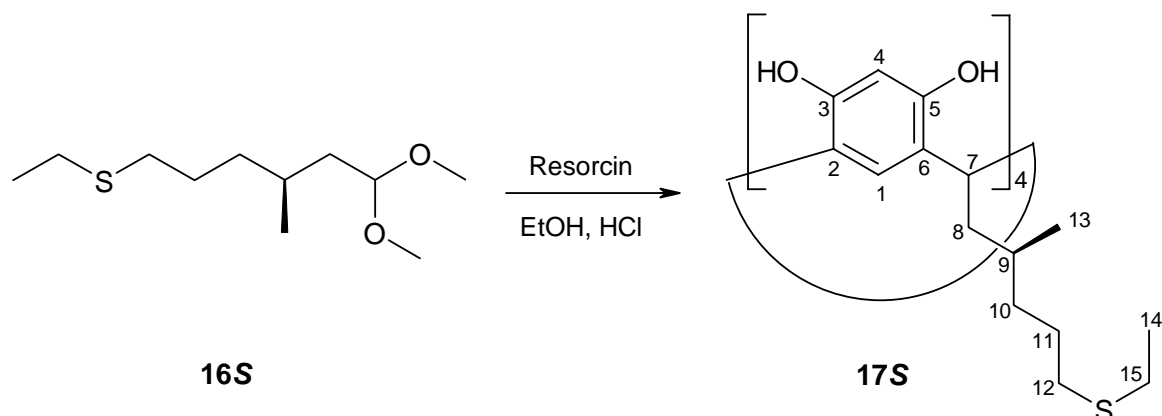
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.79$ (prim., C-11), 19.71 (prim., C-9), 25.91 (sek., C-10), 26.94 (sek., C-1), 28.79 (tert., C-4), 31.86 (sek., C-2), 36.41 (sek., C-3), 39.42 (sek., C-5), 52.32 (prim., C-7/8), 52.62 (prim., C-7/8), 103.05 (tert., C-6).

IR^2 (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2930, 2829, 1458, 1378, 1262, 1192, 1125, 1055, 967, 913$.

MS^1 (Cl, NH_3): m/z (%) = 219 (1) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 189 (100) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O}]^+$, 157 (1) $[\text{M} - \text{H} - \text{CH}_2\text{O} - \text{MeOH}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$, 220.38) berechnet: C = 59.95 %, H = 10.98 %.
gemessen: C = 59.94 %, H = 10.68 %.

7.2.15 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-ethylthio-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (17S)



0.83 g (7.58 mmol) Resorcin werden unter Argon in 8 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit 2 ml konzentrierter Salzsäure und 1 ml Wasser versetzt. Anschließend werden 1.67 g (7.58 mmol) (3S)-6-Ethylthio-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (**16S**) unter Eiskühlung zuge-
tropft. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 4 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 50 ml Chloroform, 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 20 ml Wasser versetzt und geschüttelt. Die wässrige Phase wird einmal mit 20 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch zweimalige Säulenchromatographie an Kieselgel (1. Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.22; 2. Eluent: Cyclohexan/Ethanol 5:1, R_f -Wert = 0.25) gereinigt und man erhält **17S** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 1.53 g (1.44 mmol, 76 %).

Schmelzpunkt: 123-129 °C.

$[\alpha]_D^{27} = +5.4$ (c = 1.0 in Methanol).

¹H-NMR (500.1 MHz, Methanol- d_4): δ = 0.94 (d, 3 H, 3J = 6.2 Hz, H-13), 1.18-1.26 (m, 1 H, H-10), 1.25 (t, 3 H, 3J = 7.4 Hz, H-14), 1.30-1.40 (m, 2 H, H-9 und H-10), 1.52-1.66 (m, 2 H, H-11), 1.72 (ddd, 1 H, 2J = 13.5 Hz, 3J = 8.3 Hz, 3J = 5.8 Hz, H-8), 2.41-2.54 (m, 3 H, H-8 und H-12), 2.54 (q, 2 H, 3J = 7.4 Hz, H-15), 4.46 (dd, 1 H, 3J = 10.3 Hz, 3J = 5.8 Hz, H-7), 6.22 (s, 1 H, H-4), 7.18 (s, 1 H, H-1).

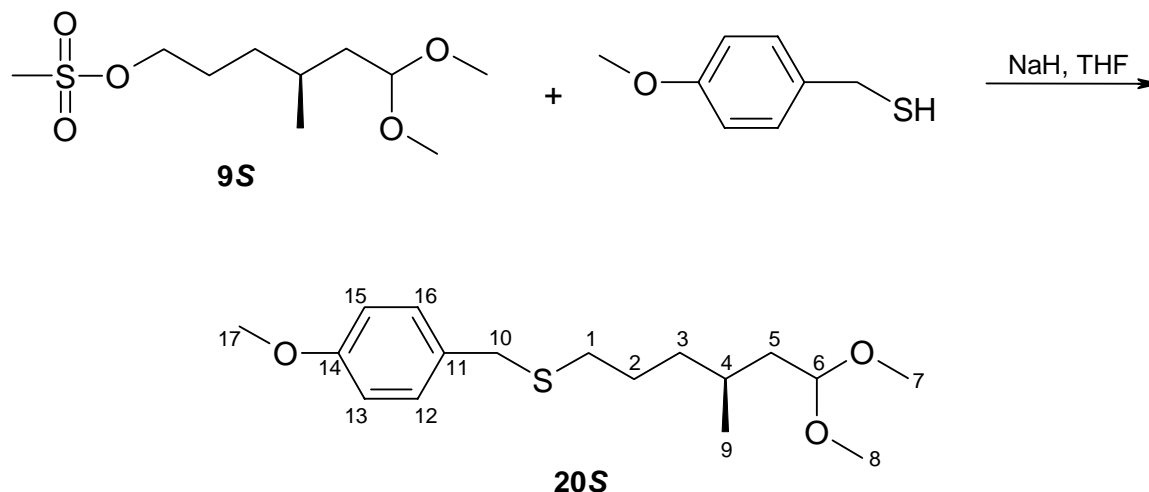
¹³C-NMR (125.8 MHz, Methanol- d_4): δ = 15.49 (prim., C-14), 19.97 (prim., C-13), 26.83 (sek., C-15), 27.96 (sek., C-12), 31.62 (tert., C-7/9), 31.73 (tert., C-7/9), 32.89 (sek., C-11), 37.89 (sek., C-10), 42.48 (sek., C-8), 104.06 (tert., C-4), 124.49 (quart., C-2/6), 125.01 (tert., C-1), 126.05 (quart., C-2/6), 152.82 (quart., C-3/5), 153.24 (quart., C-3/5).

IR¹ (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3272 (breit), 2927, 1620, 1501, 1449, 1387, 1293, 1161, 1093, 839.

MALDI-TOF (Matrix DHB): m/z = 919 [M - C₈H₁₇S]⁺, 1065 [M + H]⁺, 1087 [M + Na]⁺, 1103 [M + K]⁺.

Elementaranalyse (C₆₀H₈₈O₈S₄, 1065.62) berechnet: C = 67.63 %, H = 8.32 %.
gemessen: C = 67.67 %, H = 8.67 %.

7.2.16 (3S)-6-(*p*-Methoxybenzyl)thio-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (20S)



0.27 g Natriumhydrid (60 %ige Suspension in Paraffin, 0.16 g rein, 6.60 mmol) werden unter Argon einmal mit wasserfreiem *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird das gewaschene Natriumhydrid mit 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und 0.93 g (6.00 mmol) *p*-Methoxybenzylmercaptan in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran langsam unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren, tropft langsam 1.02 g (4.00 mmol) (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl-methansulfonat (**9S**) in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zu und läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 20 ml 10 %iger Natronlauge gewaschen, mit 20 ml Diethylether versetzt und dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 200:1, R_f-Wert = 0.19) und man erhält **20S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.12 g (3.58 mmol, 90 %).

$[\alpha]_D^{27} = -8.8$ (c = 1.0 in Chloroform).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (d, 3 H, ³J = 6.5 Hz, H-9), 1.18 (dddd, 1 H, ²J = 13.1 Hz, ³J = 10.4 Hz, ³J = 7.7 Hz, ³J = 5.4 Hz, H-3), 1.31-1.38 (m, 2 H, H-3 und H-5), 1.48-1.61 (m, 4 H, H-2 und H-4 und H-5), 2.35-2.38 (m, 2 H, H-1), 3.27 (s, 3 H, H-7/8), 3.28 (s, 3 H, H-7/8), 3.64 (s, 2 H, H-10), 3.77 (s, 3 H, H-17), 4.42 (dd, 1 H, ³J = 6.5 Hz, ³J = 5.2 Hz, H-6), 6.82 (d, 2 H, ³J = 8.6 Hz, H-13 und H-15), 7.20 (d, 2 H, ³J = 8.6 Hz, H-12 und H-16).

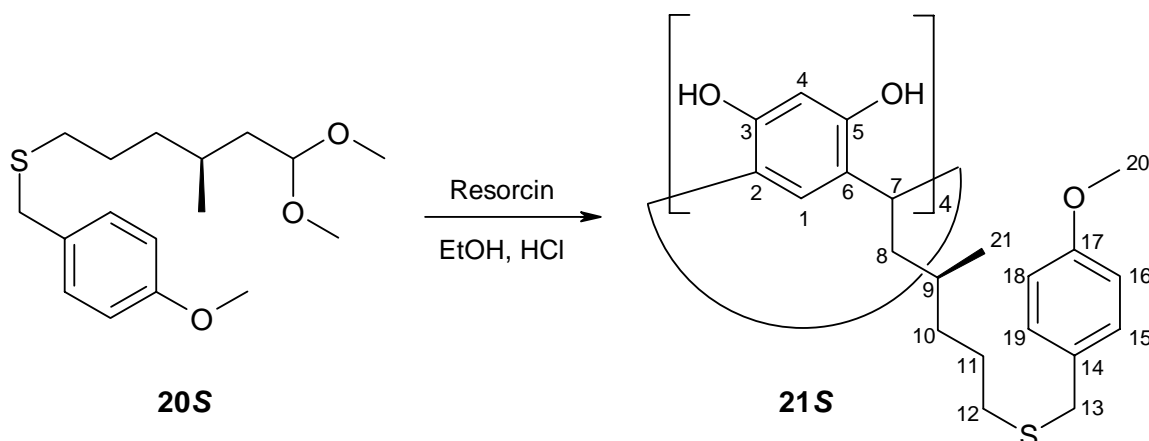
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 19.68 (prim., C-9), 26.53 (sek., C-1), 28.76 (tert., C-4), 31.49 (sek., C-2), 35.64 (sek., C-10), 36.36 (sek., C-3), 39.35 (sek., C-5), 52.28 (prim., C-7/8), 52.61 (prim., C-7/8), 55.22 (prim., C-17), 102.98 (tert., C-6), 113.81 (tert., C-13 und C-15), 129.82 (tert., C-12 und C-16), 130.54 (quart., C-11), 158.49 (quart., C-14).

IR¹ (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2935, 2832, 1610, 1511, 1463, 1249, 1175, 1125, 1053, 830.

MS¹ (Cl, NH₃): m/z (%) = 313 (1) [M + H]⁺, 281 (22) [M + H - MeOH]⁺, 159 (8) [M - SCH₂PhOMe]⁺, 129 (35) [M - SCH₂PhOMe - CH₂O]⁺, 127 (7) [M - SCH₂PhOMe - MeOH]⁺, 121 (100) [*p*-Methoxybenzylgruppe]⁺.

Elementaranalyse (C₁₇H₂₈O₃S, 312.47) berechnet: C = 65.35 %, H = 9.03 %.
gemessen: C = 65.36 %, H = 8.75 %.

7.2.17 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*S*)-5'-(*p*-methoxybenzyl)thio-2'-methylpentyl]resorc[4]-aren (21S)



0.35 g (3.20 mmol) Resorcin werden unter Argon in 5 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit 1 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend werden 1.00 g (3.20 mmol) (3S)-6-(p-Methoxybenzyl)thio-1,1-dimethoxy-3-methylhexan (**20S**) unter Eiskühlung zugegeben. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 4 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 50 ml Chloroform, 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 20 ml Wasser versetzt und geschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f-Wert = 0.17) gereinigt und man erhält **21S** als schwach beigen Feststoff.

Ausbeute: 0.83 g (0.58 mmol, 72 %).

Schmelzpunkt: 124 °C.

$[\alpha]_D^{27} = +3.1$ (c = 1.0 in Methanol).

¹H-NMR (500.1 MHz, Methanol-d₄): δ = 0.85 (d, 3 H, ³J = 6.3 Hz, H-21), 1.24-1.29 (m, 2 H, H-9 und H-10), 1.38-1.44 (m, 1 H, H-10), 1.52-1.58 (m, 2 H, H-11), 1.64 (ddd, 1 H, ²J = 13.5 Hz, ³J = 8.8 Hz, ³J = 5.6 Hz, H-8), 2.33 (dt, 2 H, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H-12), 2.43 (ddd, 1 H, ²J = 13.5 Hz, ³J = 10.6 Hz, ³J = 4.0 Hz, H-8), 3.59 (s, 2 H, H-13), 3.71 (s, 3 H, H-20), 4.45 (dd, 1 H, ³J = 10.4 Hz, ³J = 5.5 Hz, H-7), 6.23 (s, 1 H, H-4), 6.78 (d, 2 H, ³J = 8.7 Hz, H-16 und H-18), 7.15 (d, 2 H, ³J = 8.7 Hz, H-15 und H-19), 7.17 (s, 1 H, H-1).

¹³C-NMR (125.8 MHz, Methanol-d₄): δ = 19.96 (prim., C-21), 28.13 (tert., C-9), 31.65 (sek., C-12), 31.68 (tert., C-7), 32.57 (sek., C-11), 36.56 (sek., C-13), 37.89 (sek., C-10), 42.42 (sek., C-8), 55.70 (prim., C-20), 104.08 (tert., C-4), 114.86 (tert., C-16 und C-18), 124.41 (quart., C-2/6), 125.05 (tert., C-1), 126.16 (quart., C-2/6), 131.04 (tert., C-15 und C-19), 131.98 (quart., C-14), 152.80 (quart., C-3/5), 153.27 (quart., C-3/5), 160.01 (quart., C-17).

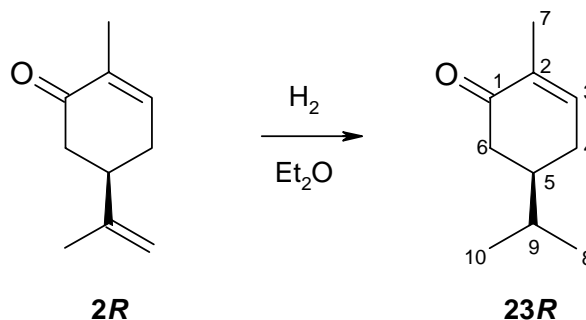
IR² (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3304, 2918, 2850, 1609, 1510, 1440, 1248, 1173, 1033, 831$.

MALDI-TOF (Matrix DHB): m/z = 1196 [M - C₁₄H₂₁OS]⁺, 1433 [M + H]⁺, 1455 [M + Na]⁺, 1471 [M + K]⁺.

Elementaranalyse (C₈₄H₁₀₄O₁₂S₄, 1434.01) berechnet: C = 70.36 %, H = 7.31 %.
gemessen: C = 68.51 %, H = 7.29 %.

7.2.18 Das Carvonsystem

7.2.18.1 (5*R*)-5-Isopropyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-on (23*R*)^[89]



18.0 g (120 mmol) *R*-Carvon (**2R**) in 250 ml Diethylether werden mit 50 mg $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in einer Parr-Apparatur bei 3 bar Anfangsdruck für 1 h hydriert, wobei der Wasserstoffdruck auf 2.2 bar abfällt. Anschließend wird die Lösung über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

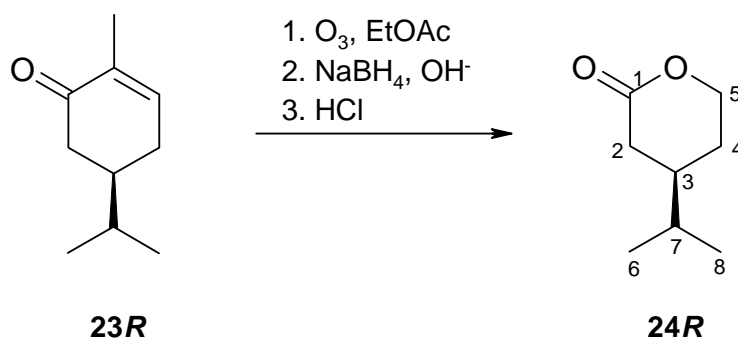
Ausbeute: 17.4 g (114 mmol, 95 %, Lit.: 94 %).

$[\alpha]_D^{20} = -38.0$ (c = 1.0 in Methanol), Lit.: $[\alpha]_D^{20} = -38.0$ (c = 1.0 in Methanol).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (d, 3 H, $^3J = 6.8$ Hz, H-8/10), 0.88 (d, 3 H, $^3J = 6.8$ Hz, H-8/10), 1.53 (dq, 1 H, $^3J = 13.3$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, H-9), 1.73-1.74 (m, 3 H, H-7), 1.77-1.85 (m, 1 H, H-5), 2.01-2.09 (m, 1 H, H-4), 2.08 (dd, 1 H, $^2J = 16.0$ Hz, $^3J = 13.6$ Hz, H-6), 2.32 (dddd, 1 H, $^2J = 18.3$ Hz, $^3J = 4.4$ Hz, $^3J = 4.4$ Hz, $^3J = 2.9$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, H-4), 2.49 (ddd, 1 H, $^2J = 16.0$ Hz, $^3J = 3.8$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, H-6), 6.71-6.72 (m, 1 H, H-3).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.65$ (prim., C-7), 19.46 (prim., C-8/10), 19.52 (prim., C-8/10), 29.83 (sek., C-4), 31.99 (tert., C-9), 41.93 (tert., C-5), 42.01 (sek., C-6), 135.24 (quart., C-2), 145.32 (tert., C-3), 200.72 (quart., C-1).

IR¹ (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2965, 2880, 1677, 1466, 1367, 1249, 1109, 1077, 1050, 901$.

7.2.18.2 (4*R*)-4-Isopropyltetrahydro-2*H*-pyran-2-on (24*R*)^[89]Vereinfachte Vorschrift

Eine Lösung von 18.3 g (120 mmol) (5*R*)-5-Isopropyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-on (**23R**) in 150 ml Ethylacetat wird unter Argon auf - 75 °C gekühlt und 3 h mit einer Fischer-Apparatur ozonolysiert (40 l O₂/h → 2 g O₃/h → 125 mmol O₃). Anschließend wird die blaue Reaktionslösung bis zur Entfärbung mit Argon gespült und vorsichtig unter Eiskühlung mit 4.54 g (120 mmol) Natriumborhydrid in 50 ml 5 %iger Natronlauge versetzt, wobei die Temperatur unter 35 °C gehalten wird. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung unter Eiskühlung mit 150 ml 10 %iger Natronlauge versetzt und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten vier organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird für 2 h bei 60 °C und 10 mbar am Rotationsverdampfer gelassen. Durch fraktionierte Destillation (74 °C, 0.05 mbar) erhält man **24R** als farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 6.28 g (43.9 mmol, 36 %, Lit.: 36 %).

