

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

**Gemästete
Oligo(*para*-phenylenethinylene)**

**Monodisperse nanoskalige Stäbchen mit sterisch
anspruchsvollen Seitengruppen**

**vorgelegt von
Daniela Maag**

Bielefeld 2009

Erstgutachterin: Frau Prof. Dr. Adelheid Godt

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Jochen Mattay

Für meine Eltern

*„Wenn man beginnt, seinem Passfoto ähnlich zu sehen,
sollte man in den Urlaub fahren.“*

Ephraim Kishon, israelischer Schriftsteller

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von

Frau Professor Dr. Adelheid Godt

in der Zeit von Dezember 2005 bis November 2009 an der Fakultät für Chemie der
Universität Bielefeld angefertigt.

Frau Prof. Dr. Adelheid Godt danke ich für die Bereitstellung des Themas rund um das „Mästen von Oligomeren“ und für Ihre stetige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay danke ich für die freundliche Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Bei meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Organische Chemie II bedanke ich mich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Die vielen chemischen und nicht-chemischen Diskussionen bereicherten meine Arbeit und die kulinarischen Ausflüge nach Indien, Pakistan und in die Türkei meinen Gaumen. Bei Christian Schmidt und Serpil Karacor bedanke ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Für die vielen guten wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Gespräche danke ich Christian Schmidt. Serpil Karacor danke ich für die vielen anregenden Diskussionen und ihre Fürsorge in Bezug auf Tassen, Teller und Co. Miriam Schulte möchte ich für die Unterstützung im Labor danken und für das jederzeit offen stehende Ohr. Herrn Navid Ramezani, Herrn Dhananjaya Sahoo und Herrn Sascha Rothfeld danke ich für die Zusammenarbeit bei der Betreuung der Praktika der organischen Chemie. Für die gute Zeit in gemeinsamer Büro- und Laborplatznachbarschaft und bei den gemeinsam besuchten Tagungen danke ich Dhananjaya Sahoo, Muhammad Sajid und Pascal Roy. Pascal Roy danke ich für die gemeinsamen Erkenntnisse über die Welt (Bfe). Malte Standera danke ich für den nicht abgerissenen wissenschaftlichen sowie nicht wissenschaftlichen Austausch nach dem Verlassen unseres Arbeitskreises.

Patrick Nau danke ich für die Unterstützung meines Forschungsthemas durch die Durchführung seines Blockpraktikums in unserer Arbeitsgruppe. Luisa Brokmann danke ich für das Vertrauen ihre Bachelorarbeit mit einem Thema aus meinem Arbeitsbereich unter meiner Anleitung durchzuführen.

Heike Kosellek und Stefanie Boese danke ich zum einen für die Versorgung mit Chemikalien und Süßigkeiten und zum anderen für die vielen fürsorglichen Gespräche. Ulrich Neuert danke ich für die Hilfe bei allen Software-Problemen und für die Überlassung seines Büros nach seiner Pensionierung.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Gerd Lipinski und Peter Mester. Des Weiteren danke ich der Massenspektrometrischen Abteilung der Universität Bielefeld für die Aufnahme der Massenspektren und im Besonderen Matthias Letzel für die rege Diskussionsbereitschaft. Beate Neumann und Dr. Hans-Georg Stammler möchte ich für die Aufnahme der Röntgenstrukturen danken.

Für die finanzielle Unterstützung meines Promotionsstudiums bedanke ich mich bei dem Rektorat der Universität Bielefeld für ein einjähriges Studienstipendium. Für die erhaltenen Reisestipendien für die Teilnahme an den Tagungen „Wissenschaftsforum Chemie 2007“ in Ulm und „2nd EuCheMS Chemistry Congress 2008“ in Turin, bedanke ich mich bei der Karl-Ziegler-Stiftung bzw. bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Abschließend gilt mein größter Dank meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Rosemarie und Wilhelm Maag und meinem Lebenspartner Markus Klein, die mein gesamtes Studium in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Teile dieser Dissertationsschrift wurden in der folgenden Publikation veröffentlicht:

D. Maag, T. Kottke, M. Schulte, A. und Godt „Synthesis of Monodisperse Oligo(1,4-phenyleneethynylene-alt-1,4-triptyceneethynylene)s“, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 7733-7742.

Inhalte dieser Dissertationsschrift wurden als Posterbeiträge auf folgenden Fachtagungen präsentiert:

GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007, Ulm, Deutschland, 16.-19. September 2007: Iptycene-Wings for Molecular Rods - Preparing Oligo(*p*-phenyleneethynylene)s for Their Flight Over and Landing on Nanostructured Surfaces.

2nd EuCheMS Chemistry Congress, Turin, Italien, 16.-20. September 2008: WANTED!: “Winged” Molecular Rods For The Landing on Nanostructured Surfaces.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter eigenständig verfasst habe. Alle Stellen, die ich wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften übernommen habe, habe ich als solche kenntlich gemacht. Ich habe diese Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Bei der Synthese der Verbindungen habe ich Unterstützung von Miriam Schulte, einer technischen Angestellten des Arbeitskreises von Prof. Dr. Adelheid Godt, erhalten.

Bielefeld, den 19.11.2009

Daniela Maag

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	19
1.1	Stichwort Nanomaterialien	19
1.2	Nanostäbchen	19
1.3	Unter der Lupe: Poly- und Oligo(phenylenethinylene)	20
1.4	Nanostäbchen für die molekulare Mustererkennung: Triptycylen-OligoPPEs	22
2	Bausteinkasten	27
2.1	Triptycylen-Oligomere	27
2.2	Tetraphenylphenylen-Oligomere	30
3	Triptycylenbausteine	31
3.1	Auswahl der Synthesestrategie – Diethynyltriptycene	31
3.2	Di- <i>tert</i> -butyltriptycenchinon – ein Molekül mit Überraschung	34
3.3	Der TIPS-TMS-Triptycylenbaustein: Route A und B	41
3.4	Der TIPS-Hydroxyethyl-Triptycylenbaustein	51
3.4.1	Sukzessive Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplung: Route C	51
3.4.2	Recycling des TIPS-Triptycentriflats: Route D	57
3.5	Der Diiodtriptycylenbaustein	59
4	Triptycylen-OligoPPEs	63
4.1	„alt“-Triptycylen-OligoPPEs	63
4.1.1	Synthese der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs	63
4.1.2	Optische Eigenschaften der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs	68
4.2	„all“-Triptycylen-OligoPPEs	78
5	Triptycylen-OligoPPE/Bs: Stäbchen mit zwei polaren „Füßen“	83
6	Tetraphenylphenylen-Bausteine	87
6.1	Auswahl der Synthesestrategie	87
6.2	Die Diiodtetraphenylbenzol-Bausteine	88
6.3	Erste Schritte zum TIPS-Hydroxyethyl-Tetraphenylbenzol-Baustein	91
7	Zusammenfassung	97
8	Summary	101
9	Experimenteller Teil / experimental part	105
9.1	General working methods	105

9.2	Syntheses of starting materials	106
9.3	Isolation of the photoproducts 26 and 27	108
9.4	Syntheses of the triptycene building blocks	109
9.4.1	TIPS-TMS-diethynyltriptycene 2b – Route A	109
9.4.2	TIPS-TMS-diethynyltriptycene 2b – Route B	112
9.4.3	TIPS-hydroxyethyl-diethynyltriptycene 2a₁ – Route C	115
9.4.4	TIPS-hydroxyethyl-diethynyltriptycene 2a₁ – Route D	118
9.4.5	Diiodotriptycene 8a	119
9.5	Syntheses of the “alt” -oligomers 1a_n and 1b_n	121
9.6	Synthesis of the “all” -oligomer 2a₃	129
9.7	Syntheses of the dipolar tagged OligoPPE/Bs 9_n	131
9.7.1	Dipolar tagged OligoPPE/B 9₂	131
9.7.2	Dipolar tagged OligoPPE/B 9₄	134
9.8	Syntheses of the tetraphenylbenzene building blocks	137
9.8.1	Diiodotetraphenylbenzenes 11a and 12a	137
9.8.2	On the way to TIPS-hydroxyethyl-tetraphenylbenzenes: Initial experiments	138
9.9	X-ray crystal data	140

1 Motivation

1.1 Stichwort Nanomaterialien

Heutzutage ist das Wort „Nano“ in aller Munde und es hat Einzug in unser tägliches Leben gefunden. Beispielsweise wird uns in der Werbung Kosmetik angepriesen, deren besondere Eigenschaften durch den Zusatz von Nanopartikeln erzeugt werden sollen, beispielsweise eine hautstraffende Wirkung von Cremes. Auffällig ist die subjektive und vielleicht auch objektive Zunahme von Produkten, die durch die Anmerkung „mit Nanopartikeln“ angepriesen werden, um ihre Qualität gegenüber dem Verbraucher aufzuwerten. Das Deutsche Museum in München zeigt seit dem Jahr 2007 sogar eine Sonderausstellung zum Thema „Alltag mit Nanoprodukten“. Aber was sind Nanopartikel und warum sind sie von Interesse? Im Prinzip ist jedes Material, welches eine Größe im Bereich von ca. 1-500 Nanometern besitzt, ein Nanopartikel. Ein Nanometer ist ein Milliardstel Meter und ein gern herangezogener Vergleich, um eine bildliche Vorstellung der Größenordnung zu erhalten, ist: Die Größe eines Nanopartikels verhält sich zu der Größe eines Fussballs, wie die Größe des Fussballs zur Größe der Erde. Im Abschlussbericht der Arbeitsgruppe 1 der 2006 gegründeten Deutschen Nanokommission der Bundesregierung^[1] findet man u.a. folgende bereits existierende oder potentielle Anwendungen für solche Partikel: Durch Nanomaterialien soll beispielsweise die Effizienz von Batterien, Wasserstoffbrennzellen und Solarzellen gesteigert werden, sie können zur Wärmeisolierung verwendet werden und Organische Leuchtdioden (OLED) werden in Leuchtdisplays eingesetzt.

Wie passt nun diese Dissertationsschrift in das Arbeitsfeld der Nanotechnologie? Ich werde in den kommenden Kapiteln die Synthese und Charakterisierung von stäbchenförmigen Molekülen auf Basis der Oligo(*para*-phenylenethinyl)en (Oligo-PPEs) mit einer Länge von bis zu ca. 13 nm vorstellen. Warum ein Interesse an solchen Nanostäbchen besteht wird in den folgenden Kapiteln dieser Einführung beschrieben.

1.2 Nanostäbchen

Generell gibt es zwei Typen von Nanostäbchen, d.h von Stäbchen, die eine Länge zwischen ca. 1-500 nm aufweisen. Zum einen können viele subnanogroße Moleküle zu einem Nanostäbchen zusammengefügt werden und zum anderen kann das Molekül selbst eine Länge im nm-Bereich besitzen. Was unterscheidet ein Material, welches in einer Nano-Größenordnung vorkommt, von dem entsprechenden

Material in Substanz? Es sind die physikalischen Eigenschaften, die sich in Abhängigkeit von der Form und Größe des Partikels ändern. Beispielsweise sind Diamant-Nanostäbchen gemessen an ihrem Kompressionsmodul nochmals härter als normaler Diamant.^[2]

Organische Nanostäbchen können aus kleineren organischen Molekülen aufgebaut werden, indem sie beispielsweise durch Kristallisation an einem Templat aus Aluminiumoxid aufwachsen, welches u.a. mit 2,5,8,11-Tetra(*tert*-butyl)perylen praktiziert wurde.^[3] Demgegenüber stehen Moleküle, die selbst bereits eine Länge im Nanometerbereich besitzen. Hier sind Poly(*para*-phenylen)e (PolyPPs),^{[4][5]} Poly(*para*-phenylenethinylen)e (Poly-PPEs),^{[6]–[10]} Poly(*para*-phenylenvinylen)e (PolyPPVs)^[11] und deren Derivate sowie die Oligomere der genannten Verbindungen verbreitet (Abb. 1.1).^[12]

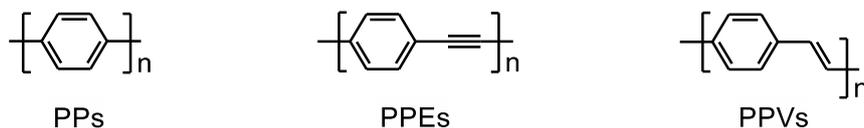


Abb. 1.1: Stäbchenförmige organische Moleküle: Konjugierte Poly- bzw. Oligomere.

Aufgrund der Verknüpfung der Wiederholungseinheiten sind genaugenommen nur Poly- und OligoPPs und -PPEs formtreue stäbchenförmige Moleküle. Poly- und Oligo-PPVs können in unterschiedlichen Konformeren vorliegen. Alle genannten Oligomere und Polymere sind aufgrund der π -Konjugation entlang ihres Rückgrats Fluoreszenzfarbstoffe und halbleitende Verbindungen. Sie vermögen es, Ladungen entlang des Rückgrats zu transportieren und sie werden auf ihren Einsatz als molekulare Leiterbahnen^[13] beispielsweise für Feldeffekt-Transistoren^{[14]–[16]} und als Materialien für organische lichtemittierende Dioden (OLEDs)^{[17]–[23]} untersucht. Der Ladungstransfer ist sowohl über ein Ensemble von ausgerichteten konjugierten Nanostäbchen möglich als auch über ein einzelnes Nanostäbchen. Daher ist es denkbar, dass die Stäbchen entweder als Polymerfilm verwendet werden oder auf molekularer Ebene als Einzelmoleküle. Für die Anwendung auf molekularer Ebene sind Oligomere unerlässlich, die in genau definierter Länge dargestellt werden können.

Nano- und subnanoskalige konjugierte Moleküle^[24] können auch als Baueinheiten für molekulare Maschinen^[25] und Architekturen^[26] genutzt werden.

1.3 Unter der Lupe: Poly- und Oligo(phenylenethinylen)e

Die Nanostäbchen Poly- und Oligo(phenylenethinylen)e bestehen aus alternierenden Phenylen- und Ethinylen-Einheiten. Mit den Verknüpfungsmöglichkeiten lassen sich

geradlinige und verzweigte Stäbchen^{[7][9][26]–[32]} sowie zyklische^{[26][33]} Oligomere herstellen (Abb. 1.2).

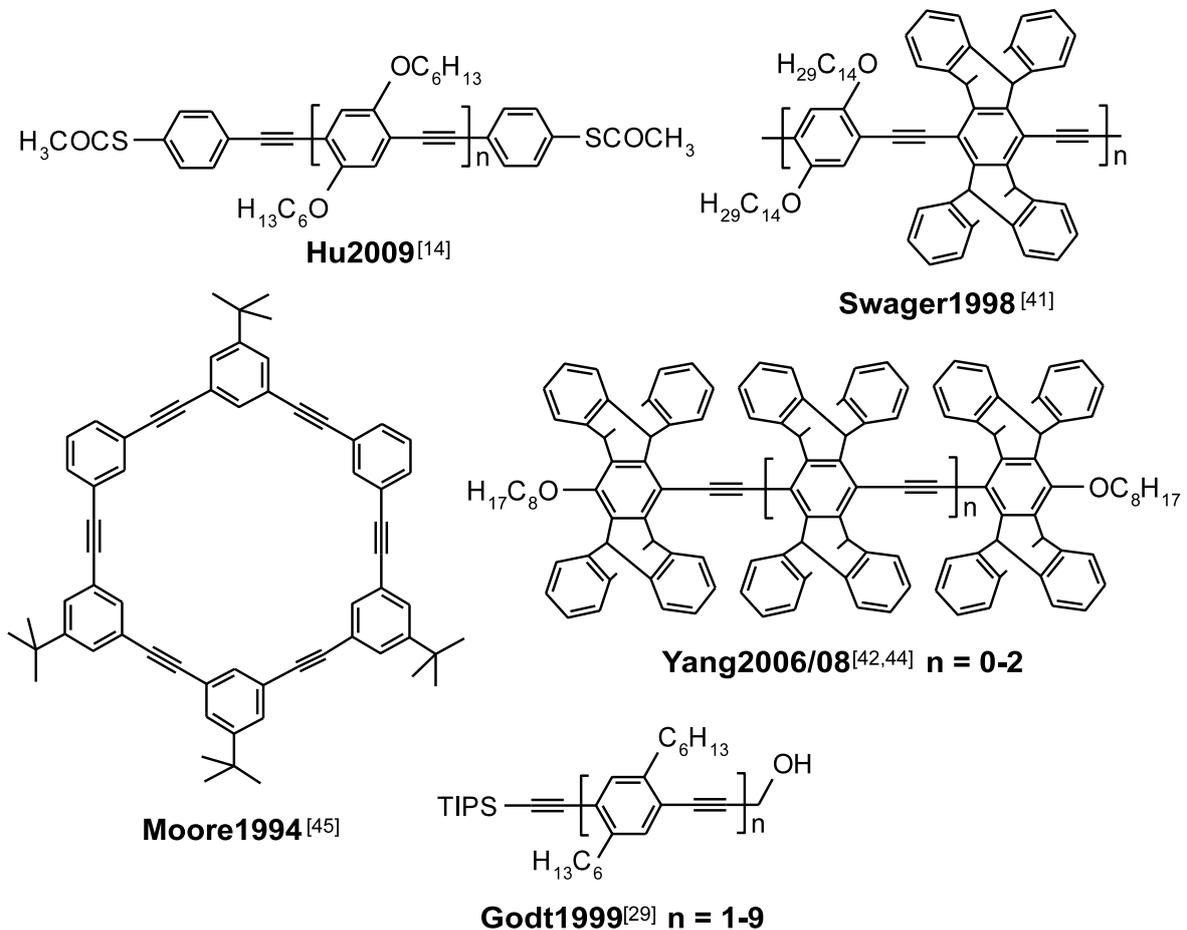


Abb. 1.2: Ausgewählte Beispiele: PolyPPEs, OligoPPEs und zyklische PPEs.

Poly- und Oligo(*para*-phenylenethinylene) (Poly- und OligoPPEs) sind formtreue Nano-stäbchen, doch während die Polymere einer Längenverteilung unterworfen sind, können Oligomere monodispers erhalten werden. Da die Trennung von unterschiedlich langen Oligomeren keine vielversprechende Option zur Isolierung von Stäbchen mit gleicher Länge ist, wird die Synthese gezielt monodispers geführt.^{[13][29][34]} Dies bedeutet zwar einen höheren Aufwand in der Herstellung der Oligomere, jedoch liegt der Vorteil im Erhalt von einheitlich langen Molekülen. Zudem können innerhalb der monodispers geführten Synthesesequenz OligoPPEs mit zwei unabhängig voneinander modifizierbaren Endgruppen hergestellt werden.

Die Phyleneinheiten der Poly- und OligoPPEs sind häufig mit Seitengruppen modifiziert, wobei Alkyl- und Alkoxyketten weit verbreitet sind. Zum einen können Substituenten generell die Löslichkeit der Poly- und Oligomere in Lösungsmitteln verbessern und zum anderen können sie deren optischen Eigenschaften beeinflussen. Da

Poly- und OligoPPEs in konzentrierten Lösungen und im Festkörper aufgrund von π - π -Wechselwirkungen zur Aggregation neigen, zeigen sie in Lösung und im Festkörper unterschiedliche optische Eigenschaften.^{[35][36]} Je nach Einsatzgebiet der Verbindungen können die Eigenschaften der aggregierten Moleküle von Bedeutung sein, jedoch besteht derzeit ein großes Interesse, die Fluoreszenzeigenschaften der Einzelmoleküle in Lösung auch im Festkörper wiederzufinden. Sollen Poly- und OligoPPEs in optischen Applikationen verwendet werden, dann sind die Eigenschaften im Festkörper maßgebend. Daher rückten in den letzten Jahren immer mehr raumerfüllende Substituenten für die Poly- und Oligomere in den Fokus der Untersuchungen, die als Abstandhalter zwischen den Polymer- bzw. Oligomerketten fungieren und eine Aggregation derer verhindern sollen. Als Seitengruppen wurden Polymere verwendet, beispielsweise Polystyrol von Swager et al.,^[37] Bunz et al. verwendeten sowohl Polycaprolacton^[38] als auch kurze dendritische aromatische Substituenten.^[39] Die von Aida et al.^[40] benutzten dendritischen Substituenten trugen zusätzlich zur Wasserlöslichkeit der PolyPPEs bei. Als raumerfüllende Seitengruppen eignen sich auch bicyklische starre Substituenten, wie sie von Swager et al.^[41] und Yang et al.^[42] verwendet wurden. Durch den Einbau der Iptycylenbausteine in ein PolyPPE wird ein Festkörper erhalten, der in sich ein sogenanntes freies internes Volumen^{[41][43]} birgt. Das Fluoreszenzverhalten dieser Oligomere kann sich durch Einlagerung von kleinen Molekülen in diese Zwischenräume ändern, so dass sie als chemische Sensoren für Nitrobenzole dienen. Swager et al.^{[10][41]} haben sich hierbei hauptsächlich auf den Einsatz der Pentiptycylenbausteine in PolyPPEs konzentriert, während Yang^{[42][44]} die Chemie der entsprechenden Oligomere weiter verfolgt. Zusätzlich zu dem Interesse an Poly- und OligoPPEs aufgrund deren Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften sind sie auch aufgrund ihrer potentiellen flüssigkristallinen Eigenschaften^{[45]–[47]} interessant.

1.4 Nanostäbchen für die molekulare Mustererkennung: Triptycylen-OligoPPEs

In dieser Arbeit stelle ich die Synthese und Charakterisierung der Triptycylen-OligoPPEs **1_n** und **2_n** vor, die durch den Einbau von Triptycylen-Einheiten große bicyklische Seitengruppen tragen. Neben diesen Baueinheiten sollten auch Tetraphenylphenylen-Einheiten zum „Mästen“ von OligoPPEs genutzt werden können, die zu den Oligomeren **3_n** und **4_n** führen sollten. Meines Wissens nach wurden und werden die genannten Oligomere derzeit von keiner anderen Arbeitsgruppe dargestellt und untersucht (Abb. 1.3).

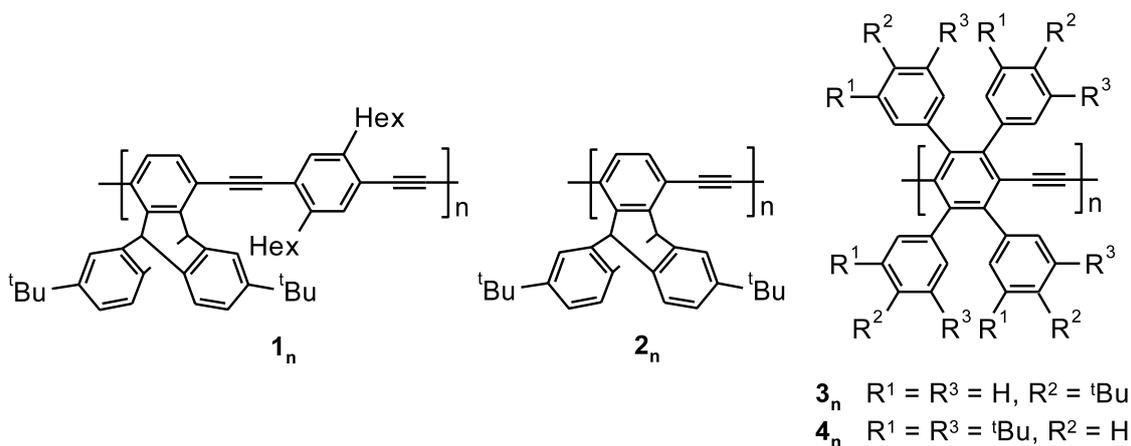


Abb. 1.3: Stäbchenförmige „gemästete“ OligoPPEs.

Das breite allgemeine Forschungsinteresse an OligoPPEs wurde in Kapitel 1.2 und 1.3 bereits beschrieben und die von mir synthetisierten Oligomere sind organische Nanostäbchen und möglicherweise für solche Anwendungszwecke nutzbar. Im Speziellen sollen die OligoPPEs in unserer Arbeitsgruppe als stäbchenförmige Verbindungselemente zwischen zwei knäueiförmigen Polymeren fungieren. Diese Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymere sollen für die Untersuchung der molekularen Mustererkennung zwischen Molekülen und nanostrukturierten Oberflächen eingesetzt werden.^[48] Durch die Experimente wir uns tiefere Einblicke in die Prozesse der molekularen Mustererkennung, die u.a. bei den meisten biochemischen Abläufen eine tragende Rolle spielen. Auch die weit verbreiteten Untersuchungen zur Wirt-Gast-Chemie^[49] bedienen sich der molekularen Erkennung von komplementären funktionellen Gruppen an zwei Molekülen, oftmals einem Makromolekül als Wirt und einem kleineren Molekül oder Ion als Gast. Für eine reversible Wechselwirkung wird meist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, ionischen Bindungen oder das Auftreten von π - π -Aggregaten ausgenutzt.

Das von uns verwendete Modell zur Untersuchung der molekularen Mustererkennung eines Moleküls mit einer Oberfläche ist das experimentelle Pendant zu theoretischen mathematischen Arbeiten.^[50] Das Modell (Abb. 1.4) besteht aus zwei Teilen: Der eine Teil ist ein Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Molekül, in dem das Knäuel reversible Wechselwirkungen mit einem attraktiven Bereich auf der Oberfläche eingehen kann und das Stäbchen nur als Abstandshalter zwischen den zwei Knäueln fungiert. Der zweite Teil ist eine nanostrukturierte Oberfläche mit attraktiven und unattraktiven Bereichen für eine haftende Wechselwirkung mit den Knäueln.

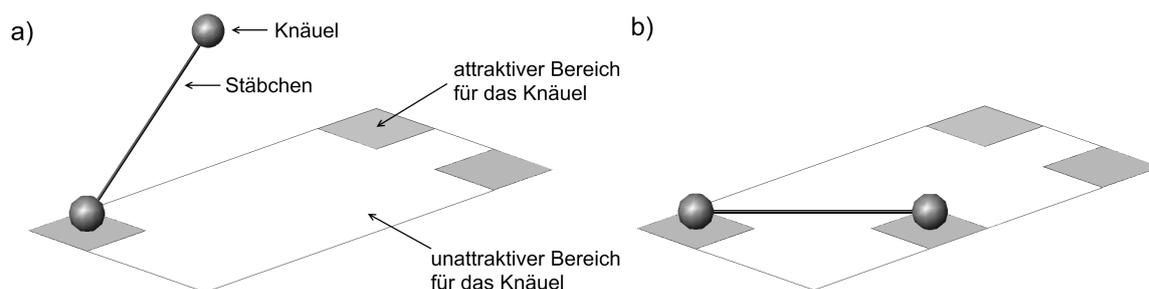


Abb. 1.4: Modell zur Wechselwirkung eines Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Moleküls mit einer nanostrukturierten Oberfläche. a) Nicht optimale Wechselwirkung; b) Optimale Wechselwirkung.

Die Fragen, die mit den Experimenten beantwortet werden sollen, sind: Erfolgt eine chemische Erkennung zwischen dem Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Molekül und den attraktiven Bereichen der nanostrukturierten Oberfläche, wenn die Knäuel Ester-, Säure- oder Alkoholgruppen tragen und die attraktiven Bereiche der Oberfläche mit Aminogruppen terminiert sind? Erfolgt zusätzlich eine geometrische Erkennung zwischen dem Molekül und der Oberfläche durch das gleichzeitige Anhaften beider Knäuel, wenn der Abstand zweier attraktiver Bereiche auf der Oberfläche dem Abstand der beiden Knäuel im Molekül entspricht? Erfolgt bei einer reversiblen Wechselwirkung eine Fehlerkorrektur, falls es eine energetisch günstigere Anordnung des Moleküls auf der Oberfläche gibt?

Die Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Moleküle sollen zum einen aus knäuelartigen Polystyrolen **5** bestehen und für die stäbchenförmige Baueinheit fiel die Wahl auf die Oligo-PPEs **1_n** (Abb. 1.5 a). Die nanostrukturierte Oberfläche besteht aus einer kovalent vernetzten selbstorganisierten Monolage (SAM, Self Assembled Monolayer) von Biphenylthiolen auf einer Goldoberfläche (Abb. 1.5 b), wobei die attraktiven Bereiche zur Grenzfläche Biphenyl-Luft bzw. Biphenyl-Lösungsmittel Aminogruppen und die unattraktiven Bereiche Wasserstoffatome tragen.^[51] Da die Synthese der Polymere **5** und deren Verknüpfung mit den Stäbchen **1_n** ein eigenständiges Dissertationsprojekt darstellt, welches derzeit von meinem Kollegen Christian Schmidt durchgeführt wird, werde ich an dieser Stelle nicht über die Synthese und Charakterisierung der Polymere und der Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Moleküle berichten. Ich beschränke mich hier auf die essentiellen Informationen zur Veranschaulichung des Modells.

