

Photoschaltbare molekulare Kapseln

Dissertation

Zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der Fakultät für Chemie

der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Sebastian Bringmann

Bielefeld 2011

Die ganze Vielfalt, der ganze Reiz, die ganze Schönheit des Lebens besteht aus Schatten und
Licht.

(Leo N. Tolstoi)

1. Gutachter: Prof. Dr. Jochen Mattay
2. Gutachter: PD Dr. Norbert Schaschke
Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2011

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2007 bis Juni 2011 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay, in der Arbeitsgruppe Organische Chemie, I an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay für das interessante Thema, für die Möglichkeit eigene Wege zu gehen und dafür im Notfall als Wegweiser zu fungieren.

Herrn PD Dr. Norbert Schaschke danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Harald Gröger danke ich für seine freundliche Art und für den unkomplizierten Wechsel in der Leitung der OCI.

Die Arbeit in der OCI war immer durch eine hervorragende Arbeitsatmosphäre geprägt. Ich kann mich im Nachhinein an keinen Tag erinnern, an dem ich nicht gerne zur Uni gekommen bin. Dafür danke ich allen (Ex-)Kollegen im Allgemeinen und einigen im Folgenden speziell.

Meine Zeit in dieser Arbeitsgruppe begann im Rahmen eines Blockpraktikums bei Herrn Dr. Christian Schäfer. Er hat mich in meiner Diplomarbeit in die Anthracen-Thematik eingeführt und stand mir in den Folgejahren, auch nach seinem Ausscheiden aus dem AK, immer hilfreich zur Seite. Ich kenne niemanden der schneller auf E-Mails antwortet.

Herrn Dr. Oliver Tasic danke ich für den gemeinsamen Weg von der Grundschule über das Gymnasium, zur Uni bis hin zum gemeinsamen Labor in der Promotion. Bei Problemen aller Art war und bleibt er immer einer der ersten Ansprechpartner. Ihm und Frau Dipl. Biochem. Janina Lenger danke ich für die unglaubliche Gastfreundschaft bei zahlreichen Geburtstagen, Feuerzangenbowlen, oder vielen Treffen ohne irgendeinen Grund. Das wird mir fehlen!

Herrn Dipl. Chem. Michael Peter danke ich für die Einsicht, dass es irgendwie immer weiter geht. Trotz zahlreicher Tiefschläge hat „Pädda“ nie seine gute Laune verloren. Da kann man sich wirklich eine Scheibe von abschneiden. Es gibt wenige Menschen wie ihn, der nie zögert einem Freund zu helfen.

Frau Dr. Marlene Paletta war lange Zeit die einzige Frau in der Arbeitsgruppe und hat, nicht nur deswegen, die Gespräche im Kaffeeraum und im Laboralltag bereichert. Vielen Dank für eine harmonische Labor-Ehe.

Ihre Nachfolge in „unserem Labor“ hat im letzten Jahr Herr Dipl. Chem. Jens Eberhard übernommen. Jens habe ich als unheimlich engagierten Kollegen kennengelernt, der sich die Nächte um die Ohren schlägt, um das nächste Fotobuch oder andere Auftragsarbeiten fertigzustellen. Des Weiteren war Jens immer ein kompetenter Ansprech- und Diskussionspartner für sehr viele chemische Fragen.

Herrn Dipl. Chem. Florian May danke ich dafür, dass er „Descent“ bei uns etabliert hat und mich in den ersten Runden gelehrt hat, dass eine offensive Spielweise in der vordersten Reihe nicht immer die erfolgversprechendste sein muss. Darüber hinaus fängt niemand Boßel-Kugeln besser ab als er.

Herrn MSc. Sebastian Wiegmann danke ich für seine unglaublich guten und kreativen Einfälle jeglicher Art und dafür, dass er seit (gefühlte) ewigen Zeiten anstandslos ohne ein Wort der Beschwerde die Getränkevorräte erneuert.

Herrn Dr. Kai Altenhöner danke ich für die zahlreichen lustigen Scherze und Aktionen im Kaffeeraum. Die entstandene humoristische Lücke seitdem er den AK verlassen hat ließ sich nie wirklich schließen. Darüber hinaus hat es immer Spaß gemacht sich in den regelmäßig stattfindenden Mario-Kart-Duellen zu messen.

Herrn Dr. Frank Strübe danke ich für die Erkenntnis, dass man auf einem Bein nicht stehen kann.

Herrn Dr. Tobias Schröder danke ich dafür, dass er in unserer gemeinsamen Zeit immer offen für chemische Fragen war. Durch seine Art hat er viele Kaffeepausen und Seminare bereichert.

Herrn Dr. Björn Schnatwinkel danke ich für den Einstieg in das Thema der zweifach-funktionalisierten Resorcarene. Darüber hinaus hat „Schnat“ einfach eine Art an sich, die man mögen muss.

Herrn Dr. Ion Stoll danke ich für seine äußerst hilfreiche Art, wenn es um chemische Fragestellungen ging.

Mein Dank gilt auch den neuesten Mitgliedern in diesem Arbeitskreis Herrn Dipl. Chem. Marcel Heidlindemann (Bleib bei den Hamstern am Ball, das wird was!), Frau Dipl. Chem. Anna Reimer, Herrn Dipl. Chem. Philipp Böhm, Herrn Dipl. Chem. Richard Metzner und Frau Dipl. Chem. Katharina Tenbrink. Ihr habt Euch in der kurzen Zeit extrem gut in die Arbeitsgruppe eingefügt und diese um viele Aspekte bereichert.

Herrn Prof. Dr. Ahmed Saleh gilt mein Dank für die in einem Forschungsaufenthalt in Bielefeld geleisteten Synthesen und für seine besonders freundliche Art.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Thomas Geisler, der guten Seele der OCI. Er hat mich während der Promotion in vielen Projekten synthetisch unterstützt und auch bei Misserfolgen nie die gute Laune verloren. Er war darüber hinaus Ansprechpartner für Probleme aller Art und erleichterte somit den Arbeitsalltag enorm.

Herrn Dieter Barth gilt mein Dank für zahlreiche Hilfen in Sachen Sicherheit oder technischer Geräte. Von seiner jahrzehntelangen Erfahrung konnte ich oft profitieren.

Frau Arja Gaestel möchte ich dafür danken, dass sie mich beim Bewältigen vieler bürokratischer Belange unterstützt hat.

Frau Anika Posdziech und Frau Olga Fuchs danke ich für die vielen geleisteten Synthesen und die vielen gegossenen Säulen im Rahmen ihrer Ausbildung.

Frau Dipl. Chem. Anna Reimer, Frau Nina Brinkmann, Frau Dipl. Chem. Ramona Hartmann und Herrn MSc. Ingo Hesemann danke ich für die synthetischen Arbeiten, die im Rahmen von Blockpraktika geleistet wurden. Alle Ergebnisse, auch wenn sie auf den ersten Blick nicht erfolgreich waren, haben letzten Endes zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dipl. Ing. Peter Mester danke ich für etwa 500 gemessene NMR-Proben. Herr Gerd Lipinski hat sich in letzter Zeit vor allem dadurch ausgezeichnet, dass er ohne Murren auch aus den dünnsten Proben noch ein akzeptables ^{13}C -NMR-Spektrum gezaubert hat.

Der Massenabteilung um Herrn Dr. Matthias Letzel gilt mein Dank für zahlreiche gemessene Proben. Vor allem Herr Dipl. Ing. Oliver Kollas und Frau Sandra Heitkamp haben sich dadurch ausgezeichnet, dass sie meine Proben in Notfällen vorgezogen und sehr schnell bearbeitet haben.

Zuletzt gilt mein ganz spezieller Dank den wichtigsten Menschen in meinen Leben.

Meiner „kleinen“ Schwester Frau Katharina Bringmann danke ich für ihre fröhliche und organisierte Art mit der sie alle Probleme meistert. Da kann ich noch einiges von lernen.

Meinen Eltern Frau Marita Bringmann und Herrn Ernst-Rainer Bringmann danke ich für die immerwährende Unterstützung nicht nur während des Studiums. Nach Gütersloh zu kommen, heißt für mich immer nach Hause zu kommen. In vielen Belangen seid ihr Vorbilder für mich.

Frau Dipl. Chem. Ramona Hartmann gilt mein Dank für ihre Liebe und ihre unendliche Geduld. Bei Problemen jeglicher Art hast Du immer selbstlos Deine eigenen Belange hinten angestellt. Ohne Dich wäre diese Arbeit niemals möglich gewesen. Danke!

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
Äq.	Äquivalent(e)
Ar	Aromat
δ	chemische Verschiebung (NMR)
Δ	Wärme
DC	Dünnschichtchromatographie
2,5-DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
DMF	Dimethylformamid
DNA	<i>desoxyribonucleic acid</i>
d	Dublett (NMR)
EI	<i>electronic ionisation</i>
ESI	<i>electrospray ionization</i>
ges.	gesättigt
griech.	griechisch
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
h	Plancksches Wirkungsquantum
HPLC	<i>high pressure liquid chromatography</i>
i. Vak.	im Vakuum
J	skalare Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
λ	Wellenlänge
lat.	lateinisch
Lit.	Literatur
m	Multipllett (NMR)

MALDI-ToF	<i>matrix assisted laser desorption ionization - time of flight</i>
MeOH	Methanol
MOM	Methoxymethyl
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
v	Frequenz
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	nuclear magnetic resonance
org.	organisch
p	para
ppm	<i>parts per million</i>
RP	Rohprodukt
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
t	Triplett (NMR)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
verd.	verdünnt
wässr.	wässrig
w/v	<i>weight/volume</i>
wt %	<i>weight %</i>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund.....	2
2.1	Resorcarene	2
2.2	Photochromie	13
2.3	Anthracen	15
2.4	Kombination von Resorcarenen mit Anthracen	20
3	Aufgabenstellung und Motivation	22
4	Ergebnisse und Diskussion	24
4.1	Zweifach-Funktionalisierung von Resorcarenen	24
4.2	Anthracen-Funktionalisierung	35
4.3	Synthese molekularer Kapseln.....	50
4.4	Photochemische Untersuchungen.....	62
4.5	Exkurs: Berechnete Strukturen von Dimer 40	89
5	Zusammenfassung und Ausblick	91
6	Experimenteller Teil	97
6.1	Allgemeines.....	97
6.2	Synthese der Resorcarene nach Methode A	102
6.3	Synthese der Resorcarene nach Methode B	113
6.4	Anthracen-Bausteine und Vorstufen	124
6.5	Synthese molekularer Kapseln.....	152
6.6	Bestrahlungen.....	160
7	Literatur	165

1 Einleitung

LEHN definierte die supramolekulare Chemie als Chemie der intermolekularen Bindung.^[1] Elementare Begriffe dieses Gebietes wie Selbstorganisation, molekulare Erkennung oder Wirt-Gast-Systeme beschreiben Phänomene, ohne die das Leben in der derzeitigen Form nicht möglich wäre. So wird die DNA nicht etwa durch starke kovalente Bindungen sondern durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, die als einzelne noch schwach sein mögen, im Kollektiv allerdings dazu befähigt sind, derart komplexe Systeme zu stabilisieren. Enzyme arbeiten mit bemerkenswerter Effizienz und Selektivität, weil sie bestimmte Substrate erkennen und gezielt umsetzen. Valinomycin ist ein Antibiotikum, welches Kalium-Kationen selektiv gegenüber Natrium-Kationen komplexiert und aus der Zelle transportiert, wodurch die Bakterien-Zelle abstirbt.^[2]

Nicht erst seit der Vergabe des Nobelpreises für das Gebiet der supramolekularen Chemie im Jahr 1988 versuchen Wissenschaftler die Vorgänge in der Natur zu verstehen und auf artifizielle System zu übertragen.^[1,3,4] Die organische Chemie bietet dabei mit ihrer Fülle an Reaktionen ein wichtiges Werkzeug zum Aufbau komplexer Systeme.

Ziel dieser Arbeit ist es, supramolekulare Wirtssysteme aufzubauen, die durch Bestrahlung mit Licht eine Änderung der Struktur erfahren. Dabei steht die Reversibilität dieses Vorgangs im Vordergrund. Die Komplexierungseigenschaften dieser Systeme könnten durch ein äußeres Signal entscheidend verändert werden und somit zur Freisetzung eines Gastes an einem bestimmten Ort führen. Der Grundgedanke, die Energie von Licht, einer immerhin nahezu unbegrenzten Energiequelle, auf molekularer Ebene auszunutzen, trifft damit den Kern der aktuell geführten Debatte über die Nutzung regenerativer Energien.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Resorcarene

2.1.1 Allgemeine Einführung

Resorcarene lassen sich in die Klasse der Calixarene einordnen, eine Molekülgruppe die durch Kondensation von *para*-funktionalisierten Phenolen mit Formaldehyd gebildet wird.^[5] Unter bestimmten Reaktionsbedingungen wird im Wesentlichen das Tetramer gebildet. Der Name „Calixaren“ leitet sich von dem lateinischen Begriff *calix* für Kelch, Schale ab. Diese Bezeichnung geht auf die in Abbildung 2.1 dargestellte räumliche Struktur der Calixarene zurück. Darüber hinaus zeigt Abbildung 2.1 die strukturelle Verwandtschaft zwischen Calixarenen und Resorcarenen. Es wird deutlich, dass Resorcarene ebenfalls eine schalenförmige Struktur besitzen können.

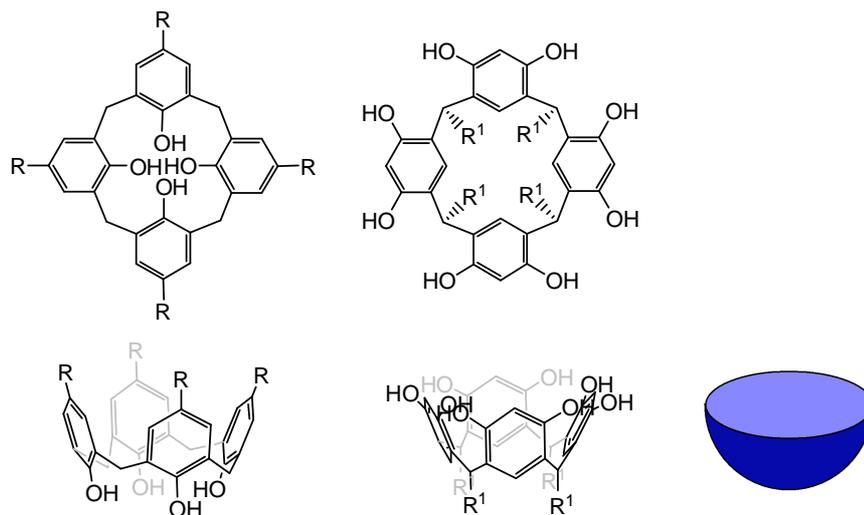


Abbildung 2.1: Vergleich eines Calixarens (links) mit einem Resorcaren (mitte). Unten ist die räumliche Darstellung der beiden Moleküle gezeigt, die mit einer Schale (blau) vergleichbar ist.

Die historische Entwicklung der Resorcarene geht auf das Jahr 1872 zurück als BAEYER davon berichtete, dass Benzaldehyd mit Resorcin unter sauren Bedingungen und nach Erhitzen eine kristalline Substanz bildete.^[6] Etwa 70 Jahre später untersuchten NIEDERL und VOGEL die Kondensationsprodukte der Umsetzungen verschiedener Aldehyde mit Resorcin und schlossen durch Bestimmung des Molekulargewichtes auf ein vier zu vier Verhältnis zwischen Aldehyd und Resorcin.^[7] 1968 wurde schließlich die vorher schon vermutete cyclische Struktur der Produkte, durch ERDTMAN *et al.* mit Hilfe von Röntgenbeugung an Kristallen bestätigt.^[8]

Für die erhaltenen Moleküle hat sich im Laufe der Zeit die Bezeichnung Resorcin[4]arene oder kürzer Resorcarene durchgesetzt (der Terminus Resorcaren wird in dieser Arbeit synonym für ein Resorcin[4]aren verwendet).^[5] Dabei leitet sich der Name von dem elementaren Bestandteil Resorcin ab. Die Zahl in eckigen Klammern symbolisiert die Anzahl der Resorcin-Einheiten in einem Makrozyklus. Das Tetramer ist das thermodynamisch stabilste Produkt und die mit Abstand am meisten beschriebene Spezies.^[9]

Die kelchartige Struktur ergibt sich im Mittel aus zwei häufig vorkommenden Konformationen, der Kronen-Form und der Boot-Form, die in Lösung im Gleichgewicht miteinander vorliegen (Abbildung 2.2).^[9] Drei weitere mögliche Konformationen, die Sattel-, Sessel- und Diamant-Form sind eher seltener.

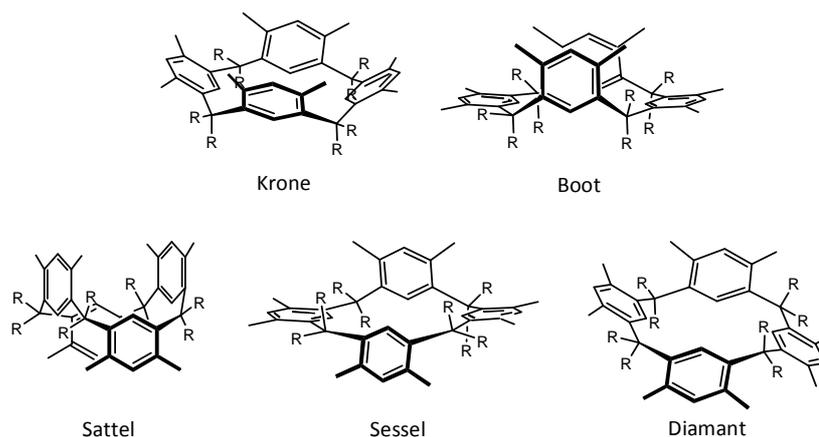


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der möglichen Konformationen der Resorcarene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Hydroxygruppen weggelassen.

Die Reste der verbrückenden Kohlenstoff-Einheiten können, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, entweder axial oder äquatorial ausgerichtet sein. Darüber hinaus können die

Reste in ihrer relativen Konfiguration zueinander ein drittes stereochemisches Element bilden.^[9] Die unterschiedlichen Möglichkeiten sind in Abbildung 2.3 aufgeführt. Zur Unterscheidung der verschiedenen Formen wird ein Rest als Referenz (*r*) angegeben und die anderen Reste entsprechend ihrer Lage bezüglich der Referenz benannt. *Cis*-ständige Reste werden mit *c*, *trans*-ständige Reste mit *t* bezeichnet. Um die Eindeutigkeit der Nomenklatur zu gewährleisten, wird die Referenz so gewählt, dass möglichst viele Reste *cis*-ständig sind.

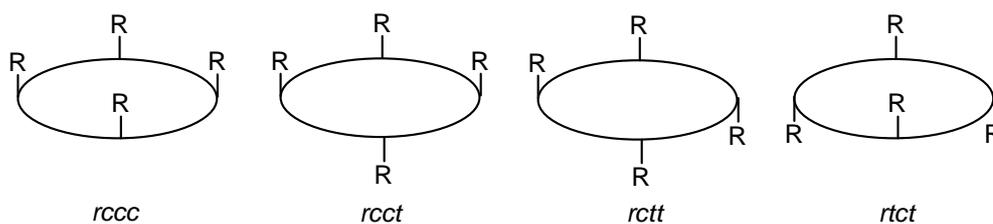


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der vier Möglichkeiten zur Anordnung der Reste am Resorcaren.

Durch die Kombination der geschilderten stereochemisch relevanten Möglichkeiten ist theoretisch eine Vielzahl an Stereoisomeren zu erwarten. Tatsächlich wird überwiegend eine Anordnung der Reste in axialer Position, die relativ zueinander *rccc* angeordnet sind, festgestellt. Gründe hierfür sind oftmals sterischer Natur (axiale Substituenten stoßen sich weniger mit den Hydroxygruppen ab). Darüber hinaus tendiert das System dazu, eine Konformation mit möglichst vielen Wasserstoffbrückenbindungen einzunehmen, wodurch die Kronen- und die Boot-Form bevorzugt sind. Wasserstoffbrückenbindungen sind auch dafür verantwortlich, dass mit beeindruckender Selektivität das cyclische Tetramer erhalten wird.

Der Reaktionsmechanismus der Resorcaren-Synthese im Fall von Resorcin mit Acetaldehyd in Methanol unter sauren Bedingungen wurde von WEINELT und SCHNEIDER 1991 durch NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 2.4).^[10] Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktion des gebildeten Dimethylacetals mit Resorcin zunächst zu einer breiten Palette an Produkten führte. Neben dem Dimer und dem Trimer konnten auch höhere lineare Polymere detektiert werden. Die unter kinetischer Kontrolle gebildeten cyclischen Pentamere und Hexamere wurden in anderen Reaktionen ebenfalls beobachtet.^[11,12] Unter den vorliegenden Gleichgewichtsbedingungen wird das Gleichgewicht deutlich zu dem cyclischen Tetramer verschoben, da in diesem die

Wechselwirkung der Wasserstoffbrücken maximal ausfallen. Die konkurrierenden cyclischen Formen, das Pentamer und das Hexamer, werden unter Isomerisierung in das thermodynamisch stabilere Tetramer umgewandelt.^[11]

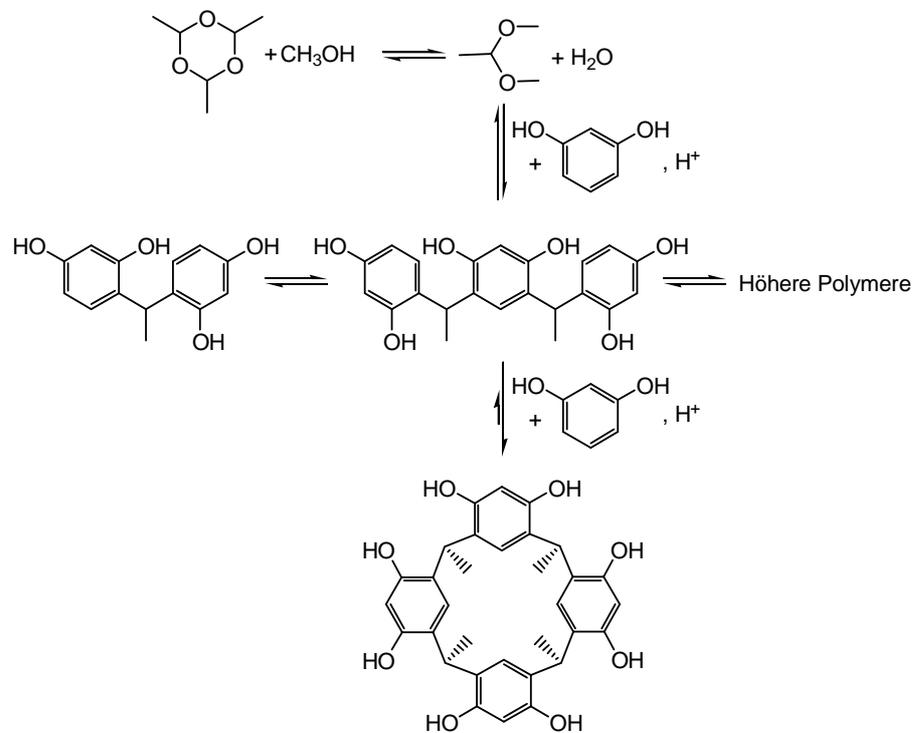


Abbildung 2.4: Säurekatalysierte Cyclisierung von Acetaldehyd (liegt unter den Bedingungen als Trimer vor) mit Resorcin in Methanol.^[10]

Ein wesentlicher Vorteil, der sich aus der Reversibilität dieses Mechanismus ergibt, ist, dass zur Synthese von Resorcarenen nicht unter verdünnten Bedingungen gearbeitet werden muss. Eine Aufreinigung der erhaltenen Makrozyklen erfolgt in vielen Fällen durch einfache Umkristallisation wodurch Nebenprodukte effektiv abgetrennt werden können. Dadurch ist es möglich, die Verbindungen in einem Schritt im Multigramm-Maßstab zu synthetisieren.^[5]

Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch die Möglichkeit der leichten Funktionalisierung der Resorcarene. Die doppelte *ortho*-Positionen zwischen den Hydroxyeinheiten kann besonders effektiv von Elektrophilen, beispielsweise durch Bromierung^[13] oder Aminomethylierung,^[14,15] angegriffen werden. Durch Abwandlung dieser Reaktion konnte auch eine Alkoxy-methylierung beobachtet werden.^[16,17,18]

Auch die Reste R können in einigen Fällen derivatisiert werden, um beispielsweise eine Anbringung der Resorcarene auf Gold-Oberflächen oder an AFM-Spitzen zu ermöglichen.^[19,20]

Eine dritte, wichtige Funktionalisierungsmöglichkeit ergibt sich durch Reaktion der freien Hydroxyfunktionen. Durch intramolekulare Verknüpfung der Alkohole wird dabei die Flexibilität des Resorcarens deutlich eingeschränkt und die Kronenform forciert. Cram prägte für diese Art der Moleküle, mit einem fixierten Hohlraum, den Begriff Cavitanden.^[21] Zwei Beispiele sind in Abbildung 2.5 gezeigt.

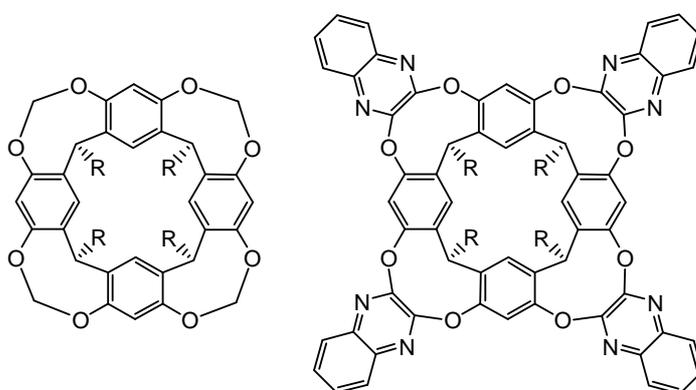


Abbildung 2.5: Cavitanden nach Cram.^[21]

Bei der links gezeigten Verbindung sind die Hydroxy-Gruppen durch Methyleneinheiten verbunden. Auch andere Linker wie Ethylen und Propylen wurden schon erfolgreich eingeführt.^[13] Der rechte Teil der Abbildung zeigt die Überbrückung des Resorcarens durch aromatische Einheiten.^[22,23] Dadurch ergibt sich eine Molekülklasse mit einer deutlich erweiterten Kavität.

2.1.2 Komplexierungseigenschaften

Über die Komplexierungseigenschaften von Resorcarenen kann hier nur in Auszügen berichtet werden. Eine vollständige Darstellung übersteigt den Umfang dieser Arbeit. Dem interessierten Leser seien drei Übersichtsartikel nahe gelegt, die sich umfassend mit diesem Thema beschäftigen.^[5,9,24]

Die schalenartige Form der Strukturen in Abbildung 2.1 suggeriert bereits, dass Resorcarene in der Lage sein müssten kleinere Moleküle und Ionen zu komplexieren. Das unfunctionalisierte Resorcaren ist beispielsweise in der Lage, auf Grund der freien Hydroxygruppen polare Moleküle wie Diole,^[25] Dicarbonsäuren^[26] und auch Zucker^[27,28] zu komplexieren. Die Wechselwirkungen basieren dabei im Wesentlichen auf Wasserstoffbrückenbindungen, für Monoalkohole konnte aber auch eine Interaktion des aliphatischen Restes mit den elektronenreichen aromatischen Einheiten des Resorcarens festgestellt werden (CH- π -Wechselwirkung).^[29]

Im Jahr 2000 zeigten CHITRY *et al.*, dass Resorcarene Cäsium-Kationen in Lösung komplexieren.^[30] Zwei Jahre später wurde dieses Ergebnis durch die eigene Arbeitsgruppe massenspektrometrisch bestätigt.^[31] Aufbauend auf diesen Arbeiten untersuchte SCHNATWINKEL die Komplexierung von Ammonium-Kationen durch Resorcaren-Derivate und zeigte durch kalorimetrische Untersuchungen, dass zwei Pyrogallolarene (Resorcarene mit vier zusätzlichen Hydroxygruppen zwischen den phenolischen Alkoholen) beispielsweise ein Trimethylammonium-Kation derart komplexieren, dass ein Dimer bestehend aus zwei Pyrogallolaren-Einheiten gebildet wird.^[32] Dadurch wurden Ergebnisse von AHMAN *et al.* bestätigt die über entsprechende Kristallstrukturen berichteten.^[33]

Wie schon angedeutet kann die Komplexierung von Gästen verschiedener Art auch dazu führen, dass höhermolekulare Aggregate entstehen. REBEK brachte dabei die elementare Voraussetzung für eine Bildung dieser Moleküle, treffend durch den Satz „*It's all about filling the space*“ auf den Punkt.^[34] Dieser bedeutet, dass supramolekulare Aggregate nur dann in hohen Ausbeuten entstehen, wenn der Platz in der Kavität durch Gäste zu 55 % ausgefüllt ist.^[34]

Es gibt viele beeindruckende Beispiele für selbstorganisierte Aggregate basierend auf Resorcarenen, in ihrer verbrückten Form als Cavitanden oder als unfunktionalierte Spezies. Die prominentesten Vertreter werden durch Wasserstoffbrücken^[35,36] oder durch Metallkoordination^[36] gebildet, wodurch nicht nur Dimere sondern auch höhere Aggregate wie hexamere Strukturen entstehen können. Ein bemerkenswertes Beispiel ist in Abbildung 2.6 gezeigt und wurde durch SCHRÖDER in dieser Arbeitsgruppe realisiert.^[20,37] Dabei wurden sechs, mit Terpyridin-Einheiten funktionalisierte Cavitanden durch Zink-Kationen zu einem Hexamer angeordnet.

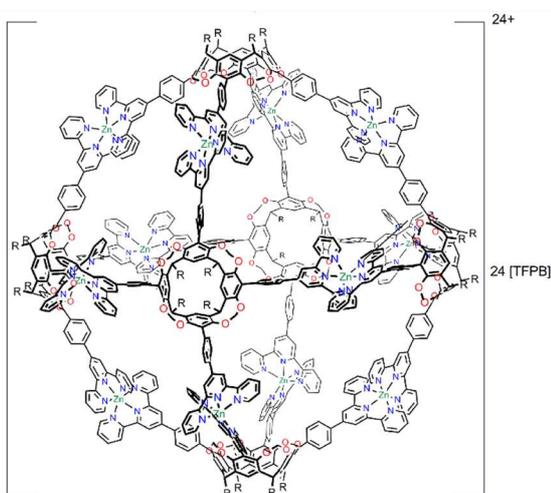


Abbildung 2.6: Hexamere Anordnung von Cavitanden durch Zink-Kationen.^[20,37]

Nicht kovalent gebundene Aggregate wie das in Abbildung 2.6 gezeigte Hexamer seien hier nur am Rande erwähnt. Stattdessen wird in dieser Arbeit der Fokus auf kovalent verbrückte Kapseln gelegt, die Gegenstand des nächsten Abschnitts sind.

2.1.3 Carceranden und Hemicarceranden

Die kovalente Verbrückung von mindestens zwei Resorcaren-Einheiten führt zu der Ausbildung eines neuen großen Moleküls. Unabhängig von der Anzahl der Resorcaren-Einheiten werden derartige Verbindungen in dieser Arbeit als „Kapsel“ bezeichnet. In einigen Fällen können während der Kapselbildung eingeschlossene Moleküle, aus dem Aggregat ohne Bindungsbruch nicht mehr entweichen, weshalb für diese Makrozyklen der Begriff Carcerand (von lat. *carcer* für Kerker) geprägt wurde. Die Anfänge auf diesem Gebiet gehen auf die Arbeiten von Cram zurück, der 1985 die Synthese der in Abbildung 2.7 gezeigten Verbindung vorstellte.^[38] Zwei Cavitanden wurden dabei durch Thioether verbunden, die dadurch eine Koordination von Cäsium-Kationen ermöglichten. Lediglich durch die „obere“ und die „untere“ Öffnung des Carceranden können kleine Moleküle, wie Wasser und Acetonitril, ausgetauscht werden.

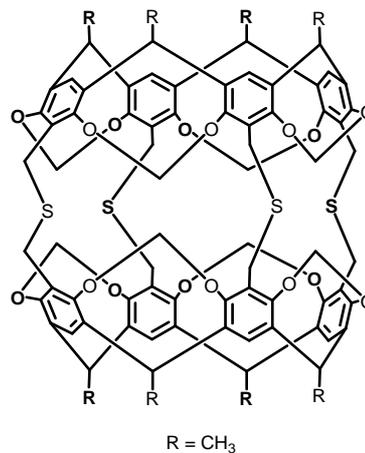


Abbildung 2.7: Der erste Carcerand, der durch kovalente Verknüpfung zweier Cavitanden gebildet wurde.^[38]

Carceranden besitzen allerdings den eindeutigen Nachteil, dass Moleküle während der Reaktion zwar eingeschlossen werden können, eine zerstörungsfreie Freisetzung dieser „Gäste“ jedoch nicht möglich ist, was ihre Untersuchung und Anwendung, z.B. als molekulare Reaktionsräume einschränkt. Dieses Problem umgehen die sogenannten Hemicarceranden, die den Gastaustausch erlauben,^[9] indem z.B. die verbindenden Linker länger gewählt werden oder an einer bzw. zwei Stellen weggelassen werden. Durch beide Maßnahmen ergeben sich entsprechend größere Öffnungen innerhalb der

Kapsel. Eine weitere Option wurde von den Gruppen um CRAM und STODDARD 2000 auf sehr elegante Weise umgesetzt.^[39] Die in Abbildung 2.8 gezeigte dimere Kapsel besteht aus zwei Cavitanden die mit aromatischen Linkern über acht Imin-Bindungen verbunden sind.

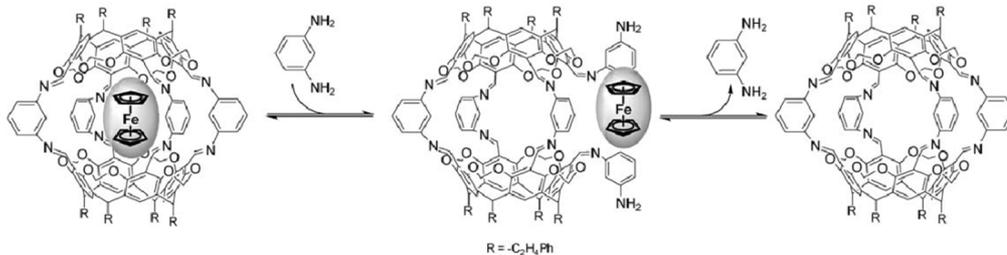


Abbildung 2.8: Hemicarcerand, der Ferrocen komplexieren und wieder freisetzen kann.^[39]
Abbildung nach MASTALERZ.^[40]

Das Molekül komplexiert Ferrocen und kann dieses, basierend auf der Reversibilität der Imin-Bindungen, durch Zugabe von Phenyldiamin und Spuren von Säure wieder freisetzen.

Einen sehr umfassenden Überblick über das Gebiet der Carceranden, Hemicarceranden und deren Komplexierungseigenschaften geben die Übersichtsartikel von JASAT und SHERMAN.^[41,42]

In den Folgejahren ging es im Wesentlichen darum, größere kovalent verbundene Kapseln zu synthetisieren. So berichtete die Gruppe um SHERBURN 2004 von der Synthese eines Pentamers bestehend aus fünf Cavitand-Einheiten (Abbildung 2.9).^[43]

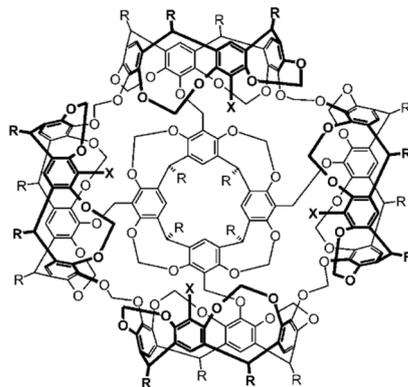


Abbildung 2.9: Kovalent verknüpftes Pentamer der SHERBURN Gruppe.^[43]

Ein Jahr später zeigten MAKEIFF und SHERMAN, dass auch die Synthese eines kovalent gebundenen Hexamers über mehrere Stufen realisiert werden konnte.^[44]

Aktuelle Arbeiten greifen das Konzept der dynamischen kovalenten Chemie auf, um in einem Schritt Hemicarceranden in guten Ausbeuten zu erhalten. Bei der dynamisch kovalenten Chemie werden das Prinzip der Reversibilität der Bindungsbildung und die sich daraus ergebende Möglichkeit der Fehlerkorrektur ausgenutzt.^[40]

Die Gruppe um WARMUTH beschrieb 2006 die Synthese eines Hexamers ausgehend von einem Tetraformylcavitanden und Ethylendiamin (Abbildung 2.10).^[45]

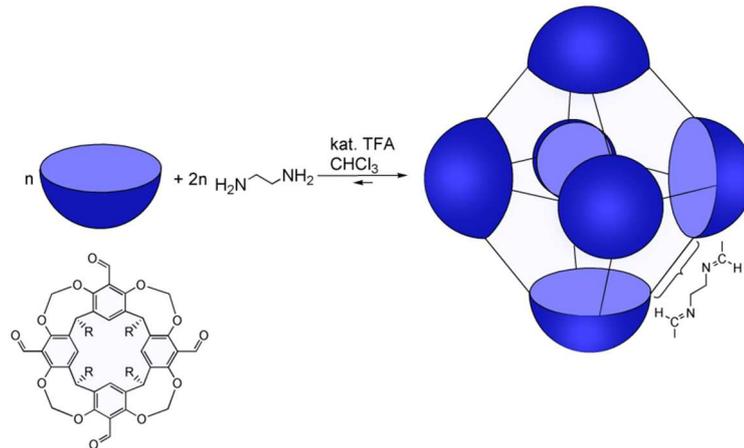


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Bildung einer hexameren Kapsel nach WARMUTH.^[45] Die blaue Schale symbolisiert den gezeigten Cavitanden ($R = C_5H_{11}$) mit vier Aldehydfunktionen.

Die beeindruckende Umsetzung gelang in einem Eintopfverfahren mit einer 82 %igen Ausbeute. Dabei spielt das Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Während in Chloroform das beschriebene Hexamer gebildet wird, führt eine Reaktion in Dichlormethan zum Oktamer und in THF zum Tetramer.^[46]

Zwei Jahre später zeigten NISHIMURA und KOBAYASHI, dass Kapseln nicht nur durch Imin-Bindungen reversibel aufgebaut werden können.^[47] Sie gingen von der vierfachen Boronsäure am Cavitanden aus und setzten diese mit dem in Abbildung 2.11 gezeigten Tetraalkohol um. Bei dieser Reaktion wird quantitativ das Dimer gebildet. Durch Methanol-Zugabe kann die Kapsel geöffnet werden, wodurch verschiedene eingeschlossene Gäste freigesetzt werden können.^[48]

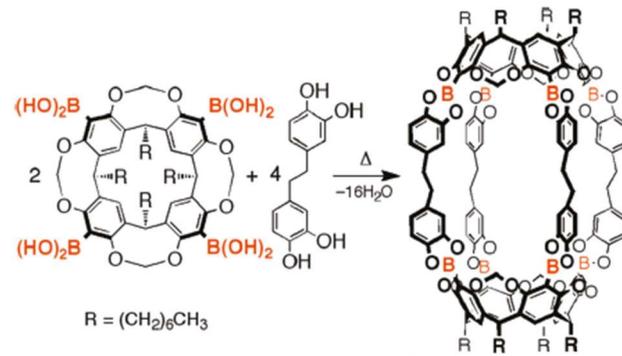


Abbildung 2.11: Dimere Kapsel durch Bildung von Boronsäureestern. ^[47,49]

Die Öffnung eines Hemicarceranden durch ein externes Signal und die damit verbundene kontrollierte Freisetzung eines Gastes stellt, neben der Untersuchung der eigentlichen Komplexierung, eine große Motivation zur Synthese dieser Verbindungen dar. Darüber hinaus gibt es Beispiele dafür, die Kavität von Hemicarceranden^[50] oder Cavitanden^[51] auch als Nanoreaktor für photochemische Reaktionen zu nutzen. Diese Anwendung ist mit Sicherheit eines der interessantesten, zugleich aber auch herausforderndsten Forschungsgebiete in Bezug auf Resorcaren-Kapseln.

2.2 Photochromie

Laut DÜRR bezeichnet der Begriff Photochromie (griechisch *phos* = Licht, *chroma* = Farbe) „die reversible Umwandlung einer chemischen Spezies zwischen zwei Formen **A** und **B** mit verschiedenen Absorptionsspektren, die in einer oder in beide Richtungen durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung ausgelöst wird“.^[52] Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.12 das Absorptionsspektrum einer photochromen Verbindung **A** gezeigt.

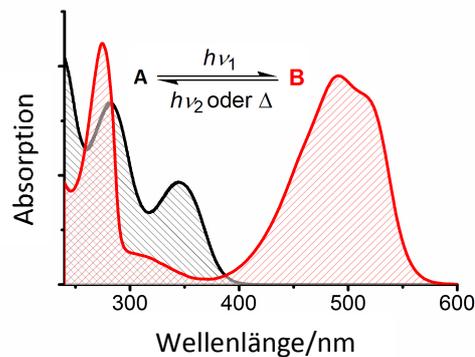


Abbildung 2.12: Darstellung des Photochromie-Konzepts. **A** und **B** sind photochrome Isomere und zeigen daher unterschiedliche Absorptionsspektren. Die Umwandlung von **A** zu **B** erfolgt photochemisch ($h\nu_1$), während die Rückreaktion durch Bestrahlung ($h\nu_2$) bzw. thermisch (Δ) ablaufen kann. Abbildung nach STRÜBE.^[53]

Vor der Bestrahlung zeigt das Absorptionsspektrum von **A** (schwarze Linie) eine Absorption bis 400 nm. Nach Bestrahlung mit Licht der Energie $h\nu_1$ wird **B** mit einem anderen Absorptionsspektrum (rote Linie) gebildet. Die Rückreaktion von **B** zu **A** kann in diesem Fall durch Bestrahlung ($h\nu_2$, P-Typ-Photochromie) oder thermisch (Δ , T-Typ-Photochromie) erfolgen. Die geeigneten Wellenlängen bzw. Temperaturen sind je nach Verbindung unterschiedlich. Das in Abbildung 2.12 gezeigte Beispiel, bei dem das Absorptionsmaximum von **B** bei größeren Wellenlängen liegt als das von **A**, wird als positive Photochromie beschrieben (oft beobachtet bei Diarylethenen, Fulgiden und Spiropyranen). Der umgekehrte Fall wird als negative Photochromie bezeichnet und beispielsweise bei Anthracenen festgestellt.

Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen zur Photochromie gehen auf das 19. Jahrhundert zurück. 1867 wurde von FRITZSCHE berichtet, dass die Farbe einer orangefarbenen Lösung von Tetracen durch Tageslicht abnahm, während diese in der Nacht wieder zurückkehrte.^[54] Seit diesen frühen Arbeiten wurde eine Fülle an photochromen Verbindungen entdeckt und intensiv erforscht.^[55] Einige Beispiele, die auch Verwendung im eigenen Arbeitskreis fanden sind in Abbildung 2.13 gezeigt.

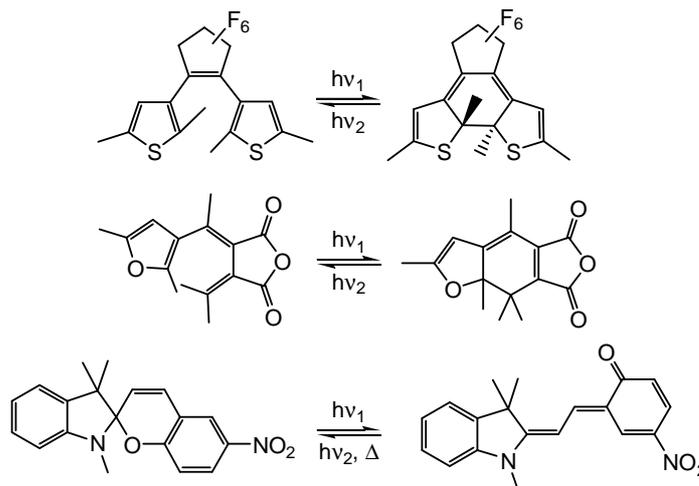


Abbildung 2.13: Beispiele für photochrome Systeme, von oben nach unten: Diarylethen, Fulgid, Spiropyran.

Bei den dargestellten Verbindungen handelt es sich um ein Diarylethen,^[56,57] ein Fulgid^[53] und ein Spiropyran^[58,59] (von oben nach unten). Alle Verbindungen gehen unter Bestrahlung eine elektrozyklische Reaktion ein und bilden die entsprechenden Produkte. Die Reaktionen können in allen drei Fällen durch Bestrahlung rückgängig gemacht werden. Die Ringöffnung der Spiropyrane lässt sich außerdem thermisch umkehren.

Einen Überblick über potentielle Anwendungen von photochromen Verbindungen, beispielsweise als optischer Speicher oder als molekularer Schalter geben zwei umfassende Bücher.^[55,60]

Die photochrome Reaktion von Anthracen, das in dieser Arbeit als photoschaltbare Einheit eingesetzt werden soll, wird im nachfolgenden Kapitel näher betrachtet.

2.3 Anthracen

FRITZSCHE zeigte 1867, dass eine Anthracen-Lösung in Benzol unter Einwirkung von Sonnenlicht schwerlösliche Kristalle bildete, die sich thermisch in das Ausgangsprodukt überführen ließen.^[61] 1932 konnte HENGSTENBERG die Struktur der Kristalle durch Röntgenbeugung aufklären und dem Anthracen-Dimer zuordnen.^[62] Die zugrundeliegende Reaktion ist in Abbildung 2.14 gezeigt.

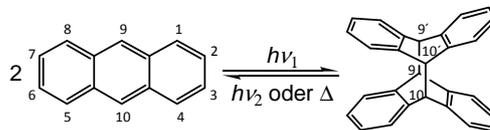


Abbildung 2.14: Reversible Dimerisierung von Anthracen. Die Zahlen am Anthracen dienen der Unterscheidung der verschiedenen Positionen.

Durch eine [4+4]-Cycloaddition werden nach Bestrahlen mit Licht der Energie $h\nu_1$ zwei neue Bindungen zwischen den Anthracen-Einheiten gebildet und aus zwei Monomeren wird ein Dimer. Die photoreaktiven Positionen sind in diesem Fall die mittleren Kohlenstoffatome 9 und 10, so dass sich das symmetrische Dimer ergibt (in dieser Arbeit auch als 9,10-9',10'-Dimerisierung bezeichnet). Es sei an dieser Stelle vorgehend darauf hingewiesen, dass Anthracen auch andere photochemische Reaktionen eingehen kann, die im Kapitel 4.4.1 näher betrachtet werden. Die 9,10-9',10'-Dimerisierung ist allerdings die am häufigsten beobachtete Photoreaktion von Anthracen.^[63,64,65] Die Reaktion ist reversibel und kann entweder photochemisch ($\lambda < 300 \text{ nm}$) oder thermisch umgekehrt werden. Die benötigten Temperaturen variieren dabei im Bereich zwischen Raumtemperatur und mehreren $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Dimerisierung lässt sich durch Aufnahme eines Absorptionsspektrums untersuchen.

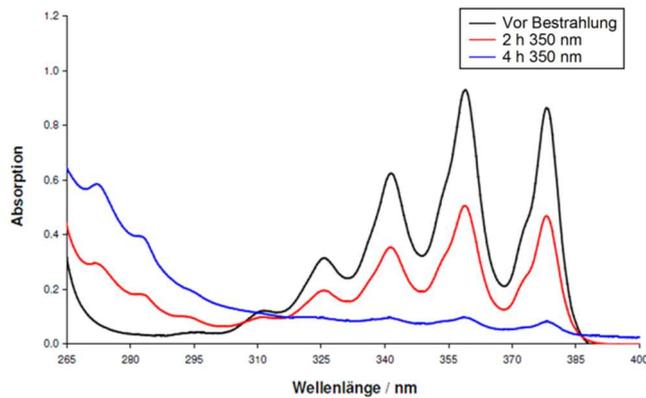


Abbildung 2.15: Absorptionsspektrum von Anthracen in Dichlormethan ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L).
Abbildung verändert nach SCHÄFER.^[19]

Das in Abbildung 2.15 dargestellte Spektrum vor Bestrahlung (schwarze Linie) zeigt die charakteristischen Merkmale für Anthracene. Es besteht aus fünf signifikanten Banden von 300 - 390 nm. Dieser Befund ist typisch für lineare aromatische Verbindungen, so dass auch Benzol, Naphthalin und die höheren Homologen Tetracen und Pentacen ein ähnliches Muster zeigen.^[66] Dabei führt die Vergrößerung des aromatischen Systems durch Anellierung zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption (z. Vgl. λ_{Max} (Benzol) = 254 nm,^[66] λ_{Max} (Anthracen) = 360 nm^[19]).