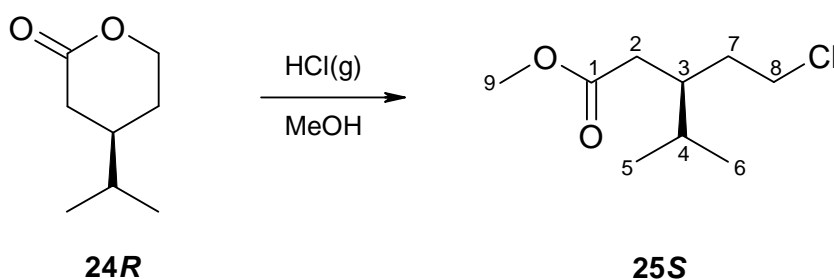
$[\alpha]_D^{21} = + 30.1$ (c = 1.4 in Chloroform), Lit.: $[\alpha]_D^{21} = + 30.4$ (c = 1.4 in Chloroform).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (d, 3 H, ³J = 6.8 Hz, H-6/8), 1.07 (d, 3 H, ³J = 6.8 Hz, H-6/8), 1.65-1.74 (m, 2 H, H-4 und H-7), 1.85-1.93 (m, 1 H, H-3), 2.07 (dddd, 1 H, ²J = 14.0 Hz, ³J = 3.7 Hz, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H-4), 2.36 (dd, 1 H, ²J = 17.3 Hz, ³J = 10.8 Hz, H-2), 2.80 (dd, 1 H, ²J = 17.3 Hz, ³J = 6.0 Hz, H-2), 4.37 (ddd, 1 H, ²J = 11.2 Hz, ³J = 3.7 Hz, ³J = 10.9 Hz, H-5), 4.55 (ddd, 1 H, ²J = 11.2 Hz, ³J = 3.9 Hz, ³J = 4.8 Hz, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.13$ (prim., C-6/8), 19.23 (prim., C-6/8), 26.29 (sek., C-4), 32.27 (tert., C-7), 34.05 (sek., C-2), 37.83 (tert., C-3), 68.67 (sek., C-5), 172.00 (quart., C-1).

IR^1 (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2966, 2880, 1739, 1474, 1404, 1259, 1224, 1179, 1150, 1083$.

7.2.18.3 Methyl-(3S)-3-(chloroethyl)-4-methyl-pentanoat (25S)



Durch eine Lösung von 27.1 g (189 mmol) (4R)-4-Isopropyltetrahydro-2H-pyran-2-on (**24R**) in 100 ml wasserfreiem Methanol wird bis zur Sättigung Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei die Temperatur unterhalb 35 °C gehalten wird. Anschließend wird die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 300 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt und unter Eiskühlung mit konzentrierter Natronlauge neutralisiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert: 0.52) und man erhält **25S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 24.1 g (125 mmol, 66 %).

$[\alpha]_D^{22} = -7.1$ ($c = 1.0$ in Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.84$ (d, 3 H, $^3J = 6.9$ Hz, H-5/6), 0.86 (d, 3 H, $^3J = 6.9$ Hz, H-5/6), 1.67 (dddd, 1 H, $^2J = 14.1$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H-7), 1.68-1.75 (m, 1 H, H-3), 1.81 (dddd, 1 H, $^2J = 14.1$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, H-7), 1.92-1.98 (m, 1 H, H-4), 2.15 (dd, 1 H, $^2J = 15.3$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H-2),

2.31 (dd, 1 H, $^2J = 15.3$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, H-2), 3.47-3.56 (m, 2 H, H-8), 3.65 (s, 3 H, H-9).

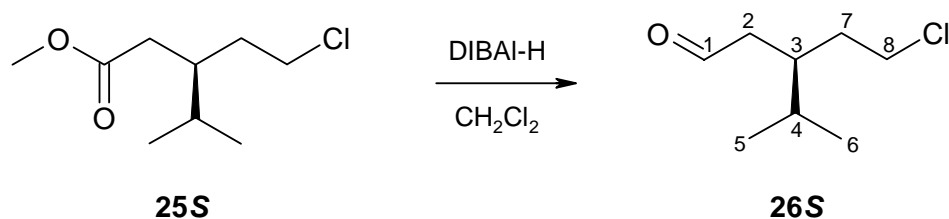
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.46$ (prim., C-5/6), 19.13 (prim., C-5/6), 29.84 (tert., C-4), 34.29 (sek., C-7), 35.43 (sek., C-2), 38.48 (tert., C-3), 43.15 (sek., C-8), 51.60 (prim., C-9), 173.77 (quart., C-1).

IR^1 (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2965, 2879, 1738, 1435, 1371, 1336, 1273, 1195, 1157, 1020$.

MS^1 (Cl, Isobutan): m/z (%) = 193/195 (100/42) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 157 (8) $[\text{M} - \text{HCl}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClO}_2$, 192.69) berechnet: C = 56.10 %, H = 8.89 %.
gemessen: C = 56.06 %, H = 9.07 %.

7.2.18.4 (3S)-3-(Chlorethyl)-4-methylpentanal (26S)



Zu einer Lösung aus 5.59 g (29.0 mmol) Methyl-(3S)-3-(chloroethyl)-4-methyl-pentanoat (**25S**) in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan werden bei -75 °C unter Argon 32 ml (32.0 mmol) einer 1 M Diisobutylaluminiumhydridlösung in Dichlormethan innerhalb von 30 min getropft. Anschließend wird 2 h bei der Temperatur gerührt. Man versetzt die Lösung mit 2 ml Methanol und säuert mit konzentrierter Salzsäure im Eisbad unter kräftigem Rühren an. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 50 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert = 0.43) und man erhält **26S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3.69 g (22.7 mmol, 78 %).

$[\alpha]_D^{22} = -16.7$ (c = 1.0 in Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.84$ (d, 3 H, $^3J = 6.8$ Hz, H-5/6), 0.87 (d, 3 H, $^3J = 6.9$ Hz, H-5/6), 1.65 (dddd, 1 H, $^2J = 14.3$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, H-7), 1.70-1.78 (m, 1 H, H-4), 1.84 (dddd, 1 H, $^2J = 14.3$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, H-7), 2.09-2.15 (m, 1 H, H-3), 2.26 (ddd, 1 H, $^2J = 16.7$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 2.3$ Hz, H-2), 2.42 (ddd, 1 H, $^2J = 16.7$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, H-2), 3.47-3.57 (m, 2 H, H-8), 9.75 (t, 1 H, $^3J = 2.2$ Hz, H-1).

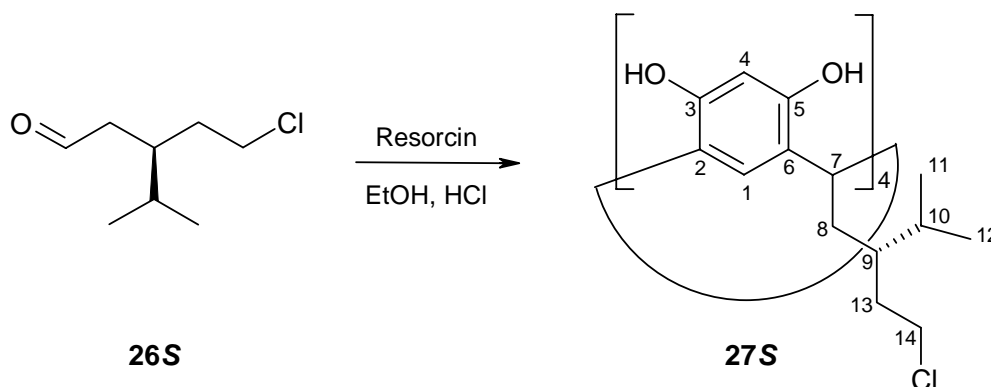
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.34$ (prim., C-5/6), 19.40 (prim., C-5/6), 29.85 (tert., C-4), 34.41 (sek., C-7), 35.72 (tert., C-3), 43.01 (sek., C-8), 45.02 (sek., C-2), 202.54 (tert., C-1).

IR¹ (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2967, 1708, 1466, 1413, 1390, 1371, 1290, 1101, 727, 656$.

MS¹ (CI, Isobutan): m/z (%) = 163/165 (89/28) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 145/147 (100/30) $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 127 (45) $[\text{M} + \text{H} - \text{HCl}]^+$, 109 (40) $[\text{M} + \text{H} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}$, 162.66) berechnet: C = 59.07 %, H = 9.30 %.
gemessen: C = 59.05 %, H = 9.66 %.

7.2.18.5 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-2'-(chloroethyl)-3'-methylbutyl]resorc[4]aren (27S)



1.10 g (10.0 mmol) Resorcin werden unter Argon in 6 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit 2 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend werden 1.63 g (10.0 mmol) (3S)-3-(Chloroethyl)-4-methylpentanal (**26S**) unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 8 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung gelb färbt. Die abgekühlte Lösung wird mit 150 ml Chloroform versetzt, mit je 50 ml halbgesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.19) erhält man **27S** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 1.94 g (1.90 mmol, 76 %).

Schmelzpunkt: 208 °C (Schwarzfärbung).

$[\alpha]_D^{22} = +11.5$ ($c = 1.0$ in Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 0.88$ (d, 3 H, $^3J = 6.9$ Hz, H-11/12), 0.95 (d, 3 H, $^3J = 6.8$ Hz, H-11/12), 1.71-1.93 (m, 5 H, H-8 und H-9 und H-10 und H-13), 2.13 (ddd, 1 H, $^2J = 13.6$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, H-8), 3.43-3.53 (m, 2 H, H-14), 4.44 (dd, 1 H, $^3J = 11.0$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, H-7), 6.16 (s, 1 H, H-4), 7.09 (s, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 19.59$ (prim., C-11/12), 19.98 (prim., C-11/12), 30.78 (tert., C-10), 31.77 (tert., C-9), 35.41 (sek., C-8), 37.22 (sek., C-13), 40.59 (tert., C-7), 45.14 (sek., C-14), 103.82 (tert., C-4), 124.47 (quart., C-2/6), 125.43 (tert., C-1),

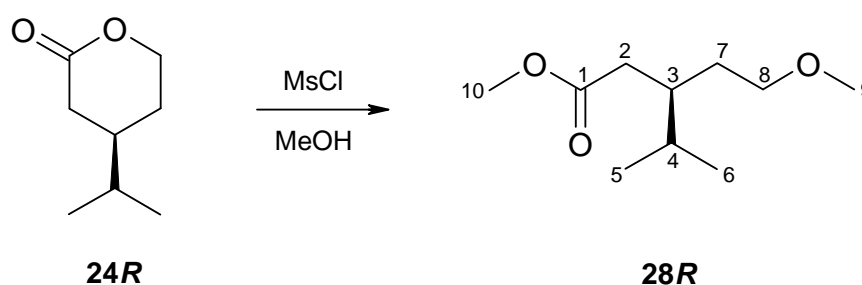
125.88 (quart., C-2/6), 153.69 (quart., C-3/5), 153.80 (quart., C-3/5).

IR² (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3389$ (breit), 2958, 2871, 1619, 1499, 1290, 1164, 1087, 838, 759.

MALDI-TOF (Matrix DHB): $m/z = 883$ $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}]^+$, 1017 $[\text{M} + \text{H}^+]$, 1039 $[\text{M} + \text{Na}^+]$, 1055 $[\text{M} + \text{K}^+]$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{56}\text{H}_{76}\text{Cl}_4\text{O}_8$, 1019.04) berechnet: C = 66.01 %, H = 7.52 %.
gemessen: C = 66.19 %, H = 7.59 %.

7.2.18.6 Methyl-(3*R*)-3-(2-methoxyethyl)-4-methylpentanoat (**28*R***)



5.35 g (37.6 mmol) (4*R*)-4-Isopropyltetrahydro-2*H*-pyran-2-on (**24*R***) werden unter Argon in 50 ml wasserfreiem Methanol gelöst und unter Eiskühlung langsam 25 ml Methansulfonsäure zugetropft. Anschließend erhitzt man 4 h auf 60 °C. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 50 ml Wasser versetzt, unter Eiskühlung mit konzentrierter Natronlauge neutralisiert und viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 9:1, R_f -Wert = 0.36) erhält man **28*R*** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 4.89 g (26.0 mmol, 69 %).

$[\alpha]_D^{25} = -3.9$ ($c = 1.0$ in Chloroform).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (d, 3 H, ³J = 6.9 Hz, H-5/6), 0.84 (d, 3 H, ³J = 6.9 Hz, H-5/6), 1.43 (dddd, 1 H, ²J = 13.8 Hz, ³J = 6.9 Hz, ³J = 8.0 Hz, ³J = 6.9 Hz, H-7), 1.62 (dddd, 1 H, ²J = 13.8 Hz, ³J = 6.9 Hz, ³J = 5.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, H-7), 1.65-1.72 (m, 1 H, H-3), 1.84-1.90 (m, 1 H, H-4), 2.19 (dd, 1 H, ²J = 15.3 Hz, ³J = 7.5 Hz, H-2), 2.28 (dd, 1 H, ²J = 15.3 Hz, ³J = 6.2 Hz, H-2), 3.28 (s, 3 H, H-9), 3.35 (t, 2 H, ³J = 6.9 Hz, H-8), 3.63 (s, 3 H, H-10).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 18.66 (prim., C-5/6), 18.93 (prim., C-5/6), 30.23 (sek., C-7), 30.80 (tert., C-4), 36.01 (tert., C-3), 37.94 (sek., C-2), 51.44 (prim., C-10), 58.51 (sek., C-8), 71.31 (prim., C-9), 174.18 (quart., C-1).

IR¹ (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963, 2878, 1739, 1435, 1370, 1261, 1194, 1164, 1117, 1013.

MS¹ (CI, Isobutan): m/z (%) = 189 (51) [M + H]⁺, 157 (100) [M + H - MeOH]⁺.

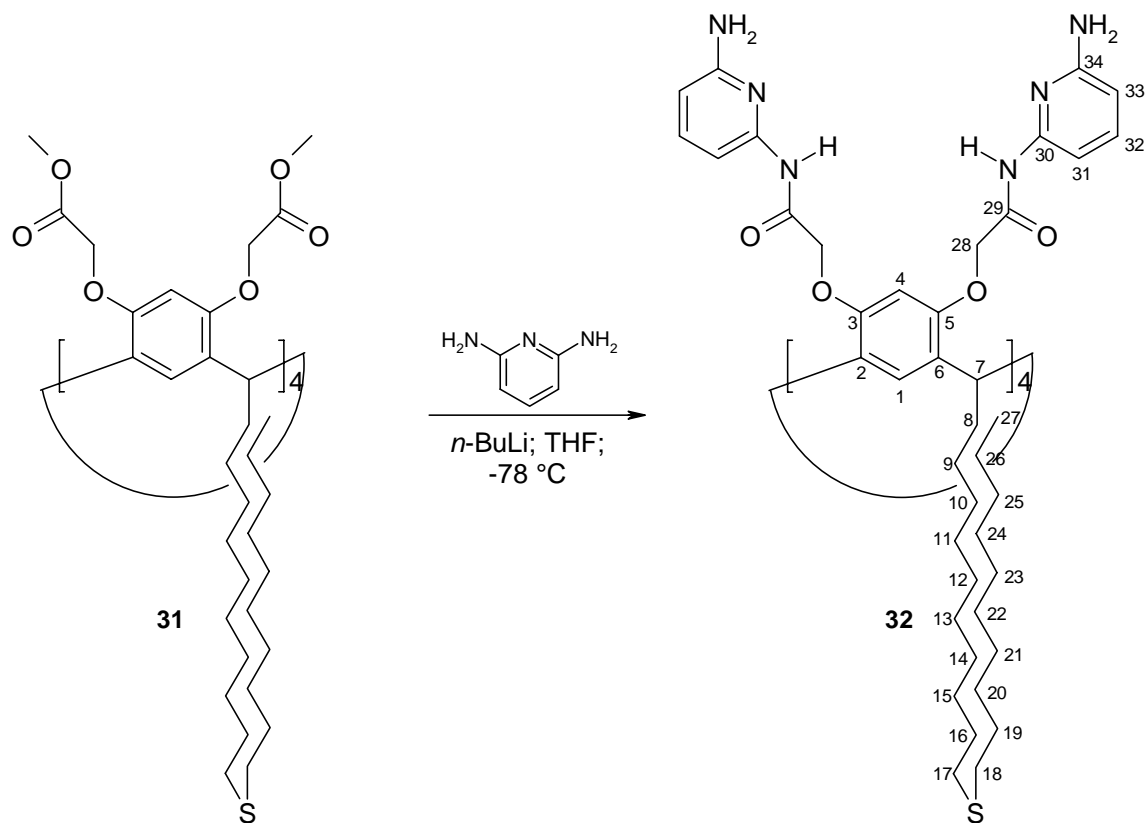
Elementaranalyse (C₁₀H₂₀O₃, 188.27) berechnet: C = 63.80 %, H = 10.71 %.
gemessen: C = 63.69 %, H = 10.35 %.

7.3 Bildung von Monoschichten auf Gold

7.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Goldbeschichtung durch Inkubation

Der zu beschichtende Goldchip wird in 5 ml einer 1 mM Lösung des Resorcarens in wasserfreiem Ethanol platziert. Falls das Resorcaren nicht in Ethanol löslich ist, kann auch Chloroform oder ein Ethanol-Chloroform-Gemisch verwendet werden (nicht bei Mica-Gold!). Die Lösung wird für mehrere Stunden unter einer Argonatmosphäre auf 60 °C erhitzt oder bei Raumtemperatur belassen. Nach dem Heizen wird die Lösung im Heizbad über 3-4 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Goldchip wird aus der Lösung vorsichtig entfernt und zur Trocknung mit Stickstoff angeblasen. Direkt im Anschluß erfolgt die Charakterisierung. Während des gesamten Beschichtungsprozesses ist darauf zu achten, jeden Kontakt mit der Goldoberfläche zu vermeiden.

7.3.2 Synthese von 4,6,10,12,16,18,22,24-Octa[methoxycarbonyl-*N*-(6'-amino-pyridin-2-yl)]-2,8,14,20-tetrakis[10'-(decylthio)decyl]resorc[4]aren (**32**)



Zu einer Lösung aus 1.85 g (17.0 mmol) Diaminopyridin in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ und unter Argon 10.6 ml (17.0 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan langsam getropft. Man läßt 30 min bei der Temperatur rühren und tropft anschließend eine Lösung aus 4.63 g (2.00 mmol) 4,6,10,12,16,18,22, 24-Octa[methoxycarbonylmethoxy]-2,8,14,20-tetrakis[10'-(decylthio)decyl]resorc[4]aren (**31**)^[69] in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zu. Nach 2 h rühren läßt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionslösung wird mit 200 ml Ethylacetat versetzt, einmal mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung und dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform, R_f -Wert = 0.30) und anschließender Umkristallisation aus Isopropanol, wobei man **32** als schwach braunen Feststoff erhält.

Ausbeute: 3.55 g (1.21 mmol, 61 %).

Schmelzpunkt: 189 °C (Schwarzfärbung).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ = 0.85 (t, 3 H, ³J = 7.0 Hz, H-27), 1.17-1.35 (m, 28 H, H-9 bis H-15 und H-20 bis H-26), 1.45-1.56 (m, 4 H, H-16 und H-19), 1.93-1.98 (m, 2 H, H-8), 2.42 (t, 2 H, ³J = 7.4 Hz, H-17/18), 2.44 (t, 2 H, ³J = 7.6 Hz, H-17/18), 4.25-4.34 (m, 8 H, H-28 und NH₂), 4.71 (t, 1 H, ³J = 7.2 Hz, H-7), 6.16 (dd, 2 H, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, H-33), 6.39 (s, 1 H, H-4), 6.77 (s, 1 H, H-1), 7.31 (t, 2 H, ³J = 7.5 Hz, H-32), 7.33 (dd, 2 H, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H-31), 8.36 (s, 2 H, NH).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ = 13.62 (prim., C-27), 22.24 (sek., C-26), 28.01-29.85 (sek., C-9 bis C-16 und C-19 bis C-24), 31.51 (sek., C-25), 32.22 (sek., C-17/18), 32.24 (sek., C-17/18), 34.60 (sek., C-8), 36.28 (tert., C-7), 69.25 (sek., C-28), 100.88 (tert., C-4), 103.58 (tert., C-31), 104.53 (tert., C-33), 126.62 (tert., C-1), 127.92 (quart., C-2 und C-6), 139.38 (tert., C-32), 148.83 (quart., C-30), 153.80 (quart., C-3 und C-5), 157.26 (quart., C-34), 166.04 (quart., C-29).