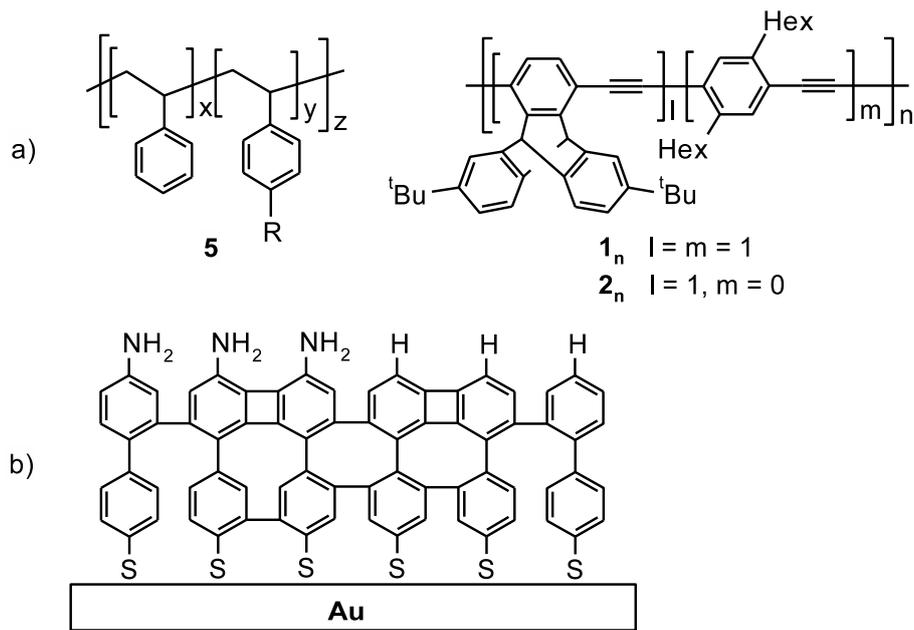


Abb. 1.5: a) Baueinheiten des Stäbchen-Knäuel-Stäbchen-Moleküls, R = polare Gruppe;
 b) Aufbau der nanostrukturierten Oberfläche.

Wichtig für die Beschaffenheit der Polystyrole **5** sind folgende Kriterien: 1. eine enge Verteilung des Molekulargewichts, 2. eine statistische Verteilung von polaren funktionellen Gruppen innerhalb des Polymers, 3. die Variierbarkeit der funktionellen Gruppen und 4. die Anzahl der funktionellen Gruppen muss nach Wunsch einstellbar sein. Werden diese Kriterien erfüllt, kann die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Knäueln und den Amino-terminierten Bereichen auf der Oberfläche eingestellt werden. Sie darf weder zu stark noch zu schwach sein, damit eine Reversibilität der Bindung und damit die Möglichkeit der Fehlerkorrektur gewährleistet ist. Werden als funktionelle Gruppen Ester-, Alkohol- oder Säuregruppen verwendet, so handelt es sich bei den Wechselwirkungen um Wasserstoffbrückenbindungen bzw. ionische Bindungen.

Für die obige erste Fragestellung der chemischen Erkennung würde alleine der Einsatz des Polymers **5** mit einer nanostrukturierten Oberfläche ausreichen. Für die Beantwortung der zweiten Frage nach der geometrischen Mustererkennung wird das Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Molekül benötigt. Durch die Trennung von zwei knäueförmigen Polystyrolen **5** durch ein stäbchenförmiges OligoPPE **1_n** wird dem gesamten Molekül eine Geometrie aufgezwungen, die sich auf dessen Wechselwirkung mit der Oberfläche auswirken kann. Die Synthese und Charakterisierung der OligoPPEs **1_n** wurde von mir durchgeführt und wird in dieser Arbeit beschrieben. Die Kriterien für die benötigten Oligomere sind: 1. Die Länge der Oligomere muss monodispers einstellbar sein

und sollte zwischen 10-15 nm betragen. 2. Sie dürfen keine Wechselwirkung zur Oberfläche zeigen und damit keine polaren funktionellen Gruppen tragen. 3. Die Oligomere müssen an ihren Enden selektiv modifizierbar sein, um sie an die Polymere binden zu können. 4. Sie sollten keine oder wenig intermolekulare Wechselwirkung über π - π -Aggregation zeigen. Zusätzlich mag durch die „Verdickung“ der Oligomere die Möglichkeit bestehen, sie mittels Atomkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy) abbildbar zu machen. Die in Abb. 1.3 gezeigten OligoPPEs scheinen diese Kriterien zu erfüllen. Die Reversibilität der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und der Knäuel im Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Molekül ist dann interessant, wenn auf der Oberfläche mehrere Möglichkeiten der Anbindung bestehen. Es wird sowohl Bereiche geben, an denen nur ein Knäuel des Moleküls binden kann, da es für das zweite Knäuel im benötigten Abstand keinen attraktiven Bereich auf der Oberfläche gibt (Abb. 1.4 a) als auch Areale, an denen beide Knäuel binden können (Abb. 1.4 b). Zu beobachten bleibt, ob die energetisch günstigere zweite Variante von den Molekülen bevorzugt genutzt wird, wenn eine erste zufällige Anbindung eines Knäuels reversibel ist. Zudem kann eine neue räumliche Ausrichtung des Polymerstrangs zu einer höheren Anzahl an Verknüpfungspunkten führen, da polare funktionelle Gruppen zum Teil auch im Inneren des Polymerknäuels liegen und somit zunächst nicht für eine Wechselwirkung zur Verfügung stehen. Die Methoden zur Nanostrukturierung der Oberflächen werden von unseren Kooperationspartnern in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Armin Götzhäuser/Universität Bielefeld/Fakultät für Physik entwickelt.^[51] Hierbei wird als Technik die chemische Lithographie angewendet, mit der unvernetzte als auch quervernetzte Biphenylthiol-SAMs hergestellt werden können. Die Feinheit der Strukturierung sollte der Länge der Stäbchen entsprechend eine Größenordnung von ca. 10-15 nm besitzen. Der Nachweis der Wechselwirkungen des Moleküls mit der Oberfläche soll u.a. durch die Nutzung der AFM-Technik realisiert werden.

2 Bausteinkasten

In dieser Arbeit wird die Synthese von Triptycylen-OligoPPEs beschrieben. Die Oligomere **1a_n** mit alternierenden Triptycylenethinyl- und Dihexylphenylenethinyl-Einheiten werden als „alt“-OligoPPEs bezeichnet und die Oligomere **2a_n** mit einer Triptycylenethinyl-Wiederholungseinheit als „all“-OligoPPEs.

Neben den auf Triptycylen basierenden Oligomeren wurde ein neues Konzept für das „Mästen“ von OligoPPEs untersucht, welches zu den Tetraphenylphenylen-Oligomeren **3_n** und **4_n** führen soll. In diesem Kapitel wird beschrieben, welche Bausteine für die Synthese der Oligomere verwendet wurden bzw. werden können.

2.1 Triptycylen-Oligomere

Für die Darstellung der „alt“-OligoPPEs **1a_n** wurden die Bausteine 1,4-Dihexyl-2,5-diiodbenzol (**6**) und 1,4-Dihexyl-2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)-5-iodbenzol (**7**) verwendet (Abb. 2.1). Die Triptycyleneneinheit kann durch das TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycylen **2a₁** mit einer Triisopropylsilyl(TIPS)- und einer Hydroxyethyl-Schutzgruppe oder das TIPS-TMS-Diethinyltriptycylen **2b** mit einer TIPS- und Trimethylsilyl(TMS)-Schutzgruppe in das Oligomer eingebracht werden. Die Triptycylen-Bausteine unterscheiden sich

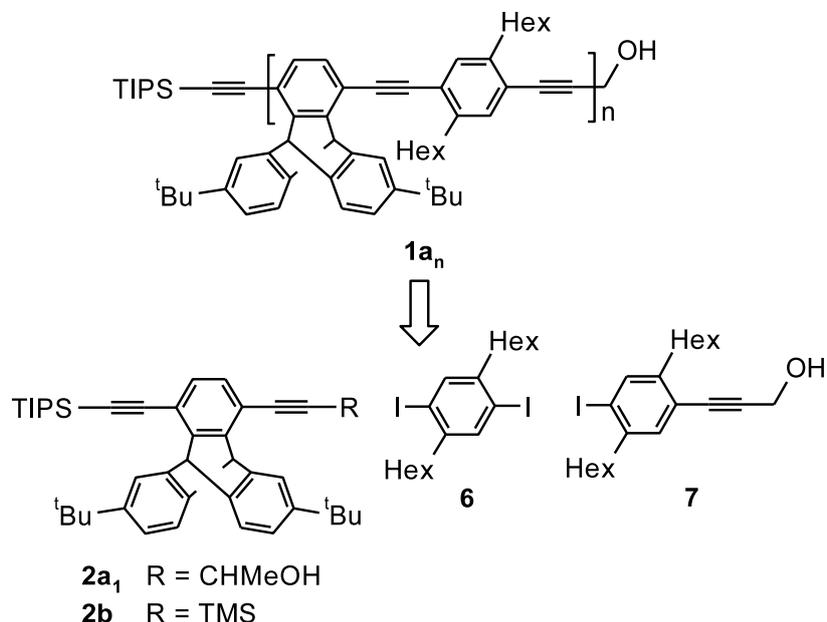


Abb. 2.1: Synthesebausteine für die Darstellung der „alt“-OligoPPEs **1a_n**.

signifikant im Muster ihrer Schutzgruppen: Das TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycylen **2a₁** trägt orthogonal abspaltbare Schutzgruppen, was bedeutet, dass die TIPS-Gruppe entfernt werden kann, während die Hydroxyethyl-Gruppe stabil ist und um-

gekehrt. Das TIPS-TMS-Diethynyltritypcen **2b** trägt unterschiedliche Schutzgruppen, die nicht orthogonal abspaltbar sind. Die TMS-Gruppe kann zwar selektiv entfernt werden, aber bei Abspaltung der TIPS-Gruppe wird auch die TMS-Gruppe abgespalten. Bei der Synthese der „alt“-OligoPPEs **1a_n** ist die orthogonale Abspaltbarkeit der Schutzgruppen nicht zwingend erforderlich, so dass beide Bausteine benutzt werden können. Der Unterschied ist, dass die Darstellung der Oligomere mit TIPS-Hydroxyethyl-Diethynyltritypcen **2a₁** über eine strikt divergent-konvergente Synthese erfolgen kann, während mit TIPS-TMS-Diethynyltritypcen **2b** eine partiell divergent-konvergente Syntheseroute durchgeführt werden muss. Für die Synthese der Oligomere wurde das TIPS-TMS-Diethynyltritypcen **2b** verwendet, da es früher zur Verfügung stand. Die Endgruppen der Oligomere sind Acetylene mit den orthogonal abspaltbaren Schutzgruppen TIPS und Hydroxymethyl. In Kapitel 3 wird die Synthese der Diethynyltritypcene **2b** und **2a₁** erläutert. Die Beschreibung der Synthese der Oligomere **1a_n** ($n = 1-4$) und die Analyse der optischen Spektren befindet sich in Kapitel 4.1.

Der monodisperse Aufbau der „all“-OligoPPEs **2a_n** erfolgte über eine divergent-konvergent geführte Synthese, deren Prinzip bei der Darstellung der Oligomere mit sich wiederholenden 2,5-Dihexylphenylenethinylen-Einheiten genutzt wurde.^[29]

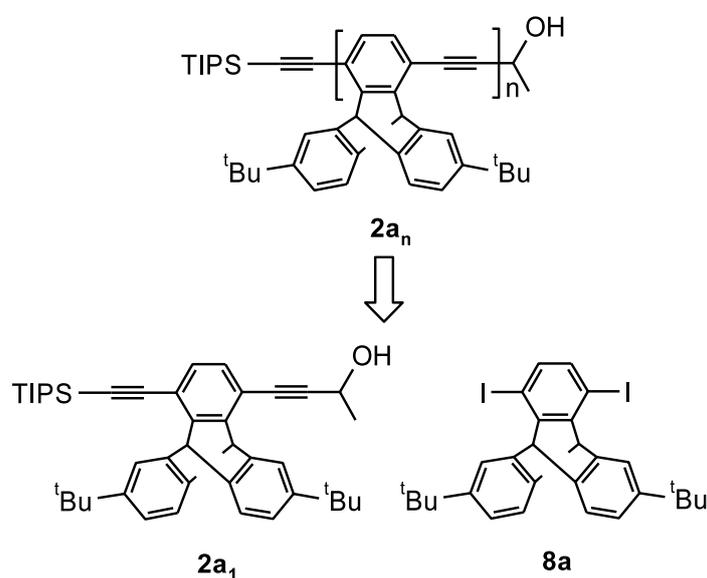


Abb. 2.2: Synthesebausteine für die Darstellung der „all“-OligoPPEs **2a_n**.

Es wurden zwei zentrale Bausteine benötigt (Abb. 2.2): Das TIPS-Hydroxyethyl-Diethynyltritypcen **2a₁** mit zwei orthogonal geschützten Acetylenen und das Diiod-tritypcen **8a**. Damit die Synthese zu isolierbaren reinen Verbindungen führt, müssen die orthogonalen Schutzgruppen eine deutlich unterschiedliche Polarität aufweisen, welches bei den Gruppen TIPS und Hydroxyethyl der Fall ist. In Kapitel 3 wird die Synthese

des TIPS-Hydroxyethyl-Diethynyltriptycens **2a₁** und des Diiodtriptycens **8a** beschrieben und in Kapitel 4.2 der Aufbau des „all“-Oligomers **2a₃**.

Ein Modell zur Untersuchung der molekularen chemischen und geometrischen Erkennung wurde in Kapitel 1.4 beschrieben. Um erste Experimente durchzuführen, wurden die stäbchenförmigen OligoPPE/Bs **9_n** benötigt, die an den beiden Enden eine flexibel gebundene polare Gruppe tragen (Abb. 2.3). Die Länge der Oligomere beträgt ca. 7 bzw. 13 nm, berechnet anhand des O-O-Abstands der Phenylenoxygruppen. Als Startmaterial dienten die „alt“-OligoPPEs **1a₂** und **1a₄** mit zwei bzw. vier Wiederholungseinheiten sowie der polare Iodbaustein **10**. In Kapitel 5 wird die Synthese der OligoPPE/Bs **9₂** und **9₄** beschrieben.

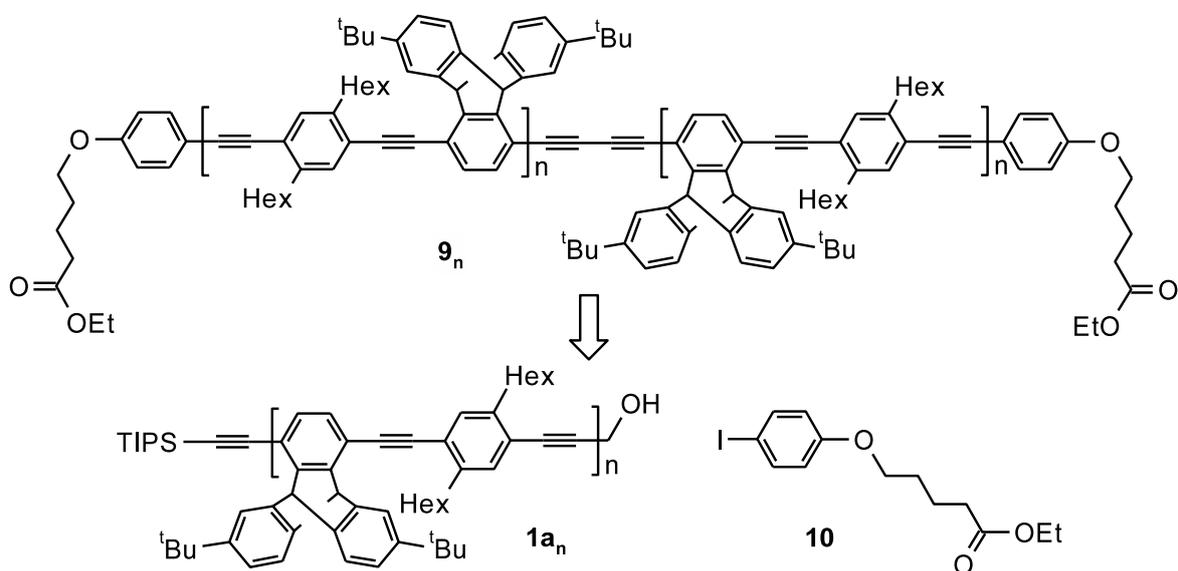


Abb. 2.3: Synthesebausteine für die Darstellung der „alt“-OligoPPE/Bs **9_n** mit polaren Endgruppen.

Die Substitution der TIPS-Hydroxyethyl- und TIPS-TMS-Triptycylen-Bausteine **2a₁** bzw. **2b** sowie des Diiodtriptycens **8a** mit *tert*-Butylgruppen bringt für die daraus hergestellten Oligomere zwei Vorteile. Zum einen sind die Seitengruppen der OligoPPEs noch stärker „gemästet“ als ohne diese Substituenten und durch die Dicke sind sie möglicherweise mittels AFM-Technik abbildbar. Zum anderen sollten die *tert*-Butylgruppen die Löslichkeit der „all“-OligoPPEs in organischen Lösungsmitteln verbessern. Der Verdacht der schlechten Löslichkeit von unsubstituierten „all“-Triptycylen-OligoPPEs basiert auf einem Befund von Swager und Williams.^[52] Deren Polymerisationsversuch von unsubstituiertem Diethynylpentriptycenen mit unsubstituiertem Diiodtriptycenen zu „all“-Iptycenen-PolyPPEs lieferte nur schlecht lösliche Oligomere.

Aufgrund der Substitution mit *tert*-Butylgruppen liegen der TIPS-TMS-Triptycenen-Baustein **2b** und das Diodtriptycen **8a** jeweils enantiomer vor. OligoPPEs mit mindestens zwei Triptycenen-Einheiten liegen diastereomer vor. Zudem kann durch eine Hydroxyethyl-Schutzgruppe ein weiteres Stereozentrum in Molekül existieren und sich die Anzahl der Isomeren damit erhöhen. Der TIPS-Hydroxyethyl-Baustein **2a₁** liegt durch das zusätzliche Stereozentrum der Hydroxyethyl-Gruppe diastereomer vor.

2.2 Tetraphenylphenylen-Oligomere

Neben den triptycenenhaltigen OligoPPEs **1a_n** und **2a_n** wird ein weiteres Konzept zum „Mästen“ von stäbchenförmigen Molekülen vorgestellt (Abb. 2.4). Bei den OligoPPEs **3a_n** und **4a_n** sind jeweils vier Positionen der Phenylen-Einheit mit einem Phenyl-derivat modifiziert. Da eine divergent-konvergent geführte Syntheseroute angestrebt wurde, waren die zentralen Bausteine die Diodbenzole **11a** und **12a** sowie die TIPS-Hydroxyethyl-Diethinylbenzole **3a₁** und **4a₁**. In Kapitel 6 wird die literaturbekannte Synthese der Diodbausteine **11a** und **12a** sowie die ersten Experimente zur Synthese der neuen Diethinyl-Bausteine **3a₁** und **4a₁** beschrieben.

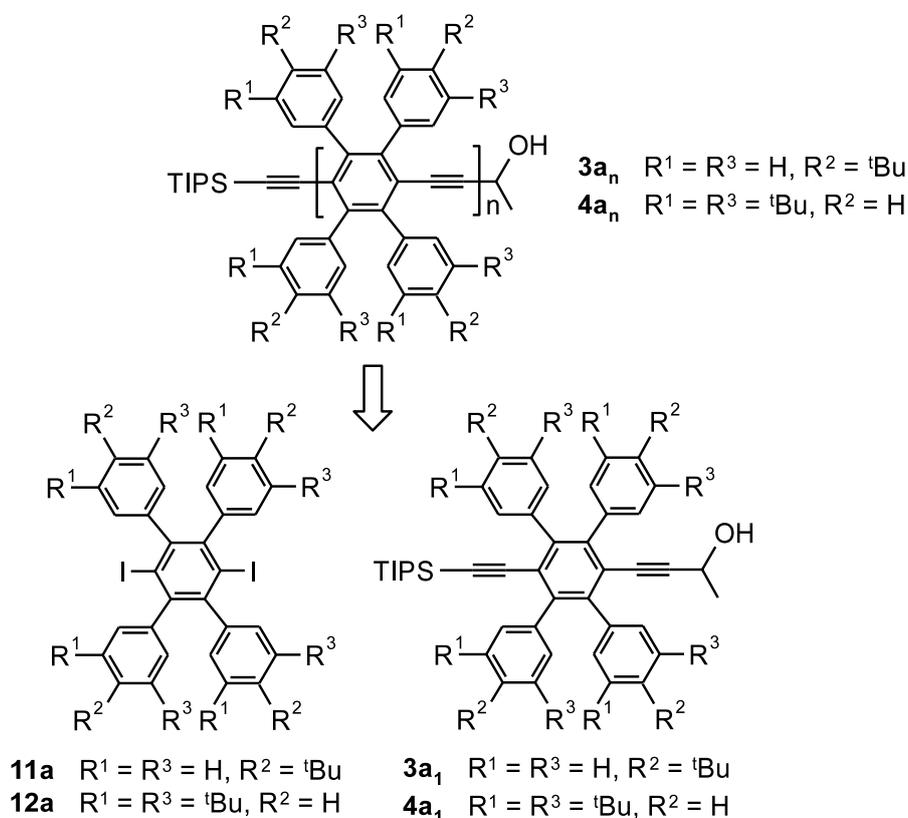
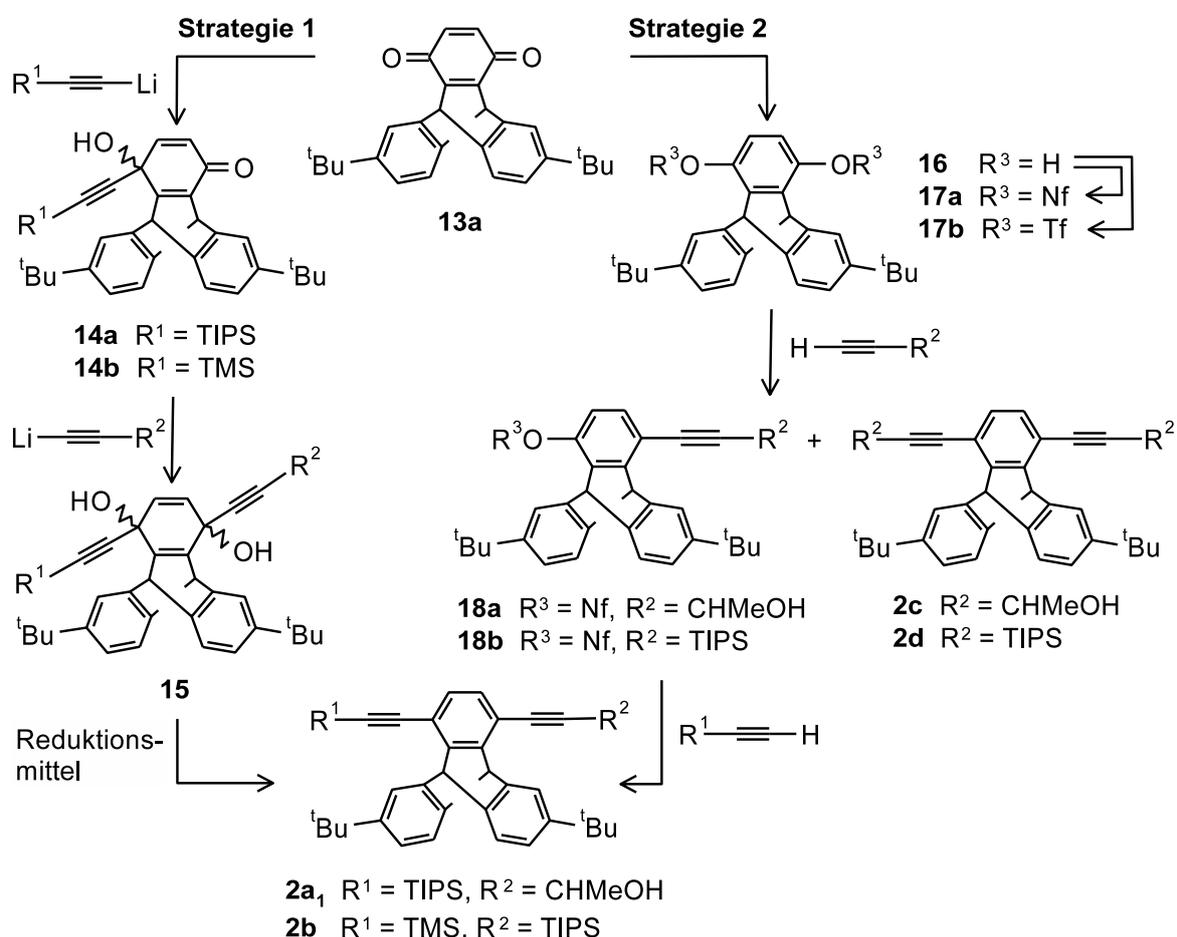


Abb. 2.4: Synthesebausteine für die Darstellung der Tetraphenylphenylen-OligoPPEs **3a_n** und **4a_n**.

3 Triptycenausteine

3.1 Auswahl der Synthesestrategie – Diethinyltriptycene

Um die „alt“ und „all“-OligoPPEs **1a_n** bzw. **2a_n** darzustellen, wurden die Bausteine 1,4-Dihexyl-2,5-diodbenzol (**6**), 1,4-Dihexyl-2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)-5-iodbenzol (**7**), TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycenen **2a₁**, TIPS-TMS-Diethinyltriptycenen **2b** und das Diiodtriptycenen **8a** benötigt. Die Bausteine **6** und **7** waren in unserer Arbeitsgruppe bereits synthetisiert worden und standen zur Verfügung. Die Triptycenen-Grundbausteine **2a₁**, **2b** und **8a** waren ausgehend vom Di-*tert*-butyl-substituierten Triptycenenchinon **13a** zugänglich. Für die Darstellung der TIPS-Hydroxyethyl- und TIPS-TMS-Diethinyltriptycene **2a₁** bzw. **2b** gab es die zwei unterschiedlichen Synthesestrategien 1 und 2 (Schema 3.1).



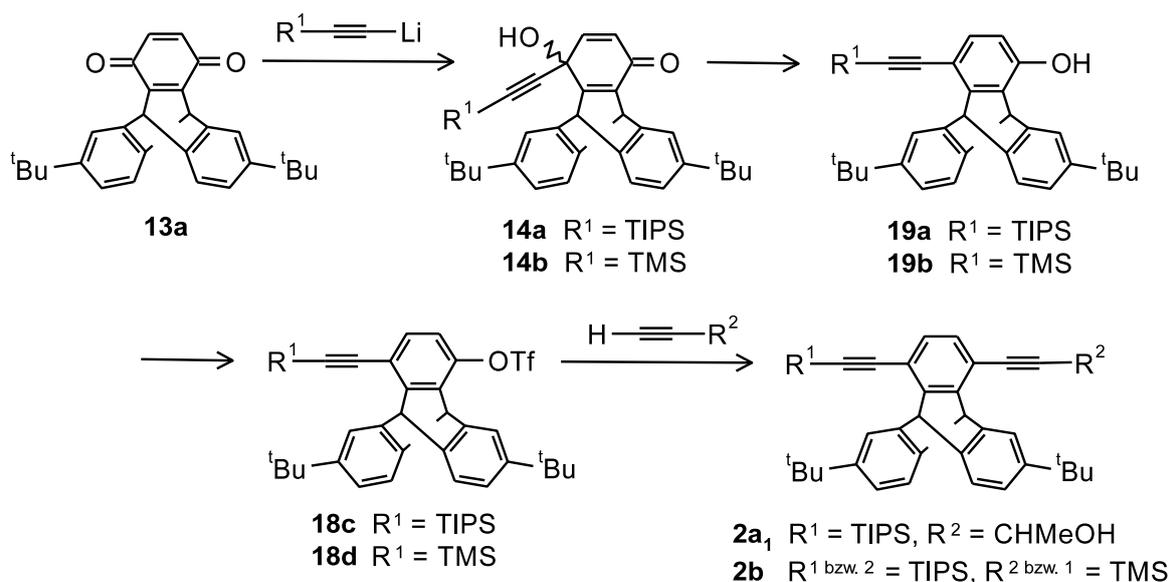
Schema 3.1: Strategien zur Darstellung der TIPS-Hydroxyethyl- und TIPS-TMS-Diethinyltriptycene **2a₁** bzw. **2b**. Nf = Nonafat.

Die Strategie 1 ist eine sukzessiv geführte zweifache 1,2-Addition von unterschiedlich geschützten Acetyliden an Triptycenenchinon **13a**, welches über das Mono-1,2-Addukt

14 das Di-1,2-Addukt **15** liefern sollte. Mittels einer Reduktion unter Eliminierung von Wasser sollten die Diethinyltriptycene **2a₁** und **2b** dargestellt werden können. Bei der Strategie 2 sollte das Triptycenchinon **13a** in das Hydrochinon **16** und anschließend in ein Triptycendisulfonat **17** überführt werden. In einer sukzessiv geführten Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion sollten über die monosubstituierten Produkte **18** die Diethinyltriptycene **2a₁** und **2b** dargestellt werden.

Basierend auf Untersuchungen während der Bachelorarbeit von Luisa Brokmann,^[53] meiner Diplomarbeit^[54] und meiner Promotion erwies sich Strategie 1 im Vergleich zur Strategie 2 als wenig erfolgversprechend. Die erste Addition eines Lithium-Silylacetylids an Triptycenchinon **13a** verlief zwar vollständig und lieferte die 1,2-Addukte **14a** und **14b**, aber die Reaktion mit weiterem Silylacetylid zum Di-1,2-Addukt **15** blieb im Umsatz unter ca. 50%. Zudem wurden nicht identifizierte Nebenprodukte erhalten. Es sei darauf hingewiesen, dass die zweifache 1,2-Addition von Lithiumacetyliden an Pentiptycenchinone unter den verwendeten Bedingungen in der Literatur^[41] mit hohen Ausbeuten beschrieben wurde. An 2,5-Dimethylbenzochinon als Modellverbindung wurde der Zusatz von CeCl_3 ^{[55]–[57]} als aktivierendes Reagenz für eine vollständige 1,2-Addition untersucht, welches jedoch keine Verbesserung der zweiten Addition ergab.^[53]

Der Fokus der Synthese der TIPS-Hydroxyethyl- und TIPS-TMS-Diethinyltriptycene **2a₁** bzw. **2b** wurde auf die Strategie 2 gelegt, bei der Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplungen die zentralen Reaktionen sind. Um bei dieser Synthesereihe isolierbare reine Verbindungen zu erhalten, ist die Polarität der benutzten Acetylene von Bedeutung, weshalb sie nur für die Darstellung des TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycens **2a₁** in Frage kommt. Die Produkte der Reaktion eines Triptycendisulfonats **17** mit But-3-in-2-ol sind polar markiert und das gewünschte monosubstituierte Produkt **18** ist vom disubstituierten Produkt **2c** und restlichem Triptycendisulfonat **17** abtrennbar. Das monosubstituierte Produkt, Triptycensulfonat **18**, kann anschließend mit TIPS-Acetylen zum TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycen **2a₁** umgesetzt werden. Es sei angemerkt, dass prinzipiell auch der TIPS-Hydroxymethyl-Baustein von Interesse gewesen wäre. In Kapitel 3.4 wird detailliert erläutert, warum die Wahl letztendlich auf das TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycen **2a₁** fiel. Die Strategie 2 ist für die Synthese des Diethinyltriptycens **2b** nicht geeignet. Bei der Reaktion des Triptycendinonaflets **17a** mit TIPS-Acetylen sind die Reaktionsprodukte **18b** und **2d** aufgrund eines zu geringen Unterschieds der R_F -Werte mittels Säulenchromatographie nicht voneinander und nicht vom Edukt **17a** trennbar. Daher wurde für das TIPS- und TMS-geschützte Diethinyltriptycen **2b** die neue Synthesestrategie 3 entwickelt, die sich aus den beiden Strategien 1 und 2 zusammensetzt (Schema 3.2).