Durch Bestrahlung mit 350 nm geht Anthracen die [4+4]-Cycloaddition ein und die Intensität des Anthracen-Musters nimmt ab. Nach vier Stunden Bestrahlung sind die ursprünglichen Anthracen-Banden nicht mehr zu erkennen. Gleichzeitig steigt die Absorption im Bereich unter 300 nm an. Die beschriebenen Änderungen im Spektrum lassen sich auf die Strukturänderung des Anthracens zurückführen, da durch die Photoreaktion die Konjugation des aromatischen Systems unterbrochen wird und vier isolierte Benzolringe ausgebildet werden.^[65]

Das charakteristische Absorptions-Muster ergibt sich durch die Schwingungsfineinstruktur eines elektronischen Übergangs.^[67] In Abbildung 2.16 ist das Energieschema von Anthracen schematisch dargestellt.

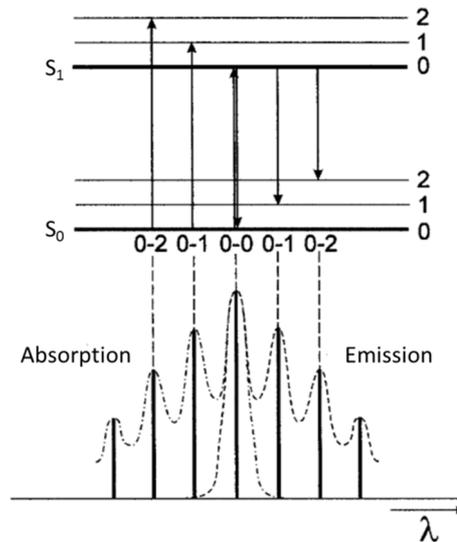


Abbildung 2.16: Jablonski-Schema der elektronischen Zustände S_0 und S_1 und deren Schwingungsniveaus, auf denen das Anthracen-Absorptions- und Emissions-Spektrum beruht. Abbildung modifiziert nach VALEUR.^[67]

Durch Absorption von Energie kann ein Elektron ausgehend vom Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 in verschiedene Schwingungsniveaus angeregt werden. Die Übergänge in diese unterschiedlichen Niveaus sind für die Struktur der Absorptionsbande verantwortlich (linker Teil des Spektrums in Abbildung 2.16). Nach strahlungsloser Desaktivierung in den Schwingungsgrundzustand von S_1 kann die vorhandene Energie durch Emission von Licht (Fluoreszenz) abgegeben werden. Analog zur Absorption werden dabei unterschiedliche Schwingungsniveaus des Grundzustandes erreicht, woraus ein zur Absorption spiegelbildliches Spektrum resultiert (rechter Teil des Spektrums in Abbildung 2.16).

Bei einigen fluoreszierenden Stoffen wie beispielsweise Pyren, Naphthalin oder Anthracen wird nicht nur Fluoreszenz sondern zusätzlich eine weitere breite Bande (meist ohne Schwingungsfeinstruktur) bei höheren Wellenlängen festgestellt (Abbildung 2.17).^[68] Diese beruht auf der Kollision eines Teilchens im Grundzustand M mit einem Teilchen im angeregten Zustand M^* . Der sich ausbildende Komplex $[E]^*$ wird nach FÖRSTER und KASPER als Excimer (zusammengesetzt aus *excited dimer*) bezeichnet.^[69,70]

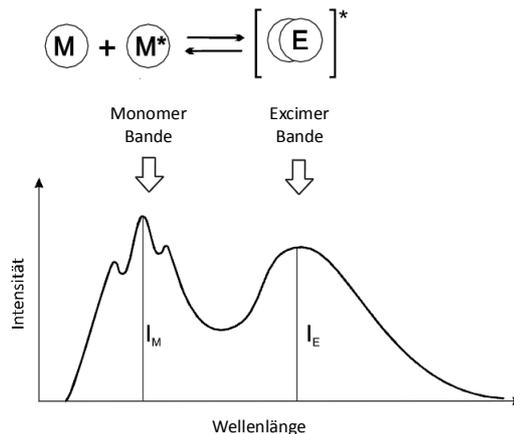


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Excimerbildung $[E]^*$ durch Stoß eines Moleküls im Grundzustand M mit einem Molekül im angeregten Zustand M^* . Im unteren Teil ist die Auswirkung auf das Emissionsspektrum gezeigt. I_M und I_E bezeichnen die höchste Intensität der Monomer (M)- bzw. Excimer (E)-Emission. Abbildung modifiziert nach VALEUR.^[67]

Diese berichteten 1955 erstmals davon, dass das Emissionsspektrum von Pyren in Cyclohexan eine Konzentrationsabhängigkeit zeigte. Bei Pyren-Konzentrationen um 10^{-4} mol/L wurde die übliche Fluoreszenz beobachtet, während in höher konzentrierten Lösungen um 10^{-2} mol/L verstärkt eine Excimer-Emission auftrat.

Die Existenz eines Excimers kann im Gegensatz zum Fluoreszenzspektrum im Absorptionsspektrum nicht detektiert werden, da der Komplex erst nach der Absorption von Energie gebildet wird.^[66]

Da im Fall von Anthracen ein angeregtes Molekül auch dimerisieren kann, stellt die Bildung eines Excimers einen konkurrierenden Mechanismus dar.^[65] Dennoch gibt es einige Beispiele, vor allem in Systemen die aus zwei kovalent verbundenen Anthracenen bestehen, in denen Excimere beobachtet werden konnten.^[71–74] Auf Grund der intramolekularen Nähe der Anthracene ist die Excimer-Bildung dieser Verbindungen nicht mehr von der Diffusion abhängig und somit konzentrationsunabhängig.

Zum Abschluss dieses Abschnitts wird ein Beispiel aus der Literatur vorgestellt, welches in eindrucksvoller Weise die Komplexierungseigenschaften eines Cavitanden durch die Excimer-Bildung von Anthracen anzeigt. Die Gruppe um RAMAMURTHY berichtete 2005 davon, dass zwei Moleküle des in Abbildung 2.18 gezeigten Cavitanden eine Kapsel bildeten, die in der Lage war, zwei Moleküle Anthracen zu komplexieren.^[75]

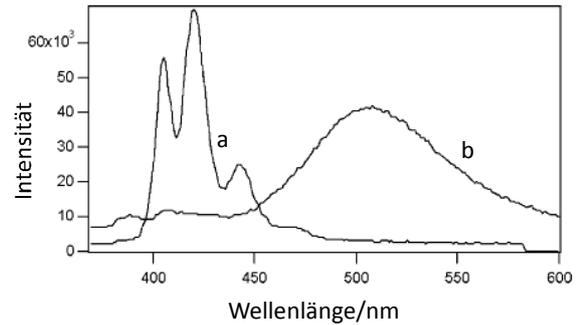
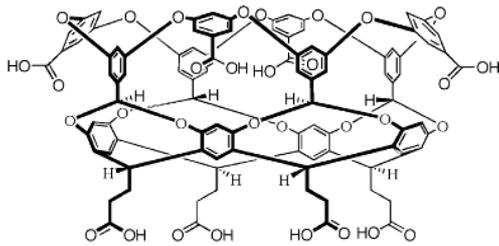


Abbildung 2.18: Cavitand der Arbeitsgruppe RAMAMURTHY der eine Kapsel bildet, die zwei Moleküle Anthracen koordiniert. Das gezeigte Fluoreszenzspektrum zeigt mit Linie „a“ reine Anthracen-Monomer-Emission, während Linie „b“ nach Zugabe des Cavitanden zu der Anthracen-Lösung aufgenommen wurde und Excimer-Emission zeigt.^[75]

Das Experiment gestaltete sich so, dass eine Lösung mit Anthracen vorgelegt wurde, zu welcher ein Äquivalent des Cavitanden gegeben wurde. Ein aufgenommenes Fluoreszenzspektrum vor Zugabe des Cavitanden ergibt dabei mit Linie „a“ reine Monomer-Anthracen Fluoreszenz. Nach der Zugabe des Cavitanden zeigt sich mit Linie „b“ ein neues Spektrum in welchem nur noch die Excimer-Emission nachgewiesen werden kann. Somit ist der Nachweis einer Komplexierung von Anthracen-Molekülen erbracht. Durch NMR-Messungen kann gezeigt werden, dass die Kapsel genau zwei Anthracen-Moleküle einschließt.

Im nächsten Abschnitt geht es ebenfalls um die Kombination von Resorcarenen mit Anthracen, mit dem Unterschied, dass die Anthracen-Einheiten kovalent an den Makrozyclus angebunden sind.

2.4 Kombination von Resorcarenen mit Anthracen

1992 wurden durch DENG *et al.* Calixarene vorgestellt die auf gegenüberliegenden Seiten mit je einer Anthracen-Einheit funktionalisiert waren.^[76] Die photochromen Eigenschaften des Anthracens ließen sich auf dieses Molekül übertragen, so dass die gebildeten Verbindungen durch Bestrahlung geschlossen und sowohl photochemisch als auch thermisch wieder geöffnet werden konnten.

2003 adaptierte SCHÄFER diesen Ansatz zur Synthese entsprechender Resorcaren-Derivate (Abbildung 2.19).^[77,78,79] Dabei zeigte er, dass die beiden gegenüberliegenden Anthracene nach Bestrahlung wie ein Deckel für das Resorcaren fungierten.

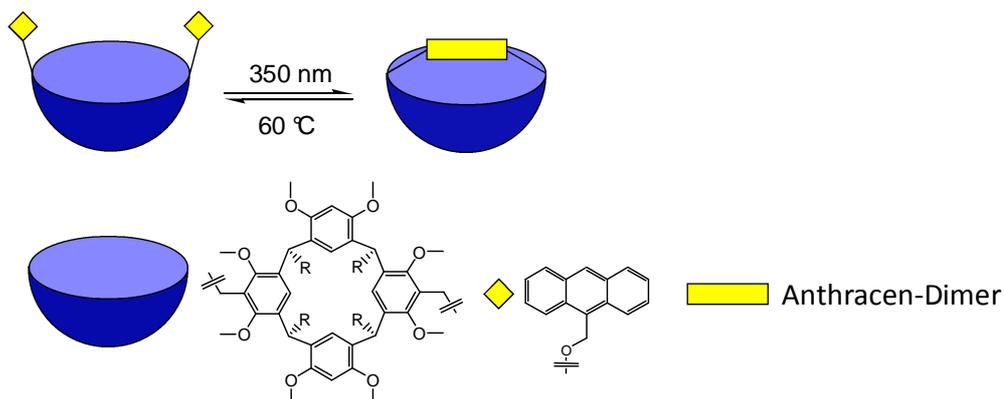


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung eines Resorcarens (blaue Schale) funktionalisiert mit zwei Anthracen-Einheiten (gelbe Quadrate).^[77,78,79] Nach Bestrahlung wurde die geschlossene Form gebildet (gelbes Rechteck), welche thermisch in das Ausgangsmolekül überführt werden konnte.

Durch Erwärmen auf 60 °C lässt sich diese Reaktion wieder umkehren, wodurch der erneute Zugang zur Cavität ermöglicht wird. Dieses Verhalten ließ sich durch AFM-Messungen bestätigen.^[80,81] Dabei konnte eine Wechselwirkung der an der AFM-Spitze gebundenen Ammonium-Kationen, mit dem an der Oberfläche gebundenen Resorcaren, nur im offenen Fall festgestellt werden. Nach Bestrahlung konnte keine Interaktion mehr detektiert werden.

Die konsequente Weiterentwicklung dieses Ansatzes führte dazu, dass SCHÄFER in seiner Promotion 2007 die Synthese zweier Hemicarceranden beschrieb, die aus

jeweils zwei Resorcaren- und zwei Anthracen-Einheiten bestanden (Abbildung 2.20).^[19,82]

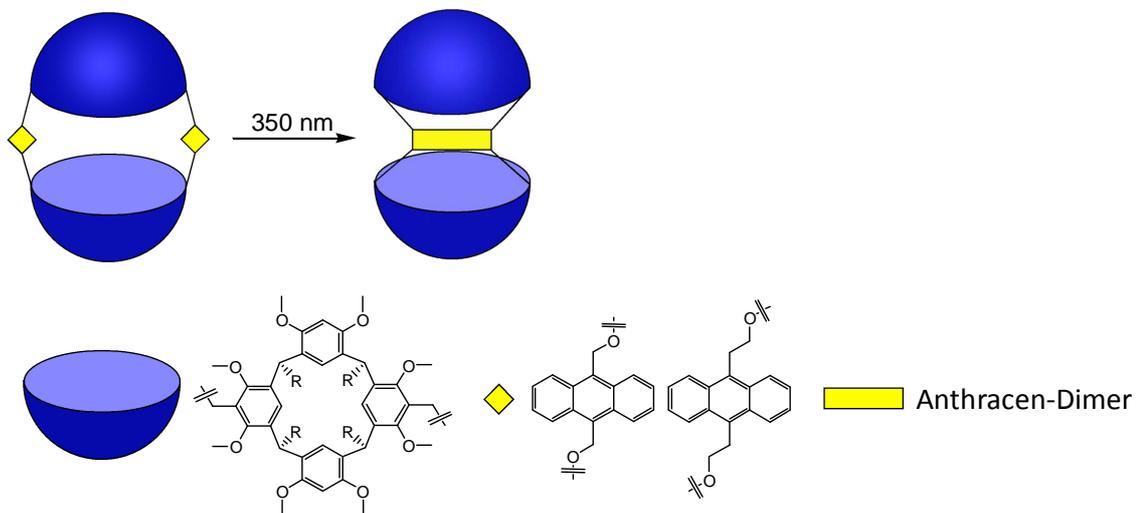


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung zweier Resorcaren-Dimere zusammengesetzt aus jeweils zwei Resorcarenen (blaue Schalen) und zwei Anthracen-Einheiten (gelbe Quadrate).^[19,82] Nach Bestrahlung wird die dimerisierte Form gebildet (gelbes Rechteck).

Dabei wurde der gleiche Resorcaren-Baustein wie für die Synthese der vorab beschriebenen Halbkapsel verwendet. Die eingesetzten doppelt funktionalisierten Anthracene unterscheiden sich in der Länge der angefügten Alkylketten jeweils um eine Methylen-Einheit. Durch Aufnahme von Absorptionsspektren kann die Photoreaktion durch Bestrahlung mit 350 nm für beide Verbindungen nachgewiesen werden. Eine Umkehrung der Reaktion kann allerdings weder thermisch noch photochemisch realisiert werden.

Nach bisherigem Kenntnisstand sind die Kapseln nach SCHÄFER die ersten und bislang einzigen Hemicarceranden bestehend aus Resorcarenen und Anthracenen.

3 Aufgabenstellung und Motivation

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht darin, aufbauend auf den in Kapitel 2.4 beschriebenen Ergebnissen von SCHÄFER, Hemicarceranden bestehend aus Resorcarenen und Anthracenen zu synthetisieren. Diese sollen, im Gegensatz zu den SCHÄFER-Systemen, ein photochromes, also reversibles Verhalten nach Bestrahlung aufweisen, wobei die Rückreaktion entweder thermisch oder photochemisch erfolgen soll.

Ein Ansatzpunkt soll die Synthese geeigneter zwei-fach funktionalisierter Anthracen-Derivate sein, die nicht wie bei SCHÄFER über die Positionen 9 und 10 sondern über andere zugängliche Positionen funktionalisiert sind, um die sterische Hinderung an den photoaktiven Stellen 9 und 10 zu minimieren. Durch Änderung der Anknüpfungsmöglichkeit am Anthracen soll sich eine Auswirkung auf das photochemische Verhalten der resultierenden Kapseln ergeben.

Die Motivation derartiger photoschaltbarer Verbindungen liegt darin begründet das Komplexierungsverhalten der Kapseln von potentiellen Gästen zu untersuchen. Durch Bestrahlung könnte die Größe der Kavität der Kapsel entscheidend verändert werden und diese somit andere Komplexierungseigenschaften aufweisen als zuvor. Die eingeschlossenen Moleküle oder Ionen könnten induziert durch ein äußeres Signal in Form von Licht gezielt an einem bestimmten Ort freigesetzt werden (Abbildung 3.1).

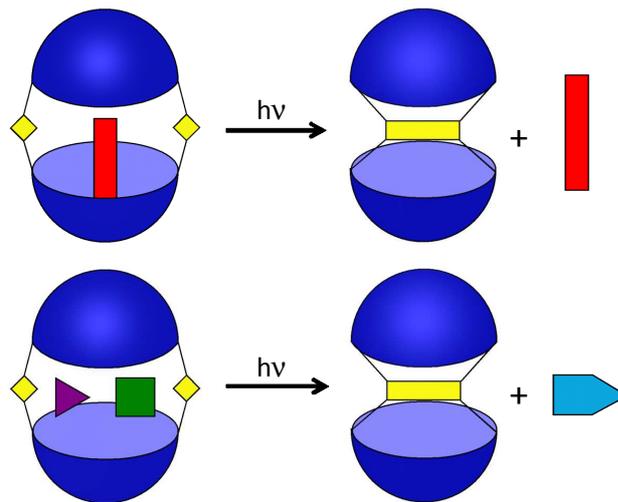


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zweier potentieller Anwendungen von photoschaltbaren Kapseln bestehend aus Resorcarenen (blaue Schalen) und Anthracenen (gelbe Quadrate). Oben: Gezielte Freisetzung eines eingeschlossenen Gastes (rotes Rechteck) durch Bestrahlung. Unten: Verwendung als Nanoreaktor für komplexierte Gäste (violett-dreieck, grünes Quadrat) deren Produkt (hell blaue Struktur) nach Bestrahlung aus der Kapsel entlassen wird.

Dieses Prinzip könnte darüber hinaus angewendet werden, um die Kapseln als Reaktionsgefäß zu verwenden. Das entstehende Produkt könnte nach der Umsetzung die Kavität erst dann verlassen, wenn der Hemicarcerand lichtinduziert eine Änderung der Form durchläuft und eine Komplexierung des Produktes nicht mehr ermöglicht. Die Reversibilität der photochemischen Reaktion ist für die praktische Anwendbarkeit erstrebenswert.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt ist so aufgebaut, dass am Anfang eines neuen Kapitels zunächst der bisherige Kenntnisstand bezüglich einer Thematik dargelegt wird. Nachfolgend werden die eigenen Ergebnisse diskutiert.

In Kapitel 4.1 wird zunächst die Synthese der zweifach funktionalisierten Resorcarene thematisiert. Die in dieser Arbeit synthetisierten Anthracene sind Gegenstand von Kapitel 4.2. Die Kombination beider Bausteine zum Aufbau der Hemicarceranden wird in Abschnitt 4.3 beleuchtet. Abschließend werden die photochemischen Eigenschaften der erhaltenen Makrozyklen in Kapitel 4.4 beschrieben und diskutiert. Ein kurzer Exkurs in Kapitel 4.5 ermöglicht darüber hinaus Einblicke in die Struktur einer dimeren, photochromen Kapsel basierend auf theoretischen Berechnungen.

4.1 Zweifach-Funktionalisierung von Resorcarenen

Wie in der Aufgabenstellung dargelegt, werden zum Aufbau der gewünschten Hemicarceranden zweifach funktionalisierte Resorcarene benötigt. Es werden zunächst zwei literaturbekannte Möglichkeiten zur gezielten Funktionalisierung vorgestellt. Nachfolgend werden die durchgeführten Synthesen im Detail erörtert und die Vor- bzw. Nachteile der jeweiligen Synthesesequenz aufgeführt.

4.1.1 Bisheriger Kenntnisstand

Die Umsetzung des Resorcaren-Grundgerüsts mit Triethylamin und anschließender Reaktion mit Sulfonylchloriden oder mit Säurechloriden führt zu dem in Abbildung 4.1 gezeigten symmetrisch funktionalisierten Bausteinen (mittleres Molekül).^[83,84]

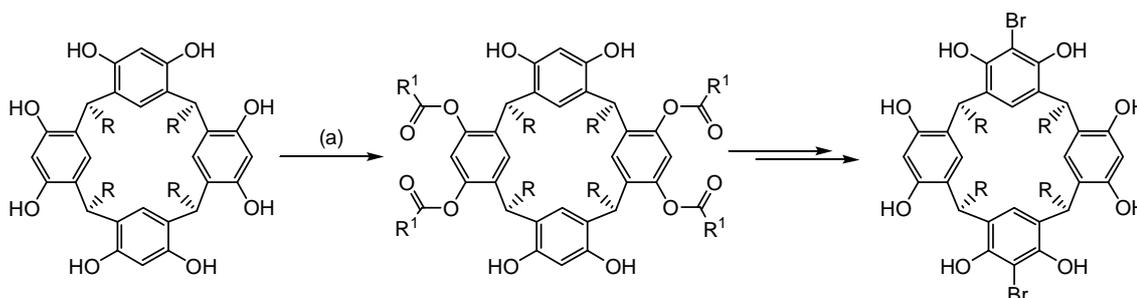


Abbildung 4.1: Synthesesequenz ausgehend vom Resorcaren-Grundgerüst zum zweifach funktionalisierten Bromid ($R = \text{CH}_3, \text{C}_5\text{H}_{11}$).^[83,84] (a) 4 Äq. NEt_3 , 4 Äq. R^1COCl , MeCN; R^1 z.B. = *p*-Tol. Nicht gezeigt: Anstatt von Estern können auch Sulfonylderivate eingesetzt werden.

Diese Methode der Zweifach-Funktionalisierung hat sich besonders für kurzkettenige Resorcarene (z.B. $R = \text{CH}_3, \text{C}_5\text{H}_{11}$) bewährt, da die im ersten Schritt erhaltenen veresterten Resorcarene durch Umkristallisation leicht von Nebenprodukten abgetrennt und isoliert werden können. Längerkettige Derivate besitzen eine zu hohe Löslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln (oft Acetonitril) und müssen aufwendig über Säulenchromatographie von Nebenprodukten getrennt werden.^[85]

Bereits 1995 berichteten LUKIN *et al.*, dass eine anschließende Umsetzung des vierfach veresterten Resorcarens mit NBS dazu führt, dass das Elektrophil ausschließlich an den frei zugänglichen aromatischen Positionen angreift.^[86] Die zuvor eingeführte Funktionalisierung der vier Hydroxygruppen des Makrozyklus führt demnach dazu, dass zwei der vier möglichen Stellen für elektrophile Angriffe blockiert werden. Durch das meist einfache Abspalten dieser Schutzgruppen kann somit auf elegante Weise eine 1,3-Funktionalisierung des Resorcaren-Bausteins erreicht werden (zur Definition der Positionen 1 und 3 siehe Abbildung 4.2, rechte Verbindung).

Eine Alternative zu der beschriebenen Schutzgruppenroute wurde im Jahr 2000 durch die Gruppe von SHERBURN aufgezeigt (Abbildung 4.2).^[87,88] So führt die Umsetzung eines Tetrabromcavitanden mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium zur Bildung einer zweifach lithiierten Spezies. Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch

Arbeiten in verdünnten Lösungen, lässt sich durch diese Methode die 1,3-lithiierte Spezies erzeugen und das ebenfalls beobachtete 1,2-lithiierte Derivat unterdrücken. Ein Jahr später zeigte die Gruppe in einer für dieses Themengebiet richtungsweisenden Arbeit, dass die auf diese Weise metallierten Spezies mit einer Reihe von Elektrophilen (z.B. $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, I_2 , CH_3I , DMF) umgesetzt werden können.^[89]

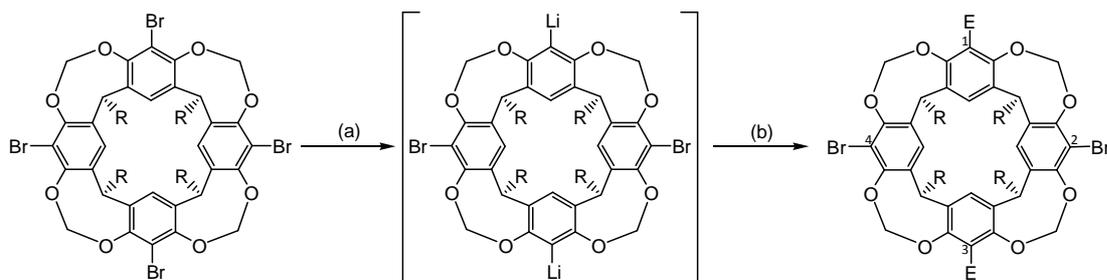


Abbildung 4.2: Zweifach-Funktionalisierung nach SHERBURN.^[87,88,89] (a) $n\text{-BuLi}$ (2.1 Äq.), THF, -78°C . (b) E, z.B. $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, I_2 , MeI, DMF. Die Zahlen 1-4 beschreiben die aromatischen Positionen die durch Lithiierung zugänglich sind.

Eine gezielte Anbringung unterschiedlicher Funktionalitäten in 1,3-Position wird dadurch ermöglicht.

In dieser Arbeit wurden beide geschilderten Methoden zur zweifach-Funktionalisierung von Resorcinarenen verwendet. Die Vor- und Nachteile die sich jeweils ergaben werden im nachfolgenden Kapitel näher beleuchtet.

4.1.2 Eigene Arbeiten zur Funktionalisierung von Resorcarenen

Die anfängliche Herangehensweise dieser Arbeit im Jahr 2007 war geprägt durch die Diplomarbeit^[77] und die Doktorarbeit^[19] von SCHÄFER. Dieser zeigte, dass sich die Sherburn-Variante (im folgenden Teil als „Methode A“ bezeichnet) zur distalen- d.h. 1,3-Funktionalisierung von Cavitanden ebenso auf Resorcarenen, deren Hydroxygruppen methyliert sind, übertragen lässt. Im Vergleich zu den, in ihrer Struktur fixierten Cavitanden (die Hydroxygruppen sind durch Methylen-Gruppen verbrückt) weist diese Molekülklasse eine höhere Flexibilität und somit auch veränderte Reaktivität auf. Dennoch lässt sich das SHERBURN-Konzept adaptieren und führt letzten Endes zur Synthese des zweifach benzylichen Bromids **1** (Abbildung 4.3).

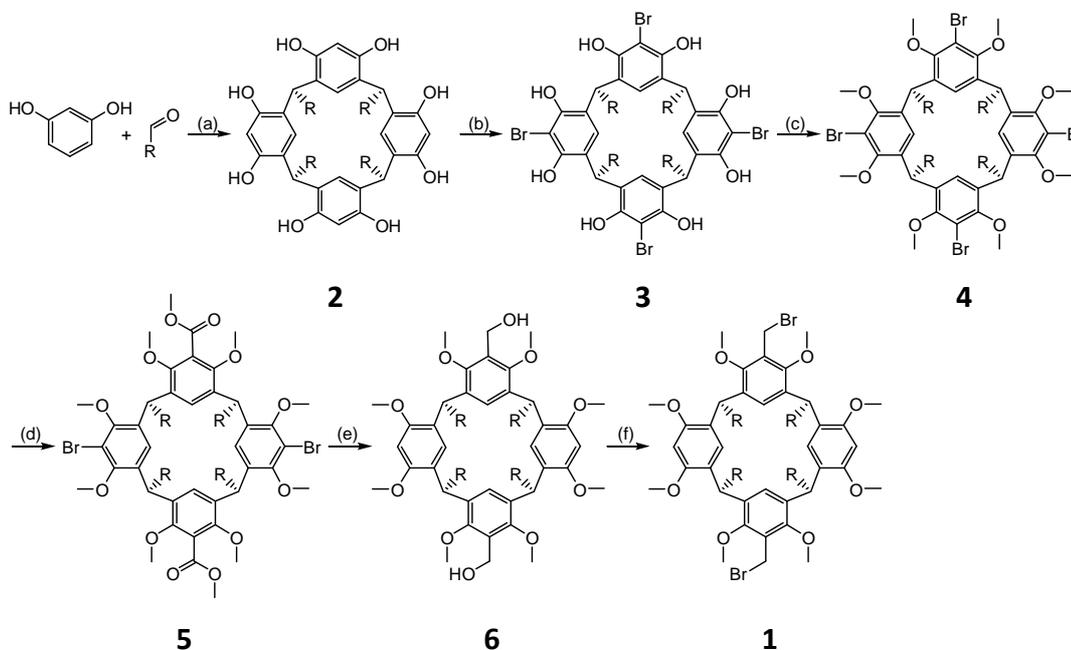


Abbildung 4.3: Zweifach-Funktionalisierung nach Methode A ($R = C_{11}H_{23}$).^[77] (a) HCl, EtOH, 72 %. (b) NBS, 2-Butanon, 79 %. (c) NaH, MeI, DMF, 76 %. (d) 2.1 Äq. *n*-BuLi, ClCOOMe, THF, 43 %. (e) $LiAlH_4$, THF, 39 %. (f) PBr_3 , CH_2Cl_2 , 79 %. Die beschriebenen Ausbeuten wurden in dieser Arbeit erhalten.

1 hat sich in Vorversuchen als geeigneter Baustein zur Anknüpfung von beispielsweise deprotonierten Alkoholen durch Substitution erwiesen. Die beschriebene sechsstufige Syntheseroute wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich auf die selbst durchgeführten Experimente. Zunächst wurde ausgehend von Resorcin das entsprechende Resorcaren **2** ($R = C_{11}H_{23}$) in einer Ausbeute von 72 % synthetisiert. Bromierung mit NBS lieferte das vierfache Bromid **3**

(Ausbeute: 79 %), welches anschließend mit Methyljodid und Natriumhydrid in 76 %iger Ausbeute zu **4** methyliert wurde. Die nachfolgende Lithiierung von **4** mit 2.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium und die anschließende Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester bildeten den Flaschenhals der gesamten Synthese. So ließ sich der Diester **5** nur nach recht aufwendiger und sehr langwieriger Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 43 % von Nebenprodukten wie dem einfachen Ester abtrennen. Hierbei empfahl es sich zur Detektion des reinen Produktes neben einer DC- auch eine MALDI-Kontrolle durchzuführen, da das Produkt **5** vom Nebenprodukt im DC nur schwer unterschieden werden konnte.

Der zweite problematische Schritt war die anschließende Reduktion zum Dialkohol **6** mit Lithiumaluminiumhydrid. Eine vollständige Reduktion konnte auch in mehreren Versuchsansätzen nicht realisiert werden, so dass sich eine zusätzliche Reinigung durch Säulenchromatographie nicht vermeiden ließ. Zusätzlich schwankten sowohl die Reaktionszeiten (von Rühren über Nacht bis zu mehreren Tagen) als auch die Ausbeuten erheblich (39 % war dabei die höchste erzielte Ausbeute). Ein Grund hierfür war, dass bei der Reaktion nicht nur die Ester-Funktionen reduziert wurden, sondern dass auch die restlichen Brom-Funktionen, oft nur teilweise, gegen Wasserstoff substituiert wurden. Dieses Problem konnte teilweise dadurch behoben werden, indem die Reaktion durch Zugabe von Methanol beendet wurde sobald eine vollständige Reduktion der Estergruppen durch MALDI-Kontrolle angezeigt wurde, die Bromatome jedoch noch teilweise angebunden waren. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt ohne weitere Reinigung erneut, dieses Mal mit einem Überschuss *n*-Butyllithium, umgesetzt und anschließend mit Methanol versetzt. Eine systematische Untersuchung, inwiefern diese Prozedur die Ausbeute letzten Endes erhöhte, wurde nicht durchgeführt, so dass dieser Ansatz lediglich als Alternative zu verstehen ist.

Der letzte Schritt, die Bromierung des Dialkohols **6** zum entsprechenden Dibromid **1**, verlief in allen Ansätzen problemlos (um 79 % Ausbeute).

Auf Grund der genannten Nachteile fand im Laufe dieser Arbeit verstärkt und gegen Ende ausschließlich, die zweite Methode zur Einführung funktioneller Gruppen über die Schutzgruppenstrategie nach LUKIN *et al.* Anwendung (Abbildung 4.4, im Folgenden als „Methode B“ bezeichnet).^[86,90]

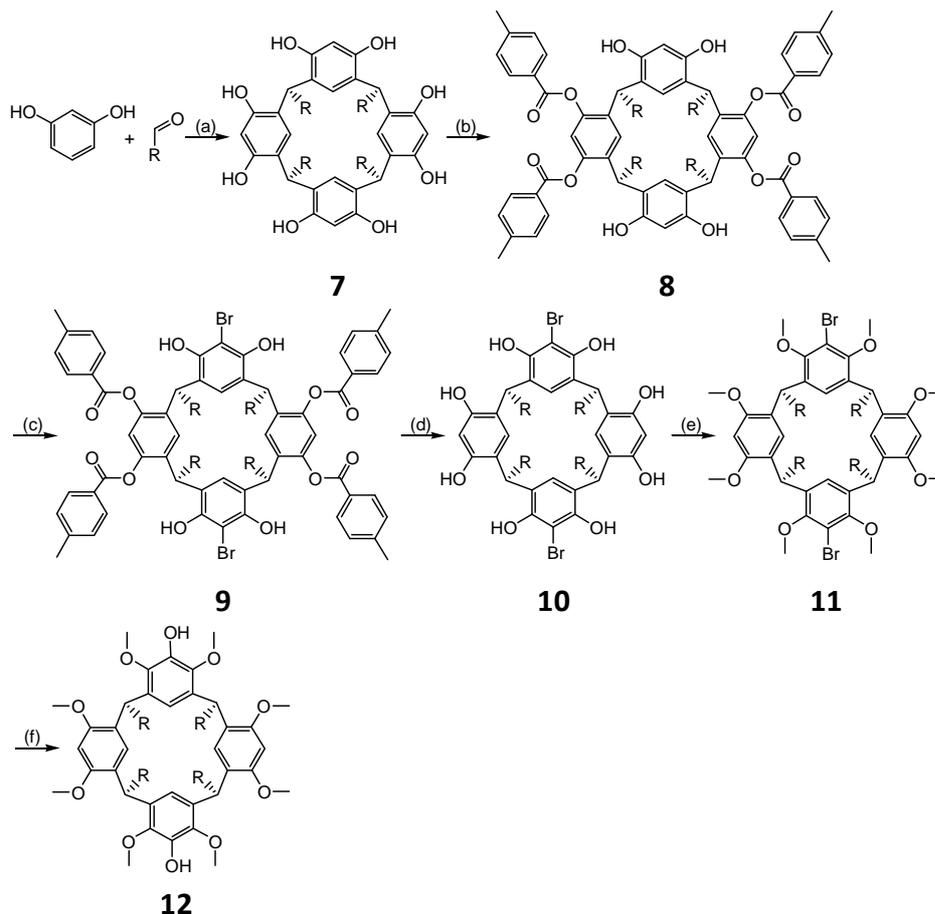


Abbildung 4.4: Zweifach-Funktionalisierung nach Methode B (R = *iso*-Butyl). (a) HCl, EtOH, 87 %. (b) 4 Äq. NEt₃, 4 Äq. 4-Methylbenzoylchlorid, 26 %. (c) NBS, Aceton, 75 %. (d) KOH, MeOH, H₂O, 74 %. (e) NaH, MeI, DMF, 75 %. (f) *n*-BuLi, B(OCH₃)₃, THF, H₂O₂ (30 % in H₂O), NaOH, H₂O, 41 %.

Gestartet wurde erneut mit der Cyclisierung, in diesem Fall zum Resorcaren **7**, welche mit 87 % sehr gut verlief. Bei dem verwendeten Aldehyd handelte es sich um 3-Methylbutyraldehyd, so dass ein Resorcaren mit *iso*-Butyl-Kette erhalten wurde. Im Gegensatz zu Methode A war ein Aldehyd mit kurzer Kette Voraussetzung für die gesamte Synthese, da nur die entsprechenden kurzkettigen Resorcarene im nachfolgenden Schritt ohne Probleme von Nebenprodukten abgetrennt werden konnten (siehe Kapitel 4.1.1). Die zweifach-Funktionalisierung wurde in der nächsten Stufe durch Umsetzung mit Triethylamin und 4-Methylbenzoylchlorid (jeweils vier Äquivalente) realisiert. Nach Ende der Reaktion wurde der entstandene farblose Feststoff durch Absaugen isoliert. Bei diesem handelte es sich im Wesentlichen um das Produkt **8** und Triethylammoniumchlorid.^[83] Von den Autoren wurde nicht beschrieben, dass es an dieser Stelle essentiell für den weiteren Reaktionsverlauf war, dass das Salz vollständig vom Resorcaren **8** abgetrennt wurde. Hierbei hat sich in

mehreren Ansätzen bewährt das Feststoff-Gemisch nicht nur mit Wasser und Acetonitril zu waschen (wie in der Literatur^[84] beschrieben), sondern zusätzlich den Rückstand in Chloroform und Wasser aufzunehmen und die organische Phase mehrfach mit Wasser zu waschen. Nach Umkristallisation aus Ethanol wurde der saubere Tetraester **8** in einer Ausbeute von 26 % erhalten. Die relativ niedrige Ausbeute ist typisch für diese Art der Funktionalisierung,^[83] an dieser frühen Stelle der kompletten Reaktionskaskade jedoch noch tolerierbar. Höhere Ausbeuten sollten stets kritisch betrachtet werden, da diese in zahlreichen eigenen Ansätzen stets auf die zusätzliche Anwesenheit von Triethylammoniumchlorid zurückzuführen waren. Dies führte in der nachfolgenden Bromierung mit NBS dazu, dass neben den gewünschten Bromatomen an den zwei zur Verfügung stehenden nucleophilen Positionen, auch Chloratome elektrophil in das Resorcaren-Gerüst eingeführt wurden, wie durch MALDI-Messungen gezeigt werden konnte. Die erhaltenen NMR-Spektren zeigten dabei stets eine Mischung verschieden halogener Resorcarene an. Der reine, d.h. von Triethylammoniumchlorid befreite, Tetraester **8** konnte allerdings problemlos durch Umsetzung mit NBS zu dem entsprechenden Dibromid **9** in einer Ausbeute von 75 % umgesetzt werden. Durch Verseifung der Schutzgruppen wurde Resorcaren **10** mit einer Ausbeute von 74 % synthetisiert. Wie in Methode A wurde **10** mit Natriumhydrid und Methyljodid methyliert (75 %, z. Vgl. 76 % für Methode A). Die anschließende Funktionalisierung wurde ebenfalls wie in Methode A über Lithiierung durchgeführt. Die lithiierte Spezies wurde daraufhin allerdings nicht mit Chlorameisensäuremethylester, sondern mit Trimethylborat umgesetzt. Oxidative Aufarbeitung mit Wasserstoffperoxid im basischen Milieu bildete dabei das zweifache Phenol **12**. Der große Vorteil dieser Verbindung war die erheblich leichtere Isolierung der Zielverbindung von Nebenprodukten im Vergleich zum Diester **5**. Des Weiteren eröffnete **12** durch die beiden phenolischen Alkoholeinheiten die Anbringung von Anthracen-Einheiten durch nucleophile Substitution. Somit erübrigte sich eine weitere Umsetzung nach der Lithiierung wie in Methode A. Die Ausbeute von **12** konnte auch in mehreren Ansätzen nicht über 40 % gesteigert werden. Dies ist insofern überraschend, als dass der Umsatz in diesem Fall sogar noch niedriger ausfällt als bei der Lithiierungsreaktion von Methode A (43 %), bei der sich durch die vier Bromeinheiten im Edukt weitaus mehr Nebenprodukte ergeben sollten. So wurde in

der Diplomarbeit nachgewiesen, dass neben dem Produkt bei Methode A auch der dreifach-Ester gebildet wurde.^[91] Nebenprodukte sollten also bei dem zweifachen Bromid **11** als Edukt der Lithiierung eher weniger stark zum Tragen kommen. Ein möglicher Grund dafür, warum die Ausbeute dennoch recht niedrig auslief, könnte die Art der Reaktion sein. So hat HARTMANN in ihrer Diplomarbeit 2010 festgestellt, dass die Bildung von vierfachen Boronsäureestern an methylierten Resorcarenen ausgehend vom vierfachen aromatischen Bromid, wesentlich schlechter verlief, als an den methylenverknüpften Cavitanen.^[92] Der Schlüsselschritt war dabei ebenfalls, wie in dieser Arbeit, die Lithiierung des bromierten Edukts und die anschließende Reaktion mit Trimethylborat. Dies zeigte, dass die anfangs schon erwähnte Art der Funktionalisierung der Hydroxy-Gruppen am Resorcaren einen großen Einfluss auf die Reaktivität hat. So ist beispielsweise der entsprechende Cavitand von **12** schon seit 2000 bekannt ($R = C_{11}H_{23}$),^[88] wohingegen die Methoxy-Variante mit dieser Arbeit erstmalig beschrieben wird.

Die isolierten Nebenprodukte **7** und **13** bei der Umsetzung zu **12** sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

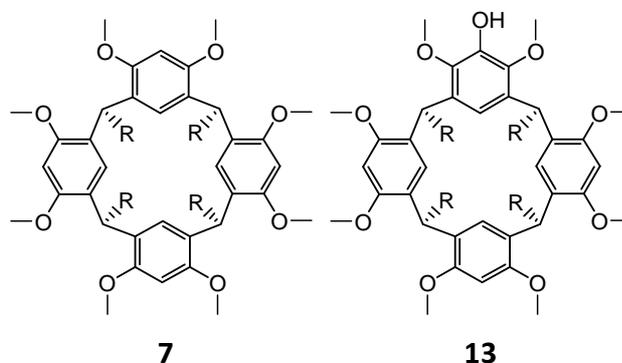


Abbildung 4.5: Verbindungen **7** und **13**, die durch Säulenchromatographie vom zweifachen Alkohol **12** abgetrennt werden konnten.

Obwohl stets äußerst sorgfältig darauf geachtet wurde, dass unter Wasserausschluss gearbeitet wurde, ließ sich die Protonierung zu **7** und **13** nie vermeiden. Dies wurde auch von der Gruppe um SHERBURN im Fall der entsprechenden Cavitanen beobachtet.^[88] Sie berichteten darüber hinaus, dass bei Edukt-Konzentrationen um 20 mmol/L neben dem gewünschten 1,3-funktionalisierten Produkt als Nebenprodukt auch die 1,2-funktionalisierte Verbindung gebildet wird (Abbildung 4.6).

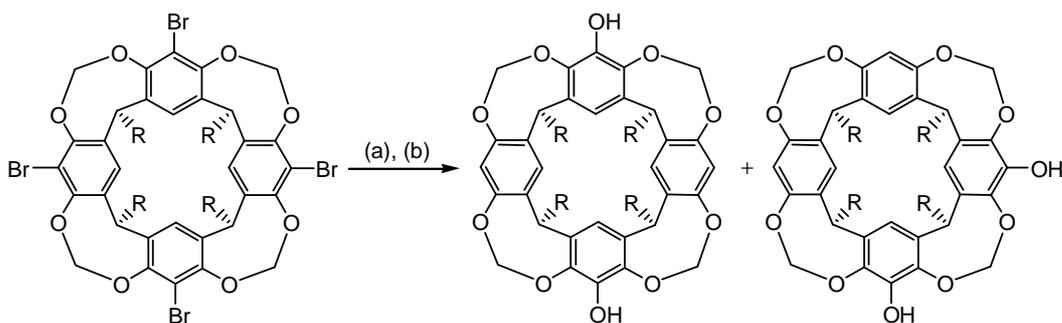


Abbildung 4.6: Bildung des 1,3-Diols und des 1,2-Diols nach zweifacher Lithiierung beobachtet von der Gruppe um SHERBURN ($R = C_{11}H_{23}$).^[88] (a) n -BuLi, THF, MeOH. (b) n -BuLi, $B(OMe)_3$, THF, H_2O_2 (30 % in H_2O), NaOH, H_2O , 40 % (über beide Stufen).

Dabei wird in einer ersten Lithiierung zunächst das zweifache Bromid synthetisiert, welches durch eine zweite Lithiierung zu dem entsprechenden zweifachen Alkohol umgesetzt wurde. Eine chromatographische Trennung der beiden erhaltenen Isomere ist dabei äußerst schwierig. Erst in verdünnten Lösungen um 4 mmol/L wird ausschließlich das 1,3-Produkt gebildet. Die Autoren begründeten dieses Ergebnis dadurch, dass auch die nicht halogenierten Positionen durch *ortho*-Lithiierung metalliert werden können und wiesen nach, dass selbst unfunctionalisierte Cavitanden bei -78 °C teilweise lithiiert werden. Für die in dieser Arbeit verwendeten methylierten Resorcarene konnte dies nicht beobachtet werden. So wurden die Lithiierungen stets in relativ konzentrierten Lösungen um 17 mmol/L durchgeführt. Außerdem wurden statt 2.1 Äquivalenten n -Butyllithium 4.1 Äquivalente eingesetzt um einer Protonierung durch Spuren von Wasser entgegenzuwirken. Eine *ortho*-Lithiierung die beispielsweise zu dem dreifachen Alkohol führen würde, konnte nicht beobachtet werden. Dass, nach Säulenchromatographie, ausschließlich das 1,3-funktionalisierte Produkt isoliert wurde, kann eindeutig durch das in Abbildung 4.7 gezeigte 1H -NMR-Spektrum belegt werden.

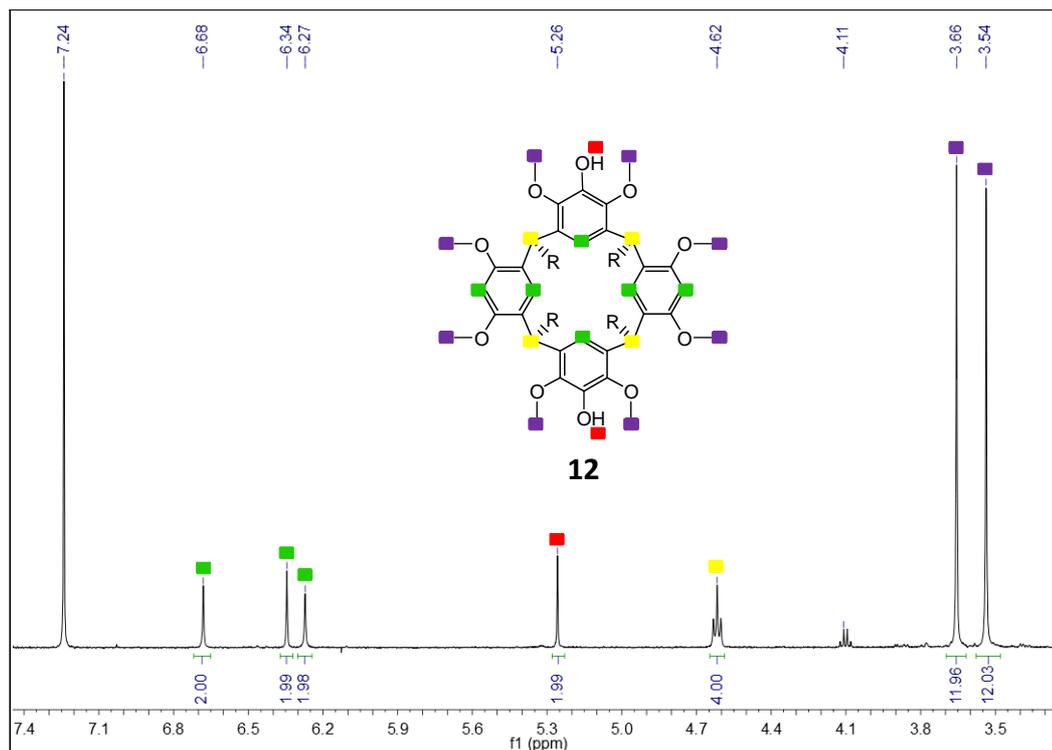


Abbildung 4.7: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des zweifachen phenolischen Alkohols **12** in CDCl_3 (7.24 ppm) mit Zuordnung. Das Signal bei 4.1 ppm ist Rückständen an Ethylacetat zuzuordnen, die auch im Hochvakuum nicht entfernt werden konnten. Ein farblich gekennzeichnetes Signal im Spektrum entspricht den gleich gefärbten Protonen im Molekül.

Auf Grund der zwei vorliegenden Spiegelebenen im Molekül wurde ein übersichtliches ^1H -NMR Spektrum erhalten. Die aromatischen Protonen ergaben drei Signale (grün) und die beiden Hydroxy-Protonen nur ein Singulett (rot). Ein Rückschluss auf die Geometrie der Funktionalisierung, 1,2- oder 1,3, wurde durch Betrachtung der übrigen Signale möglich. So belegte das Triplett bei 4.62 ppm (gelb), dass die Hydroxy-Protonen auf gegenüberliegenden Seiten angebracht waren. Diese Annahme wurde zusätzlich durch die beiden Singuletts bei 3.54 ppm und 3.66 ppm (violett) gestützt, welche den Methoxy-Protonen zuzuordnen waren. Im Falle des 1,2-funktionalisierten Resorcarens wären sowohl für die Methin-Protonen als auch für die Methoxy-Protonen jeweils doppelt so viele Signale zu erwarten gewesen. Bei der Lithiierung von **11** wurde demnach ausschließlich das 1,3-funktionalisierte Produkt **12** erhalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl Methode A als auch Methode B zur Darstellung zweifach-funktionalisierter Resorcarene geeignet waren. Der entscheidende Schritt der Distal-Funktionalisierung, die Bildung des Diesters **5** (41 %

Ausbeute, aufwendige Abtrennung eines Nebenproduktes) erfolgte bei Methode A in der vierten Stufe und fiel somit stärker ins Gewicht als bei Methode B, bei der direkt nach der Resorcaren-Cyclisierung in der zweiten Stufe die Anbringung der Schutzgruppen erfolgte. Das vierfach verstärkte Produkt **8** der Methode B konnte zudem ohne umständliche Säulenchromatographie, wie im Fall von Methode A, durch Umkristallisation rein erhalten werden.