IR¹ (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3415, 3320, 2963, 2878, 1739, 1435, 1261, 1164, 1117, 1013.

MALDI-TOF (Matrix DHB): m/z = 883 [M - C₂₀H₄₁S]⁺, 1465 [M + 2 H⁺], 2929 [M + H⁺], 2951 [M + Na⁺], 2967 [M + K⁺].

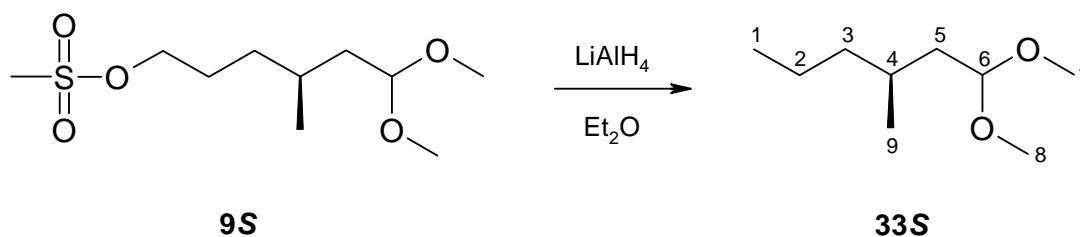
Exakte Masse (m/z) gemessen: 733.44897
berechnet: 733.44695
Abweichung: 2.75 ppm

Es wurde das vierfach protonierte Molekül gemessen. Die ermittelte und berechnete Ionenmasse sind tatsächliche Ionenmassen, d.h. die Masse der fehlenden Elektronen wurde berücksichtigt.

7.4 Synthese dissymmetrisch chiraler Resorc[4]arene

7.4.1 Das Citronellal-System

7.4.1.1 (3S)-1,1-Dimethoxy-3-methylhexan (33S)



Zu einer Suspension aus 2.28 g (60.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml wasserfreiem Diethylether werden unter Argon und Eiskühlung langsam 7.63 g (30.0 mmol) (4S)-6,6-Dimethoxy-4-methylhexyl-methansulfonat (**9S**) in 30 ml wasserfreiem Diethylether getropft und anschließend 30 min refluxiert. Die abgekühlte Suspension wird zur Vernichtung überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids unter Eiskühlung mit 30 ml eines Methanol-Diethylether-Gemisches (1:1) versetzt. Die Suspension wird an Kieselgel filtriert, das Filtrat mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 2:1, R_f -Wert = 0.54) erhält man **33S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 4.18 g (26.1 mmol, 87 %).

$[\alpha]_D^{25} = -0.8$ (c = 1.0 in Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, 3 H, $^3J = 7.2$ Hz, H-1), 0.87 (d, 3 H, $^3J = 6.6$ Hz, H-9), 1.09-1.14 (m, 1 H, H-3), 1.22-1.32 (m, 2 H, H-2 und H-3), 1.33 (ddd, 1 H, $^2J = 13.5$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, H-5), 1.51-1.58 (m, 1 H, H-4), 1.61 (ddd, 1 H, $^2J = 13.5$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, H-5), 3.28 (s, 3 H, H-7/8), 3.29 (s, 3 H, H-7/8), 4.44 (dd, 1 H, $^3J = 6.6$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.30$ (prim., C-1), 19.74 (prim., C-9), 19.9 (sek., C-2), 26.90 (sek., C-3), 28.74 (tert., C-4), 39.50 (sek., C-5), 52.16 (prim., C-7/8), 52.60 (prim., C-7/8), 103.12 (tert., C-6).

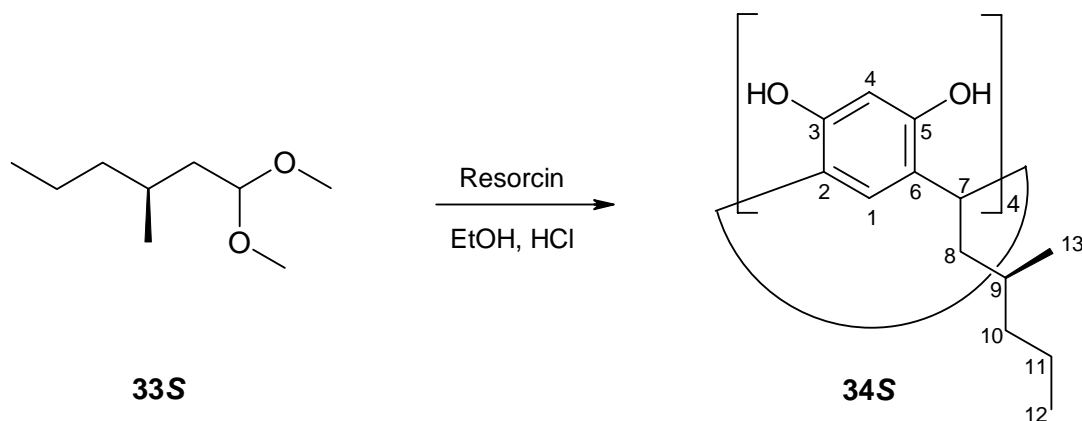
IR¹ (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2929, 1466, 1380, 1192, 1118, 1056, 969, 915, 868, 802$.

MS² (Cl, NH₃): m/z (%) = 159 (1) [M]⁺, 129 (100) [M - CH₂O]⁺.

Elementaranalyse (C₉H₂₀O₂, 160.26) berechnet: C = 67.45 %, H = 12.58 %.

gemessen: C = 68.67 %, H = 12.20 %.

7.4.1.2 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*S*)-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (**34S**)



0.44 g (4.00 mmol) Resorcin werden unter Argon in 2 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit 1 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend werden 1.00 g (4.00 mmol) (3*S*)-1,1-Dimethoxy-3-methylhexan (**33S**) unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 4 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 30 ml Ethylacetat versetzt und mit 10 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.13) und man erhält **34S** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.68 g (0.83 mmol, 83 %).

Schmelzpunkt: 235 °C (Schwarzfärbung).

$[\alpha]_D^{20} = +19.7$ ($c = 1.0$ in Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Methanol- d_4): δ = 0.91 (d, 3 H, 3J = 6.2 Hz, H-13), 0.95 (t, 3 H, 3J = 7.3 Hz, H-12), 1.33-1.46 (m, 5 H, H-9 und H-10 und H-11), 1.58 (ddd, 1 H, 2J = 13.4 Hz, 3J = 8.6 Hz, 3J = 5.3 Hz, H-8), 2.34 (ddd, 1 H, 2J = 13.4 Hz, 3J = 10.9 Hz, 3J = 3.6 Hz, H-8), 4.46 (dd, 1 H, 3J = 10.9 Hz, 3J = 5.3 Hz, H-7), 6.21 (s, 1 H, H-4), 7.17 (s, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Methanol- d_4): δ = 14.99 (prim., C-12), 20.12 (prim., C-13), 21.62 (sek., C-11), 31.50 (tert., C-9), 31.57 (tert., C-7), 41.49 (sek., C-10), 42.36 (sek., C-8), 104.04 (tert., C-4), 124.30 (quart., C-2/6), 125.05 (tert., C-1), 126.20 (quart., C-2/6), 152.76 (quart., C-3/5), 153.25 (quart., C-3/5).

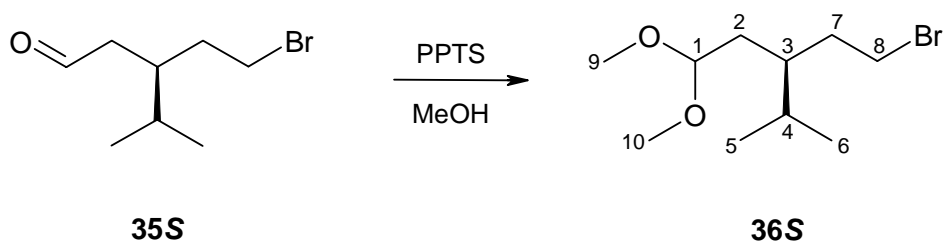
IR^2 (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3258 (breit), 2928, 2867, 1620, 1501, 1445, 1295, 1155, 1087, 847.

MALDI-TOF (Matrix DHB): m/z = 739 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 825 $[\text{M} + \text{H}^+]$, 847 $[\text{M} + \text{Na}^+]$, 863 $[\text{M} + \text{K}^+]$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{O}_8$, 825.15) berechnet: C = 75.69 %, H = 8.80 %.
gemessen: C = 75.51 %, H = 8.87 %.

7.4.2 Das Carvon-System

7.4.2.1 (3S)-3-(2-Bromethyl)-1,1-dimethoxy-4-methylpentan (36S)



Eine Lösung aus 4.50 g (21.7 mmol) (3S)-3-(Bromethyl)-4-methylpentanal (**35S**)^[89] und 0.10 g Pyridinium-4-toluolsulfonat in 100 ml wasserfreiem Methanol wird unter einer Argonatmosphäre 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 200 ml Diethylether versetzt, einmal mit 100 ml einer halbgesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 50 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die

organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch fraktionierte Destillation (64 °C, 0.2 mbar) des Rohproduktes erhält man **36S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3.87 g (15.3 mmol, 71 %).

$[\alpha]_D^{22} = +1.5$ (c = 1.0 in Chloroform).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (d, 3 H, ³J = 6.9 Hz, H-5/6), 0.85 (d, 3 H, ³J = 6.9 Hz, H-5/6), 1.38 (ddd, 1 H, ²J = 14.0 Hz, ³J = 5.6 Hz, ³J = 7.5 Hz, H-2), 1.48-1.54 (m, 1 H, H-3), 1.60 (ddd, 1 H, ²J = 14.0 Hz, ³J = 5.7 Hz, ³J = 5.6 Hz, H-2), 1.69-1.79 (m, 3 H, H-7 und H-4), 3.29 (s, 3 H, H-9/10), 3.30 (s, 3 H, H-9/10), 3.34-3.44 (m, 2 H, H-8), 4.40 (t, 1 H, ³J = 5.7 Hz, H-1).

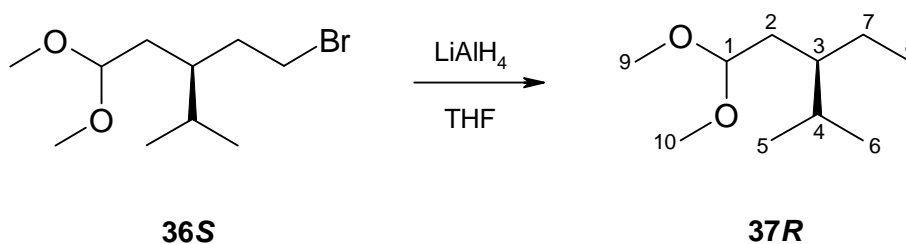
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 18.46 (prim., C-5/6), 18.90 (prim., C-5/6), 29.28 (tert., C-4), 32.37 (sek., C-7), 33.19 (sek., C-2), 34.49 (sek., C-8), 38.48 (tert., C-3), 52.48 (prim., C-9/10), 52.99 (prim., C-9/10), 103.52 (tert., C-1).

IR¹ (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2963, 1466, 1369, 1320, 1259, 1123, 957, 912, 803, 640$.

MS² (Cl, NH₃): m/z (%) = 221/223 (82/80) [M - CH₂O]⁺, 206/208 (25/24) [M - CH₂O - CH₃]⁺, 177/179 (7/7) [M - CH₂O - C₂H₄O]⁺.

Elementaranalyse (C₁₀H₂₁BrO₂, 253.18) berechnet: C = 47.44 %, H = 8.51 %.
gemessen: C = 47.44 %, H = 8.51 %.

7.4.2.2 (3R)-3-Ethyl-1,1-dimethoxy-4-methylpentan (37R)



3.00 g (11.8 mmol) (3S)-3-(2-Bromomethyl)-1,1-dimethoxy-4-methylpentan (**36S**) werden unter einer Argonatmosphäre in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend tropft man 11.8 ml (11.8 mmol) einer 1 M Lithiumaluminiumhydridlösung in Tetrahydrofuran langsam unter Eiskühlung zu und läßt 3 h bei Raumtemperatur rühren. Eventuell nicht umgesetztes Lithiumaluminiumhydrid wird durch Zugabe von 20 ml eines Tetrahydrofuran-Wasser-Gemisches (1:1) unter Eiskühlung vernichtet. Danach versetzt man die Reaktionslösung mit 100 ml Diethylether und wäscht mit 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung. Die wässrige Phase wird mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan, R_f -Wert = 0.32) oder fraktionierte Destillation (71 °C, 10 mbar) und man erhält **37R** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.62 g (9.29 mmol, 79 %).

$[\alpha]_D^{25} = +1.3$ (c = 1.0 in Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80$ (d, 3 H, $^3J = 6.9$ Hz, H-5/6), 0.83 (d, 3 H, $^3J = 6.7$ Hz, H-5/6), 0.85 (t, 3 H, $^3J = 7.0$ Hz, H-8), 1.18-1.23 (m, 1 H, H-3), 1.23-1.33 (m, 2 H, H-7), 1.37 (ddd, 1 H, $^2J = 14.3$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, H-2), 1.57 (ddd, 1 H, $^2J = 14.3$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, H-2), 1.69-1.77 (m, 1 H, H-4), 3.28 (s, 3 H, H-9/10), 3.29 (s, 3 H, H-9/10), 4.43 (dd, 1 H, $^3J = 6.6$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.81$ (prim., C-8), 18.53 (prim., C-5/6), 19.28 (prim., C-5/6), 23.14 (sek., C-7), 28.73 (tert., C-4), 32.86 (sek., C-2), 41.03 (tert., C-3), 52.13 (prim., C-9/10), 52.68 (prim., C-9/10), 103.67 (tert., C-1).

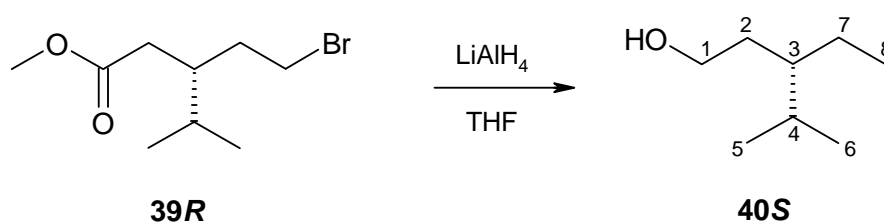
IR¹ (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2964, 2833, 1466, 1386, 1368, 1192, 1124, 1060, 998, 880$.

MS² (Cl, NH₃): m/z (%) = 173 (1) [M - H]⁺, 143 (100) [M - CH₂O]⁺, 128 (20) [M - CH₂O - CH₃]⁺, 99 (19) [M - CH₂O - C₂H₄O]⁺.

Elementaranalyse (C₁₀H₂₂O₂, 174.29) berechnet: C = 68.92 %, H = 12.72 %.

gemessen: C = 68.83 %, H = 12.52 %.

7.4.2.3 (3S)-3-Ethyl-4-methyl-1-pentanol (40S)



7.35 g (31.0 mmol) (3*R*)-Methyl-3-(bromomethyl)-4-methyl-pentanoat (**39R**) werden unter Argon in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung werden 31 ml (31.0 mmol) einer 1 M Lithiumaluminiumhydridlösung in Tetrahydrofuran unter Eiskühlung getropft. Nach 1 h rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 20 ml eines Gemisches aus Tetrahydrofuran/Wasser (1:1) vorsichtig versetzt. Nach Zugabe von 100 ml Diethylether und 50 ml 10 %iger Salzsäure wird die wässrige Phase mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach einer fraktionierten Destillation (72 °C, 10 mbar) wird das Produkt gegebenenfalls durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan, R_f-Wert = 0.15) gereinigt.

Ausbeute: 3.23 g (24.8 mmol, 80 %).

$[\alpha]_D^{25} = -3.3$ (c = 1.0 in Chloroform).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 (d, 3 H, ³J = 6.8 Hz, H-5/6), 0.82 (d, 3 H, ³J = 6.8 Hz, H-5/6), 0.84 (t, 3 H, ³J = 7.4 Hz, H-8), 1.08-1.14 (m, 1 H, H-3), 1.20 (ddq, 1 H, ³J = 7.0 Hz, ²J = 14.1 Hz, ³J = 7.4 Hz, H-7), 1.30 (ddq, 1 H, ³J = 6.8 Hz, ²J = 14.1 Hz, ³J = 7.4 Hz, H-7), 1.39 (dddd, 1 H, ²J = 13.6 Hz, ³J = 7.9 Hz, ³J = 5.9 Hz, ³J = 7.7 Hz, H-2), 1.52-1.58 (m, 1 H, H-2), 1.65-1.75 (m, 1 H, H-4), 3.60 (ddd, 1 H, ²J = 10.3 Hz, ³J = 7.9 Hz, ³J = 6.8 Hz, H-1), 3.64 (ddd, 1 H, ²J = 10.3 Hz, ³J = 8.3 Hz, ³J = 5.9 Hz, H-1).

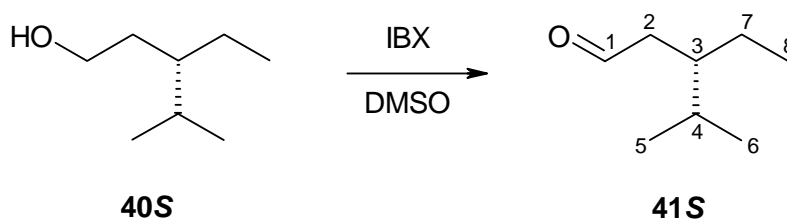
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.91$ (prim., C-8), 18.70 (prim., C-5/6), 19.38 (prim., C-5/6), 23.29 (sek., C-7), 29.02 (tert., C-4), 33.32 (sek., C-2), 41.99 (tert., C-3), 61.96 (sek., C-1).

IR^1 (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3337$ (OH), 2964, 1463, 1385, 1368, 1200, 1178, 1115, 1057, 877.

MS^2 (Cl, NH_3): m/z (%) = 148 (100) $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$, 129 (3) $[\text{M}]^+$, 111 (5) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, 130.23) berechnet: C = 73.78 %, H = 13.93 %.
gemessen: C = 72.88 %, H = 13.53 %.

7.4.2.4 (3S)-3-Ethyl-4-methylpentanal (41S)



4.90 g (17.5 mmol) 2-Iodoxybenzoesäure (**6**) werden in 25 ml DMSO gelöst (dauert einige Minuten), mit 1.51 g (11.6 mmol) (3S)-3-Ethyl-4-methyl-1-pentanol (**40S**) unter Eiskühlung versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die milchige Suspension wird mit 50 ml Wasser versetzt, filtriert und der Filtrerrückstand zweimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase des Filtrats wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 80:20, R_f -Wert = 0.45) liefert **41S** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.36 g (10.6 mmol, 91 %).

$[\alpha]_D^{22} = -3.9$ ($c = 1.0$ in Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 (d, 3 H, 3J = 6.8 Hz, H-5/6), 0.84 (d, 3 H, 3J = 6.8 Hz, H-5/6), 0.85 (t, 3 H, 3J = 7.3 Hz, H-8), 1.23 (ddq, 1 H, 3J = 7.1 Hz, 2J = 14.6 Hz, 3J = 7.3 Hz, H-7), 1.38 (ddq, 1 H, 3J = 6.6 Hz, 2J = 14.6 Hz, 3J = 7.3 Hz, H-7), 1.69-1.79 (m, 2 H, H-3 und H-4), 2.21 (ddd, 1 H, 2J = 16.3 Hz, 3J = 2.4 Hz, 3J = 7.3 Hz, H-2), 2.34 (ddd, 1 H, 2J = 16.3 Hz, 3J = 2.4 Hz, 3J = 5.6 Hz, H-2), 9.74 (t, 1 H, 3J = 2.4 Hz, H-1).