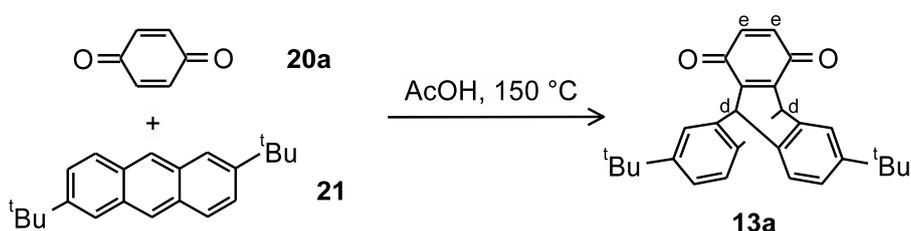


Schema 3.2: Synthesestrategie 3 der Darstellung der TIPS-Hydroxyethyl- und TIPS-TMS-Diethynyltritycene **2a₁** und **2b**.

Zunächst werden die 1,2-Addukte **14** selektiv dargestellt werden und durch eine Reduktion unter Eliminierung von Wasser in die Phenole **19** überführt werden. Diese werden zu den Triptycentriflaten **18** umgesetzt und eine Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion mit einem zweiten Silylacetylen liefert das TIPS-TMS-Diethynyltritycenen **2b**. Bei der Durchführung dieser Route wurde die Reihenfolge der Einführung des TIPS- und TMS-Acetylens zunächst willkürlich gewählt, spielt aber im Nachhinein eine wichtige Rolle für die Isolierbarkeit von reinem Diethynyltritycenen **2b**. In Kapitel 3.3 wird die Synthese des TIPS-TMS-Diethynyltritycens **2b** beschrieben. Das Diethynyltritycenen **2a₁** mit einer TIPS- und einer Hydroxyethyl-Schutzgruppe kann ebenfalls über diese Syntheseroute dargestellt werden (Kapitel 3.4).

3.2 Di-*tert*-butyltriptycenchinon – ein Molekül mit Überraschung

Der Ausgangspunkt für die Synthese der Triptycylen-OligoPPEs ist das Di-*tert*-butyltriptycenchinon **13a**. Basierend auf den Untersuchungen von Wiehe^[58] und Swager^[43] wurde die Synthese des Triptycenchinons **13a** über eine Diels-Alder-Reaktion von 2,6-Di-*tert*-butylantracen (**21**) mit 1,4-Benzochinon (**20a**) in siedender Essigsäure durchgeführt (Schema 3.3). Durch einen vierfachen Überschuss an 1,4-Benzochinon wurde das primär gebildete Addukt direkt zum Chinon **13a** oxidiert. Di-*tert*-butyltriptycenchinon **13a** liegt als Enantiomerenpaar vor.



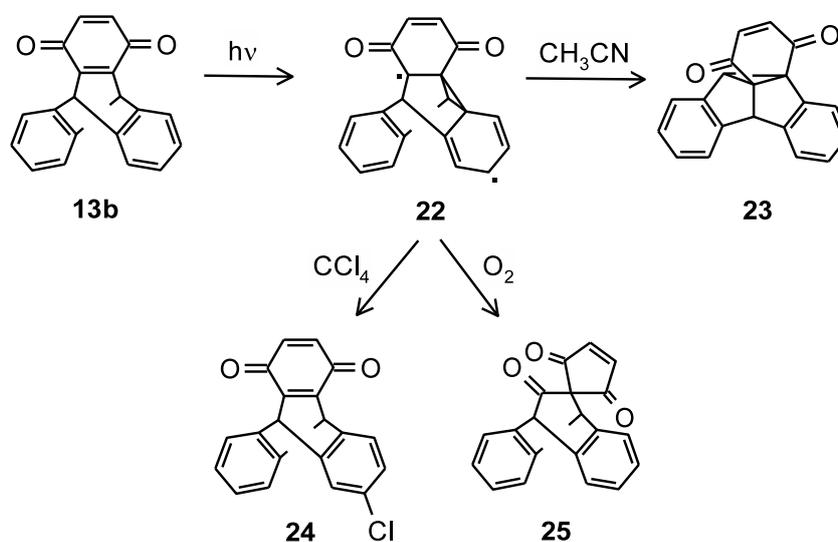
Schema 3.3: Darstellung des Di-*tert*-butyltriptycenchinons **13a**; es ist nur ein Stereoisomer von **13a** abgebildet.

Das Chinon **13a** wurde mittels Säulenchromatographie isoliert, wobei hier zu beachten war, dass bei großen Ansätzen (ca. 15 g 2,6-Di-*tert*-butylantracene (**21**)) eine sehr lange und dicke Säule ($l = \text{ca. } 55 \text{ cm}$, $\text{Ø} = 6.5 \text{ cm}$) benutzt werden musste. Zum einen musste ein sehr geringer Anteil an nicht reagiertem 2,6-Di-*tert*-butylantracene (**21**) abgetrennt werden, dessen Bande spreitend über die Säule schmierte. Zum anderen mussten Nebenprodukte abgetrennt werden, die direkt nach dem Produkt eluiert wurden. Leider war es nicht möglich Triptycenchinon **13a** absolut frei von Nebenprodukten zu isolieren. Das ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Materials wurde nach einiger Zeit wiederholt gemessen und überraschenderweise festgestellt, dass die Nebenprodukte erneut in einem hohen Anteil nachweisbar waren. Das EI-Massenspektrum von dieser Mischung zeigte zusätzlich zum Massenpeak des Triptycenchinons **13a** einen Peak für die doppelte Masse „2 x Triptycenchinon **13a**“. Es lag nahe anzunehmen, dass die Nebenprodukte aufgrund einer Dimerisierung des Chinons **13a** entstanden sein könnten, welche während der Handhabung des Feststoffs an Licht auftrat. Untersuchungen zeigten, dass die Nebenprodukte nicht entstanden, wenn der Feststoff konsequent im Dunkeln gehandhabt worden war. Die Substanz wurde vor der Beobachtung der Lichtempfindlichkeit, wie in der Laborroutine üblich, die meiste Zeit unter Lichtausschluss gelagert und nur während der Entnahme von Material für das Ansetzen einer Reaktion dem Licht ausgesetzt. Es ist

3.2 Di-*tert*-butyltritypcenchinon – ein Molekül mit Überraschung

bemerkenswert, dass eine solche kurze Belichtung durch Sonnenlicht ausreichte, um eine Reaktion zu induzieren, und dass die Reaktion im Festkörper stattfand. Wurde Di-*tert*-butyltritypcenchinon **13a** in Chloroform- d_1 oder Acetonitril- d_1 gelöst und die Lösung an Licht gelagert, entstanden keine Nebenprodukte. Über eine Lichtempfindlichkeit des mit *tert*-Butylgruppen substituierten Triptycenchinons **13a** wurde in der Literatur bislang nicht berichtet.

Die Photochemie des unsubstituierten Triptycenchinons **13b** wurde 1995 von Scheffer et al.^{[59]–[61]} beschrieben, allerdings wurden die Photoprodukte nach Bestrahlung (350 nm) des Chinons in Lösung erhalten und bei Bestrahlung des Festkörpers blieb eine Reaktion aus. Als Reaktionsprodukte wurden in Abhängigkeit vom benutzten Lösungsmittel und von der An- bzw. Abwesenheit von Sauerstoff u.a. die Verbindungen **23–25** nachgewiesen (Schema 3.4). Die Röntgenstrukturanalyse des unsubstituierten Triptycenchinons **13b** lieferte die Erklärung für das Fehlen einer photochemisch induzierten Reaktion im Festkörper. Die Triptycenchinonmoleküle sind im Kristall dicht und ineinandergreifend gepackt, so dass eine intramolekulare Reaktion aufgrund der sterischen Hinderung durch das Nachbarmolekül nicht stattfinden kann.^{[59][61]}



Schema 3.4: Literaturbekannte^[59] Photoprodukte des Triptycenchinons **13b** in Lösung.

Für Di-*tert*-butyltritypcenchinon **13a** wurde von mir die These aufgestellt, dass im Festkörper photochemisch induzierte Reaktionen stattfinden. Zur Belegung dieser These wurde das Chinon **13a** als Festkörper dem Tageslicht im normalen Tag/Nacht-Zyklus ausgesetzt und währenddessen regelmäßig vermischt, da sich der orange Feststoff an der Oberfläche hellgelb verfärbte. Es wurde regelmäßig ein kleiner Teil des Feststoffs

3 Triptycenbausteine

mit ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht und bereits nach einem Tag wurden neben den Signalen des Triptycenchinons **13a** die Signale der Nebenprodukte detektiert. In Abb. 3.1 sind ausgewählte ^1H -NMR-Spektren gezeigt. In dem abgebildeten ppm-Bereich liegen die Signale der Protonen H_d und H_e des Triptycenchinons **13a** (Abb. 3.3) bei ca. 5.70 bzw. 6.60 ppm.

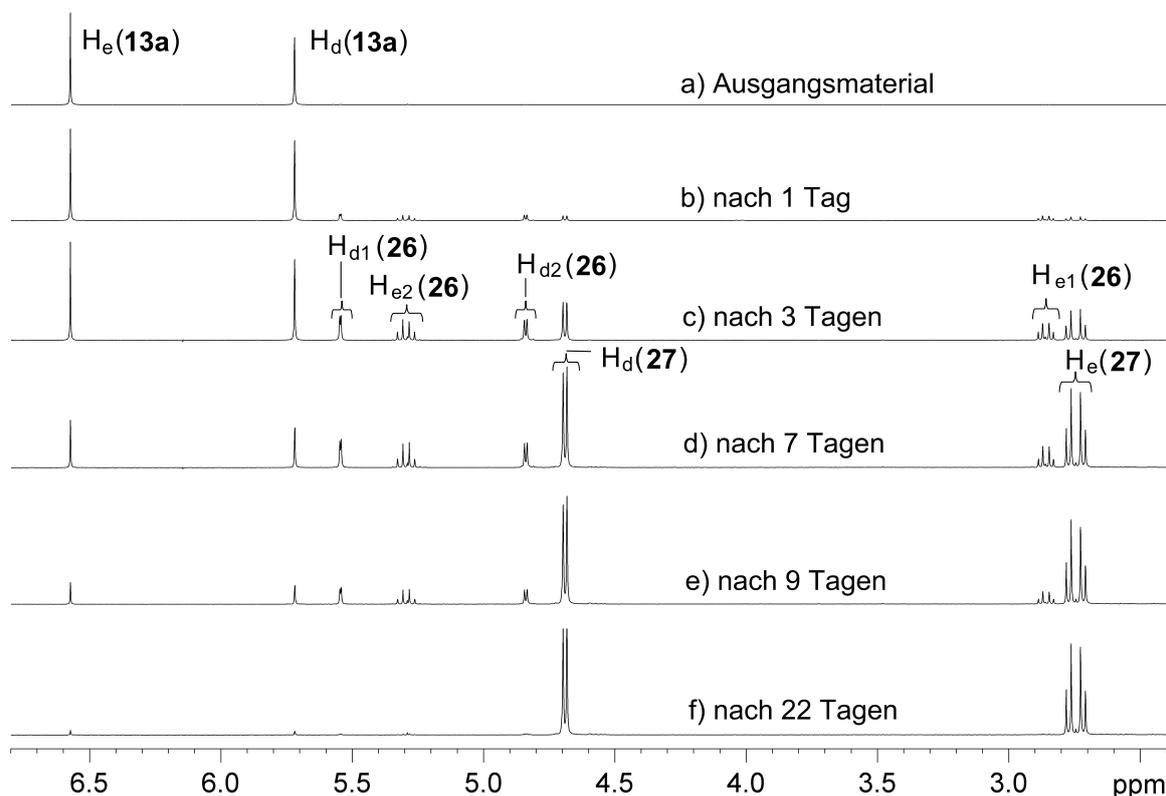


Abb. 3.1: Triptycenchinon **13a** nach Lagerung des Feststoffs an Sonnenlicht. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , 27 °C).

Aufgrund der Veränderung der Intensitätsverhältnisse der neu detektierten Signale zueinander wurde festgestellt, dass es sich um zwei Produkte handelte. Die Signale wurden den Protonen der Photodimere **26** und **27** (Abb. 3.2) folgendermaßen zugeordnet: Die Protonen H_{d1} und H_{d2} des Photoprodukts **26** verursachen je zwei Singulets bei ca. 5.55 und bei 4.85 ppm. Die Protonen H_{e1} und H_{e2} erzeugen je ein AB-Spinsystem bei ca. 2.85 bzw. 5.30 ppm. Die Protonensignale H_d des Photoprodukts **27** sind bei ca. 4.70 ppm als zwei Singulets zu erkennen und die Protonen H_e als AB-Spinsystem bei ca. 2.75 ppm. Da Di-*tert*-butyltriptycenchinon **13a** als Enantiomerenpaar vorliegt, könnten, durch das Vorliegen von diastereomeren Photoprodukten, deutlich komplexere NMR-Spektren erwartet werden. Die Erklärung für die einfachen Spektren liegt in der fixierten Ausrichtung der Moleküle im Kristall. Hierdurch kann nur eine geringe Anzahl an Stereoisomeren entstehen. Das Photoprodukt **26** kann enantiomer vorliegen

und das Photoprodukt **27** besitzt ein Inversionszentrum und ist daher achiral. Während der Belichtung nahm die Menge des Triptycenchinons **13a** ab. Der Anteil des Photoprodukts **26** nahm nach anfänglicher Zunahme wieder ab und der Anteil an Photoprodukt **27** nahm stetig zu. Schlussendlich war nach spätestens 22 Tagen Photoprodukt **27** als Hauptprodukt detektierbar.

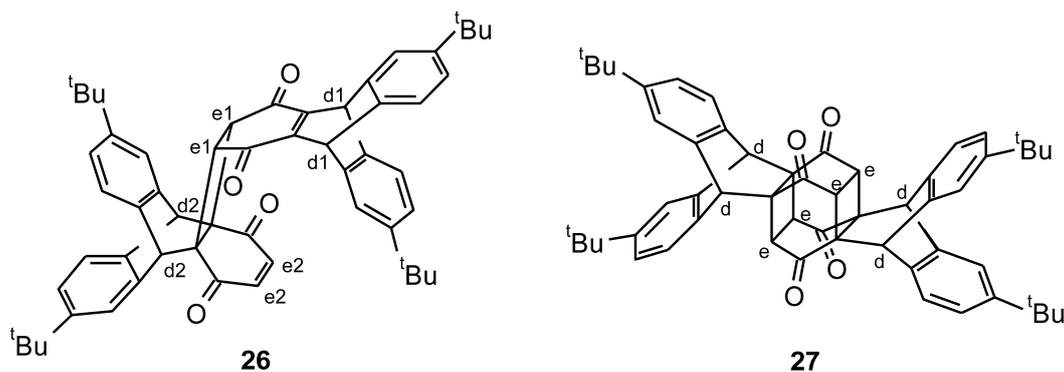


Abb. 3.2: Photoprodukte **26** und **27** des Triptycenchinons **13a** nach Belichtung des Feststoffs mit Sonnenlicht; im Falle von **26** ist nur ein Stereoisomer abgebildet.

Anzumerken ist, dass das Photoprodukt **26** nicht nur nach langer Lagerung des Feststoffs an Licht nicht mehr mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachweisbar war, sondern auch nach Lagerung einer Mischung des Triptycenchinons und beider Photoprodukte in CDCl_3 . Nach spätestens 3 Tagen Lagerung in Lösung war das Photoprodukt **26** nicht mehr nachweisbar. Durch eines meiner Experimente war bekannt, dass Triptycenchinon **13a** in CDCl_3 an Sonnenlicht nicht reagiert. Daher konnte durch den Vergleich der Integralverhältnisse des Triptycenchinons **13a** und des Photoprodukts **27** eindeutig bestimmt werden, dass das Photoprodukt **26** zu dem Photoprodukt **27** reagiert und keine Rückreaktion zum Triptycenchinon **13a** stattfand. Die Interpretation der Integralverhältnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Signale beider Photoprodukte zueinander ist also mit einem Fehler behaftet, da ab dem Zeitpunkt der Herstellung der Lösung für die Messung das Photoprodukt **26** zum Photoprodukt **27** weiterreagiert.

Im Unterschied zum unsubstituierten Triptycenchinon **13b** sind diese Photoprodukte nicht aufgrund einer intramolekularen Reaktion, sondern aufgrund einer intermolekularen Reaktion durch eine bzw. zwei photochemisch induzierte [2+2]-Cycloadditionen entstanden. Voraussetzung dafür ist, dass die Chinonringe zweier Moleküle im Kristall erstens übereinander liegen und zweitens deren Abstand nah genug für eine Bindungsbildung ist. Die Röntgenstrukturanalyse des Triptycenchinons **13a** (Abb 3.3 a) zeigte, dass genau dies der Fall ist. Die Chinonringe zweier Moleküle liegen parallel, aber leicht gegeneinander verdreht übereinander und der Abstand der an den Cyclo-

additionen beteiligten Atome beträgt 0.361-0.373 nm. Das Di-*tert*-butyl-substituierte Triptycenchinon **13a** kristallisiert als Enantiomerenpaar und aus dieser Anordnung resultieren die Photoprodukte **26** und **27**, welche mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen wurden.

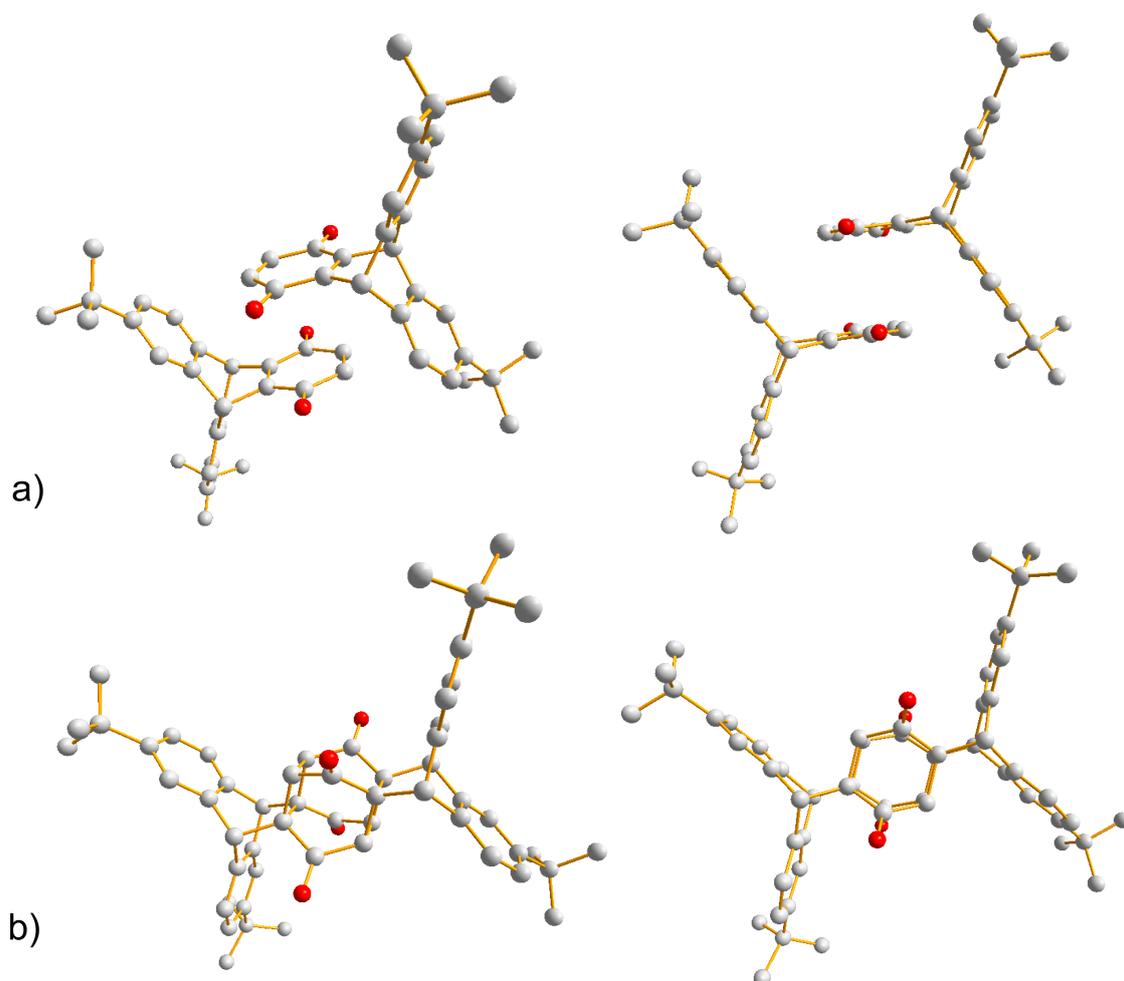


Abb. 3.3: Röntgenstrukturen. a) Di-*tert*-butyltriptycenchinon **13a**, die gezeigte Ausrichtung der *tert*-Butylgruppen ist die hauptrotamere Form (Verhältnis ca. 85:15); b) Photoprodukt **27** nach Belichtung des Chinons **13a** mit Sonnenlicht; Farbcode: Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot), Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Der entscheidende Unterschied in der Reaktivität zwischen unsubstituiertem Triptycenchinon **13b** und Di-*tert*-butyl-substituiertem Triptycenchinon **13a** im Festkörper liegt in der Anordnung der Moleküle im Kristall begründet. Während beim Di-*tert*-butyl-substituierten Triptycenchinon **13a** die Ausrichtung der Moleküle im Kristall eine Dimerisierung ermöglicht, liegen die Chinonringe beim unsubstituierten Triptycenchinon **13b**^{[59][61]} nicht übereinander und dimere Photoprodukte können nicht entstehen. Eine intramolekulare Reaktion des Di-*tert*-butyltriptycenchinons **13a** in Lösung

durch Bestrahlung mit Sonnenlicht wurde nicht beobachtet, allerdings erfolgte diese Reaktion beim Triptycenchinon **13b** nach intensiver Bestrahlung mit UV-Licht (350 nm). Ein entsprechendes Experiment mit Di-tert-butyltriptycenchinon **13a** wurde nicht durchgeführt.

Die Aufnahme der Kristallstruktur des Photoprodukts **27** nach der Belichtung eines Kristalls des Triptycenchinons **13a** war schwierig, da das Kristallgitter des Triptycenchinons **13a** durch die Photoreaktion zerbrach und kein neues Kristallgitter detektiert werden konnte. Die Röntgenstruktur (Abb. 3.3 b) konnte nicht von demselben Kristall erhalten werden, welcher die Struktur des Triptycenchinons **13a** (Abb. 3.3 a) lieferte. Nach Belichtung vieler Kristalle wurde ein geeigneter zur Aufnahme des Röntgenbildes erhalten und die Struktur des Photoprodukts **27** (Abb. 3.3 b) nachgewiesen. Wahrscheinlich ist, dass in diesem Kristall ein Anteil an **27** bereits kristallin vorlag, so dass es nach Belichtung in einer intakten Elementarzelle nachweisbar war. Die gezielte Kristallisation des Photoprodukts **27** gelang bisher nicht.

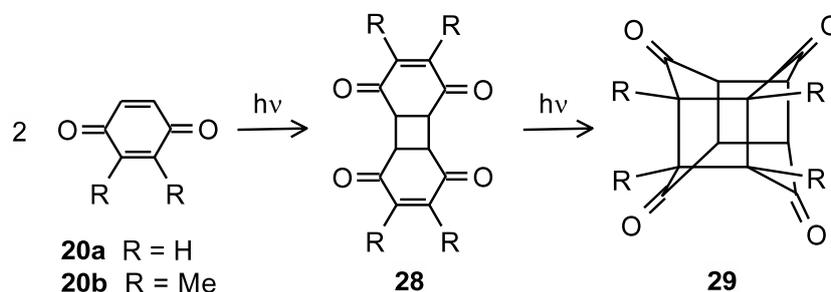
Neben dem ^1H -NMR-Spektrum und den Röntgenstrukturen unterstützt auch das ^{13}C -NMR-Spektrum des Photoprodukts **27** die Interpretation der Struktur des Photoprodukts.

Die [2+2]-Cycloaddition im Festkörper ist bei Dimethylbenzochinonen keine unbekannte Reaktion (Schema 3.5). Im Jahr 1959 berichteten Cookson und Hudec^[62] und 1960 Flaig et al.^[63] von der Dimerbildung des 2,5-Dimethylbenzochinons, verursacht durch die Einstrahlung von Sonnenlicht auf den Festkörper. Dem Dimer wurde eine Käfigstruktur zugesprochen, die durch zweimalige [2+2]-Cycloaddition entstanden war. Die Position der Methylgruppen an diesem Käfig wurde von beiden Arbeitsgruppen unterschiedlich beschrieben. 1961 erweiterten Cookson, Cox und Hudec^[64] die entsprechende Untersuchung der Dimerbildung auf 2,3- und 2,6-Dimethylbenzochinon und beschrieben, dass unsubstituiertes 1,4-Benzochinon als auch dessen Mono-, Tri- und Tetramethylderivate keine Dimere sondern Polymere bilden. Die Analysemethoden waren zu der Zeit auf die Bestimmung des Schmelzpunkts, die Elementaranalyse und die IR-Spektroskopie beschränkt. Bryce und Gilbert^[65] und Gold und Ginsberg^[66] beschrieben 1964 bzw. 1967 die Bildung von Photodimeren des 1,4-Benzochinons. Hierbei trat unter UV-Strahlung in einer Maleinsäureanhydridschmelze die offene Struktur **28** und in einer Lösung von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol die geschlossene Struktur **29** auf.

Musso und Hopf^[67] untersuchten 1973 die Dimere des 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylbenzochinons erneut und wiesen nach, dass die Methylgruppen der zwei Benzochinonmoleküle, die den Käfig bilden, immer auf derselben Seite stehen. Sie verwendeten u.a. die Massenspektrometrie und die ^1H -NMR-Spektroskopie als Un-

3 Triptycenbausteine

tersuchungsmethoden, um die Photoprodukte und deren Derivatisierungsprodukte zu charakterisieren.

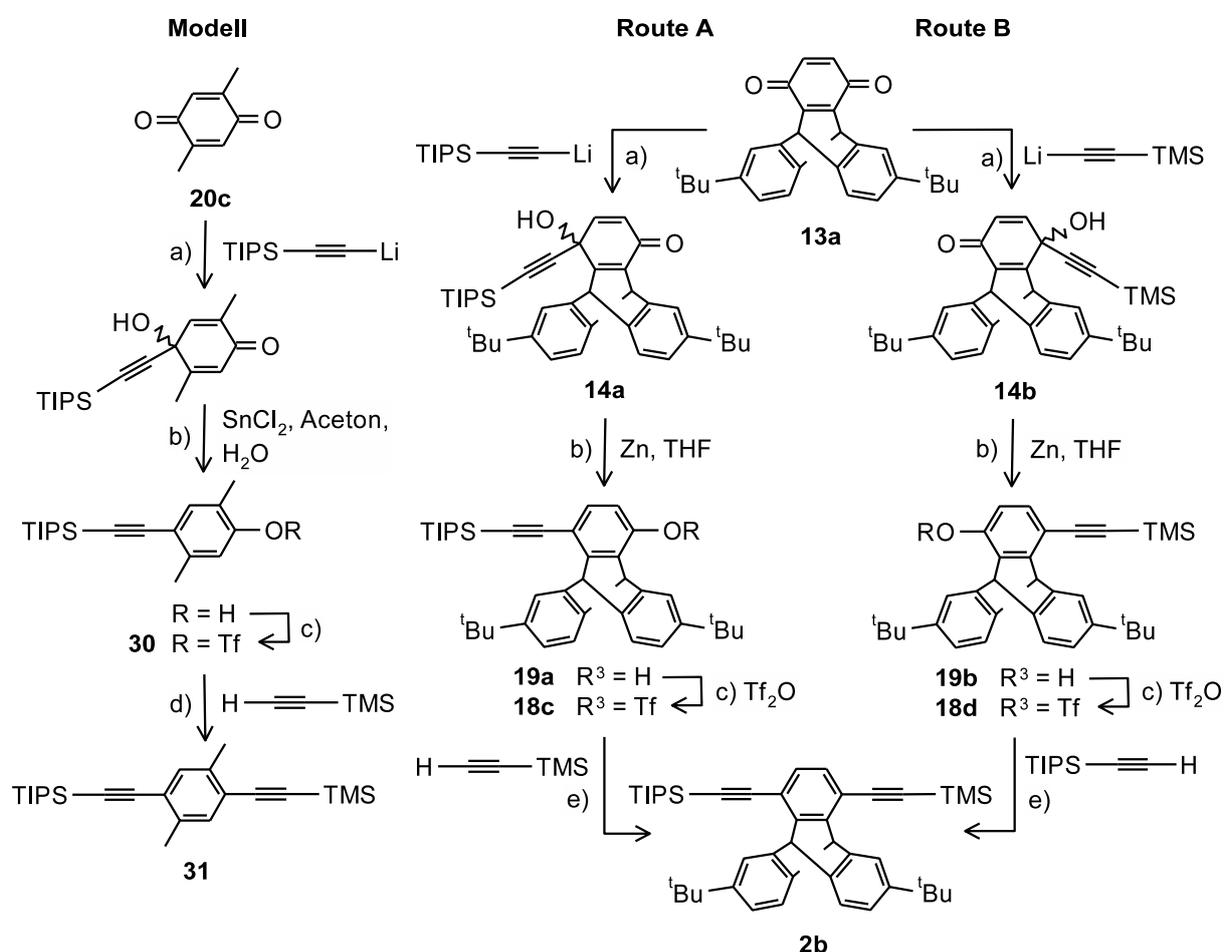


Schema 3.5: Strukturen der Photodimere des 2,3-Dimethyl-1,4-benzoquinons^[67] **20b** und des 1,4-Benzoquinons^{[65][66]} **20a**.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei Lagerung von festem Di-*tert*-butyltriptycenchinon **13a** an Tageslicht das Photoaddukt **27** entsteht, wobei das Photoprodukt **26** eine Zwischenstufe ist. Bei der Lagerung des Di-*tert*-butyltriptycenchinons **13a** sowohl als Festkörper unter Lichtausschluss als auch in einer Chloroform- d_1 -Lösung an Tageslicht entstehen keine Photoprodukte. Das Photoprodukt **26** reagiert in Lösung und im Festkörper weiter zum Photoprodukt **27**. Die Konsequenz der Beobachtungen ist, dass die Handhabung des Di-*tert*-butyltriptycenchinons **13a** als Festkörper unter Lichtausschluss erfolgen muss.