Methode B umging außerdem die kritische Reduktion des Diesters **5** von Methode A, der einen zweiten Flaschenhals der Syntheseroute A darstellte. Stattdessen wurde der zweifache phenolische Alkohol **12** gebildet, welcher durch Folgereaktionen, wie beispielsweise die nucleophile Substitution, eine Funktionalisierung des Resorcarens ermöglichte. Rückblickend ist daher Methode B gegenüber A zu bevorzugen.

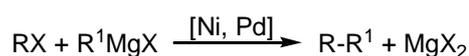
Die Synthese geeigneter Anthracen-Derivate zur Anknüpfung an die zweifach-funktionalisierten Resorcarene **1** und **12** ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

4.2 Anthracen-Funktionalisierung

Wie in der Aufgabenstellung (Kapitel 3) schon erläutert war es das Ziel dieser Arbeit zweifach-funktionalisierte Anthracen-Systeme zu synthetisieren, die nicht über die Positionen 9 und 10 funktionalisiert waren. Durch Senkung des sterischen Anspruchs an diesen photoaktiven Stellen sollte die Dimerisierung bevorzugt zwischen den Positionen 9 und 10 ablaufen (näheres dazu in Kapitel 4.4). Ein wichtiges Werkzeug in dieser Arbeit war dabei die Kumada-Corriu-Kupplung deren Vorzüge im folgenden Abschnitt dargelegt werden. Anschließend steht die Synthese der verwendeten Anthracen-Systeme im Vordergrund.

4.2.1 Bisheriger Kenntnisstand

Die Kumada-Corriu-Reaktion (im Folgenden nur noch als Kumada-Kupplung bzw. Reaktion bezeichnet) ist klassischerweise eine Kreuzkupplungsreaktion zwischen einem organischen Halogenid und einer Grignard-Verbindung unter Nickel- bzw. Palladium-Katalyse (Abbildung 4.8).^[93]



R, R¹ = Aryl, Vinyl, Alkyl
X = Cl, Br, I

Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Kumada-Kupplung.

Diese Reaktion wurde bereits 1972 von den Arbeitsgruppen um KUMADA und CORRIU veröffentlicht und gehört somit zu den ersten Nickel- bzw. Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.^[94,95] Ein eindeutiger Vorteil dieser Reaktion ist die Tatsache, dass chlorierte Verbindungen (RX in Abbildung 4.8), im Gegensatz zu anderen Kreuzkupplungsreaktionen, problemlos umgesetzt werden können. Des Weiteren bietet der Einsatz von Nickel-Katalysatoren eine kostengünstige Alternative gegenüber den teureren Palladium-Katalysatoren. Die Gruppe um FÜRSTNER zeigte 2002

darüber hinaus, dass auch Eisenkomplexe, als nicht-toxischer Ersatz der Nickelverbindungen, als Katalysator fungieren können (Abbildung 4.9).^[96,97]

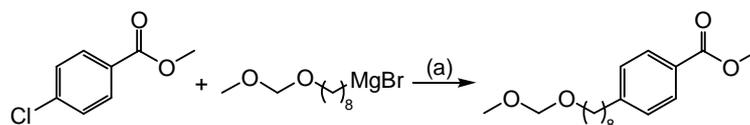


Abbildung 4.9: Eisenkatalysierte Kumada-Kupplung nach FÜRSTNER.^[96,97] (a) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, THF, NMP, 5 min, RT, 88 %.

Die zur Kumada-Kupplung benötigten Grignard-Reagenzien sind entweder kommerziell erhältlich oder können durch klassische Reaktionen wie die Insertion von Magnesium in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung oder durch Halogen-Magnesium-Austausch synthetisiert werden. Ein Problem können dabei elektronenreiche Verbindungen darstellen, deren Umwandlung in eine Grignard-Verbindung oft nicht trivial ist. So muss beispielsweise 4-Bromanisol 24-48 h in Gegenwart von Magnesium unter Rückfluss erhitzt werden um eine 100 %ige Umsetzung zur entsprechenden Grignard-Verbindung zu bewirken.^[98] Abhilfe schafft dabei eine Methode die erstmals von IIDA *et al.* 2001 veröffentlicht wurde.^[99] Dabei bildet eine Mischung aus *n*-Butyllithium und *n*-Butylmagnesiumchlorid einen *n*- Bu_3MgLi -Komplex welcher in der Lage ist Magnesium auf verschiedene Substrate zu übertragen. LAU *et al.* zeigten 2007,^[98] dass dieser Komplex elektronenreiche Aromaten, sehr schnell unter schonenden Bedingungen in die entsprechenden Grignard-Verbindungen überführt. Das schon oben erwähnte 4-Bromanisol kann dadurch in weniger als fünf Minuten bei 0 °C zur magnesiierten Verbindung umgesetzt und anschließend mit einem passenden Reaktionspartner per Kumada-Kupplung verknüpft werden (Abbildung 4.10).

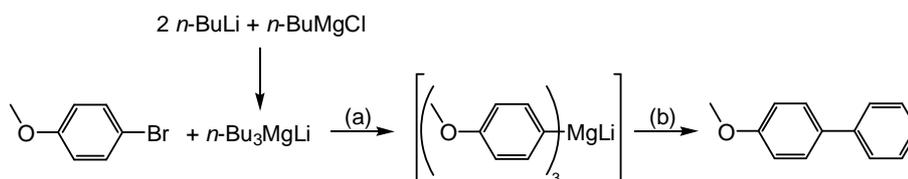


Abbildung 4.10: Kumada-Kupplung nach Lau *et al.*^[98] (a) THF, 0 °C. (b) Brombenzol, NiCl_2dppp , THF, 82 %.

Zahlreiche Übersichtsartikel geben einen Überblick über die Möglichkeiten der Kumada-Kupplung in der organischen Synthese.^[100,101,102] So wurde diese

Kreuzkupplung auch schon zur Funktionalisierung von Anthracen verwendet. Dabei überwiegen die Beispiele für Anthracene, die in den Positionen 9 und 10^[103,104] oder 1 und 8^[105–109] funktionalisiert werden. Beispielhaft ist in Abbildung 4.11 die Reaktion von 1,8-Dichloranthracen mit der Grignard-Verbindung eines geschützten Aldehyds gezeigt.^[106]

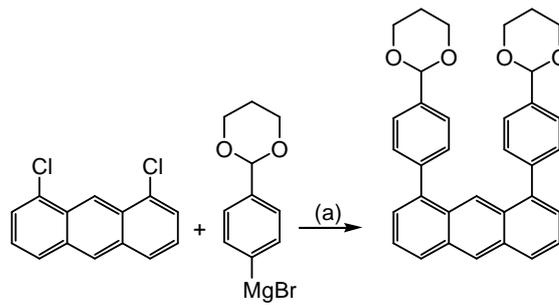


Abbildung 4.11: Zweifache Funktionalisierung von Anthracen mit einem Acetalgeschützten Aldehyd. (a) Ni(acac)₂, PPh₃, THF, 81 %.^[106]

Umsetzungen an den Positionen 1 und 5 sind dagegen weitaus seltener und umfassen bislang nur die Anbringung von Alkinen an das Anthracen-Gerüst.^[110,111]

4.2.2 Eigene Arbeiten zur Funktionalisierung von Anthracenen^[112]

Ein adäquates und sehr häufig verwendetes Mittel um Anthracen-Derivate zu synthetisieren bestand in der Reduktion der kostengünstigen Anthrachinone. Bevor die im letzten Abschnitt beschriebene Kumada-Kupplung zum Einsatz kam, war es zunächst das Ziel dieser Arbeit Anthracene mit Alkohol-Funktionalitäten aus entsprechenden Anthrachinonen zu gewinnen. Diese sollten mit dem Resorcaren **1** über nucleophile Substitution umgesetzt werden um die gewünschten Makrozyklen zu erhalten.

Verschiedene Dihydroxyanthrachinone waren kommerziell erhältlich von denen zwei als Edukte eingesetzt wurden (siehe unten). Die Synthese von 2,6-Dihydroxyanthracen (**14**) ausgehend von 2,6-Dihydroxyanthrachinon war zudem literaturbekannt und bestand aus der Reduktion des Anthrachinons mit Natriumborhydrid (Abbildung 4.12).^[113,114]

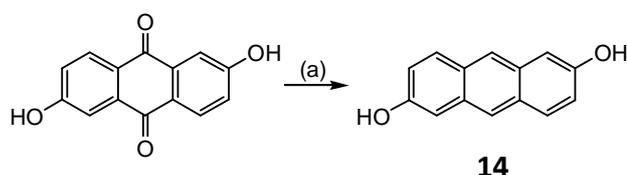


Abbildung 4.12: Synthese von 2,6-Dihydroxyanthracen (**14**). (a) BOLDT:^[113] NaBH₄, Wasser, Ethanol, 5 min Rückfluss, 82 %. (a) CORBETT *et al.*:^[114] NaBH₄, Wasser, 15 min Rückfluss, 60 %.

Die Umsetzung gestaltete sich allerdings weniger trivial als erwartet. So konnte auch in mehreren Ansätzen das Resultat von BOLDT^[113] nicht reproduziert und das Produkt **14** nicht isoliert werden. Dabei wurden sowohl die Reaktionsdauer im Bereich von 5 min bis zum Rühren über Nacht unter Rückfluss als auch die Aufarbeitung mit verd. Salzsäure variiert. Eine erfolgreiche Umsetzung ergab sich erst als das Versuchsprotokoll von CORBETT *et al.* exakt eingehalten wurde.^[114] Dieses unterschied sich von der BOLDT-Vorschrift nur in wenigen Punkten wie beispielsweise den verwendeten Lösungsmitteln (BOLDT: Reaktion in einem Ethanol-Wasser-Gemisch, CORBETT: Reaktion in Wasser), allerdings wurde das Anthrachinon-Natriumborhydrid-Gemisch für 15 min unter Rückfluss erhitzt und direkt aufgearbeitet. Eine längere Erwärmung war nicht ratsam, da diese zur Zersetzung des Produkts führte.

An diesem Beispiel wird deutlich, dass die so einfach anmutende Reduktion von Dihydroxyanthrachinonen durchaus schwierig in der Umsetzung sein kann. Ein wesentlicher Grund ist sicherlich in der Instabilität der erhaltenen Dihydroxyanthracene zu suchen. KISSEL *et al.* stellten fest, dass 1,5-Dihydroxyanthracen bereits durch Lichteinwirkung oder durch Spuren von Sauerstoff Abbauprodukte zeigte.^[115] LAMPE berichtete bereits 1909, dass 1,5- und 1,8-Dihydroxyanthracen nur in trockenem Zustand aufbewahrt werden dürfen, „da es sich feucht unter Dunkelfärbung zersetzt“.^[116] Folgerichtig war in dieser Arbeit eine direkte Reduktion von 1,8-Dihydroxyanthrachinon auch in mehreren Ansätzen und selbst durch Anwendung der optimierten Methode zur Reduktion von 2,6-Dihydroxyanthrachinon nicht möglich (Abbildung 4.13).

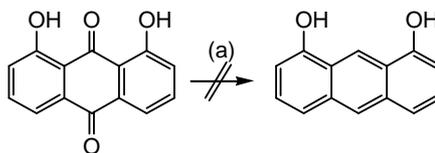


Abbildung 4.13: Versuchte Reduktion von 1,8-Dihydroxyanthrachinon. (a) NaBH₄, Wasser, 15 min Rückfluss.

Auf Grund der genannten Probleme bei der Reduktion der dihydroxylierten Anthrachinone wurde die Strategie zur Synthese von funktionalisierten Anthracenen geändert und verstärkt die Kumada-Kupplung eingesetzt. Wie im letzten Abschnitt beschrieben ist die Kumada-Kupplung eine geeignete Methode um eine Reihe von Substraten mit Grignard-Verbindungen umzusetzen. Dabei reagieren auch chlorierte Verbindungen, die in anderen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eher dazu neigen, keine Reaktion zu zeigen. Die Synthese geeigneter chlorierter Anthracene wie 1,5-Dichloranthracen (**15**) oder 1,8-Dichloranthracen (**16**) war literaturbekannt^[117,118] und konnte durch Reduktion der entsprechenden Anthrachinone (Abbildung 4.14) in dieser Arbeit in einem Multigrammmaßstab realisiert werden.

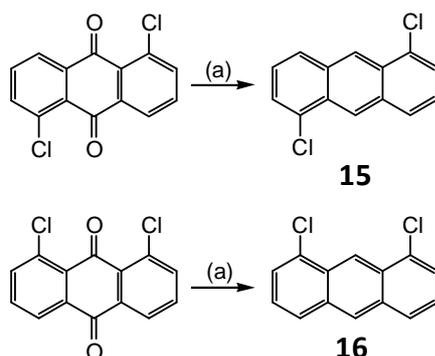


Abbildung 4.14: Reduktion von 1,5-Dichloranthrachinon und 1,8-Dichloranthrachinon zu den entsprechenden Anthracenen **15** und **16**. (a) Zn, NH₃, HCl, *iso*-Propanol, **15**: 81 %, **16**: 48 %.

Anders als die entsprechenden Dihydroxyanthracene zeigten diese Verbindungen keine Zersetzungerscheinungen bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss und stellten somit ideale Bausteine für die Kumada-Kupplung dar.

Zunächst wurde der FÜRSTNER-Ansatz verfolgt, in dem chlorierte Verbindungen unter Eisenkatalyse mit Grignard-Verbindungen umgesetzt werden (siehe Kapitel 4.2.1).^[96]

Diese Route war besonders deswegen sehr elegant, da die beschriebenen Reaktionen in wenigen Minuten (5-10 Minuten) mit guten Ausbeuten abliefen und funktionelle Gruppen wie Doppelbindungen und geschützte Alkohole tolerierten. Eine Anwendung dieser Methode für Anthracen-Systeme wurde bislang nicht publiziert. Daher wurde zunächst in einer Testreaktion überprüft, inwieweit sich das FÜRSTNER-Konzept auch auf Anthracen-Einheiten übertragen ließ. Sowohl 1,5- (**15**) als auch 1,8-Dichloranthracen (**16**) wurden mit *n*-Butylmagnesiumchlorid umgesetzt (Abbildung 4.15) und zeigten beide bereits nach 10 min die Umsetzung zu den Produkten **17** und **18** an (Reaktionskontrolle durch DC, MALDI, GC).

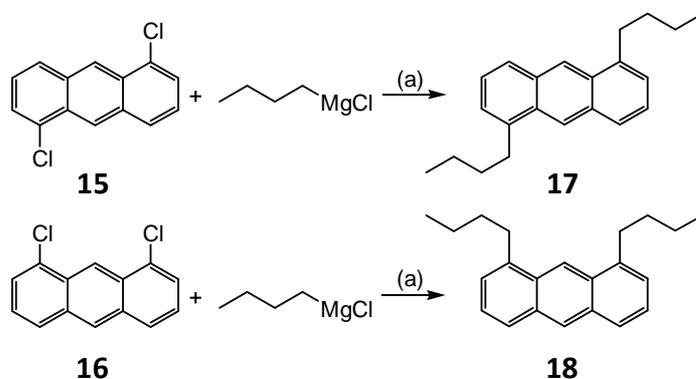


Abbildung 4.15: Kumada-Kupplung nach FÜRSTNER^[96] mit 1,5- (**15**) und 1,8-Dichloranthracen (**16**). (a) [Fe(acac)₃], THF, NMP, RT. Da es sich nur um Testreaktionen handelte, wurden die Ausbeuten nicht bestimmt.

Die Verwendung von Grignard-Verbindungen mit angebenen funktionellen Gruppen verlief allerdings weniger erfolgreich. So konnte weder das MOM-geschützte 8-Bromooctanol noch 3-Brom-1-Penten mit 1,5- (**15**) oder 1,8-Dichloranthracen (**16**) erfolgreich umgesetzt werden (Abbildung 4.16).

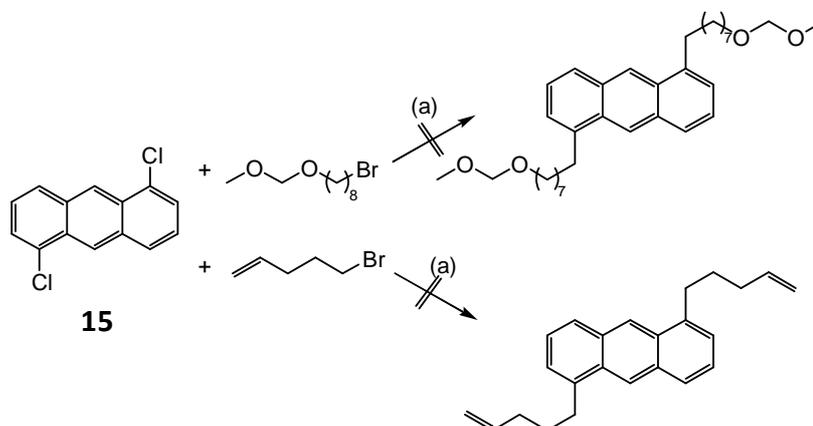


Abbildung 4.16: Versuch der Anbringung von funktionalisierten Alkyleinheiten nach FÜRSTNER.^[96] Reaktionen mit 1,8-Dichloranthracen (**16**) verliefen analog. (a) Mg, THF, $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, THF, NMP, RT. Eine Reaktion zu den gewünschten Produkten konnte nicht festgestellt werden.

Der Fortschritt der Grignard-Bildung nach Umsetzung der entsprechenden Verbindung mit Magnesium wurde jeweils per GC überprüft, so dass dieser Punkt als Fehlerquelle auszuschließen war. Des Weiteren wurden sowohl das ungesättigte Halogenid als auch der geschützte Alkohol von der FÜRSTNER-Gruppe ebenfalls verwendet. Folgerichtig verblieb als letzter zu ändernder Punkt das halogenierte Substrat. FÜRSTNER *et al.* verwendeten dabei eine Verbindung die in *para*-Stellung zum Chloratom einen elektronenziehenden Methylester aufwies (Abbildung 4.9). Im Falle von elektronenreichen Substraten stellten sie fest, dass Triflate wesentlich besser zur Kupplung geeignet waren. Die Synthese des zweifachen Triflats am Anthracen in Position 1 und 8 **21a** ist literaturbekannt und konnte reproduziert werden (Abbildung 4.17).^[115]

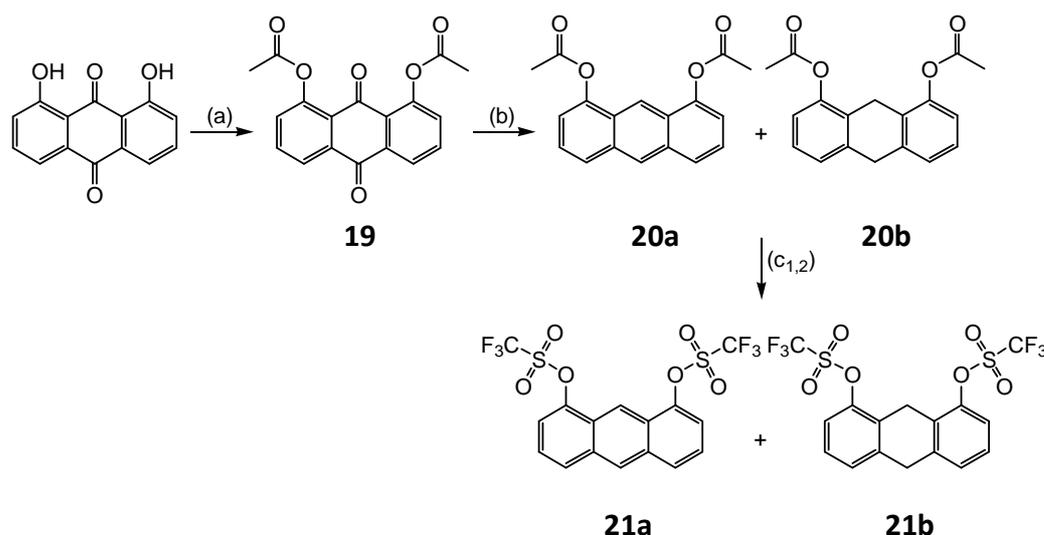


Abbildung 4.17: Route zur Synthese von 1,8-Di(trifluormethansulfonyl)oxyanthracen (**21a**) nach KISSEL *et al.*^[115] (a) Acetylchlorid, Pyridin, 66 %. (b) Zn, Essigsäure, Acetylchlorid, Pyridin. (c₁) Methylamin, Methanol, Dichlormethan, (c₂) Triethylamin, TFA, Dichlormethan. Das gebildete 1,8-Di(trifluormethansulfonyl)oxy-9,10-dihydroanthracen (**21b**) konnte nicht vollständig abgetrennt werden.

Dabei kam die schon erwähnte Instabilität des 1,8-Dihydroxyanthracens erneut insofern zum Tragen, als dass die Hydroxyfunktionen zunächst zu **19** acetyliert und erst anschließend reduziert wurden, um einer Zersetzung vorzubeugen. Dabei wurde das zweifach acetylierte Anthracen **20a** als Gemisch (78:22) mit 1,8-Diacetoxy-9,10-dihydroanthracen (**20b**) isoliert. Dieses ließ sich trotz Säulenchromatographie nicht komplett vom Produkt abtrennen. Die Bildung des Triflats **21a** erfolgte im letzten Schritt direkt nach der Abspaltung der Acetylfunktionen unter Lichtausschluss und Argon-Atmosphäre. Auch in diesem Fall konnte das resultierende Nebenprodukt 1,8-Di(trifluormethansulfonyl)oxy-9,10dihydroanthracen (**21b**) nicht komplett durch Säulenchromatographie abgetrennt werden. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet, da das Nebenprodukt weder den folgenden Reaktionsverlauf störte noch die Erkenntnisse in Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Anthracens für eine spätere Kupplung beeinträchtigte. Eine Reaktion des Gemisches mit der Grignard-Verbindung des MOM-geschützten 8-Bromoctanols zeigte allerdings keine Umsetzung zu dem gewünschten Produkt (Abbildung 4.18), so dass weder das Nebenprodukt **21b** noch das Hauptprodukt **21a** geeignete Edukte für die Kumada-Kupplung nach FÜRSTNER waren.

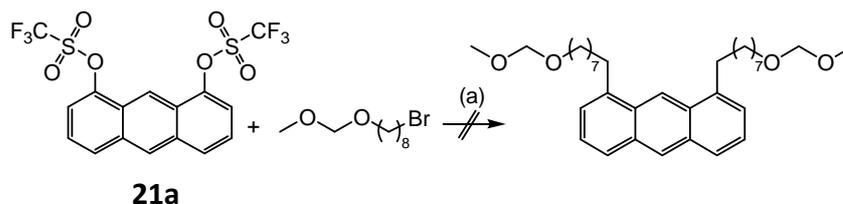


Abbildung 4.18: Versuchte Umsetzung des Ditriflats **21a**. **21a** wird dabei als Gemisch mit **21b** eingesetzt. (a) Mg, THF, [Fe(acac)₃], THF, NMP, RT. Eine Reaktion zu dem gewünschten Produkt konnte nicht festgestellt werden.

Auf Grund der aufwändigen Reaktionsführung von 1,8-Dihydroxyanthrachinon zum 1,8-Ditriflat **21a** und der anschließenden erfolglosen Kupplung wurde darauf verzichtet diese Route auch für das entsprechende 1,5-Derivat auszuprobieren.

Abschließend konnte also festgestellt werden, dass 1,5- (**15**) und 1,8-Dichloranthracen (**16**) mit Butylmagnesiumchlorid unter Eisenkatalyse butyliert werden konnten. Eine Eisen-katalysierte Kupplung mit funktionalisierten Grignard-Verbindungen konnte bislang allerdings nicht gezeigt werden.

Aus diesem Grund wurde für die weiteren Umsetzungen in dieser Arbeit auf Nickel-Katalysatoren zurückgegriffen, die sich seit den Anfängen der Kumada-Kreuzkupplung bewährt haben. So wurde sowohl 1,5- (**15**) als auch 1,8-Dichloranthracen (**16**) unter Nickelkatalyse mit Methylmagnesiumchlorid unter schonenden Bedingungen bei Raumtemperatur erfolgreich umgesetzt (Abbildung 4.19).

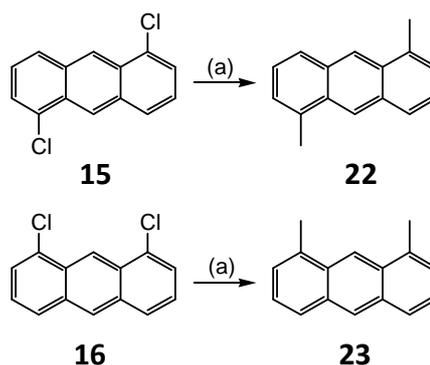


Abbildung 4.19: Nickel-katalysierte Methylierung von 1,5- (**15**) bzw. 1,8-Dichloranthracen (**16**). (a) Methylmagnesiumchlorid, NiCl₂dppp, THF, RT, **22**: 51 %, **23**: 41 %.

Die gebildeten dimethylierten Verbindungen **22** und **23** waren zwar literaturbekannt, konnten bislang allerdings nur durch recht aufwändige Methoden synthetisiert werden. Eine Möglichkeit bestand beispielsweise in der Reduktion des entsprechenden

Anthrachinons, welches zunächst durch säurekatalysierte Cyclisierung synthetisiert wurde (Abbildung 4.20).^[119]

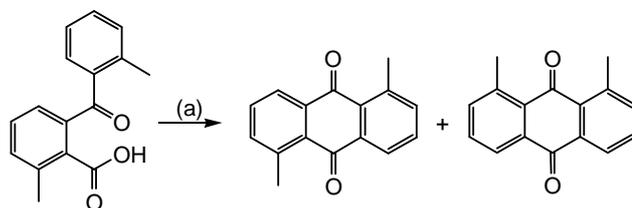


Abbildung 4.20: Synthese von 1,5- und 1,8-Dimethylanthrachinon durch säurekatalysierte Cyclisierung.^[119] (a) H_2SO_4 , unterschiedliche Reaktionstemperaturen, bzw. Reaktionsdauern.

Bei diesem Schritt entstanden allerdings sowohl das 1,5- als auch das 1,8-Dimethylanthrachinon. Die aufwendige Trennung beider Verbindungen erfolgte durch Kristallisation. Demgegenüber weist die hier vorgestellte Methode den Vorteil auf, dass die Positionen der Methylgruppen durch die Chlor-Substituenten vorgegeben waren und die methylierten Verbindungen daher gezielt hergestellt werden konnten. Durch radikalische Bromierung konnten sowohl **22** als auch **23** in das jeweilige benzyliche Dibromid überführt werden (Abbildung 4.21).

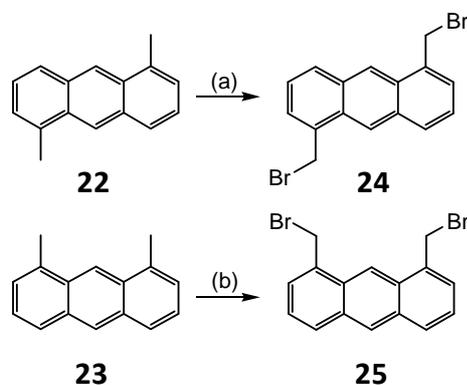


Abbildung 4.21: Bromierung von 1,5- (**22**) und 1,8-Dimethylanthracen (**23**). (a) NBS, Dibenzoylperoxid, CCl_4 , Waschen mit Methanol, 45 %. (b) NBS, Dibenzoylperoxid, CCl_4 , Filtration, Umkristallisation aus Chloroform, 19 %.

Eine Bromierung in den Positionen 9 bzw. 10 konnte bislang nicht beobachtet werden, trotz der Tatsache, dass NBS üblicherweise für die elektrophile Bromierung dieser Positionen am unsubstituierten Anthracen verwendet wird.^[120] Als Lösungsmittel für Bromierungen mit NBS hat sich generell Tetrachlormethan bewährt, da das gebildete NHS in der Regel leicht abfiltriert werden kann. Dies führte im Fall der Synthese der

Verbindungen **24** und **25** allerdings nur zu einer relativ niedrigen Ausbeute von weniger als 20 %. Grund hierfür war die schlechte Löslichkeit der Produkte in Tetrachlormethan, die darin resultierte, dass die bromierten Anthracene im Filtrationsschritt ebenfalls zum Teil abgetrennt wurden. Die Ausbeute ließ sich mehr als verdoppeln (45 % für **24**) wenn zu der abgekühlten Reaktionsmischung lediglich Methanol gegeben wurde und der zurückbleibende Feststoff isoliert wurde. Durch diese einfache Aufarbeitung konnte **24** sauber gewonnen werden und vorhandenes NHS abgetrennt werden. Für **25** wurde noch klassisch aufgearbeitet und diese erst später entdeckte Methode nicht mehr angewendet, da sich im weiteren Verlauf zeigte, dass **25** als 1,8-funktionalisiertes Anthracen mit Resorcaren **12** keine dimere Kapsel bildete (siehe Kapitel 4.3.2). Der Fokus wurde daraufhin ausschließlich auf 1,5-funktionalisierte Anthracene gelegt. Während die Synthese von 1,8-Bis(bromomethyl)anthracen (**25**) bereits in einigen Publikationen veröffentlicht war, ^[121,122] fand sich nur eine Stelle in der Literatur worin die Synthese von **24** beschrieben wurde. ^[123] Die zweistufige Umsetzung ging dabei von 1,5-Bis(methoxycarbonyl)anthracen aus, welches zunächst reduziert und anschließend bromiert wurde. Die Ausbeute über beide Stufen betrug dabei 20 %, die hier vorgestellte Syntheseroute stellt also eine mehr als brauchbare Alternative dar.

Um die photochemischen Eigenschaften der Anthracen-Einheit gegenüber Verbindung **24** entscheidend zu verändern, sollte das aromatische System durch Benzoleinheiten erweitert werden. Inwiefern diese Ausdehnung des π -Systems einen Einfluss auf die Photochemie hatte, wird in Kapitel 4.4.2 thematisiert. Zur synthetischen Darstellung eines π -erweiterten Anthracens stellte die Kumada-Kupplung erneut das entscheidende Hilfsmittel dar. Durch Nickel-katalysierte Reaktion der dichlorierten Verbindung **15** mit dem geschützten Aldehyd **26** konnte Verbindung **27** synthetisiert werden (Abbildung 4.22).

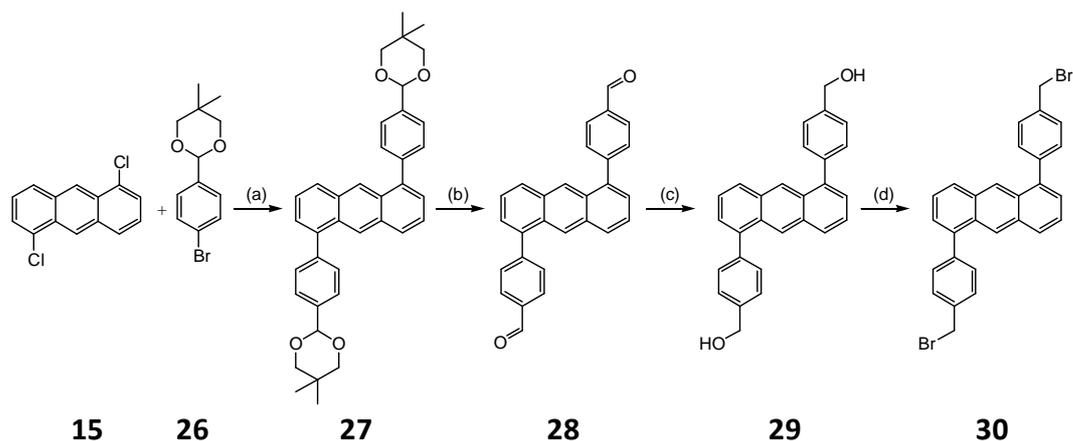


Abbildung 4.22: Synthese des zweifachen benzylichen Bromids **30**. (a) Mg, THF, Ni(acac)₂, PPh₃, THF, 67 %. (b) TFA, H₂O, THF, 89 % (Rohprodukt). (c) NaBH₄, MeOH/1,4-Dioxan, 76 %. (d) PBr₃, CH₂Cl₂, 88 %.

Obwohl von einer ähnlichen Reaktion mit 1,8-Dichloranthracen (**16**) schon 1992 berichtet wurde (Abbildung 4.11),^[106] wurde die entsprechende 1,5-Verbindung **27** in dieser Arbeit erstmalig synthetisiert.^[112] Die Ausbeute liegt dabei mit 67 %, für eine doppelte Kumada-Kupplung, in einem sehr guten Bereich. Nach Hydrolyse der Schutzgruppen mit wässriger TFA in THF wurde der entsprechende Dialdehyd **28** mit 89 % isoliert (Ausbeute des Rohproduktes). VÖGTLE *et al.* setzten das 1,8-Produkt direkt ohne weitere Reinigung für nachfolgende Wittig-Reaktionen ein, um eine Oxidation der Aldehyde zu verhindern.^[106] Aus diesem Grund wurde **28** ebenfalls als Rohprodukt ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt. Im Unterschied zu VÖGTLE *et al.* folgte keine Wittig-Reaktion, sondern eine Reduktion mit Natriumborhydrid zu dem entsprechenden Dialkohol **29** (76 % Ausbeute). Abschließend wurde **29** mit 88 %iger Ausbeute durch Umsetzung mit Phosphortribromid in das benzyliche Bromid **30** überführt. Die Verbindungen **27** - **30** wurden in dieser Arbeit erstmalig synthetisiert und ermöglichten durch die vorhandenen funktionellen Gruppen eine Verknüpfung mit weiteren molekularen Bausteinen, wie Resorcarenen (siehe Kapitel 4.3.2).

Das Potential der Kumada-Kupplung zur Funktionalisierung von Anthracenen wurde zusätzlich gezeigt, indem 1,5-Dichloranthracen (**15**) mit 4-Bromveratrol unter Nickel-Katalyse umgesetzt wurde (Abbildung 4.23).

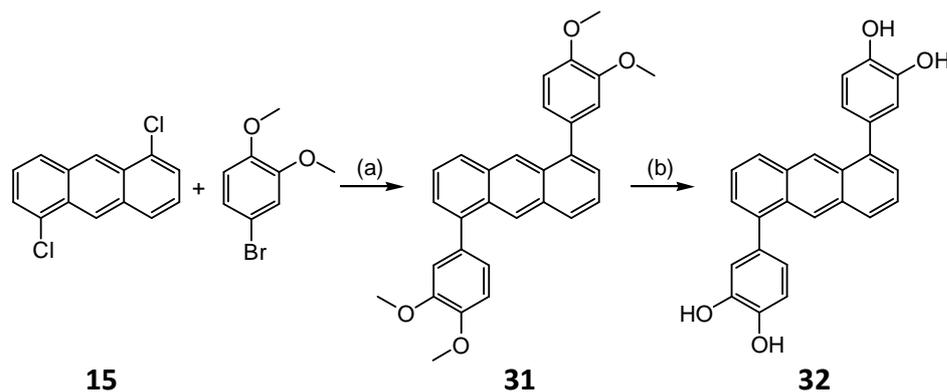


Abbildung 4.23: Synthese von **32** ausgehend von 1,5-Dichloranthracen (**15**). (a) *n*-BuLi, *n*-BuMgCl, NiCl₂dppp, THF, 19 %. (b) BBr₃, CH₂Cl₂, 91 %.

Die Bildung der entsprechenden Grignard-Verbindung von 4-Bromveratrol mit Magnesium wurde in der Literatur bereits beschrieben. Diese Reaktion benötigte laut Literaturvorschrift bis zum vollständigen Umsatz allerdings 12 Stunden Erhitzen unter Rückfluss.^[124] In dieser Arbeit konnte als Verbesserung dieser Vorschrift das in Kapitel 4.2.1 beschriebene Protokoll zur Metallierung von elektronenreichen Aromaten^[98,99] erfolgreich auch auf Bromveratrol angewandt werden. Der Fortschritt der Reaktion konnte per GC verfolgt werden. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion bereits nach 70 min bei Raumtemperatur abgeschlossen war und somit wesentlich schneller und auch bei milderen Bedingungen ablief als von CASHMAN *et al.* beschrieben.^[124] Die metallierte Spezies konnte daraufhin erfolgreich mit 1,5-Dichloranthracen (**15**) in 19 % Ausbeute zum gewünschten Produkt **31** umgesetzt werden. Dabei wurde die vielversprechende Metallierungs-Methode von IIDA *et al.*^[99] erstmalig auf Anthracen-Systeme angewandt. Ein Nachteil der Funktionalisierung von Anthracen in den Positionen 1 und 5 durch Kumada-Kupplung bestand darin, dass Nebenprodukte teilweise nur unter großem Aufwand säulenchromatographisch abgetrennt werden konnten. So traten in diesem Fall als Nebenprodukte vor allem das monogekuppelte Anthracen **33**, als auch das homogekuppelte Veratrol-Dimer **34** verstärkt auf (Abbildung 4.24).

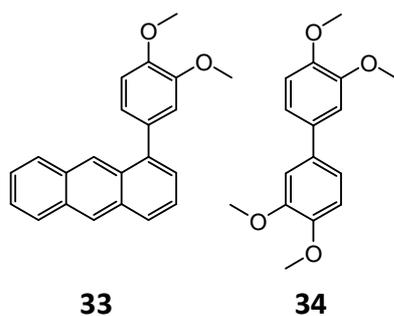


Abbildung 4.24: Nebenprodukte **33** und **34** die bei der Synthese von **31** erhalten wurden.

33 ließ sich durch Säulenchromatographie noch relativ gut vom Produkt isolieren, während **34** nur sehr schwer entfernt werden konnte. Durch nachfolgende Umkristallisation aus THF ließ sich vor allem **34** abtrennen, allerdings litt darunter auch die Ausbeute, welche mit 19 % im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit durchgeführten Kumada-Kupplungen niedrig ausfällt. Da stets auch eine große Menge an Mischfraktionen gewonnen wurde, kann es von Vorteil sein, die teilweise verunreinigte Verbindung direkt in der nächsten Stufe einzusetzen. Bei der in dieser Arbeit ebenfalls durchgeführten Demethylierung von **31** mit Bortribromid (Abbildung 4.23) hat sich dieses Vorgehen beispielsweise bewährt. So konnte auch teilweise verunreinigtes Edukt zur reinen Verbindung **32** umgesetzt werden. Die noch vorhandenen Nebenprodukte wurden durch Waschen der organischen Phase mit Wasser entfernt und konnten im NMR nicht mehr nachgewiesen werden. Die Demethylierung zu dem vierfachen Phenol **32** verlief mit 91 % Ausbeute sehr gut. Neben der Funktionalisierung der Phenolfunktionen über nucleophile Substitution bietet das Molekül **32** zusätzlich die Möglichkeit zur Anknüpfung verschiedener funktioneller Gruppen wie Boronsäuren oder Aldehyden. **32** stellt somit ein äußerst vielseitiges Edukt für die Synthese neuer Anthracen-Systeme dar. Zur Kapselsynthese wurde **32** in ersten Versuchen, die bislang nicht erfolgreich verliefen, bereits herangezogen. Hier könnten in zukünftigen Arbeiten interessante Ergebnisse erzielt werden.

Sowohl **31** als auch **32** wurden in dieser Arbeit erstmalig synthetisiert.^[112] Abgesehen von einer Patentschrift aus dem Jahr 2008,^[125] in der das 9,10-Derivat beschrieben ist, ist **32** das erste Anthracen-Derivat welches in dieser Weise mit zwei Catecholeinheiten funktionalisiert wurde.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit mehrere Anthracen-Verbindungen synthetisiert, die jeweils zwei Stellen zur weiteren chemischen Anbindung von molekularen Bausteinen anbieten. Neben der literaturbekannten Synthese von 2,6-Dihydroxyanthracen (**14**) eröffnete vor allem die Kumada-Kupplung den Zugang zu einer Reihe von größtenteils vorher noch nicht beschriebenen 1,5-funktionalisierten Anthracenen. Da in Anthracen-Molekülen üblicherweise die Positionen 9 und 10 bevorzugt reagieren,^[63,64,65] bietet die Anwendung dieser Methode die Möglichkeit Funktionalisierungen an schwer zugänglichen Positionen durchzuführen. Die Reaktion mit geeigneten Resorcarenen ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

4.3 Synthese molekularer Kapseln

In diesem Abschnitt wird die Umsetzung der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Resorcaren- und Anthracen-Bausteine miteinander zum Aufbau kapselförmiger Moleküle thematisiert. Zunächst werden zur Einführung die Arbeiten von SCHÄFER kurz vorgestellt, die die Grundlage für diese Forschungsarbeit bildeten.^[20] Nachfolgend stehen die selbst durchgeführten Synthesen und die Identifizierung der jeweiligen Produkte im Vordergrund.

4.3.1 Derzeitiger Kenntnisstand

Wie schon in Kapitel 2.4 gezeigt, veröffentlichten SCHÄFER *et al.* 2008 die Synthese von zwei dimeren Hemicarceranden auf Basis von methylierten Resorcarenen, die durch Anthracen-Einheiten verbunden waren.^[82]

Diese Verbindungen sind bisher die einzigen Vertreter von Anthracen-verbrückten Resorcaren-Kapseln. Eine schematische Darstellung der Synthese ist in Abbildung 4.25 gezeigt.

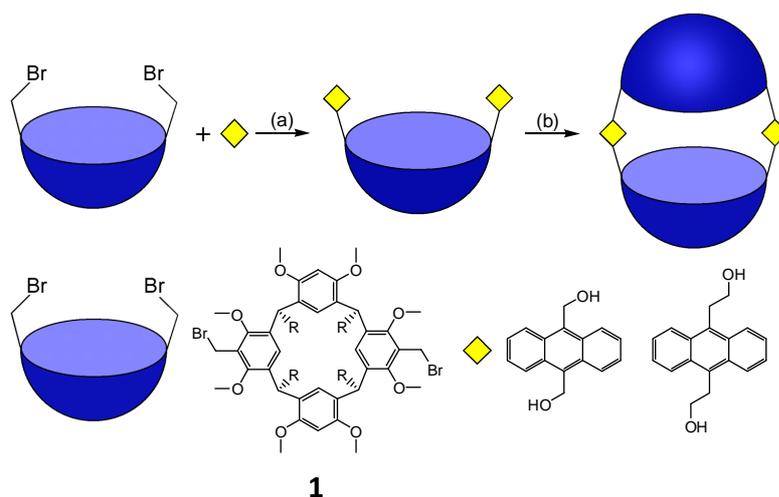


Abbildung 4.25: Synthese dimerer Kapseln nach SCHÄFER *et al.*^[82] (a) NaH, THF, kleine Halbkapsel: 57 %, große Halbkapsel: 22 %. (b) **1**, NaH, THF, kleine Kapsel: 25 %, große Kapsel: 33 %. Die Bezeichnungen „klein“ bzw. „groß“ beziehen sich auf die Länge der Alkylketten der Anthracene (methylen = klein, ethylen = groß).

Die Anthracene wurden als zweifacher Alkohol eingesetzt, durch Natriumhydrid deprotoniert und reagierten anschließend als Nucleophile mit dem benzyllischen Bromid am Resorcaren Baustein **1**. Dabei wurden zunächst die Halbkapseln gebildet, welche durch Säulenchromatographie und HPLC von Nebenprodukten abgetrennt wurden. Eine weitere Reaktion mit Natriumhydrid und der Resorcarenereinheit **1** ergab nach Aufreinigung per HPLC anschließend die beiden Dimere. Derartige Hemicarceranden sind für potentielle Anwendungen äußerst interessant, da der Innenraum, durch ein äußeres photochemisches Signal erheblich verkleinert werden kann. Dieses Verhalten könnte beispielsweise zur gezielten Freisetzung eines komplexierten Gastes führen. Um die Reversibilität des Schaltprozesses zu erreichen, wurden eigene Forschungen zum Erhalt von Kapseln dieser Art unternommen.

4.3.2 Eigene Arbeiten zur Synthese von Hemicarceranden^[126]

Die ersten Versuche zur Synthese von dimeren Kapseln wurden analog zur SCHÄFER-Methode durchgeführt, d.h. unter Verwendung des zweifachen benzyllischen Bromids **1** und einem zweifachen Anthracenalkohol.^[82] Im Gegensatz zu den Arbeiten von SCHÄFER wurde mit **14** eine Anthracen-Verbindung gewählt, die nicht über die Positionen 9 und 10 sondern über 2 und 6 funktionalisiert war. Während bei SCHÄFER *et al.* Natriumhydrid als Base eingesetzt wurde, wurden bereits in der eigenen Diplomarbeit schlechte Erfahrungen bezüglich des Gebrauchs von Natriumhydrid gemacht.^[91] So war der exakte Einsatz von zwei Äquivalenten Natriumhydrid bei kleinen Ansätzen, bei denen nur wenige Milligramm Base benötigt wurden, oft nicht möglich, da eine gewisse Menge Wasser auch unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit nie ganz auszuschließen war. Ein Überschuss an Hydrid konnte allerdings dazu führen, dass neben der Reaktion mit dem Alkohol auch das benzyllische Bromid am Resorcaren substituiert wurde und somit für eine weitere Reaktion nicht mehr zugänglich war. Daher wurde das reaktive Natriumhydrid gegen das weniger basische Cäsiumcarbonat ausgetauscht, welches problemlos im Überschuss eingesetzt werden konnte. Mit dem Ziel, zunächst wie SCHÄFER *et al.*, eine Hälfte der Kapsel zu erhalten, wurde **1** mit einem Überschuss an Anthracen **14** umgesetzt. Allerdings konnte die

halbe Kapsel nicht isoliert werden. Stattdessen wurde mit einer Ausbeute von 1 % überraschenderweise die vollständige Kapsel **37** erhalten (Abbildung 4.26).

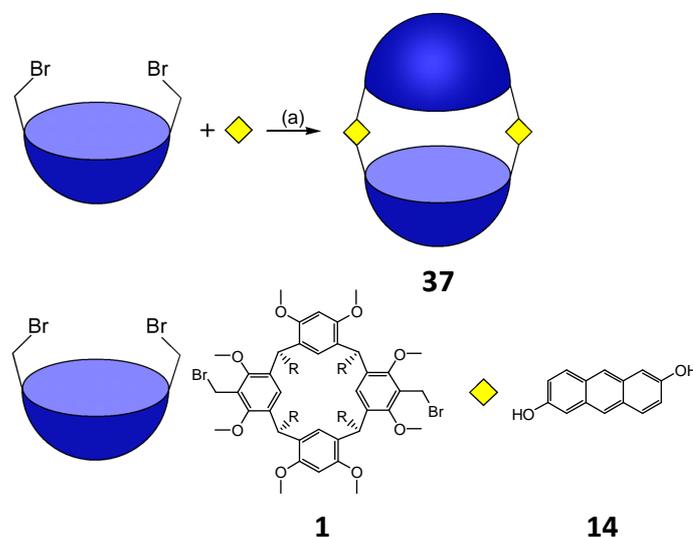


Abbildung 4.26: Synthese der dimeren Kapsel **37**. (a) Cs_2CO_3 , Aceton, 1 %.

Durch die direkte Synthese von Kapsel **37** aus den Grundbausteinen **1** und **14** musste das Produkt nur einmal durch Säulenchromatographie und HPLC aufgereinigt werden. Dadurch wurde im Vergleich zur Methode von SCHÄFER *et al.* ein Reinigungsschritt eingespart, da wie im letzten Abschnitt schon berichtet, auch die Halbkapsel durch HPLC von Nebenprodukten abgetrennt werden musste. Dieser Vorteil wurde allerdings durch die niedrige erhaltene Ausbeute mehr als aufgehoben. Die geringe isolierte Menge an Produkt und die Tatsache, dass trotz Überschuss an Anthracen keine halbe Kapsel isoliert werden konnte, ist vermutlich dem Umstand geschuldet, dass die freien Dihydroxyanthracene zur Zersetzung neigen (siehe Kapitel 4.2.2). Die bewährten Reaktionsbedingungen, d.h. Erwärmen auf 60 °C für mehrere Stunden, dürften zusätzlich Nebenreaktionen verstärkt haben.

Die isolierte Verbindung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und durch Massenfeybestimmung charakterisiert. Im NMR-Spektrum wurden für die Methoxyfunktionen zwei Singulets und für die aromatischen Protonen des Resorcarens drei Singulets erhalten. Dieses Signalmuster deckte sich mit dem Spektrum des symmetrischen Resorcarene-Edukts **1** und belegte somit die Symmetrie der Verbindung. Entsprechend wurden für beide Anthracen-Einheiten analog zur eingesetzten Verbindung **14** vier Signale erhalten. Die Symmetrie des Anthracen-

Gerüsts wurde durch die Verknüpfung mit den Resorcareneneinheiten demnach nicht gestört.