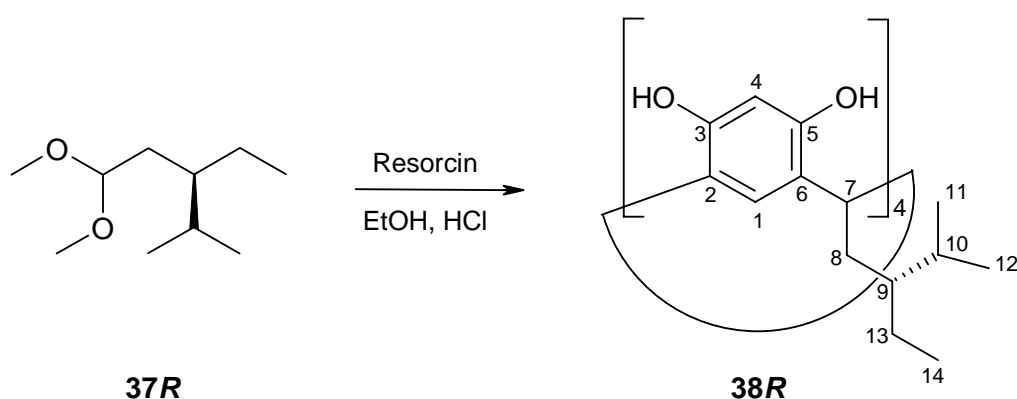
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 11.75 (prim., C-8), 18.42 (prim., C-5/6), 19.72 (prim., C-5/6), 24.18 (sek., C-7), 29.62 (tert., C-4), 40.34 (tert., C-3), 45.20 (sek., C-2), 203.67 (tert., C-1).

IR^2 (Film): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 2961, 2875, 2816, 2713, 1725, 1464, 1412, 1388, 1369, 1023.

MS (Cl, NH_3): m/z (%) = 146 (18) $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$, (128) $[\text{M}]^+$, 100 (10) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{O}]$.

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, 128.22) berechnet: C = 74.94 %, H = 12.58 %.
gemessen: C = 74.58 %, H = 12.37 %.

7.4.2.5 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*R*)-2'-ethyl-3'-methylbutyl]resorc[4]aren (**38R**)



0.38 g (3.44 mmol) Resorcin werden unter Argon in 3 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit je 1 ml Wasser und konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend werden 0.60 g (3.44 mmol) (3*R*)-3-Ethyl-1,1-dimethoxy-4-methylpentan (**37R**) unter Eiskühlung zuge-
tropft. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 8 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung schwach gelb färbt. Nach langsamem Abkühlen bildet sich

ein blättriger, schimmernder Feststoff. Die Suspension wird mit 50 ml Ethylacetat versetzt und mit je 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.15) erhält man **38R** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.54 g (0.61 mmol, 71 %).

Schmelzpunkt: 272 °C (Schwarzfärbung).

$[\alpha]_D^{22} = +39.8$ (c = 1.0 in Methanol).

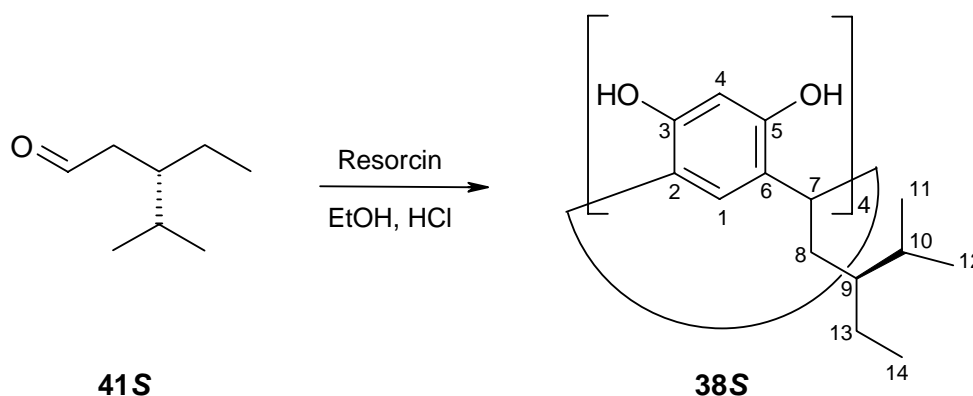
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 0.81$ (t, 3 H, $^3J = 7.5$ Hz, H-14), 0.84 (d, 3 H, $^3J = 6.8$ Hz, H-11/12), 0.93 (d, 3 H, $^3J = 6.8$ Hz, H-11/12), 1.23-1.29 (m, 2 H, H-9 und H-10), 1.37 (ddq, 1 H, $^3J = 7.1$ Hz, $^2J = 14.6$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, H-13), 1.54 (ddq, 1 H, $^3J = 6.6$ Hz, $^2J = 14.6$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, H-13), 1.72 (ddd, 1 H, $^2J = 16.3$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, H-8), 2.46 (ddd, 1 H, $^2J = 16.3$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, H-8), 4.42 (dd, 1 H, $^3J = 11.3$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, H-7), 6.16 (s, 1 H, H-4), 7.13 (s, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 11.99$ (prim., C-14), 18.93 (prim., C-11/12), 21.15 (prim., C-11/12), 23.82 (sek., C-13), 30.24 (tert., C-10), 31.41 (tert., C-9), 35.76 (sek., C-8), 43.73 (tert., C-7), 104.03 (tert., C-4), 124.10 (quart., C-2/6), 125.32 (tert., C-1), 126.37 (quart., C-2/6), 152.80 (quart., C-3/5), 153.41 (quart., C-3/5).

IR² (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3389$ (breit), 2958, 2871, 1621, 1499, 1294, 1155, 1082, 840, 760.

MALDI-TOF (Matrix DHB): $m/z = 781$ [M - C₈H₁₇], 881 [M + H⁺], 903 [M + Na⁺], 919 [M + K⁺].

Elementaranalyse (C₅₆H₈₀O₈, 881.26) berechnet: C = 76.33 %, H = 9.15 %.
gemessen: C = 76.16 %, H = 9.21 %.

7.4.2.6 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-2'-ethyl-3'-methylbutyl]resorc[4]aren (**38S**)

0.57 g (5.16 mmol) Resorcin werden unter Argon in 5 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit je 1 ml Wasser und konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend werden 0.66 g (5.16 mmol) (3S)-3-Ethyl-4-methylpentanal (**41S**) unter Eiskühlung zugetropft. Man läßt zunächst 30 min bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann für 8 h auf 80 °C, wobei sich die Lösung schwach gelb färbt. Nach langsamem Abkühlen bildet sich ein blättriger, schimmernder Feststoff. Die Suspension wird mit 50 ml Ethylacetat versetzt und mit je 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform/Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.15) erhält man **38S** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.82 g (0.93 mmol, 72 %).

Schmelzpunkt: 277 °C (Schwarzfärbung).

$[\alpha]_D^{22} = -41.2$ ($c = 1.0$ in Methanol).

¹H-NMR (500.1 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 0.81$ (t, 3 H, $^3J = 7.5$ Hz, H-14), 0.85 (d, 3 H, $^3J = 6.9$ Hz, H-11/12), 0.93 (d, 3 H, $^3J = 6.8$ Hz, H-11/12), 1.24-1.30 (m, 2 H, H-9 und H-10), 1.36 (ddq, 1 H, $^3J = 7.1$ Hz, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, H-13), 1.54 (ddq, 1 H, $^3J = 6.6$ Hz, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, H-13), 1.70 (ddd, 1 H, $^2J = 16.1$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, H-8), 2.46 (ddd, 1 H, $^2J = 16.1$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, H-8), 4.42 (dd, 1 H, $^3J = 11.4$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, H-7), 6.17 (s, 1 H, H-4), 7.13 (s, 1 H, H-1).

¹³C-NMR (125.8 MHz, Methanol-d₄): δ = 12.01 (prim., C-14), 18.95 (prim., C-11/12), 21.05 (prim., C-11/12), 23.85 (sek., C-13), 30.27 (tert., C-10), 31.41 (tert., C-9), 35.78 (sek., C8), 43.69 (tert., C-7), 104.03 (tert., C-4), 124.11 (quart., C-2/6), 125.29 (tert., C-1), 126.41 (quart., C-2/6), 152.81 (quart., C-3/5), 153.41 (quart., C-3/5).

IR² (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3389 (breit), 2958, 2871, 1620, 1499, 1444, 1294, 1156, 1082, 760.

MALDI-TOF (Matrix DHB): m/z = 781 [M - C₈H₁₇]⁺, 881 [M + H⁺], 903 [M + Na⁺], 919 [M + K⁺].

Elementaranalyse (C₅₆H₈₀O₈, 881.26) berechnet: C = 76.33 %, H = 9.15 %.
gemessen: C = 76.11 %, H = 9.01 %.

7.4.3 Benzylierung der *upper rim* von **38S**

Eine Lösung aus 100 mg (0.11 mmol) 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-2'-ethyl-3'-methylbutyl]-resorc[4]aren (**38S**) in 6 ml wasserfreiem Aceton wird unter Argon mit 46.6 mg (0.44 mmol) Natriumcarbonat versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 83.8 mg (0.49 mmol) Benzylbromid zugegeben und die Suspension 7 Tage refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die Suspension mit 10 ml Wasser und 0.5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 5 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform/Methanol 100:1 über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und per HPLC mit Chloroform/Methanol 100:1 getrennt, wobei zwei Fraktionen erhalten werden.

Fraktion nach 8 min: 105 mg.

Fraktion nach 12 min: 20 mg.

Die erste Fraktion wird nochmals per HPLC mit Chloroform/Methanol 300:1 getrennt, wobei vier Fraktionen erhalten werden.

Fraktion nach 9 min: 11 mg.

Fraktion nach 12 min: 5 mg.

124.30 (tert., C-1), 125.54 (quart., C-2/6), 127.96 (tert., C-17 und C-21), 128.57 (tert., C-19), 128.76 (tert., C-18 und C-20), 135.59 (quart., C-16), 152.79 (quart., C-3/5), 153.18 (quart., C-3/5).

IR² (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3259$ (breit), 2931, 2867, 1625, 1501, 1435, 1295, 1167, 1087, 847.

MALDI-TOF (Matrix DHB): $m/z = 1141$ [M - C₇H₁₅]⁺, 1241 [M + H⁺], 1263 [M + Na⁺], 1279 [M + K⁺].

Elementaranalyse (C₈₄H₁₀₄O₈, 1241.76) berechnet: C = 81.25 %, H = 8.44 %.
gemessen: C = 81.33 %, H = 8.72 %.

7.4.4 Benzylierung der *upper rim* von **38R**

Eine Lösung aus 100 mg (0.11 mmol) 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*R*)-2'-ethyl-3'-methylbutyl]-resorc[4]aren (**38R**) in 6 ml wasserfreiem Aceton wird unter Argon mit 46.6 mg (0.44 mmol) Natriumcarbonat versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 83.8 mg (0.49 mmol) Benzylbromid zugegeben und die Suspension 7 Tage refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die Suspension mit 10 ml Wasser und 0.5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 5 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform/Methanol 100:1 über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und per HPLC mit Chloroform/Methanol 100:1 getrennt, wobei zwei Fraktionen erhalten werden.

Fraktion nach 8 min: 107 mg.

Fraktion nach 12 min: 21 mg.

Die erste Fraktion wird nochmals per HPLC mit Chloroform/Methanol 300:1 getrennt, wobei vier Fraktionen erhalten werden.

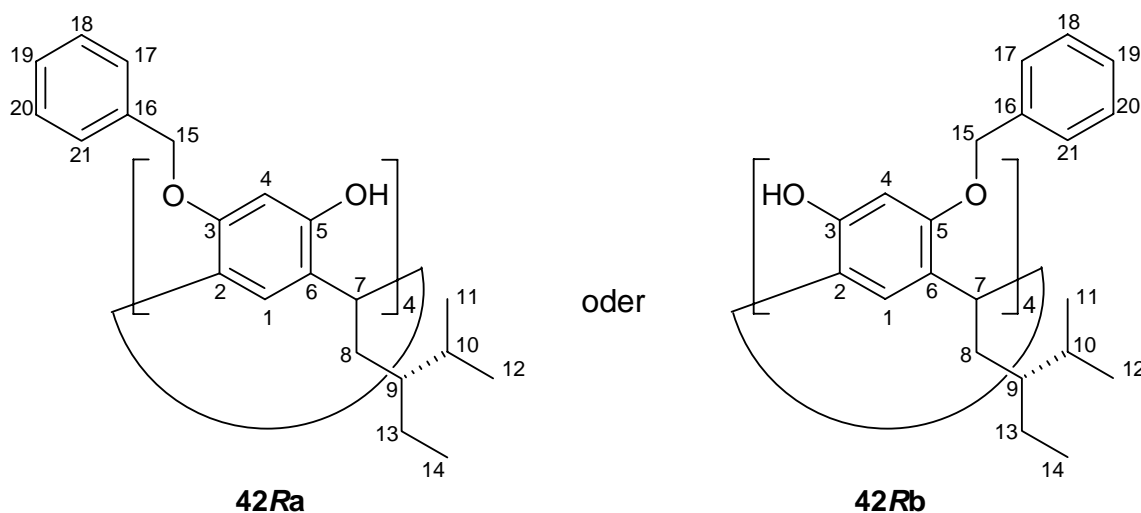
Fraktion nach 9 min: 12 mg.

Fraktion nach 12 min: 5 mg.

Fraktion nach 14 min: 79 mg.

Fraktion nach 16 min: 12 mg.

Die 9-min-Fraktion enthält das C_4 -symmetrische 2,8,14,20-Tetrakis[(2'*R*)-2'-ethyl-3'-methylbutyl]-**X**-tetra(benzyloxy)resorc[4]aren (mit **X** = 4,10,16,22 (**42Ra**) oder 6,12,18,24 (**42Rb**)).



Ausbeute: 12 mg (9.60 μmol , 9 %).

Schmelzpunkt: 243 °C (Schwarzfärbung).

$[\alpha]_D^{22} = +51.6$ ($c = 1.0$ in Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 0.85$ (t, 3 H, $^3J = 7.5$ Hz, H-14), 0.87 (d, 3 H, $^3J = 6.7$ Hz, H-11/12), 0.95 (d, 3 H, $^3J = 6.7$ Hz, H-11/12), 1.22-1.30 (m, 2 H, H-9 und H-10), 1.38 (ddq, 1 H, $^3J = 7.2$ Hz, $^2J = 14.2$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, H-13), 1.51 (ddq, 1 H, $^3J = 6.7$ Hz, $^2J = 14.2$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, H-13), 1.79 (ddd, 1 H, $^2J = 15.3$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, H-8), 2.49 (ddd, 1 H, $^2J = 15.3$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, H-8), 4.39 (dd, 1 H, $^3J = 11.3$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, H-7), 4.99 (s, 2 H, H-15), 6.34 (s, 1 H, H-4), 7.11 (s, 1 H, H-1), 7.20-7.27 (m, 2 H, H-17 und H-21), 7.30 (t, 1 H, $^3J = 7.4$ Hz, H-19), 7.32-7.42 (m, 2 H, H-18 und H-20).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 11.55$ (prim., C-14), 18.69 (prim., C-11/12), 20.65 (prim., C-11/12), 23.03 (sek., C-13), 28.89 (tert., C-10), 29.45 (tert., C-9), 34.33 (sek., C-8), 42.11 (tert., C-7), 71.53 (sek., C-15), 101.75 (tert., C-4), 124.23 (quart., C-2/6), 124.36 (tert., C-1), 125.54 (quart., C-2/6), 127.98 (tert., C-17 und C-21), 128.33 (tert., C-19), 128.79 (tert., C-18 und C-20), 136.03 (quart., C-16), 152.89 (quart., C-3/5), 153.23 (quart., C-3/5).

IR² (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3259$ (breit), 2931, 2867, 1625, 1501, 1435, 1295, 1167, 1087, 847.

MALDI-TOF (Matrix DHB): $m/z = 1141$ $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{15}]^+$, 1241 $[\text{M} + \text{H}^+]$, 1263 $[\text{M} + \text{Na}^+]$, 1279 $[\text{M} + \text{K}^+]$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{O}_8$, 1241.76) berechnet: C = 81.25 %, H = 8.44 %.
gemessen: C = 81.33 %, H = 8.72 %.

8 Röntgenstrukturdaten

8.1 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-hydroxy-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (**8S**)

Empirical formula	C ₂₂₀ H ₃₁₆ O ₅₅
Formula weight	3840.88
Temperature	183(2) K
Wavelength	71.073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 1 21 1 (no. 4)
Unit cell dimensions	a = 15.5850(7) Å α = 90° b = 15.7978(7) Å β = 107.05(0)° c = 23.6497(10) Å γ = 90°
Volume	5566.73(40) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.146 g/cm ³
Absorption coefficient	0.08 mm ⁻¹
F(000)	2078.0
Crystal size, color	0.40 x 0.30 x 0.05 mm ³ , colorless
Theta range for data collection	1.57 to 26.99°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 9, -30 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	33175
Independent reflections	18749 (R(int) = 0.0357)
Completeness to theta = 26.99	99.4 %
Absorption correction	multi-scan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18749 / 94 / 1306
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1403
R indices (all data)	R1 = 0.0660, wR2 = 0.1403
Largest diff. peak and hole	0.48 and -0.31 e.Å ⁻³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	x	y	z	U
C1	1.23314(16)	1.12549(17)	1.30908(11)	
H1A	1,2608	1,1369	1,279	0,029
C2	1.24496(16)	1.04529(18)	1.33511(11)	
C3	1.20906(18)	1.03287(18)	1.38187(11)	
C4	1.15783(18)	1.09513(18)	1.39835(11)	
H4A	1,1336	1,0852	1,4302	0,034
C5	1.14215(17)	1.17136(18)	1.36846(11)	
C6	1.18316(17)	1.18975(17)	1.32465(11)	
C7	1.17675(17)	1.27816(18)	1.29776(11)	
H7A	1,1238	1,3064	1,3054	0,031
C8	1.16025(19)	1.2786(2)	1.23029(11)	
H8A	1,1525	1,3381	1,2166	0,039
H8B	1,2148	1,2566	1,222	0,039
C9	1.08013(19)	1.2280(2)	1.19363(13)	
H9A	1,0929	1,1664	1,2015	0,044
C10	1.0704(2)	1.2461(3)	1.12694(14)	
H10A	1,0495	1,3052	1,1182	0,061
H10B	1,1308	1,2423	1,1213	0,061
C11	1.0085(3)	1.1895(3)	1.08238(16)	
H11A	0,9915	1,2174	1,0432	0,066
H11B	0,953	1,1801	1,0938	0,066
C12	1.0529(3)	1.1035(3)	1.07797(18)	
H12A	1,1043	1,112	1,0621	0,07
H12B	1,0757	1,0781	1,1178	0,07
C13	0.9937(2)	1.2501(3)	1.20885(15)	
H13A	0,9996	1,2329	1,2496	0,069
H13B	0,943	1,2203	1,1818	0,069
H13C	0,9834	1,3113	1,2048	0,069
C14	1.33607(18)	1.33184(17)	1.31239(11)	
H14A	1,3358	1,3008	1,2779	0,031
C15	1.25890(18)	1.32843(16)	1.33100(11)	
C16	1.26440(17)	1.37052(17)	1.38392(11)	
C17	1.33973(19)	1.41569(18)	1.41379(12)	
H17A	1,3409	1,4447	1,4492	0,035
C18	1.41387(18)	1.41929(17)	1.39273(12)	
C19	1.41270(17)	1.37688(17)	1.34025(11)	
C20	1.49187(17)	1.38041(18)	1.31462(12)	
H20A	1,5232	1,4354	1,3277	0,033
C21	1.46248(18)	1.38102(19)	1.24659(12)	
H21A	1,5167	1,3869	1,2332	0,035
H21B	1,4351	1,3255	1,2324	0,035
C22	1.39612(18)	1.45047(18)	1.21729(12)	
H22A	1,3417	1,4448	1,2313	0,036
C23	1.3674(2)	1.4376(2)	1.15024(13)	
H23A	1,4211	1,4431	1,1362	0,045
H23B	1,3445	1,3792	1,1415	0,045