3.3 Der TIPS-TMS-Triptycenbaustein: Route A und B

Die Darstellung des "TIPS-TMS-Bausteins" **2b** erfolgte über die Routen A und B der folgenden Syntheseriehe (Schema 3.6): 1. 1,2-Addition eines Äquivalents TIPS-Lithiumacetylid oder TMS-Lithiumacetylid an Triptycenchinon **13a**, 2. Reduktion der 1,2-Addukte **14** unter Eliminierung von Wasser und Bildung der Phenole **19**, 3. Überführung der Hydroxyl- in eine Triflatgruppe und 4. Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion der Triflate **18** mit TMS-Acetylen oder TIPS-Acetylen. Die Reihenfolge der Einführung der Silylacetylene wurde willkürlich gewählt und experimentell wurde zuerst Route A verfolgt.



Schema 3.6: Syntheserouten für die Darstellung des TIPS-TMS-Triptycenbausteins **2b**.
 a) THF, - 78 °C → RT; b) AcOH, RT; c) Pyridin, 0 °C → RT; d) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, KI, NEt₃, DMF, 80 °C; e) Pd(PPh₃)₄, CuI, ⁿBu₄NBr, ⁱPr₂NH, 95 °C.

Die Anwendbarkeit der Syntheseroute wurde zunächst an 2,5-Dimethyl-1,4-benzoquinon (**20c**) als Modellmolekül getestet, da es käuflich erwerblich ist und die ¹H-NMR-Signale der Reaktionsprodukte einfach zu interpretieren sind. Die

3 Triptycenbausteine

Reaktionen wurden, basierend auf literaturbekannten Bedingungen^{[41][42][68]–[70]} für vergleichbare Reaktionen, durchgeführt und die gesamte Route verlief erfolgreich mit hohen Umsätzen. Der kritische Schritt war die Kupplungsreaktion des Triflats **30** mit TMS-Acetylen zum Diethinylbenzol **31**. Die Reaktionsbedingungen für die Kupplung von Triflatbenzolen mit Silylacetylenen wurden durch die Umsetzung von 2,3-Dimethyl-1,4-bis(trifluormethansulfonato)benzol mit TIPS-Acetylen ermittelt,^[54] indem auf die Bedingungen der Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktionen von 1,2-Ditriflatbenzolen nach Rychnovsky^[71] $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}/\text{KI}/\text{NEt}_3/\text{DMF}/80\text{ }^\circ\text{C}]$ zurückgegriffen wurde. In den Rohprodukten wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie keine Nebenprodukte nachgewiesen.

Die Übertragung der am Modell getesteten Reaktionsbedingungen auf das Triptycenchinon **13a** verlief bis zu den Triptycentriflaten **18c** und **18d** mit kleinen Hindernissen erfolgreich. Die Addition eines Äquivalents TIPS-Acetylid bzw. TMS-Acetylid an das Chinon **13a** verlief unter vollständigem Umsatz des Chinons. Eine zweifache Addition war aufgrund vorheriger Experimente zur gezielten zweifachen Addition nicht zu befürchten und wurde auch nicht beobachtet.

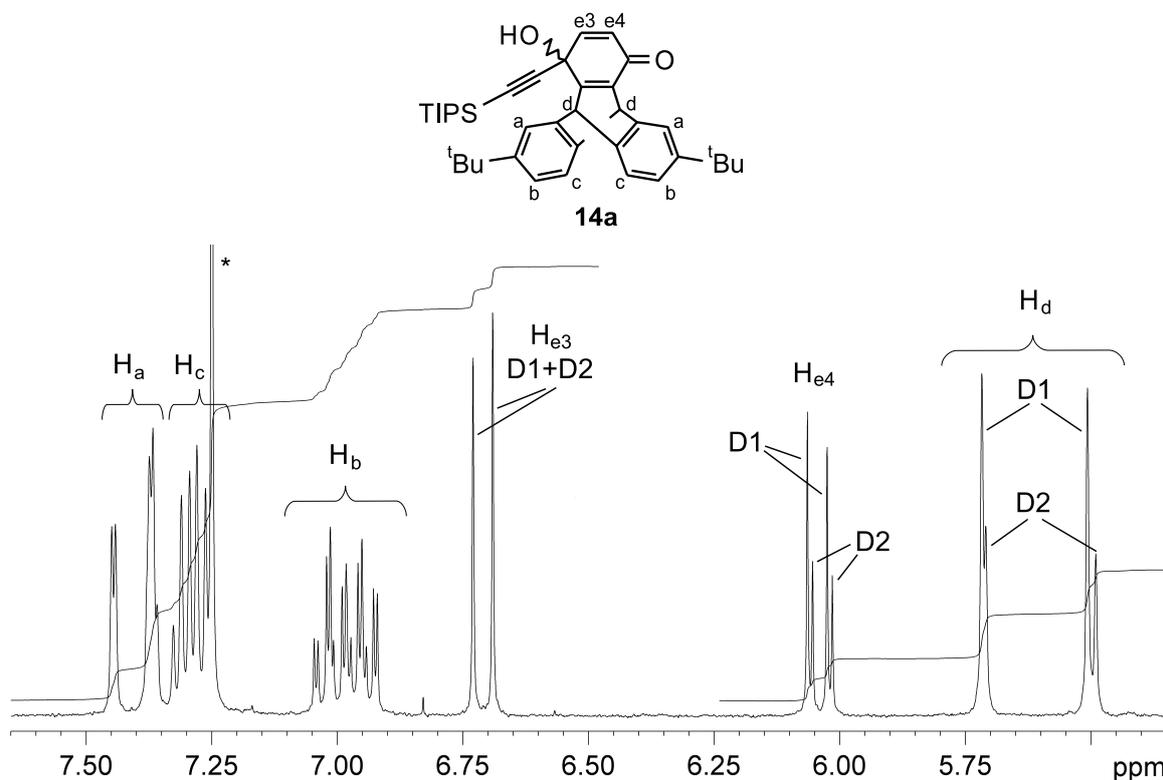


Abb. 3.4: TIPS-1,2-Addukt **14a**. Auszug aus dem ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3 , 30 $^\circ\text{C}$); D1 und D2 = Diastereomer 1 bzw. 2; * Lösungsmittelsignal.

Im Falle des TIPS-1,2-Addukts **14a** wurden 79-82% isoliert und **14a** liegt als Mischung

zweier Diastereomere in einem Verhältnis von ca. 1 : 2.5 vor, welches über die Intensität der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt wurde. Das Verhältnis der Diastereomere war über mehrere Experimente konstant. In Abb. 3.4 ist ein Teil des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums abgebildet. In dem Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass nur bei den Signalen einiger Protonen die Diastereomere eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen. Besonders deutlich ist dies bei den Protonen H_e zu erkennen. Beispielsweise erzeugt das Proton H_{e3} für beide Diastereomere ein Signal bei identischer chemischer Verschiebung bei 6.71 ppm, während das Proton H_{e4} für beide Diastereomere eine leicht unterschiedliche chemische Verschiebung von 6.04 und 6.05 ppm aufweist. Die Lage der Signale ist abhängig von der Konzentration der Lösung. In Abb. 3.5 ist repräsentativ die Konzentrationsabhängigkeit der Lage der Protonen H_e gezeigt, aber auch weitere Protonen zeigen einen deutlichen Shift der chemischen Verschiebung. Der untersuchte Konzentrationsbereich von **14a** in CD_2Cl_2 liegt zwischen 50 g/L und 3.1 g/L.

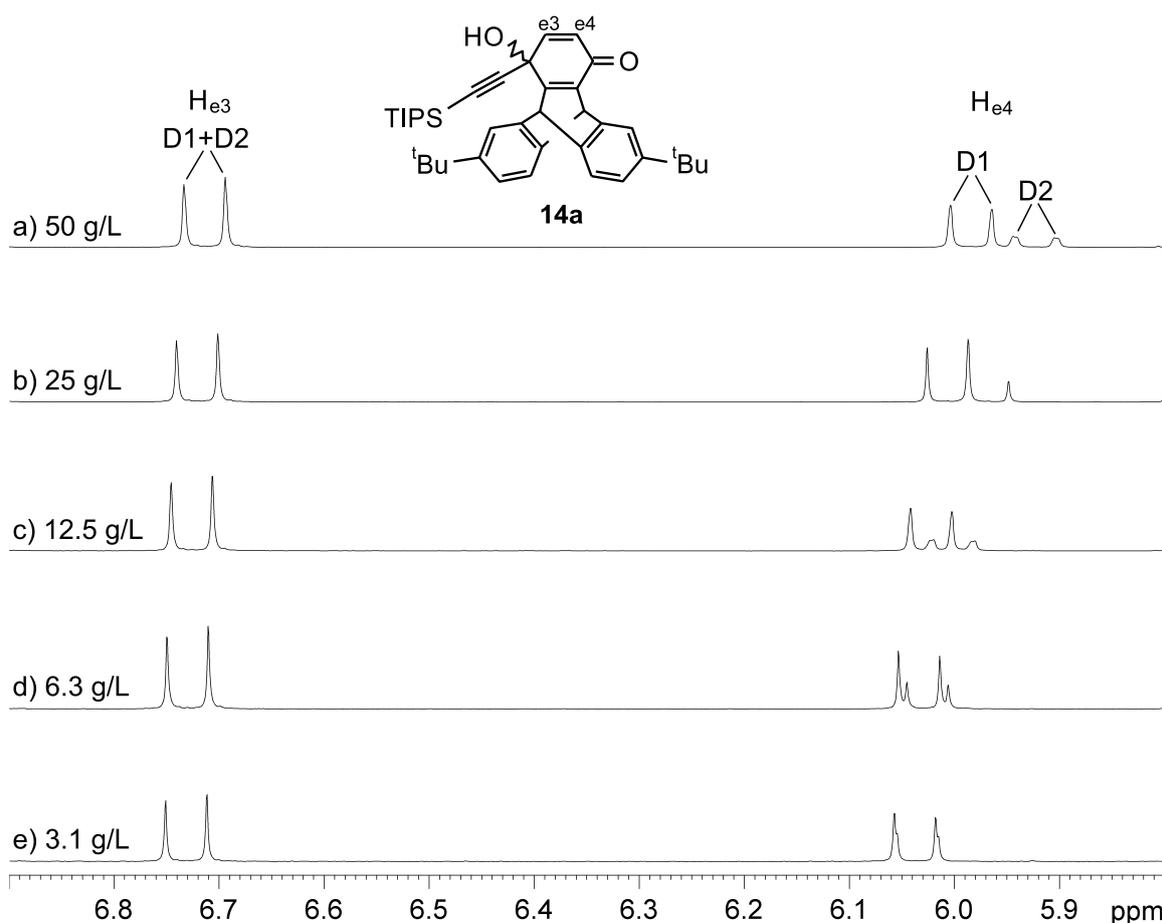


Abb. 3.5: Konzentrationsabhängigkeit der Signallage der Protonen H_e der Diastereomere D1 und D2 des TIPS-1,2-Addukts **14a**. Auszug aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (250 MHz, CD_2Cl_2 , 30 °C).

Die Konzentration von 6.3 g/L (Spektrum d) entspricht in etwa der üblichen Konzentration der ^1H -NMR-Proben in der Laborroutine. Während die Dubletts der Protonen $\text{H}_{\text{e}3}$ für beide Diastereomere bei derselben chemischen Verschiebung von ca. 6.73 ppm liegen, weisen die Dubletts der Protonen $\text{H}_{\text{e}4}$ für die Diastereomere unterschiedliche chemische Verschiebungen zwischen ca. 5.90-6.10 ppm auf. Erst in sehr hoher Verdünnung liegen die Signale der Diastereomere bei fast identischer chemischer Verschiebung (Spektrum e). Bei den Spektren a) und c) ist zusätzlich erkennbar, dass die Signale des Protons $\text{H}_{\text{e}4}$ des Diastereomers 2 verbreitert sind, wobei derzeit keine Erklärung dafür vorliegt. Neben der Konzentrationsabhängigkeit der Signallage fällt die unübliche Form des Signals für die TIPS-Gruppe bei 0.90-1.15 ppm auf. Im Normalfall tritt es als scharfes Singulett auf, in diesem Fall aber als huckeliges Multiplett. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür ist eine eingeschränkte Rotation der TIPS-Gruppe um die C_{sp} -Si-Bindung, was aufgrund der räumlichen Nähe der TIPS-Gruppe zum bicyklischen System plausibel wäre. Das ^1H -NMR-Spektrum wurde in CDCl_3 bei 30 °C und 50 °C und in DMSO-d_6 bei 30 °C und 150 °C gemessen. Die erwartete Schärfung des Signals bei erhöhter Temperatur trat nicht ein, so dass davon auszugehen ist, dass auch bei 150 °C in DMSO-d_6 keine freie Rotation um die C_{sp} -Si-Bindung vorliegt.

Das TMS-1,2-Addukt **14b** wurde bei einem großen Ansatz (ca. 10 g Triptycenchinon **13a**) mit einer Ausbeute von 66% isoliert, während bei einem kleineren Ansatz (3 g) eine 96%-ige Ausbeute möglich war. Eine Erklärung für den großen Unterschied gibt es derzeit nicht; das Chinon **13a** war jeweils komplett zum 1,2-Addukt **14b** umgesetzt worden. Die Diastereomere lagen in einem Verhältnis von ca. 1 : 2.3 vor, welches über die Intergale der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt wurde. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Signallage wurde analog zum TIPS-1,2-Addukt **14a** auch bei dieser Verbindung nachgewiesen. In Abb. 3.6 ist ein Auszug aus den Spektren abgebildet, der die am deutlichsten betroffenen Protonen H_{e} zeigt. Es ist zu erkennen, dass die Diastereomere in konzentrierter Probe für beide Protonen H_{e} Dubletts mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung verursachen (Spektrum a und b). Bei den verdünnten Proben (Spektrum c-e) liegen die Protonen $\text{H}_{\text{e}4}$ der Diastereomere bei identischer chemischer Verschiebung, während die Protonen $\text{H}_{\text{e}3}$ immer noch eine unterschiedliche Verschiebung aufweisen. Eine Verbreiterung der Signale, wie sie beim TIPS-1,2-Addukt **14a** beobachtet wurde, trat beim TMS-1,2-Addukt **14b** nicht auf. Bei dem TIPS-1,2-Addukt **14a** wurde unabhängig von der Konzentration der Lösung eine eingeschränkte Rotation der TIPS-Gruppe um die C_{sp} -Si-Bindung vermutet, da im ^1H -NMR-Spektrum das Signal der Protonen der TIPS-Gruppe als breites Multiplett anstatt als scharfes Singulett auftrat. Im Gegensatz dazu ist beim TMS-1,2-Addukt

14b wie erwartet für die Protonen der TMS-Gruppe ein scharfes Singulett erkennbar. Dies bestärkt die Annahme, dass beim TIPS-1,2-Addukt **14a** aufgrund der voluminösen TIPS-Gruppe eine eingeschränkte Rotation vorliegt, nicht aber bei der kleineren TMS-Gruppe.

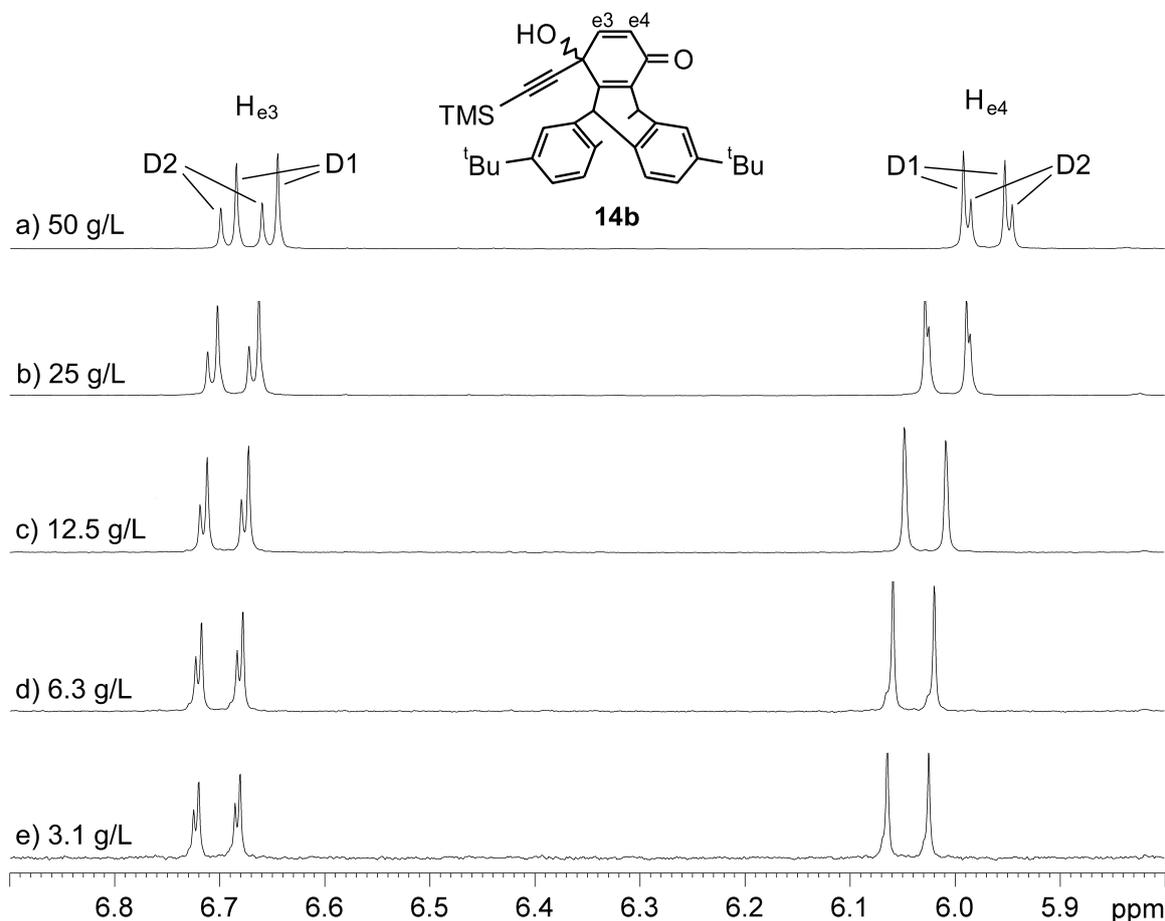
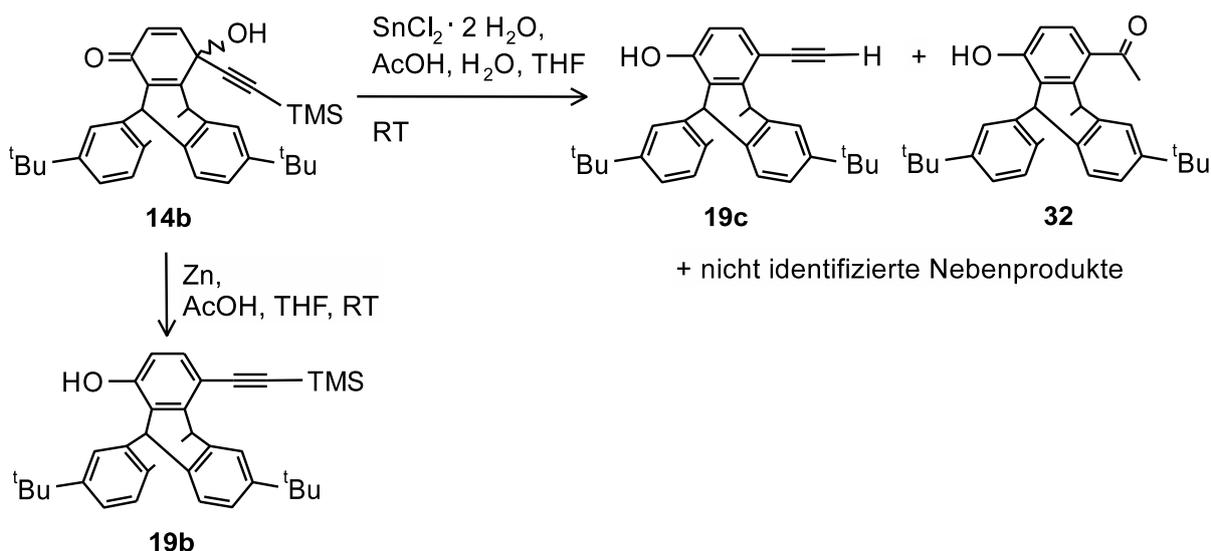


Abb. 3.6: Konzentrationsabhängigkeit der Signallage der Protonen H_e der Diastereomere D1 und D2 des TMS-1,2-Addukts **14b**. Auszug aus den 1H -NMR-Spektren (250 MHz, CD_2Cl_2 , 30 °C).

In der nächsten Stufe wurden die 1,2-Addukte **14** in einer Reduktion mit Eliminierung von Wasser unter Verwendung von Zink/Essigsäure zu den Phenolen **19** umgesetzt. Analog zur Modellreaktion wurde bei den ersten Experimenten statt Zink^[42] Zinndichlorid-Dihydrat^{[41][72]} verwendet, was im Falle des TIPS-1,2-Addukts **14a** in 72-94 %iger Ausbeute erfolgreich zum TIPS-Phenol **19a** führte. Im Gegensatz zu der Modellverbindung waren die 1,2-Addukte **14** nicht in Aceton löslich, so dass entweder zusätzlich oder ausschließlich THF als Lösungsmittel verwendet wurde. Bei der extraktiven Aufarbeitung war jedoch die Trennung der wässrigen und organischen Phase durch die Bildung von feinem voluminösen Feststoff stark erschwert. Bei der Verwendung

von Zink konnten die Phasen problemlos getrennt werden, so dass die Wahl auf Zink als Reduktionsmittel fiel. Die Ausbeute des TIPS-1,2-Addukts **14a** war mit 88 % vergleichbar gut. Im Gegensatz zum TIPS-1,2-Addukt **14a** führte der Einsatz von Zinndichlorid beim TMS-1,2-Addukt **14b** unter Abspaltung der TMS-Schutzgruppe zum Acetylen **19c**, das durch anschließende Addition von Wasser an die C-C-Dreifachbindung zum Methylketon **32** reagierte (Schema 3.7). Neben diesen Verbindungen entstanden weitere nicht identifizierte Nebenprodukte. In der Literatur^{[41][72]} wurde Zinndichlorid für die Reduktion von 1,2-Addukten, die TMS-geschützte Acetylene tragen, verwendet. Meines Wissens nach beschrieb nur Irie^[72] in den Zusatzinformationen seines Artikels, dass die TMS-Acetylschutzgruppe unter diesen Bedingungen labil war und die Hälfte eines Acetylderivats entschützt wurde. Das Entstehen eines analogen Methylketons wurde von Irie nicht beschrieben. Bei der Verwendung von Zink statt Zinndichlorid verlief die Reaktion ohne Nebenprodukte und das TMS-Phenol **19b** wurde in 85 %-iger Ausbeute isoliert.



Schema 3.7: Vom TMS-1,2-Addukt **14b** zum Phenol **19b**. Stabilität der TMS-Schutzgruppe in Abhängigkeit von dem Reduktionsmittel.

Die Phenole **19a** und **19b** wurden mit Triflatanhydrid^[70] zu den Triflaten **18c** bzw. **18d** umgesetzt, um eine reaktive Gruppe für die Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplung zu erzeugen. Die Alternative zur Triflatgruppe als Abgangsgruppe wäre die Nonafatgruppe gewesen, die über die Reaktion eines Phenols mit Nonafuorobutansulfonsäurefluorid (Nf-F)^[73] erzeugt wird. Da Fluoridionen jedoch zur Abspaltung von Silylschutzgruppen führen, kam die Nonafatgruppe in diesem Fall nicht in Betracht.

Die Reaktionsbedingungen für die Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplung^[71] von Aryltriflaten mit Silylacetylenen wurden, wie zuvor erwähnt, an den Modellmolekülen **30** und 2,3-Dimethyl-1,4-bis(trifluormethansulfonato)benzol ermittelt und auf das TIPS-Triptycentriflat **18c** übertragen. Da das TIPS-Triptycentriflat **18c** im Gegensatz zum Modellmolekül **30** nicht in DMF/NEt₃ löslich war, wurde bis zum Erhalt einer klaren Lösung Toluol zugesetzt. In diesem Lösungsmittelgemisch erfolgte die Reaktion des Edukts **18c** zum Produkt **2b** in einem Verhältnis von ca. 0.8 : 1, wobei ein leichter Überschuss des TMS-Acetylenes eingesetzt wurde. Zusätzlich wurde eine geringe Menge von mindestens einem Nebenprodukt gebildet. Eine detailliertere Charakterisierung der Nebenprodukte erfolgte zu diesem Zeitpunkt nicht. Da der Umsatz des Triptycentriflats **18c** schlecht war, wurde die Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen für die Kupplungsreaktion direkt am Triptycentriflat **18c** vorgenommen. Bei den Experimenten wurden verschiedene Katalysatoren (Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd₂(dba)₃, Pd(dba)₂, Pd(PPh₃)₄), Additive (KI, PPh₃, ⁿBu₄NI, ⁿBu₄NBr), Basen (NEt₃, ⁱPr₂NH) und Lösungsmittel (THF, DMF, Toluol) bei variierenden Temperaturen (60-110 °C) eingesetzt. Die Auswahl der konkreten Kombinationen basierte u.a. auf den von Swager^[73] genutzten Kupplungsbedingungen für die Kupplung von Triptycendinonafat **17a** als auch auf anderen literaturbekannten Reaktionsbedingungen,^{[74]–[76]} die u.a. bei sterisch anspruchsvoll *ortho*-substituierten Triflaten zum Erfolg geführt hatten. Bei einigen Reaktionen wurde der Effekt von Additiven nach Rychnovsky^[71] untersucht. Der Zusatz von Salzen, wie ⁿBu₄NBr, ⁿBu₄NI oder KI führt bei der Kupplung von Aryltriflaten mit Acetylenen oftmals zu einer Steigerung des Umsatzes, ohne dass deren Bedeutung im Katalysezyklus bekannt ist. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das System Pd(PPh₃)₄/CuI/ⁱPr₂NH/ⁿBu₄NBr/95-100 °C in Bezug auf den Umsatz (je nach Experiment: Triflat **18c** zu TIPS-TMS-Diethinyltriptycen **2b** ca. 1 : 6 bis 1 : 14) das erfolgreichste war. Bei den anderen getesteten Varianten erfolgte entweder kein Umsatz des Triflats **18c** oder er war deutlich geringer. Von Dai et al.^[77] wurde bei der Umsetzung von 2-Carboxyamidoaryltriflaten der Verdacht beschrieben, dass das Triflatanion im Laufe der Reaktion das Katalysatorsystem vergiftet. Nach ca. 30%-igem Umsatz des Edukts stoppte die Reaktion, aber der Zusatz von ⁿBu₄NI verhalf zu einem vollständigem Umsatz. Meine Experimente mit dem System Pd(PPh₃)₄/CuI/ⁱPr₂NH//95-100 °C zeigten, dass sich der Zusatz von ⁿBu₄NBr (Tab. 3.1, Eintrag 1) deutlich positiv auf den Umsatz des Triflats **18c** zum TIPS-TMS-Diethinylbenzol **2b** auswirkte. Im Vergleich dazu half der Zusatz von ⁿBu₄NI (Eintrag 2) deutlich weniger und der Zusatz von KI (Eintrag 3) zeigte keinen Effekt. Nach einem Tag konnte die Reaktion abgebrochen werden, da danach kein weiterer Umsatz des Edukts erfolgte.