Im Unterschied zu den Kapseln nach SCHÄFER (9,10-funktionalisierte Anthracene) waren durch die Anbringung der Anthracen-Linker über die Positionen 2 und 6 prinzipiell zwei verschiedene Konformere möglich (Abbildung 4.27).

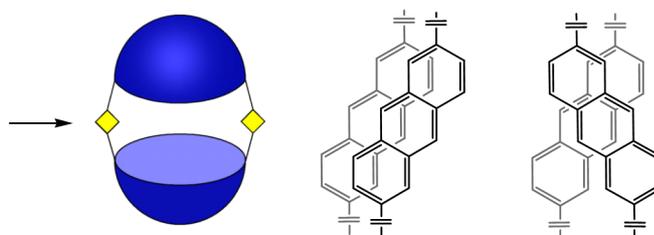


Abbildung 4.27: Beide möglichen Isomere der Kapsel. Der Pfeil zeigt die Blickrichtung auf Kapsel **37** bei der sich die beiden möglichen nebenstehenden Anordnungen der Anthracen-Einheiten ergeben.

Diese sind durch Rotation um Einfachbindungen ineinander überführbar. Eine Unterscheidung beider Konformere im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur konnte bislang nicht festgestellt werden.

Wegen der geringen Ausbeute und auf Grund des photochemischen Verhaltens (siehe Kapitel 4.4.2) wurde in der nachfolgenden Zeit der Fokus auf die Verwendung von stabileren Anthracen-Derivaten gelegt, die über die Positionen 1 und 5 bzw. 1 und 8 funktionalisiert waren. Dabei ergab sich zwangsläufig eine Änderung der Synthesestrategie. Die verwendeten Anthracendibromide **24** und **25** konnten anfänglich nur in sehr kleinen Mengen gewonnen werden (siehe Kapitel 4.2.2), so dass eine weitere Umsetzung zu den entsprechenden Alkoholen (um nach der Methode von SCHÄFER mit dem benzyllischen Dibromid **1** zu reagieren) zu diesem Zeitpunkt wenig ratsam erschien. Stattdessen wurde die Funktionalität des Resorcarens angepasst und der zweifache phenolische Alkohol **12** synthetisiert (siehe Kapitel 4.1.2). Dieser konnte zum einen mit deutlich weniger Aufwand dargestellt werden, als das Resorcaren **1** und konnte gleichzeitig als phenolischer Alkohol mit schwachen Basen wie Carbonaten deprotoniert werden. Für alle folgenden Umsetzungen wurde das Anthracen-Edukt stets äquimolar zum Resorcaren eingesetzt um gezielt in einem Schritt die vollständige Kapsel zu synthetisieren.

Die Umsetzung von Anthracen **25** mit **12** in Aceton führte allerdings erstaunlicherweise nicht zu dem gewünschten Produkt. Bei der Synthese wurde das Anthracen-Edukt **25** gelöst in Aceton über mehrere Stunden zu der erwärmten Resorcaren-Lösung zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion und anschließender chromatographischer Reinigung konnte allerdings weder die halbe noch die ganze Kapsel isoliert werden (Abbildung 4.28).

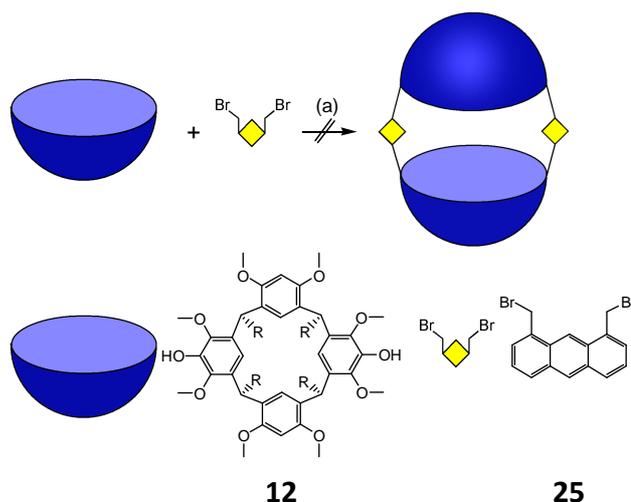


Abbildung 4.28: Syntheseversuch einer Kapsel aus **12** und **25**. (a) Cs_2CO_3 , Aceton.

Inwiefern die Art der Reaktionsführung (Zutropfen des Anthracen-Edukts über mehrere Stunden, Reaktion in Aceton) oder das Anthracen-Edukt selber (Anbindung des Bromids über die Positionen 1 und 8) eine mögliche Reaktion verhindern konnte nicht mit letzter Sicherheit bestimmt werden. Nachfolgende Versuche zur Kapselbildung beschränkten sich, basierend auf diesen Ergebnissen, auf den Einsatz von 1,5-funktionalisierten Anthracenen. Um eine nicht gewünschte Photoreaktion während der Umsetzung, Aufarbeitung oder Aufreinigung per Säulenchromatographie bzw. HPLC zu vermeiden, wurde in allen Arbeitsschritten stets sorgfältig darauf geachtet unter Lichtausschluss zu arbeiten.

Bei der Reaktion von 1,5-Bis(brommethyl)anthracen (**24**) mit Resorcaren **12** wurden beide Edukte in DMF vorgelegt. Nach Zugabe von Cäsiumcarbonat wurde die Reaktionsmischung insgesamt vier Tage bei 60-70 °C erwärmt. Diese Methode führte nicht nur zum erwarteten Dimer **38**, sondern überraschenderweise auch zur Bildung des Trimers **39** (Abbildung 4.29).

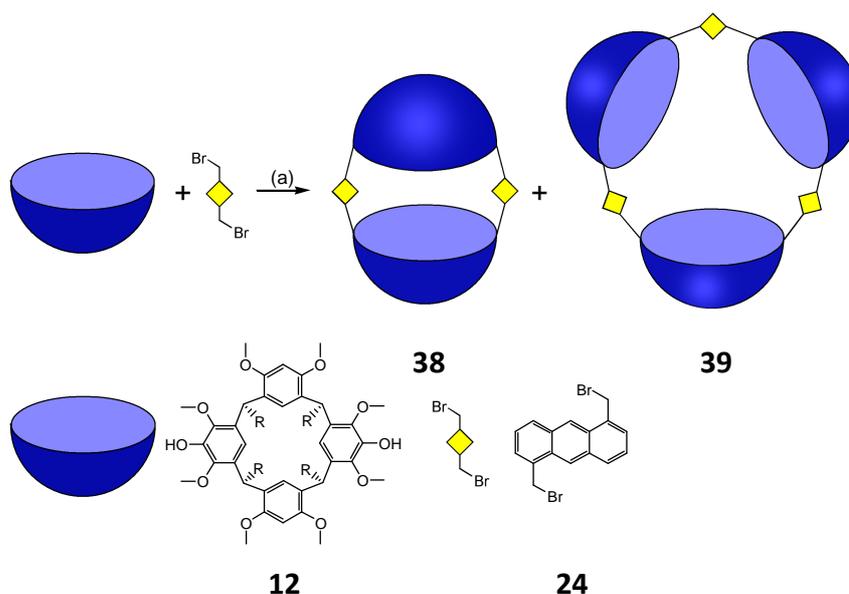


Abbildung 4.29: Synthese des Dimers **38** und des Trimers **39**. (a) Cs_2CO_3 , DMF; Dimer **38**: 4 %, Trimer **39**: 2 %.

Die dabei erzielten Ausbeuten fielen mit 4 % für das Dimer **38** und mit 2 % für das Trimer **39** etwas höher aus, als für Kapsel **37**. Beide Verbindungen wurden durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und durch Massenfeybestimmung vollständig charakterisiert. In Abbildung 4.30 ist ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **38** gezeigt. Die aromatischen Protonen des Anthracens ergaben insgesamt vier Signale (rot: 6.97 ppm, 7.02 ppm, 7.50 ppm, hellblau: 8.37 ppm). Die drei Singulets bei 6.15 ppm, 6.64 ppm und 7.09 ppm (grün) ließen sich auf die aromatischen Protonen des Resorcarens zurückführen. Das Singulett bei 4.97 ppm (violett) beruhte auf den verbindenden Methyleinheiten des Anthracens und ist im Vergleich zum Edukt **24** (5.08 ppm) leicht zu höherem Feld verschoben. Insgesamt ergab sich demnach, auf Grund der vorliegenden Symmetrie, für **38** das gleiche Signalmuster wie für die Edukte. Ein weniger symmetrisch aufgebautes Molekül würde zu deutlich mehr Signalen im NMR-Spektrum führen. Der einzige zu beobachtende Unterschied zu den Edukten war das Signal, welches den Methin-Protonen zugeordnet werden konnte. Während im Edukt **12** noch ein Triplett vorlag (Abbildung 4.7, 4.62 ppm), zeigte das Produktspektrum bei 4.74 ppm (Abbildung 4.30, gelb) ein Dublett eines Dubletts. Dies ist insofern interessant, als dass sich an der grundlegenden Symmetrie des Moleküls nichts ändert. Die Fixierung der Resorcareneinheiten zu der vergleichsweise weniger

flexiblen Kapsel **38** schien dazu zu führen, dass die Protonen der benachbarten CH₂-Gruppen auf der NMR-Zeitskala unterscheidbar wurden und eine Kopplung der Methin-Protonen somit zu einem Dublett von Dubletts führte.

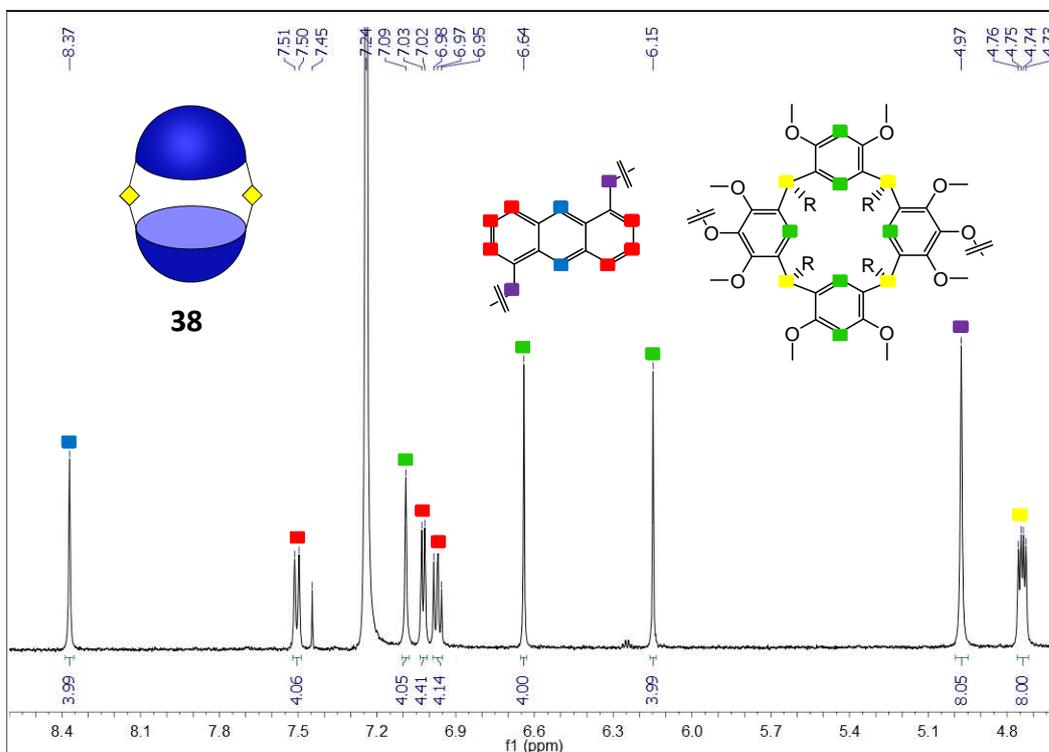


Abbildung 4.30: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von Kapsel **38** in CDCl₃ (7.24 ppm). Ein farblich gekennzeichnetes Signal im Spektrum entspricht den gleich gefärbten Protonen im Molekül. Das Signal bei 7.45 ppm ist auf einen der beiden ¹³C-Satelliten von CDCl₃ zurückzuführen. Der zweite ¹³C-Satellit ist der Grund für das erhöhte Integral des Dubletts bei 7.02 ppm (4.41 statt 4.00).

Ein insgesamt sehr ähnliches Bild ergab sich im ¹H-NMR-Spektrum des Trimers **39** (Abbildung 4.31). So stimmten bei Dimer **38** und Trimer **39** die Signalmuster beider ¹H-NMR-Spektren bis auf leichte Unterschiede der aliphatischen Reste (siehe experimenteller Teil, Kapitel 6.5) vollständig überein. Der einzige Unterschied im abgebildeten Teil des Spektrums bestand darin, dass beim Trimer **39** das Singulett eines aromatischen Protons (7.07 ppm) zwischen zwei aromatischen Anthracen-Signalen lag, während beim Dimer **38** das aromatische Resorcaren-Proton (7.09 ppm) von allen drei Signalen am weitesten bei tiefem Feld lag. Insgesamt gesehen zeigte Trimer **39** jedoch ebenso wie Dimer **38** eine symmetrische Struktur.

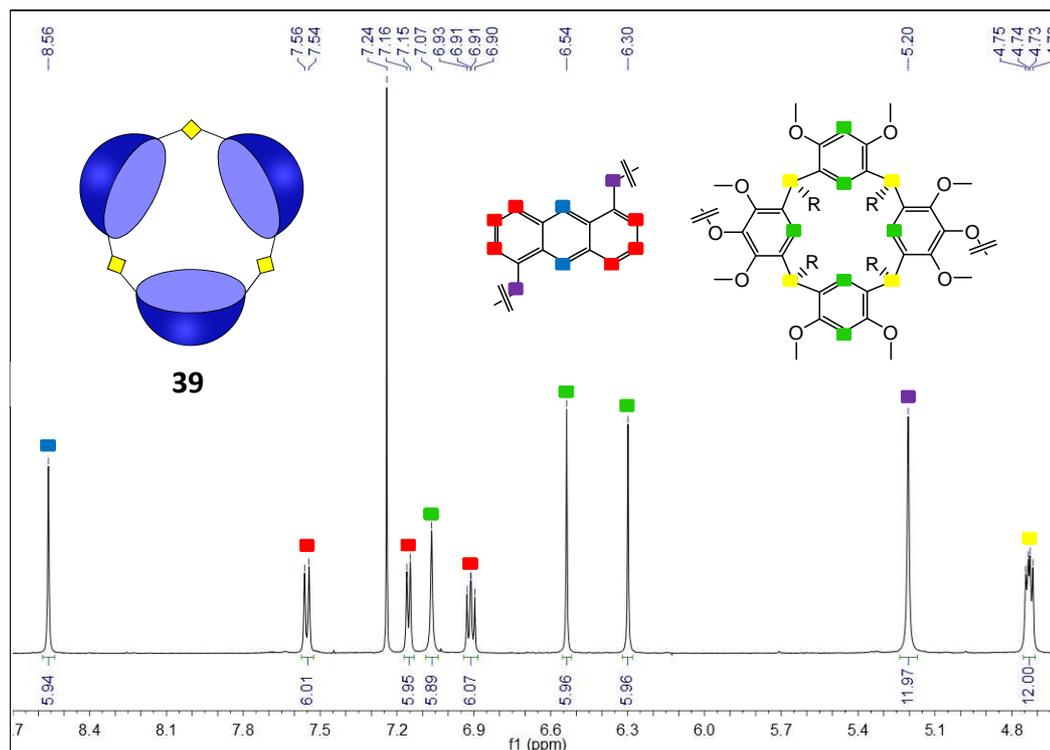


Abbildung 4.31: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Trimer **39** in CDCl_3 (7.24 ppm). Ein farblich gekennzeichnetes Signal im Spektrum entspricht den gleich gefärbten Protonen im Molekül.

Somit ließen sich über die gezeigten NMR-Spektren zwar Rückschlüsse auf die Symmetrie ziehen, eine Aussage darüber ob ein Dimer, Trimer oder evtl. noch höheres Oligomer vorlag, konnte nicht getroffen werden. Hier erfolgte die weitere Analyse mittels Massenspektrometrie (siehe experimenteller Teil, Kapitel 6.5.3). Durch eine Kombination der Ergebnisse konnten beide Verbindungen eindeutig nachgewiesen werden. Wie im Fall von Kapsel **37** ergaben sich für das Dimer **38** und das Trimer **39** durch die Art der Anbindung der Anthracen-Einheiten verschiedene Konformere. In Abbildung 4.32 ist die unterschiedliche Anbringung der Anthracene exemplarisch für das Dimer **38** gezeigt. Eine entsprechende Anordnung ergab sich analog für Trimer **39**.

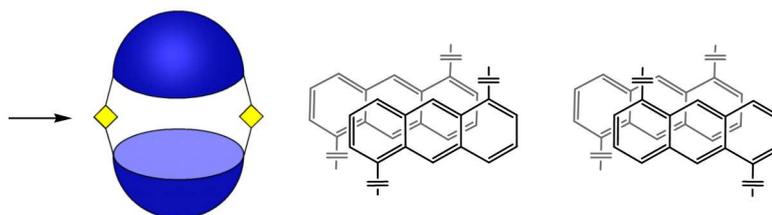


Abbildung 4.32: Beide möglichen Isomere einer Kapsel basierend auf 1,5-funktionalisierten Anthracenen. Der Pfeil zeigt die Blickrichtung auf Kapsel **38** bei der sich die nebenstehenden Anordnungen der Anthracen-Einheiten ergeben.

Wie schon bei Dimer **37** konnte eine Unterscheidung beider Konformere im NMR, bislang weder für Dimer **38** noch für Trimer **39** gezeigt werden. Hierbei haben auch erste temperaturabhängige Messungen für Dimer **38** ($^1\text{H-NMR}$ -Messung in CDCl_3 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$) keinen zusätzlichen Kenntnisgewinn erbracht.

Das für die Synthese von **38** und **39** erfolgreich verwendete Prinzip (1,5-Anthracen, Reaktion in DMF unter Lichtausschluss, Edukte gleichzeitig vorlegen) wurde auch für die Umsetzung von Resorcaren **12** mit dem π -erweiterten Anthracen **30** angewendet. Dadurch konnte nach chromatographischer Trennung durch HPLC das Dimer **40** mit immerhin 14 %, der höchsten in dieser Arbeit für Kapseln erhaltenen Ausbeute, isoliert werden (Abbildung 4.33).

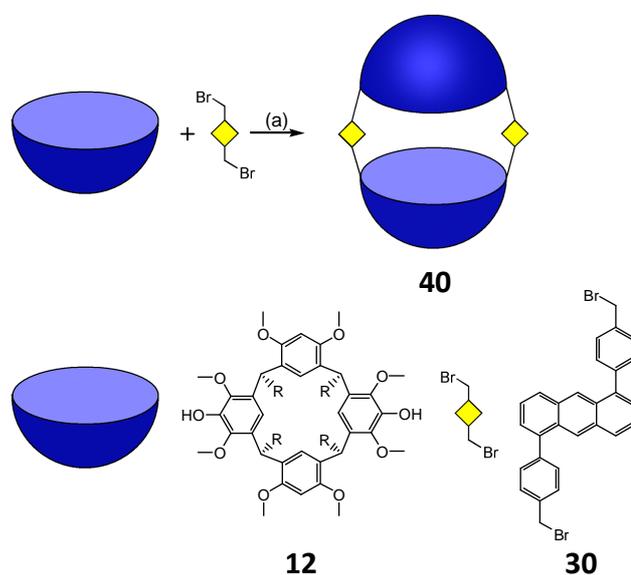


Abbildung 4.33: Synthese des Dimers **40**. (a) Cs_2CO_3 , DMF, 14 %.

Die Motivation zur Synthese einer Kapsel basierend auf **30** lag darin, dass das Dimer **40** durch die zusätzlichen Phenylen-Einheiten und dem daraus resultierenden erweiterten Anthracen- π -System andere photochemische Eigenschaften zeigen sollte, als die bislang vorgestellten Makromoleküle **37**, **38** und **39**. Durch die vergrößerte Kavität sollte sich gleichzeitig auch ein anderes Komplexierungsverhalten gegenüber Gästen ergeben.

Neben der Kapsel **40** konnte ein zweites Produkt durch HPLC isoliert und per Massenspektrometrie als das entsprechende Tetramer **41** identifiziert werden (Abbildung 4.34).

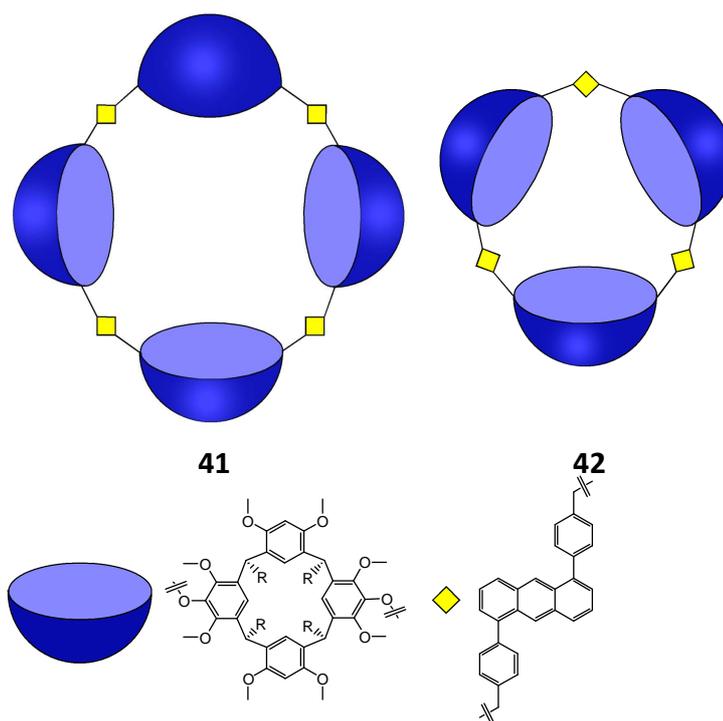


Abbildung 4.34: Isolierte Mischung aus Tetramer **41** und Trimer **42** bei der Synthese von Dimer **40**.

Eine Abtrennung von dem ebenfalls in dieser Fraktion vorliegenden Trimer **42** war allerdings nicht erfolgreich. Beide Moleküle stellen sehr interessante Verbindungen dar und könnten in zukünftigen Arbeiten, sofern eine Trennung möglich ist, zur gezielten Komplexierung und Freisetzung großer Gäste verwendet werden. Vergleichbare Verbindungen, die aus einer Resorcaren-Einheit und einer photoreaktiven Spezies aufgebaut sind, wurden bislang noch nicht in der Literatur beschrieben.

Die Tatsache, dass bei beiden erfolgten Dimersynthesen ausgehend von 1,5-funktionalisierten Anthracenen auch das Trimer bzw. Tetramer gebildet wurde, lag in der Natur der Reaktion begründet und basierte darauf, dass durch die Umsetzung von zwei zweifach-funktionalisierten Verbindungen auch höhere Aggregate möglich waren. Dies führte unweigerlich dazu, dass die Ausbeute an isoliertem Dimer sank. Eine Steuerung der Größe der erhaltenen Verbindungen durch verschiedene Lösungsmittel bzw. Gäste, die als Template dienen sollen, wird derzeit im eigenen Arbeitskreis untersucht.^[127]

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **40** ist in Abbildung 4.35 gezeigt.

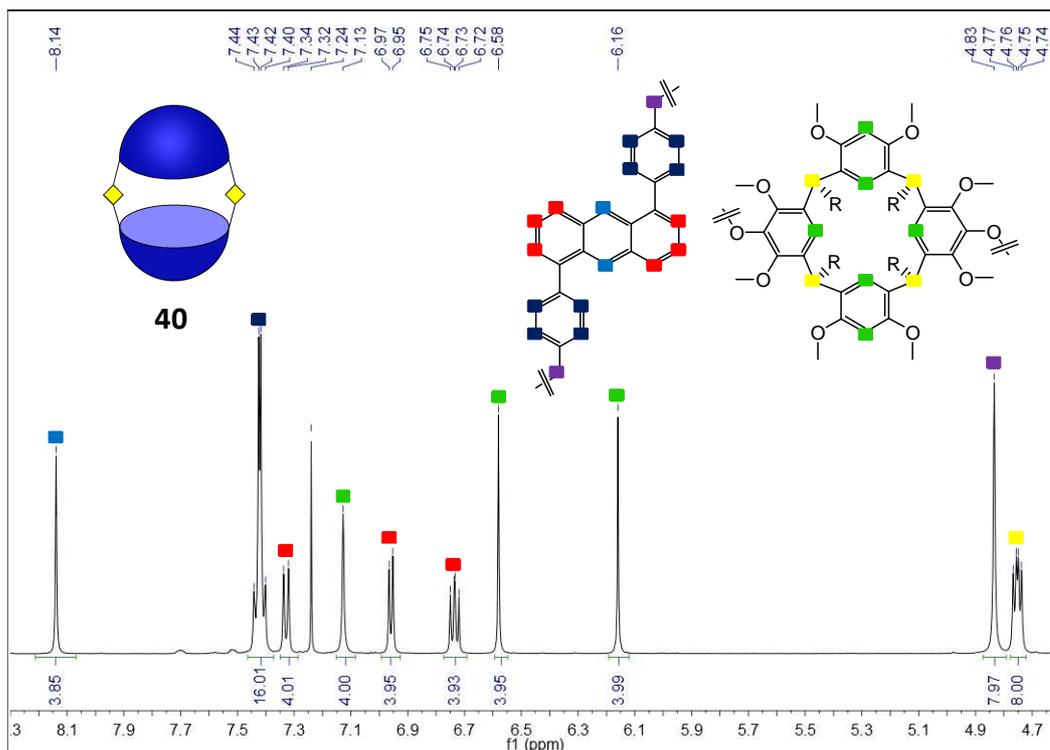


Abbildung 4.35: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Dimer **40** in CDCl_3 (7.24 ppm). Ein farblich gekennzeichnetes Signal im Spektrum entspricht den gleich gefärbten Protonen im Molekül.

Grundsätzlich ähneln sich die Spektren der Verbindungen **38**, **39** und **40** stark. So ergaben sich für **40** ebenfalls drei Singulets für die aromatischen Resorcaren-Protonen (grün im Spektrum bei 6.16 ppm, 6.58 ppm und 7.13 ppm) und vier Signale für die Anthracen-Grundeinheit (rot: 6.73 ppm, 6.96 ppm, 7.33 ppm; blau 8.14 ppm). Die zusätzlichen Phenylen-Einheiten ergaben ein zusätzliches Signal (dunkelblau bei 7.39–7.45 ppm). Wie schon bei **38** und **39** wurde ein Singulett für die verbindenden Methylenfunktionen (violett bei 4.83 ppm) und ein Dublett eines Dubletts für die Methin-Protonen (gelb bei 4.75 ppm) beobachtet. Insgesamt wurde demnach auch in **40** die Symmetrie der Edukte auf das Produkt übertragen. Die prinzipiell beiden möglichen Anordnungen der Substituenten (Abbildung 4.32) sind durch den Einsatz der 1,5-funktionalisierten Verbindung erneut möglich, wurden bislang im NMR-Spektrum von **40**, wie auch bei **38** und **39**, noch nicht beobachtet.

Zusammenfassend wurden in diesem Abschnitt die durchgeführten Kapselsynthesen vorgestellt. 2,6-Dihydroxyanthracen (**14**) wurde mit dem Resorcaren **1** zur Reaktion gebracht, wodurch das Dimer **37** isoliert wurde. Eine Änderung der Synthesestrategie führte dazu, dass die Verbindungen **24** und **30** mit dem zweifachen Alkohol **12** umgesetzt wurden. Dabei lieferten die 1,5-funktionalisierten Verbindungen die Dimere

38 und **40**. Im Fall von **24** konnte zusätzlich das Trimer **39** isoliert werden. Bei der Reaktion von **30** mit **12** wurde zusätzlich zum Dimer **40** auch ein Gemisch aus Trimer **42** und Tetramer **41** erhalten. Alle hier beschriebenen Kapseln sind bislang nicht literaturbekannt. Während Anthracen-verbrückte Resorcaren-Kapseln (Anthracen ist funktionalisiert über die Positionen 9 und 10) lediglich von SCHÄFER *et al.* beschrieben wurden,^[82] sind die Beispiele für Aggregate aus drei Resorcaren-Einheiten äußerst rar.^[128] Ein Trimer, welches wie **39** mit photoreaktiven Gruppen funktionalisiert war, ist nach derzeitigem Stand noch nicht publiziert worden. Im nächsten Abschnitt werden die photochemischen Eigenschaften der erhaltenen Kapseln vorgestellt.

4.4 Photochemische Untersuchungen

In diesem Abschnitt wird zunächst über unterschiedliche Dimerisierungsmechanismen von funktionalisierten Anthracenen berichtet. Dabei wird auch das photochemische Verhalten der Kapseln von SCHÄFER näher betrachtet.^[82] Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse werden anschließend die Reaktionen der in dieser Arbeit synthetisierten Kapseln **37**, **38**, **39** und **40** unter Lichteinwirkung beschrieben und interpretiert.

4.4.1 Derzeitiger Kenntnisstand

Es gibt nur sehr wenige in 9- und 10-Position symmetrisch funktionalisierte Anthracen-Verbindungen, die eine intermolekulare [4+4]-Cycloaddition eingehen. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Größe der angebondenen Substituenten. Während BOUAS-LAURENT *et al.* die Dimerisierung von 9,10-Dimethylantracen zeigen konnten (Abbildung 4.36),^[129] führen größere Substituenten wie Ethyl- oder Phenylreste dazu, dass die Photoreaktion komplett ausbleibt.^[64] Die intermolekulare Dimerisierung verläuft überdies unterhalb von Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L nur sehr langsam.

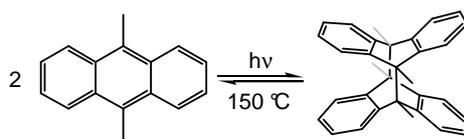


Abbildung 4.36: Dimerisierung von 9,10-Dimethylantracen durch Bestrahlung mit UV-Licht in Diethylether.

Eine Dimerisierung zweier Anthraceneinheiten kann allerdings auch bei sterischer Hinderung durch gegenseitige kovalente Verknüpfung erzwungen werden. Diese nun intramolekulare Reaktion ist im Unterschied zur intermolekularen Variante nicht mehr konzentrationsabhängig. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.37 gezeigt.^[130] Hierbei finden interessanterweise zwei Dimerisierungsarten statt.

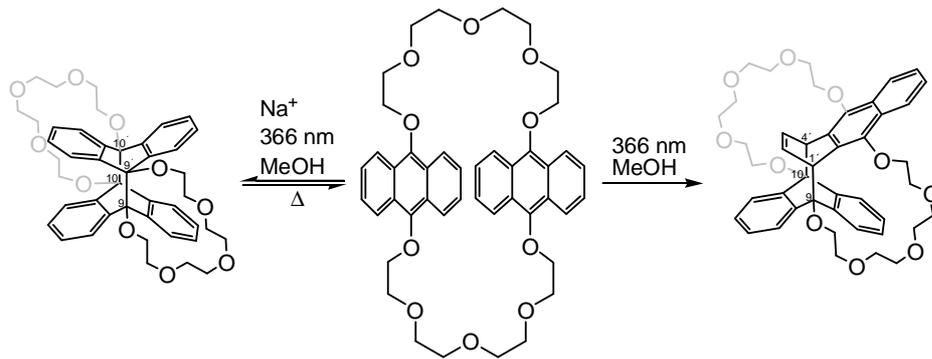


Abbildung 4.37: Zwei verschiedene Dimerisierungen ausgehend von dem mittleren Makrozyklus.^[130] Durch Zugabe von Natrium-Kationen wird eine 9,10-9',10'-Dimerisierung induziert. Ohne Kationen findet eine 9,10-1',4'-Dimerisierung statt.^[130] Die Zahlen in den Strukturen stehen für die ursprünglichen Anthracen-Positionen.

Die klassische [4+4] Cycloaddition läuft nur unter Zugabe von Natrium-Kationen ab, die auf Grund der kronenetherartigen Struktur komplexiert werden und somit eine Präorganisation der Anthracene bewirken. Ohne Kationen-Zusatz umgeht das System die sterische Abstoßung und dimerisiert über die Positionen 9,10 und 1',4'. Während das klassische Anthracen-Dimer schon bei Raumtemperatur instabil ist und sich wieder öffnet, wurde über eine Rückreaktion dieses asymmetrischen Dimers nicht berichtet. Neben unterschiedlichen NMR-Spektren unterscheiden sich beide Formen signifikant in ihren UV-Spektren, da das 9,10-1',4'-Dimer eine Naphthalin-Einheit enthält und somit eine entsprechende Absorptions-Bande im Bereich von 300 nm nach Bestrahlung aufweist.

Die asymmetrische Dimerisierung über die Positionen 9,10 und 1',4' wurde auch an Anthracenen beobachtet, die an den mittleren Positionen nicht funktionalisiert sind.^[131] FAGES *et al.* untersuchten dabei das photochemische Verhalten von Anthracen-Verbindungen, die über verschiedene Positionen (1,4; 1,5; 1,8; 2,6) mit langkettigen Gruppen versehen waren (Abbildung 4.38).

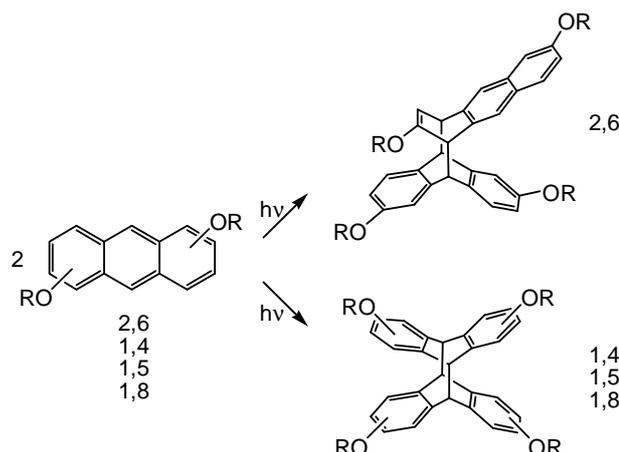


Abbildung 4.38: Dimerisierung verschiedener disubstituierter Anthracene ($R = C_{10}H_{21}$).^[131] Die Lösungen der Verbindungen in entgastem THF wurden mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt (Emission > 313 nm). Die 1,4-, 1,5- und 1,8-substituierten Anthracene ergaben das symmetrische Dimer während das 2,6-funktionalisierte Derviat zu dem 9,10-1',4'-Dimer führte.

Dabei ergeben alle Verbindungen die über Position 1 und zusätzlich über 4, 5 oder 8 funktionalisiert sind ausschließlich das symmetrische Dimerisierungsprodukt. Lediglich 2,6-Didecyloxanthracen dimerisiert überwiegend über die Positionen 9,10 und 1',4'. Eine Erklärung für dieses Verhalten gaben die Autoren nicht. Von einer Reversibilität dieser asymmetrischen Cycloaddition wurde ebenfalls nicht berichtet.

Eine photochemische Reaktion von Anthracen muss nicht ausschließlich dazu führen, dass zwei Anthracen-Einheiten miteinander dimerisieren. In Lösungen, in denen Sauerstoff zugegen ist, findet nach Bestrahlung mit UV-Licht beispielsweise eine [4+2]-Cycloaddition statt, bei der das Endoperoxid gebildet wird (Abbildung 4.39).^[55]

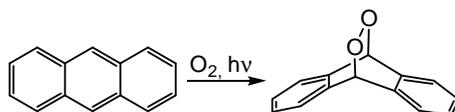


Abbildung 4.39: Reaktion von Anthracen mit Sauerstoff durch Bestrahlung mit UV-Licht.

Diese Reaktion kann durch Entgasen der Lösungen mit Argon oder Stickstoff vor der Bestrahlung umgangen werden.

Die Arbeitsgruppe um MEIER zeigte, dass Anthracene mit angebondenen Phenyl-Einheiten auch mit diesen in einer [4+4]-Cycloaddition reagieren können. Neben intermolekularen Reaktionen zwischen einem Anthracen und einer Phenylgruppe^[132] konnte die Arbeitsgruppe auch eine intramolekulare Dimerisierung feststellen wie in Abbildung 4.40 gezeigt ist.^[133]

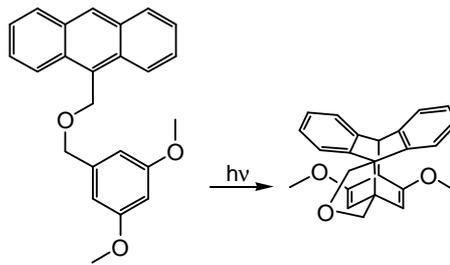


Abbildung 4.40: Intramolekulare [4+4]-Cycloaddition zwischen Anthracen und einem angebundenen Phenylring durch Bestrahlung mit UV-Licht.^[133]

Nur am Rande seien hier noch weitere Reaktionen neben der [4+4]-Cycloaddition genannt, wie die [4+2]- (Reaktion zwischen einem Alkin und Anthracen), [6+6]- (angebundene Doppelbindung wird in die Cyclisierung eingebunden) oder die [2+2]-Cycloaddition (Reaktion am äußeren Ende der Anthracen-Einheiten). Eine sehr gute Übersicht über die Möglichkeiten von Anthracen-Derivaten photochemisch zu reagieren lieferten BOUAS-LAURENT *et al.*^[64]

Wie schon angesprochen (Kapitel 4.3.1) konnte Schäfer die Bildung zweier dimerer Kapseln durch Verbrückung zweier Resorcarene mit Anthracen-Einheiten zeigen (Abbildung 4.25).^[82] Beide Verbindungen unterscheiden sich lediglich in der Länge der zur Anbringung der Anthracen-Einheiten verwendeten Alkylgruppen.

Da die Cycloaddition im NMR nicht untersucht wurde, lassen sich bezüglich der Dimerisierungsart nur Vermutungen basierend auf den in Abbildung 4.41 gezeigten Absorptionsspektren anstellen.

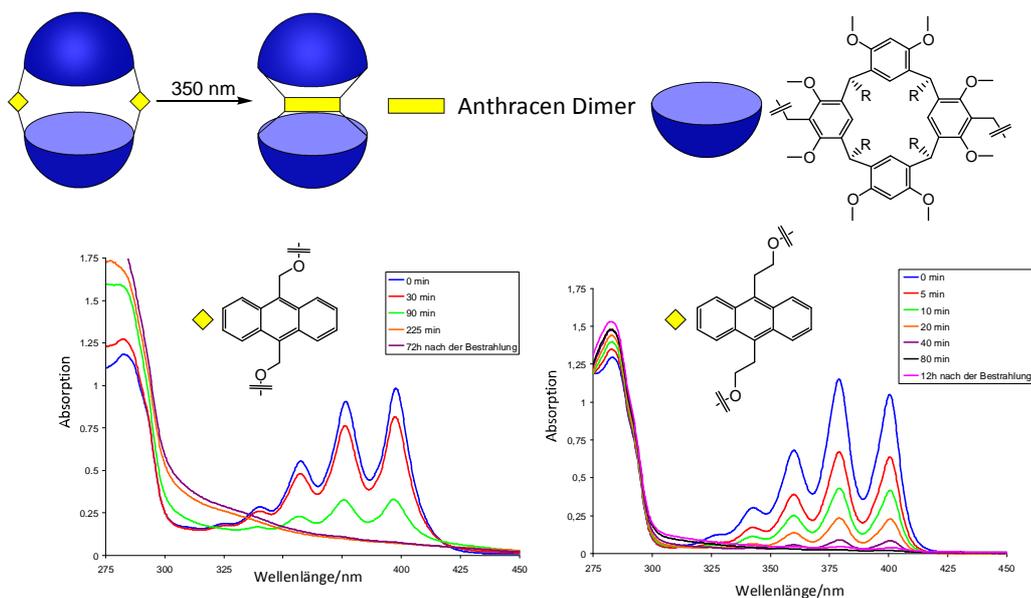


Abbildung 4.41: Absorptionsspektren der Verbindungen nach SCHÄFER *et al.*^[82]

Beide Verbindungen zeigen vor der Bestrahlung das bekannte Anthracen-Muster zwischen 320 und 420 nm (blaue Linie). Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 350 nm nimmt die Absorption ab. Während im Fall der großen Kapsel (Ethylen-Einheit am Anthracen, rechtes Spektrum) die Absorption oberhalb von 300 nm nur leicht ansteigt, macht sich die Änderung in diesem Bereich im Fall der kleinen Kapsel (Methylen Einheit am Anthracen, linkes Spektrum) sehr viel deutlicher bemerkbar. Obwohl die gebildete Naphthalin-Einheit im Falle einer 9,10-1',4'-Dimerisierung ebenso wie die Anthracen-Absorption im Spektrum eine entsprechende Feinstruktur aufweisen sollte (was hier nicht der Fall ist), könnte das Ansteigen der Absorption in diesem Bereich Hinweis auf eine mögliche asymmetrische Dimerisierung sein. Die geschlossenen Verbindungen lassen sich thermisch weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhten Temperaturen um 100 °C wieder öffnen. Auch die zweite Möglichkeit zur Umkehrung der Cycloaddition, Bestrahlung mit 300 nm bzw. 254 nm, führt ausschließlich zur Zersetzung der Verbindungen. Eine Erklärung für dieses Verhalten wurde nicht gegeben.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden die eigenen Arbeiten insofern angepasst, als dass gezielt Kapseln synthetisiert wurden die nicht über die Anthracen-Positionen 9 und 10 verbunden waren. Die Auswirkungen auf die Photochemie werden im nächsten Kapitel dargelegt.

4.4.2 Eigene Arbeiten^[126]

Die Anthracen-Einheiten der Kapseln nach SCHÄFER *et al.* waren wie schon gezeigt über die Positionen 9 und 10 angebunden.^[82] Auf Grund von fehlender NMR-Analytik der dimerisierten Form war eine Interpretation der vorliegenden Absorptionsspektren eher spekulativ. Dadurch blieb der Grund für das nicht reversible thermische und photochemische Verhalten ungeklärt. Wie im letzten Abschnitt allerdings gezeigt wurde, können Anthracen-Systeme in intramolekularen Dimerisierungen dem sterischen Anspruch durch Cycloaddition an den Positionen 9,10 und 1',4' aus dem Weg gehen. Nach aktuellem Kenntnisstand gibt es derzeit keinerlei Berichte darüber, ob diese Art der Dimerisierung reversibel ist oder nicht. Daher erschien es für diese Arbeit sinnvoll, sich von den SCHÄFER-Kapseln insofern abzugrenzen, als dass die verbindenden Anthracen-Einheiten nicht über die mittleren Positionen sondern über andere zugängliche Positionen angebunden wurden. Dadurch sollte zunächst einmal die klassische, symmetrische Dimerisierung ermöglicht werden, deren Reversibilität durch etliche Abhandlungen sowohl für inter- als auch für intramolekulare Systeme in der Literatur gesichert war.^[63,64,65]

Grundlage für die Auswahl von geeigneten Anthracen-Systemen waren dabei die Arbeiten von FAGES *et al.*^[131] Wie im letzten Abschnitt bereits dargelegt, dimerisierten demnach 1,4, 1,5- und 1,8-funktionalisierte Anthracene klassisch über die Positionen 9,10 und 9',10', während 2,6-funktionalisierte Anthracene eine asymmetrische Cycloaddition über die Positionen 9,10 und 1',4' eingingen. Inwiefern diese Arbeiten auch auf die hier vorliegenden Kapselsysteme übertragbar waren, blieb allerdings fraglich, da FAGES *et al.* intermolekulare Dimerisierungen untersuchten, während die in dieser Arbeit synthetisierten Kapseln intramolekulare Cycloadditionen eingehen sollten. Um im Falle einer Übereinstimmung eine Vergleichsmöglichkeit zwischen beiden möglichen Dimerisierungsarten (symmetrisch für 1,5-gebundene Anthracene und asymmetrisch für 2,6 gebundene Anthracene) zu haben, wurden die Kapseln in dieser Arbeit über die Anthracen-Positionen 2,6 und 1,5 verknüpft.

Das Absorptionsspektrum von Verbindung **37**, aufgebaut aus Resorcaren **1** und Anthracen **14**, ist in Abbildung 4.42 gezeigt.

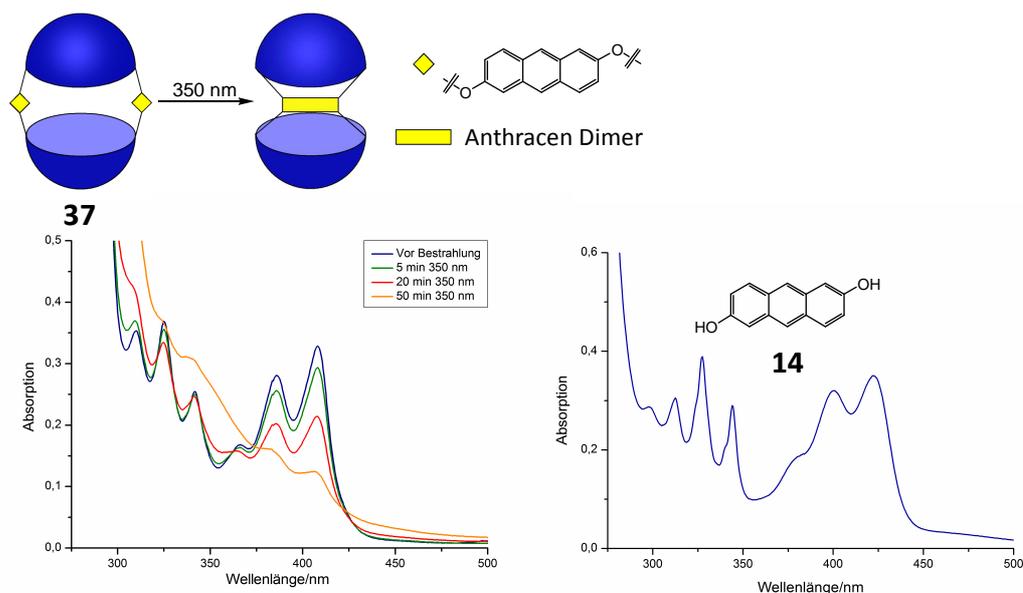


Abbildung 4.42: Absorptionsspektren von Kapsel **37** in Dichlormethan, $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L und 2,6-Dihydroxyanthracen **14** in Aceton, $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L .

Die blaue Linie zeigt dabei das Absorptionsmuster vor der Bestrahlung mit UV-Licht. Im Vergleich zu reinem, unsubstituierten Anthracen unterschied sich das Spektrum deutlich im Aussehen. Während Anthracen üblicherweise vier bis fünf Hauptbanden aufweist, deren Intensität angefangen mit der ersten stetig bis zur vorletzten Bande ansteigt (Abbildung 2.14), startete Verbindung **37** bei 310 nm und 325 nm mit der höchsten Absorption, fiel über eine Bande ab und stieg über drei weitere Banden wieder an. Somit zeigte Verbindung **37** ein sehr ähnliches Absorptionsmuster wie das Anthracen-Edukt **14** (Abbildung 4.42, rechts). Eine Einbindung in den Makrozyklus **37** hatte demnach so gut wie keine Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum. Generell war das Absorptionsverhalten nicht unüblich für 2,6-funktionalisierte Anthracene und wurde daher auch schon von anderen beschrieben.^[131,134] Nach 50 Minuten Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 350 nm sank die Absorption im Bereich von 375 - 425 nm auf etwa die Hälfte der Anfangsintensität, während unterhalb von 375 nm ein Ansteigen der Absorption zu verzeichnen war (orange Linie). Dabei waren die vormals gut differenzierten Anthracen-Banden kaum noch wahrzunehmen. Durch MALDI-Kontrolle nach der Bestrahlung konnte die Kapselmasse nach wie vor detektiert werden. Eine vollständige Zersetzung durch die recht lange Bestrahlzeit von 50 Minuten konnte daher ausgeschlossen werden. Eine thermische Öffnung der geschlossenen Verbindung konnte weder bei Raumtemperatur noch bei 60 °C

festgestellt werden. Auf Grund der geringen vorhandenen Menge wurde auf ein Erwärmen über diese Temperatur hinaus verzichtet. Basierend auf schlechten Erfahrungen in der Diplomarbeit und der niedrigen Ausbeute geschuldet, wurde darüber hinaus keine Bestrahlung mit UV-Licht ≤ 300 nm zur Öffnung der Verbindung durchgeführt. Für NMR-Untersuchungen der Dimerisierung war die Probe zu gering konzentriert. Es konnte daher keine sichere Aussage über die Art der Dimerisierung getroffen werden. Das Absorptionsspektrum ließ sich in dieser Hinsicht, wegen nicht vorhandener Vergleichsdaten, ebenfalls nicht heranziehen. Auf Grund der schlechten Ausbeute der Zielverbindung und der nicht feststellbaren Reversibilität der Cycloaddition, wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit der Fokus auf 1,5-funktionalisierte Anthracen-Verbindungen gelegt.

Das Absorptionsspektrum von Verbindung **38**, welche durch Reaktion des Resorcarens **12** mit dem Anthracen **30** gebildet wurde, ist in Abbildung 4.43 gezeigt.