C24	1.2959(2)	1.4989(3)	1.11516(15)	
H24A	1.2406	1.4913	1.1272	0.062
H24B	1.3172	1.5576	1.125	0.062
C25	1.2737(2)	1.4863(3)	1.04911(16)	
H25A	1.2526	1.4277	1.0386	0.068
H25B	1.2253	1.5257	1.0283	0.068
C26	1.4370(2)	1.5377(2)	1.23527(13)	
H26A	1.3948	1.5814	1.2145	0.055
H26B	1.4931	1.5427	1.2248	0.055
H26C	1.4492	1.545	1.278	0.055
C27	1.55149(17)	1.22983(18)	1.31574(11)	
H27A	1.4995	1.2178	1.2839	0.032
C28	1.56021(17)	1.31036(18)	1.33946(12)	
C29	1.63518(19)	1.32587(19)	1.38769(13)	
C30	1.69827(18)	1.26392(19)	1.41034(12)	
H30A	1.7482	1.2754	1.4438	0.036
C31	1.68810(17)	1.18458(18)	1.38379(11)	
C32	1.61381(18)	1.16515(18)	1.33544(11)	
C33	1.60014(17)	1.07778(18)	1.30616(11)	
H33A	1.6604	1.05	1.3164	0.033
C34	1.56599(19)	1.0831(2)	1.23820(12)	
H34A	1.5579	1.0248	1.222	0.038
H34B	1.5064	1.1107	1.2268	0.038
C35	1.6277(2)	1.1315(2)	1.20959(13)	
H35A	1.6378	1.189	1.2281	0.045
C36	1.5872(2)	1.1441(3)	1.14292(15)	
H36A	1.5614	1.0897	1.125	0.058
H36B	1.6359	1.1595	1.1258	0.058
C37	1.5141(3)	1.2122(3)	1.12585(17)	
H37A	1.462	1.1937	1.1386	0.074
H37B	1.5374	1.2652	1.1472	0.074
C38	1.4832(3)	1.2301(3)	1.06066(17)	
H38A	1.4676	1.1762	1.0387	0.075
H38B	1.4287	1.2658	1.0513	0.075
C39	1.7184(2)	1.0889(2)	1.22217(15)	
H39A	1.7557	1.12	1.2024	0.07
H39B	1.7103	1.0306	1.2074	0.07
H39C	1.7478	1.0884	1.2649	0.07
C40	1.44798(17)	1.02331(16)	1.31239(11)	
H40A	1.4201	1.0564	1.2784	0.029
C41	1.54155(18)	1.02427(17)	1.33378(11)	
C42	1.58011(17)	0.97506(17)	1.38411(12)	
C43	1.52839(18)	0.92959(18)	1.41186(12)	
H43A	1.5561	0.8983	1.4468	0.036
C44	1.43473(18)	0.92984(18)	1.38820(12)	
C45	1.39351(17)	0.97688(17)	1.33777(11)	
C46	1.29094(17)	0.97415(17)	1.31129(11)	
H46A	1.2704	0.9198	1.3248	0.029
C47	1.26056(18)	0.97213(19)	1.24335(11)	
H47A	1.2788	1.0258	1.2286	0.034

H47B	1.1942	0.9693	1.2295	0.034
C48	1.29837(19)	0.89788(19)	1.21581(12)	
H48A	1.3654	0.9016	1.2292	0.037
C49	1.2662(2)	0.9082(2)	1.14797(13)	
H49A	1.2002	0.9006	1.1342	0.05
H49B	1.2793	0.9667	1.138	0.05
C50	1.3081(3)	0.8475(3)	1.11465(16)	
H50A	1.2973	0.7889	1.1257	0.076
H50B	1.3738	0.8569	1.1267	0.076
C51	1.2716(2)	0.8569(3)	1.04778(17)	
H51A	1.2784	0.9162	1.0362	0.077
H51B	1.3055	0.8198	1.0282	0.077
C52	1.2712(2)	0.8134(2)	1.23519(14)	
H52A	1.2975	0.8071	1.278	0.064
H52B	1.2928	0.7677	1.2148	0.064
H52C	1.2056	0.8105	1.2253	0.064
C53	0.95634(16)	0.77846(18)	1.18797(11)	
H53A	0.9389	0.7501	1.2183	0.03
C54	1.02091(17)	0.74064(18)	1.16629(11)	
C55	1.04332(18)	0.78205(19)	1.12064(12)	
C56	1.00421(19)	0.8585(2)	1.09889(12)	
H56A	1.0207	0.8862	1.068	0.039
C57	0.94103(18)	0.89467(19)	1.12209(12)	
C58	0.91560(17)	0.85611(17)	1.16751(11)	
C59	0.84617(17)	0.89568(17)	1.19294(11)	
H59A	0.8427	0.9571	1.1822	0.03
C60	0.87254(16)	0.89107(18)	1.26082(11)	
H60A	0.8744	0.8308	1.2726	0.03
H60B	0.8249	0.9189	1.2742	0.03
C61	0.96303(19)	0.9320(2)	1.29351(13)	
H61A	1.0114	0.9005	1.2824	0.042
C62	0.9799(2)	0.9227(2)	1.36049(13)	
H62A	1.0337	0.9561	1.3811	0.047
H62B	0.9282	0.947	1.3712	0.047
C63	0.9936(2)	0.8310(2)	1.38274(14)	
H63A	0.9409	0.7969	1.3612	0.051
H63B	1.047	0.8072	1.3738	0.051
C64	1.0062(3)	0.8238(3)	1.44797(15)	
H64A	1.0622	0.8531	1.4698	0.062
H64B	0.9556	0.8522	1.4576	0.062
C65	0.9674(3)	1.0244(2)	1.27609(16)	
H65A	0.9611	1.0281	1.2337	0.083
H65B	1.0252	1.0487	1.2986	0.083
H65C	0.9186	1.0561	1.2847	0.083
C66	0.72193(17)	0.78799(17)	1.18746(11)	
H66A	0.7607	0.7629	1.2221	0.028
C67	0.75355(16)	0.85802(17)	1.16398(11)	
C68	0.69562(18)	0.89281(18)	1.11262(11)	
C69	0.61121(19)	0.8584(2)	1.08688(12)	
H69A	0.5726	0.8832	1.0521	0.039

C70	0.58294(17)	0.78826(19)	1.11169(12)	
C71	0.63726(16)	0.75210(17)	1.16372(11)	
C72	0.60662(17)	0.67688(18)	1.19392(10)	
H72A	0.5396	0.6797	1.1829	0.028
C73	0.64098(17)	0.68033(17)	1.26202(10)	
H73A	0.6186	0.6297	1.2779	0.028
H73B	0.7073	0.6769	1.2742	0.028
C74	0.61380(18)	0.75926(19)	1.29075(11)	
H74A	0.6444	0.8096	1.2797	0.036
C75	0.64419(19)	0.7509(2)	1.35856(12)	
H75A	0.6175	0.7981	1.3753	0.04
H75B	0.6196	0.6975	1.3692	0.04
C76	0.7445(2)	0.7514(2)	1.38746(13)	
H76A	0.771	0.7994	1.3715	0.051
H76B	0.7702	0.6985	1.3769	0.051
C77	0.7705(2)	0.7588(2)	1.45472(13)	
H77A	0.7376	0.7163	1.471	0.051
H77B	0.8357	0.7486	1.4719	0.051
C78	0.5126(2)	0.7746(3)	1.26980(15)	
H78A	0.4979	0.8232	1.2909	0.077
H78B	0.4813	0.7243	1.2778	0.077
H78C	0.4937	0.7861	1.2272	0.077
C79	0.71347(17)	0.55325(17)	1.19352(11)	
H79A	0.7573	0.5817	1.2241	0.029
C80	0.63025(17)	0.59242(18)	1.17039(11)	
C81	0.56776(17)	0.55045(19)	1.12448(11)	
C82	0.58641(18)	0.4716(2)	1.10512(12)	
H82A	0.5425	0.4431	1.0746	0.037
C83	0.66985(18)	0.43437(18)	1.13060(12)	
C84	0.73645(17)	0.47505(18)	1.17474(11)	
C85	0.82973(17)	0.43692(17)	1.19914(11)	
H85A	0.8243	0.3752	1.1892	0.029
C86	0.86762(17)	0.44368(18)	1.26677(11)	
H86A	0.8684	0.5041	1.278	0.029
H86B	0.9306	0.4236	1.2785	0.029
C87	0.8158(2)	0.39357(19)	1.30204(12)	
H87A	0.7518	0.4127	1.2894	0.038
C88	0.8553(2)	0.41091(19)	1.36866(12)	
H88A	0.8304	0.369	1.3908	0.04
H88B	0.9211	0.4024	1.3798	0.04
C89	0.8362(3)	0.5003(2)	1.38765(13)	
H89A	0.8723	0.5417	1.373	0.051
H89B	0.7721	0.5138	1.3691	0.051
C90	0.8578(2)	0.5094(2)	1.45437(13)	
H90A	0.9222	0.4977	1.4734	0.052
H90B	0.845	0.5679	1.4645	0.052
C91	0.8181(3)	0.2985(2)	1.29065(17)	
H91A	0.7819	0.2688	1.312	0.087
H91B	0.8802	0.2783	1.3044	0.087
H91C	0.7936	0.2874	1.2482	0.087

C92	0.94746(17)	0.54496(17)	1.19024(11)	
H92A	0.9431	0.5691	1.2261	0.029
C93	0.89335(16)	0.47509(17)	1.16758(11)	
C94	0.90056(18)	0.44137(18)	1.11451(11)	
C95	0.95840(19)	0.4766(2)	1.08642(12)	
H95A	0.9624	0.453	1.0503	0.038
C96	1.01074(18)	0.54629(19)	1.11072(12)	
C97	1.00731(16)	0.58159(17)	1.16390(11)	
C98	1.06561(17)	0.65725(17)	1.19177(10)	
H98A	1.122	0.6529	1.18	0.028
C99	1.09386(17)	0.65743(17)	1.25961(11)	
H99A	1.039	0.6599	1.2726	0.029
H99B	1.1287	0.7096	1.2738	0.029
C100	1.15024(19)	0.58103(18)	1.28958(11)	
H10C	1.1146	0.5283	1.276	0.035
C101	1.17124(19)	0.5873(2)	1.35681(12)	
H10D	1.2205	0.5474	1.3751	0.037
H10E	1.1934	0.6452	1.3691	0.037
C102	1.0938(2)	0.5690(2)	1.38107(13)	
H10F	1.0655	0.5148	1.3645	0.048
H10G	1.0482	0.6142	1.3683	0.048
C103	1.1231(2)	0.5636(2)	1.44814(14)	
H10H	1.0715	0.5482	1.4624	0.054
H10I	1.1701	0.5198	1.4617	0.054
C104	1.2378(2)	0.5749(3)	1.27291(15)	
H10J	1.273	0.5267	1.2935	0.075
H10K	1.2724	0.6271	1.2845	0.075
H10L	1.224	0.5669	1.2301	0.075
O1	1.21936(14)	0.95748(13)	1.41321(9)	
H1	1.2622(18)	0.9314(13)	1.4086(13)	0.052
O2	1.08861(14)	1.23273(13)	1.38198(9)	
H2	1.0535(18)	1.2103(6)	1.3984(15)	0.053
O3	0.98992(17)	1.04813(16)	1.04049(9)	
H3	0.978(2)	1.0649(16)	1.0052(8)	0.072
O4	1.19450(13)	1.37080(13)	1.40932(8)	
H4	1.1597(15)	1.3311(17)	1.3956(12)	0.046
O5	1.48467(14)	1.46740(14)	1.42496(10)	
H5	1.5319(11)	1.4494(17)	1.4199(14)	0.059
O6	1.35277(15)	1.50223(18)	1.03136(9)	
H6	1.3399(8)	1.499(3)	0.9939(9)	0.075
O7	1.64340(14)	1.40596(14)	1.41233(10)	
H7	1.6966(13)	1.4135(10)	1.4334(15)	0.061
O8	1.75619(13)	1.12593(13)	1.40767(9)	
H8	1.7340(6)	1.0783(12)	1.4072(15)	0.051
O9	1.55275(15)	1.27301(16)	1.04204(9)	
H9	1.5423(16)	1.268(2)	1.0052(9)	0.071
O10	1.67291(13)	0.97518(14)	1.40585(9)	
H10	1.6896(4)	0.9347(18)	1.4289(14)	0.057
O11	1.38123(13)	0.88498(14)	1.41485(9)	
H11	1.4128(8)	0.852(2)	1.4396(13)	0.054

O12	1.17692(16)	0.83316(18)	1.02944(9)	
H12	1.1582(10)	0.832(3)	0.9930(9)	0.077
O13	1.10497(13)	0.74309(14)	1.09777(9)	
H13	1.1165(18)	0.7744(13)	1.0729(13)	0.051
O14	0.89869(14)	0.97000(15)	1.1003(1)	
H14	0.919(2)	0.9880(14)	1.0741(14)	0.061
O15	1.01055(19)	0.73748(19)	1.46672(12)	
H15	1.056(2)	0.7143(11)	1.461(2)	0.091
O16	0.71803(14)	0.96306(14)	1.08540(9)	
H16	0.7735(14)	0.9650(13)	1.0920(14)	0.055
O17	0.49809(12)	0.75823(14)	1.08233(9)	
H17	0.4951(8)	0.7074(14)	1.0895(14)	0.054
O18	0.74807(17)	0.84292(15)	1.46918(9)	
H18	0.759(3)	0.8474(9)	1.5053(9)	0.072
O19	0.48707(12)	0.59008(13)	1.09937(9)	
H19	0.4523(12)	0.5568(11)	1.0763(13)	0.051
O20	0.69167(13)	0.35681(14)	1.11109(10)	
H20	0.6455(14)	0.3362(13)	1.0854(15)	0.059
O21	0.80398(14)	0.45063(15)	1.47547(9)	
H21	0.805(2)	0.4642(15)	1.5116(11)	0.061
O22	0.85278(14)	0.37107(14)	1.08821(9)	
H22	0.8052(18)	0.3659(14)	1.0997(14)	0.054
O23	1.06631(15)	0.57732(15)	1.07910(9)	
H23	1.091(2)	0.6241(18)	1.0950(11)	0.057
O24	1.15778(16)	0.64541(15)	1.47092(9)	
H24	1.190(2)	0.6404(5)	1.5089(11)	0.069
C105	1.4833(2)	0.7079(2)	1.51019(15)	
C106	1.5582(3)	0.6696(3)	1.5579(2)	
H10M	1.5989	0.7143	1.5786	0.124
H10N	1.5913	0.6296	1.5403	0.124
H10O	1.5337	0.6396	1.586	0.124
C107	1.4050(3)	0.6518(3)	1.4824(3)	
H10P	1.3555	0.686	1.4579	0.126
H10Q	1.3856	0.6234	1.5134	0.126
H10R	1.4225	0.6093	1.4577	0.126
O25	1.48375(19)	0.78159(18)	1.49746(13)	
C108	1.2464(3)	1.1651(3)	0.99778(18)	
C109	1.2587(6)	1.1225(8)	0.9477(4)	
H10S	1.2947	1.0714	0.9607	0.325
H10T	1.2897	1.1601	0.9271	0.325
H10U	1.2	1.1068	0.9208	0.325
C110	1.1911(7)	1.2391(7)	0.9828(5)	
H11C	1.2017	1.2757	1.0177	0.285
H11D	1.1278	1.2223	0.9696	0.285
H11E	1.2061	1.2699	0.951	0.285
O26	1.2719(3)	1.1449(5)	1.0465(2)	
O27	0.96875(18)	1.16535(19)	1.42726(12)	
H27	0.972(3)	1.197(4)	1.460(2)	0.091(17)
H28	0.900(4)	1.149(4)	1.409(2)	0.109(19)
O28	1.3233(7)	1.1699(8)	1.1688(5)	0.145(3)

Anisotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0.0236(13)	0.0269(14)	0.0207(12)	-0.0016(11)	0.0058(10)	-0.0016(10)
C2	0.0229(12)	0.0277(14)	0.0196(12)	-0.0012(11)	0.0028(9)	0.000(1)
C3	0.0281(13)	0.0281(15)	0.0209(12)	-0.0023(11)	0.0042(10)	0.0029(11)
C4	0.0335(14)	0.0319(15)	0.0224(13)	-0.0057(12)	0.0132(11)	-0.0040(11)
C5	0.0258(13)	0.0273(14)	0.0230(12)	-0.0035(11)	0.0071(10)	-0.0058(11)
C6	0.0244(13)	0.0252(14)	0.0218(12)	-0.0031(10)	0.0035(9)	-0.0007(10)
C7	0.0254(12)	0.0287(15)	0.0227(12)	0.0026(11)	0.0078(10)	0.0007(10)
C8	0.0360(15)	0.0381(17)	0.0212(13)	0.0060(13)	0.0062(11)	0.0030(12)
C9	0.0351(16)	0.0336(16)	0.0330(15)	0.0089(13)	-0.0028(12)	-0.0055(12)
C10	0.054(2)	0.057(2)	0.0335(16)	0.0103(17)	0.0032(14)	-0.0040(15)
C11	0.060(2)	0.055(2)	0.0430(19)	0.0065(18)	0.0041(16)	-0.0020(17)
C12	0.062(2)	0.043(2)	0.063(2)	-0.0072(18)	0.0073(18)	-0.0082(18)
C13	0.0337(16)	0.057(2)	0.0428(18)	-0.0019(15)	0.0046(13)	-0.0077(16)
C14	0.0339(14)	0.0207(13)	0.0247(13)	0.0017(11)	0.0097(11)	-0.001(1)
C15	0.0321(14)	0.0171(13)	0.0236(13)	0.0044(10)	0.0077(10)	0.0049(10)
C16	0.0304(13)	0.0203(13)	0.0238(12)	0.0023(11)	0.0091(10)	0.0037(10)
C17	0.0394(15)	0.0241(14)	0.0235(13)	0.0037(12)	0.0085(11)	-0.0030(11)
C18	0.0321(14)	0.0212(14)	0.0319(14)	0.0023(11)	0.0056(11)	-0.0017(11)
C19	0.0282(13)	0.0208(13)	0.0279(13)	0.0033(11)	0.0083(10)	0.0023(11)
C20	0.0274(13)	0.0225(14)	0.0341(14)	-0.0031(11)	0.0097(11)	-0.0024(11)
C21	0.0284(14)	0.0284(15)	0.0322(14)	-0.0021(11)	0.0118(11)	0.0001(12)
C22	0.0290(14)	0.0307(16)	0.0307(14)	0.0001(11)	0.0105(11)	0.0029(11)
C23	0.0342(15)	0.0448(19)	0.0322(15)	-0.0024(14)	0.0088(12)	0.0014(13)
C24	0.0380(18)	0.083(3)	0.0354(18)	0.0127(18)	0.0111(14)	0.0039(17)
C25	0.0348(18)	0.087(3)	0.0419(19)	-0.0030(18)	0.0009(14)	0.0021(19)
C26	0.0444(17)	0.0329(17)	0.0316(15)	-0.0046(13)	0.0088(13)	0.0036(12)
C27	0.0220(13)	0.0315(15)	0.0245(13)	-0.0012(11)	0.0041(10)	-0.0005(11)
C28	0.0254(13)	0.0267(14)	0.0296(14)	-0.0025(11)	0.0077(11)	0.0006(11)
C29	0.0307(14)	0.0296(16)	0.0349(15)	-0.0053(12)	0.0104(11)	-0.0073(12)
C30	0.0249(13)	0.0337(16)	0.0274(13)	-0.0058(12)	0.0015(10)	-0.0031(12)
C31	0.0255(13)	0.0322(16)	0.0260(13)	-0.0002(11)	0.0073(10)	0.0049(11)
C32	0.0287(14)	0.0258(14)	0.0251(12)	-0.0036(11)	0.0092(10)	0.0000(11)
C33	0.0243(13)	0.0289(15)	0.0256(13)	0.0032(11)	0.0021(10)	-0.0003(11)
C34	0.0332(15)	0.0346(16)	0.0257(13)	0.0068(12)	0.0064(11)	-0.0033(12)
C35	0.0451(17)	0.0352(17)	0.0339(16)	0.0094(14)	0.0153(13)	0.0002(13)
C36	0.054(2)	0.057(2)	0.0377(17)	0.0077(17)	0.0174(15)	0.0006(15)
C37	0.054(2)	0.078(3)	0.054(2)	0.012(2)	0.0202(18)	0.021(2)
C38	0.064(2)	0.071(3)	0.052(2)	-0.008(2)	0.0155(18)	0.019(2)
C39	0.0436(18)	0.054(2)	0.0467(19)	0.0103(16)	0.0210(15)	0.0068(16)
C40	0.0286(14)	0.0198(13)	0.0214(12)	0.0029(10)	0.0033(10)	-0.0022(10)
C41	0.0293(14)	0.0208(13)	0.0254(13)	0.0002(11)	0.0041(10)	-0.004(1)
C42	0.0272(14)	0.0203(13)	0.0310(14)	0.0008(11)	0.0003(11)	-0.0004(11)
C43	0.0339(14)	0.0246(14)	0.0251(13)	0.0031(12)	0.0004(11)	0.0019(11)
C44	0.0347(15)	0.0220(14)	0.0269(13)	0.0004(11)	0.0093(11)	-0.0012(11)
C45	0.0289(13)	0.0227(13)	0.0218(12)	0.0031(11)	0.005(1)	-0.0043(10)
C46	0.0273(13)	0.0205(13)	0.0236(12)	0.0002(10)	0.0056(10)	0.0008(10)