3 Triptycenbausteine

Eintrag	Additiv (mol %)	Verhältnis von 18c:2b * ¹
1	ⁿ Bu ₄ NBr (300)	ca. 1 : 6 bis 1 : 14: + Nebenprodukt/-e * ²
2	ⁿ Bu ₄ NI (300)	ca. 1 : 0.7 + Nebenprodukt/-e * ²
3	KI (320)	ca. 1:0.35
4	-	ca.1 : 0.4

Tab. 3.1: Vom TIPS-Triptycentriflat **18c** zum TIPS-TMS-Diethylntriptycen **2b**. Bedingungen: TMS-Acetylen (2 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5-10%), CuI (30-40%), ⁱPr₂NH, 95-100 °C; *¹ Verhältnis bestimmt über die Signale im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts; *² Nebenprodukt/-e nicht komplett mittels Chromatographie abtrennbar.

Bei allen untersuchten Kupplungsbedingungen gab es folgenden Nachteil: Die Zunahme des Umsatzes zum Produkt **2b** ging einher mit der Entstehung mehrerer Nebenprodukte, die mittels Säulenchromatographie nicht komplett abtrennbar waren. Vergleichbare Nebenprodukte wurden auch bei der Anwendung der Reaktionsbedingungen der Modellreaktion nachgewiesen. Zwar sind die Signale der Nebenprodukte im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts oftmals nicht sehr intensiv, aber auch durch mehrfache Säulenchromatographie wurde sogar bei gutem Umsatz nur ca. 20% des Diethylntriptycens **2b** isoliert und das Material war noch leicht verunreinigt. Die *R_F*-Werte (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 10:1) der zu trennenden Verbindungen liegen nicht sehr weit auseinander: Die Nebenprodukte besitzen einen *R_F*-Wert von 0.44, das Produkt **2b** hat einen *R_F*-Wert von 0.38 und das Edukt **18c** besitzt einen *R_F*-Wert von 0.34. Somit gab es Mischfraktionen des Produkts **2b** sowohl mit den Nebenprodukten als auch mit dem Edukt **18c**. Die Nebenprodukte konnten nicht als Reinsubstanz isoliert werden, wurden aber durch mehrfache Säulenchromatographie angereichert. Das EI-Massenspektrum dieser Mischung von Nebenprodukten zeigte Peaks für die Massen 838.5 und 740.4. Rein rechnerisch spricht die Masse von 740.4 für ein Addukt „**2b** + TMS-Acetylen“ und die Masse von 838.5 für „**2b** + 2 TMS-Acetylen“. Hier drängt sich der Verdacht auf, dass die Produkte **33a** und **34** durch Carbometallierungsreaktionen entstanden sein könnten, d.h durch die Palladium-katalysierte Addition von einem bzw. zwei Äquivalenten TMS-Acetylen an die C-C-Dreifachbindungen des Diethylntriptycens **2b** (Abb. 3.7).

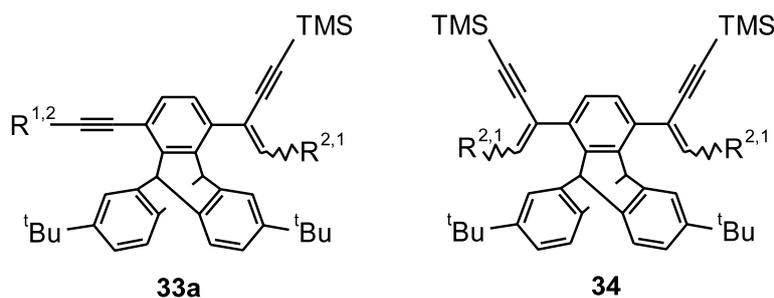


Abb. 3.7: Mögliche Nebenprodukte bei der Darstellung des TIPS-TMS-Diethynyltriptycens **2b** durch Carbometallierungsreaktionen. $R^{1,2}$ = TIPS bzw. TMS.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich derzeit nicht gänzlich mit den Strukturen der Carbometallierungsprodukte **33a** und/oder **34** vereinbaren, was daran liegen mag, dass die Substanzen in Mischung und möglicherweise mit anderen unbekanntem Verbindungen vorliegen.

Palladium-katalysierte Carbometallierungsreaktionen wurden intensiv von Trost et al.^{[78]–[80]} untersucht und sie wurden häufig bei der Addition von Acetylenen an elektronenarme interne Acetylene nachgewiesen, d.h. bei internen Acetylenen, die durch eine elektronenziehende Gruppe aktiviert sind, beispielsweise durch eine Carbonyl- oder Sulfonylgruppe. Die Addition von Silylacetylenen an Arylacetylene, die eine Hydroxymethyl-Schutzgruppe tragen, wurde in unserer Arbeitsgruppe bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von TIPS-Acetylen mit 1,4-Dihexyl-2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)-5-iodbenzol (**7**) beobachtet.^{[29][81]} Über die Palladium-katalysierte Addition von Silylacetylenen an nicht aktivierte Arylsilylacetylene wurde bisher nur wenig in der Literatur berichtet, meines Wissens nach nur vereinzelt von Stara et al.,^[82] Tsukada et al.^[83] und Pyne et al.^[84]

Nachdem die Kupplungsreaktion des TIPS-Triptycentriflats **18c** mit TMS-Acetylen zum Diethynyltriptycens **2b** nicht zufriedenstellend verlief, wurde die Kupplungsreaktion des TMS-Triptycentriflats **18d** mit TIPS-Acetylen untersucht. Der Vergleich der R_F -Werte (*n*-Pentan/ Et_2O 80 : 1) der Modellverbindungen TIPS-TMS-Diethynylbenzol **31** (R_F 0.76), TIPS-OTf-Ethynylbenzol **30** (R_F 0.64) und TMS-OTf-Ethynylbenzol (R_F 0.45) ließ vermuten, dass das TMS-Triptycentriflat **18d** einfacher von dem TIPS-TMS-Diethynyltriptycens **2b** abgetrennt werden kann als das TIPS-Triptycentriflat **18c**. Das Auftreten von Nebenprodukten blieb abzuwarten. Es wurden zunächst die gleichen Bedingungen angewendet, die auch bei der Kupplung des TIPS-Triptycentriflats **18c** mit TMS-Acetylen zu einem hohen Umsatz geführt hatten: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI und $^n\text{Bu}_4\text{NBr}$ in $^i\text{Pr}_2\text{NH}$ bei 95–100 °C. Hierbei zeigte sich unerwarteterweise so gut wie kein Umsatz des TMS-Triflats **18d** mit TIPS-Acetylen. In einem kleinem Testansatz führte

eine Erhöhung des Anteils an CuI von 30% auf 100% bei gleichbleibendem Anteil an Pd(PPh₃)₄ (10%) zu einem vollständigen Umsatz des TMS-Triptycentriflats **18d** zum TIPS-TMS-Diethinyltriptycen **2b**. Ein Nebenprodukt - entsprechend dem Nebenprodukt der analogen Reaktion des TIPS-Triflats **18c** - wurde im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts nicht nachgewiesen. Ein deutlich größerer Ansatz im Gramm-Maßstab mit einem Anteil an CuI von 100% und einem geringeren Einsatz an Pd(PPh₃)₄ (5%) lieferte einen Umsatz des TMS-Triptycentriflats **18d** zum TIPS-TMS-Diethinyltriptycen **2b** von ca. 1 : 2.5. Die *R_F*-Werte (*n*-Pentan/Et₂O 80:1) des Edukts **18d** (*R_F* 0.38) und des Produkts **2b** (*R_F* 0.55) sind für eine Trennung ausreichend verschieden und es wurden 57% des TIPS-TMS-Diethinyltriptycens **2b** isoliert. Der *R_F*-Wert des TIPS-Triptycentriflats **18c**, welches bei Route A als Edukt bei der Darstellung des TIPS-TMS-Diethinyltriptycens **2b** diente, liegt in diesem Laufmittel bei 0.49. Das Edukt **18d** wurde mit einer geringen Menge an Nebenprodukt koeluiert. Das intensitätsschwache Signalmuster konnte keiner konkreten Verbindung zugeordnet werden, könnte aber einem Nebenprodukt einer Carbometallierungsreaktion analog Route A entsprechen (Abb. 3.7). Dieses Nebenprodukt war im Rohprodukt nicht detektierbar.

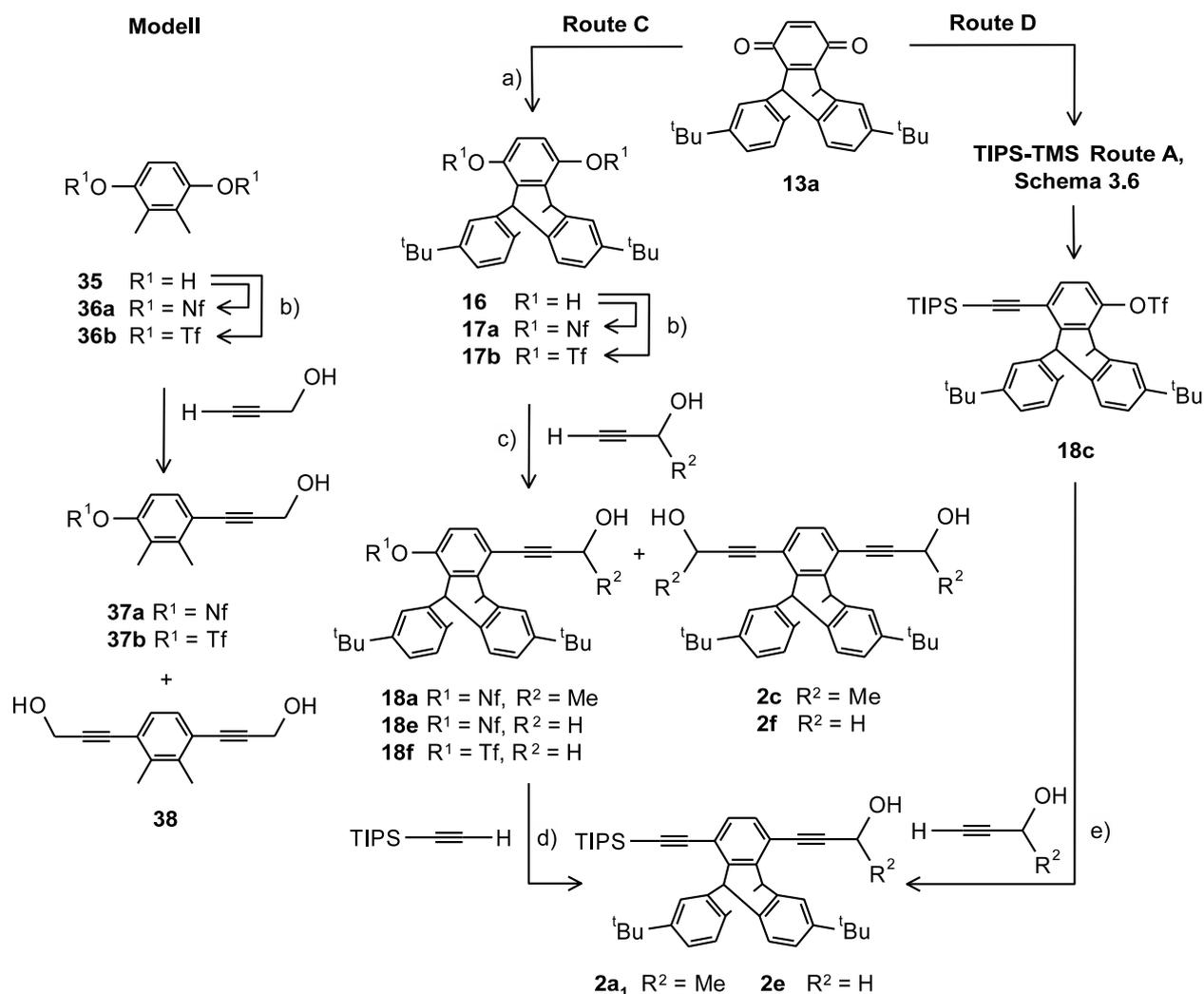
Zusammenfassend kann aus den Experimenten der Routen A und B zur Darstellung des TIPS-TMS-Diethinyltriptycens **2b** folgender Vergleich gezogen werden: Die Darstellung der Triptycentriflate **18c** und **18d** verlief relativ problemlos. Die Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion des TIPS-Triptycentriflats **18c** mit TMS-Acetylen nach Route A konnte zwar zu einem hohen Umsatz gebracht werden, es entstand aber ein geringer Anteil an Nebenprodukten, die nicht komplett vom Produkt abtrennbar waren. Zudem war restliches Edukt **18c** schwer abtrennbar. Die entsprechende Reaktion des TMS-Triptycentriflats **18d** mit TIPS-Acetylen konnte ebenfalls zu einem hohen Umsatz gebracht werden und restliches TMS-Triptycentriflat **18d** als auch geringe Mengen an Nebenprodukten konnten abgetrennt werden. Die Konsequenz ist, dass die Route B gegenüber der Route A zu bevorzugen ist.

3.4 Der TIPS-Hydroxyethyl-Triptycenbaustein

3.4.1 Sukzessive Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplung: Route C

Da Chinone in Hydrochinone überführt werden können, ergab sich für die Darstellung eines Diethinyltriptycens mit orthogonal geschützten Acetylenen folgende Synthesestrategie (Schema 3.8, Route C): 1. Reduktion des Triptycenchinons **13a** zum Triptycenhydrochinon **16**, 2. Überführung des Hydrochinons **16** in ein Disulfonat **17**, 3. Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion der Disulfonate **17** mit Propinol oder But-3-in-2-ol zu den Sulfonaten **18**, 4. Kupplung der Sulfonate **18** mit TIPS-Acetylen zum Diethinyltriptycen **2e** oder **2a₁**. Für Route D wird als Edukt TIPS-Triptycentriflat **18c** verwendet, dessen Darstellung bereits bei der Synthese des TIPS-TMS-Diethinyltriptycens **2b** über Route A beschrieben wurde (Schema 3.6). Das TIPS-Triptycentriflat **18c** wird in einer Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion mit But-3-in-2-ol zum TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycen **2a₁** umgesetzt.

Die Syntheseroute C wurde beginnend beim kommerziell erhältlichen 2,3-Dimethylhydrochinon (**35**) als Modellmolekül untersucht. Die Darstellung der Dinona- und Ditriflatverbindungen **36a** bzw. **36b** verlief komplikationslos mit hohen Ausbeuten über die Umsetzung des Hydrochinons **35** mit Nonafluorobutansulfonsäurefluorid^{[54][73]} bzw. Triflatanhydrid.^{[54][70]} Langwieriger war die Ermittlung der optimalen Bedingungen für die Kupplungsreaktion von Arylsulfonaten mit einem polar markierten Acetylen wie Propinol oder But-3-in-2-ol. Die Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Schutzgruppen sind beide zur TIPS-Schutzgruppe orthogonal abspaltbar und können unter milden Bedingungen entfernt werden.^{[29][81][85]} Sie wären daher beide für die Darstellung eines polar markierten Diethinyltriptycens mit orthogonal abspaltbaren Schutzgruppen nutzbar. Die folgenden Ergebnisse werden darlegen, warum letztendlich die Wahl auf die Hydroxyethylgruppe und damit auf die Synthese des Bausteins **2a₁** fiel. Die ersten Experimente der Kupplungsreaktion wurden mit Ditriflat **36b** und Propinol durchgeführt, da auch bei der Route D ein Triflat **18c** verwendet werden sollte. Hierbei wurde auf die in unserer Arbeitsgruppe verwendeten Reaktionsbedingungen^[29] zur Kupplung von Iodbenzolen mit Propinol (Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Piperidin, THF) zurückgegriffen (Tab. 3.2, Eintrag 1). Zur vollständigen Kupplung beider Triflatgruppen wurde eine 2.2-fache Menge an Propinol eingesetzt und aufgrund der weniger reaktiven Triflatgruppe im Vergleich zum Iodid wurde die Temperatur von Raumtemperatur auf 50-60 °C erhöht. Zwei weitere Varianten der Reaktionsbedingungen wurden parallel getestet: Zum einen wurde der Zusatz von KI als Additiv (Tab. 3.2, Eintrag 2) untersucht und



Schema 3.8: Strategien der Synthese eines polar markierten Diethynyltriptycens mit orthogonal geschützten Acetylenen. Dargestellt wurde **2a₁** über Route C (**17a**, **18a**) sowie über Route D. a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Et_2O , H_2O , RT; b) **17a**: Nf-F, CH_2Cl_2 , NEt_3 , RT; **17b**: Tf_2O , Pyridin, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; c) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, PPh_3 , CuI , ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$; d) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$; e) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, PPh_3 , CuI , ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$, $95\text{ }^\circ\text{C}$; Es ist jeweils nur ein Stereoisomer der Triptycenbausteine im Schema gezeigt.

zum anderen wurde nur in Piperidin als Base und Lösungsmittel gearbeitet (Tab. 3.2, Eintrag 3). Die Auswertung der Experimente mittels ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte, dass bei beiden Reaktionen in THF (Tab. 3.2, Eintrag 1 und 2) das monosubstituierte Produkt **37b** entstanden ist, aber trotz des Überschusses an Propinol kein disubstituiertes Produkt **38**. Es wurde nicht reagiertes Ditriflat **36b** und ein hoher Anteil mehrerer Nebenprodukte nachgewiesen. Mittels ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde eines davon als 2,3-Dimethylhydrochinon **35** identifiziert. Bei dem Experiment in Piperidin als Base und Lösungsmittel (Tab. 3.2, Eintrag 3) ist das Ditriflat **36b** komplett umgesetzt worden, hier zum Großteil zu 2,3-Dimethylhydrochinon (**35**) und zu einem geringeren Anteil zum

wählten Bedingungen labil war und eine S-O-Bindungsspaltung eintrat. Das Vorliegen der Masse des Butadiins **41** ließ darauf schließen, dass das am Sauerstoffatom deprotonierte Propinol als Nukleophil fungierte und eine nukleophile Substitution zum Bruch der S-O-Bindung führte. Als weiteres Nukleophil wäre das Acetylid denkbar, jedoch waren im Massenspektrum die Massenpeaks für die entsprechenden Reaktionsprodukte nicht nachweisbar. Insgesamt zeigten die Versuche, dass die genutzten Reaktionsbedingungen nicht geeignet waren, um das Ditriflat **36b** mit Propinol zu kuppeln.

Von Hartwig^[86] und Buchwald^[87] wurde eine vergleichbare Labilität der Triflatgruppe bei der palladiumkatalysierten Aminierung von Aryltriflaten mit aromatischen und aliphatischen Aminen unter basischen Bedingungen (NaO^tBu) beobachtet. Bei ihren Experimenten unterlagen besonders elektronenarme Aryltriflate oftmals der S-O-Bindungsspaltung und lieferten die entsprechenden Phenole. Hartwig^[86] zeigte, dass die Labilität auch ohne Zusatz eines Palladiumkatalysators auftrat und Buchwald^[87] wies nach, dass die von ihm verwendeten Amine nicht für die S-O-Bindungsspaltung verantwortlich waren. Der nukleophile Angriff des Alkoxids an das Schwefelatom der Triflatgruppe wurde für die Bindungsspaltung verantwortlich gemacht.

Neben der Kupplung des Ditriflatbenzols **36b** habe ich ebenfalls das Dinonaflatbenzol **36a** zur Kupplung mit Propinol unter den „klassischen“ Bedingungen der Sonogashira-Hagihara-Kupplung eingesetzt (Tab. 3.2, Eintrag 4). Als Rohprodukt wurde eine Mischung aus dem Disubstitutionsprodukt **38**, dem Monosubstitutionsprodukt **37a** und restlichem Dinonaflat **36a** isoliert. Es zeigte sich hier nur eine sehr geringe Bildung von 2,3-Dimethylhydrochinon (**35**). Zhang und Sui^[88] beschrieben entsprechend diesem Ergebnis, dass die Nonaflatgruppe weniger anfällig für eine Schwefel-Sauerstoff-Bindungsspaltung ist.

Für die Synthese der TIPS-Hydroxyalkyl-Diethynyltriptycene **2e** und **2a₁** wird als Startmaterial Triptycenhydrochinon **16** benötigt, welches aus Triptycenchinon **13a** zugänglich ist. Präparativ war die Darstellung von **16** sehr einfach im Scheidetrichter durchführbar, indem eine etherische Lösung des Chinons **13a** mit einer wässrigen Natriumdithionit-Lösung ausgeschüttelt wurde.^{[54][89]} Da das Hydrochinon **16** nach dieser Extraktion bereits rein isoliert wurde, konnte auf eine Säulenchromatographie verzichtet werden. Anschließend wurde das Hydrochinon **16** problemlos mit Nonafluorobutansulfonsäurefluorid^{[54][73]} zum Triptycendinonaflat **17a** und mit Triflatanhydrid^{[54][70]} zum Triptycenditriflat **17b** umgesetzt. Die am Modellsystem untersuchten Reaktionsbedingungen zur Kupplung des Dinonaflats **36a** mit Propinol (Tab. 3.2, Eintrag 4) wurden auf das Triptycendinonaflat **17a** übertragen. Bedauerlicherweise war die erwartete

Stabilität der Nonaflatgruppe in dem Reaktionsmedium nicht gegeben. Neben restlichem Edukt **17a** und monosubstituiertem Produkt **18e** wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und massenspektrometrisch ein hoher Anteil an Triptycenhydrochinon **16** nachgewiesen. Das Verhältnis der Reaktionsprodukte Triptycenhydrochinon **16**, monosubstituiertes Produkt **18e** und Triptycendinaflat **17a** betrug ca. 2 : 1 : 1. Es lagen weitere nicht identifizierte Nebenprodukte vor.

Weitere Reaktionen wurden am Triptycenditriflat **17b** durchgeführt. Der Wechsel von der Nonaflat- auf die Triflatgruppe erfolgte, da die Bedingungen für die Kupplungsreaktion eines Triflats ebenfalls für die Route D (Schema 3.8) benötigt wurden. Für die Kupplung von Triptycenditriflat **17b** wurden gänzlich neue Reaktionsmedien ausprobiert, die auf literaturbekannten Kupplungsbedingungen von Triflaten mit Propinol basieren.^{[90][91]} Es wurde durchweg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator benutzt und variiert wurden die Base und das Lösungsmittel ($^i\text{Pr}_2\text{NH}$, NEt_3 , MeCN , DMF). Zusätzlich wurden bei einigen Experimenten Additive ($^n\text{Bu}_4\text{NBr}$, PPh_3) zugesetzt und die Temperatur variiert. Unter diesen Bedingungen sind auch diejenigen, die bei der Kupplung des TIPS-Triptycentriflats **18c** mit TMS-Acetylen zu einem hohen Umsatz geführt haben (Tab. 3.1, Eintrag 1). Zusammenfassend kann aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte geschlossen werden, dass bei den Experimenten entweder kein oder ein geringer Umsatz des Triptycenditriflats **17b** erfolgte. Das disubstituierte Produkt **2f** wurde in keinem Fall erhalten, allenfalls das monosubstituierte Produkt **18f** und viele nicht identifizierte Nebenprodukte wurden nachgewiesen. Im Falle der Kupplungsbedingungen, die für das Triptycentriflat **18c** mit TMS-Acetylen zu einem hohen Umsatz geführt hatten, wurde als dominierendes Produkt Triptycenchinon **13a** identifiziert, welches in einem Verhältnis von Triptycenchinon **13a** zu Edukt **17b** von ca. 1 : 2 im Rohprodukt vorlag. Vermutlich entsteht das Chinon über die Stufe des Hydrochinons, was erneut auf eine Labilität der Triflatgruppe hinweist.

Da die Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktionen der Arylsulfonate mit Propinol wenig erfolgreich waren, wurde die Kupplung von Arylsulfonaten mit But-3-in-2-ol untersucht. But-3-in-2-ol kann ebenso wie Propinol als Acetylen zur polaren Markierung des Diethinyltriptycens genutzt werden und die Hydroxyethyl-Schutzgruppe ist zur TIPS-Schutzgruppe orthogonal abspaltbar.^{[81][85]} Ein Vorteil des But-3-in-2-ols gegenüber Propinol ist zudem, dass das Kupplungsprodukt **18** bei der nächsten Kupplung mit TIPS-Acetylen weniger reaktiv für die Nebenreaktion der Carbometallierung ist, welche bei Nutzung von Propinol zu Verbindung **33b** führen kann (Abb. 3.8).^{[81][85]} Nachteilig ist, dass But-3-in-2-ol ein Stereozentrum enthält und da auch die Triptycen-Bausteine enantiomer eingesetzt werden, wird möglicherweise durch das Auftreten von Diastereomeren die Auswertung der NMR-Spektren erschwert.

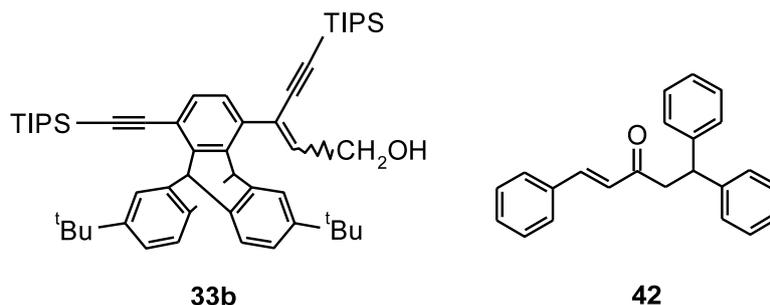


Abb. 3.8: Nebenprodukte bei Kupplungsreaktionen. Mögliches Nebenprodukt **33b** und nachgewiesenes Nebenprodukt **42**.

Da ausreichend Material des Triptycendinaflats **17a** zur Verfügung stand, wurde es als Edukt eingesetzt und es wurden Reaktionsbedingungen verwendet, die bei der Kupplung von Propinol nicht eingesetzt wurden. Triptycendinaflats **17a** wurde unter den Bedingungen^[92] Pd(dba)₂, CuI, PPh₃ in ⁱPr₂NH bei 90 °C mit einem deutlichen Überschuss an But-3-in-2-ol zum disubstituierten Produkt **2c** umgesetzt. Eine kleine Menge an monosubstituiertem Produkt **18a** war nachweisbar und das Dinaflats **17a** war komplett umgesetzt worden. Die Isolierung des Disubstitutionsprodukts **2c** erfolgte mittels Säulenchromatographie, aber die Ausbeute betrug nur ca. 30% und das gewonnene Material war leicht mit nicht identifizierten Nebenprodukten verunreinigt. Ein Grund für den Verlust eines Teils des Produkts ist derzeit nicht bekannt.

Nachdem die Bedingungen für eine erfolgreiche Kupplungsreaktion des Triptycendinaflats **17a** mit But-3-in-2-ol ermittelt worden waren, musste die Reaktion so gesteuert werden, dass als Hauptprodukt das monosubstituierte Produkt **18a** entsteht. Bei der analogen Kupplung von Diiodbenzolen wurde daher eine dreifache Menge der Diiodverbindung in Bezug auf das polare Acetylen eingesetzt.^[81] Durch den Einsatz des polar markierten Acetylen kann das überschüssige Diiodbenzol chromatographisch abgetrennt und erneut verwendet werden. Im Falle des Triptycendinaflats **17a** empfahl sich aufgrund der beobachteten langsamen Reaktion der Einsatz von Triptycendinaflats **17a** und But-3-in-2-ol in einem Verhältnis von 1 : 1 bis 2 : 1 sowie eine dreitägige Reaktionszeit bei 90 °C. Bei einem Testansatz (**17a** ca. 150 mg, **17a** und But-3-in-2-ol 2 : 1) wurden 56% reines Triptycendinaflats **18a** isoliert. Ein weiterer Testansatz (**17a** und But-3-in-2-ol 1 : 1) zeigte, dass bei Erhöhung des Anteils But-3-in-2-ol nur wenig disubstituiertes Produkt **2c** entstand und mehr Edukt umgesetzt wurde. Bei einem deutlich größeren Ansatz (**17a** ca. 15 g, **17a** und But-3-in-2-ol 1 : 1) der Reaktion unter Nutzung des Katalysators Pd₂(dba)₃ anstatt Pd(dba)₂ zeigte sich bei der Isolierung des Triptycendinaflats **18a** mittels Säulenchromatographie eine

geringe Menge schwer abtrennbarer Nebenprodukte. Eines konnte als das Reaktionsprodukt **42** des Liganden Dibenzylidenaceton des Palladium-Katalysators identifiziert werden. Diese Verbindung entstand wahrscheinlich durch eine palladiumkatalysierte Phenylübertragung von Triphenylphosphan.^[93] Belegt wird das Nebenprodukt durch das ¹H-NMR-Spektrum einer Mischfraktion des Reaktionsprodukts **42** mit dem Produkt **18a**, in dem die charakteristischen Signale¹ von **42** deutlich erkennbar sind. Das EI-Massenspektrum bestätigt die Masse des Nebenprodukts. Die Trennung der Verbindungen mittels Umfällen scheiterte an der guten Löslichkeit beider Substanzen in CH₂Cl₂, MeOH und *n*-Pentan. Das Triptycennonaflat **18a** konnte bei dem Großansatz auch nach mehrfacher Chromatographie nicht sauber isoliert werden. Für die Kupplung des Hydroxyethyl-Triptycennonaflats **18a** mit TIPS-Acetylen wurde auf die Reaktionsbedingungen [Pd(PPh₃)₄, CuI (100 mol%), ⁿBu₄NBr, ⁱPr₂NH, 90 °C] zurückgegriffen, die auch bei der Kupplung des TMS-Triptycentriflats **18d** mit TIPS-Acetylen zum Erfolg geführt hatten. Das Triptycennonaflat **18a** wurde vollständig zum TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycen **2a₁** umgesetzt, was auch unbedingt notwendig ist, da die beiden Verbindungen mittels Säulenchromatographie nicht trennbar sind. Trotz vielversprechendem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts konnten nur ca. 50 % des Diethinyltriptycens **2a₁** isoliert werden.