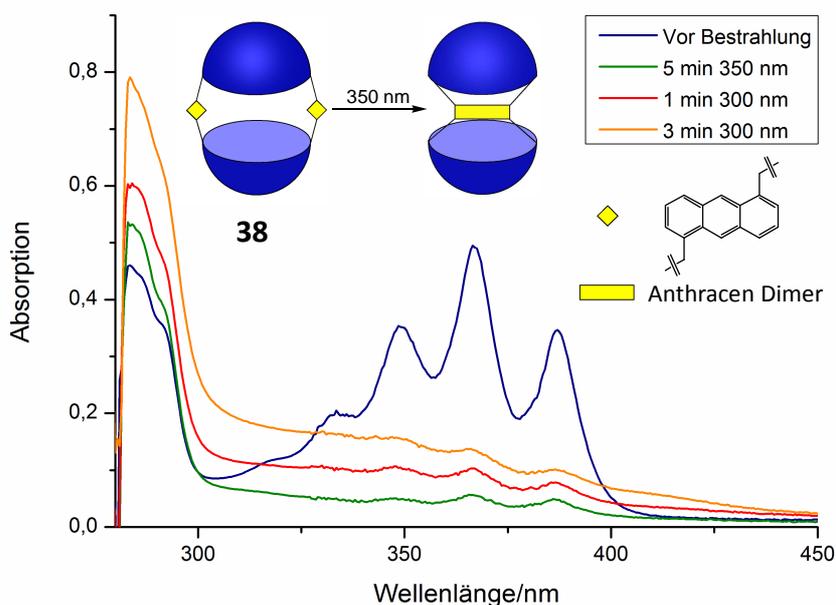


Abbildung 4.43: Bestrahlung von Verbindung **38** gelöst in Toluol, $c = \text{ca. } 0,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Im Gegensatz zu Verbindung **37** zeigte **38** ein typisches Anthracen-Spektrum (blaue Linie). Vier signifikante Banden erstreckten sich dabei von 325 – 410 nm. Nach fünf Minuten Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 350 nm verschwanden die Signale nahezu vollständig (grüne Linie). Die Photoreaktion lief daher wesentlich schneller ab, als im Fall von **37** (bei gleicher Konzentration und vergleichbarer Anfangsintensität),

bei der für ein Verschwinden der Anthracen-Signale 50 min mit derselben Wellenlänge bestrahlt werden musste. Analog zu **37** konnte eine Umkehrung der Cycloaddition thermisch nicht beobachtet werden. Dabei wurde die Probe für mehrere Stunden auf 120, 140 und 160 °C erwärmt. Auch durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm ließ sich keine Öffnung erwirken. Im Spektrum zeigte sich lediglich ein Ansteigen der Absorptionslinie über den gesamten Bereich des Spektrums (rote bzw. orange Linie in Abbildung 4.43). Dabei bildeten sich die Anthracen-Banden nicht zurück. Dieses Verhalten ließ auf eine Zersetzung der Verbindung schließen.

Zur weiteren photochemischen Auswertung wurde von Verbindung **38** auch ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen (Abbildung 4.44).

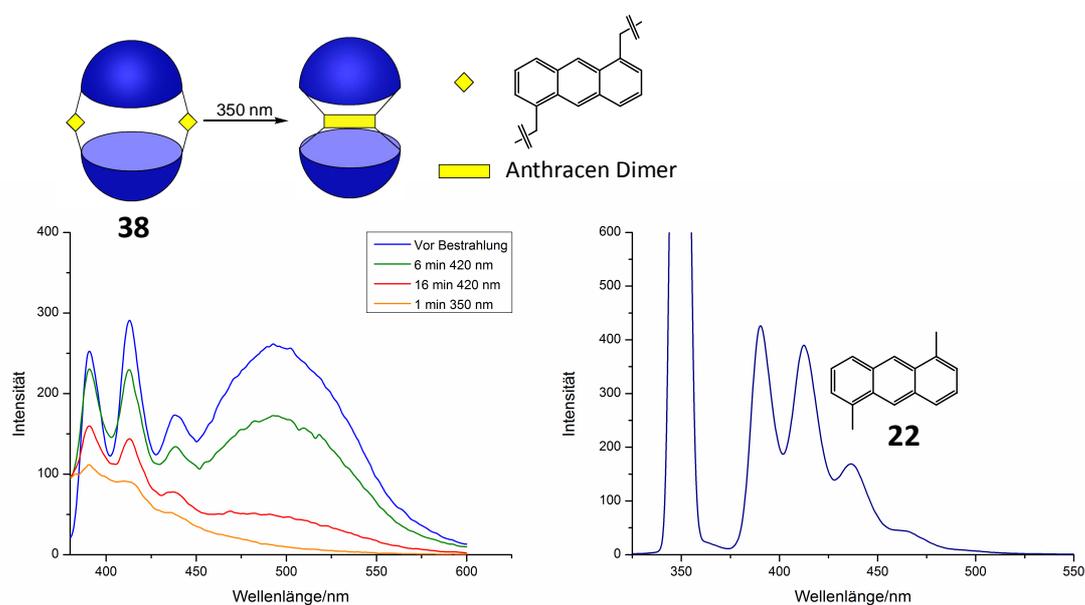


Abbildung 4.44: Emissionsspektren von Verbindung **38** ($c = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$) im Vergleich mit 1,5-Dimethylantracen (**22**) ($c = \text{ca. } 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$). Beide Messungen wurden in Dichlormethan durchgeführt. Die Anregungswellenlänge lag für beide Verbindungen bei 350 nm.

Vor Bestrahlung zeigte sich im Spektrum interessanterweise eine Kombination aus Anthracen-Monomer-Fluoreszenz (blaue Linie, linkes Spektrum, 3 Banden zwischen 375 und 450 nm) und Excimer-Emission. Letztere zeichnete sich durch eine sehr breite Bande zwischen 450 und 600 nm aus. Das zum Vergleich ebenfalls gezeigte Spektrum von Anthracen-Verbindung **22** (rechtes Spektrum) zeigte zwar ebenfalls die zu erwartenden Anthracen-Banden, allerdings keine Excimerbildung. Diese tritt üblicherweise erst bei höheren Konzentrationen auf. Durch die kovalente Verknüpfung

der Anthracen-Einheiten in Kapsel **38** wurde allerdings eine räumliche Annäherung erzeugt und dadurch die lokale Anthracen-Konzentration deutlich erhöht, wodurch die Excimer-Bildung ermöglicht wurde. Abbildung 4.44 zeigt, dass Verbindung **38** auch mit Licht der Wellenlänge 420 nm eine photochemische Reaktion einging, die dazu führte, dass die Intensität der Anthracen-Banden abnahm (grüne und rote Linie). Ein fast vollständiges Verschwinden der Anthracen-Banden wurde letzten Endes durch einminütige Bestrahlung mit 350 nm erwirkt (orange Linie). Neben den Anthracen-Banden nahm erwartungsgemäß auch die Excimerbande nach Bestrahlung in ihrer Intensität ab, da die Excimerbildung nur möglich war, solange sich noch nicht dimerisierte Anthracen-Einheiten im Molekül befanden.

Da eine Excimerbande nur dann auftritt, wenn eine gewisse räumliche Nähe der Anthracene gewährleistet ist, sollte dieses Verhalten genutzt werden, um die Komplexierungseigenschaften von Verbindung **38** zu untersuchen. Das angedachte Experiment ist in Abbildung 4.45 gezeigt.

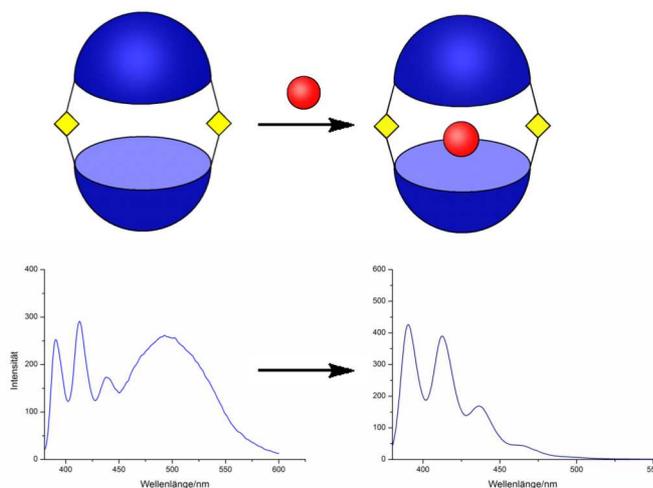


Abbildung 4.45: Experiment um die Excimer-Fluoreszenz selektiv durch Zugabe eines Gastes zu löschen. Die vorhergesagten Auswirkungen auf das Fluoreszenzspektrum sind im unteren Teil dargestellt.

Zur gelösten Kapsel **38** wurde ein elektronenarmer Gast gegeben, der im optimalen Fall zwischen beiden elektronenreichen Anthracen-Einheiten komplexiert werden sollte. Diese Komplexierung sollte die Interaktion der Anthracene stören und im Fluoreszenzspektrum zu einer Änderung, bis hin zum kompletten Ausbleiben, der Excimer-Emission führen (siehe Fluoreszenzspektren in Abbildung 4.45). Als elektronenarmer Gast wurde 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) in hoher

Konzentration (0.06 mol/L) eingesetzt (Abbildung 4.46), um Verdünnungseffekte durch Zugabe des Lösungsmittels und damit einhergehende Änderungen der Emissionsintensität möglichst zu vermeiden.

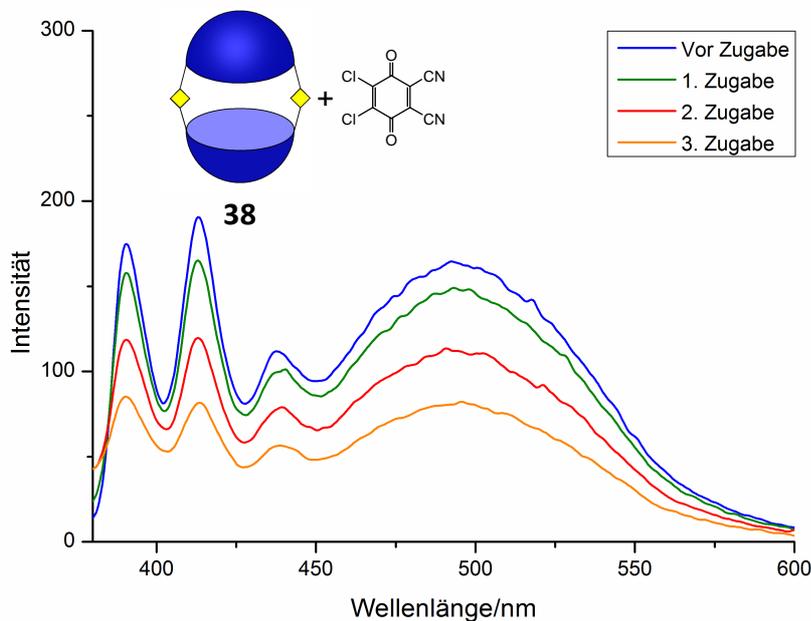


Abbildung 4.46: Fluoreszenzspektrum von Dimer **38** in Chloroform ($c = \text{ca } 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$) vor und während der Zugabe von DDQ. Pro Zugabe werden 0.005 mL einer 0.06 M Lösung von DDQ in Chloroform zugegeben (pro Zugabe 1000 Äquivalente DDQ).

Die Zugabe in mehreren Portionen (für Details siehe Abbildungsbeschriftung von Abbildung 4.46) zu einer Lösung von **38** in Chloroform führte neben dem Absinken der Excimer-Bande allerdings auch dazu, dass die Anthracen-Banden in ihrer Intensität abnahmen (Linien grün, rot und orange). Es fand demnach also eine Wechselwirkung zwischen DDQ und **38** statt, an welcher Stelle der Kapsel sich der Gast allerdings anlagerte konnte in diesen Untersuchungen nicht geklärt werden. Im Grunde war dieses Ergebnis nicht überraschend, da schon NAKAJIMA *et al.* 1968 davon berichteten, dass die Fluoreszenz von reinem Anthracen durch elektronenarme Gäste gelöscht wurde.^[135] Dieses Ergebnis schien auch auf die hier synthetisierten Makrozyklen zuzutreffen. Daher war die Fluoreszenzspektroskopie in diesem Zusammenhang kein geeignetes Mittel um Wirt-Gast-Beziehungen zu untersuchen.

Die Reaktion zur Synthese von **38** führte in einem Fall dazu, dass neben dem Dimer **38** eine weitere Verbindung durch HPLC isoliert werden konnte. Diese Substanz zeichnete

sich dadurch aus, dass sie dieselbe Masse wie das Dimer **38** aufwies (bestätigt durch MFB), im Gegensatz zu ihr jedoch nicht fluoreszierte. Durch Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte die Verbindung als geschlossene Form von **38** identifiziert werden. Dieser Befund unterstrich letzten Endes die hohe Reaktivität von **38** gegenüber Bestrahlung, da schon Tageslicht zu einer Photoreaktion führte. Das NMR-Spektrum der offenen Form von **38** im Vergleich zu der geschlossenen Form ist in Abbildung 4.47 gezeigt.

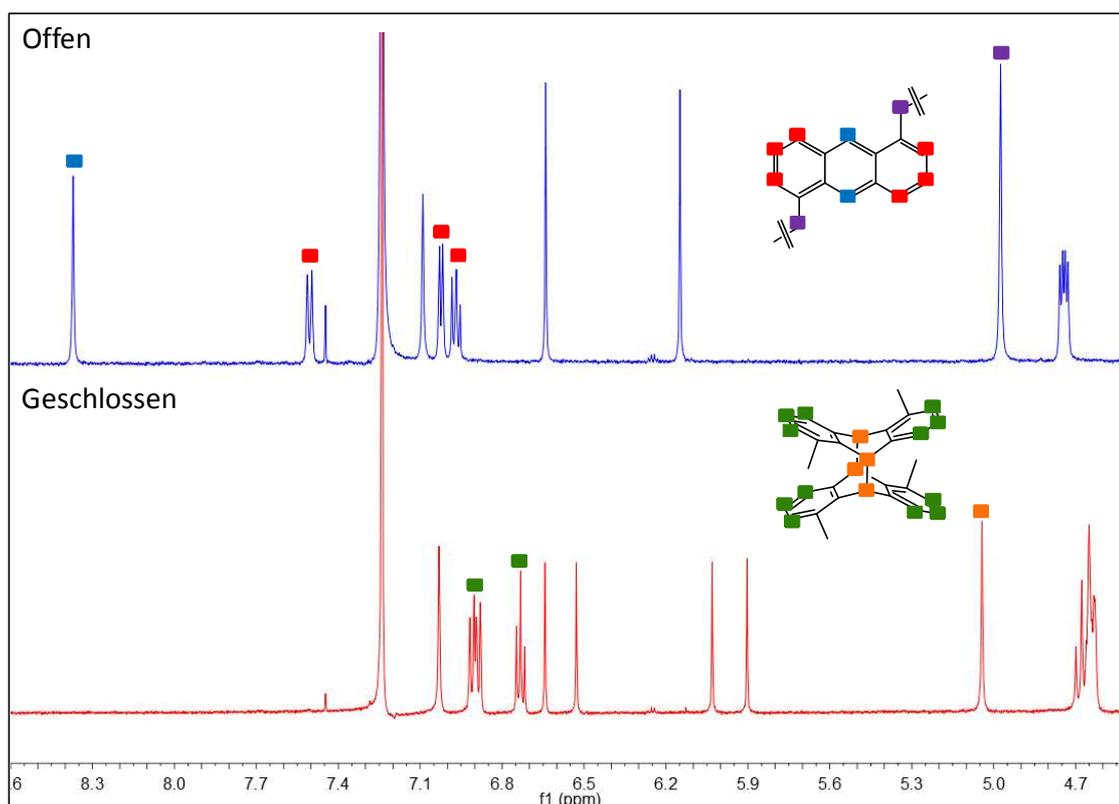


Abbildung 4.47: Vergleich eines Ausschnittes der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der offenen Form mit der geschlossenen Form von **38** in CDCl_3 (7.24 ppm). Ein farblich gekennzeichnetes Signal im Spektrum entspricht den gleich gefärbten Protonen im Molekül. Aus Gründen der Übersicht wurde auf eine farbliche Zuordnung der Resorcarene-Signale verzichtet. Das Signal bei 7.45 ppm ist auf einen der beiden ^{13}C -Satelliten von CDCl_3 zurückzuführen.

Anstatt von drei aromatischen Singulett für die Resorcarene-Einheiten wie in der offenen Form wurden für die dimerisierte Form insgesamt fünf Signale erhalten (Abbildung 4.47, unteres NMR-Spektrum, farblich nicht gekennzeichnete Signale zwischen 5.8 ppm und 7.1 ppm). Dies ließ darauf schließen, dass bedingt durch die Dimerisierung eine Symmetrieänderung der Resorcarene oder der gesamten Kapsel stattgefunden hat. Diese These wurde zusätzlich dadurch gestützt, dass aus zwei

Singulett für die Methoxy-Protonen der offenen Form vier Singulett der geschlossenen Form wurden (in Abbildung 4.47 nicht gezeigt, siehe Experimenteller Teil in den Kapiteln 6.5.3 und 6.6.2). Die Signale, die dem Anthracen-Dimer zugeordnet werden konnten, ließen allerdings eine symmetrische Anordnung vermuten. Die beiden Dubletts bei 6.89 ppm und 6.91 ppm und das Triplett bei 6.73 ppm (rote Kennzeichnung) sprachen dafür, dass die Anthracene über die Positionen 9 und 10 dimerisierten. Im Falle einer 9,10-1',4'-Dimerisierung wurde ein deutlich komplexeres Signal-Muster erwartet.^[131] Außerdem verschwand das Signal bei 8.37 ppm (hellblaue Kennzeichnung) welches den mittleren Anthracen-Protonen zugeordnet werden konnte komplett. Diese Positionen waren bei der klassischen Dimerisierung direkt beteiligt und auf Grund des Verlustes der Aromatizität der beiden zentralen Anthracen-Ringe ein Gradmesser der Dimerisierung. Dadurch, dass diese Protonen deutlich zu höherem Feld verschoben wurden und lediglich ein neues Signal bei 5.04 ppm (orange Kennzeichnung) ergaben, konnte recht sicher davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall eine 9,10-9',10'-Dimerisierung ablief. Die an das Anthracen-Gerüst gebundenen Methylen-Protonen (violette Kennzeichnung) ergaben nach der Dimerisierung nicht mehr wie in der nicht dimerisierten Form ein Singulett sondern ein komplizierteres Muster. Dadurch, dass dieses Signal mit dem Signal der Methin-Protonen des Resorcarens zusammenfiel konnte hier keine genauere Zuordnung erfolgen.

Zusammenfassend konnte durch das ¹H-NMR Spektrum demnach nachgewiesen werden, dass Verbindung **38** nach Bestrahlung in einer klassischen 9,10-9',10'-Dimerisierung reagierte. Da die verwendeten Lösungsmittel allerdings einen großen Einfluss auf das Photoprodukt haben konnten (siehe weiter unten bei der Diskussion des Unterschieds von Chloroform und Toluol auf das Dimerisierungsverhalten von Kapsel **40**) und die dimerisierte Form „irgendwann“ im Laufe der Reaktion oder Aufarbeitung unabsichtlich durch Einwirkung von Tageslicht gebildet wurde, ist das während der Photoreaktion präsent gewesene Lösungsmittel nicht mehr nachvollziehbar (es kommen die Lösungsmittel DMF, Dichlormethan, Ethylacetat und Cyclohexan in Frage). Daher wurde die Dimerisierung zusätzlich in Toluol-d₈ untersucht um auf diese Weise einen Zusammenhang mit den erhaltenen UV-Spektren in Toluol herstellen zu können. Die erhaltenen Daten sind im experimentellen Teil (Kapitel 6.6.2)

aufgeführt. Insgesamt ließen sich die schon für die Verbindung in CDCl_3 diskutierten Änderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch in Toluol- d_8 beobachten. Für die verbindenden Methylen-Protonen wurde allerdings nicht wie in CDCl_3 ein komplizierteres Signalmuster sondern lediglich ein Singulett erhalten. Gleichzeitig wurden, zu einem kleinen Teil, aber auch einige Signale gebildet die nicht zugeordnet werden konnten und vermutlich einer Nebenreaktion zuzuschreiben waren.

Wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, wurde bei der Umsetzung von **12** mit **24** neben dem Dimer **38** auch das Trimer **39** gebildet. Trimer **39** besaß dementsprechend die gleichen Anthracen-Einheiten, wie Dimer **38** weswegen die Absorptionseigenschaften vor Bestrahlung nahezu identisch waren. Das Absorptionsspektrum von **39** ist in Abbildung 4.48 gezeigt.

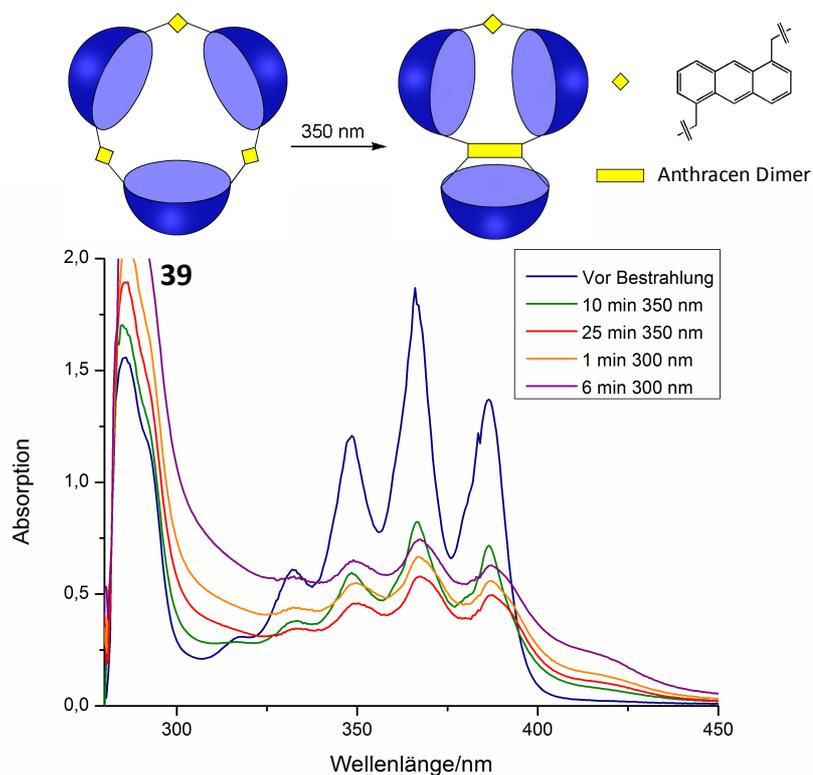


Abbildung 4.48: Absorptionsspektrum von Trimer **39** in Toluol, $c = 0.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Wie bei Dimer **38** bestand das Anthracen-Muster aus vier Hauptbanden und einer fünften Bande geringerer Intensität bei etwa 315 nm (blaue Linie). Die Absorption erstreckte sich dabei von 310-400 nm. Unterschiede zeigten sich allerdings im Bestrahlungsverhalten. Während die Anthracen-Signale des Dimers **38** durch Bestrahlung mit 350 nm nahezu vollständig verschwanden, zeigte sich nach 25 min

Bestrahlung mit 350 nm im Fall von **39** eine Abnahme der Banden um etwa 2/3 (rote Linie). Bei darüber hinaus gehender Bestrahlung ergab sich danach allerdings kaum noch eine Änderung im Spektrum. Eine Erklärung dieses Befundes gibt Abbildung 4.49.

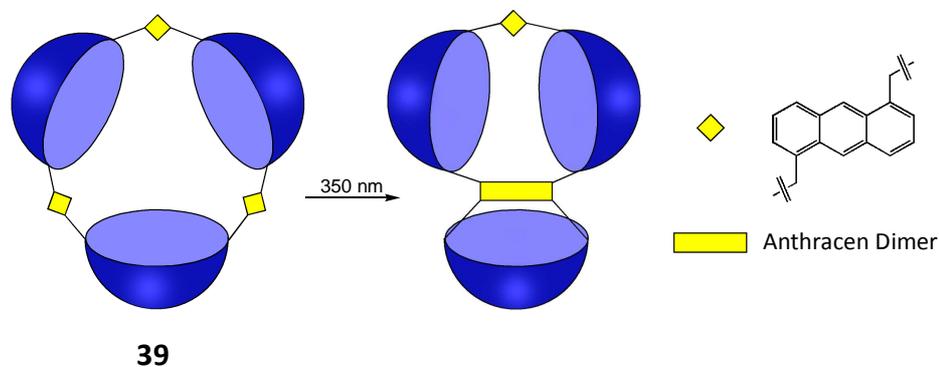


Abbildung 4.49: Schematische Dimerisierung von Trimer **39**.

Durch Bestrahlung reagierten zwei Anthracen-Einheiten intramolekular miteinander. Ein Anthracenrest blieb von der photochemischen Reaktion jedoch ausgeschlossen und war daher für die noch verbleibende Absorption im UV-Spektrum verantwortlich. Eine Reaktion mit einem anderen Trimer war zwar theoretisch möglich, auf Grund der geringen Konzentration von $0.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L aber eher unwahrscheinlich. Die Konzentration für intermolekulare Reaktionen sollte im Bereich von $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L liegen um ausreichend schnell abzulaufen. Die in Abbildung 4.49 vorgeschlagene Art der Dimerisierung ist bislang allerdings mit Vorsicht zu betrachten. Außer dem Absorptionsspektrum wurde, wegen der geringen Substanz-Menge, keine andere Analytikmethode herangezogen. Genauere Untersuchungen der ablaufenden Reaktionen sollten daher Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

In der Umkehrung der Photoreaktion zeigte **39** das gleiche Verhalten wie Dimer **38**. Weder thermisch (mehrere Stunden bei 80 und 100 °C) noch photochemisch ließ sich eine Rückreaktion bewerkstelligen. Bestrahlung mit 300 nm führte wie bei **38** lediglich dazu, dass die Absorption im gesamten betrachteten Bereich anstieg (Abbildung 4.48, orange bzw. violette Linie). Eine Erhöhung der Intensität der Anthracen-Banden konnte zu keinem Zeitpunkt beobachtet werden.

Die Anthracen-Einheiten zeigten demnach sowohl in Dimer **38** als auch bei Trimer **39** die Eigenschaft bei Bestrahlung eine Reaktion einzugehen. In beiden Fällen konnte diese Reaktion allerdings nicht umgekehrt werden, selbst wenn, wie für die dimere

Kapsel **38** gezeigt, eine 9,10-9',10'-Dimerisierung ablief. Nach den oben gezeigten Änderungen der Anknüpfungspositionen der Anthracen-Einheiten von 9,10^[91] über 2,6 zu 1,5 verblieb mit der Vergrößerung des aromatischen Systems ein weiteres Mittel, um eine Reversibilität der Photochemie der resultierenden Kapsel zu bewirken. Zur Veranschaulichung des Effektes, den die Erweiterung des π -Systems auf die Absorption hatte, sind die Absorptionsspektren der Verbindungen **15** und **27** in Abbildung 4.50 gezeigt.

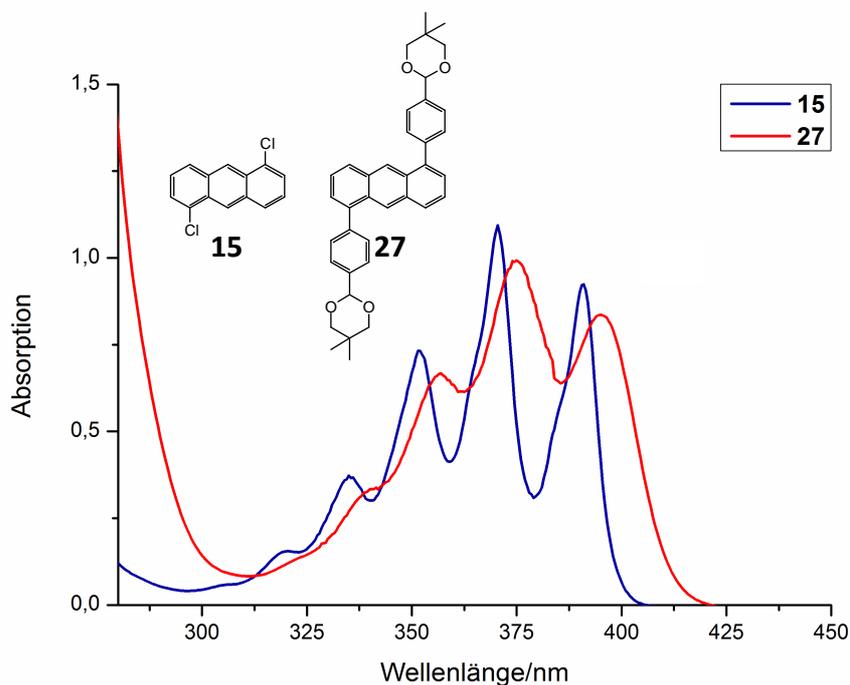


Abbildung 4.50: Absorptionsspektren der Verbindungen **15** ($c = \text{ca. } 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) und **27** ($c = \text{ca. } 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Dichlormethan.

Durch die zusätzlichen Phenylringe in Position 1 und 5 ergab sich im Absorptionsspektrum von Anthracen **27** eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden um etwa 10 nm gegenüber 1,5-Dichloranthracen (**15**, Edukt für die Bildung von **27**). Gleichzeitig waren die Anthracen-Banden breiter und deutlich weniger stark ausgeprägt als dies bei **15** der Fall war. Dieser Befund fand sich auch im Absorptionsspektrum von Dimer **40** (aufgenommen in Chloroform) wieder, welches wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben durch Umsetzung des Dibromids **30** mit Resorcaren **12** erhalten wurde (Abbildung 4.51).

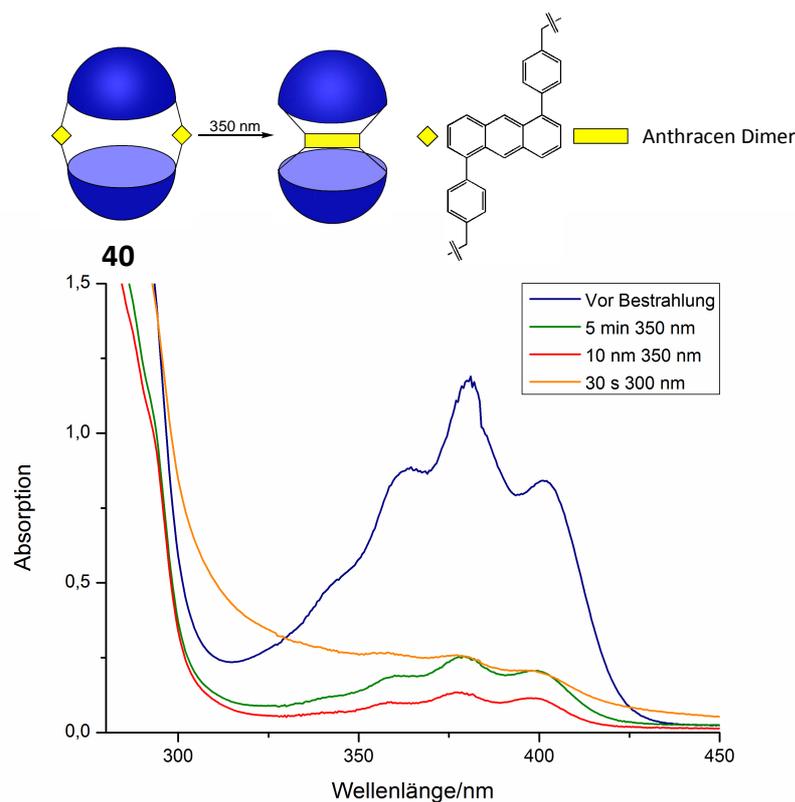


Abbildung 4.51: Absorptionsspektrum von **40** in Chloroform, $c = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

So sind auch hier die Banden vor Bestrahlung breiter und weniger stark definiert (blaue Linie) als im Fall von Kapsel **38**. Durch 10 minütige Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 350 nm in Chloroform konnte die Intensität der Anthracen-Banden deutlich verringert werden (rote Linie). Allerdings führte auch bei dieser Verbindung der Versuch der photochemischen Umkehrung der Reaktion schon nach 30 Sekunden zur Zersetzung (orange Linie). Durch ESI-MS-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Bestrahlung in Chloroform mit 350 nm dazu führte, dass ein Chloratom an Verbindung **40** addiert wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits 1953 durch Bestrahlung einer Anthracen-Lösung in Tetrachlormethan mit UV-Licht festgestellt.^[136] Die Autoren begründeten dies durch radikalische Reaktionen die neben weiteren Produkten eben auch zu der chlorierten Anthracen-Verbindung führten. Für die hier gezeigte Bestrahlung war ein ähnliches Verhalten denkbar. Chloroform war daher für die durchgeführten Messungen kein adäquates Lösungsmittel. Daher wurde die Photoreaktion zusätzlich in Toluol, einem inerterem Lösungsmittel, untersucht. Das zugehörige Absorptionsspektrum ist in Abbildung 4.52 gezeigt.

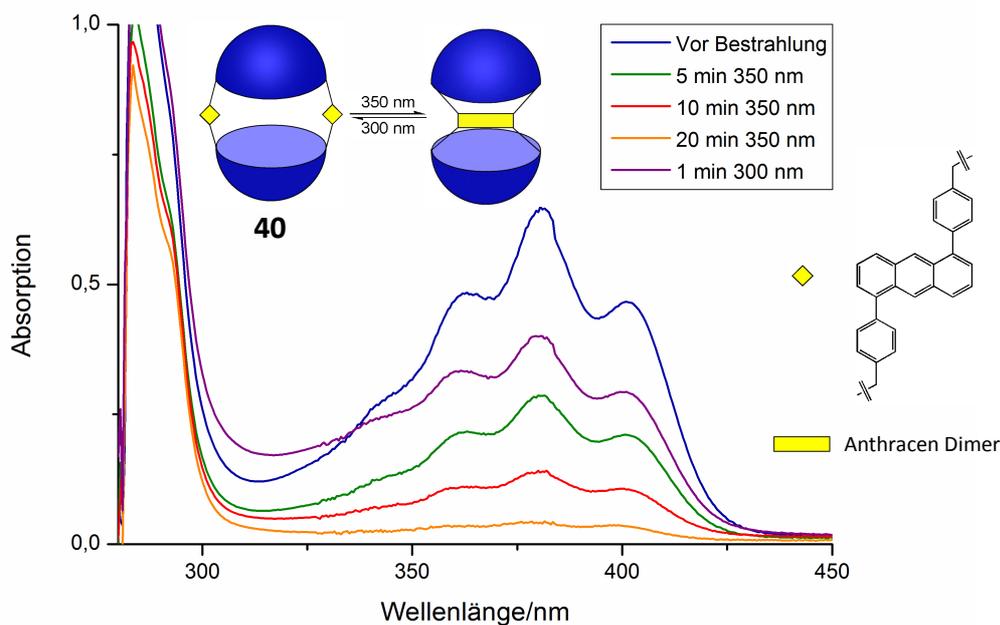


Abbildung 4.52: Absorptionsspektrum von **40** in Toluol, $c = \text{ca. } 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Vor Bestrahlung zeigte sich in Toluol das gleiche Verhalten wie in Chloroform (blaue Linie). Durch Bestrahlung mit 350 nm wurde die Intensität der Banden reduziert. Nach 20 minütiger Bestrahlung zeigte sich im Bereich zwischen 300 - 425 nm nahezu keine Absorption mehr (orange Linie). Ein entscheidender Unterschied zu der Bestrahlung in Chloroform ergab sich jedoch nach Bestrahlung mit 300 nm. Bereits nach einer Minute wurde das Anthracen-Muster zu ca. 60 % wieder zurückgewonnen (violette Linie). Längere Belichtung mit 300 nm führte nur dazu, dass die Absorption zwischen 300 und 325 nm anstieg. Eine Änderung im Anthracen-Bereich ergab sich nicht mehr. Mit ca. 60 % schien somit das Maximum der Reversibilität erreicht. Dass eine 100 %ige Reversibilität gerade in recht komplexen Systemen nicht erreicht werden kann, wurde auch schon von anderen berichtet und kann beispielsweise durch photochemische Nebenreaktionen erklärt werden.^[19,137] Unter diesem Gesichtspunkt und unter Berücksichtigung der Komplexität der untersuchten Verbindung stellt die etwa 60 %ige Reversibilität von Dimer **40** einen sehr guten Wert dar, auf den für zukünftige Arbeiten beispielsweise zur Untersuchung der Komplexierung geeigneter Gäste aufgebaut werden kann.

In Kapitel 4.4.1 wurde beschrieben, dass bestimmte Anthracen-Systeme photochemisch auch mit phenylischen Einheiten eine [4+4]-Cycloaddition eingehen

können.^[132,133] Obwohl Toluol ein gängiges Lösungsmittel für photochemische Untersuchungen war, konnte unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse eine Reaktion von **40** mit Toluol nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Selbst wenn Toluol üblicherweise keine Cycloaddition mit Anthracen-Derivaten einging, war eine Komplexierung (und somit eine möglicherweise erhöhte Reaktivität) des Lösungsmittels zwischen den Anthracen-Einheiten durchaus denkbar. Um sicherzugehen, dass die Bestrahlung mit 350 nm nur zu einer intramolekularen Anthracen-Dimerisierung führte und eine Reaktion mit Toluol keine Rolle spielte, wurden drei Untersuchungen angestellt.

1) Das Anthracen-System **29** wurde als Referenz in Toluol bestrahlt (Abbildung 4.53). Dabei wurde die Konzentration mit ca. $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L etwa so groß gewählt, wie bei der vorher betrachteten Photoreaktion von **40**.

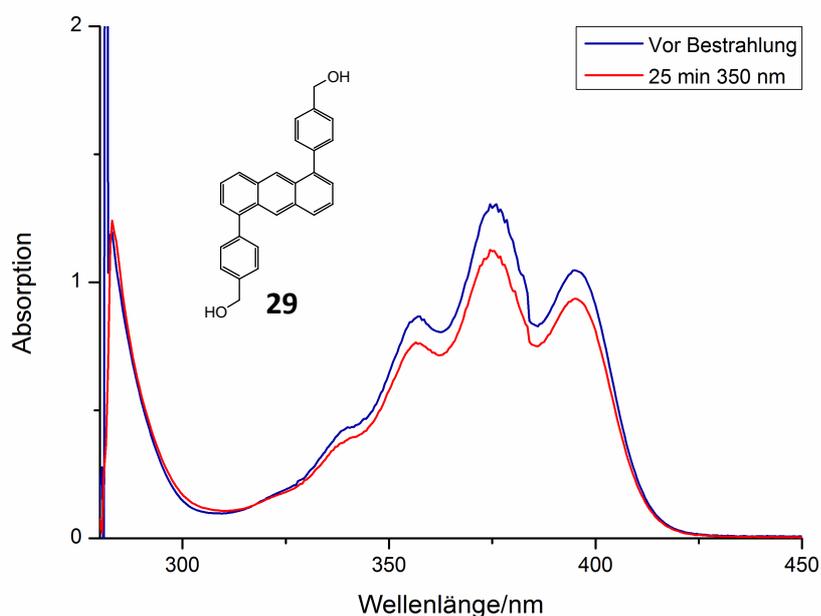


Abbildung 4.53: Absorptionsspektrum von **29** in Toluol, $c = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Nach 25 Minuten Bestrahlung mit 350 nm nahm die Absorption leicht ab (rote Linie), im Gegensatz zur Dimerisierung von Kapsel **40** bei der bereits nach 20 Minuten Bestrahlung keine Anthracen-Banden mehr zu detektieren waren. Die beobachtete geringe Änderung der Absorptionsbanden von **29** könnte eher einer intermolekularen

Dimerisierung als einer Reaktion mit Toluol zuzuschreiben sein. Im letzteren Fall müssten die Photoreaktionen von **29** und **40** in etwa gleich schnell ablaufen.

2) Die Dimerisierung von **40** wurde durch ESI-MS-Messungen untersucht. Im Fall einer Addition von Toluol an die Kapsel **40** müsste entsprechend auch die Masse des Produktes erhöht werden. Im Massenspektrum konnte allerdings auch nach Dimerisierung nur das Signal für die Kapsel erhalten werden. Eine Reaktion mit Toluol konnte nicht nachgewiesen werden.

3) Neben Chloroform und Toluol wurde die Bestrahlung von **40** auch in Cyclohexan durchgeführt. Cyclohexan bot als aliphatischer Kohlenwasserstoff nicht die Möglichkeit wie aromatische Systeme in einer Cycloaddition zu reagieren. Dennoch zeigte sich auch in Cyclohexan eine mit der Messung in Toluol vergleichbare Reversibilität der Reaktion. Eine Messung in einem polareren Lösungsmittel wie Acetonitril konnte auf Grund der Unlöslichkeit von Dimer **40** nicht realisiert werden.

Durch die drei genannten Punkte konnte eine Photoreaktion der Verbindung **40** mit Toluol demnach ausgeschlossen werden. Um die Lösungsmittelabhängigkeit weiter zu untersuchen wurden darüber hinaus auch die Fluoreszenzspektren der Verbindung **40** in Chloroform und Toluol untersucht (Abbildung 4.54).

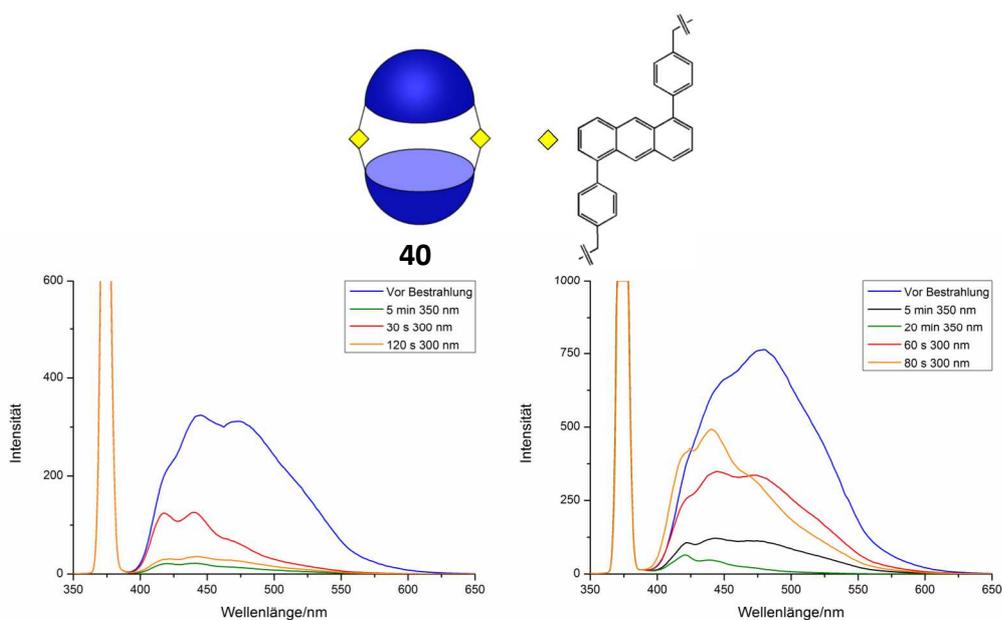


Abbildung 4.54: Fluoreszenzspektren der Verbindung **40** in Chloroform (links, $c = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-8}$ mol/L) und Toluol (rechts, $c = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-8}$ mol/L).

Beide Spektren zeigten kein ausgeprägtes Bandenmuster vor der Bestrahlung wie beispielweise Verbindung **38**. Stattdessen wurde in beiden Fällen eine breite Emissionsbande von 400 – 625 nm erhalten (Abbildung 4.54, blaue Linie in beiden Spektren). Einzelne Bandenstrukturen ließen sich in Toluol höchstens erahnen und waren in Chloroform etwas deutlicher sichtbar. Somit zeigte sich ein anderes Verhalten als bei der Anthracen-Verbindung **29** (Abbildung 4.55).

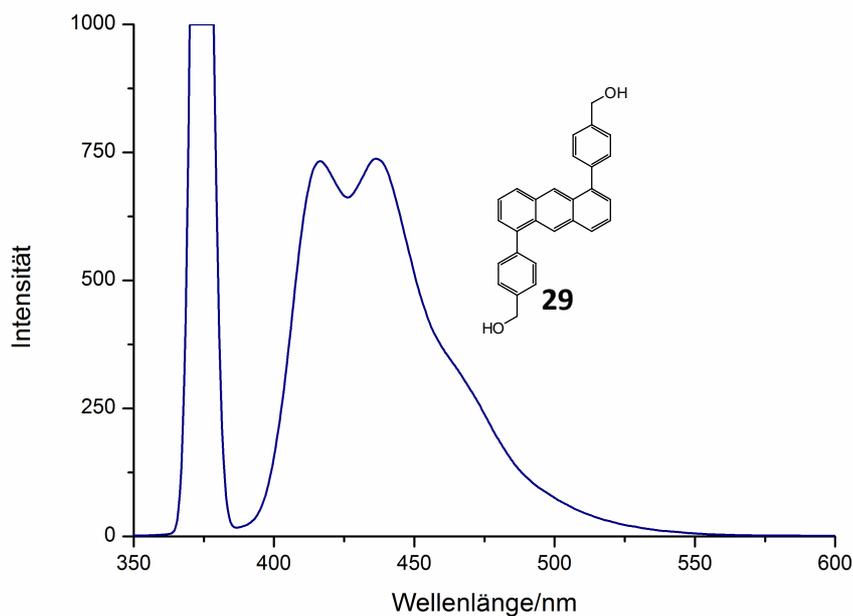


Abbildung 4.55: Fluoreszenzspektrum von **29** in Toluol, $c = \text{ca. } 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$.

In dieser waren zwei deutliche ausgeprägte Banden bei 416 nm und 437 nm zu sehen. Ein Vergleich der Spektren aus Abbildung 4.54 mit dem aus Abbildung 4.55 ließ darüber hinaus bei **40** auf das Vorliegen eines Excimers schließen, da sich die Emission sowohl in Toluol als auch in Chloroform über einen weiteren Bereich erstreckte als für Anthracen **29**. Die Fluoreszenzspektren von **40** ergaben sich also durch eine Überlappung von Anthracen-Monomer- und Excimer-Emission. In beiden Lösungsmitteln nahm die Intensität der Fluoreszenz beim Bestrahlen ab. Im Fall von **40** in Toluol wurden hierfür 20 Minuten benötigt (Abbildung 4.54, rechtes Spektrum, grüne Linie) während die Emissionsbanden von **40** in Chloroform innerhalb von fünf Minuten komplett verschwanden (Abbildung 4.54, linkes Spektrum, grüne Linie). Ein Unterschied zeigte sich beim Versuch der photochemischen Umkehr der Reaktion bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm. Für **40** in Toluol spiegelte sich das

schon im Absorptionsspektrum zu beobachtende Verhalten wider. Nach 60 Sekunden wurde die Ausgangsemission mit verringerter Intensität zurück gewonnen (rechtes Spektrum, rote Linie). 20 weitere Sekunden bei 300 nm führten zu einem Spektrum (rechtes Spektrum, orange Linie) welches an das Fluoreszenzspektrum von Anthracen **29** erinnerte (Abbildung 4.55). Die erhaltene Bande zeigte einen leichten hypsochromen Shift und war weniger breit als vor Bestrahlung. Die Excimer-Emission schien daher zu diesem Zeitpunkt weniger stark ausgeprägt zu sein. Dies könnte auf einen Bindungsbruch durch das energiereiche Licht zurückzuführen sein, wodurch sich die Anthracene voneinander entfernten und nicht mehr die, für ein Excimer notwendige, räumliche Nähe besaßen. Hier zeigte sich ebenso wie schon im Absorptionsspektrum (Abbildung 4.52), dass längere Bestrahlung über 60 Sekunden hinaus zur Zersetzung der Verbindung führte.

In Chloroform wurde nach Bestrahlung mit 300 nm ein typisches Anthracen-Emissionsspektrum erhalten (Abbildung 4.54, linkes Spektrum, rote Linie), welches von der Form her an das Spektrum von Anthracen **29** erinnerte. Wie schon in Toluol war die Emissionsbande weniger breit und ließ daher darauf schließen, dass kein Excimer mehr vorlag. Im Unterschied zu Toluol wurde dabei allerdings nicht zunächst die Ursprungsbande in geringerer Intensität zurückgewonnen, sondern direkt ein auf Zersetzung hindeutendes Muster. Da im Fluoreszenzspektrum allerdings überhaupt eine Anthracen-Bande zu sehen war, unterschied es sich deutlich vom Absorptionsspektrum (Abbildung 4.51), in dem es keinerlei Hinweise auf eine Anthracen-Absorption gab. Dieser Befund ließ sich vermutlich dadurch erklären, dass die Fluoreszenzspektroskopie um den Faktor 10^4 empfindlicher ist, als die Absorptionsspektroskopie.^[66] Längere Bestrahlung mit 300 nm für 120 s führte allerdings dazu, dass kein Anthracen-Signal mehr im Spektrum zu detektieren war (Abbildung 4.54, linkes Spektrum, orange Linie). Obwohl das Emissionsmuster ein ähnliches Aussehen aufwies wie die dimerisierte Form (Abbildung 4.54, linkes Spektrum, grüne Linie), ließ dieser Befund eher auf einen Abbau der Verbindung schließen, da auch das Absorptionsspektrum (Abbildung 4.51) eine Zersetzung nach Bestrahlung mit 300 nm zeigte.