C47	0.0260(13)	0.0325(15)	0.0247(13)	-0.0029(11)	0.005(1)	0.0002(11)
C48	0.0303(14)	0.0366(17)	0.0252(13)	-0.0049(12)	0.0073(11)	-0.0068(12)
C49	0.0504(18)	0.0447(19)	0.0311(15)	-0.0089(15)	0.0151(13)	-0.0068(13)
C50	0.050(2)	0.098(4)	0.042(2)	0.012(2)	0.0125(16)	-0.017(2)
C51	0.047(2)	0.104(4)	0.047(2)	-0.015(2)	0.0212(16)	-0.013(2)
C52	0.063(2)	0.0320(17)	0.0327(16)	-0.0044(15)	0.0121(15)	-0.0063(13)
C53	0.0237(12)	0.0288(14)	0.0226(12)	-0.0012(11)	0.0064(10)	0.0067(11)
C54	0.0228(12)	0.0271(14)	0.0226(12)	-0.0022(11)	0.0051(10)	0.0007(10)
C55	0.0275(13)	0.0329(16)	0.0258(13)	0.0000(12)	0.0076(10)	0.0033(11)
C56	0.0350(15)	0.0359(17)	0.0275(14)	0.0004(12)	0.0120(11)	0.0118(12)
C57	0.0303(14)	0.0284(15)	0.0318(14)	0.0036(12)	0.0065(11)	0.0103(12)
C58	0.0233(12)	0.0261(14)	0.0246(13)	0.0006(11)	0.0058(10)	0.0053(10)
C59	0.0258(13)	0.0229(14)	0.0264(13)	0.0004(11)	0.006(1)	0.0043(10)
C60	0.0241(13)	0.0254(14)	0.0220(12)	0.0004(11)	0.0025(10)	0.001(1)
C61	0.0301(14)	0.0367(17)	0.0322(15)	-0.0077(13)	0.0000(11)	0.0031(13)
C62	0.0393(17)	0.0391(18)	0.0302(15)	-0.0078(14)	-0.0037(12)	-0.0001(13)
C63	0.0438(18)	0.045(2)	0.0325(16)	-0.0020(15)	0.0006(13)	0.0012(14)
C64	0.062(2)	0.054(2)	0.0367(18)	0.0060(18)	0.0128(16)	0.0104(16)
C65	0.054(2)	0.040(2)	0.052(2)	-0.0209(16)	-0.0145(16)	0.0101(16)
C66	0.0248(13)	0.0247(14)	0.0187(12)	0.003(1)	0.0017(9)	0.0026(10)
C67	0.0244(13)	0.0259(14)	0.0207(12)	0.0032(11)	0.0051(10)	0.0003(10)
C68	0.0293(14)	0.0278(15)	0.0250(13)	-0.0008(11)	0.0061(10)	0.0033(11)
C69	0.0317(14)	0.0384(17)	0.0211(13)	0.0026(12)	-0.0006(10)	0.0063(11)
C70	0.0226(13)	0.0314(15)	0.0272(13)	-0.0024(11)	0.0032(10)	-0.0028(11)
C71	0.0252(12)	0.0231(13)	0.0212(12)	0.0025(10)	0.0073(10)	-0.0029(10)
C72	0.0208(12)	0.0275(14)	0.0210(12)	0.0002(10)	0.0035(9)	-0.0035(11)
C73	0.0254(13)	0.0230(14)	0.0217(12)	0.0009(10)	0.0061(9)	-0.0028(10)
C74	0.0326(14)	0.0295(15)	0.0265(13)	0.0048(12)	0.0058(11)	-0.0044(11)
C75	0.0382(15)	0.0341(16)	0.0291(14)	0.0015(13)	0.0112(12)	-0.0078(12)
C76	0.0440(17)	0.050(2)	0.0306(15)	0.0104(15)	0.0066(13)	-0.0074(14)
C77	0.0528(19)	0.0405(19)	0.0279(15)	0.0143(15)	0.0035(13)	-0.0027(13)
C78	0.0388(17)	0.063(2)	0.0444(18)	0.0185(17)	0.0003(14)	-0.0209(17)
C79	0.0262(13)	0.0257(14)	0.0221(12)	-0.0044(11)	0.0078(10)	-0.0032(10)
C80	0.0280(13)	0.0276(14)	0.0200(12)	-0.0056(11)	0.0091(10)	-0.0025(10)
C81	0.0234(13)	0.0337(16)	0.0231(13)	-0.0049(11)	0.0028(10)	-0.0026(11)
C82	0.0247(13)	0.0367(16)	0.0288(14)	-0.0042(12)	0.0034(10)	-0.0124(12)
C83	0.0291(14)	0.0265(14)	0.0298(14)	-0.0021(11)	0.0081(11)	-0.0085(11)
C84	0.0239(13)	0.0274(14)	0.0215(12)	-0.0027(11)	0.0069(10)	-0.0031(11)
C85	0.0270(13)	0.0221(13)	0.0236(13)	-0.0028(10)	0.0088(10)	-0.0029(10)
C86	0.0265(13)	0.0250(14)	0.0227(12)	-0.001(1)	0.0083(10)	-0.003(1)
C87	0.0391(15)	0.0345(16)	0.0266(13)	-0.0105(13)	0.0157(11)	-0.0061(12)
C88	0.0460(17)	0.0331(16)	0.0256(14)	-0.0042(13)	0.0182(12)	0.0002(12)
C89	0.066(2)	0.0360(18)	0.0306(16)	-0.0025(16)	0.0208(15)	-0.0018(13)
C90	0.058(2)	0.0436(19)	0.0319(16)	-0.0148(16)	0.0205(14)	-0.0072(14)
C91	0.103(3)	0.0337(19)	0.054(2)	-0.0251(19)	0.050(2)	-0.0118(16)
C92	0.0274(13)	0.0257(14)	0.0184(12)	0.0030(11)	0.0068(10)	-0.0014(10)
C93	0.0227(12)	0.0256(14)	0.0197(12)	0.003(1)	0.0058(9)	0.0011(10)
C94	0.0338(14)	0.0250(14)	0.0222(12)	-0.0007(11)	0.0054(10)	-0.0022(11)
C95	0.0411(16)	0.0364(16)	0.0208(13)	-0.0035(13)	0.0137(11)	-0.0078(12)
C96	0.0339(14)	0.0308(15)	0.0233(13)	-0.0003(12)	0.0119(11)	0.0025(11)

C97	0.0246(12)	0.0231(13)	0.0200(12)	0.0018(10)	0.0051(9)	0.0014(10)
C98	0.0212(12)	0.0263(14)	0.0213(12)	0.0008(10)	0.0056(9)	0.0018(10)
C99	0.0255(13)	0.0243(14)	0.0219(12)	0.0008(10)	0.0051(10)	-0.0006(10)
C100	0.0365(15)	0.0256(14)	0.0246(13)	0.0085(12)	0.0068(11)	0.0031(11)
C101	0.0311(14)	0.0323(16)	0.0254(13)	0.0054(12)	0.0022(11)	0.0053(11)
C102	0.0410(17)	0.046(2)	0.0317(15)	-0.0039(14)	0.0099(13)	0.0026(14)
C103	0.0532(19)	0.050(2)	0.0322(16)	-0.0036(16)	0.0129(14)	0.0029(14)
C104	0.053(2)	0.057(2)	0.0453(19)	0.0330(18)	0.0237(15)	0.0157(16)
O1	0.0430(12)	0.0323(12)	0.0337(10)	0.0077(9)	0.0193(9)	0.0108(9)
O2	0.0427(12)	0.0296(11)	0.0419(12)	0.0016(9)	0.0257(9)	-0.0010(9)
O3	0.0719(16)	0.0481(15)	0.0271(11)	-0.0169(12)	0.0191(11)	-0.0022(10)
O4	0.0368(11)	0.0315(11)	0.0263(10)	-0.0036(9)	0.0133(8)	-0.0054(8)
O5	0.0311(11)	0.0387(13)	0.0461(12)	-0.0065(9)	0.0078(9)	-0.0166(10)
O6	0.0436(13)	0.0758(19)	0.0272(11)	-0.0140(12)	0.0050(9)	-0.0102(11)
O7	0.0299(11)	0.0324(12)	0.0529(13)	-0.0033(9)	0.0022(9)	-0.0149(10)
O8	0.0321(10)	0.0283(11)	0.0356(11)	0.0006(9)	-0.0006(8)	0.0023(9)
O9	0.0469(13)	0.0554(16)	0.0303(11)	-0.0144(11)	-0.0032(9)	-0.0067(10)
O10	0.0281(10)	0.0328(12)	0.0447(12)	0.0020(9)	-0.0037(9)	0.0124(9)
O11	0.0365(11)	0.0341(12)	0.0367(11)	0.0015(9)	0.0086(8)	0.0155(9)
O12	0.0561(14)	0.0725(18)	0.0266(11)	-0.0115(13)	0.0155(10)	0.0087(11)
O13	0.0421(11)	0.0342(12)	0.0330(11)	0.0034(9)	0.0214(9)	0.0076(9)
O14	0.0401(12)	0.0398(13)	0.0455(13)	0.011(1)	0.0193(9)	0.0237(10)
O15	0.0676(17)	0.0650(19)	0.0532(15)	0.0204(14)	0.0246(13)	0.0261(14)
O16	0.0339(11)	0.0375(12)	0.0322(10)	-0.0014(9)	0.0010(8)	0.0160(9)
O17	0.0271(10)	0.0388(13)	0.0342(11)	-0.0040(9)	-0.0048(8)	0.0058(9)
O18	0.0720(15)	0.0413(13)	0.0222(10)	0.0211(12)	0.0006(10)	-0.0037(9)
O19	0.0269(10)	0.0328(11)	0.0354(11)	-0.0020(9)	-0.0017(8)	-0.0076(9)
O20	0.0328(11)	0.0354(12)	0.0447(12)	0.0000(9)	0.0029(9)	-0.0217(10)
O21	0.0429(12)	0.0558(15)	0.0262(10)	-0.0154(10)	0.0146(9)	-0.0109(9)
O22	0.0463(12)	0.0373(12)	0.0301(10)	-0.0129(10)	0.0192(9)	-0.0145(9)
O23	0.0502(13)	0.0408(13)	0.0314(11)	-0.0119(10)	0.0241(9)	-0.0073(9)
O24	0.0581(14)	0.0481(15)	0.0283(11)	0.0070(11)	0.0059(10)	-0.0021(9)
C105	0.061(2)	0.039(2)	0.0423(18)	0.0009(16)	0.0157(16)	0.0053(15)
C106	0.099(4)	0.062(3)	0.071(3)	0.012(3)	-0.001(2)	0.026(2)
C107	0.073(3)	0.060(3)	0.121(4)	-0.010(2)	0.030(3)	-0.025(3)
O25	0.0713(17)	0.0454(16)	0.0658(17)	-0.0092(14)	-0.0077(14)	0.0264(13)
C108	0.058(2)	0.070(3)	0.053(2)	-0.013(2)	0.0187(18)	-0.001(2)
C109	0.204(9)	0.273(14)	0.233(10)	-0.151(10)	0.157(9)	-0.174(10)
C110	0.186(9)	0.165(9)	0.234(11)	0.075(8)	0.087(8)	0.107(8)
O26	0.110(3)	0.255(7)	0.084(3)	0.013(4)	0.028(2)	0.042(4)
O27	0.0572(16)	0.0682(18)	0.0501(15)	-0.0141(13)	0.0332(12)	-0.0141(14)

8.2 2,8,14,20-Tetrakis[(2'S)-5'-chlor-2'-methylpentyl]resorc[4]aren (**13S**)

Empirical formula	$C_{116} H_{174} O_{23} Cl_8$
Formula weight	2220.26
Temperature	183(2) K
Wavelength	71.073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P 1$ (no. 1)
Unit cell dimensions	$a = 11.8655(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 76.59(0)^\circ$ $b = 13.9949(13) \text{ \AA}$ $\beta = 76.69(0)^\circ$ $c = 19.6543(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 73.56(0)^\circ$
Volume	2997.26(230) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.230 g/cm ³
Absorption coefficient	0.30 mm ⁻¹
F(000)	2665.0
Crystal size, color	0.40 x 0.40 x 0.30 mm ³ , colorless
Theta range for data collection	4.548 to 53.534°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	26858
Independent reflections	21817 (R(int) = 0.0145)
Completeness to theta = 53.534	99.4 %
Absorption correction	multi-scan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	21786 / 3 / 1368
Goodness-of-fit on F ²	1.175
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0744, wR2 = 0.2039
R indices (all data)	R1 = 0.0864, wR2 = 0.2039
Largest diff. peak and hole	0.51 and -0.80 e.Å ⁻³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	x	y	z	U
C1	0,74991	0,79318	-0,75398	
H1A	0,78618	0,80131	-0,8027	-1,2
C2	0,69095	0,88044	-0,72516	
C3	0,6392	0,86575	-0,65368	
C4	0,64366	0,7695	-0,61363	
H4A	0,6063	0,76124	-0,56511	-1,2
C5	0,70274	0,68566	-0,64468	
C6	0,75856	0,6963	-0,71602	
C7	0,82805	0,60312	-0,74913	
H7A	0,79132	0,54642	-0,72163	-1,2
C8	0,81362	0,61455	-0,82514	
H8A	0,87312	0,65007	-0,8564	-1,2
H8B	0,73345	0,6583	-0,83084	-1,2
C9	0,82804	0,51405	-0,85127	
H9A	0,82654	0,53206	-0,90341	-1,2
C10	0,72416	0,46667	-0,81672	
H10A	0,73615	0,43026	-0,76835	-1,2
H10B	0,64994	0,52109	-0,81189	-1,2
C11	0,7089	0,39384	-0,85776	
H11A	0,78289	0,33915	-0,86241	-1,2
H11B	0,69707	0,4301	-0,90619	-1,2
C12	0,60274	0,34641	-0,8223	
H12A	0,52788	0,39971	-0,81544	-1,2
H12B	0,61591	0,30438	-0,77549	-1,2
C13	0,94832	0,43811	-0,84193	
H13A	1,0129	0,47328	-0,85896	-1,5
H13B	0,96155	0,38446	-0,86933	-1,5
H13C	0,94706	0,40826	-0,79154	-1,5
C14	1,04443	0,61825	-0,78274	
H14A	1,02005	0,67322	-0,81918	-1,2
C15	0,95664	0,57273	-0,73721	
C16	0,9937	0,49702	-0,68245	
C17	1,1128	0,46398	-0,67451	
H17A	1,13596	0,41171	-0,63624	-1,2
C18	1,19665	0,50711	-0,72209	
C19	1,16428	0,58787	-0,77771	
C20	1,25803	0,63954	-0,82711	
H20A	1,33742	0,59148	-0,82257	-1,2
C21	1,24807	0,66061	-0,90632	
H21A	1,29104	0,7133	-0,93199	-1,2
H21B	1,16296	0,68791	-0,91075	-1,2
C22	1,2988	0,56647	-0,94229	
H22A	1,38594	0,54924	-0,94052	-1,2
C23	1,29503	0,60278	-1,01996	
H23A	1,3367	0,65804	-1,03912	-1,2
H23B	1,21139	0,62835	-1,02778	-1,2

C24	1.3632	0.50359	-1.05945	
H24A	1.32208	0.44864	-1.03695	-1.2
H24B	1.35268	0.52286	-1.10975	-1.2
C25	1.496	0.46112	-1.05783	
H25A	1.50831	0.4331	-1.00827	-1.2
H25B	1.53863	0.51578	-1.07686	-1.2
C26	1.26271	0.47082	-0.90606	
H26A	1.31662	0.41416	-0.92755	-1.5
H26B	1.18075	0.47671	-0.91134	-1.5
H26C	1.26704	0.45874	-0.85547	-1.5
C27	1.19228	0.83013	-0.827	
H27A	1.14893	0.83625	-0.86348	-1.2
C28	1.25786	0.73422	-0.80094	
C29	1.32207	0.7288	-0.74858	
C30	1.32208	0.81327	-0.7238	
H30A	1.369	0.80783	-0.68926	-1.2
C31	1.25204	0.90672	-0.75033	
C32	1.18669	0.91685	-0.80281	
C33	1.11456	1.02254	-0.83257	
H33A	1.15548	1.07244	-0.82617	-1.2
C34	1.11311	1.03936	-0.91192	
H34A	1.0597	1.00145	-0.91977	-1.2
H34B	1.19451	1.01256	-0.93715	-1.2
C35	1.06965	1.15364	-0.9433	
H35A	1.00186	1.18464	-0.90807	-1.2
C36	1.02468	1.16809	-1.01196	
H36A	1.01515	1.24005	-1.03506	-1.2
H36B	1.08639	1.12712	-1.04404	-1.2
C37	0.91178	1.14081	-1.00484	
H37A	0.93025	1.06683	-1.00316	-1.2
H37B	0.86371	1.15418	-0.95817	-1.2
C38	0.83551	1.18998	-1.05881	
H38A	0.79783	1.26056	-1.05173	-1.2
H38B	0.77073	1.1547	-1.0503	-1.2
C39	1.16878	1.20853	-0.95495	
H39A	1.13902	1.2804	-0.97385	-1.5
H39B	1.23681	1.17872	-0.98885	-1.5
H39C	1.19412	1.20169	-0.90963	-1.5
C40	0.8963	1.00904	-0.79746	
H40A	0.91329	0.9665	-0.83167	-1.2
C41	0.98887	1.04604	-0.78864	
C42	0.96216	1.10484	-0.73496	
C43	0.84918	1.12741	-0.69533	
H43A	0.8326	1.16686	-0.65924	-1.2
C44	0.75942	1.09176	-0.70873	
C45	0.78142	1.03077	-0.75927	
C46	0.68307	0.98682	-0.7698	
H46A	0.60506	1.03049	-0.75049	-1.2
C47	0.68155	0.98999	-0.84834	
H47A	0.75462	0.94262	-0.86802	-1.2