Das Triptycennonaflat **18a** und das TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycen **2a₁** liegen beide als diastereomere Enantiomerenpaare vor, welche im ¹H-NMR-Spektrum prinzipiell unterscheidbar wären. Die chemische Verschiebung der Protonen der jeweiligen Diastereomeren ist in diesem Fall zufälligerweise identisch.

3.4.2 Recycling des TIPS-Triptycentriflats: Route D

Das TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycen **2a₁** kann auch ausgehend vom TIPS-Triptycentriflat **18c** dargestellt werden (Schema 3.8). Diese Verbindung wurde während der Synthese des TIPS-TMS-Bausteins **2b** über Route A erhalten (Schema 3.6). Die Reaktionsbedingungen (Pd(dba)₂, CuI, PPh₃, ⁱPr₂NH, 90 °C), die bei der Kupplung des Triptycendinaflats **17a** mit But-3-in-2-ol erfolgreich waren, wurden hier angewendet. Der Umsatz des Edukts **18c** war hoch, aber unvollständig und konnte durch den Zusatz von ⁿBu₄NBr auf 100% gesteigert werden. Das TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycen **2a₁** wurde mittels dreifacher Säulenchromatographie rein isoliert, die Ausbeute betrug nur ca. 40%. Dies ist enttäuschend wenig in Anbetracht des sehr guten Umsatzes, der über die Signale im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt wurde. Zwar war

¹Charakteristische Signale: $\delta = 7.50$ und 6.69 (2 d, $J = 16.3$ Hz, je 1 H, C=CH), 4.73 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H, CHCH₂), 3.42 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H, CHCH₂). Literaturvergleich.^[94]

die mehrfache Säulenchromatographie notwendig, um reines Produkt **2a₁** zu erhalten, dennoch kann die geringe Ausbeute nicht allein auf die wiederholte Chromatographie zurückgeführt werden. Nach der ersten Chromatographie wurden bereits nur ca. 45% des Produkts isoliert, so dass ausgeschlossen wurde, dass das Produkt an der stationären Phase (Kieselgel) so stark adsorbierte, dass ein Teil dessen nicht eluiert werden konnte. Ein ähnlicher Mengenverlust wurde auch bei der Säulenchromatographie des Rohprodukts der Kupplung des Triptycennonaflets **18a** mit TIPS-Acetylen (Route C) beobachtet, als auch bei der gezielten Synthese des disubstituierten Hydroxyethyl-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycens **2c**.

Die mehrfache Säulenchromatographie des TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycens **2a₁**, hergestellt nach Route D, war nötig, da Dibenzylidenaceton, der Ligand des Palladiumkatalysators und Nebenprodukte schwierig abzutrennen waren. Die Nebenprodukte sind höchstwahrscheinlich die zum Methylketon oxidierte Spezies **2g** und das Alken **43** (Abb. 3.9), welches durch eine baseninduzierte Isomerisierung entstanden ist.^{[95]–[98]} Die Identifizierung beider Nebenprodukte erfolgte anhand zweier Fraktionen, die bei den Säulenchromatographien isoliert worden waren. Leider konnten die Nebenprodukte nur in Mischfraktionen mit TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycen **2a₁** und/oder anderen Substanzen isoliert werden, so dass im ¹H-NMR-Spektrum nur die charakteristischen Signale² der Nebenprodukte separat erkennbar waren.

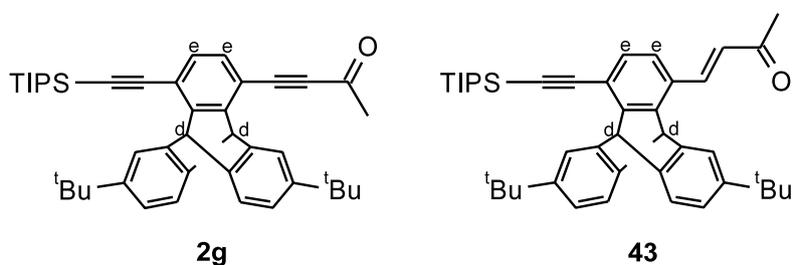


Abb. 3.9: Nebenprodukte bei der Kupplung des TIPS-Triptycentriflats **18c** mit But-3-in-2-ol.

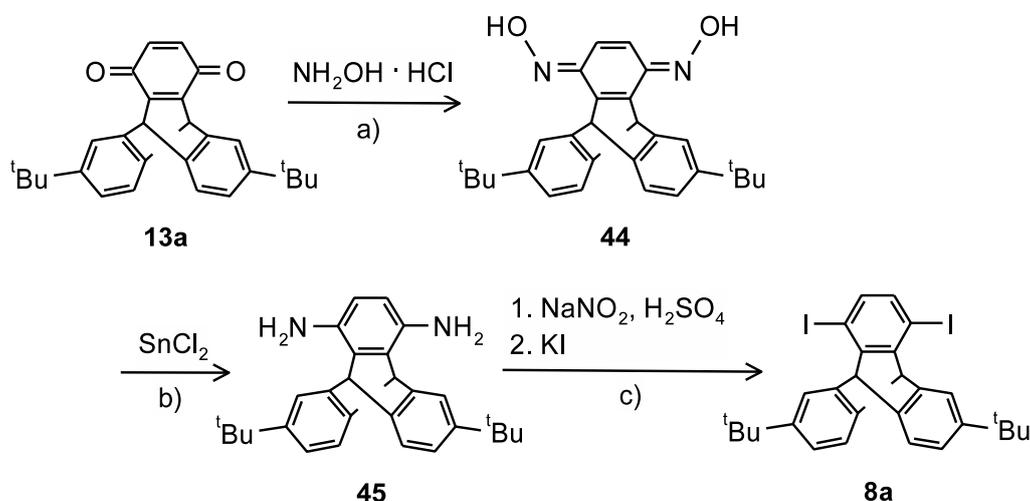
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Diethinyltriptycen **2a₁** mit den orthogonal abspaltbaren Acetylschutzgruppen TIPS und Hydroxyethyl über die Routen C und D mit vergleichbarer Ausbeute hergestellt werden konnte. Bei beiden Routen entstanden beim Vergrößern der Reaktionsansätze bei den Cacchi-Sonogashira-Hagihara-Kupplungen geringe Mengen schwer abtrennbarer Nebenprodukte, so dass ein höherer Aufwand der Reinigung mittels Chromatographie anfiel. Das Nebenprodukt

²Methylketon **2g**: $\delta = 7.11$ and 7.07 (AB spinsystem, $J = 8.1$ Hz, 1 H each, H_e), 5.93 and 5.79 (2 s, je 1 H, H_d) und 2.56 (s, 3 H, COCH_3); Alken **43** $\delta = 8.17$ (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.20 and 7.11 (AB spinsystem, $J = 8.4$ Hz, je 1 H, H_e), 6.71 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.00 and 5.86 (2 s, je 1 H, H_d) und 2.45 (s, 3 H, COCH_3); Literaturvergleich Benzylidenaceton.^[99]

42 bei Route C entstand aus dem Liganden Dibenzylidenaceton des Palladiumkatalysators durch eine Phenylübertragung. Bei Route D entstanden die Nebenprodukte **2g** und **43** durch Oxidation der Hydroxyethylgruppe zum Methylketon bzw. eine baseninduzierte Isomerisierung der Butinolgruppe. Route D ist derzeit vor Route C zu bevorzugen, da auf der letzten Stufe ein vollständiger Umsatz des Edukts nicht zwingend erforderlich ist, um das Produkt zu isolieren. Bei Route C muss ein vollständiger Umsatz erfolgen, da das Diethinyltriptycen **2a₁** nicht von dem eingesetzten Edukt abtrennbar ist.

3.5 Der Diiodtriptycenbaustein

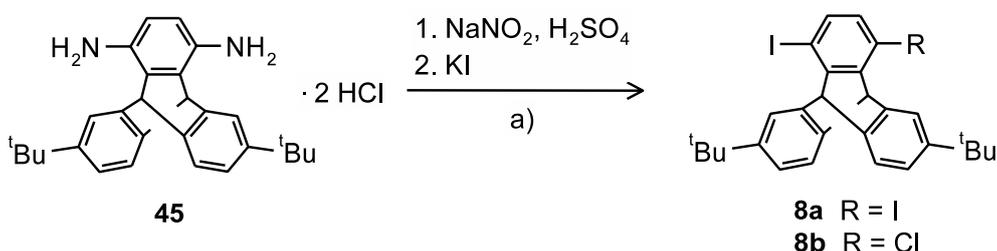
Die Synthese des Diiodtriptycens **8a** wurde von Swager et al.^[100] nach folgender Route beschrieben (Schema 3.10): 1. Umsetzung des Triptycenchinons **13a** mit Hydroxylamin-Hydrochlorid zum Triptycendioxim **44**, 2. Reduktion des Dioxims **44** mit Zinndichlorid zum Diaminotriptycens **45** und 3. Umsetzung des Diamins **45** mit Natriumnitrit/KI zum Diiodtriptycens **8a** in einer Diazotierungsreaktion.



Schema 3.10: Synthese des Diiodtriptycens **8a**. a) EtOH, 110 °C; b) HCl, EtOH, 125 °C; c) 1. H_3PO_4 , AcOH, H_2O , H_2SO_4 , $-5 \rightarrow 0$ °C, 2. H_2O , RT.

Während der Syntheseroute wurde von Swager et al.^[100] erst auf der letzten Stufe eine Isolierung des reinen Produkts **8a** vorgenommen. Das Dioxim **44** und das Diamin **45** wurden als Rohprodukte und damit als Hydrochlorid-Salze eingesetzt. Bei der von mir analog durchgeführten Synthese konnte kein reines Diiodtriptycen **8a** isoliert werden. Der „Knackpunkt“ liegt in dem Einsatz des Diaminotriptycens **45** als

Hydrochlorid-Salz in der Diazotierungsreaktion. Durch die Anwesenheit des Hydrochlorids kann als Nebenprodukt Dichlortriptycen und/oder das Chloriodtriptycen **8b** erwartet werden. Tatsächlich wurde bei meinen Experimenten ohne Isolierung der Zwischenstufen im erheblichen Umfang Chloriodtriptycen **8b** nachgewiesen, welches mittels Säulenchromatographie und Umkristallisation nicht vom Diiodtriptycen **8a** abgetrennt werden konnte (Schema 3.11). In der isolierten Mischung lag das Diiodtriptycen **8a** und das Chloriodtriptycen **8b** in einem Verhältnis von 4.4 : 1 vor, welches $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt wurde. Der Nachweis von Chloriodtriptycen **8b** erfolgte zusätzlich mittels EI-Massenspektrometrie.



Schema 3.11: Produkte bei der Diazotierungsreaktion beim Einsatz des Diamino-triptycens **45** als HCl-Salz. a) 1. H_3PO_4 , AcOH, H_2O , $-5 \rightarrow 0 \text{ }^\circ\text{C}$, 2. H_2O , RT.

Aufgrund dieser Erfahrungen wurden das Triptycendioxim **44** und das Diaminotriptycen **45** isoliert und gereinigt. Das Triptycendioxim **44** wurde durch den Umsatz von Triptycenchinon **13a** mit Hydroxylaminhydrochlorid in Ethanol dargestellt. Zwar lieferte die Umkristallisation aus Essigsäure kein sauberes Produkt **44**, es konnten aber einige nicht identifizierte Nebenprodukte abgetrennt werden. Zudem wurden die im Triptycenchinon **13a** enthaltenden Photoprodukte **26** und **27**, die nicht mit Hydroxylamin reagiert hatten, durch die Umkristallisation zum Großteil entfernt. Sie waren in heißer Essigsäure kaum löslich und wurden durch Filtration der heißen Suspension abgetrennt. Das umkristallisierte Dioxim **44** wurde einer Säulenchromatographie unterzogen. Es war letztendlich zwar kein reines Dioxim **44** isolierbar, aber im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren die Signalintensitäten der nicht identifizierten Verbindungen schwach, so dass auf eine weitere Reinigung verzichtet wurde.

Das Dioxim **44** kann in unterschiedlichen Stereoisomeren vorliegen, da beide Oximgruppen als Z- oder E-Form vorliegen können. Damit sind E,E- E,Z- und Z-Z-Isomere denkbar. Zudem muss bedacht werden, dass das Triptycenchinon **13a** bereits als Enantiomerenpaar vorliegt. Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sprechen für die Existenz von nur einem Isomer. Das E,Z-Isomer wird ausgeschlossen, da eine höhere Anzahl an Signalen erwartet wird als vorhanden ist. Das Z-Z-Isomer ist aufgrund der sterischen Wechselwirkung zur bicyklischen Seitengruppe unwahrscheinlich, so

dass für das Triptycendioxim **44** eine E,E-Konfiguration angenommen wird. Eventuell weisen einige der schwachen Intensitätsmuster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des unreinen Dioxims **44** auf das Vorliegen weiterer Isomere hin.

In einer Variation der Reaktionsbedingungen wurde der Reaktionslösung zusätzlich Natriumacetat zugesetzt, welches die Deprotonierung des Hydroxylaminhydrochlorids zum Hydroxylamin bewirken sollte. Unter diesen Bedingungen wurde das Triptyccenchinon **13a** zu Triptyccenhydrochinon **16** reduziert sowie zu 2,6-Di-(*tert*-butyl)-anthracen **21** und Benzochinon **20a** zersetzt, wobei das Benzochinon im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht nachweisbar war. Es wurde vermutlich aufgrund dessen Löslichkeit in Wasser bei der extraktiven Aufarbeitung abgetrennt.

Das isolierte Dioxim **44** wurde mit Zinndichlorid-Dihydrat in HCl/EtOH zum Diamin **45** umgesetzt. Die Isolierung des Rohprodukts erfolgte durch Ausfällen in Wasser. Es traten zwei unterschiedliche Arten von Feststoffen auf. Einer schwebte farblos und fein verteilt in der Lösung und der andere war beige voluminös und klebrig und schwamm auf dem Wasser. Möglicherweise zeigt sich hier, dass das Diamin **45** sowohl als Hydrochlorid-Salz als auch als Amin ausgefallen ist. Zudem ist wahrscheinlich, dass ein Teil des Feststoffs Zinnsalze sind. Beide Feststoffe wurden soweit möglich voneinander getrennt und separat in Ethylacetat gelöst bzw. suspendiert. Nach nur wenigen Minuten fielen feine Feststoffe aus. Das Lösungsmittel der Filtrate wurde entfernt und es wurde zum einen ein beiger Feststoff und zum anderen ein rot-braunes Öl isoliert. Alle farblosen-beigen Feststoffe wurden vereinigt, in Dichlormethan/Ethanol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat mehrfach extrahiert. Das jetzt vorliegende HCl-freie Diamin **45** wurde folgend mittels Säulenchromatographie gereinigt. Im Gegensatz zu den Feststoffen vor der Extraktion war das gewonnene Material sehr gut in deuteriertem Chloroform oder Dichlormethan löslich. Wurde die Säulenchromatographie vor der basischen Extraktion vorgenommen, dann konnte das Material nur sehr beschwerlich wieder von der Chromatographiesäule eluiert werden, welches für das Vorliegen des Diamins-Hydrochlorids spricht. Bei einer Wiederholung des Synthese würde ich die aus Wasser ausgefallenen Feststoffe direkt vereinigen, mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat extrahieren und mittels Säulenchromatographie das Diamin **45** isolieren.

Besonders auffällig war, dass der beige Feststoff bei Lagerung eine grüne Färbung annahm. Das Material, welches ohne vorherige basische Extraktion mittels Säulenchromatographie isoliert worden war, verfärbte sich innerhalb von wenigen Wochen und das über Extraktion und Säulenchromatographie isolierte Material erst nach Monaten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der grün gefärbten Verbindung entsprach dem erwarteten Spektrum des Diamins. Möglicherweise wurde das Diamin in einer geringen

Menge mit Luftsauerstoff zum Diimin und/oder zum Chinon oxidiert und durch eine anschließende Kondensation der Verbindungen mit dem Diamin würden Farbstoffe des Indamin- oder Indoanilin-Typs erhalten werden, die auch in sehr geringen Mengen zu einer starken Verfärbung des Materials führen können.

Das HCl-freie Diamin **45** wurde in einer Diazotierungsreaktion mit Natriumnitrit zum Diazoniumsalz und durch die Aufarbeitung mit Kaliumiodid zum Diiodtriptyccen **8a** umgesetzt. Bei der Reaktion war darauf zu achten, dass die Temperatur der Reaktionsmischung unter 0 °C bleibt, da ansonsten Zersetzung des Diazoniumsalzes unter Stickstoffabspaltung eintreten kann. Mittels Säulenchromatographie wurden 55% reines Diiodtriptyccen **8a** isoliert.

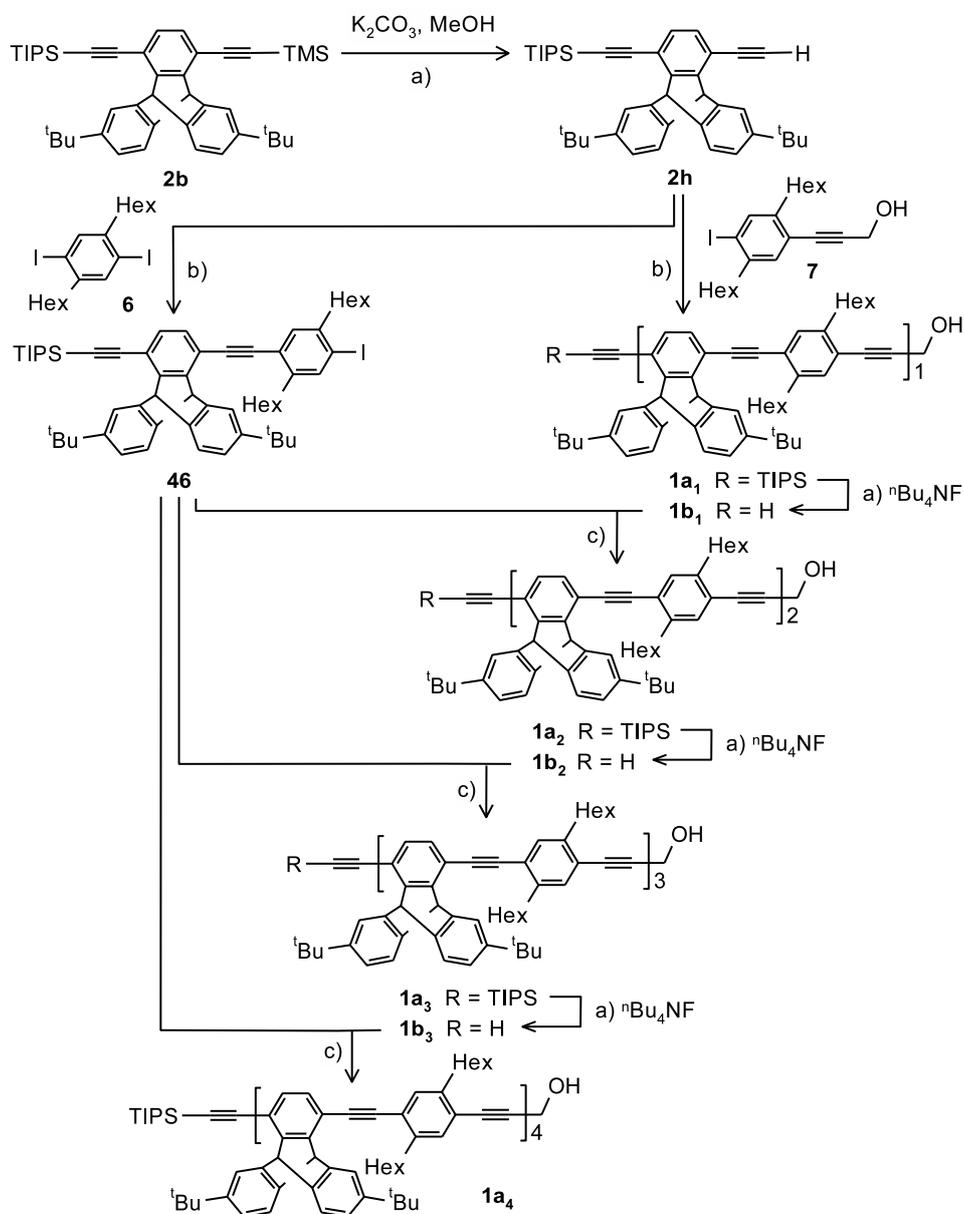
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Darstellung von reinem Diiodtriptyccen **8a** über eine Diazotierungsreaktion des Triptyccendiamins **45** möglich ist, solange dieses HCl-frei eingesetzt wird. Ansonsten ist mit dem chlorierten Nebenprodukt **8b** zu rechnen, welches von Diiodtriptyccen **8a** nicht abtrennbar ist.

4 Triptycylen-OligoPPEs

4.1 „alt“-Triptycylen-OligoPPEs

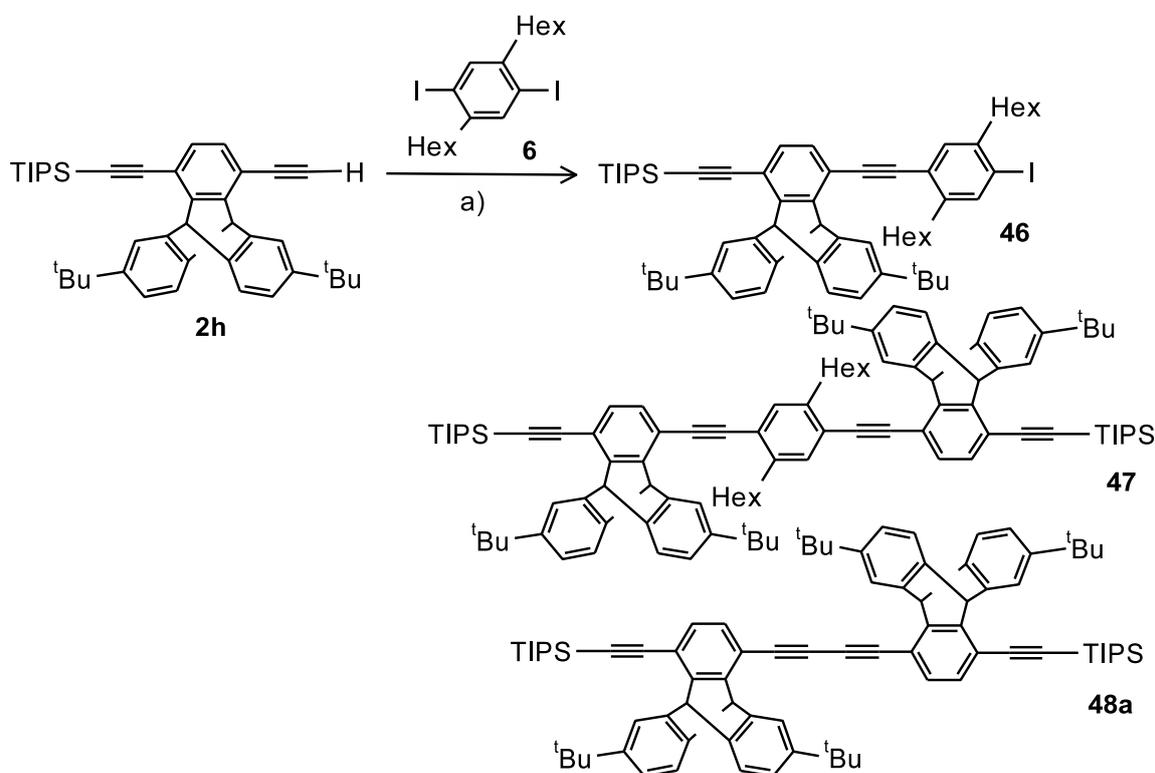
4.1.1 Synthese der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs

Für den Aufbau der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs **1a_n** mit alternierenden Triptycylenethinyl- und Dihexylphenylenethinyl-Einheiten wurden die Bausteine TIPS-TMS-Diethinyltriptycylen **2b**, 1,4-Dihexyl-2,5-diiodbenzol (**6**) und 1,4-Dihexyl-2-iod-5-(3-hydroxyprop-1-ynyl)benzol (**7**) verwendet (Schema 4.1).



Schema 4.1: Synthese der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs. a) THF, RT; b) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI, THF, Piperidin, RT; c) $Pd(PPh_3)_4$, CuI, iPr_2NH , Toluol, 60 °C.

Der erste Schritt war die selektive Abspaltung der TMS-Gruppe des TIPS-TMS-Diethinyltriptycens **2b** mittels $K_2CO_3/MeOH$. Das daraus resultierende Acetylen **2h** wurde in zwei unterschiedlichen Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktionen eingesetzt, um zu den Baueinheiten **46** und **1a₁** zu gelangen. Bei beiden Synthesen konnten die in unserer Arbeitsgruppe gängigen Reaktionsbedingungen ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI , THF, Piperidin, RT) zur Kupplung von Iodbenzolen mit Acetylenen verwendet werden.^[29] Die Synthese des Iodbausteins **46** wurde mit einem deutlichen Überschuss von ca. 6 Äquivalenten Diiodbenzol **6** durchgeführt, damit ein hoher Anteil des gewünschten monosubstituierten Iodbausteins **46** entsteht und möglichst wenig disubstituiertes Produkt **47** (Schema 4.2). Neben diesen Produkten wird auch das Triptycylenbutadiin **48a** erwartet, welches durch oxidative Dimerisierung des Acetylens **2h** (Glaser-Kupplung) entsteht.

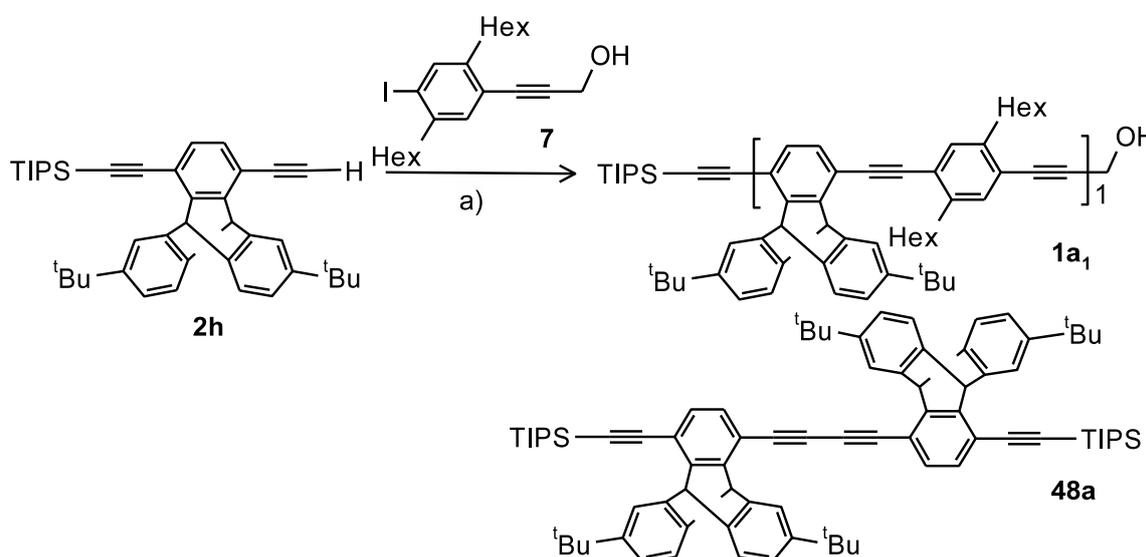


Schema 4.2: Synthese des Iodbausteins **46**. a) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI , THF, Piperidin, RT.

Da keine polare Markierung der Moleküle vorliegt, verhalten sich alle Verbindungen während der Säulenchromatographie unpolar und dies kann zu einer schwierigen Trennung der Produkte führen. Erstaunlicherweise war das gewünschte monosubstituierte Produkt **46** von den anderen Verbindungen abtrennbar. Der R_F -Wert (*n*-Pentan/ Et_2O 100:1) des einfach substituierten Produkts **46** liegt bei 0.49 und damit weit entfernt von dem R_F -Wert des disubstituierten Produkts **47** und des

Triptycylenbutadiins **48a**, welche einen identischen R_F -Wert von 0.24 besitzen. Das Diiodbenzol **6** hat einen erwarteten hohen R_F -Wert von 0.68. Erstaunlich ist, dass die Triptycyleneneinheit einen solchen starken Effekt auf die Laufeigenschaften der Moleküle hat. Würde die Triptycylen-Einheit gegen eine Dihexylphenylen-Einheit ersetzt werden, könnten die analogen Verbindungen nicht getrennt werden.^{[81][85]} Es wurden 56% des Iodbausteins **46** isoliert. Der Iodbaustein **46** dient in der weiteren Synthese wiederholt als Baueinheit zum Aufbau längerer Oligomere (Schema 4.1).

Die zweite Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion des Acetylen **2h** diente der Darstellung des polaren Bausteins **1a₁** (Schema 4.3).



Schema 4.3: Synthese der polar markierten Verbindung **1a₁**. a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, THF, Piperidin, RT.