Um weitere Einblicke in die Art der Dimerisierung zu erhalten wurde die Photoreaktion von Verbindung **40** im $^1\text{H-NMR}$ in Toluol- d_8 untersucht.

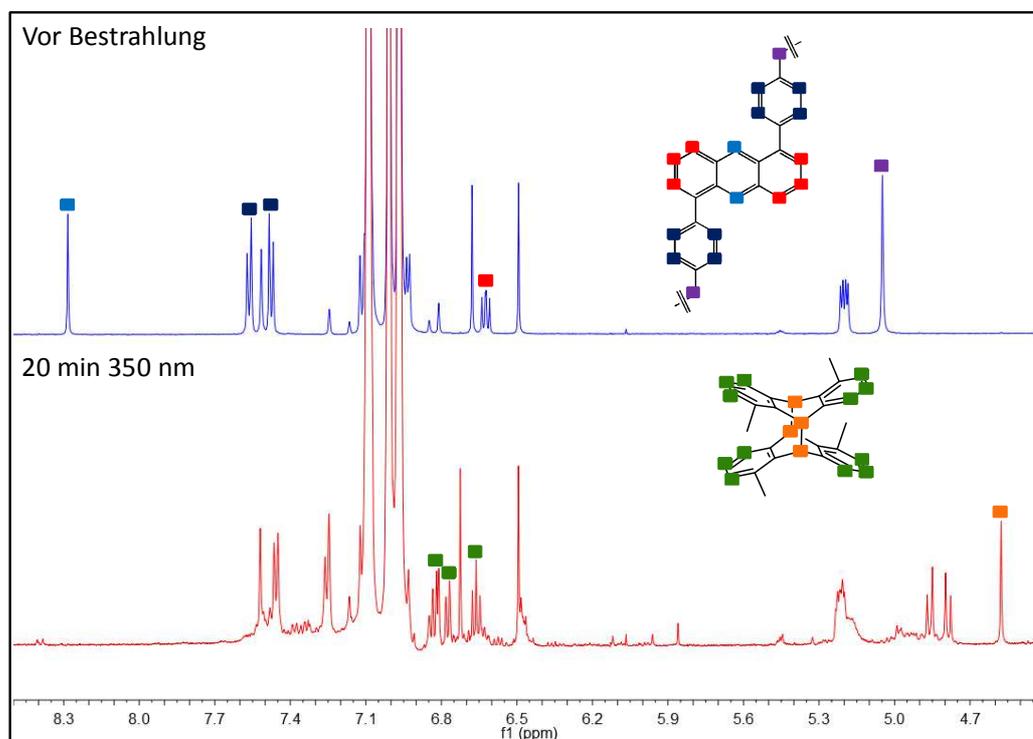


Abbildung 4.56: Vergleich eines Ausschnitts der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der offenen Form von **40** mit der geschlossenen Form in Toluol- d_8 (geeicht auf 7.09 ppm). Ein farblich gekennzeichnetes Signal im Spektrum entspricht den gleich gefärbten Protonen im Molekül. Aus Gründen der Übersicht wurde auf eine farbliche Zuordnung der Resorcaren-Signale verzichtet. Da das rot gekennzeichnete Signal den Protonen nicht eindeutig zugeordnet werden konnte, sind alle in Frage kommenden Protonen im Molekül rot markiert. Die anderen beiden Signale wurden im oberen Spektrum vom Toluol Signal überdeckt.

Das NMR-Spektrum vor und nach 20 minütiger Bestrahlung mit 350 nm in Toluol ist in Abbildung 4.56 gezeigt. Das aufgenommene Spektrum vor Bestrahlung in Toluol wies große Ähnlichkeit mit dem in Abbildung 4.47 gezeigten Signalmuster von **38** in CDCl_3 auf. Ein wesentlicher Unterschied war, dass das Toluol-Signal zwei Signale des Anthracens überdeckte, wodurch für die Anthracen-Protonen nur das Signal bei 6.62 ppm (rot gekennzeichnet) und das Singulett bei 8.28 ppm (hell blau gekennzeichnet) zu detektieren waren. Letzteres war den Anthracen-Protonen an den mittleren Positionen zuzuordnen und daher ein guter Gradmesser für die Art der Dimerisierung. Das Signal verschwand nach Bestrahlung komplett, und wurde in den aliphatischen Bereich verschoben. Dass hier lediglich ein neues Singulett bei 4.58 ppm (orange Kennzeichnung) gebildet wurde war ein erster Hinweis darauf, dass eine

symmetrische Dimerisierung ablief. Im asymmetrischen Fall würde mehr als ein neues Signal gebildet werden. Interessanterweise ergaben die verbrückenden Methylen-Protonen nach Bestrahlung zwei Dubletts bei 4.79 ppm und 4.86 ppm gegenüber einem Singulett bei 5.05 ppm vor der Bestrahlung (violette Kennzeichnung). Hier schien durch die sterische Fixierung, die mit der Cycloaddition einherging, eine Unterscheidbarkeit der Protonen und folgerichtig eine 2J -Kopplung vorzuliegen ($^2J = 10.1$ Hz und 10.2 Hz). Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon für die verbrückenden Methylen-Funktionen der starren Cavitanen festgestellt.

Das Signalmuster des aromatischen Bereichs spricht ebenso für eine symmetrische Dimerisierung. So wurden genau wie vor der Bestrahlung drei Singuletts für die aromatischen Resorcaren-Protonen erhalten. Die restlichen aromatischen Protonen des Anthracen-Dimers (grüne Kennzeichnung) wurden durch die Dimerisierung aus dem durch Toluol verdeckten Bereich verschoben. Dadurch, dass nach Bestrahlung drei Signale vorlagen, deren Integral mit der Anzahl der Dimer-Protonen übereinstimmte, konnte geschlossen werden, dass die Cycloaddition über die Positionen 9,10 und 9',10' verlief. Im Falle einer anders gearteten Reaktion beispielsweise zwischen den Positionen 9,10 und 1',4' würde im Spektrum ein wesentlich komplexeres Muster vorliegen. Durch Bestrahlung mit 350 nm schien daher tatsächlich bevorzugt das klassische Dimer gebildet zu werden. Kleinere Signale, vor allem im aromatischen Bereich, ließen auf mögliche Nebenreaktionen schließen. Auf Grund der geringen Intensität war eine genauere Auswertung allerdings nicht möglich. Im Vergleich zu der ablaufenden 9,10-9',10'-Dimerisierung schienen diese Nebenreaktionen aber deutlich weniger stark abzulaufen. Dennoch waren wahrscheinlich auch diese nicht gewünschten photochemischen Produkte zum Teil dafür verantwortlich, dass eine Reversibilität über 60 % bislang noch nicht festgestellt werden konnte.

Durch Untersuchung der Dimerisierung in CDCl_3 ergab sich prinzipiell das gleiche Verhalten wie in Toluol. Die für Toluol schon angesprochenen Nebenreaktionen kamen hier jedoch etwas stärker zum Tragen. Somit war die Intensität der Signale, die sich nicht zuordnen ließen, noch erhöht, vermutlich auch durch die schon erwähnte nachgewiesene Chlorierung in CDCl_3 . Eine vollständige Zuordnung der Signale konnte daher nicht erfolgen.

Trotz der teilweisen Reversibilität der photochemischen Reaktion von Verbindung **40** durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm konnte eine thermische Umkehrung der Cycloaddition bislang nicht festgestellt werden. Dabei wurde die bestrahlte Form von **40** in Toluol für mehrere Stunden auf 100 °C erwärmt. Die Aufnahme eines Absorptionsspektrums zeigte lediglich eine Zersetzung von **40** an.

Die Tatsache, dass beide Dimere **38** und **40** klassisch über die mittleren Positionen dimerisierten und dennoch keine thermische Rückreaktion eingingen war auf den ersten Blick überraschend. Es sollte allerdings berücksichtigt werden, dass die zur Umkehrung der Cycloaddition benötigte Temperatur stark von der betrachteten Verbindung abhängt. So gab es zwar einige intramolekulare Systeme die auch thermisch wieder geöffnet werden konnten, die Temperaturen unterschieden sich dabei allerdings deutlich. So zeigte SCHÄFER beispielsweise, dass die Dimere einiger Resorcaren-Anthracen-Systeme bereits bei Raumtemperatur instabil waren,^[19] während das bekannteste (gemessen an der Zahl der Publikationen^[77-81,138]) Derivat bei 60 °C eine Rückreaktion einging. MOLARD *et al.* untersuchten die intramolekulare Dimerisierung an zwei Anthracenen, die jeweils über Position 9 kovalent verbunden waren und benötigten 80 °C für mehrere Stunden um die Reaktion rückgängig zu machen.^[137] IHMELS erhielt ein Dimer von 2,6-funktionalisierten Anthracenen welches sieben Tage (!) Erhitzen bei 100 °C benötigte um vollständig in das Monomer überführt zu werden.^[139] Von einigen Dimeren konnten Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte bestimmt werden die jenseits der 200 °C lagen,^[64] und bei diesen Temperaturen keine Rückreaktion eingingen. Obwohl sich dieses Verhalten natürlich nicht ohne weiteres auf die Situation in Lösung übertragen ließ, zeigten die genannten Beispiele in ihrer Gesamtheit dennoch, dass die thermische Reversibilität nicht zu verallgemeinern war und speziell die benötigte Temperatur von mehreren Faktoren abhängig sein konnte. Die jeweiligen Anthracen-Dimere der Verbindungen **38**, **39** und **40** schienen so stabil zu sein, dass es eher zu einer Zersetzung der Verbindungen kam, als zur gezielten Öffnung des Dimers.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt die Photochemie der synthetisierten Verbindungen **37**, **38**, **39** und **40** in Bezug auf eine reversible Dimerisierung der Anthraceneinheiten untersucht. Während alle Verbindungen eine Reaktion nach

Bestrahlung mit 350 nm zeigten, konnte lediglich **40** durch Bestrahlung mit 300 nm zu einem großen Teil wieder geöffnet werden. Eine thermische Umkehr der Cycloaddition konnte in keinem der betrachteten Fälle festgestellt werden. Eine Beantwortung der zentralen Frage, die sich abschließend ergab, warum die beiden Phenylen-Einheiten eine Reversibilität der Dimerisierung bewirkten, kann an dieser Stelle leider nicht erfolgen. Die Verbindungen **38** und **40** dimerisierten, wie durch NMR-Spektren gezeigt, klassisch über die Positionen 9 und 10 (Abbildung 4.47 und Abbildung 4.56) und zeigten neben der Anthracen-Monomer-Fluoreszenz auch eine Excimer-Emission an (Abbildung 4.44 und Abbildung 4.54). In den Absorptionsspektren, verglichen in Abbildung 4.57, waren die Banden, bedingt durch die zusätzlichen Phenylen-Einheiten, von **40** um ca. 25 nm gegenüber **38** bathochrom verschoben.

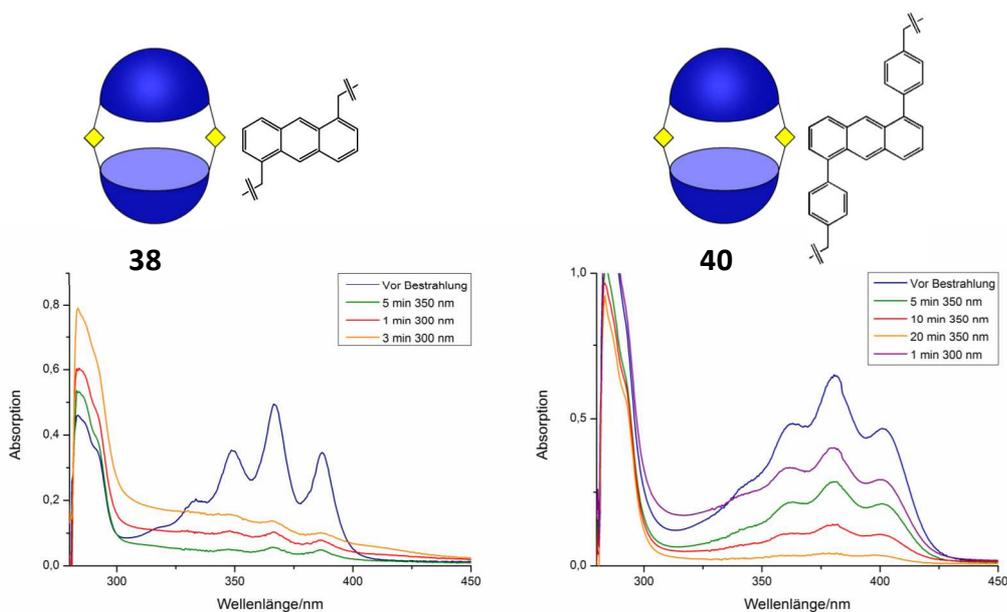


Abbildung 4.57: Vergleich der Absorptionsspektren von **38** und **40** in Toluol, $c = \text{ca. } 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$).

Außerdem besaß **40** im Vergleich zu **38** eine weniger definierte Bandenstruktur. Aus diesen Unterschieden konnte bislang jedoch kein direkter Rückschluss darauf abgeleitet werden, warum die Photoreaktion von **40** zum Teil reversibel war, während die dimersierte Form von **38** nicht wieder geöffnet werden konnte. Inwiefern strukturelle oder elektronische Aspekte für die unterschiedliche Reversibilität eine Rolle spielten konnte nicht abschließend geklärt werden. Für zukünftige Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten Verbindungen synthetisiert werden, deren

Absorption noch weiter bathochrom verschoben ist, beispielsweise durch zusätzliche Doppelbindungen oder ausgedehntere aromatische Systeme. Dabei sollte die Anbindung idealerweise auch über die Positionen 1 und 5 erfolgen, um eine symmetrische 9,10-9',10'-Dimerisierung der Anthracene zu gewährleisten. Sollten sich die hier dargelegten Tendenzen bestätigen, könnten zusätzliche Untersuchungen wie z.B. Röntgenbeugung von Kristallen oder theoretische Berechnungen der offenen bzw. geschlossenen Form weitere Erkenntnisse hinsichtlich der Reversibilität der Anthracen-Dimerisierung in supramolekularen Systemen liefern. Ein erster Ansatz zur Berechnung einer möglichen Struktur von Dimer **40** wird im nächsten Abschnitt gegeben.

4.5 Exkurs: Berechnete Strukturen von Dimer 40^[126]

Die synthetisierten Hemicarceranden **37**, **38**, **39** und **40** konnten bislang auch auf Grund der geringen vorhandenen Menge nicht kristallisiert werden. Um aber eine Vorstellung von der molekularen Struktur zu erhalten wurde ein Konformer von **40** durch KS-DFT Berechnungen untersucht. **40** wurde ausgewählt, weil es die einzige Verbindung war, die bislang nach der Dimerisierung auch wieder geöffnet werden konnte. Um die DFT-Berechnungen zu vereinfachen wurden diese für ein Derivat von **40** durchgeführt in dem die *iso*-Butyl Gruppen gegen Methyl-Funktionen ausgetauscht wurden. Die angestellten Berechnungen wurden von BRODBECK durchgeführt und sind im Detail in einer demnächst erscheinenden Publikation nachzuvollziehen.^[126] An dieser Stelle werden lediglich die Ergebnisse vorgestellt. Die verwendete KS-DFT Methode besaß den Nachteil, dass sie Dispersionswechselwirkungen, wie beispielsweise van-der-Waals-Wechselwirkungen unterschätzte. Um diese dennoch zu berücksichtigen wurde die KS-DFT Methode mit einer Formel zur Abschätzung der Dispersionswechselwirkungen kombiniert. Dabei ergaben sich die beiden in Abbildung 4.58 gezeigten Darstellungsformen der Verbindung **40**, einmal ohne Dispersions-Korrektur (a) und einmal mit Dispersions-Korrektur (b).

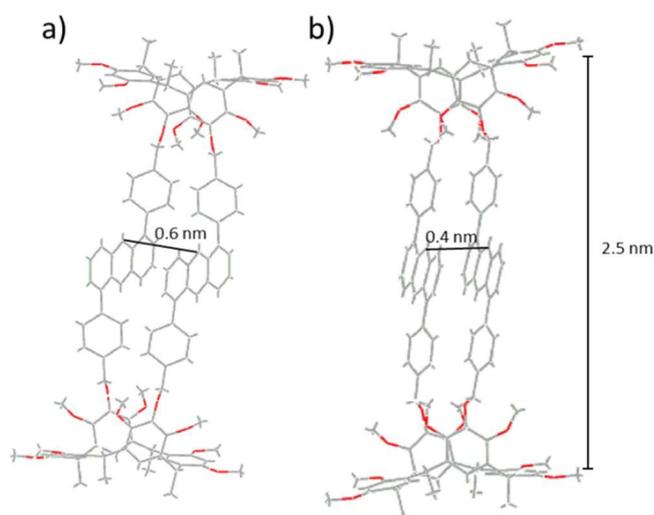


Abbildung 4.58: Theoretisch berechnete Strukturen eines Konformers der Verbindung **40**. (a) Ohne Dispersionskorrektur. (b) Mit Dispersionskorrektur.

Die Resorcaren-Einheiten lagen in beiden Fällen in der Boot-Konformation vor. Die verbindenden Anthracene waren parallel orientiert und in etwa im rechten Winkel zu den Phenylringen angeordnet. Beide Strukturen besaßen eine Länge von etwa 2.5 nm. Der Abstand der Anthracen-Einheiten verkleinerte sich von ca. 0.6 nm (a) auf 0.4 nm (b) nach Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkungen deutlich. Die gezeigte Vororientierung der Anthracene könnte, sofern sie nicht durch Gäste oder Lösungsmittel gestört wird, ein Grund dafür sein, dass Verbindung **40** im Wesentlichen über die Positionen 9 und 10 dimerisierte. Diese theoretischen Berechnungen sind zum derzeitigen Zeitpunkt lediglich ein Mittel um die Struktur der Verbindung **40** graphisch darzustellen. Weitere Rechnungen auf diesem Gebiet könnten in Zukunft wichtige Erkenntnisse beispielsweise auch bezüglich der Struktur der geschlossenen Form ergeben. Die erhaltenen Ergebnisse über das Aussehen der Verbindung, könnten auch wichtige Informationen für zukünftige Arbeiten, z. B. im Bereich möglicher Gäste zur Komplexierung liefern.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden photoreaktive Hemicarceranden bestehend aus zweifach funktionalisierten Resorcarenen und Anthracenen aufgebaut.

Zur Synthese der Resorcarene wurden zwei Methoden angewendet, die in der Literatur beschrieben wurden.^[19,83,84] Methode A nach SCHÄFER lieferte dabei ausgehend von Resorcin in sechs folgenden Stufen das zweifache benzyliche Bromid **1** (Abbildung 5.1).

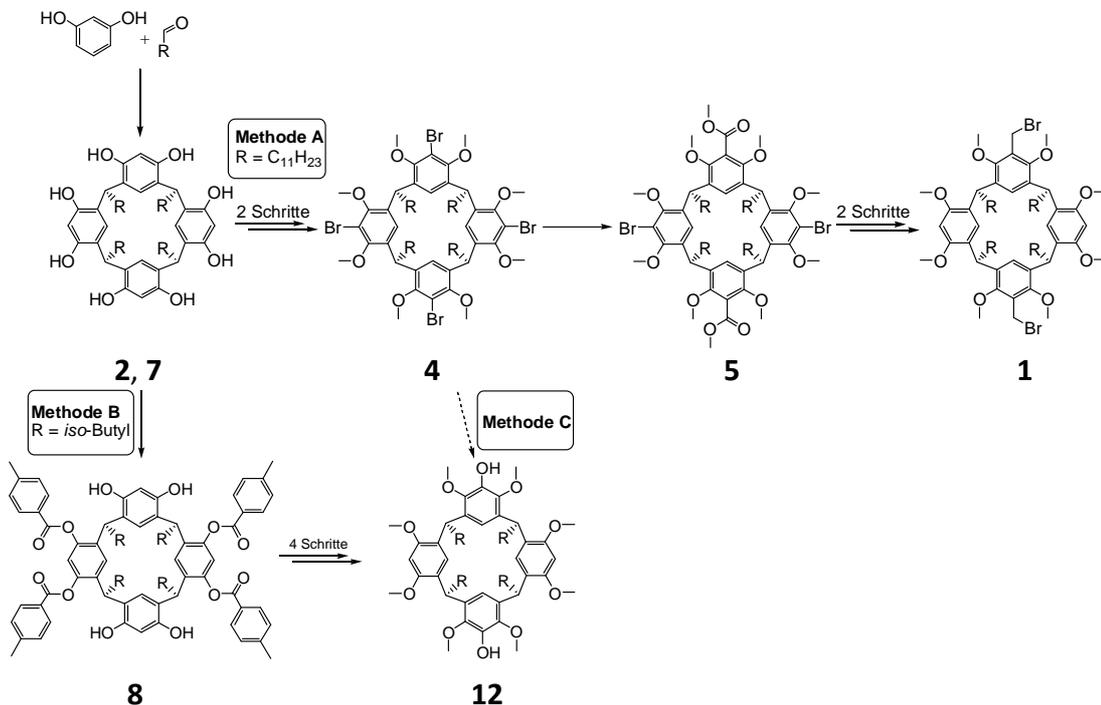


Abbildung 5.1: Darstellung der verwendeten Methoden A und B zur Darstellung von zweifach funktionalisierten Resorcarenen ausgehend von den Grundresorcarenen **2** (R = C₁₁H₂₃) und **7** (R = *iso*-Butyl). Die Methode C könnte die Vorteile beider Routen vereinen und für zukünftige Arbeiten verwendet werden.

Nachteile dieser Route waren die aufwendige Aufreinigung des Diesters **5** und dessen Umsetzung in der anschließenden Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid zu **6**. Beide Reaktionen stellten die Flaschenhalse dieser Methode dar und lieferten in den meisten Fällen nur niedrige Ausbeuten. Aus diesem Grund wurde in der zweiten Hälfte dieser Arbeit ausschließlich auf Methode B zurückgegriffen, bei der direkt nach der Cyclisierung, vier gegenüberliegende Hydroxygruppen zu **8** verestert wurden. Dies hatte den Effekt, dass eine anschließende Bromierung mit NBS zu dem gegenüberliegend dibromierten Resorcaren **9** führte, da die Ester-Funktionen zwei der vier möglichen Positionen am Resorcarenengerüst blockierten. In drei weiteren Stufen wurde schließlich der zweifache phenolische Alkohol **12** erhalten. Dieser ließ sich durch Säulenchromatographie wesentlich leichter aufreinigen als der Diester **5** und konnte direkt als Baustein für die Kapsel-Synthese eingesetzt werden. Auf den ersten Blick war die Ausbeute bei der Synthese von **12** durch Lithiierung des zweifachen Bromids **11** mit 41 % überraschend gering. Dies schien damit zusammenzuhängen, dass die methylierten Resorcarene wegen ihrer erhöhten Flexibilität generell für Lithierungen weniger gut zugänglich waren, als die im Vergleich starrereren Cavitanden, für die ähnliche Umsetzungen laut Literatur gute Ausbeuten lieferten.^[88] Dies ist vermutlich auch der Grund dafür, dass von der Synthese von **12** in dieser Arbeit zum ersten Mal berichtet wurde, während der entsprechende Cavitand seit einigen Jahren bekannt ist.^[88] Für zukünftige Arbeiten könnte eine Kombination beider Methoden sehr vielversprechend sein. Diese als Methode C gekennzeichnete Route in Abbildung 5.1 würde ausgehend vom Tetrabromid **4** von Methode A über zwei Schritte zum Dialkohol **12** führen. In einer ersten Lithiierung gefolgt von der Umsetzung mit Trimethylborat und anschließender oxidativer Aufarbeitung sollte der zweifache Alkohol gebildet werden. Der Austausch der beiden noch vorhandenen Bromatome gegen Wasserstoff könnte durch eine zweite Lithiierung und Aufarbeitung mit Methanol realisiert werden. Damit würden die problematischen Schritte von Methode A (Aufreinigung des Diesters **5** und die anschließende Reduktion zu **6**) wegfallen und es könnte auf das Schützen und Entschützen von Methode B verzichtet werden.

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten Anthracenen wurde der Fokus darauf gelegt, dass die Derivatisierung nicht über die üblichen Positionen 9 und 10, sondern über andere zugängliche Positionen wie 2,6, 1,5 und 1,8 erfolgte. 2,6-Dihydroxyanthracen

14 wurde nach anfänglichen Schwierigkeiten nach einer literaturbekannten Synthese durch Reduktion aus dem entsprechenden Anthrachinon erhalten.^[114] Die Verbindungen **22**, **23**, **27** und **31**, wurden durch Kumada-Kupplung aus dem 1,5- (**15**) bzw. 1,8-Dichloranthracen (**16**) gewonnen (exemplarisch gezeigt in Abbildung 5.2 für die 1,5-funktionalisierten Derivate).

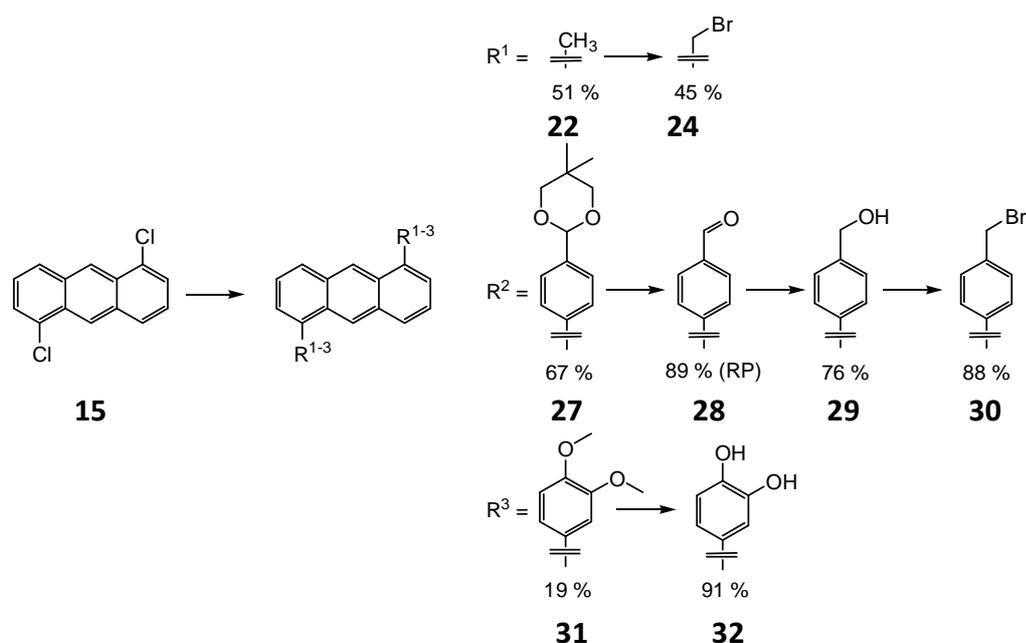


Abbildung 5.2: Durchgeführte Synthesen dieser Arbeit ausgehend von 1,5-Dichloranthracen (**15**). Zur besseren Übersicht wird auf eine Darstellung der Reaktionsbedingungen verzichtet. Die Ausbeute der entsprechenden Stufe ist unter dem jeweiligen Molekül angegeben. Die Bezeichnung „RP“ für den Anthracen-Dialdehyd **28** bedeutet, dass sich die angegebene Ausbeute auf das Rohprodukt bezieht. Auf eine Reinigung wurde aus Gründen der möglichen Instabilität der Verbindung verzichtet.

Obwohl die Kumada-Kupplung schon für einige Anthracen-Umsetzungen verwendet wurde, gibt es speziell für 1,5-funktionalisierte Derivate nur sehr wenige Beispiele für eine erfolgreiche Reaktion. Die Anwendung der Kreuzkupplung auf diese Systeme und nachfolgende Umsetzungen lieferten neben den verwendeten Edukten mit **24**, **28**, **29**, **30** und **32** eine Reihe von neuen Verbindungen deren Synthesen zur Veröffentlichung in einem Fachjournal akzeptiert wurde.^[112] Für die bereits bekannten Systeme **24** und **25** stellte die Kumada-Kupplung mit anschließender radikalischer Bromierung eine gute Alternative gegenüber den publizierten Vorschriften dar.^[121,122,123] Die benötigten Grignard-Verbindungen wurden entweder kommerziell erworben (Methylmagnesiumchlorid), klassisch durch Magnesium-Insertion erzeugt (Grignard-Verbindung des geschützten Aldehyds **26**) oder durch eine relativ neue Methode für

elektronenreiche Aromaten hergestellt (zur Umsetzung von Bromveratrol). Letztere verwendet eine Mischung von *n*-Butyllithium und *n*-Butylmagnesiumchlorid als Magnesium-übertragendes Reagenz und führt sehr schnell, in guten Ausbeuten und unter milden Bedingungen zu der entsprechenden Grignard-Verbindung.^[98,99] Erstmals konnte in dieser Arbeit diese Methode für Anthracen-Verbindungen verwendet werden. Mögliche Anwendungen der erhaltenen Substanzen ergeben sich als Fluoreszenzsensor, im Bereich der Materialwissenschaften oder als Bausteine für supramolekulare Systeme, wie in dieser Arbeit.

Eine Umsetzung der Anthracenverbindungen **14**, **24** und **30** mit dem Resorcaren **1** bzw. **12** führte zu den Synthesen der dimeren Kapseln **37**, **38** und **40** (Abbildung 5.3). Für die 1,5-funktionalisierten Derivate konnte zusätzlich im Fall von **24** das Trimer **39** isoliert und im Fall von **30** eine Mischung des Trimers **42** mit dem Tetramer **41** detektiert werden.

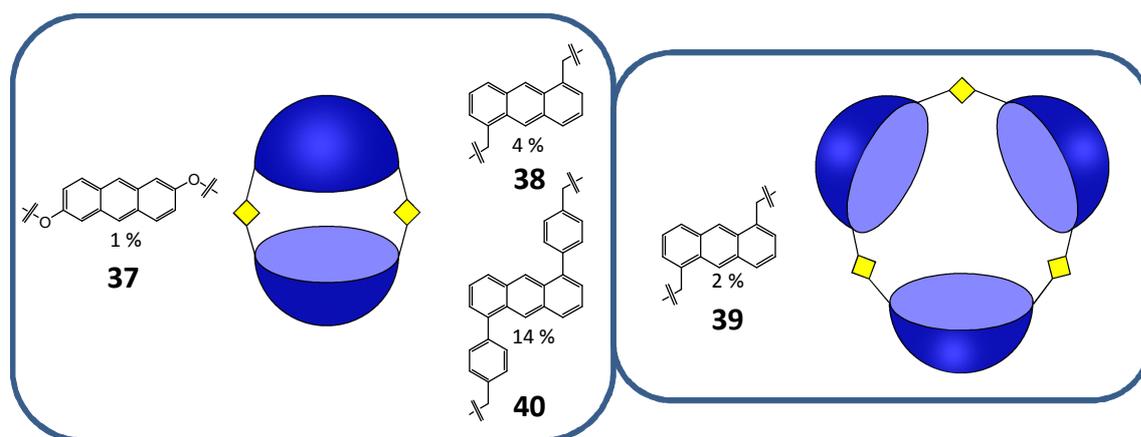


Abbildung 5.3: Die in dieser Arbeit isolierten Hemicarceranden **38**, **39** und **40** gingen bei der Synthese von Resorcaren **12** (zweifacher Alkohol) aus, während **37** aus dem Resorcaren **1** (zweifacher benzyliches Bromid) gebildet wurde.

Dabei wurden die Kapseln direkt in einem Schritt, ohne Isolierung der Halbkapsel, gebildet. Die Tatsache, dass neben dem Dimer teilweise auch das Trimer oder das Tetramer isoliert bzw. detektiert werden konnte, ließ darauf schließen, dass vermutlich auch höhere Aggregate gebildet wurden, die durch Säulenchromatographie abgetrennt wurden. Dies spiegelte sich auch in den niedrigen Ausbeuten von 1-14 % wider. Aus diesem Grund erscheint es für zukünftige Arbeiten sinnvoll auf ein reversibles Bindungsmotiv analog zu den Arbeiten von WARMUTH zurückzugreifen (siehe Kapitel 2.1.3).^[45] Dabei würde ein Aldehyd am Resorcaren mit einem Anthracendiamin

umgesetzt werden. Aktuelle Forschungen im eigenen Arbeitskreis gehen bereits in diese Richtung.^[127]

Photochemische Untersuchungen ergaben, dass alle synthetisierten Kapseln mit Licht in gewünschter Weise reagierten, angezeigt durch ein Absinken der Intensität der Anthracen-Banden (siehe Kapitel 4.4.2). Dabei zeigte Kapsel **37** bedingt durch die Anknüpfung der Anthracene über die Positionen 2 und 6 ein anderes Spektrum als die übrigen Verbindungen (sechs Banden für **37** im Vergleich zu vier bis fünf Banden für **38**, **39** und **40**). Eine thermische Reversibilität konnte in keinem der Fälle festgestellt werden. Ebenso führte die Bestrahlung mit 300 nm nicht zur Öffnung der geschlossenen Verbindungen von **37**, **38** und **39**. Ein typisches Beispiel für die erhaltenen Kurven im Spektrum nach der Bestrahlung zeigt Abbildung 5.4 für **38** (linkes Spektrum, orange Linie). Statt der Ausbildung intensiverer Anthracen-Banden, wurde lediglich die gesamte Kurve angehoben und somit eine Zersetzung der Verbindung angezeigt. Ein anderes Verhalten zeigte Verbindung **40** nach Bestrahlung mit 300 nm. Bereits nach einer Minute wurden die Anthracen-Banden zu etwa 60 % zurückgebildet (Abbildung 5.4, rechtes Spektrum, violette Linie).

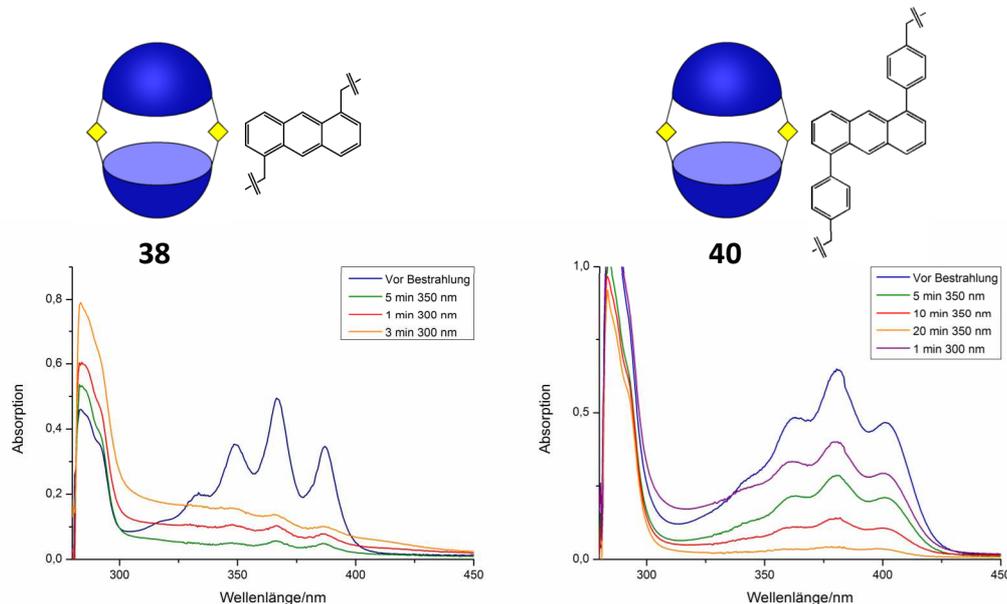


Abbildung 5.4: Vergleich der Absorptionsspektren von **38** und **40** in Toluol, $c = \text{ca. } 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Verbindung **40** war somit der erste Hemicarcerand auf Basis von Resorcaren- und Anthracen-Einheiten der nach Bestrahlung zu einem großen Teil wieder in das Ausgangsmolekül überführt werden konnte.

Durch NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sowohl **38** als auch **40** klassisch über die Positionen 9,10 und 9',10', dimerisierten. Da sich in dieser Hinsicht kein Unterschied zwischen den beiden Kapseln **38** und **40** zeigte, konnte der Einfluss der Phenylgruppen auf die Reversibilität nicht geklärt werden. Die Synthese und die photochemischen Eigenschaften der Verbindungen **38** und **40** wurden zusammengefasst und stehen kurz vor der Einreichung bei einer Fachzeitschrift.^[126]

Zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet könnten die Untersuchung bezüglich der Komplexierungseigenschaften von **40** gegenüber kleineren Molekülen oder Ionen beinhalten. Erste theoretische Berechnungen zur Abschätzung der Größe von Verbindung **40** wurden in dieser Arbeit vorgestellt. Durch weitere Berechnungen könnten potentielle Gäste ermittelt und durch Versuche in Lösung bestätigt werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Dünnschichtchromatographie (DC):

Dünnschichtchromatogramme werden mit Merck DC-Folien, Kieselgel 60 auf Aluminiumfolie (F₂₅₄), durchgeführt. Die Detektion erfolgt mittels UV-Licht.

ESI-MS:

ESI-Massenspektren werden mit dem Esquire 3000 der Firma Bruker Daltonik mit Ionenfalle und ESI-Quelle aufgenommen. Die Proben werden direkt mit einer automatischen Spritze eingeführt. Stickstoff dient als Zerstäuber- und Trockengas und wird mit dem Stickstoffgenerator NGM 11 von Bruker generiert. Helium wird zur Kühlung der Ionenfalle verwendet. Die Spektren werden mit der Bruker Daltonik esquireNT 4.0 esquire Control Software (V6.04) aufgenommen und mit der Data Analysis Software 2.0 bearbeitet.

EI-MS:

EI-Massenspektren werden mit einem Autospec X Magnetsektor Massenspektrometer mit EBE Geometrie der Firma Vacuum Generators mit einer Standard EI-Quelle aufgenommen. Die Proben werden per Schubstange und Aluminiumtiegel eingeführt. Die Beschleunigungsspannung beträgt 8 kV. Die Spektren werden mit der OPUS Software (V3.6) aufgenommen und prozessiert, wobei über mehrere einzelne Spektren akkumuliert wird.

Fluoreszenzspektroskopie:

Fluoreszenzspektren werden mit dem Fluoreszenzspektrometer LS50B der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

Gaschromatographie (GC):

Chromatogramme werden mit einem Shimadzu GC-2010 mit Kapillarsäule Hewlett-Packard 5 MS (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 μm Filmdicke) mit Stickstoff als Trägergas (100 kPa) und einem Flammenionisationsdetektor aufgenommen. Flächenverhältnisse werden unkorrigiert angegeben. Die Daten werden mit der Software GC solution (Version 2.30.00) der Firma Shimadzu ausgewertet. Die Injektortemperatur beträgt 270 °C, die Detektortemperatur 300 °C.

Folgende Temperaturprogramme werden verwendet:

Methode 1: 50 °C, mit 5 °C/min auf 80 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 4 min isotherm.

Methode 2: 75 °C für 4 min isotherm, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 5.5 min isotherm.

Methode 3: 150 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 5.5 min isotherm.

Methode 4: 150 °C, mit 50 °C/min auf 280 °C für 35 min isotherm.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS):

Chromatogramme werden mit einem Shimadzu GC-17A (Version 3)/MS QP 5050A mit Kapillarsäule Hewlett-Packard 5 MS (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 μm Filmdicke) mit Helium als Trägergas (0.95 bar) aufgenommen. Die Elektronenstoßionisierung wird mit einer Ionisierungsspannung von 70 eV durchgeführt. Flächenverhältnisse werden unkorrigiert wiedergegeben. Die Auswertung erfolgt mit den Programmen Class 5000 (Version 2.0) und LabSolutions GC/MS solution (Version 1.02) der Firma Shimadzu. Die Injektortemperatur beträgt 270 °C, die Detektortemperatur 300 °C.

Folgende Temperaturprogramme werden verwendet:

Methode 1: 50 °C, mit 5 °C/min auf 80 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 4 min isotherm.

Methode 2: 75 °C für 4 min isotherm, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 5.5 min isotherm.

Methode 3: 150 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 5.5 min isotherm.

Methode 4: 150 °C, mit 50 °C/min auf 280 °C für 35 min isotherm.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC):

Die HPLC erfolgt mit der HPLC Pumpe 422 der Firma Kontron Instruments. Die Durchflussgeschwindigkeit durch die Säule SP 250/21 Nucleosil 100-7 der Firma Macherey-Nagel beträgt 10 mL/min. Als Detektor dient der HPLC Detector 335 der Firma Kontron Instruments (UV-Detektor).

Lösungsmittel:

Sofern nicht anders vermerkt, werden die verwendeten Lösungsmittel in p. A. Qualität verwendet. Folgende Lösungsmittel werden durch Destillation innerhalb des Arbeitskreises gereinigt: Cyclohexan (Destillation über Kaliumhydroxid), Diethylether (Destillation über Kaliumhydroxid), Dichlormethan (Destillation über Kaliumcarbonat), Ethylacetat (Destillation, Filtration über bas. Aluminiumoxid), Tetrahydrofuran (Destillation über Kaliumhydroxid).

Wenn im folgenden Teil von trockenen Lösungsmitteln die Rede ist, sind diese wie folgt vorbehandelt: Dichlormethan (Trocknung und Lagerung über Molsieb 0.4 nm), Aceton, Dimethylformamid, Acetonitril (jeweils Trocknung und Lagerung über Molsieb 0.3 nm), Tetrahydrofuran (Destillation über Kaliumhydroxid, Destillation über Kalium). Entgaste Lösungsmittel werden entweder durch dreifache Wiederholung eines *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklus oder durch 15 minütiges Durchleiten von Argon mit Hilfe eines Ballons und einer Kanüle hergestellt.

MALDI-ToF:

MALDI-ToF Massenspektren werden mit einem Voyager DE Gerät der Firma PE Biosystems mit einem 1.2 m langen Flugrohr aufgenommen. Die Ionisierung erfolgt mit einem LSI Stickstofflaser (337 nm Wellenlänge, 3 ns Pulsbreite, 3 Hz Wiederholungsrate). Die Beschleunigungsspannung beträgt 20 kV. Es werden, sofern nicht anders angegeben, positive Ionen detektiert. Als Matrix wird 2,5-

Dihydroxybenzoesäure (2,5-DHB) verwendet. Die Spektren werden mit der Voyager Control Software (V. 950025 REV1) aufgenommen, wobei über mehrere Spektren akkumuliert wird, die jeweils mit 20 Laserschüssen erhalten werden.

MFB:

Massenfeinbestimmungen werden mit dem Fourier Transform Ionen Cyclotron Resonanz Massenspektrometer APEX III der Firma Bruker Daltonik aufgenommen, das mit einem 7.0 T supraleitenden Magneten und einer EI/ESI/MALDI Ionenquelle ausgestattet ist. Stickstoff dient als Zerstäuber- und Trockengas und wird mit dem Stickstoffgenerator NGM 11 von Bruker generiert. Zur Kühlung der Detektorzelle wird Argon verwendet. Die Akkumulierung und Bearbeitung der Daten erfolgt mit XMASS NT 5.0. Die ermittelten und berechneten monoisotopischen Massen sind tatsächliche Ionenmassen, d.h. die Masse des fehlenden Elektrons wurde bei der Messung berücksichtigt.

NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren werden mit dem 500 MHz Multiresonanzspektrometer DRX 500 der Firma Bruker bei einer Messfrequenz von 500.1 MHz aufgenommen. Alle Messungen sind bei 300 K durchgeführt worden. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben. Als Referenz dienen die Restwasserstoffsignale der verwendeten Lösungsmittel: Aceton- d_6 (2.04 ppm), CDCl_3 (7.24 ppm), DMSO- d_6 (2.49 ppm), Toluol- d_8 (2.08 ppm, 6.97 ppm, 7.01 ppm, 7.09 ppm).

^{13}C -NMR-Spektren werden mit dem 500 MHz Multiresonanzspektrometer DRX 500 der Firma Bruker bei einer Messfrequenz von 125.8 MHz aufgenommen. Alle Messungen sind bei 300 K durchgeführt worden. Als Referenz dienen die ^{13}C -Signale der verwendeten Lösungsmittel: CDCl_3 (77.0 ppm), Aceton- d_6 (29.8 ppm, 206.7 ppm), DMSO- d_6 (39.5 ppm).

2D-NMR Spektren werden mit dem 600 MHz Multiresonanzspektrometer Advance 500 der Firma Bruker aufgenommen. Alle Messungen sind bei 300 K durchgeführt worden. Die Referenzierung erfolgt wie bei den entsprechenden 1D-NMR Spektren.

Photochemische Reaktionen:

Photochemische Umsetzungen werden in einem RPR-100 Rayonet Photochemical Chamber Reactor der Southern New England Ultraviolet Company durchgeführt. Als Lichtquellen werden Lampen mit einem Emissionsmaximum von 300 nm, 350 nm und 420 nm (± 20 nm bei Halbwertsbreite) eingesetzt. Der Reaktor wird mit eingeschaltetem Gebläse betrieben, so dass die Temperatur bei etwa 35 °C liegt.

Säulenchromatographie:

Die Trennungen werden an Kieselgel MN 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma Machery-Nagel durchgeführt.

Schmelzpunkte:

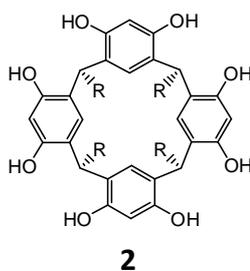
Die Schmelzpunkte werden mit dem Gerät Melting Point B-540 der Firma Büchi aufgenommen und sind nicht korrigiert.

UV/VIS-Spektroskopie:

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

6.2 Synthese der Resorcarene nach Methode A

6.2.1 *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**2**, R = C₁₁H₂₃)



Resorcin (50.0 g, 454 mmol) wird in Ethanol (200 mL) gelöst. Nach Zugabe von konz. Salzsäure (65 mL) und *n*-Dodecanal (83.7 g, 454 mmol) in Ethanol (150 mL) unter Eiskühlung wird das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss und Argon gerührt. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur fällt das Produkt aus. Der Feststoff wird mit kaltem Methanol gewaschen und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Reste des Lösungsmittels werden bei 100 °C i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 90.4 g (81.8 mmol, 72 %), leicht gelblicher Feststoff.

Summenformel: C₇₂H₁₁₂O₈.

Molare Masse: 1105.6825 g/mol.

Schmelzpunkt: 295 °C.

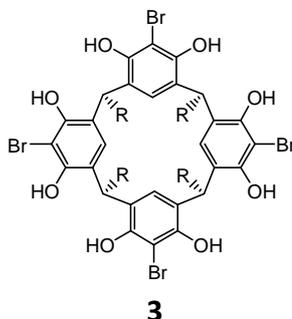
¹H-NMR (Aceton-d₆): δ [ppm] = 0.88 (t, ³J = 6.6 Hz, 12 H, CH₃), 1.23-1.40 (m, 72 H, CH₃-(CH₂)₉), 2.29 (m, 8 H, (Ar)₂CH-CH₂), 4.29 (t, ³J = 7.8 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 6.23 (s, 4 H, ArH, *ortho* zu COH), 7.54 (s, 4 H, ArH, *meta* zu COH), 8.45 (s, 8 H, OH).

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.86 (t, ³J = 6.6 Hz, 12 H, CH₃), 1.18-1.40 (m, 72 H, CH₃-(CH₂)₉), 2.19 (m, 8 H, (Ar)₂CH-CH₂), 4.28 (t, ³J = 7.2 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 6.09 (s, 4 H, ArH, *ortho* zu COH), 7.18 (s, 4 H, ArH, *meta* zu COH), 9.25 (br, 4 H, OH), 9.58 (br, 4 H, OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 14.12 (CH₂CH₃), 22.69 (CH₂CH₃), 28.08, 29.40, 29.66, 29.67, 29.72, 29.74, 29.80, 31.94 (CH₃-CH₂-(CH₂)₈), 33.12 ((Ar)₂CH-CH₂), 33.27 (Ar-CH-Ar), 102.78 (C_{Ar}-H, *ortho* zu COH), 123.82 (C_{Ar}-H, *meta* zu COH), 124.83 (C_{Ar,q}), 150.31 (COH), 150.54 (COH).

MALDI-ToF (2,5-DHB, positiv): m/z = 1127.67 (berechnet 1128.67 [M + Na]⁺).

6.2.2 *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]-aren (**3**, R = C₁₁H₂₃)



rccc-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**2**, 40.0 g, 36.2 mmol) wird in 2-Butanon (240 mL) suspendiert. Die Mischung wird über einen Zeitraum von 20 min unter Argon und Eiskühlung mit *N*-Bromsuccinimid (32.2 g, 180 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Reaktionsmischung in siedendes Methanol (800 mL) gegeben und der Feststoff heiß abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit heißem Methanol (3 x 150 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 40.9 g (28.8 mmol, 79 %), farbloser Feststoff.

Summenformel: C₇₂H₁₀₈O₈Br₄.

Molare Masse: 1421.2648 g/mol.