H47B	0.68327	1.05899	-0.87509	-1.2
C48	0.57069	0.96158	-0.85979	
H48A	0.54138	0.91929	-0.81424	-1.2
C49	0.60229	0.89659	-0.91678	
H49A	0.66106	0.8333	-0.90195	-1.2
H49B	0.64115	0.93313	-0.96131	-1.2
C50	0.49466	0.86878	-0.93224	
H50A	0.44	0.92932	-0.95467	-1.2
H50B	0.44961	0.83662	-0.88819	-1.2
C51	0.56759	0.7763	-0.99567	
H51A	0.5096	0.77453	-1.02413	-1.2
H51B	0.63626	0.79789	-1.0286	-1.2
C52	0.47265	1.05386	-0.87209	
H52A	0.39812	1.03403	-0.8679	-1.5
H52B	0.4923	1.09234	-0.91982	-1.5
H52C	0.46295	1.09597	-0.83667	-1.5
C53	0.70767	1.35112	-1.33009	
H53A	0.745	1.32216	-1.28967	-1.2
C54	0.64664	1.29415	-1.35051	
C55	0.59273	1.33864	-1.41085	
C56	0.59857	1.43574	-1.446	
H56A	0.558	1.46616	-1.48498	-1.2
C57	0.66296	1.48881	-1.42483	
C58	0.71779	1.44798	-1.36496	
C59	0.78401	1.50848	-1.34107	
H59A	0.74696	1.58111	-1.35865	-1.2
C60	0.77146	1.49878	-1.26252	
H60A	0.81272	1.42912	-1.243	-1.2
H60B	0.68576	1.5086	-1.24118	-1.2
C61	0.82239	1.5748	-1.23977	
H61A	0.91058	1.5594	-1.25714	-1.2
C62	0.80104	1.57086	-1.16213	
H62A	0.83773	1.62032	-1.15215	-1.2
H62B	0.71402	1.59089	-1.14466	-1.2
C63	0.8487	1.47279	-1.12451	
H63A	0.92567	1.44281	-1.15299	-1.2
H63B	0.79355	1.42953	-1.12059	-1.2
C64	0.86992	1.46948	-1.04829	
H64A	0.88531	1.3984	-1.02295	-1.2
H64B	0.79667	1.50821	-1.02158	-1.2
C65	0.76924	1.68465	-1.27163	
H65A	0.81866	1.72779	-1.26746	-1.5
H65B	0.68802	1.70711	-1.24597	-1.5
H65C	0.76701	1.68943	-1.32186	-1.5
C66	1.00302	1.40531	-1.35711	
H66A	0.97987	1.35766	-1.31697	-1.2
C67	0.91543	1.48954	-1.37974	
C68	0.94985	1.55755	-1.44049	
C69	1.06707	1.54193	-1.47474	
H69A	1.08945	1.58851	-1.51582	-1.2

C70	1.15332	1.45798	-1.44946	
C71	1.12097	1.38715	-1.38946	
C72	1.21565	1.29479	-1.36267	
H72A	1.29483	1.31079	-1.38352	-1.2
C73	1.20667	1.27416	-1.28196	
H73A	1.27435	1.21701	-1.26955	-1.2
H73B	1.13243	1.25157	-1.26022	-1.2
C74	1.20659	1.36184	-1.24747	
H74A	1.13299	1.41648	-1.25523	-1.2
C75	1.31388	1.40691	-1.2787	
H75A	1.32042	1.42418	-1.33101	-1.2
H75B	1.38705	1.35516	-1.26798	-1.2
C76	1.30751	1.5014	-1.25054	
H76A	1.2397	1.55598	-1.26598	-1.2
H76B	1.29219	1.48639	-1.19795	-1.2
C77	1.41902	1.53753	-1.27569	
H77A	1.43235	1.55528	-1.3282	-1.2
H77B	1.48725	1.48182	-1.26213	-1.2
C78	1.19897	1.32392	-1.16795	
H78A	1.13389	1.28939	-1.15021	-1.5
H78B	1.18357	1.3814	-1.14378	-1.5
H78C	1.27452	1.27652	-1.15859	-1.5
C79	1.14906	1.13314	-1.35379	
H79A	1.10279	1.14477	-1.3088	-1.2
C80	1.21567	1.20192	-1.39082	
C81	1.28347	1.18208	-1.45715	
C82	1.28336	1.09784	-1.48265	
H82A	1.33063	1.08498	-1.52716	-1.2
C83	1.2144	1.03251	-1.44327	
C84	1.14511	1.04831	-1.3778	
C85	1.0686	0.97437	-1.33646	
H85A	1.10894	0.90787	-1.35194	-1.2
C86	1.06243	0.95553	-1.25633	
H86A	1.0205	1.01941	-1.23867	-1.2
H86B	1.14468	0.93633	-1.24623	-1.2
C87	0.99868	0.87282	-1.21547	
H87A	0.91343	0.89635	-1.22201	-1.2
C88	1.0011	0.85889	-1.13416	
H88A	1.08091	0.81781	-1.1252	-1.2
H88B	0.99048	0.92629	-1.12236	-1.2
C89	0.90969	0.81013	-1.08556	
H89A	0.90273	0.75518	-1.10708	-1.2
H89B	0.83212	0.86093	-1.08383	-1.2
C90	0.92745	0.76657	-1.01115	
H90A	0.99391	0.70502	-1.01182	-1.2
H90B	0.85454	0.74505	-0.98441	-1.2
C91	1.05205	0.77261	-1.2419	
H91A	1.03683	0.78018	-1.29004	-1.5
H91B	1.01531	0.72023	-1.21013	-1.5
H91C	1.13833	0.75295	-1.24252	-1.5

C92	0.85343	1.07945	-1.32965	
H92A	0.86892	1.1124	-1.29684	-1.2
C93	0.94624	1.00706	-1.35862	
C94	0.92136	0.96046	-1.40825	
C95	0.8089	0.98611	-1.42598	
H95A	0.79354	0.95471	-1.45972	-1.2
C96	0.71779	1.05883	-1.39371	
C97	0.73813	1.10737	-1.34549	
C98	0.63837	1.18791	-1.31223	
H98A	0.56186	1.17867	-1.31978	-1.2
C99	0.63097	1.17176	-1.23148	
H99A	0.7056	1.18032	-1.22196	-1.2
H99B	0.5643	1.22493	-1.21239	-1.2
C100	0.61247	1.06892	-1.19191	
H10C	0.6776	1.01641	-1.21412	-1.2
C101	0.49376	1.0508	-1.19686	
H10D	0.47905	1.07584	-1.24622	-1.2
H10E	0.42863	1.09037	-1.16553	-1.2
C102	0.49023	0.93483	-1.17493	
H10F	0.54995	0.89596	-1.20905	-1.2
H10G	0.51196	0.90778	-1.12723	-1.2
C103	0.36843	0.92066	-1.17386	
H10H	0.37608	0.85008	-1.17854	-1.2
H10I	0.33539	0.9662	-1.21503	-1.2
C104	0.62566	1.05437	-1.11428	
H10J	0.70246	1.06594	-1.11232	-1.5
H10K	0.62231	0.98519	-1.09055	-1.5
H10L	0.56067	1.10269	-1.09024	-1.5
O1	0.57633	0.94512	-0.61767	
H1	0.60328	0.99645	-0.63612	-1.5
O2	0.70944	0.58872	-0.60597	
H2	0.68112	0.59171	-0.563	-1.5
O3	0.91535	0.44669	-0.63342	
H3	0.84649	0.48524	-0.62913	-1.5
O4	1.31659	0.47336	-0.71768	
H4	1.33373	0.41017	-0.70479	-1.5
O5	1.39049	0.63873	-0.71649	
H5	1.38652	0.59053	-0.73384	-1.5
O6	1.25562	0.98753	-0.72123	
H6	1.19269	1.03335	-0.72475	-1.5
O7	1.05417	1.13807	-0.72345	
H7	1.03106	1.16596	-0.68748	-1.5
O8	0.64387	1.11612	-0.67048	
H8	0.64153	1.15236	-0.64134	-1.5
O9	0.52941	1.29174	-1.43737	
H9	0.55267	1.22868	-1.4255	-1.5
O10	0.66556	1.58336	-1.46425	
H10	0.72861	1.59783	-1.46222	-1.5
O11	0.86426	1.63985	-1.46438	
H11	0.89736	1.68139	-1.49453	-1.5

O12	1.26935	1.44099	-1.48284	
H12	1.28278	1.49516	-1.50825	-1.5
O13	1.35349	1.24436	-1.50158	
H13	1.33781	1.29911	-1.4867	-1.5
O14	1.21133	0.94928	-1.46921	
H14	1.24567	0.95344	-1.51186	-1.5
O15	1.00744	0.88937	-1.44196	
H15	1.07474	0.90066	-1.44596	-1.5
O16	0.60506	1.08527	-1.41084	
H16	0.60263	1.04869	-1.4386	-1.5
CL1	0.59513	0.27008	-0.88185	
CL2	1.55497	0.36161	-1.11162	
CL3	0.90878	1.19285	-1.15041	
CL4	0.60686	0.67888	-0.9555	
CL5	0.98742	1.51853	-1.04959	
CL6	1.41519	1.64413	-1.24039	
CL7	0.95833	0.84538	-0.96471	
CL8	0.27183	0.94585	-1.09704	
C105	0.97749	0.83875	-0.60209	
H10M	1.05202	0.86176	-0.61102	-1.2
H10N	0.91142	0.8995	-0.61013	-1.2
C106	0.98804	0.77451	-0.65292	
H10O	1.01292	0.80939	-0.70109	-1.5
H10P	0.91069	0.75993	-0.64955	-1.5
H10Q	1.04764	0.71095	-0.64234	-1.5
O17	0.9565	0.79157	-0.53169	
H17	0.96306	0.82838	-0.5053	-1.5
C107	1.3238	0.20832	-0.67571	
H10R	1.25287	0.19022	-0.6431	-1.2
H10S	1.38977	0.1464	-0.67608	-1.2
C108	1.29587	0.24828	-0.74917	
H10T	1.2833	0.19381	-0.76798	-1.5
H10U	1.36266	0.27365	-0.78006	-1.5
H10V	1.22339	0.30349	-0.7475	-1.5
O18	1.35734	0.2828	-0.65114	
H18	1.34468	0.27175	-0.6065	-1.5
C109	0.65865	1.33398	-0.60667	
H10W	0.7231	1.33051	-0.64885	-1.2
H10X	0.68839	1.35069	-0.56884	-1.2
C110	0.55122	1.41672	-0.62566	
H11C	0.57446	1.48112	-0.64337	-1.5
H11D	0.48883	1.4228	-0.58336	-1.5
H11E	0.52077	1.39986	-0.66256	-1.5
O19	0.63052	1.23789	-0.58282	
H19	0.59975	1.23202	-0.53953	-1.5
C111	0.52663	0.86525	-1.43002	
H11F	0.58742	0.79996	-1.42698	-1.2
H11G	0.46238	0.85885	-1.45184	-1.2
C112	0.47576	0.88975	-1.35657	
H11H	0.43013	0.84066	-1.32911	-1.5

H11I	0.4231	0.95807	-1.36026	-1.5
H11J	0.54101	0.88644	-1.33262	-1.5
O20	0.57886	0.94281	-1.47212	
H20	0.56782	0.95169	-1.51407	-1.5
C113	0.96306	1.19507	-0.54208	
H11K	0.88871	1.17158	-0.53227	-1.2
H11T	1.02895	1.13441	-0.53329	-1.2
C114	0.9525	1.25685	-0.49248	
H11L	0.93096	1.22045	-0.44429	-1.5
H11M	0.89037	1.31914	-0.50163	-1.5
H11N	1.02883	1.2739	-0.49704	-1.5
O21	0.98447	1.23848	-0.61591	
H21	0.98097	1.30035	-0.62028	-1.5
C115	1.32426	1.69001	-1.53187	
H11O	1.26387	1.75012	-1.54957	-1.2
H11P	1.40324	1.70614	-1.54829	-1.2
C116	1.2997	1.67243	-1.45491	
H11Q	1.31339	1.72821	-1.43813	-1.5
H11R	1.35268	1.60861	-1.43655	-1.5
H11S	1.21643	1.66857	-1.43799	-1.5
O22	1.32412	1.60866	-1.56259	
H22	1.34279	1.62323	-1.60697	-1.5
O23	1.33699	0.93927	-1.59545	
H23C	1.39637	0.93843	-1.5958	0.0458
H23D	1.31036	0.95057	-1.63269	0.0515

Anisotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0,03246	0,03477	0,02859	-0,01078	-0,00593	-0,00852
C2	0,026	0,03153	0,03472	-0,00729	-0,00979	-0,00736
C3	0,02818	0,02783	0,03726	-0,00806	-0,00329	-0,01025
C4	0,03497	0,03522	0,03393	-0,01133	-0,00176	-0,00798
C5	0,03363	0,02949	0,04004	-0,00985	-0,01075	-0,00587
C6	0,03075	0,03425	0,0362	-0,00837	-0,0072	-0,00965
C7	0,04176	0,03382	0,0479	-0,0094	-0,00816	-0,01779
C8	0,05664	0,0515	0,05036	-0,01853	-0,00516	-0,01478
C9	0,06409	0,07472	0,07964	-0,01343	-0,01834	-0,04625
C10	0,12409	0,07637	0,07856	-0,04391	-0,02781	-0,01812
C11	0,10169	0,10376	0,12711	-0,04267	-0,01689	-0,05349
C12	0,13389	0,0817	0,09625	-0,0517	0,00267	-0,02693
C13	0,08677	0,13551	0,22052	0,02598	-0,04883	-0,14943
C14	0,04261	0,0279	0,04031	-0,00839	-0,00769	-0,01177
C15	0,04105	0,0296	0,04274	-0,00648	-0,00456	-0,01438
C16	0,04545	0,02922	0,05085	-0,00846	-0,00202	-0,01265
C17	0,05361	0,02837	0,04959	-0,00438	-0,0145	-0,00516
C18	0,04418	0,02718	0,05606	-0,00225	-0,01375	-0,01297
C19	0,04449	0,02477	0,04159	-0,00796	-0,00401	-0,01156
C20	0,03714	0,03391	0,04494	-0,00311	-0,0016	-0,01522
C21	0,04661	0,05305	0,0469	-0,00981	-0,0015	-0,02185
C22	0,19417	0,08999	0,05135	-0,0856	0,03503	-0,04106
C23	0,18848	0,18386	0,07924	-0,0932	0,02634	-0,08161
C24	0,13438	0,28841	0,16633	-0,00587	-0,01589	-0,16143
C25	0,15248	0,16977	0,13586	-0,03927	-0,014	-0,08679
C26	0,26198	0,13565	0,17359	-0,05514	0,0187	-0,1058
C27	0,03042	0,03487	0,02826	-0,00848	-0,00185	-0,00729
C28	0,03604	0,03137	0,03424	-0,00854	0,00021	-0,01042
C29	0,04036	0,02626	0,03961	-0,00572	-0,011	-0,00394
C30	0,04598	0,033	0,04302	-0,00752	-0,01493	-0,00659
C31	0,04485	0,02318	0,03529	-0,00779	-0,00867	-0,00454
C32	0,02783	0,03158	0,02698	-0,00706	-0,00077	-0,00764
C33	0,0364	0,02726	0,02855	-0,00945	-0,00398	-0,00311
C34	0,04078	0,04158	0,02862	-0,00859	-0,00501	-0,00143
C35	0,04931	0,04603	0,03949	-0,00786	-0,00548	0,00825
C36	0,05775	0,06081	0,05061	-0,01245	-0,01771	0,00912
C37	0,08534	0,08045	0,06275	-0,03529	-0,02321	0,00645
C38	0,09459	0,18738	0,09115	-0,06878	-0,02378	-0,01292
C39	0,09562	0,06218	0,0635	-0,03507	-0,03228	0,01738
C40	0,03765	0,02371	0,02672	-0,00642	-0,0087	-0,00174
C41	0,03242	0,02309	0,02906	-0,00335	-0,00417	-0,00544
C42	0,03182	0,0278	0,04215	-0,0086	-0,00524	-0,00964
C43	0,03694	0,03034	0,0411	-0,00878	0,00002	-0,01485
C44	0,03239	0,0291	0,03832	-0,00859	0,00122	-0,00873
C45	0,03146	0,0308	0,03277	-0,00634	-0,00679	-0,00345
C46	0,02808	0,03229	0,03505	-0,00477	-0,00416	-0,00509

C47	0.03452	0.04364	0.03488	-0.00915	-0.0043	-0.00587
C48	0.04341	0.06212	0.03444	-0.01461	-0.00906	-0.00999
C49	0.06401	0.08172	0.05211	-0.02723	-0.01403	-0.0161
C50	0.06579	0.10835	0.07497	-0.02238	-0.02169	-0.03313
C51	0.51159	0.26631	0.14953	-0.3467	-0.20758	0.13047
C52	0.05195	0.07946	0.16506	-0.00519	-0.0322	-0.04725
C53	0.02533	0.03832	0.03034	-0.00434	-0.00553	-0.0113
C54	0.02538	0.03559	0.02907	-0.0072	-0.00189	-0.00968
C55	0.02853	0.04069	0.0344	-0.01298	-0.00534	-0.0103
C56	0.03048	0.03992	0.035	-0.00758	-0.00818	-0.00599
C57	0.02873	0.02928	0.03704	-0.00565	-0.00239	-0.0081
C58	0.02427	0.0364	0.03587	-0.00498	0.00035	-0.01498
C59	0.0326	0.0382	0.04361	-0.0073	-0.00627	-0.0178
C60	0.04016	0.06837	0.04883	-0.00615	-0.00386	-0.02715
C61	0.06619	0.09212	0.07605	-0.02264	-0.01245	-0.04753
C62	0.11851	0.11268	0.08877	-0.04736	-0.01159	-0.04571
C63	0.16901	0.10988	0.13951	-0.07415	-0.00098	-0.05635
C64	0.31015	0.10465	0.08605	-0.07309	-0.02776	-0.01782
C65	0.12337	0.07771	0.16562	-0.01682	-0.07137	-0.05304
C66	0.03504	0.03076	0.03095	-0.01134	-0.00703	-0.01036
C67	0.03157	0.03241	0.04392	-0.0113	-0.00469	-0.01351
C68	0.04014	0.02609	0.05366	-0.01052	-0.01735	-0.00668
C69	0.04215	0.02815	0.04362	-0.01172	-0.00597	-0.00251
C70	0.03266	0.03062	0.04416	-0.01163	-0.00123	-0.00993
C71	0.02904	0.02591	0.03628	-0.00883	-0.00569	-0.00826
C72	0.02774	0.03198	0.03634	-0.01133	-0.00608	-0.01041
C73	0.0342	0.03645	0.04054	-0.01165	-0.00959	-0.01109
C74	0.03614	0.03944	0.04091	-0.0088	-0.00603	-0.0165
C75	0.0378	0.04509	0.05031	-0.01322	-0.00447	-0.02183
C76	0.04041	0.06673	0.08842	-0.02251	0.0066	-0.04493
C77	0.05485	0.06909	0.08742	-0.02757	-0.0014	-0.04165
C78	0.09766	0.0815	0.03461	-0.04989	-0.01009	-0.01166
C79	0.0291	0.02935	0.02969	-0.00959	-0.00719	-0.00578
C80	0.02851	0.02529	0.03623	-0.00897	-0.00932	-0.00831
C81	0.02666	0.0348	0.03629	-0.01257	-0.00387	-0.00772
C82	0.03002	0.0326	0.03223	-0.00994	0.00003	-0.00871
C83	0.03033	0.02582	0.03778	-0.00894	-0.00307	-0.01138
C84	0.02457	0.02598	0.03767	-0.00658	-0.00555	-0.0079
C85	0.03203	0.03057	0.03465	-0.01237	-0.00376	-0.00813
C86	0.0383	0.03081	0.0392	-0.01249	-0.007	-0.00385
C87	0.04821	0.04392	0.04535	-0.02136	-0.00726	0.00173
C88	0.08184	0.08434	0.05149	-0.04884	-0.01089	-0.00229
C89	0.0807	0.08974	0.05151	-0.04367	-0.00262	-0.00409
C90	0.15258	0.13282	0.07028	-0.08898	0.01039	-0.01571
C91	0.1441	0.05023	0.059	-0.04417	0.01495	-0.00274
C92	0.03127	0.02951	0.02573	-0.01245	-0.00493	-0.0034
C93	0.03099	0.03476	0.03057	-0.01682	-0.00263	-0.00732
C94	0.03356	0.03592	0.03567	-0.01221	-0.00323	-0.01152
C95	0.03843	0.04553	0.04148	-0.01725	-0.00523	-0.01785
C96	0.03558	0.04174	0.03834	-0.01833	-0.00723	-0.0094