Das Acetylen **2h** wurde mit dem polaren Iodbenzol **7** umgesetzt und aufgrund der polaren Markierung der Produkte konnte das gewünschte Produkt **1a₁** leicht von dem Nebenprodukt Triptycylenbutadiin **48a** abgetrennt werden. Da das Acetylen **2h** im Überschuss eingesetzt wurde, um die Schwierigkeit der Abtrennung restlichen Iodbenzols **7** zu vermeiden, entsteht spätestens bei der Aufarbeitung an Luft das Butadiin **48a**. Die Umsetzung des Iodbenzols **7** war unvollständig, aber glücklicherweise zeigen das Produkt **1a₁** und das Iodbenzol **7** einen ausreichend hohen Unterschied im R_F -Wert (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1 : 2, **7**: R_F 0.34, **1a₁**: R_F 0.42), so dass eine Trennung möglich war. Die Trennbarkeit war überraschend, da die polare Markierung einen großen Einfluss auf die Laufeigenschaften der Verbindungen hat. Bei Oligo-PPEs, die nur aus Dihexylphenyleneinheiten bestehen, wäre eine Trennung der ana-

logen Bausteine nicht möglich gewesen.^[81] Der starke Effekt auf die Laufeigenschaften der Moleküle, der durch den Einbau einer Triptyceneinheit in ein kurzes OligoPPE auftritt, zeigte sich ebenfalls bei der Synthese des Iodbausteins **46**, welcher von dem disubstituierten Produkt **47** und dem Triptycylenbutadiin **48a** abgetrennt werden konnte.

Zum Aufbau längerer Oligomere **1a_n** wurde die TIPS-Gruppe des polaren Bausteins **1a₁** abgespalten und das erhaltene Acetylen **1b₁** mit dem Iodbaustein **46** umgesetzt. Es entstand auch hier als Nebenprodukt das Dimer des Acetylens. Aufgrund der unterschiedlichen Polarität des Iodbausteins **46**, des Butadiins und des „alt“-Triptycylen-OligoPPEs **1a₂** wurde die Trennbarkeit der Verbindungen erwartet und erfolgte auch in der Praxis mittels Säulenchromatographie.

Die beschriebene Arbeitsweise zum Aufbau der Oligomere wurde im weiteren Verlauf analog fortgeführt und damit waren die längeren „alt“-Triptycylen-OligoPPEs **1a₃** und **1a₄** zugänglich (Schema 4.1). Bei der Synthese des „alt“-OligoPPEs **1a₃**, zeichnete sich die Tendenz ab, dass die bei den kürzeren Oligomeren benutzten Reaktionsbedingungen der Sonogashira-Hagihara-Kupplungen bei länger werdenden OligoPPEs nicht mehr zu sehr guten Ausbeuten führen (88% für **1a₁**, 70% für **1a₂**, 40 % für **1a₃**). Eine ähnliche Abhängigkeit der Ausbeute von der Länge der OligoPPEs wurde auch bei 2,5-Dihexyl-substituierten OligoPPEs beobachtet.^[29] Die Umstellung der Bedingungen auf Pd(PPh₃)₄/CuI/Pr₂NH/Toluol/60 °C, die von Swager^[41] zur Polymerisation von Diacetylenen mit Diiodbenzolen verwendet wurden, führte für die Oligomere **1a₂** und **1a₃** zu einer deutlich bessere Ausbeute (89% für **1a₂**, 71% für **1a₃**, 77% für **1a₄**). Daher wurde das Oligomer **1a₄** nur unter diesen Bedingungen hergestellt. Der Nachteil der Reaktionsbedingungen liegt in dem hohen Anteil an Pd(PPh₃)₄ (10 mol%), denn die komplette Abtrennung des während der Aufarbeitung entstandenen Triphenylphosphanoxids vom Oligomer **1a₂** konnte nicht mittels Säulenchromatographie erfolgen. Bei den Oligomeren **1a₃** und **1a₄** war eine Abtrennung schwierig, aber möglich. Um reine OligoPPEs zu erhalten wurde das Triphenylphosphanoxid enthaltende Material in Dichlormethan gelöst und unter Zugabe von Methanol ausgefällt. Triphenylphosphanoxid ist in dem Lösungsmittelgemisch löslich und konnte durch Filtration abgetrennt werden.

Die Standard-Charakterisierung der Oligomere erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. In Abb. 4.1 sind Auschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1a_n** mit n = 1-4 gezeigt.

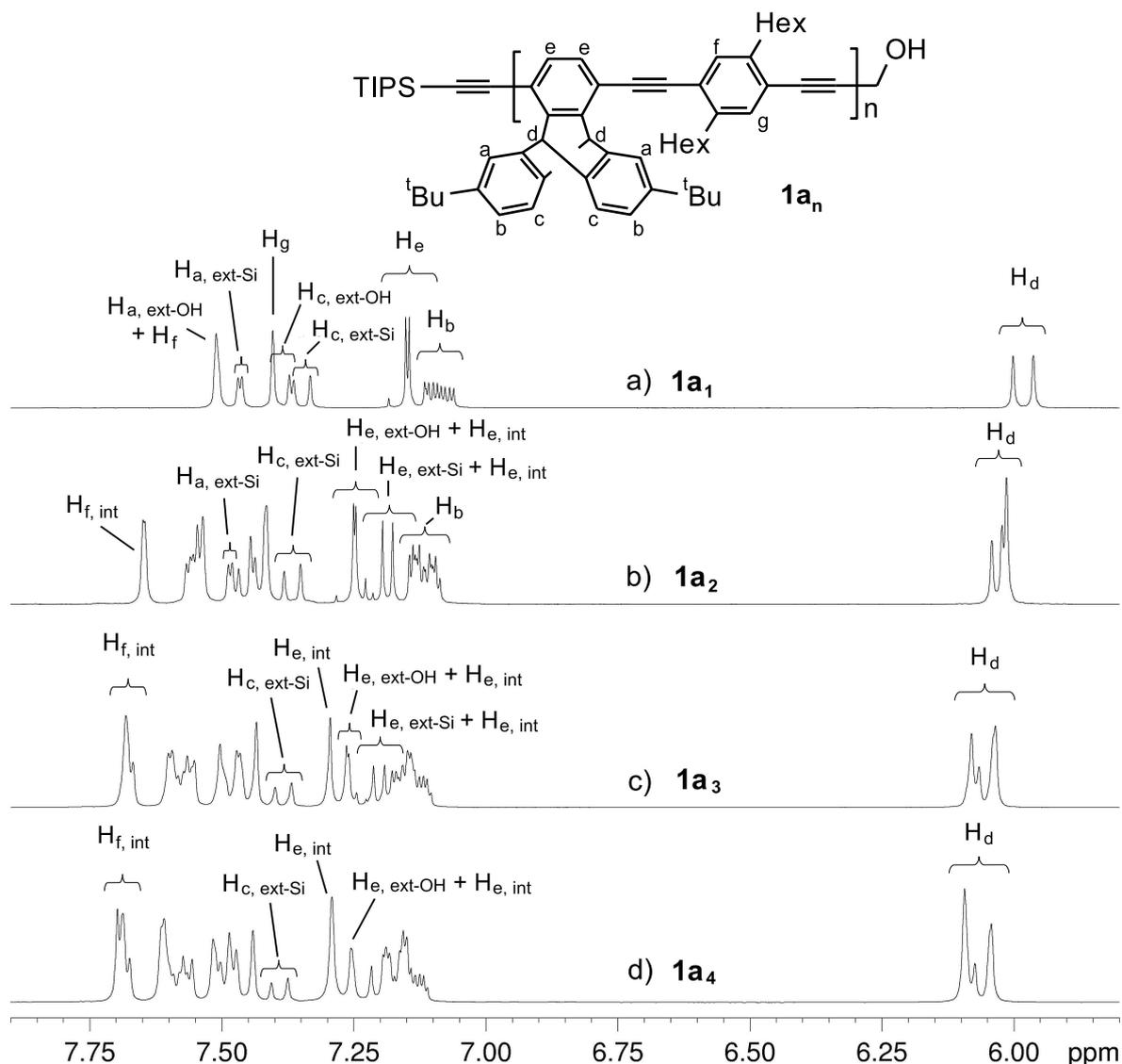


Abb. 4.1: „alt“-Triptycylen-OligoPPEs $1a_n$ mit $n = 1-4$. Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CD_2Cl_2 , ca. 30-40 mg/0.6 mL, 250 MHz, 30°C).

Die Zuordnung der Signale zu den Protonen der Verbindungen wurde durch die Markierung im Spektrum deutlich gemacht. An dieser Stelle wird sie für die Verbindung $1a_1$ detailliert diskutiert: Für jedes Proton des Moleküls wird eine unterschiedliche chemische Verschiebung erwartet und dies ist auch in den Spektren zu erkennen. Für die Protonen H_d werden zwei Singulets bei 5.96 und 6.00 ppm erhalten. Die zwei Sets der Doppeldoublets der Protonen H_b liegen bei 7.08 und 7.10 ppm und das AB-Spinsystem der Protonen H_e liegt bei ca. 7.10-7.20 ppm. Die Signale der Protonen H_a , H_c , H_f und H_g der Verbindung $1a_1$ liegen bei ca. 7.30-7.55 ppm. Aufgrund des Vergleichs der Signale mit denen der Oligomere $1a_n$ mit $n = 2-4$ und $1b_n$ mit $n = 1-3$, können sie detailliert den einzelnen Protonen zugeordnet werden. Im Folgenden bedeuten die Bezeichnungen

„ext-Si“ und „ext-OH“, dass das entsprechende Proton räumlich gesehen zur TIPS-Gruppe bzw. zur Hydroxymethylgruppe ausgerichtet ist (ext abgeleitet von extern). Die Bezeichnung „int“ markiert die Protonen, die nicht zu den Endgruppen hin ausgerichtet sind (int abgeleitet von intern). Zur Verdeutlichung dieser Nomenklatur verweise ich auf die Abb 9.1 aus dem Experimentellen Teil dieser Arbeit. Das Dublett des Protons $H_{c, \text{ext-Si}}$ liegt bei 7.35 ppm und das Dublett des Protons $H_{c, \text{ext-OH}}$ bei 7.39 ppm. Die Dubletts der Protonen $H_{a, \text{ext-Si}}$ und $H_{a, \text{ext-OH}}$ erscheinen bei 7.47 bzw. 7.51 ppm. Die Singuletts der Protonen H_g und H_f liegen bei 7.40 bzw. 7.51 ppm.

Die Interpretation der Signale der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs $1a_n$ mit $n = 2-4$ war erwartungsgemäß schwieriger. Dennoch zeigen die Signale der Protonen der längeren Oligomeren charakteristische chemische Verschiebungen, die aus dem kürzesten OligoPPE $1a_1$ abgeleitet werden können. Über die Integrale der Signale konnte in einigen Fällen eine Zuordnung zu den Protonen H_{ext} und H_{int} getroffen. Einige Zuordnungen der Signale sind in Abb. 4.1 gezeigt, restliche Zuordnungen können dem experimentellen Teil dieser Arbeit entnommen werden.

Da die Triptycylen-Einheit bereits enantiomer vorliegt, können die „alt“-Triptycylen-OligoPPEs mit $n > 2$ als diastereomere Enantiomerenpaare vorliegen. Beispielsweise kann das Oligomer $1a_2$ prinzipiell in zwei diastereomeren Enantiomerenpaaren auftreten, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen könnten. Bei Betrachtung des Spektrums des Oligomers $1a_2$ fällt auf, dass die Stereoisomere kein separates Signalmuster aufweisen und demnach die chemische Verschiebung der Stereoisomere zufälligerweise identisch ist, anders als im Falle der „all“-Triptycylen-OligoPPEs (Kapitel 4.2).

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die „alt“-Triptycylen-OligoPPEs $1a_n$ mit $n = 1-4$ über eine partiell divergent-konvergent geführte Route dargestellt werden können. Es wird erwartet, dass auch längere Oligomere nach der gleichen Synthesestrategie zugänglich sind.

4.1.2 Optische Eigenschaften der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs

Zur Charakterisierung der Oligomere wurden deren Absorptions- und Fluoreszenzspektren gemessen (Abb. 4.2). Alle Oligomere zeigen verhältnismäßig breite Absorptionsbanden und mit zunehmender Kettenlänge erfährt das Maximum eine Rotverschiebung (Abb. 4.2 a). Alle Oligomere weisen ein Maximum bei ca. 282 nm auf, dessen Intensität im Verhältnis zu den restlichen Maxima mit Zunahme der Kettenlänge abnimmt. Dieses Maximum ist auch im Spektrum des TIPS-TMS-Diethinyltriptycens

2b zu erkennen. Während das OligoPPE **1a₁** noch mehrere in ihrer Intensität gleichwertige Maxima bei 313, 328 und 351 nm aufweist, besitzt das Oligomer **1a₂** bereits nur noch ein ausgeprägtes Maximum bei 357 nm. Vom OligoPPE **1a₃** zum OligoPPE **1a₄** verschiebt sich das Maximum von ca. 373 auf ca. 379 nm.

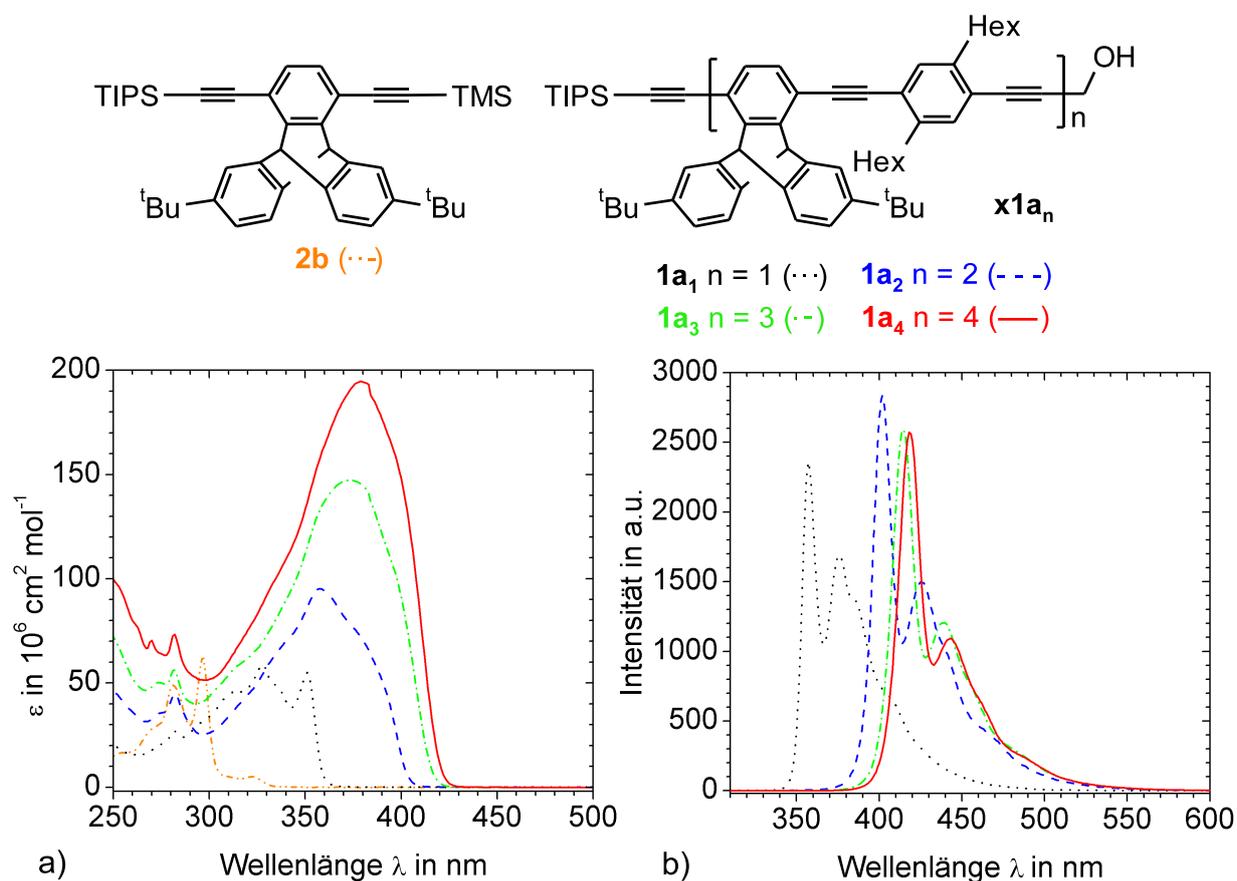


Abb. 4.2: Optische Spektren der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs **1a_n** mit $n = 1-4$ in CHCl_3 (ca. 5-6 $\mu\text{mol/L}$). a) Absorptionsspektren, b) Fluoreszenzspektren.

Die zunehmende Strukturlosigkeit der Absorptionsbanden mit steigender Kettenlänge kann den vielen möglichen Konformeren der Moleküle im elektronischen Grundzustand zugesprochen werden. Der Grund für die konformere Vielfalt ist, dass bei Raumtemperatur eine Rotation um die C-C-Einfachbindungen des Rückgrats erfolgt, wodurch sich eine Vielzahl an elektronischen Übergängen mit leicht abweichendem Energieinhalt ergibt.^[101] Das Aussehen der Absorptionsbanden und die Entwicklung der Lage der Absorptionsmaxima mit steigender Kettenlänge ist vergleichbar mit denen der Dihexyl-substituierten OligoPPEs^[29] und mit denen der Didodecyl-substituierten Poly-PPEs.^{[35][36]} In Abb. 4.3 ist der Vergleich der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs **1a_n** zu den Dihexyl-OligoPPEs **49_m** graphisch gezeigt, indem die Energie der Absorptionsmaxima E_{max} gegen die reziproke Anzahl der Phenylenethinyleneinheiten ($1/m$) aufgetragen

wurde.

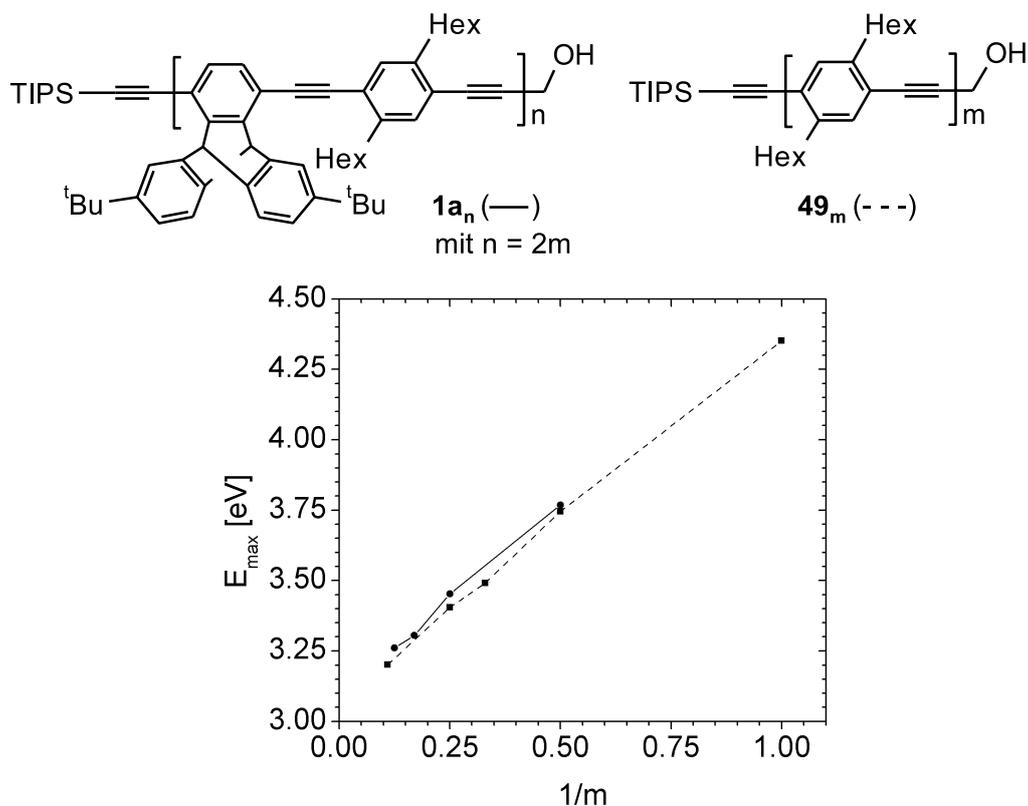


Abb. 4.3: Vergleich der Absorptionsmaxima der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs $1a_n$ in CHCl_3 zu den Dihexyl-substituierten OligoPPEs 49_m ^[29] in CH_2Cl_2 . m = Anzahl der Phenylenethynylen-Einheiten, d.h. für Triptycylen-OligoPPEs $1a_n$ gilt $m = 2n$.

Die Fluoreszenzbanden der Oligomere sind deutlich schärfer und zeigen eine Feinstruktur (Abb. 4.2 b). In Analogie zu den Absorptionsbanden weisen sie eine Rotverschiebung mit steigender Kettenlänge auf. Das Oligomer $1a_1$ zeigt zwei Maxima bei 357 und 376 nm, wobei zwei Schultern bei ca. 386 und 406 nm zu erkennen sind. Mit steigender Kettenlänge vermindert sich die relative Intensität der Schultern und die Maxima verschieben sich vom Oligomer $1a_2$ zum Oligomer $1a_3$ von 402/426 nm auf 414/439 nm und zum Oligomer $1a_4$ auf 418/443 nm. Auch die Entwicklung der Fluoreszenzbanden ist mit denen der Dihexyl-OligoPPEs 49_m vergleichbar, wobei deren kürzere OligoPPEs noch mehr Feinstruktur aufweisen.^[29] Die Ursache für das Auftreten scharfer Fluoreszenzbanden mit Feinstruktur, anstatt breiter strukturloser Banden wie bei den Absorptionsspektren, wird durch die geringere Anzahl an Konformeren im angeregten Zustand begründet.^{[101][102]} Nach elektronischer Anregung der OligoPPEs ist eine planare chinoide bzw. cumulenartige Form der Moleküle bevorzugt und dadurch ist die konformere Vielfalt der Oligomere eingeschränkt. Das Fluoreszenzspektrum des „alt“-Triptycylen-OligoPPEs $1a_4$ wurde zusätzlich bei

unterschiedlichen Konzentrationen in CDCl_3 gemessen. Als Vergleich dienten die Spektren des Dihexyl-Nonamers **49₉**, welches um eine Phenylenethinylen-Einheit länger ist und die gleichen Endgruppen TIPS und Hydroxymethyl trägt. In Abb. 4.4 sind die Fluoreszenzspektren der Lösungen beider Oligomere mit den Konzentrationen 54 mmol/L, 0.54 mmol/L und 5.4 $\mu\text{mol/L}$ gezeigt.

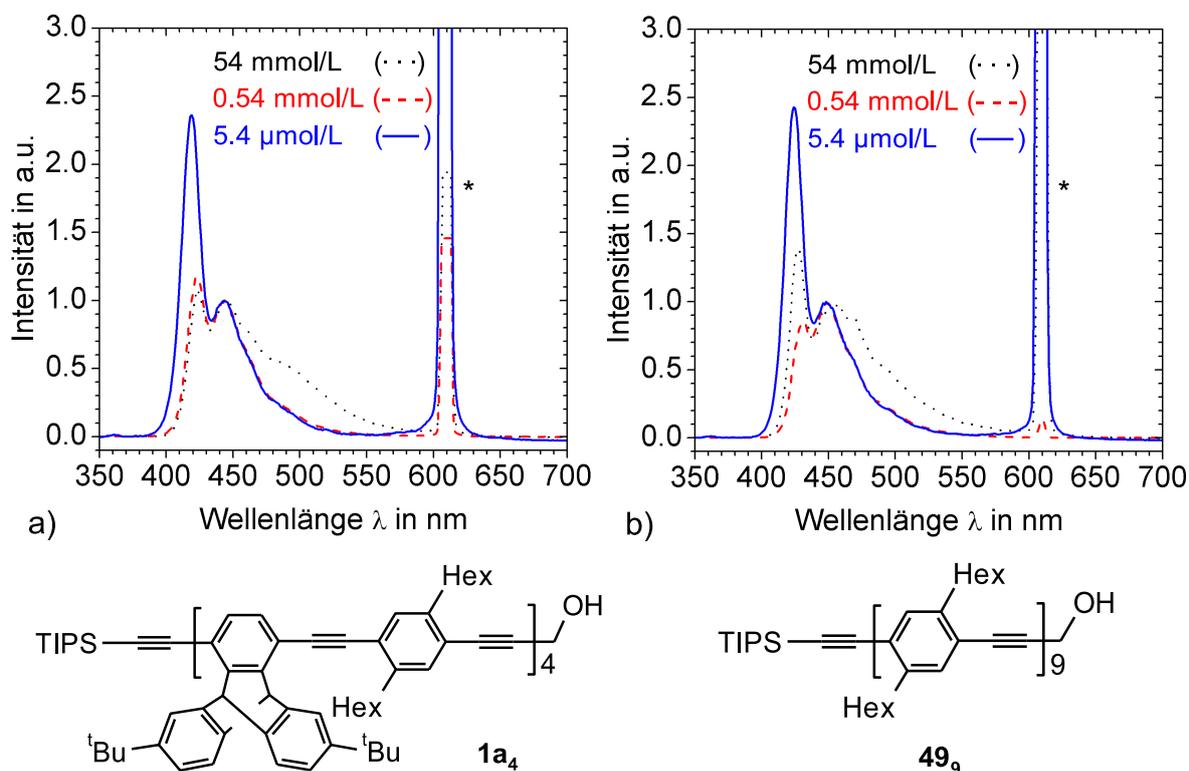


Abb. 4.4: Konzentrationsabhängige Fluoreszenzspektren in CHCl_3 . a) „alt“-Triptycylen-OligoPPE **1a₄**, b) Dihexyl-OligoPPE **49₉**; * Streulicht des Anregungslichts ($\lambda = 305 \text{ nm}$) höherer Ordnung.

Die konzentrationsabhängigen Spektren der Oligomere **1a₄** und **49₉** zeigen für beide Verbindungen einen ähnlichen Verlauf, der hier für das Oligomer **1a₄** genauer beschrieben wird. Bei der niedrigen Konzentration von 5.4 $\mu\text{mol/L}$ wird die erwartete relativ schmale Fluoreszenzbande mit einem intensiven Maximum bei 419 nm und einem weniger intensiven Maximum bei 443 nm erhalten. Bei Erhöhung der Konzentration auf 0.54 mmol/L ändert sich die Intensität der Maxima zueinander auf einen nahezu gleich hohen Wert und die Maxima liegen leicht verschoben bei 423 und 444 nm. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration auf 54 mmol/L zeigt sich zusätzlich eine deutliche Verbreiterung des höherwelligen Anteils der Bande und das Entstehen von einer neuen Schulter bei ca. 493 nm. Die neue Schulter bei höherer Wellenlänge kann durch die Bildung von Excimeren^{[103][104]} verursacht worden sein. Excimere sind angeregte Dimere AA^* , die durch die Zusammenlagerung eines elektronisch angeregten

Moleküls A^* mit einem Molekül im elektronischen Grundzustand A entstehen. Diese Aggregate können bei aromatischen Verbindungen leicht über π - π -Wechselwirkungen entstehen. Unter Aussendung eines Lichtquants zerfallen Excimere zu zwei Molekülen A im elektronischen Grundzustand. Excimere können nur auftreten, wenn sich zwei Moleküle in ausreichend naher Nachbarschaft befinden, was in konzentrierter Lösung der Fall ist. Dieser Effekt wird auch als Konzentrationsumschlag^[103] bezeichnet, da die Fluoreszenz nicht gelöscht, sondern nur zu einer anderen Wellenlänge verschoben wird. Während der Messungen wurde zudem beobachtet, dass die Intensität der Banden mit zunehmender Konzentration zunächst zunahm, dann aber wieder abnahm. Sowohl dieses Verhalten als auch die Abnahme der Intensität des Peaks bei ca. 420 nm, kann durch den sogenannten Filtereffekt^[105] werden: Da das Absorptionsspektrum der Verbindung **1a₄** mit seinem Fluoreszenzspektrum überlappt, kann ein Teil der nach Anregung emittierten Strahlung von der Probe wieder reabsorbiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für eine Reabsorption ist umso höher je konzentrierter die Probe ist.

Neben den optischen Eigenschaften der Oligomere in Lösung sind auch die Spektren der festen Filme interessant, sowie die Frage, inwiefern sie sich von denen in Lösung unterscheiden. Für die Experimente wurde exemplarisch das OligoPPE **1a₄** ausgesucht und das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines Drop-Cast-Films aufgenommen. Als Vergleich wurde ein Film des Dihexyl-Nonamers **49₉** untersucht. Dabei sollte folgende Frage beantwortet werden: Liegen die Triptycylen-enthaltenden OligoPPEs **1a_n** im Feststoff als ungeordnete und zufällig orientierte Einzelmoleküle vor, oder lagern sie sich aufgrund elektronischer intermolekularer Wechselwirkungen zu Aggregaten zusammen? In Abb. 4.5 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Drop-Cast-Filme im Vergleich zu den Spektren in Lösung gezeigt. Anzumerken ist, dass die Absorptionsspektren der Filme, aufgrund einer starken Streuung der Filme, nicht mit einem klassischen Aufbau des Absorptionsspektrometers aufgenommen werden konnten, sondern nur unter Nutzung einer Ulbricht-Kugel messbar waren. Diese Technik ermöglichte es, die starke Streuung der Filme zu reduzieren, welche durch Unebenheiten der Filme und/oder Mikrorisse entsteht und ein Absorptionsspektrum enorm verzerren kann.