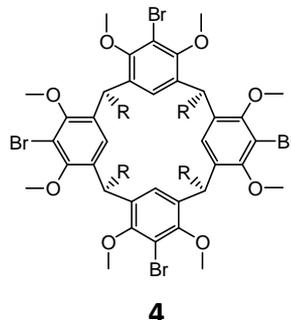
Schmelzpunkt: 300 °C.

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ [ppm] = 0.87 (m, 12 H, CH₃), 1.06-1.47 (m, 72 H, CH₃-(CH₂)₉), 1.77-2.42 (m, 8 H, (Ar)₂CH-CH₂), 4.43 (m, 4 H, Ar-CH-Ar), 7.61 (s, 4 H, Ar-H), 8.30 (s, 8 H, OH).

Die Verbindung ist in üblichen deuterierten Lösungsmitteln schlecht löslich.

MALDI-ToF (2,5-DHB, positiv): m/z = 1445.03 (berechnet 1444.25 [M + Na]⁺).

6.2.3 *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (4**, R = C₁₁H₂₃)**



Natriumhydrid in Paraffin (3.0 g 60 %ig, 1.8 g reines Natriumhydrid, 75 mmol) wird im Argonstrom mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 30 mL). Nach Zugabe von trockenem DMF (200 mL) wird eine Lösung von *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**3**, 9.0 g, 6.3 mmol) und Methyljodid (7.1 mL, 16.2 g, 114 mmol) in trockenem DMF (100 mL) zugetropft. Die Tropfgeschwindigkeit wird dabei so gewählt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches unterhalb von 35 °C bleibt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur findet ein Farbwechsel von rosa nach orange statt. Es wird Ethanol (20 mL) zugegeben und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wird in Chloroform (500 mL) und ges. Ammoniumchloridlösung (300 mL) aufgenommen. Nach Phasentrennung wird die wässr. Phase mit Chloroform (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Wasser (3 x 200 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt zweimal aus 2-Propanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7.3 g (4.8 mmol, 76 %), farbloser Feststoff.

Summenformel: C₈₀H₁₂₄O₈Br₄.

Molare Masse: 1533.4806 g/mol.

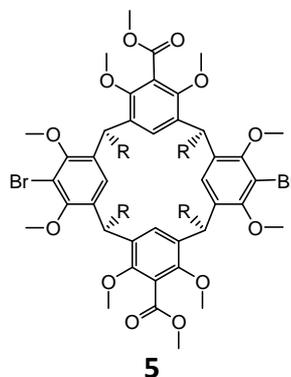
Schmelzpunkt: 79 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.85 (t, ³J = 7.2 Hz, 12 H, CH₂-CH₃), 1.16-1.36 (m, 72 H, CH₃-(CH₂)₉), 1.83 (m, 8 H, (Ar)₂CH-CH₂), 3.64 (s, 24 H, OCH₃), 4.43 (t, ³J = 7.5 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 6.51 (s, br, 4 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 14.10 (CH₂-CH₃), 22.67 (CH₂-CH₃), 28.39, 29.36, 29.66, 29.67, 29.71, 29.81, 29.83, 31.90 (CH₃-CH₂-(CH₂)₈), 35.04 ((Ar)₂CH-CH₂), 38.58 (Ar-CH-Ar), 60.57 (OCH₃), 113.10 (C_{Ar}-Br), 125.52 (C_{Ar,q}, *meta* zu C_{Ar}-Br), 134.59 (C_{Ar}-H), 154.33 (C_{Ar}-OCH₃).

MALDI-ToF (2,5-DHB, positiv): m/z = 1555.42 (berechnet 1556.47 [M + Na]⁺).

6.2.4 *rccc*-5,17-Dibrom-11,23-bis(methoxycarbonyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (5**, R = C₁₁H₂₃)**



rccc-5,11,17,23-Tetrabrom-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**4**, 12.0 g, 7.83 mmol) wird in trockenem THF (200 mL) gelöst und unter Argon bei -78 °C (Aceton/Trockeneis) mit *n*-Butyllithium (10.0 mL, 16.0 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wird Chlorameisensäuremethylester (9.0 mL, 116 mmol) zugegeben. Über Nacht wird der Ansatz auf Raumtemperatur gebracht. Nach Zugabe von Methanol (20 mL) werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Chloroform (200 mL) aufgenommen, die org. Phase mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat, 8:2). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt **5** als farbloser Feststoff erhalten.

R_F-Wert: 0.46 (Cyclohexan/Ethylacetat, 8:2).

Ausbeute: 5.0 g (3.4 mmol, 43 %), farbloser Feststoff.

Summenformel: C₈₄H₁₃₀O₁₂Br₂.

Molare Masse: 1491.7628 g/mol.

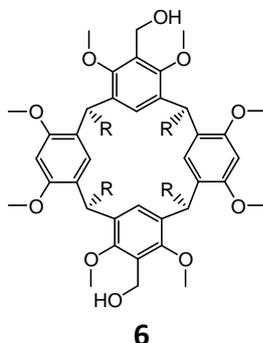
Schmelzpunkt: 74 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0.85 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 12 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.16-1.35 (m, 72 H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 1.83 (m, 8 H, $(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$), 3.54 (s, 12 H, $\text{Br-Ar-(OCH}_3)_2$), 3.69 (s, 12 H, $\text{CH}_3\text{OOC-Ar-(OCH}_3)_2$), 3.92 (s, 6 H, Ar-COOCH_3), 4.43 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 6.46 (s, br, 2 H, $\text{CH}_3\text{OOC-Ar-H}$), 6.75 (s, br, 2 H, Br-Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 14.10 (CH_2CH_3), 22.67 (CH_2CH_3), 28.39, 29.35, 29.67, 29.69, 29.71, 29.82, 31.90 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_8$), 35.14 ($(\text{Ar})_2\text{CH-CH}_2$), 37.70 (Ar-CH-Ar), 52.56 (COOCH_3), 60.55 ($\text{Br-Ar-(OCH}_3)_2$), 62.00 ($\text{CH}_3\text{OOC-Ar-(OCH}_3)_2$), 113.27 ($\text{C}_{\text{Ar-Br}}$), 122.45 ($\text{C}_{\text{Ar-COOCH}_3}$), 125.44 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$, *para* zu $\text{C}_{\text{Ar-Br}}$), 128.05 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$, *para* zu $\text{C}_{\text{Ar-COOCH}_3}$), 133.79 (br, $\text{C}_{\text{Ar,q}}$, *ortho* zu $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 153.73 ($\text{C}_{\text{Ar-OCH}_3}$, *ortho* zu $\text{C}_{\text{Ar-COOCH}_3}$), 154.55 ($\text{C}_{\text{Ar-OCH}_3}$, *ortho* zu $\text{C}_{\text{Ar-Br}}$), 167.50 (COOCH_3).

MALDI-ToF (2,5-DHB, positiv): $m/z = 1529.69$ (berechnet 1530.86 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1514.34 (berechnet 1514.75 $[\text{M} + \text{Na}]^+$).

6.2.5 *rccc*-5,17-Bis(hydroxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (6, R = C₁₁H₂₃)



Lithiumaluminiumhydrid (102 mg, 2.69 mmol) wird in trockenem THF (30 mL) suspendiert. Zu der Mischung wird *rccc*-5,17-Dibrom-11,23-bis(methoxycarbonyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**5**, 1.9 g, 1.3 mmol) gelöst in 50 mL trockenem THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemperatur und 3 h bei 60 °C gerührt. Nach Zugabe von weiterem Lithiumaluminiumhydrid (100 mg, 2.64 mmol) und Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird Methanol (10 mL) zugegeben und die Lösung mit Wasser (60 mL) und verd. Salzsäure (20 mL) hydrolysiert. Die Mischung wird i. Vak. eingengt, der Rückstand mit Chloroform (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen zunächst mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x 50 mL) und mit ges. Natriumchloridlösung (1 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1). Gegebenfalls kann aus Aceton umkristallisiert werden.

R_f-Wert: 0.37 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

Ausbeute: 0.64 g (0.50 mmol, 39 %), farbloser Feststoff.

Summenformel: C₈₂H₁₃₂O₁₀.

Molare Masse: 1277.9510 g/mol.

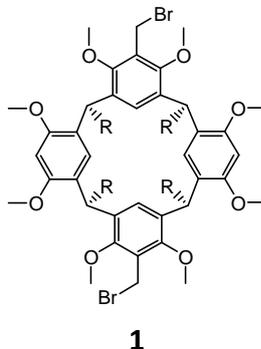
Schmelzpunkt: 71 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.85 (t, ³J = 6.9 Hz, 12 H, CH₂-CH₃), 1.17-1.34 (m, 72 H, CH₃-(CH₂)₉), 1.80 (m, 8 H, (Ar)₂CH-CH₂), 2.28 (s, br, 2 H, OH), 3.40 (s, 12 H, HO-CH₂-Ar-(OCH₃)₂), 3.77 (s, 12 H, H-Ar-(OCH₃)₂), 4.48 (t, ³J = 7.2 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 4.53 (s, 4 H, Ar-CH₂-OH), 6.35 (s, 2 H, Ar-H, *meta* zu OCH₃ und *para* zu H), 6.43 (s, 2 H, Ar-H, *ortho* zu OCH₃), 6.98 (s, 2 H, Ar-H, *meta* zu OCH₃ und *para* zu CH₂OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 14.10 (CH₂CH₃), 22.67 (CH₂CH₃), 28.14, 29.35, 29.67, 29.69, 29.71, 29.82, 31.90 (CH₃-CH₂-(CH₂)₈), 35.11 ((Ar)₂CH-CH₂), 35.70 (Ar-CH-Ar), 55.66 (H-Ar-(OCH₃)), 56.32 (Ar-CH₂OH), 61.55 (HO-CH₂-Ar-(OCH₃)₂), 95.40 (C_{Ar}-H, *ortho* zu OCH₃), 126.27 (C_{Ar}-H, *para* zu CH₂OH), 126.45 (C_{Ar}-H, *meta* zu OCH₃ und *para* zu H), 126.54 (C_{Ar,q}, *meta* zu H und *ortho* zu OCH₃), 126.92 (C_{Ar}-CH₂OH), 133.02 (C_{Ar,q}, *meta* zu CH₂OH), 155.50 (C_{Ar}-OCH₃, *ortho* zu C_{Ar}H), 155.55 (C_{Ar}-OCH₃, *ortho* zu CH₂OH).

MALDI-ToF (2,5-DHB, positiv): m/z = 1316.61 (berechnet 1317.05 [M + K]⁺), 1300.29 (berechnet 1300.94 [M + Na]⁺).

6.2.6 *rccc*-5,17-Bis(bromomethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (1**, R = C₁₁H₂₃)**



rccc-5,17-Bis(hydroxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**6**, 0.63 g, 0.49 mmol) wird in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit Phosphortribromid (0.18 mL, 0.53 g, 2.0 mmol) versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird kaltes Methanol (10 mL) zugegeben, sofort mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt einer Säulenchromatographie an Kieselgel unterzogen (Cyclohexan/Ethylacetat, 8:2). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

R_F-Wert: 0.54 (Cyclohexan/Ethylacetat, 8:2).

Ausbeute: 0.55 g (0.39 mmol, 79 %), farbloser Feststoff.

Summenformel: C₈₂H₁₃₀O₈Br₂.

Molare Masse: 1403.7434 g/mol.

Schmelzpunkt: 105 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.85 (t, ³J = 6.9 Hz, 12 H, CH₂-CH₃), 1.17-1.32 (m, 72 H, CH₃-(CH₂)₉), 1.79 (m, 8 H, (Ar)₂CH-CH₂), 3.57 (s, 12 H, Br-CH₂-Ar-(OCH₃)₂), 3.71 (s, 12 H, H-

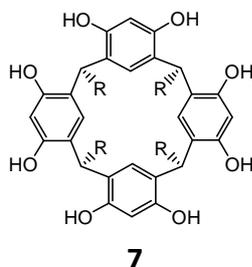
Ar-(OCH₃)₂, 4.51 (t, ³J = 7.5 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 4.54 (s, 4 H, Ar-CH₂-Br), 6.38 (s, 2 H, Ar-H, *ortho* zu OCH₃), 6.62 (s, 2 H, Ar-H, *meta* zu OCH₃ und *para* zu H), 6.90 (s, 2 H, Ar-H, *meta* zu OCH₃ und *para* zu CH₂Br).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 14.10 (CH₂CH₃), 22.67 (CH₂CH₃), 24.47 (Ar-CH₂-Br), 28.14, 29.36, 29.68, 29.74, 29.81, 29.85, 31.91 (CH₃-CH₂-(CH₂)₈), 35.51 ((Ar)₂CH-CH₂), 35.88 (Ar-CH-Ar), 55.59 (H-Ar-(OCH₃)), 61.36 (Br-CH₂-Ar-(OCH₃)₂), 95.74 (C_{Ar}-H, *ortho* zu OCH₃), 124.97 (C_{Ar}-CH₂Br), 125.65 (C_{Ar,q}, *meta* zu H und *ortho* zu OCH₃), 126.15 (C_{Ar}-H, *meta* zu OCH₃ und *para* zu H), 128.01 (C_{Ar}-H, *para* zu CH₂Br) 133.63 (C_{Ar,q}, *meta* zu CH₂Br), 155.71 (C_{Ar}-OCH₃, *ortho* zu C_{Ar}H), 155.80 (C_{Ar}-OCH₃, *ortho* zu CH₂Br).

MALDI-ToF (2,5-DHB, positiv): m/z = 1426.36 (berechnet 1426.73 [M + Na]⁺).

6.3 Synthese der Resorcarene nach Methode B

6.3.1 *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (7, R = *iso*-Butyl)



Resorcin (60.0 g, 545 mmol, 1 Äq) wird in Ethanol (250 mL) gelöst. Nach der Zugabe von konz. Salzsäure (25 mL) wird die Mischung in einem Eisbad gekühlt. Diese Lösung wird unter Eiskühlung tropfenweise über 2 h mit 3-Methylbutyraldehyd (58.9 mL, 545 mmol, 1 Äq) versetzt und anschließend bei 90 °C für 3 h gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit mehreren Portionen Wasser gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und anschließend i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 84.5 g (119 mmol, 87 %).

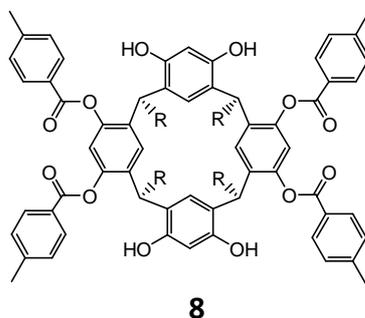
Summenformel: C₄₄H₅₆O₈.

Molare Masse: 712.9268 g/mol.

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ [ppm] = 0.93 (d, ³J = 6.6 Hz, 24 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.40-1.49 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH), 2.16 (t, ³J = 7.4 Hz, 8 H, *iso*-Butyl CH₂), 4.44 (t, ³J = 8.0 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 6.23 (s, 4 H, ArH), 7.54 (s, 4 H, ArH), 8.46 (s, br, 4 H, OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 23.09, 26.77, 31.84, 43.30, 103.62, 125.16, 125.64, 152.53, 152.62.

6.3.2 *rccc*-4,6,16,18-Tetrahydroxy-10,12,22,24-tetrakis(*p*-tolylcarbonyloxy)-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (**8**, R = *iso*-Butyl)



rccc-2,8,14,20-Tetra-(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (**7**, 20.00 g, 28.05 mmol, 1 Äq) wird in einem ausgeheizten Kolben in trockenem Acetonitril (250 mL) unter Argon suspendiert. Triethylamin (11.35 g, 112.2 mmol, 4 Äq) wird in einer Portion zugegeben, wodurch eine hellrote Suspension entsteht. Nach 25 min Rühren bei Raumtemperatur wird 4-Methylbenzoylchlorid (17.30 g, 112.2 mmol, 4 Äq) in einer Portion zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird ein farbloser Feststoff durch Absaugen isoliert. Das Rohprodukt wird mit Acetonitril (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen und der zurückbleibende Feststoff in Chloroform (250 mL) und Wasser (100 mL) aufgenommen. Nach Trennung der Phasen, wird die org. Phase mit Wasser (2 x 50 mL) und ges. wässr. Natriumchloridlösung (1 x 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Anschließend wird der farblose Feststoff i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 8.60 g (7.25 mmol, 26 %), farbloser Feststoff.

Summenformel: C₇₆H₈₀O₁₂.

Molare Masse: 1185.4688 g/mol.

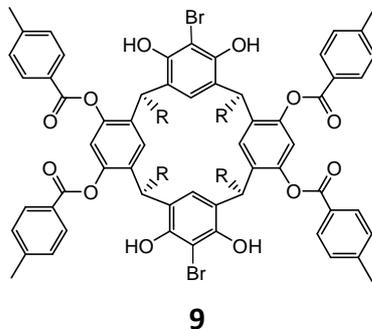
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 0.61 (d, ³J = 6.4 Hz, 12 H, *iso*-Butyl CH₃), 0.86 (d, ³J = 6.5 Hz, 12 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.31-1.39 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH₂), 1.47-1.56 (m, 4 H, *iso*-

Butyl CH₂), 2.06-2.14 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH), 2.41 (s, 12 H, tolyl-CH₃), 4.60 (dd, ³J = 9.8 Hz, 5.9 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 6.07 (s, 2 H, ArH), 7.03 (s, 2 H, ArH), 7.18 (s, 2 H, ArH), 7.39 (d, ³J = 8.2 Hz, 10 H, ArH), 8.09 (d, ³J = 8.0 Hz, 8 H, ArH), 8.74 (s, 4 H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 21.26, 21.73, 23.40, 25.34, 31.78, 44.21, 102.26, 116.26, 118.73, 125.34, 126.84, 127.65, 129.39, 129.75, 136.18, 144.13, 144.84, 153.73, 164.32.

MFB (ESI): m/z berechnet für [C₇₆H₈₀O₁₂ + Na]⁺: 1207.55420; gefunden: 1207.55243.

6.3.3 rccc-5,17-Dibrom-4,6,16,18-tetrahydroxy-10,12,22,24-tetrakis(*p*-tolylcarbonyloxy)-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (9, R = *iso*-Butyl)



Eine Suspension von rccc-4,6,16,18-Tetrahydroxy-10,12,22,24-tetrakis(*p*-tolylcarbonyloxy)-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (**8**, 9.52 g, 8.03 mmol, 1 Äq) in Aceton (200 mL) wird unter Argon, Eiskühlung und Lichtausschluss, mit NBS (8.30 g, 46.6 mmol, 5.8 Äq) versetzt. Nach der NBS-Zugabe wird das Eisbad entfernt und es wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt (Vorsicht evtl. Bildung von tränenreizenden Verbindungen) und der gelbe Rückstand mit Methanol (25 mL) zum Rückfluss erhitzt. Der farblose Feststoff wird durch Absaugen der warmen Lösung isoliert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 8.11 g (6.04 mmol, 75 %), farbloser Feststoff.

Summenformel: C₇₆H₇₈O₁₂Br₂.

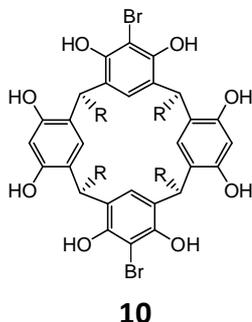
Molare Masse: 1185.4688 g/mol.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 0.56 (d, ³J = 6.3 Hz, 12 H, *iso*-Butyl CH₃), 0.83 (d, ³J = 6.4 Hz, 12 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.31-1.40 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH₂), 1.41-1.50 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH₂), 2.12-2.20 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH), 2.41 (s, 12 H, tolyl-CH₃), 4.66 (dd, ³J = 10.2 Hz, 5.3 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 7.10 (s, 2 H, ArH), 7.12 (s, 2 H, ArH), 7.32 (s, 2 H, ArH), 7.37 (d, ³J = 8.2 Hz, 8 H, ArH), 8.05 (d, ³J = 8.1 Hz, 8 H, ArH), 8.38 (s, 4 H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 21.30, 21.53, 23.36, 25.34, 33.43, 43.83, 102.91, 116.66, 122.44, 124.98, 126.48, 127.30, 129.44, 129.90, 135.42, 144.26, 145.50, 150.09, 164.40.

MFB (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{76}\text{H}_{78}\text{O}_{12}\text{Br}_2 + \text{NH}_4]^+$: 1358.41983; gefunden: 1358.41763.

6.3.4 *rccc*-5,17-Dibrom-4,6,10,12,16,18,22,24-octahydroxy-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (**10**, R = *iso*-butyl)



rccc-5,17-Dibrom-4,6,16,18-tetrahydroxy-10,12,22,24-tetrakis(*p*-tolylcarbonyloxy)-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (**9**, 8.02 g, 5.97 mmol, 1 Äq) wird in Methanol (280 mL) suspendiert und mit einer wässr. Kaliumhydroxidlösung (1 M, 68 mL, 680 mmol, 11.3 Äq) versetzt woraufhin aus der farblosen Suspension eine rote Lösung gebildet wird. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird so lange verd. Salzsäure (2 M) zugegeben bis sich die Farbe von rot nach orange ändert. Das ausgefallene Rohprodukt wird durch Absaugen isoliert und mit Wasser (10 mL) gewaschen. Der Feststoff wird mit Methanol (10 mL) erhitzt. Der gebildete hell-gelbe Feststoff wird isoliert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 3.85 g (4.42 mmol, 74 %), hell gelber Feststoff.

Summenformel: C₄₄H₅₄O₈Br₂.

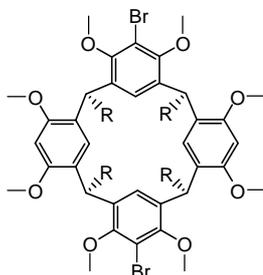
Molare Masse: 870.7180 g/mol.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 0.91 (dd, ³J = 10.3 Hz, 6.7 Hz, 24 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.30-1.40 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH), 2.00-2.09 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH₂), 2.13-2.21 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH₂), 4.30 (t, ³J = 7.8 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 6.33 (s, 2 H, ArH), 7.37 (s, 2 H, ArH), 7.39 (s, 2 H, ArH), 8.66 (s, 4 H, OH), 10.50 (s, 4 H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 22.60, 22.76, 25.95, 31.68, 41.67, 99.81, 101.48, 122.55, 123.63, 124.71, 125.70, 149.24, 150.29.

MFB (ESI): m/z berechnet für [C₄₄H₅₄O₈Br₂ + Na]⁺: 891.20777; gefunden: 891.20743.

6.3.5 *rccc*-5,17-Dibrom-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]arene (**11**, R = *iso*-Butyl)

**11**

Natriumhydrid (2.31 g, 60 %ige Dispersion in Mineralöl, 57.7 mmol, 15 Äq) wird in einer ausgeheizten Glasapparatur mit Pentan (3 x 30 mL) gewaschen und in trockenem DMF (40 mL) unter Rühren suspendiert. Eine Mischung von *rccc*-5,17-Dibrom-4,6,10,12,16,18,22,24-octahydroxy-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (**10**, 3.35 g, 3.85 mmol, 1 Äq) und Methyljodid (4.3 mL, 69 mmol, 18 Äq) in trockenem DMF (30 mL) wird tropfenweise unter Eiskühlung zugegeben. Die Mischung wird 1 d auf 60 °C erwärmt, zusätzlich Methyljodid (4.3 mL, 69 mmol, 18 Äq) zugegeben und anschließend für 2 d bei 60 °C gerührt. Nachfolgend wird Methanol (15 mL) zugegeben und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan (100 mL) und wässr. ges. Ammoniumchloridlösung (100 mL) aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wird die wässr. Phase mit Dichlormethan (2 x 40 mL) extrahiert, woraufhin die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. Ammoniumchloridlösung (2 x 40 mL), Wasser (1 x 50 mL) und ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen werden. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das orange Rohprodukt aus 2-Propanol umkristallisiert. Der farblose Feststoff wird abgesaugt und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 2.84 g (2.89 mmol, 75 %).

Summenformel: C₅₂H₇₀O₈Br₂.

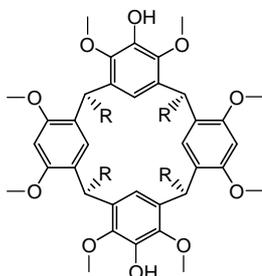
Molare Masse: 982.9339 g/mol.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = 0.91 (dd, ³J = 7.7 Hz, 6.2 Hz, 24 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.45-1.54 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH₂), 1.80-1.89 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH), 3.61 (s, 12 H, OCH₃), 3.82 (s, 12 H, OCH₃), 4.62-4.67 (m, 4 H, Ar-CH-Ar), 6.32 (s, 2 H, ArH), 6.48 (s, 2 H, ArH), 6.96 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = 21.99, 23.53, 26.12, 34.64, 45.21, 55.80, 60.58, 96.60, 113.00, 123.21, 125.56, 127.09, 137.33, 153.63, 156.73.

MFB (ESI): m/z berechnet für [C₅₂H₇₀O₈Br₂ + Na]⁺: 1003.33297; gefunden: 1003.33402.

6.3.6 *rccc*-5,17-Dihydroxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (12, R = *iso*-Butyl)



12

Bevor die Reaktion gestartet wird, wird *rccc*-5,17-Dibrom-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]arene (**11**, 500 mg, 0.509 mmol, 1 Äq) in einen ausgeheizten Kolben überführt und mit trockenem THF (5 mL) suspendiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand 45 min im Vakuum bei 80 °C getrocknet. Dieser Prozess wird drei Mal wiederholt. Der zurückbleibende Feststoff (489 mg, 0.497 mmol, 1 Äq) wird in trockenem THF (30 mL) gelöst, abgekühlt auf -78 °C (Aceton, Trockeneis) und mit *n*-Butyllithium (1.27 mL, 2.04 mmol, 1.6 M in Hexan, 4.1 Äq) versetzt. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wird frisch destilliertes Trimethylborat (0.29 mL, 2.5 mmol, 5.0 Äq, destilliert über Natrium) zugegeben, das Kühlbad entfernt und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine 1:1 Mischung aus Wasserstoffperoxid (3.0 mL, 30 %ig in Wasser) und wässr. Natriumhydroxidlösung (3 mL, 3 M) unter Eiskühlung zugetropft. Anschließend wird das Eisbad entfernt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur, unter Bildung eines farblosen Feststoffs, gerührt. Am nächsten Tag wird vorsichtig (!) wässr. Natriumbisulfitlösung (50 mL, 1 M) bei 0 °C zugegeben. Die Mischung wird mit Ethylacetat (3 x 40 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden mit wässr. Natriumbisulfitlösung (2 x 40 mL, 1 M), ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (1 x 40 mL) und ges. wässr. Natriumchloridlösung (1 x 40 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel; Cyclohexan, Ethylacetat 7:3; das Rohprodukt wird in Ethylacetat gelöst und auf Kieselgel adsorbiert).

R_F-Wert: 0.10 (Cyclohexan, Ethylacetat 7:3).

Ausbeute: 173 mg (0.202 mmol, 40 %).

Summenformel: C₅₂H₇₂O₁₀.

Molare Masse: 857.1414 g/mol.

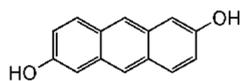
¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.89 (d, ³J = 6.5 Hz, 24 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.45-1.54 (m, 4 H, *iso*-Butyl CH), 1.65-1.70 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH₂), 3.54 (s, 12 H, OCH₃), 3.66 (s, 12 H, OCH₃), 4.62 (t, ³J = 7.6 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 5.26 (s, 2 H, OH), 6.27 (s, 2 H, ArH), 6.34 (s, 2 H, ArH), 6.68 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ [ppm] = 22.75, 22.78, 25.81, 33.55, 44.63, 55.83, 60.30, 96.40, 116.65, 125.66, 126.59, 133.42, 141.46, 143.64, 155.76.

MFB (ESI): m/z berechnet für [C₅₂H₇₂O₁₀ + Na]⁺: 879.50177; gefunden: 879.50045.

6.4 Anthracen-Bausteine und Vorstufen

6.4.1 2,6-Dihydroxyanthracen (14)^[114]



14

2,6-Dihydroxyanthrachinon (1.00 g, 4.16 mmol, 1 Äq) wird zu einer Suspension von Natriumcarbonatlösung (50 mL, 1 M) und Natriumborhydrid (1.97 g, 52.1 mmol, 12.5 Äq) gegeben. Die Lösung wird von RT bis 80 °C über 15 min erhitzt. Nach Zugabe von verd. Salzsäure (bis pH 1) wird der gebildete gelbe Feststoff abgesaugt und i. Vak. getrocknet.

R_F-Wert: 0.4 (Cyclohexan, Ethylacetat 1:1).

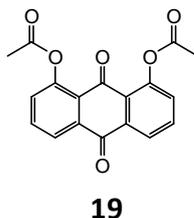
Ausbeute: 0.529 g (2.52 mmol, 60 %).

Summenformel: C₁₄H₁₀O₂.

Molmasse: 210.23 g/mol.

GC (Methode 3): t_R = 17.48 min.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7.07 (dd, ³J = 9.0 Hz, 2.2 Hz, 2 H, ArH), 7.12-7.13 (m, 2 H, ArH), 7.82 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, ArH), 8.13 (s, 2 H, ArH), 9.65 (s, 2 H, OH).

6.4.2 1,8-Diacetoxyanthrachinon (19)^[115]

1,8-Dihydroxyanthrachinon (10.00 g, 41.63 mmol, 1 Äq) wird in einem ausgeheizten Kolben in 150 mL trockenem Pyridin suspendiert. Acetylchlorid (6.86 g, 87.4 mmol, 2.1 Äq) wird tropfenweise unter Eiskühlung zugegeben. Nach weiteren 10 min wird das Eisbad entfernt und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Absaugen wird ein gelber Feststoff isoliert, der mit mehreren Portionen heißem Ethanol gewaschen wird. Abschließend wird der Feststoff i. Vak. getrocknet.

R_F-Wert: 0.1 (Cyclohexan, Ethylacetat 8:2).

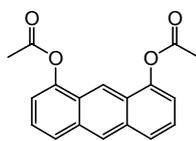
Ausbeute: 8.92 g (27.5 mmol, 66 %), hell gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₈H₁₂O₆.

Molare Masse: 324.2903 g/mol.

Auf weitere Analytik wird verzichtet, da die Verbindung literaturbekannt ist. Ein DC-Vergleich mit dem Edukt zeigt die vollständige Bildung eines polareren Stoffes an (z. Vgl. R_F(Edukt) = 0.42 mit Cyclohexan, Ethylacetat 8:2).

6.4.3 1,8-Diacetoxyanthracen (**20a**)^[115]



20a

In einem ausgeheizten Kolben wird Essigsäure (90 mL) vorgelegt und 15 min mit einem Argon-Ballon entgast. 1,8-Diacetoxyanthrachinon (**19**, 2.00 g, 6.17 mmol, 1 Äq) wird zugegeben und die gelbe Suspension unter Rückfluss und unter Argon erhitzt (nach kurzer Zeit Bildung einer gelben Lösung). Anschließend wird Zink (1.29 g, 19.7 mmol, 3.2 Äq) in einer Portion hinzugefügt und die Mischung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Daraufhin wird der Reaktionsfortschritt mehrere Male per DC untersucht und gegebenenfalls weiteres Zink (in Portionen von 0.40 g, 6.1 mmol) hinzugefügt. Anschließend wird die Mischung über Kieselgel filtriert und mit Ethylacetat (300 mL) eluiert (schwarzer Rückstand bleibt liegen, schwarzes Filtrat). Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 40 mL trockenem Pyridin aufgenommen. Zusätzlich wird Acetylchlorid (2.0 mL, 28 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan und Wasser (jeweils 40 mL) aufgenommen. Die wässr. Phase wird mit Dichlormethan extrahiert (1 x 20 mL) und die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser (2 x 30 mL) und mit ges. wässr. Natriumchloridlösung (1 x 30 mL) gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Dichlormethan; das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und auf Kieselgel adsorbiert). Das Produkt (**20a**, 78 %) wird als Mischung mit 1,8-Diacetoxy-9,10-dihydroanthracen (**20b**, 22 %) isoliert. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung für den nächsten Schritt eingesetzt.

R_F-Wert: 0.4 (Dichlormethan).

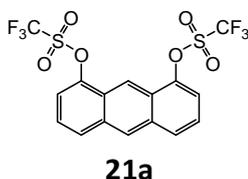
Ausbeute: 0.20 g, verunreinigt mit 1,8-Diacetoxy-9,10-dihydroanthracen (**20b**).

Summenformel: $C_{18}H_{14}O_4$.

Molare Masse: 294.3076 g/mol.

GC/MS (EI, 70 eV, Methode 3): $t_R = 15.1$ min, $m/z = 296$ ($[M]^+$); 17.39 min, $m/z = 294$ ($[1,8\text{-Diacetoxy-9,10-dihydroanthracen}]^+$).

6.4.4 1,8-Di(trifluormethansulfonyl)oxyanthracen (**21a**)^[115]



In einem ausgeheizten Kolben wird 1,8-Diacetoxyanthracen (**20a**, 0.10 g, 0.34 mmol; als Gemisch mit 1,8-Diacetoxy-9,10-dihydroanthracen (**20b**, zur Berechnung der Stoffmenge wird von 100 % 1,8-Di(trifluormethansulfonyl)oxyanthracen **20a** als Edukt ausgegangen) vorgelegt und in einem entgasten Methanol-Dichlormethan-Gemisch (10 mL, 1:2; entgast durch *freeze pump thaw*-Technik) gelöst. Unter Argon, Lichtausschluß und Eiskühlung wird Methylamin (1.0 mL, 8.5 mmol, 33 %ig in Ethanol) langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel durch eine externe Kühlfalle i. Vak. und unter Lichtausschluss entfernt. Zu dem braun, schwarzen Rückstand wird unter Argon eine entgaste Mischung aus trockenem Dichlormethan (10 mL, 15 min entgast mit einem Argon-Ballon) und Triethylamin (0.8 mL, 6 mmol, ebenfalls 15 min entgast mit einem Argon-Ballon) gegeben. Hierzu wird bei ca. -10 °C (Eis-Kochsalz-Mischung) eine entgaste Mischung von Dichlormethan (5 mL) und Trifluoressigsäure (0.18 mL, 1.1 mmol; entgast mit einem Argon Ballon mit Glaspipette) unter Gasentwicklung zugetropft. Nach 1.5 h wird das Eisbad entfernt und die Mischung über das Wochenende gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der schwarze, ölige Rückstand einer Säulenchromatographie unterzogen (Kieselgel; Cyclohexan, Dichlormethan 10:3).

R_F-Wert: 0.25 (Cyclohexan, Dichlormethan 10:3).

Ausbeute: 0.20 g, verunreinigt mit 1,8-Di(trifluormethansulfonyl)oxy-9,10-dihydroanthracen (**21b**).

Summenformel: C₁₆H₈F₆O₆S₂.

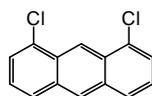
Molare Masse: 474.3561 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.31 (d, ³J = 7.3 Hz, 2 H, ArH), 7.52-7.58 (m, 2 H, ArH), 8.06 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, ArH), 8.60 (s, 1 H, ArH), 8.88 (s, 1 H, ArH).

Zusätzliche Signale für 1,8-Di(trifluormethansulfonyl)oxy-9,10-dihydroanthracen (**21b**): δ [ppm] = 4.08 (s), 4.06 (s); des Weiteren Signale im aromatischen Bereich, die auf Grund der Ähnlichkeit zum Produkt nicht getrennt angegeben werden können.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 475.96 (5), 474.96 (6), 473.96 (30), 343.01 (17), 342.01 (42), 341.00 (100), 210.06 (23), 209.06 (32), 208.05 (48).

6.4.5 1,8-Dichloranthracen (16)^[118]

**16**

1,8-Dichloranthrachinon (15.00 g, 54.13 mmol, 1 Äq) wird in einem Wasser (135 mL) Ammoniak (180 mL, 25 %ig in Wasser) Gemisch unter Zuhilfenahme eines KPG-Rührers suspendiert. Unter Eiskühlung wird Zink (74.30 g, 1.137 mmol, 21 Äq) über 15 min in drei Portionen zugegeben wobei sich die Farbe der Suspension von gelb nach rot ändert. Anschließend wird das Eisbad entfernt und die Mischung für 4 h auf 75 °C erwärmt (Vorsicht: Es kommt zu erheblichem zeitversetzten Schäumen, daher sollte der Reaktionskolben unbedingt groß genug gewählt werden.). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt und das Filtrat mit Dichlormethan extrahiert. Der Feststoff wird mit mehreren Portionen Dichlormethan gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der gelbliche Rückstand wird mit konz. Salzsäure (60 mL) und *iso*-Propanol versetzt und für 7 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Stehen über das Wochenende bei Raumtemperatur wird der gelbe Feststoff durch Absaugen isoliert, mit Wasser und wenig *iso*-Propanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

R_F-Wert: 0.45 (Cyclohexan, Ethylacetat, 9:1).

Ausbeute: 6.40 g (25.90 mmol, 48 %), gelber Feststoff.

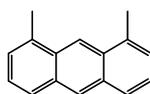
Summenformel: C₁₄H₈Cl₂.

Molmasse: 247.1403 g/mol.

GC (Methode 3): t_R = 14.01 min.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.40 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, ArH), 7.61 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, ArH), 7.93 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, ArH), 8.45 (s, 1 H, ArH), 9.24 (s, 1 H, ArH).

6.4.6 1,8-Dimethylantracen (23)

**23**

In einem ausgeheizten Kolben wird 1,8-Dichloranthracen (**16**, 680 mg, 2.75 mmol, 1 Äq) unter Argon in 140 mL trockenem THF gelöst. Nach Zugabe von NiCl₂dppp (50 mg, 92 µmol, 0.03 Äq) wird Methylmagnesiumchlorid (9.2 mL, 27 mmol, 3 M in THF, 10 Äq) unter Eiskühlung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und es liegt eine rot-braune Lösung vor. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht hat die Lösung eine gelb-orange Farbe. Unter Eiskühlung wird vorsichtig (!) Wasser zugegeben und das THF i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch Zugabe von verd. Salzsäure (2 M) und Diethylether (100 mL) in Lösung gebracht. Nach Trennung der Phasen wird die wässr. Phase mit Diethylether (50 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (100 mL) und mit Wasser (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der gelbe Feststoff aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.

R_F-Wert: 0.57 (Cyclohexan, Ethylacetat 9:1).

Ausbeute: 233 mg (1.13 mmol, 41 %).

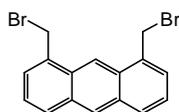
Summenformel: C₁₆H₁₄.

Molmasse: 277.2102 g/mol.

GC (Methode 3): t_R = 11.88 min.

¹H-NMR (CDCl₃): 2.83 (s, 6 H, CH₃), 7.30 (d, ³J = 6.6 Hz, 2 H, ArH), 7.33-7.38 (m, 2 H, ArH), 7.86 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, ArH), 8.41 (s, 1 H, ArH), 8.61 (s, 1 H, ArH).

6.4.7 1,8-Bis(brommethyl)anthracen (**25**)

**25**

1,8-Dimethylantracen (**23**, 233 mg, 1.13 mmol, 1 Äq) wird in Tetrachlorkohlenstoff (40 mL) gelöst. Nach Zugabe von Dibenzoylperoxid (10 mg, 41 μ mol, 0.003 Äq) wird NBS (442 mg, 2.49 mmol, 2.2 Äq) in einer Portion zugegeben und die Mischung für 4 h auf 70 °C erwärmt. Nach Erkalten wird der Reaktionsansatz über Kieselgel filtriert und mit Cyclohexan (100 mL) gespült.¹ Das Kieselgel wird anschließend mit Cyclohexan, Ethylacetat 1:1 (200 mL) gespült. Das Filtrat wird mit verd. Natriumthiosulfatlösung (3 x 50 mL, 1 M) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein gelb-oranger Feststoff erhalten. Dieser wird aus Chloroform umkristallisiert, abgesaugt und i. Vak. getrocknet. **25** wird in 90 % Reinheit gewonnen. Durch weitere Umkristallisation aus Chloroform kann die Reinheit erhöht werden.

Ausbeute: 78 mg (0.21 mmol, 19 %), gelber Feststoff.

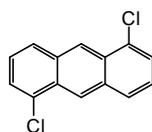
Summenformel: C₁₆H₁₂Br₂.

Molmasse: 364.0793 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): 5.14 (s, 4 H, CH₂Br), 7.41 (dd, ³J = 8.3 Hz, 7.0 Hz, 2 H, ArH), 7.61 (d, ³J = 6.7 Hz, 2 H, ArH), 8.01 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, ArH), 8.51 (s, 1 H, ArH), 8.99 (s, 1 H, ArH).

¹ Dieser Schritt hat sich im Laufe der Arbeit bei der Untersuchung der analogen Umsetzung von 1,5-Dimethylantracen **22** zu 1,5-Bis(brommethyl)anthracen **24** (siehe S. 138) als Fehler herausgestellt. Beim Filtrieren über Kieselgel verbleibt ein erheblicher Teil des Produkts auf dem Kieselgel. Auch durch mehrfaches Spülen lässt sich dieser Rückstand nicht lösen. Es wird daher empfohlen die Synthese analog zu der Umsetzung zu 1,5-Bis(brommethyl)anthracen **24** durchzuführen (siehe S. 138). Im Fall von **24** führte dies zu einer mehr als zwei Mal so hohen Ausbeute und zu einer erheblich effizienteren Reinigung.

6.4.8 1,5-Dichloranthracen (15)^[117]

**15**

1,5-Dichloranthrachinon (20.00 g, 72.18 mmol, 1 Äq) wird in wässr. Ammoniak-Lösung (25 %, 240 mL) und Wasser (180 mL) mit Hilfe eines KPG-Rührer suspendiert. Hierzu wird Zink (99.10 g, 1.516 mol, 21 Äq) in drei Portionen unter Eiskühlung über 15 min gegeben, wobei sich die Farbe der Suspension in rot ändert. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung auf 75 °C für 4 h erwärmt (Vorsicht: Es kommt zu erheblichem zeitversetzten Schäumen, daher sollte der Reaktionskolben unbedingt groß genug gewählt werden.) Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt und das Filtrat mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert. Der grau-gelbe Feststoff wird mehrere Male mit warmen Dichlormethan gespült. Die org. Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zu dem orangen Rückstand werden unter Rückfluss konz. Salzsäure (80 mL) und *iso*-Propanol in Portionen gegeben, bis der Feststoff komplett gelöst ist (insgesamt 550 mL). Die Lösung wird anschließend weitere 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der gebildete Feststoff abgesaugt, mit Wasser und einer kleinen Menge *iso*-Propanol gewaschen und abschließend i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 14.37 g (58.15 mmol, 81 %), gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₄H₈Cl₂.

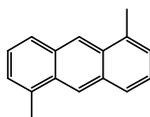
Molmasse: 247.1403 g/mol.

GC (Methode 3): t_R = 13.88 min.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.36-7.43 (m, 2 H, ArH), 7.60 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, ArH), 8.00 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, ArH), 8.85 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 124.28, 125.50, 126.08, 128.03, 129.39, 131.74, 132.78.

6.4.9 1,5-Dimethylantracen (**22**)

**22**

1,5-Dichloranthracen (**15**, 5.00 g, 20.2 mmol, 1 Äq) und NiCl₂dppp (0.15 g, 0.28 mmol, 0.01 Äq) werden in trockenem THF (280 mL) in einem ausgeheizten Kolben unter Argon gelöst. Hierzu wird Methylmagnesiumchlorid (3.0 M in THF, 40.4 mL, 121 mmol, 6 Äq) tropfenweise unter Eiskühlung über einen Zeitraum von 30 min gegeben (Farbänderung von orange nach braun). Nach Rühren für 2 d bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung vorsichtig, tropfenweise mit Methanol versetzt (20 mL, Farbwechsel von braun zu gelb). Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand wird mit Diethylether (200 mL) und verd. Salzsäure (2 M, 100 mL) aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wird die wässr. Phase mit Diethylether extrahiert (1 x 100 mL). Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (1 x 100 mL), mit Wasser (1 x 100 mL) und mit ges. wässr. Natriumchloridlösung (1 x 100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Cyclohexan; das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und auf Kieselgel adsorbiert). Die Reinheit des Produktes kann idealerweise durch GC-Messungen bestimmt werden, da das Nebenprodukt durch Dünnschichtchromatographie nicht vom Produkt **22** unterschieden werden kann.

R_F-Wert: 0.64 (Cyclohexan).

Ausbeute: 2.12 g (10.2 mmol, 51 %), farbloser Feststoff.

Summenformel: C₁₆H₁₄.

Molmasse: 206.2883 g/mol.

GC (Methode 3): $t_R = 12.26$.

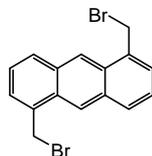
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 2.82 (s, 6 H, CH_3), 7.31 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, ArH), 7.35-7.39 (m, 2 H, ArH), 7.91 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, ArH), 8.53 (s, 2 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 19.66, 123.32, 125.08, 125.57, 127.03, 131.03, 131.72, 134.06.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 207 (7), 206 (100) $[\text{M}]^+$, 191 (9) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 189 (14).

MFB (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}]^+$: 206.10955; gefunden: 206.10890.

6.4.10 1,5-Bis(brommethyl)anthracen (**24**)

**24**

NBS (531 mg, 3.05 mmol, 2.1 Äq) und Dibenzoylperoxid (7 mg, 0.03 mmol, 0.02 Äq) werden in Tetrachlormethan (15 mL) unter Argon suspendiert. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird 1,5-Dimethylantracen (**22**, 293 mg, 1.42 mmol), gelöst in Tetrachlormethan (10 mL), zu der Mischung gegeben und unter Rückfluss für 4.5 h erhitzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird Methanol (20 mL) zu der Suspension gegeben. Der Feststoff wird durch Absaugen isoliert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 230 mg (1.42 mmol, 45 %), gelber Feststoff.

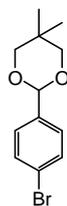
Summenformel: C₁₆H₁₂Br₂.

Molmasse: 364.0793 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 5.08 (s, 4 H, CH₂Br), 7.43 (dd, ³J = 8.3 Hz, 6.9 Hz, 2 H, ArH), 7.58 (d, ³J = 6.7 Hz, 2 H, ArH), 8.09 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, ArH), 8.73 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 32.76, 123.63, 125.29, 127.96, 128.43, 130.03, 131.46, 133.37.

MFB (EI): m/z berechnet für [C₁₆H₁₂Br₂]⁺ (monoisotopische Masse): 361.93058; gefunden: 361.92910.

6.4.11 2-(4-Bromphenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan (26)^[140]**26**

p-Brombenzaldehyd (13.54 g, 73.18 mmol, 1 Äq), Neopentylglykol (9.14 g, 87.8 mmol, 1.2 Äq) und *p*-Toluolsulfonsäure (1.50 g, 8.71 mmol, 0.1 Äq) werden in Benzol gelöst und zum Rückfluss über 2 d erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung mit wässr. Natriumbicarbonatlösung (5 % w/v, 2 x 150 mL) gewaschen und die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 19.64 g (72.43 mmol, 99 %), farbloser Feststoff.

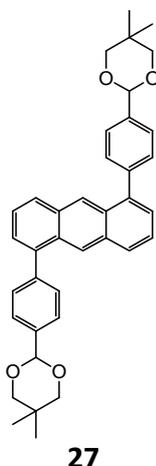
Summenformel: C₁₂H₁₅BrO₂.

Molmasse: 271.1542 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.78 (s, 3 H, CH₃), 1.26 (s, 3 H, CH₃), 3.62 (d, ³J = 10.6 Hz, 2 H, CH₂), 3.74 (d, ³J = 11.2 Hz, 2 H, CH₂), 5.33 (s, 1 H, CH), 7.36 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, ArH), 7.48 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 21.83, 22.98, 30.19, 77.59, 100.89, 122.83, 127.90, 131.36, 137.51.

6.4.12 1,5-Bis[4-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl]anthracen (**27**)



Magnesiumpulver (600 mg, 24.7 mmol, 10 Äq) wird in einem ausgeheizten Kolben in trockenem, entgastem THF (20 mL) unter Argon vorgelegt. Zu dieser Mischung werden 10 % einer Lösung von 2-(4-Bromphenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan (**26**, 3.70 g, 13.6 mmol, 5.5 Äq) gelöst in trockenem, entgastem THF (40 mL) gegeben. Nach der Zugabe von 4 Tropfen 1,2-Dibromethan wird der Reaktionskolben für 5 min bei 55 °C mit Ultraschall behandelt. Anschließend wird der Rest des geschützten Aldehyds über eine Zeitspanne von 20 min zugetropft und die Mischung 45 min unter Rückfluss erhitzt (dabei kann der Fortschritt der Reaktion durch GC überprüft werden). In der Zwischenzeit werden 1,5-Dichloranthracen (**15**, 612 mg, 2.48 mmol, 1 Äq), Nickel(II)acetylacetonat (7 mg, 27 µmol, 0.01 Äq) und Triphenylphosphin (14 mg, 53 µmol, 0.02 eq) in trockenem, entgastem THF (20 mL) in einem ausgeheizten Kolben gelöst. Zu dieser Lösung wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Grignard Lösung, tropfenweise, über 2.5 h bei Raumtemperatur gegeben. Die Mischung wird für 1 h bei 40 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird ges. wässr. Ammoniumchloridlösung (40 mL) zugegeben, die Mischung mit Chloroform (3 x 50 mL) extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel; zunächst wird mit Dichlormethan gestartet. Sobald das Produkt eluiert wird, erfolgt ein Wechsel auf Dichlormethan, Ethylacetat 20:1. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und auf Kieselgel adsorbiert).