C97	0.03502	0.03043	0.03	-0.01384	-0.0049	-0.00401
C98	0.03069	0.03939	0.02857	-0.01258	-0.00403	-0.00638
C99	0.03275	0.04661	0.0288	-0.01315	-0.0027	-0.0078
C100	0.04697	0.05961	0.0338	-0.02127	-0.00905	-0.0022
C101	0.05389	0.09783	0.0583	-0.04612	-0.0183	0.0113
C102	0.10496	0.10215	0.08356	-0.06576	-0.01807	0.00632
C103	0.11815	0.17466	0.11181	-0.09879	-0.00554	-0.02269
C104	0.11411	0.11814	0.03888	-0.07005	-0.02918	0.01096
O1	0.03675	0.03008	0.03446	-0.01189	0.00273	-0.01066
O2	0.04518	0.02904	0.04309	-0.01178	-0.00113	-0.00477
O3	0.04533	0.03355	0.06575	-0.0056	-0.0038	0.00083
O4	0.04486	0.02573	0.07226	-0.00449	-0.01761	-0.00236
O5	0.05784	0.02544	0.06161	-0.00315	-0.02649	-0.00524
O6	0.05982	0.0301	0.05043	-0.00673	-0.02553	-0.01434
O7	0.03684	0.03956	0.05425	-0.01342	-0.00258	-0.02366
O8	0.03601	0.03331	0.05071	-0.0104	0.00783	-0.0189
O9	0.04476	0.04454	0.0442	-0.02095	-0.01868	-0.00127
O10	0.04145	0.03145	0.04953	-0.01049	-0.01583	-0.00408
O11	0.03505	0.03453	0.06821	-0.00919	-0.00997	0.00099
O12	0.03624	0.02911	0.0531	-0.01063	0.0049	-0.00093
O13	0.03845	0.03211	0.04163	-0.01834	0.00216	-0.00992
O14	0.0474	0.03085	0.04098	-0.01881	0.00398	-0.01588
O15	0.03496	0.05274	0.054	-0.01083	-0.00376	-0.031
O16	0.03634	0.04481	0.05608	-0.00884	-0.0177	-0.01999
CL1	0.12397	0.11622	0.20202	-0.03883	-0.02067	-0.08995
CL2	0.17829	0.18516	0.13967	0.01788	-0.01502	-0.10818
CL3	0.0866	0.11618	0.07062	-0.02437	-0.03333	-0.02358
CL4	0.18986	0.12373	0.25495	-0.00534	-0.12753	-0.08071
CL5	0.25435	0.11795	0.1741	0.00072	-0.0592	-0.06512
CL6	0.09142	0.09032	0.20276	-0.04723	-0.00443	-0.08183
CL7	0.09494	0.07643	0.05183	-0.02373	-0.00227	-0.01491
CL8	0.11661	0.30948	0.16436	-0.09663	0.02716	-0.09157
C105	0.15213	0.06261	0.04315	-0.04721	-0.01611	-0.00283
C106	0.07498	0.07795	0.04127	-0.02658	-0.00499	-0.01474
O17	0.09205	0.04329	0.03806	-0.03147	-0.01101	-0.01062
C107	0.05966	0.03423	0.08627	-0.01573	-0.01608	-0.00715
C108	0.08879	0.04867	0.07348	-0.0288	-0.01343	-0.01944
O18	0.06569	0.03285	0.06375	-0.01398	-0.02216	-0.00239
C109	0.04776	0.04611	0.06943	-0.00108	-0.01328	-0.03067
C110	0.04422	0.04782	0.07251	-0.00679	-0.01459	-0.0137
O19	0.07263	0.05056	0.03963	-0.0114	0.01102	-0.01745
C111	0.1288	0.05755	0.07216	-0.0316	-0.03072	-0.00979
C112	0.1227	0.10418	0.07657	-0.04108	-0.00875	-0.00006
O20	0.06599	0.05988	0.04841	-0.0274	-0.01676	-0.0152
C113	0.10742	0.04564	0.06066	-0.01331	-0.02357	0.0022
C114	0.0805	0.07713	0.04022	-0.00295	-0.01392	-0.00555
O21	0.06876	0.03578	0.04295	-0.01529	-0.00574	-0.01192
C115	0.15406	0.05133	0.08841	-0.05742	-0.02393	-0.00429
C116	0.12239	0.05931	0.07344	-0.02435	-0.01622	-0.02197
O22	0.08882	0.03667	0.05453	-0.0271	0.01434	-0.00696

O23	0.03672	0.04695	0.03614	-0.01392	-0.00474	-0.01247
-----	---------	---------	---------	----------	----------	----------

9 Literatur

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116.
- [2] a) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 945-959.
b) <http://www.chemie.unibas.ch/Department/department2/index.html>
- [3] A. Orita, L. Jiang, T. Nakano, N. Ma, J. Otera, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 1362-1363.
- [4] Wirtschaftswoche vom 25.11.**2002**, *51*, 98-99.
- [5] a) Handelsblatt vom 25.11.**2002**.
b) Wirtschaftswoche vom 28.11.**2002**, *49*, 100-102.
- [6] Handelsblatt vom 18.07.**2002**.
- [7] R. Ludwig, "Chemische Analytik mit Calixarenen", 3. Caltrex-Tag, Berlin 21.2.**2002**.
- [8] a) P. Timmermann, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2663-2704.
b) V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785-818.
- [9] B. Kneafsey, J. Rooney, S. J. Harris, *U. K. Patent Appl.* GB 2185261A 1, 15. Juli **1987**.
- [10] a) T. Rojsajakul, S. Veravong, G. Tumcharern, R. Seangprasertkij-Magee, T. Tuntulani, *Tetrahedron* **1997**, 4669-4680.
b) P. D. Beer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 689-696.
c) P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Heseck, M. Shade, F. Szemes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2161-2162.
d) P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Heseck, K. C. Nam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 107-108.
- [11] Eine kleine Auswahl der zahllosen Publikationen:
a) S. Airey, A. Drljaka, M. J. Hardie, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1137-1138.
b) A. Drljaka, M. J. Hardie, C. L. Raston, L. Spiccia, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2295-2299.
c) A. F. Danil de Namor, R. G. Hutcherson, F. J. Sueros Velarde, M. L. Zapata-Ormachea, L. E. Pulcha Salazar, I. Al Jammaz, N. Al Rawi, *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, 769-778.
d) U. Radius, J. Attner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 299-303.
e) L. Dasaradhi, P. C. Stark, V. J. Huber, P. H. Smith, G. D. Jarvinen, A. S. Gopalan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1187-1192.

- [12] S. J. Harris, M. A. McKerverey, D. Melody, J. Woods, J. Rooney, Eur. Patent Appl. EP 151527 A1, 14. Aug. **1985**.
- [13] L. P. J. Burton, U. S. Patent 4,474,917, 2. Oct. **1984**.
- [14] R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1406-1409.
- [15] M. A. Markowitz, R. Bielski, S. L. Regen, *Langmuir* **1988**, 4, 276-278.
- [16] a) T. Jin, M. Kinjo, M. Koyama, Y. Kobayashi, H. Hirata, *Langmuir* **1996**, 12, 2684-2689.
b) L. A. Christoffels, W. Struijk, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1996**, 1617-1622.
c) N. Kimizuka, T. Wakiyama, A. Yanagi, S. Shinkai, T. Kunitake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 3681-3684.
- [17] S. J. Harris, J. G. Woods, J. M. Rooney, U.S. Patent 4,642,362 10. Feb. **1987**.
- [18] a) J. W. Cornforth, P. D'Arcy Hart, G. A. Nicholls, R. J. W. Rees, J. A. Stock, *Br. J. Pharmacol.* **1955**, 10, 73.
b) J. W. Cornforth, E. D. Morgan, K. T. Potts, R. J. W. Rees, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1659-1667.
- [19] R. M. Izatt, J. J. Christensen, R. T. Hawkins, US Patent 4,477,377, 16. Okt. **1984**.
- [20] a) F. Arnaud-Neu, J. K. Browne, D. Byrne, D. J. Marrs, M. A. McKerverey, P. O'Hagan, M. J. Schwing-Weill, A. Walker, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 175-182.
b) J. F. Malone, D. J. Marrs, M. A. McKerverey, Paul O'Hagan, N. Thompson, A. Walker, F. Arnaud-Neu, O. Maurivez, M.-J. Schwing-Weill, J.-F. Dozol, H. Rouquette N. Simon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2151-2153.
- [21] a) D. Diamond, G. Svehla, E. M. Seward, M. A. McKerverey, *Anal. Chim. Acta* **1988**, 204, 223-231.
b) K. Kimura, M. Matsuo, T. Shono, *Chem. Lett.* **1988**, 615-616.
c) R. B. Chaabane, M. Gamoudi, G. Guillaud, C. Jouve, R. Lamartine, A. Bouazizi, H. Maaref, *Sensors and Actuators B* **1996**, 31, 41-44.
- [22] a) A. M. Cadogan, D. Diamond, M. R. Smyth, M. Deasy, M. A. McKerverey, S. J. Harris, *Analyst* **1989**, 114, 1551-1554.
b) J. A. Brunink, R. Haak, J. G. Bomer, D. N. Reinhoudt, M. A. McKerverey, S. J. Harris, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 254, 75.
c) R. J. W. Lugtenberg, Z. Brzozka, A. Casnati, R. Ungaro, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta* **1995**, 310, 263-267.
d) P. L. H. M. Cobben, R. J. M. Egbering, J. G. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10573-10582.

- e) R. J. W. Lugtenberg, M. M. G. Antonisse, R. J. M. Egbering, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1937-1941.
- [23] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 25-26.
- [24] a) A. Michael, *Am. Chem. J.* **1883**, 5, 338.
b) A. Michael, J. P. Ryder, *Chem. Ber.* **1886**, 19, 1388-1390.
- [25] L. Liebermann, S. Lindenbaum, *Chem. Ber.* **1904**, 37, 1171-1180.
- [26] J. B. Niederl, H. J. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 2512-2514.
- [27] H. Erdtman, S. Högberg, S. Abrahamsson, B. Nielsson, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1679-1682.
- [28] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1990**, 68, 234-237.
- [29] C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *Org. Synth.* **1990**, 68, 238-242.
- [30] J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.* **1990**, 68, 243-246.
- [31] V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 785-818.
- [32] a) D. Stewart, C. D. Gutsche, *Org. Prep. Proc. Int.* **1993**, 25, 137-139.
b) K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 1499-1502.
- [33] a) A. Ninagawa, H. Matsuda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 65-67.
b) Y. Nakamoto, S. Ishida, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1982**, 3, 705-707.
- [34] Y. Nakamoto, S. Ishida, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1982**, 3, 705-707.
- [35] T. Gerkensmeier, C. Näther, J. Mattay, *Chem. Eur. J.* **2001**, 465-474.
- [36] B. König, M. H. Fonseca, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2303-2310.
- [37] H. Akdas, W. Jaunky, E. Graf, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3601-3606.
- [38] J. L. Sessler, P. A. Gale, J. W. Genge, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1095-1099.
- [39] a) R. M. Musau, A. Whiting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1029-1031.
b) R. M. Musau, A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1994**, 2881-2888.
- [40] a) E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1683-1687.
b) M. Ahmed, O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc.* **1971**, 2104-2111.
- [41] C. S. D. Black, M. C. Bowyer, N. Kumar, P. S. R. Mitchell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 819-821.
- [42] a) E. Weber, J. Trepte, K. Gloe, M. Piel, M. Czugler, V. C. Kravtsov, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, E. V. Ganin, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1996**, 2359-2366.
b) J. Trepte, M. Czugler, K. Gloe, E. Weber, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1461-1462.

- [43] D. S. C. Black, D. C. Craig, N. Kumar, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8075-8078.
- [44] J. L. Sessler, D. An, W.-S. Cho, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13646-13647.
- [45] a) L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1305-1312.
b) E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3597-3598.
- [46] F. Weinelt, H.-J. Schneider, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5527-5535.
- [47] *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 9-10.
- [48] a) H. Konishi, K. Ohata, O. Morikawa, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 309-310.
b) H. Konishi, T. Nakamura, K. Ohata, K. Kobayashi, O. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7383-7386.
- [49] a) O. I. Pieroni, N. M. Rodriguez, B. M. Vuano, M. C. Cabaleiro, *J. Chem. Research (S)* **1994**, 188-189.
b) W. Iwanek, *Tetrahedron* **1998**, 54, 14089-14094.
- [50] B. Botta, P. Iacomacci, C. Di Giovanni, G. D. Monache, E. Gacs-Baitz, M. Botta, A. Tafi, F. Corelli, D. Misiti, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3259-3261.
- [51] A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, J. P. Henschke, E. R. Walker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 873-878.
- [52] K. E. Peterson, R. C. Smith, R. S. Mohan, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7723-7725.
- [53] O. M. Falana, E. Al-Farhan, P. M. Keehn, R. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 65-68.
- [54] B. A. Roberts, G. W. V. Cave, C. L. Raston, J. L. Scott, *Green Chem.* **2001**, 3, 280-284.
- [55] P. Timmermann, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, 52, 2663-2704.
- [56] a) A. G. S. Högberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6046-6050.
b) L. Abis, E. Dacanale, A. Du Vosel, S. Spera, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5475-5479.
- [57] L. Abis, E. Dacanale, A. Du Vosel, S. Spera, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 2075-2080.
- [58] a) A. Shivanyuk, E. F. Paulus, V. Böhmer, W. Vogt, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6448-6449.
b) O. Lukin, A. Shivanyuk, V. V. Pirozhenko, I. F. Tsymbal, V. I. Kalchenko, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9510-9516.

- [59] 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.
- [60] a) J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826-5828.
b) D. J. Cram, *Science* **1983**, *219*, 1117-1183.
c) J. R. Moran, J. L. Ericson, E. Dalcanale, J. A. Bryant, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5707-5714.
- [61] 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.
- [62] D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, G. W. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2575-2576.
- [63] H.-J. Choi, D. Bühring, M. L. C. Quan, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1733-1735.
- [64] a) J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826-5828.
b) 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.
- [65] O. Manabe, K. Asakura, T. Nishi, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1990**, 1219-1222.
- [66] a) Y. Matsushita, T. Matsui, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7433-7436.
b) D. A. Leigh, P. Lannane, R. G. Pritchard, G. Jackson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 389-390.
c) U. Schneider, H.-J. Schneider, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2455-2469.
- [67] H. Konishi, H. Ymaguchi, M. Miyashiro, K. Kobayashi, O. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8547-8548.
- [68] a) W. Iwanek, J. Mattay, *Liebigs Ann.* **1995**, 1463-1466.
b) C. Schmidt, K. Ariola, V. Böhmer, W. Vogt, K. Rissanen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 17691-17698.
- [69] E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Synthesis* **1995**, 989-997.
- [70] H. Adams, F. Davis, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2527-2529.
- [71] a) M. Schiendorfer, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2000**.
b) A. D. M. Curtis, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4295-4296.
c) C. Agena, Diplomarbeit, Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **1997**.
- [72] H. Konishi, T. Tamura, H. Ohkubo, K. Kobayashi, O. Morikawa, *Chem. Lett.* **1996**, 685-686.

- [73] D. J. Cram, L. M. Tunstad, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 528-535.
- [74] R. Arnecke, V. Böhmer, S. Friebe, S. Gebauer, G. J. Krauss, I. Thondorf, W. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6221-6224.
- [75] W. Iwanek, J. Mattay, *Liebigs Ann.* **1995**, 1463-1466.
- [76] V. Böhmer, C. Caccamese, G. Principato, C. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5927-5930.
- [77] Y. Kubo, S. Maeda, S. Tokita, M. Kubo, *Nature* **1996**, *382*, 522-524.
- [78] T. Wink, S. J. van Zuilen, A. Bult, W. P. van Bennekom, *Analyst* **1997**, *122*, 43R-50R.
- [79] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, **1991**.
- [80] F. Davis, P. Neogi, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1199-1200.
- [81] a) M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559-3568.
b) C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, *Langmuir* **1990**, *6*, 682-691.
c) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437-463.
d) C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1989**, *1*, 506-512.
e) T. R. Lee, P. E. Laibinis, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 821-828.
f) P. Neogi, S. Neogi, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1134-1136.
- [82] a) R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483.
b) R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2358-2368.
- [83] E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir* **1988**, *4*, 365-385.
- [84] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-325.
- [85] E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, P. J. de Lange, J. W. G. Mahy, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6853-6862.
- [86] H. Adams, F. Davis, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2527-2529.
- [87] J. C. Love, D. B. Wolfe, R. Haasch, M. L. Chabinyc, K. E. Paul, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2597-2609.
- [88] H. Ron, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13444-13452.

- [89] M. Schiendorfer, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2000**.
- [90] a) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277-7287.
b) R. E. Ireland, L. Liu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2899.
c) S. D. Meyer, S. L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7549-7552.
d) S. De Munari, M. Frigerio, M. Santagostino, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9272-9279.
- [91] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155-4156.
- [92] a) A. Speicher, V. Bomm, T. Eicher, *J. prakt. Chem.* **1996**, *338*, 588-590.
b) J. Roels, P. Metz, *Synlett* **2001**, *6*, 789-790.
- [93] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, G. Palmisano, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7272-7276.
- [94] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4537-4538.
- [95] a) H. E. Zimmermann, W. D. Ramsden, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2592-2611.
b) W. R. Roth, V. Staemmler, M. Neumann, C. Schmuck, *Liebigs Ann.* **1995**, 1061-1118.
- [96] a) G. Büchi, P.-S. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2718-2721.
b) T. Tsuru, S. Kamata, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5195-5198.
c) S. R. Angle, K. D. Turnbull, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5360-5369.
- [97] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley-Interscience New York, 3rd edition, **1999**.
- [98] H. Goto, H. Q. Zhang, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2516-2523.
- [99] M. Aoki, K. Nakashima, H. Kawabata, S. Tsutsui, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 347-354.
- [100] T. Gerkenmeier, Dissertation, Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts Universität zu Kiel, **2000**.
- [101] P. Timmermann, J.-L. Weidmann, K. A. Jolliffe, L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, S. Shinkai, L. Frish, Y. Cohen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **2000**, 2077-2089.
- [102] a) S. Bonsignore, G. Cometti, E. Dalcanale, A. Du Vosel, *Liquid Crystals* **1990**, *8*, 639-649.
b) E. Dalcanale, A. Du Vosel, A. M. Levelut, J. Malthête, *Liquid Crystals* **1991**, *10*, 185-198.
c) L. Abis, V. Arrighi, G. Cometti, E. Dalcanale, A. Du Vosel, *Liquid Crystals* **1991**, *9*, 277-284.
d) K. Yonetake, T. Nakayama, M. Ueda, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 761.
- [103] http://www.mdv.ch/dvd_eigenschaft.htm.
- [104] S. Kado, K. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4560-4564.

-
- [105] S. Krishnamurthy, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 171-181.
- [106] P. Kocovský, V. Cerný, *Collect. Czech., Chem. Commun* **1979**, *44*, 246-250.
- [107] G. Radivoy, F. Alonso, M. Yus, *Tetrahedron* **1999**, 14479-14490.
- [108] E. C. Ashby, J. J. Lin, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1263-1265.
- [109] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693-2698.
- [110] A. Ogawa, Y. Sumino, T. Nanke, S. Ohya, N. Sonoda, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2745-2746.
- [111] S. Krishnamurthy, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 276-280.