R_F-Wert = 0.53 (Dichlormethan, Ethylacetat 20:1).

Ausbeute: 927 mg (1.66 mmol, 67 %).

Summenformel: C₃₈H₃₈O₄.

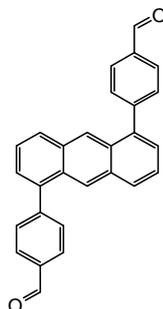
Molmasse: 558.7197 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.84 (s, 6 H, CH₃), 1.37 (s, 6 H, CH₃), 3.73 (d, ³J = 10.7 Hz, 4 H, CH₂), 3.84 (d, ³J = 11.1 Hz, 4 H, CH₂), 5.54 (s, 2 H, CH), 7.35 (dd, ³J = 6.7 Hz, 1.0 Hz, 2 H, ArH), 7.42–7.46 (m, 2 H, ArH), 7.57-7.61 (m, 4 H, ArH phenyl), 7.68-7.71 (m, 4 H, ArH phenyl), 7.85 (dd, ³J = 8.5 Hz, 0.6 Hz, 2 H, ArH), 8.48 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 21.92, 23.18, 30.32, 77.81, 101.77, 124.88, 125.29, 126.25, 126.36, 128.41, 130.01, 130.14, 132.08, 137.59, 139.68, 141.53.

MFB (EI): m/z berechnet für [C₃₈H₃₈O₄]⁺: 558.27701; gefunden: 558.27440.

6.4.13 1,5-Bis(4-formylphenyl)anthracen (**28**)

**28**

1,5-Bis[4-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl]anthracen (**27**, 748 mg, 1.34 mmol) wird mit THF (150 mL) und Wasser (40 mL) versetzt. Zu dieser Lösung wird TFA (30 mL) gegeben und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.² Nach Abschluss der Reaktion wird ges. wässr. Natriumcarbonatlösung zugegeben, bis die Lösung nicht mehr sauer reagiert. Die Mischung wird mit Diethylether (3 x 75 mL) extrahiert (für den Fall, dass nach wie vor ein Feststoff vorliegt, kann dieser durch Zugabe von Dichlormethan gelöst werden). Die vereinigten org. Phasen werden mit Natriumcarbonatlösung (2 % w/v) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Um eine Oxidation des Produkts zu vermeiden wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 30 °C entfernt. Zusätzlich wird das Produkt **28** im nächsten Schritt ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Ausbeute: 461 mg (1.19 mmol, 89 %), Rohprodukt.

Summenformel: C₂₈H₁₈O₂.

Molmasse: 386.4512 g/mol.

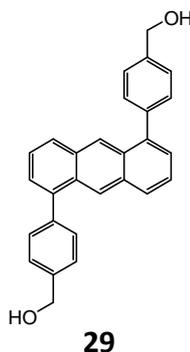
² In einigen Fällen musste die Reaktionsdauer ausgedehnt oder die Reaktionstemperatur erhöht werden. Per DC-Kontrolle kann der Fortschritt der Reaktion kontrolliert werden.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.43 (dd, ³J = 6.7 Hz, 0.9 Hz, 2 H, ArH), 7.47–7.53 (m, 2 H, ArH), 7.77 (d, ³J = 8.0 Hz, 4 H, ArH phenyl), 7.93 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, ArH), 8.07 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H, ArH phenyl), 8.44 (s, 2 H, ArH), 10.16 (s, 2 H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 125.06, 126.88, 129.20, 129.57, 129.94, 130.79, 132.12, 135.50, 138.64, 142.27, 147.11, 192.02.

MALDI-ToF (2,5-DHB, positiv): m/z berechnet für [C₂₈H₁₈O₂]⁺: 386.45; gefunden: 386.30.

6.4.14 1,5-Bis(4-hydroxymethylphenyl)anthracen (29)



1,5-Bis(4-formylphenyl)anthracen (**28**, 200 mg, 0.518 mmol, 1 Äq) wird in Methanol (40 mL) und 1,4-Dioxan (80 mL) gelöst. Natriumborhydrid (784 mg, 20.7 mmol, 40 Äq) wird in drei Portionen unter Eiskühlung zugegeben. Nach 2 h Rühren wird das Eisbad entfernt und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension mit Wasser (50 mL) und verd. Salzsäure (2 M, 50 mL) versetzt und mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (1 x 50 mL) und ges. wässr. Natriumchloridlösung (1 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Cyclohexan, Ethylacetat 6:4; das Rohprodukt wird in Ethylacetat gelöst und auf Kieselgel adsorbiert).

R_F-Wert: 0.25 (Cyclohexan, Ethylacetat 6:4).

Ausbeute: 153 mg (0.392 mmol, 76 %).

Summenformel: C₂₈H₂₂O₂.

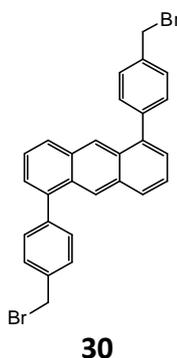
Molmasse: 390.4831 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 4.64 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 4 H, CH_2), 5.32 (t, $^3J = 5.7$ Hz, 2 H, OH), 7.41 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 2 H, ArH), 7.49-7.57 (m, 10 H, ArH), 8.00 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, ArH), 8.51 (s, 2 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 62.78, 124.77, 125.32, 126.59, 126.78, 128.28, 129.41, 129.57, 131.73, 138.37, 139.27, 141.97.

MFB (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2]^+$: 390.16198; gefunden: 390.16170.

6.4.15 1,5-Bis(4-bromomethylphenyl)anthracen (30)



1,5-Bis(4-hydroxymethylphenyl)anthracen (**29**, 50 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.) wird in trockenem Dichlormethan (15 mL) suspendiert. Hierzu wird Phosphortribromid (140 mg, 0.517 mmol, 4 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben. Nach etwa 1 min geht die Suspension in eine gelbe Lösung über. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit eiskaltem Methanol (10 mL) versetzt und sofort mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit Dichlormethan (2 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. Natriumchloridlösung (1 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt

Ausbeute: 58 mg (0.11 mmol, 88 %), gelber Feststoff.

Summenformel: C₂₈H₂₀Br₂.

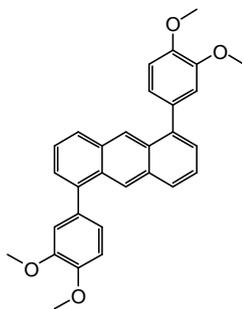
Molmasse: 516.2756 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 4.64 (s, 4 H, CH₂), 7.37 (d, ³J = 6.1 Hz, 2 H, ArH), 7.43-7.49 (m, 2 H, ArH), 7.56-7.58 (s, 8 H, ArH Phenyl), 7.91 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, ArH), 8.49 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 33.48, 124.93, 125.18, 126.57, 128.60, 129.17, 129.85, 130.52, 132.10, 136.90, 139.22, 140.99.

MFB (EI): m/z berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Br}_2]^+$: 513.99318; gefunden: 513.99000.

6.4.16 1,5-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)anthracen (31)

**31**

In einen ausgeheizten Kolben wird zunächst trockenes, entgastes THF (10 mL) und anschließend *n*-Butyllithium (1.6 M, 7.5 mL, 12 mmol, 6 Äq.) und *n*-Butylmagnesiumchlorid (20 wt% in Toluol/THF, 3.5 mL, 6.0 mmol, 3 Äq.) gegeben. Diese Mischung wird für 5 min bei Raumtemperatur unter Argon gerührt und anschließend mit *p*-Bromveratrol (3.43 g, 15.8 mmol, 7.8 Äq.) gelöst in trockenem und entgastem THF (10 mL) unter Eiskühlung über 15 min versetzt. Nach Rühren für 70 min bei dieser Temperatur zeigt eine Kontrolle per GC die komplette Umsetzung von *p*-Bromveratrol zur entsprechenden Grignard Verbindung an. Diese Mischung wird anschließend unter Argon und Eiskühlung zu einer Lösung von 1,5-Dichloranthracen (**15**, 500 mg, 2.02 mmol, 1 Äq.) und NiCl₂dppp (50 mg, 0.092 mmol, 0.05 Äq.) in trockenem, entgastem THF (30 mL) getropft. Nach Rühren für 2 d bei Raumtemperatur wird die Mischung mit Methanol (10 mL) versetzt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan (50 mL) und verd. Salzsäure (2 M, 50 mL) aufgenommen. Die wässr. Phase wird mit Dichlormethan (2 x 100 mL) extrahiert, mit ges. wässr. Natriumchloridlösung (2 x 100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das, nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Gestartet wird mit Dichlormethan, Cyclohexan 1:1. Nachdem das Nebenprodukt abgetrennt ist, wird auf reines Dichlormethan gewechselt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und auf Kieselgel adsorbiert.). Falls notwendig, kann das Produkt durch Umkristallisation aus THF zusätzlich gereinigt werden.

R_F-Wert: 0.05 (Dichlormethan, Cyclohexan 1:1).

Ausbeute: 170 mg (0.377 mmol, 19 %).

Summenformel: C₃₀H₂₆O₄.

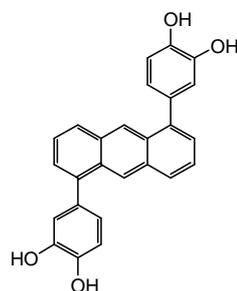
Molmasse: 450.5358 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 3.91 (s, 6 H, OCH₃), 4.00 (s, 6 H, OCH₃), 7.05 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, ArH), 7.09-7.18 (m, 4 H, ArH), 7.36-7.41 (m, 2 H, ArH), 7.43-7.47 (m, 2 H, ArH), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, ArH), 8.54 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ [ppm] = 56.28, 56.32, 111.84, 114.08, 122.66, 125.32, 125.69, 126.63, 128.45, 130.59, 132.54, 133.73, 140.25, 149.15, 149.41.

MFB (EI): m/z berechnet für [C₃₀H₂₆O₄]⁺: 450.18311; gefunden: 450.18390.

6.4.17 1,5-Bis(3,4-dihydroxyphenyl)anthracen (**32**)

**32**

1,5-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)anthracen (**31**, 50 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) wird in einem ausgeheizten Kolben in trockenem Dichlormethan (15 mL) unter Argon suspendiert. Diese Mischung wird mit Bortribromid (139 mg, 0.555 mmol, 5 Äq.) unter Eiskühlung versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Mischung unter heftiger Gasentwicklung in Eiswasser (100 mL) gegossen. Der ausfallende gelbe Feststoff wird in Ethylacetat (50 mL) gelöst und die wässr. Phase wird mit Ethylacetat (50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) und ges. wässr. Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Produkt **32** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 40 mg (0.10 mmol, 91 %, korrigierte Ausbeute, da Ethylacetat i. Vak. nicht komplett entfernt werden konnte).

Summenformel: C₂₆H₁₈O₄.

Molmasse: 394.4278 g/mol.

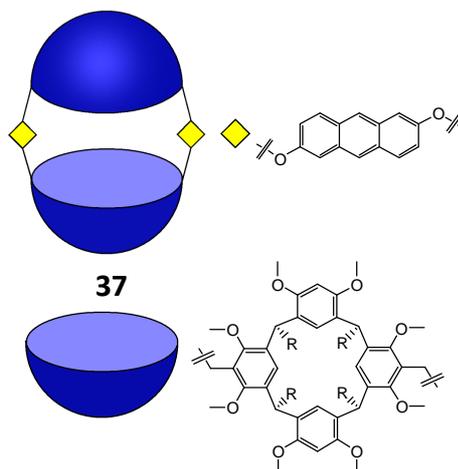
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 6.81-6.85 (m, 2 H, ArH), 6.91-6.97 (m, 4 H, ArH), 7.33 (d, ³J = 6.6 Hz, 2 H, ArH), 7.44-7.49 (m, 2 H, ArH), 7.96 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, ArH), 8.55 (s, 2 H, ArH), 9.11 (s, 2 H, OH), 9.14 (s, 2 H, OH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 115.81, 117.20, 120.82, 124.92, 125.22, 125.98, 127.64, 129.60, 131.17, 131.67, 139.63, 145.07, 145.24.

MFB (EI): m/z berechnet für [C₂₆H₁₈O₄]⁺: 394.12051; gefunden: 394.12030.

6.5 Synthese molekularer Kapseln

6.5.1 Dimer 37 (R = C₁₁H₂₃)



In einem ausgeheizten Kolben wird 2,6-Dihydroxyanthracen (**14**, 231 mg, 1.10 mmol, 8 Äq.) in trockenem Aceton (60 mL) gelöst. Anschließend wird Cäsiumcarbonat (717 mg, 2.20 mmol, 16 Äq.) zugegeben und die Mischung 1.5 h auf 60 °C erhitzt. *rccc*-5,17-Bis(brommethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**1**, 193 mg, 0.137 mmol, 1 Äq.), gelöst in trockenem Aceton (120 mL) wird zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach weiterem Erwärmen für 4 h auf 60 °C liegt nach MALDI-Kontrolle kein Resorcaren-Edukt mehr vor. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand wird mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (100 mL) und Chloroform (100 mL) aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wird die wässr. Phase mit Chloroform (3 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. Ammoniumchloridlösung (100 mL) und mit ges. wässr. Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Cyclohexan, Ethylacetat 7:3). Eine abschließende Reinigung wird durch HPLC erzielt (Cyclohexan, Ethylacetat 9:1).

R_F-Wert: 0.29 (Cyclohexan, Ethylacetat 9:1).

Ausbeute: 2.0 mg (0.69 μmol, 1 %).

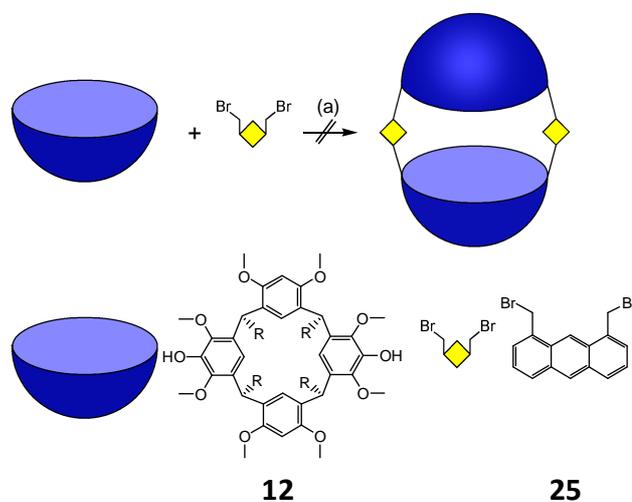
Summenformel: C₁₉₂H₂₇₆O₂₀.

Molmasse: 2904.3066 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 24 H, CH₃), 1.19-1.28 (m, 144 H, CH₃-(CH₂)₉), 1.74-1.97 (m, 16 H, (Ar)₂CH-CH₂), 3.27 (s, 24 H, OCH₃), 3.91 (s, 24 H, OCH₃), 4.62 (dd, ³J = 9.3 Hz, 5.1 Hz, 8 H, Ar-CH-Ar), 4.94 (s, 8 H, ArCH₂O), 6.21 (s, 4 H, ArH), 6.52 (s, 4 H, ArH), 6.99-7.03 (m, 4 H, ArH), 7.17 (s, 4 H, ArH), 7.38 (d, ³J = 9.3 Hz, 4 H, ArH), 7.43 (s, 4 H, ArH), 7.82 (s, 4 H, ArH).

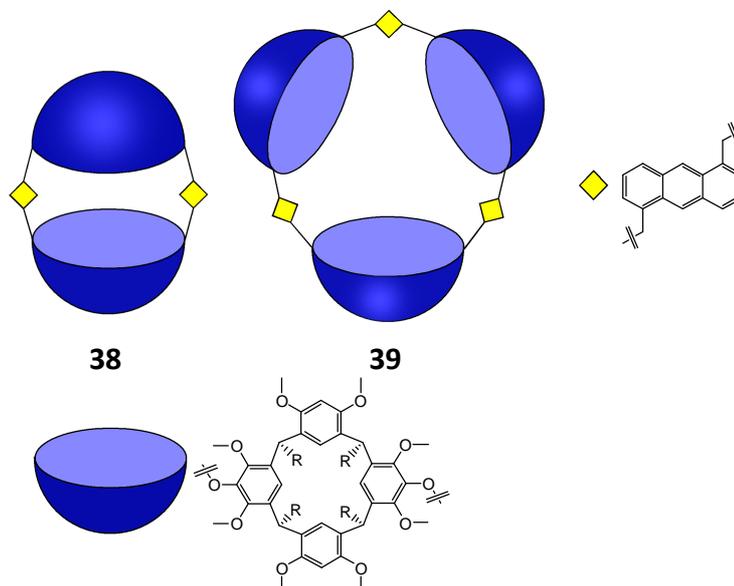
MFB (EI): m/z berechnet für [C₁₉₂H₂₇₆O₂₀+(NH₄)₂]²⁺: 1469.06500; gefunden: 1469.06940.

6.5.2 Versuch der Synthese einer Kapsel ausgehend von **25**



rccc-5,17-Dihydroxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (**12**, 50 mg, 58 μ mol, 1 Äq.) wird in einem ausgeheizten Kolben in trockenem Aceton (30 mL) gelöst und mit Cäsiumcarbonat (380 mg, 1.17 mmol, 20 Äq.) versetzt. Über 15 h wird 1,8-Dimethylantracen (**23**, 21 mg, 58 μ mol, 1 Äq.) gelöst in trockenem Aceton (15 mL) bei etwa 70 °C zugetropft. Am nächsten Tag wird trockenes DMF (15 mL) zu der trüben Lösung gegeben. Nach Rühren über Nacht wird zusätzlich Cäsiumcarbonat (ca. 30 mg, 92 μ mol) zugegeben und die Mischung über das Wochenende unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand einer Säulenchromatographie unterzogen (Kieselgel; Cyclohexan: Ethylacetat 9:1; das Rohprodukt wird in einer Mischung aus Ethylacetat und Dichlormethan gelöst und auf Kieselgel adsorbiert). Weder das Produkt noch Nebenprodukte konnten durch MALDI-ToF identifiziert werden.

6.5.3 Dimer 38 und Trimer 39 (R = *iso*-Butyl)



1,5-Bis(bromomethyl)anthracen (**24**, 85 mg, 0.23 mmol, 1 Äq.) und *rccc*-5,17-Dihydroxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (**12**, 200 mg, 0.233 mmol, 1 Äq.) werden unter Argon und Lichtausschluss in einem ausgeheizten Kolben in 20 mL trockenem DMF gelöst. Nach der Zugabe von Cäsiumcarbonat (1.52 g, 4.67 mmol, 20 Äq.) wird die Lösung anschließend für 1 h bei Raumtemperatur und für 4 d bei 60 °C gerührt. Die Mischung wird filtriert und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan (80 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wird die wässr. Phase mit Dichlormethan (2 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser (2 x 80 mL) und ges. wässr. Natriumchloridlösung (1 x 80 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das gelöste Rohprodukt wird auf Kieselgel adsorbiert und durch Säulenchromatographie vorgereinigt (Cyclohexan, Ethylacetat 85:15). Abschließend wird zusätzlich eine Reinigung durch HPLC vollzogen (Cyclohexan, Ethylacetat 90:10). Sowohl die Reaktion als auch die komplette Aufarbeitung, inklusive der Reinigungsschritte durch Säulenchromatographie und HPLC, sollten unter Lichtausschluss stattfinden.

R_f-Wert: a) Dimer **38**: 0.22, b) Trimer **39**: 0.25 (Cyclohexan, Ethylacetat 85:15).

Ausbeute: a) Dimer **38**: 8.0 mg (3.8 μmol, 4 %), b) Trimer **39**: 6.0 mg (1.9 μmol, 2 %).

Summenformel: a) Dimer **38**: C₁₃₆H₁₆₄O₂₀, b) Trimer **39**: C₂₀₄H₂₄₆O₃₀.

Molmasse: a) Dimer **38**: 2118.7954 g/mol, b) Trimer **39**: 3178.1931 g/mol.

NMR a) Dimer **38**

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.95 (dd, ³J = 16.1 Hz, 6.0 Hz, 48 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.54-1.64 (m, 16 H, *iso*-Butyl CH₂), 1.91-1.99 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH), 3.21 (s, 24 H, OCH₃), 4.02 (s, 24 H, OCH₃), 4.74 (dd, ³J = 9.5 Hz, 5.0 Hz, 8 H, Ar-CH-Ar), 4.97 (s, 8 H, Anthracen-CH₂), 6.15 (s, 4 H, ArH), 6.64 (s, 4 H, ArH), 6.97 (dd, ³J = 8.1 Hz, 6.8 Hz, 4 H, Anthracen-ArH), 7.02 (d, ³J = 5.5 Hz, 4 H, Anthracen-ArH), 7.09 (s, 4 H, ArH), 7.50 (d, ³J = 8.5 Hz, 4 H, Anthracen-ArH), 8.37 (s, 4 H, Anthracen-ArH).

¹H-NMR (Toluol-d₈): δ [ppm] = 1.10 (dd, ³J = 16.1 Hz, 6.0 Hz, 48 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.83-1.93 (m, 16 H, *iso*-Butyl CH₂), 2.23-2.30 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH), 3.56 (s, 24 H, OCH₃), 3.72 (s, 24 H, OCH₃), 5.10 (s, 8 H, Anthracen-CH₂), 5.17 (dd, ³J = 10.4 Hz, 3.6 Hz, 8 H, Ar-CH-Ar), 6.52 (s, 4 H, ArH), 6.63 (s, 4 H, ArH), 6.68-6.73 (m, 4 H, Anthracen-ArH), 7.41 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, Anthracen-ArH), 7.45 (s, 4 H, ArH), 8.55 (s, 4 H, Anthracen-ArH), ein Signal der Anthracen-Einheiten wird durch die Signale des Toluol-d₈ überlagert.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 22.20, 23.72, 25.80, 26.90, 33.58, 44.29, 56.13, 60.48, 72.75, 95.47, 120.59, 123.13, 123.88, 126.66, 127.15, 128.61, 129.13, 129.32, 131.22, 131.81, 132.94, 145.49, 150.98, 155.10.

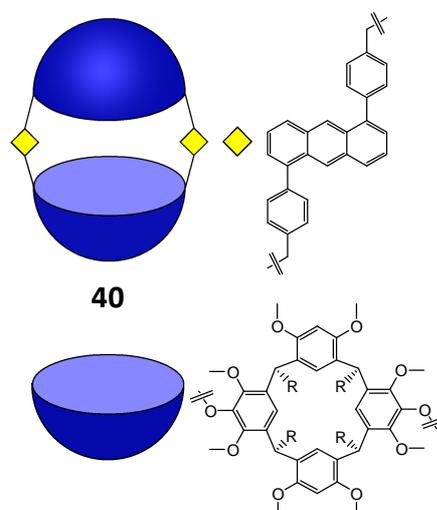
NMR b) Trimer 39

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.90 (d, ³J = 5.8 Hz, 36 H, *iso*-Butyl CH₃), 0.95 (d, ³J = 5.9 Hz, 36 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.19-1.34 (m, 12 H, *iso*-Butyl), 1.47-1.57 (m, 12 H, *iso*-Butyl), 1.84-1.92 (m, 12 H, *iso*-Butyl), 3.11 (s, 36 H, OCH₃), 3.92 (s, 36 H, OCH₃), 4.73 (dd, ³J = 8.9 Hz, 5.4 Hz, 12 H, Ar-CH-Ar), 5.20 (s, 12 H, Anthracen-CH₂), 6.30 (s, 6 H, ArH), 6.54 (s, 6 H, ArH), 6.91 (dd, ³J = 8.3 Hz, 6.9 Hz, 6 H, Anthracen-ArH), 7.07 (s, 6 H, ArH), 7.16 (d, ³J = 6.7 Hz, 6 H, Anthracen-ArH), 7.55 (d, ³J = 8.5 Hz, 6 H, Anthracen-ArH), 8.56 (s, 6 H, Anthracen-ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 22.41, 23.49, 25.74, 26.90, 33.03, 44.73, 56.08, 60.22, 72.92, 95.43, 120.44, 123.30, 124.32, 125.87, 126.92, 128.34, 129.11, 129.56, 131.68, 131.97, 133.30, 145.38, 150.70, 155.02.

MFB (ESI): a) Dimer: **38** m/z berechnet für [C₁₃₆H₁₆₄O₂₀ + Na₂]²⁺: 1081.58002; gefunden: 1081.58112. (b) Trimer **39** m/z berechnet für [C₂₀₄H₂₄₆O₃₀ + Na]⁺: 3198.76162; gefunden: 3198.78411.

6.5.4 Dimer 40 (R = *iso*-Butyl)



Die Synthese entspricht der Durchführung zur Synthese der Verbindungen **38** und **39**. Die verwendeten Substanzen sind: 1,5-Bis(4-brommethylphenyl)anthracen (**30**, 80 mg, 0.16 mmol, 1 Äq.), *trans*-5,17-Dihydroxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra(*iso*-butyl)-resorc[4]aren (**12**, 133 mg, 0.155 mmol, 1 Äq.), Cäsiumcarbonat (1.01 g, 3.10 mmol, 20 Äq.). Sowohl die Reaktion als auch die komplette Aufarbeitung, inklusive der Reinigungsschritte durch Säulenchromatographie und HPLC, sollten unter Lichtausschluss stattfinden.

R_F-Wert: 0.21 (Cyclohexan, Ethylacetat 9:1).

Ausbeute: 27 mg (11 µmol, 14 %).

Summenformel: C₁₆₀H₁₈₀O₂₀.

Molmasse: 2423.188 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.96 (d, ³J = 6.4 Hz, 24 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.00 (d, ³J = 6.4 Hz, 24 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.51-1.66 (m, 16 H, *iso*-Butyl CH₂), 1.92-2.00 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH), 3.41 (s, 24 H, OCH₃), 3.97 (s, 24 H, OCH₃), 4.75 (dd, ³J = 9.2 Hz, 5.6 Hz, 8 H, Ar-CH-Ar), 4.83 (s, 8 H, Anthracen-CH₂), 6.16 (s, 4 H, ArH), 6.58 (s, 4 H, ArH), 6.73 (dd, ³J = 8.3 Hz,

6.9 Hz, 4 H, Anthracen-ArH), 6.96 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 4 H, Anthracen-ArH), 7.13 (s, 4 H, ArH), 7.33 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, Anthracen-ArH), 7.39-7.45 (m, 16 H, Anthracen-ArH), 8.14 (s, 4 H, Anthracen-ArH).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): δ [ppm] = 1.11 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 24 H, *iso*-Butyl CH_3), 1.14 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 24 H, *iso*-Butyl CH_3), 1.82-1.93 (m, 16 H, *iso*-Butyl CH_2), 2.24-2.32 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH), 3.64 (s, 24 H, OCH_3), 3.69 (s, 24 H, OCH_3), 5.05 (s, 8 H, Anthracen- CH_2), 5.20 (dd, $^3J = 10.1$ Hz, 4.6 Hz, 8 H, Ar-CH-Ar), 6.49 (s, 4 H, ArH), 6.62 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, 6.9 Hz, 4 H, Anthracene-ArH), 6.68 (s, 4 H, ArH), 7.48 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 8 H, Anthracen-ArH), 7.52 (s, 4 H, ArH), 7.56 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 8 H, Anthracen-ArH), 8.28 (s, 4 H, ArH), zwei Signale der Anthracen-Einheiten werden durch die Signale des Toluol- d_8 überlagert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 11.09, 14.09, 22.38, 23.08, 23.32, 23.60, 25.76, 30.10, 33.38, 41.95, 44.34, 56.11, 60.54, 65.31, 74.13, 95.25, 120.46, 124.01, 124.37, 126.11, 126.91, 127.50, 127.83, 128.54, 128.84, 129.96, 131.28, 131.93, 137.29, 138.51, 139.84, 145.54, 150.73, 154.97.

MFB (ESI): m/z berechnet für $[\text{C}_{160}\text{H}_{180}\text{O}_{20} + (\text{NH}_4)_2]^{2+}$: 1228.68722; gefunden: 1228.68891.

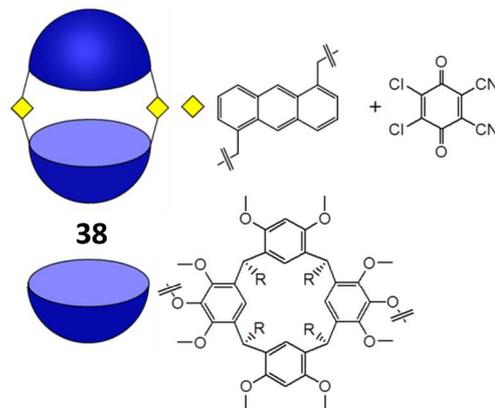
6.6 Bestrahlungen

Generell werden Bestrahlungen wie folgt durchgeführt. Alle Arbeiten sollten so gut wie möglich unter Lichtausschluss ausgeführt werden. Die Lösung einer Verbindung in dem entsprechenden Lösungsmittel ($c = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ für Absorptionsspektren, $c = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ für Fluoreszenzmessungen), wird für 15 min mit Argon durch eine GC-Kapillare entgast. Die verschlossene Probe wird in einen Photoreaktor gestellt und bestrahlt (350 nm und 420 nm zu Schließen der Verbindung, 300 nm zum Öffnen). In bestimmten Zeiteinheiten wird der Fortschritt der Photoreaktion durch Messung eines Absorptionsspektrum bzw. Fluoreszenzspektrums überprüft.

Um die thermische Reversibilität zu messen wird je nach Lösungsmittel unterschiedlich vorgegangen. Vor Erwärmen wird die Stabilität bei Raumtemperatur überprüft, indem die Absorption über einen längeren Zeitraum verglichen wird (meist über Nacht). Bei Bestrahlungen in Toluol wird die Probe anschließend in einen Kolben überführt und über einen längeren Zeitraum (mehrere Stunden) erwärmt. In definierten Zeitabständen wird ein Absorptionsspektrum aufgenommen, um den Fortschritt der Reaktion zu überprüfen. Wurde die Photoreaktion in einem niedriger siedenden Lösungsmittel durchgeführt, wird das Lösungsmittel zunächst i. Vak. entfernt und auf ein anderes Lösungsmittel wie Toluol oder DMSO gewechselt. Das anschließende Erwärmen erfolgt wie bereits für Toluol erwähnt.

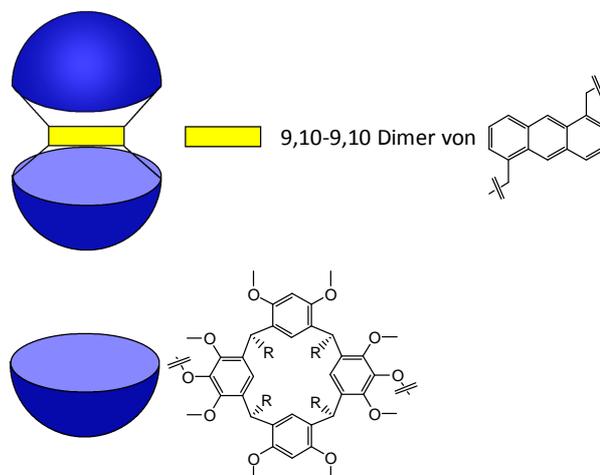
Für NMR-Messungen wird die Substanz in dem NMR-Lösungsmittel gelöst ($c = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) und im NMR-Röhrchen für 15 min mit Argon durch eine GC-Kapillare entgast. Anschließend wird die verschlossene Probe mit Parafilm gesichert und im Photoreaktor mit 350 nm bestrahlt.

6.6.1 DDQ-Experiment



Eine Lösung von Dimer **38** ($c = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$) in Dichlormethan wird drei Mal mit je 0.005 mL einer Lösung von DDQ in Dichlormethan ($c = \text{ca. } 0.06 \text{ mol/L}$, pro Zugabe 1000 Äquivalente) versetzt. Vor und nach jeder Zugabe wird ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Als Blindprobe werden zusätzlich 0.005 mL Dichlormethan zugegeben. Die detektierte Änderung in der Intensität der Emissionsbanden ist im Vergleich zu dem Effekt der Zugabe von DDQ zu vernachlässigen.

6.6.2 Geschlossene Form von **38**



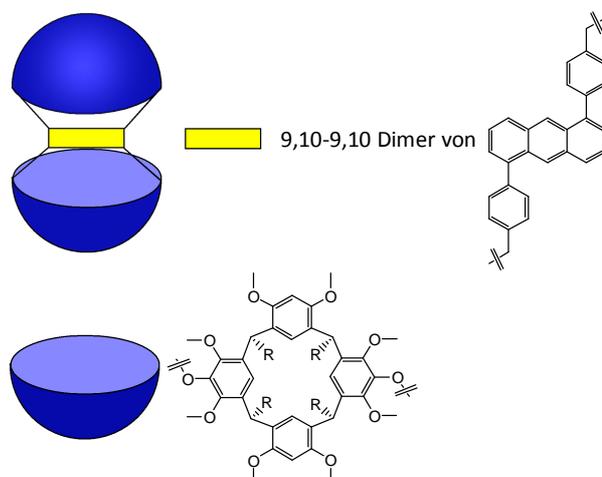
Die geschlossene Form von **38** wurde durch HPLC isoliert. Das NMR-Spektrum wurde in CDCl_3 aufgenommen. Zusätzlich wurde die Dimerisierung durch Bestrahlung von **38** in Toluol in einem NMR-Röhrchen untersucht (siehe oben für Details).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0.93 (t, $^3J = 5.7$ Hz, 48 H, *iso*-Butyl CH_3), 1.43-1.49 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH_2) 1.57-1.65 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH_2), 1.87-2.00 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH), 3.21 (s, 12 H, OCH_3), 3.48 (s, 12 H, OCH_3), 3.94 (s, 12 H, OCH_3), 4.01 (s, 12 H, OCH_3), 4.62-4.71 (m, 16 H, Ar-CH-Ar und Anthracen- CH_2), 5.04 (s, 4 H, Anthracen-Dimer-9,10-H), 5.90 (s, 2 H, ArH), 6.03 (s, 2 H, ArH), 6.53 (s, 2 H, ArH), 6.64 (s, 2 H, ArH), 6.73 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H, Anthracen-Dimer-ArH), 6.89 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 4 H, Anthracen-Dimer-ArH), 6.91 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, Anthracen-Dimer-ArH), 7.03 (s, 4 H, ArH).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): δ [ppm] = 1.05-1.15 (m, 48 H, *iso*-Butyl CH_3), 1.78-1.92 (m, 16 H, *iso*-Butyl CH_2), 2.21-2.28 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH), 3.49 (s, 12 H, OCH_3), 3.66 (s, 12 H, OCH_3), 3.68 (s, 12 H, OCH_3), 3.71 (s, 12 H, OCH_3), 4.87 (s, 8 H, Anthracen- CH_2), 5.09-5.14 (m, 8 H, Ar-CH-Ar), 5.30 (s, 4 H, Anthracen-Dimer-9,10-H), 6.43 (s, 2 H, ArH), 6.47 (s, 2 H, ArH), 6.50 (s, 2 H, ArH), 6.60 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, 6.2 Hz, 8 H, Anthracen-Dimer-ArH), 6.79 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 4 H, Anthracen-Dimer-ArH), 7.42 (s, 4 H, ArH), ein Signal der Resorcaren-Einheiten wird durch die Signale des Toluol- d_8 überlagert. Neben den

beschriebenen Signalen wurden auch Signale mit geringerer Intensität detektiert, die nicht zugeordnet werden konnten.

6.6.3 Geschlossene Form von **40** in Toluol



Die geschlossene Form von **40** wurde durch Bestrahlung in einem NMR-Röhrchen erzeugt (Details siehe oben).

¹H-NMR (Toluol-*d*₈): δ [ppm] = 1.11 (dd, $^3J = 12.1$ Hz, 6.1 Hz, 48 H, *iso*-Butyl CH₃), 1.80-1.91 (m, 16 H, *iso*-Butyl CH₂), 2.23-2.32 (m, 8 H, *iso*-Butyl CH), 3.55-3.63 (m, 24 H, OCH₃), 3.65-3.72 (m, 24 H, OCH₃), 4.58 (s, 4 H, Anthracen-Dimer-9,10-H), 4.79 (d, $^2J = 10.2$ Hz, 4 H, Anthracen-CH₂), 4.86 (d, $^2J = 10.1$ Hz, 4 H, Anthracen-CH₂), 5.15-5.24 (m, 8 H, Ar-CH-Ar), 6.49 (s, 4 H, ArH), 6.66 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H, Anthracen-Dimer-ArH), 6.73 (s, 4 H, ArH), 6.77 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, Anthracen-Dimer-ArH), 6.83 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, Anthracen-Dimer-ArH), 7.25 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 8 H, Anthracen-Dimer-ArH), 7.46 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 8 H, Anthracen-Dimer-ArH), 7.52 (s, 4 H, ArH).

Neben den beschriebenen Signalen wurden auch Signale mit geringerer Intensität detektiert, die nicht zugeordnet werden konnten (siehe Abbildung 4.51).

¹H-NMR (CDCl₃):

Wegen der Komplexität des erhaltenen Spektrums konnte keine exakte Zuordnung der Signale vorgenommen werden.

7 Literatur

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112.
- [2] J. Braunagel, *Dissertation*, Universität, Mainz, **2009**.
- [3] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009-1020.
- [4] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021-1027.
- [5] V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 713-745.
- [6] A. Baeyer, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 25–26.
- [7] J. B. Niederl, H. J. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2512–2514.
- [8] H. Erdtman, S. Högberg, S. Abrahamsson, B. Nilsson, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1679–1682.
- [9] P. Timmermann, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2663–2704.
- [10] F. Weinelt, H.-J. Schneider, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5527–5535.
- [11] H. Konishi, T. Nakamura, K. Ohata, K. Kobayashi, O. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7383–7386.
- [12] H. Konishi, K. Ohata, O. Morikawa, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 309–310.
- [13] 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.
- [14] D. A. Leigh, P. Linnane, R. G. Pritchard, G. Jackson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 389–390.

- [15] R. Arnecke, V. Boehmer, E. F. Paulus, W. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3286–3287.
- [16] M. Urbaniak, W. Iwanek, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *62*, 1508–1511.
- [17] M. Urbaniak, J. Mattay, W. Iwanek, *Synthetic Comm.* **2008**, 4345–4351.
- [18] M. Urbaniak, J. Mattay, W. Iwanek, *Synthetic Comm.* **2011**, *41*, 670–676.
- [19] C. Schäfer, *Dissertation*, Universität, Bielefeld, **2007**.
- [20] T. Schröder, *Dissertation*, Universität, Bielefeld, **2010**.
- [21] D. J. Cram, *Science* **1983**, *219*, 1117–1183.
- [22] J. A. Bryant, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1254–1255.
- [23] 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.
- [24] S. M. Biros, J. J. Rebek, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 93–104.
- [25] Y. Kikuchi, Y. Kato, Y. Tanaka, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1349–1354.
- [26] Y. Tanaka, Y. Kato, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2807–2808.
- [27] Y. Kikuchi, K. Kobayashi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1351–1358.
- [28] Y. Aoyama, Y. Tanaka, S. Sugahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5397–5404.
- [29] K. Kobayashi, Y. Asakawa, Y. Kikuchi, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2648–2654.
- [30] F. Chitry, S. Pellet-Rostaing, L. Nicod, J.-L. Gass, J. Foos, A. Guy, M. Lemaire, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4121–4128.
- [31] M. C. Letzel, C. Agena, J. Mattay, *J. Mass Spectrom.* **2002**, *37*, 63–68.
- [32] B. Schnatwinkel, *Dissertation*, Universität, Bielefeld, **2008**.
- [33] A. Ahman, M. Luostarinen, K. Rissanen, M. Nissinen, *New. J. Chem.* **2007**, *31*, 169–177.
- [34] S. Mecozzi, J. Rebek Jr., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1016–1022.
- [35] F. Hof, S. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek Jr., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556–1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508.
- [36] S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825–841.
- [37] T. Schröder, R. Brodbeck, M. C. Letzel, A. Mix, B. Schnatwinkel, M. Tonigold, D. Volkmer, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5939–5942.

- [38] D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, G. W. Kallemejn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2575–2576.
- [39] S. Ro, S. J. Rowan, A. R. Pease, D. J. Cram, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2411–2414.
- [40] M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164–5175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053.
- [41] A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 931–968.
- [42] J. Sherman, *Chem. Commun.* **2003**, 1617.
- [43] E. S. Barrett, J. L. Irwin, A. J. Edwards, M. S. Sherburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16747–16749.
- [44] D. A. Makeiff, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12363–12367.
- [45] X. Liu, Y. Liu, G. Li, R. Warmuth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 915–918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 901–904.
- [46] X. Liu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14120–14127.
- [47] N. Nishimura, K. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6351–6354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6255–6258.
- [48] N. Nishimura, K. Yoza, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 777–790.
- [49] N. Nishimura, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6079–6085.
- [50] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1024–1027.
- [51] A. Natarajan, L. S. Kaanumalle, S. Jockusch, C. L. D. Gibb, B. C. Gibb, N. J. Turro, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4132–4133.
- [52] H. Dürr (Übers.), *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3404–3418.
- [53] F. Strübe, *Dissertation*, Universität, Bielefeld, **2011**.
- [54] J. Fritzsche, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035–1037.
- [55] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [56] K. Altenhöner, *Dissertation*, Bielefeld, **2011**.
- [57] O. Tobic, *Dissertation*, Bielefeld, **2011**.
- [58] M. Beining, *Dissertation*, Universität, Bielefeld, **2008**.
- [59] F. May, *Diplomarbeit*, Universität, Bielefeld, **2009**.
- [60] B. L. Feringa, *Molecular switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

- [61] J. Fritzsche, *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg* **1867**, *11*, 385–397.
- [62] J. Hengstenberg, J. Palacios, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* **1932**, *5*, 916.
- [63] H. D. Becker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 145–172.
- [64] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43–55.
- [65] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248–263.
- [66] H. G. O. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller, H.-J. Timpe, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**.
- [67] B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [68] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1989**.
- [69] T. Förster, K. Kasper, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **1955**, *59*, 976–980.
- [70] T. Förster, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 364–374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 333–343.
- [71] G. Mc Skimming, J. H. R. Tucker, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3331–3342.
- [72] G. Nishimura, H. Maehara, Y. Shiraishi, T. Hirai, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 259–271.
- [73] M. Itoh, K. Fuke, S. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 1417–1418.
- [74] L. D. Shirtcliff, H. Xu, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 846–855.
- [75] L. S. Kaanumalle, C. L. D. Gibb, B. C. Gibb, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3674–3675.
- [76] G. Deng, T. Sakaki, Y. Kawahara, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2163–2166.
- [77] C. Schäfer, *Diplomarbeit*, Universität, Bielefeld, **2003**.
- [78] C. Schäfer, J. Mattay, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 331–333.
- [79] C. Schäfer, A. B. Rozhenko, J. Mattay, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 1187–1194.

- [80] C. Schäfer, B. Decker, M. Letzel, F. Novara, R. Eckel, R. Ros, D. Anselmetti, J. Mattay, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2247–2259.
- [81] C. Schäfer, R. Eckel, R. Ros, J. Mattay, D. Anselmetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1488–1489.
- [82] C. Schäfer, F. Strübe, S. Bringmann, J. Mattay, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 1457–1462.
- [83] A. Shivanyuk, E. F. Paulus, V. Böhmer, W. Vogt, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6448–6449.
- [84] O. Lukin, A. Shivanyuk, V. V. Pirozhenko, I. F. Tsymbal, V. I. Kalchenko, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9510–9516.
- [85] G. Arnott, P. C. Bulman, H. Heaney, R. Hunter, E. P. Sampler, *Synlett* **2001**, 412–414.
- [86] O. Lukin, V. Pirozhenko, A. Shivanyuk, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7725–7728.
- [87] J. L. Irwin, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 602–605.
- [88] J. L. Irwin, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5846–5848.
- [89] E. S. Barrett, J. L. Irwin, P. Turner, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8227–8229.
- [90] Vielen Dank an dieser Stelle an Björn Schnatwinkel für viele wertvolle Tipps bei der Resorcaren-Funktionalisierung.
- [91] S. Bringmann, *Diplomarbeit*, **2007**.
- [92] R. Hartmann, *Diplomarbeit*, **2010**.
- [93] M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669–679.
- [94] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144.
- [95] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- [96] A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 632–635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 609–612.
- [97] A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856–13863.
- [98] S. Y. W. Lau, G. Hughes, P. D. O'Shea, I. W. Davies, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2239–2242.
- [99] T. Iida, T. Wada, K. Tomimoto, T. Mase, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4841–4844.

- [100] B. M. Rosen, K. W. Quasdorf, D. A. Wilson, N. Zhang, A.-M. Resmerita, N. K. Garg, V. Percec, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1346–1416.
- [101] J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710.
- [102] R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417–1492.
- [103] J. M. Kauffman, *Synthesis* **2001**, 197–199.
- [104] E. Yagodkin, C. J. Douglas, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3037–3040.
- [105] S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2298–2301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2248–2251.
- [106] F. Vögtle, H. Koch, K. Rissanen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2129–2135.
- [107] A. Kumar Bar, B. Gole, S. Ghosh, P. S. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2009**, 6701–6704.
- [108] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179–2183.
- [109] F. Effenberger, S. Heid, R. Merkle, P. Zimmermann, *Synthesis* **1995**, 1115–1120.
- [110] R. Rein, M. Gross, N. Solladie, *Chem. Commun.* **2004**, 1992–1993.
- [111] L. Flamigni, A. M. Talarico, B. Ventura, R. Rein, N. Solladié, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 701–712.
- [112] S. Bringmann, S. A. Ahmed, R. Hartmann, J. Mattay, *Synthesis* **2011**, Im Druck.
- [113] P. Boldt, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1270–1280.
- [114] P. T. Corbett, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2153–2166.
- [115] P. Kissel, F. Weibel, L. Federer, J. Sakamoto, A. Schlüter, *Synlett* **2008**, 1793–1796.
- [116] B. R. Lampe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 1413–1418.
- [117] E. Bergmann, A. Weizmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1801–1804.
- [118] H. O. House, J. A. Hrabie, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 921–929.
- [119] S. J. Cristol, M. L. Caspar, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2020–2025.
- [120] S. Duan, J. Turk, J. Speigle, J. Corbin, J. Masnovi, R. J. Baker, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3005–3009.
- [121] S. Akiyama, M. Nakagawa, *Bulletin of the chemical society of Japan* **1971**, *44*, 3158–3160.
- [122] S. K. Kim, N. J. Singh, S. J. Kim, H. G. Kim, J. K. Kim, J. W. Lee, K. S. Kim, J. Yoon, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2083–2086.
- [123] Y. Sakata, T. Toyoda, S. Misuki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5077–5080.

- [124] J. R. Cashman, T. Voelker, H.-T. Zhang, J. M. O'Donnell, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 1530–1539.
- [125] M. C. Palazzott, N. A. Rakow, M. S. Wendland, G01N 33/50 20060101 G01N033/50, **2008**.
- [126] S. Bringmann, R. Brodbeck, R. Hartmann, C. Schäfer, J. Mattay, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, Kurz vor Einreichung.
- [127] R. Hartmann, Unveröffentlichte Arbeiten, Universität, Bielefeld.
- [128] D. A. Makeiff, J. C. Sherman, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3253–3262.
- [129] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, *Chem. Comm.* **1970**, 1648–1649.
- [130] D. Marquis, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7984–7996.
- [131] F. Fages, J.-P. Desvergne, I. Frisch, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1413–1415.
- [132] D. Cao, H. Meier, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 193–195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 186–188.
- [133] S. Dobis, D. Schollmeyer, C. Gao, D. Cao, H. Meier, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 2964–2969.
- [134] W. J. Yang, M. S. Seo, X. Q. Wang, S.-J. Jeon, B. R. Cho, *J. Fluoresc* **2008**, *18*, 403–411.
- [135] A. Nakajima, H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 1961–1963.
- [136] E. J. Bowen, K. K. Rohatgi, *Discuss. Faraday Soc.* **1953**, *14*, 146–150.
- [137] Y. Molard, D. M. Bassani, J.-P. Desvergne, N. Moran, J. H. R. Tucker, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8523–8531.
- [138] D. Anselmetti, F. W. Bartels, A. Becker, B. Decker, R. Eckel, M. McIntosh, J. Mattay, P. Plattner, R. Ros, C. Schäfer et al., *Langmuir* **2008**, *24*, 1365–1370.
- [139] H. Ihmels, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1595–1600.
- [140] A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913–3923.

Je mehr man schon weiß, desto mehr hat man noch zu lernen. Mit dem Wissen nimmt das Nichtwissen in gleichem Grade zu oder vielmehr das Wissen des Nichtwissens.

(Friedrich Schlegel)