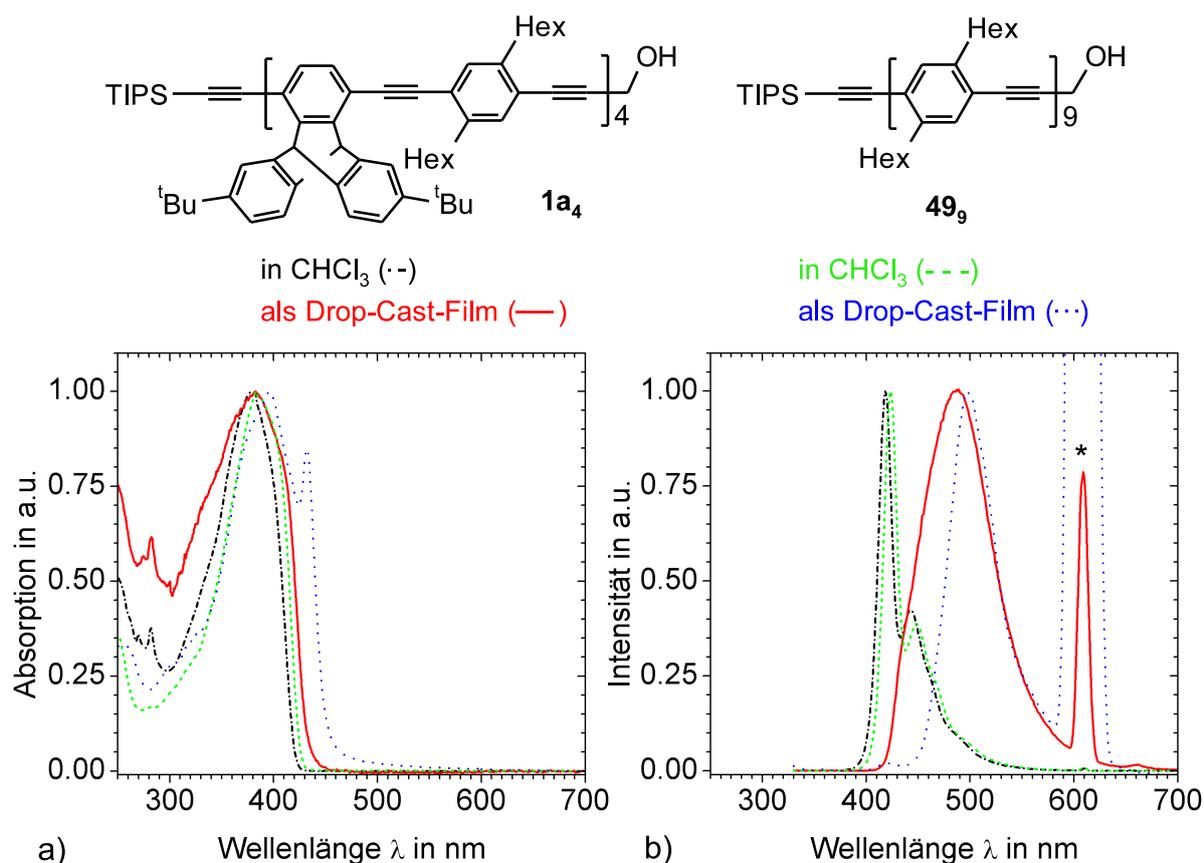


Abb. 4.5: Optische Spektren des „alt“-Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** und des Dihexyl-OligoPPEs **49₉** in CHCl₃ und als Drop-Cast-Filme. a) Absorptionsspektren, b) Fluoreszenzspektren; * Streulicht des Anregungslichts ($\lambda = 305$ nm) höherer Ordnung.

Bevor die optischen Spektren der Filme diskutiert werden, folgt erst ein Vergleich der Absorptionsspektren beider Verbindungen in CHCl₃ (Abb. 4.5 a). Beide Oligomere zeigen die für Dialkyl-Oligo-^[29] und PolyPPEs^{[35][36]} typischen breiten Absorptionsbanden. Beim Dihexyl-Nonamer **49₉** liegt das Maximum bei 385 nm und beim Triptycylen-OligoPPE **1a₄** bei 379 nm. Der höherwellige Anstieg der Bande des Dihexyl-Nonamers **49₉** startet bei ca. 430 nm und liegt im Vergleich zum Anstieg der Bande des Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** um ca. 5 nm rotverschoben. Das Absorptionsspektrum des Films des Dihexyl-Nonamers **49₉** zeigt eine deutliche Rotverschiebung des Beginns des Anstiegs der Bande von ca. 40 nm von ca. 430 auf ca. 470 nm und es existieren zwei Maxima bei 398 und 431 nm. Das neue rotverschobene Maximum bei 431 nm kann in Anlehnung an die Literatur^{[35][106]} der vermehrten Planarisierung der OligoPPEs im elektronischen Grundzustand zugeschrieben werden. Im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Films des Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** ist erkennbar, dass kein neues rotverschobenes Maximum auftritt. Das Maximum der Bande verschiebt sich nur leicht von 379 auf 383 nm. Der Beginn des höherwelligen Anstiegs der Absorptions-

bande des Films ist im Vergleich zu dem in CHCl_3 um 25 nm von 425 nm auf 450 nm rotverschoben. Bei ca. 430 nm ist eine leichte Schulter zu erkennen. Aus diesen Daten kann herausgelesen werden, dass die Moleküle des Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** in ihrem Grundzustand weniger stark planarisiert vorliegen als die Dihexyl-substituierten OligoPPE **49₉**. Dieses Verhalten entspricht auch der intuitiven Vorstellung, dass durch eine nicht planare Anordnung des OligoPPE-Rückgrats weniger abstoßende Wechselwirkung zwischen allen Seitengruppen, den raumerfüllenden starren bizyklischen Gruppen und den flexiblen Hexylgruppen, herrscht.

Die Fluoreszenzspektren beider Oligomer-Filme (Abb. 4.5 b) unterscheiden sich deutlich von den entsprechenden Spektren in Lösung. In Lösung liegt bei beiden OligoPPEs eine relativ scharfe Bande mit zwei Maxima vor. Die Maxima dieser Banden liegen beim Dihexyl-substituierten Oligomers **49₉** bei 423 und 448 nm und beim Triptycylen-OligoPPE **1a₄** bei 418 und 443 nm. Bei beiden Drop-Cast-Filmen wird eine breite, strukturlose und deutlich rotverschobene Bande erhalten. Das Maximum der Bande des Nonamers **49₉** liegt bei 499 nm und das des Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** bei 487 nm. Die starke Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden und deren Strukturlosigkeit ist typisch für die Bildung von Excimeren. Der Unterschied zwischen den Fluoreszenzbanden der Filme ist, dass die Bande des Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** deutlich breiter ist als die des Nonamers **49₉**. Während der Verlauf der Bande >500 nm dem Verlauf der Bande des Nonamers **49₉** sehr ähnlich ist, ist der Anstieg der Bande <500 nm um ca. 30 nm blauverschoben. Für diese Beobachtung gibt es derzeit drei mögliche Erklärungen, von denen keine belegt werden kann: 1. Es liegen zum Teil Excimere vor, bei denen der Abstand der Moleküle deutlich größer ist,^[107] 2. Es existieren zum Teil Oligomere mit einer kurzen Konjugationslänge aufgrund des Verdrehens des Oligomerrückgrats und 3. Es liegen teilweise Oligomere als Einzelmoleküle vor. Das Fehlen der für Einzelmoleküle erwarteten $0 \rightarrow 0$ -Fluoreszenzbande bei 418 nm könnte durch die Reabsorption der Strahlung aufgrund der konzentrierten Probe erklärt werden.

Die Fluoreszenzbanden der OligoPPEs verhalten sich im Großen und Ganzen analog zu den literaturbekannten Didodecyl-substituierten PolyPPEs,^[35] wobei die PolyPPEs eine stärkere Rotverschiebung der Fluoreszenzmaxima von der Lösung zum Film zeigen (Δ Rotverschiebung: Didodecyl-PolyPPE ca. 110 nm, Triptycylen-OligoPPE **1a₄** ca. 70 nm, Dihexyl-OligoPPE **49₉** ca. 75 nm). In der Literatur wurde beschrieben, dass nach dem Tempern des Spin-Cast-Films des Didodecyl-PolyPPEs über den Erweichungspunkt des Polymers in unterschiedlicher Ausprägung wieder die optischen Spektren der Polymere in Lösung erhalten wurden. Erklärt wird dies mit der Änderung der Ausrichtung der Moleküle durch das Erwärmen des Materials, wobei die zufällige Anordnung der Moleküle im

Spin-Cast-Film einer geordneten Struktur weicht. Diese geordnete Struktur muss weniger zur Bildung von Excimeren neigen, d.h. es gibt weniger Möglichkeiten zur π - π -Wechselwirkung und damit zur Excimerbildung zwischen Polymerketten. Es wurde daraus geschlossen, dass bei Didodecyl-PolyPPEs nach dem Tempern eine Anordnung der sogenannten „brick wall“-Orientierung der Moleküle vorliegt (Abb. 4.6, siehe „Annealed Film“).

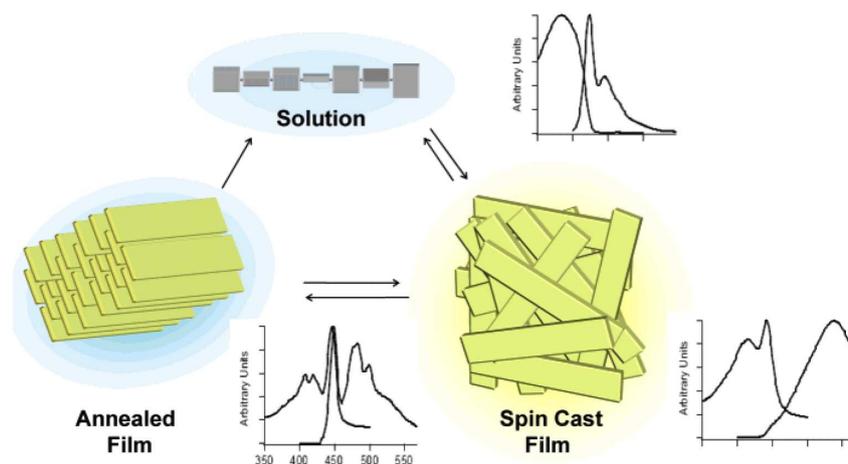


Abb. 4.6: Mögliche Anordnung von Molekülen in festen Filmen vor und nach dem Tempern. Abbildung übernommen von Bunz.^[35]

Den Experimenten von Bunz et al.^[35] folgend wurden die Filme des Dihexyl-OligoPPEs **49₉** und des Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** 15-20 °C über ihrem Schmelzbereich an Luft getempert. Hierbei zersetzte sich das Dihexyl-Oligomer **49₉** (getempert bei 200 °C), welches sich zum einen durch die braune Verfärbung des zuvor gelben Films zeigte,¹ und zum anderen konnte von dem Film kein Absorptions- und Fluoreszenzspektrum mehr gemessen werden. Der Film wurde soweit möglich wieder in CHCl₃ gelöst und die optischen Spektren in Lösung aufgenommen. Das Absorptions- und Emissionsspektrum hatte sich drastisch geändert, welches die Zersetzung der Substanz belegt. Somit kann leider kein Vergleich zu dem Didodecyl-PolyPPE und dem Triptycylen-OligoPPE **1a₄** gezogen werden. Der Triptycylen-OligoPPE-Film **1a₄** war bei 300 °C stabil. Der Film wurde nach dem Tempern in CHCl₃ gelöst und zeigte das erwartete Spektrum. Zuvor wurde das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des festen Films aufgenommen, jedoch änderte sich die Lage der Banden nach dem Tempern nur unwesentlich (Abb. 4.7). Dies würde bedeuten, dass sich die zufällige Ausrichtung der Oligomere

¹Interessanterweise trat keine Zersetzung des Dihexyl-Oligomers **49₉** auf, wenn die Probe eingeschlossen in einem Aluminiumtiegel auf 300 °C erhitzt wurde. Dies wurde nachgewiesen, indem das geschmolzene Material, welches für die Messung einer DSC-Kurve verwendet wurde, mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht wurde.

kaum ändert. Es gibt zwei mögliche Ursachen dafür: Zum einen die Ausbildung stabiler π - π -Aggregate und zum anderen eine mechanische „Verhakung“ der Oligomere aufgrund der starren bicyklischen Seitengruppen. Da nicht verständlich ist, warum das *tert*-Butyl-Triptycylen-OligoPPE **1a₄** stabilere π - π -Aggregate ausbilden sollte als Didodecyl-substituierte PolyPPEs, wird eine mechanische Verhakung der Oligomeren angenommen. Dieser mechanische Effekt dürfte durch die *tert*-Butylgruppen verstärkt sein, so dass eine neue Ausrichtung der Moleküle in der hochviskosen Schmelze erschwert wäre. Zudem liegt das Triptycylen-OligoPPE **1a₄** nach Interpretation des Absorptionsspektrums im Film weniger stark planarisiert vor als das Dihexyl-OligoPPE **49₉** und das Didodecyl-PolyPPE. Für eine ausgedehnte π - π -Wechselwirkung ist dies ungünstig.

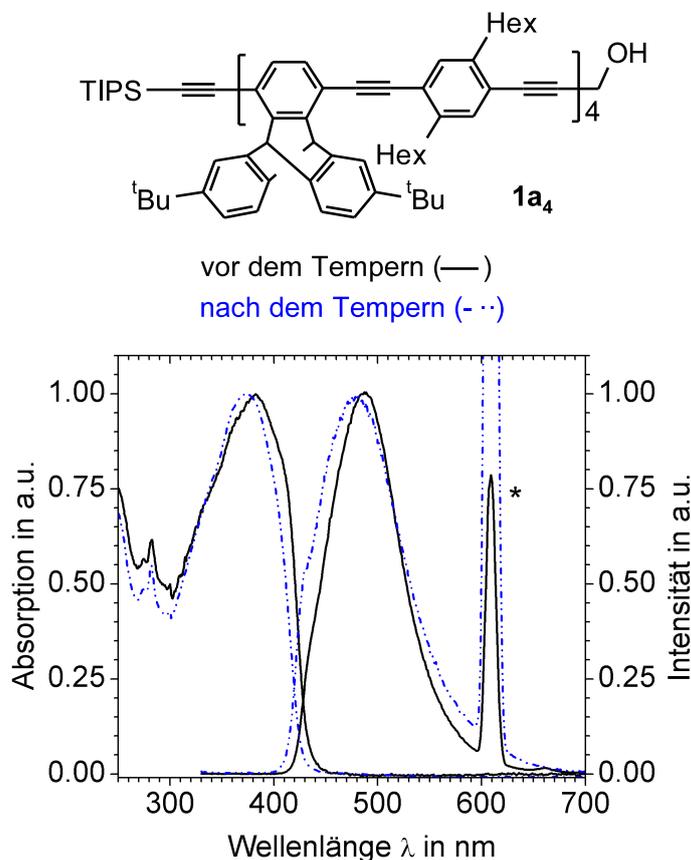


Abb. 4.7: Optische Spektren der Drop-Cast-Filme des Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** vor und nach dem Tempern. * Streulicht des Anregungslichts ($\lambda = 305$ nm) höherer Ordnung.

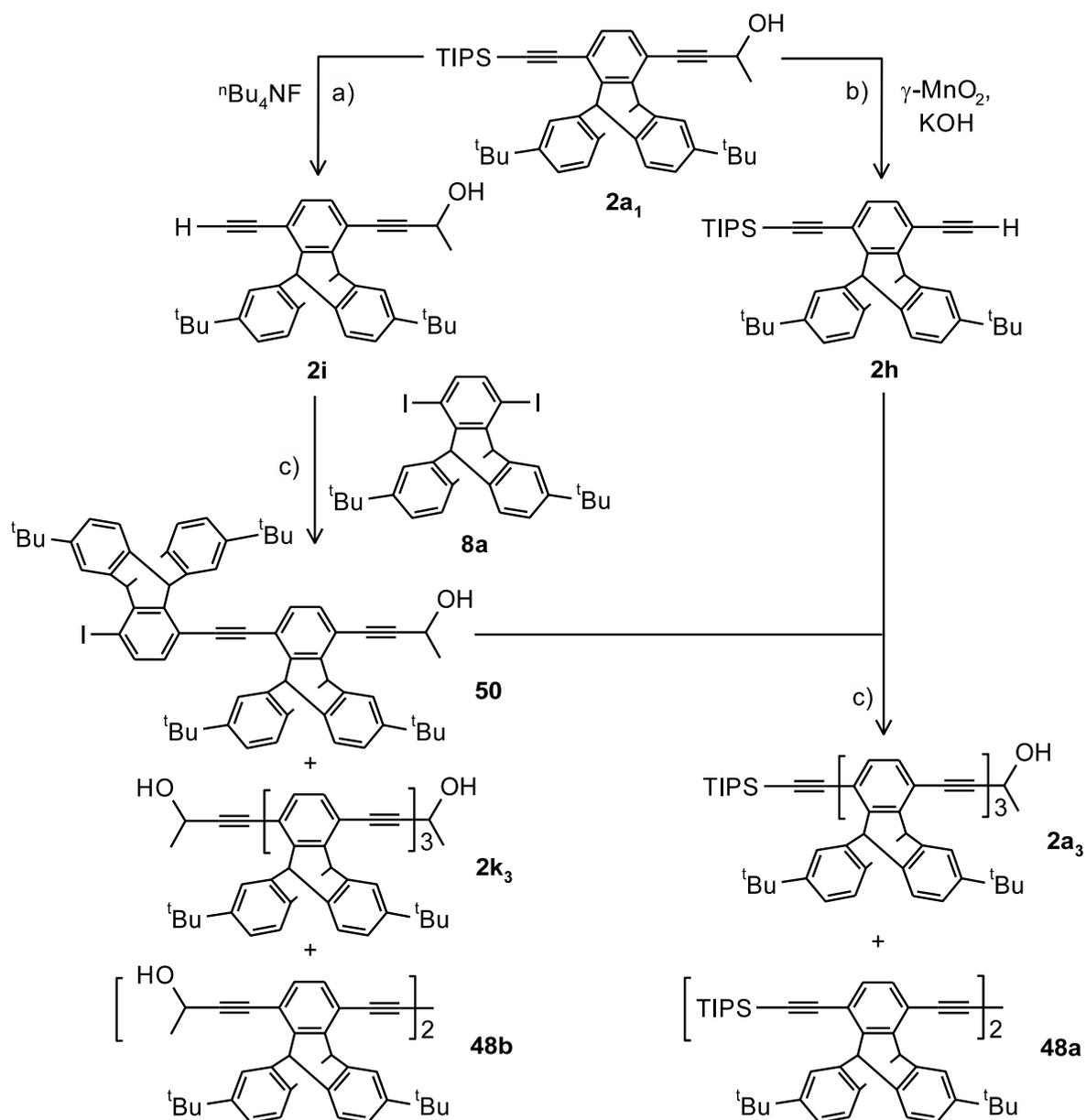
Ein Vergleich der optischen Spektren mit literaturbekannten Oligo- oder PolyPPEs mit Alkoxy- statt Alkylgruppensubstitution ist nicht sinnvoll, da sich die optischen Eigenschaften der Verbindungen deutlich unterscheiden.^{[7][36][46]} Aus diesem Grund erfolgt kein Vergleich zu den Pentipticylen-PolyPPEs von Swager et al.,^{[41][52]} da die Poly-

mere neben den Penttiptycylenbausteinen ebenfalls Bausteine mit Alkoxygruppen tragen. Zusätzlich spielt die Art der Endgruppe der Oligomere eine wichtige Rolle für die optischen Eigenschaften, so dass auch die „all“-Penttiptycylen-OligoPPEs von Yang et al.^[42] nicht als Vergleich dienen können. Deren OligoPPEs tragen sterisch anspruchsvolle Penttiptycylenbausteine an den Enden, während die von mir dargestellten „alt“-Triptycylen-OligoPPEs kleine Endgruppe tragen.

Ich fasse zusammen: Die optischen Spektren der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs **1a_n** mit $n = 1-4$ entsprechen im Allgemeinen den Spektren der Dihexyl-substituierten OligoPPEs **49_m** mit vergleichbarer Kettenlänge. Die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzspektren wurde am Beispiel des Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** untersucht und mit den Spektren des Dihexyl-Nonamers **49₉** verglichen. Es zeigte sich ein ähnliches Verhalten der beiden Oligomere. Bei hoher Konzentration veränderten sich die Emissionsbanden aufgrund des Filtereffektes und des Effekts des Konzentrationsumschlags durch Excimerbildung. Die optischen Spektren des Triptycylen-OligoPPEs **1a₄** im Festkörper wurden von Drop-Cast-Filmen aufgenommen und auch hier mit denen des Dihexyl-Nonamers **49₉** verglichen. Es zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Verbindungen, der folgenden Schluss zulässt: Im Festkörper zeigt das Dihexyl-Nonamer **49₉** das typische Verhalten von Didodecyl-PolyPPEs. Es liegt ein hoher Anteil an planarisierten Molekülen im elektronischen Grundzustand und eine starke Excimerbildung im angeregten Zustand vor. Der Einblick in das Verhalten der Oligomere nach dem Tempern des Filmes konnte aufgrund der Zersetzung des Materials beim Erwärmen an Luft nicht erhalten werden. Hingegen zeigt das Triptycylen-OligoPPE **1a₄** im elektronischen Grundzustand kaum Neigung zur Planarisierung der Moleküle, im angeregten Zustand jedoch ebenfalls Excimerbildung. Aus dieser Beobachtung folgt, dass die alternierend eingebauten bityklischen Seitengruppen des OligoPPEs die Aggregation der Moleküle nicht unterbinden konnten. Nach dem Tempern des Films des Triptycylen-OligoPPE **1a₄** veränderten sich die optischen Spektren nur gering, welches für eine unwesentliche neue räumliche Ausrichtung der Moleküle im Festkörper spricht. Der Grund dafür könnte das „mechanische Verhaken“ von Molekülen aufgrund der unflexiblen bityklischen Seitengruppen sein.

4.2 „all“-Triptycylen-OligoPPEs

Für den Aufbau der „all“-Triptycylen-OligoPPEs **2a_n**, d.h. von Oligomeren mit Triptycylenethinylen-Wiederholungseinheiten, wurden die Bausteine TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycens **2a₁** und Diiodtriptycens **8a** verwendet (Schema 4.4).



Schema 4.4: Synthese des „all“-Triptycylen-OligoPPEs **2a₃**. a) THF, RT; b) Et₂O, RT; c) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, THF, Piperidin, RT; Es ist jeweils nur ein Stereoisomer der Triptycylenbausteine im Schema gezeigt.

Zuerst wurde die TIPS-Schutzgruppe des TIPS-Hydroxyethyl-Diethinyltriptycens **2a₁** mit $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ in THF abgespalten.^[29] Die zwei diastereomeren Enantiomerenpaare

des Hydroxyethyl-Diethinyltriptycens **2i** sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur bei einem von zwei Signalen der Protonen H_d unterscheidbar, die restlichen Signale haben zufälligerweise dieselbe chemische Verschiebung. Das Acetylen **2i** wurde mit Diiodtriptycenen **8a** in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion unter den Bedingungen $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}/\text{THF}/\text{Piperidin}/\text{RT}^{[29]}$ umgesetzt. Um einen hohen Anteil an monosubstituiertem Iodbaustein **50** zu erhalten und möglichst wenig disubstituiertes Produkt **2k₃**, wurde eine fünffache Menge an Diiodtriptycenen **8a** eingesetzt. Ein weiteres erwartetes Nebenprodukt ist das Butadiin des Acetylens **48b**. Mittels Säulenchromatographie wurde zuerst überschüssiges Diiodtriptycenen **8a** eluiert und anschließend der Iodbaustein **50** in 60%-iger Ausbeute isoliert. Nach der Produktfraktion wurde vermutlich eine Mischung aus dem disubstituierten Produkt **2k₃** und dem Butadiin **48b** isoliert. Der Iodbaustein **50** besitzt drei stereogene Einheiten, zwei Triptycyleneinheiten und eine Hydroxyethylgruppe, so dass maximal acht Stereoisomere existieren können, die als vier diastereomere Enantiomerenpaare auftreten können. Da bereits die Diastereomere des Acetylens **2i** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur bei einem von zwei Protonen H_d unterscheidbar waren, wurde erwartet, dass nicht alle Signale der Diastereomere eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen.

In Abb. 4.8 ist ein Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Verbindung **50** gezeigt. Die Lage und Anzahl der Signale ist in den Lösungsmitteln CD_2Cl_2 (Spektrum a) und CDCl_3 (Spektrum b) unterschiedlich. Für die Signale der Protonen H_d der Iodverbindung **50** bei 5.75-6.35 ppm in CD_2Cl_2 erfolgte eine Zuordnung zu zwei unterscheidbaren Mustern von Stereoisomeren, da die Isomere in einer Fraktion bei der Säulenchromatographie in einem anderen Verhältnis vorlagen. In Abb. 4.8 Spektrum a) ist diese Zuordnung markiert und jedes Muster besitzt vier Protonen H_d ; dies entspricht der Anzahl Protonen H_d der Iodverbindung **50**. Es fällt auf, dass die Singulets bei ca. 5.88-5.94 ppm verbreitert sind. In CDCl_3 sind diese Signale höher aufgelöst und anstatt zwei sind vier Singulets zu erkennen. Möglicherweise liegen alle vier möglichen diastereomeren Enantiomerenpaare vor, aber sie sind nicht alle im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheidbar. Die Signale der Protonen H_e sind nur teilweise separat erkennbar und die chemische Verschiebung dieser Protonen zeigt eine deutliche Abhängigkeit von dem Lösungsmittel. In CD_2Cl_2 liegen die erkennbaren Signale bei ca. 7.00-7.05 und 7.20-7.30 ppm und in CDCl_3 hochfeldverschoben bei ca. 6.87-6.95 und 7.10-7.20 ppm. Über ein COSY-Spektrum in CDCl_3 wurde die Lage von vier AB-Spinsystemen² für die Protonen H_e bestimmt, passend zu zwei unterscheidbaren Signalmustern der Stereoisomeren. Die Bereiche der Protonen H_a und H_c bei 7.35-7.75 ppm und der Protonen

²Lage der Spinsysteme. Iod-subst. Triptycyleneinheit: $\delta = \text{ca. } 7.45 + 6.92$ (AB1), $\text{ca. } 7.45 + 6.94$ (AB2); Hydroxymethyl-subst. Triptycyleneinheit: $\delta = 7.17$ and $+ \text{ca. } 7.10$ (AB3), $7.15 + \text{ca. } 7.10$ (AB4).

H_b bei 6.95-7.15 ppm wurden aufgrund der Menge an Signalen nicht detailliert interpretiert.

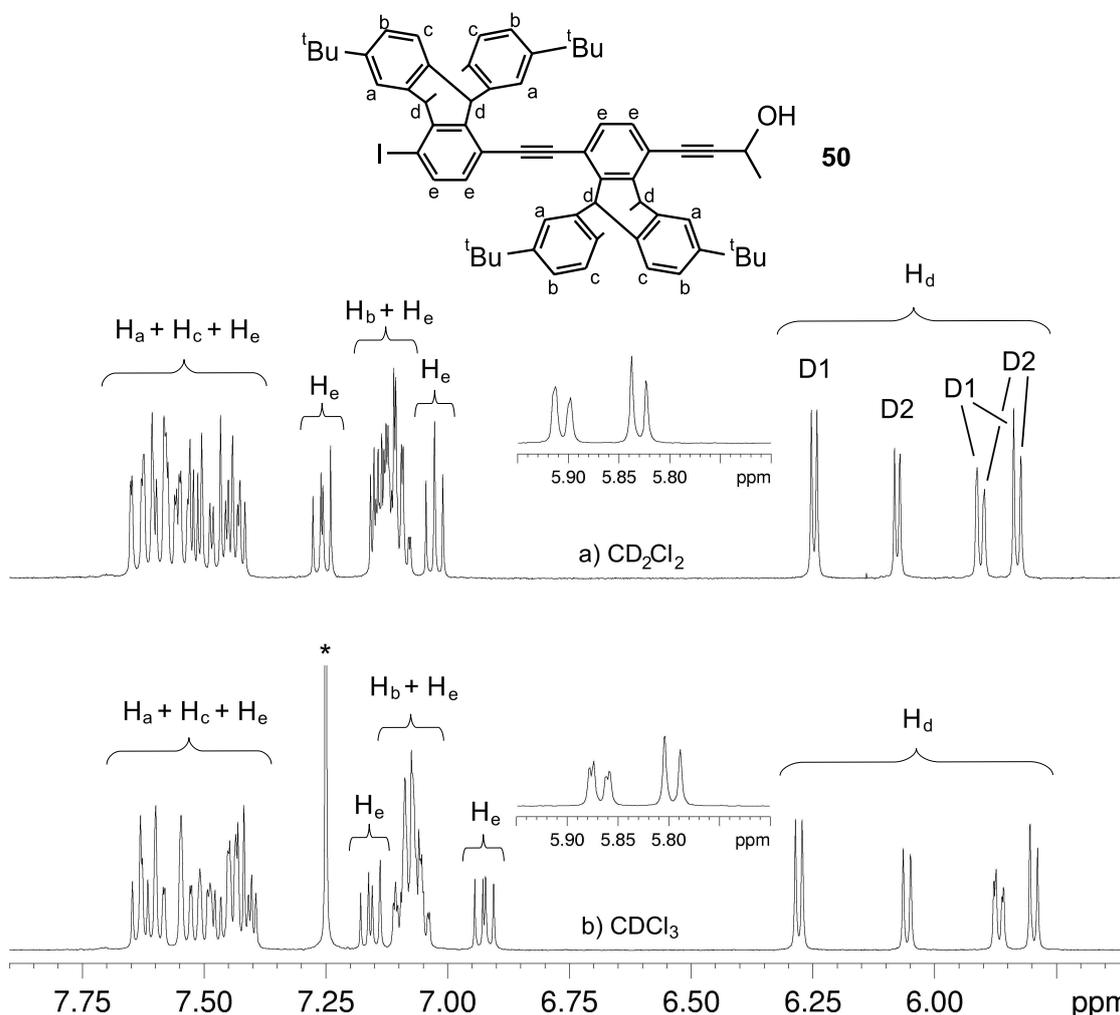


Abb. 4.8: „all“-Triptycylen-Verbindung **50**. Abhängigkeit der Signallagen im ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, 27 °C) vom Lösungsmittel; * Lösungsmittelsignal; es ist nur ein Stereoisomer des Moleküls gezeigt.

Neben der Identifizierung des Iodbausteins **50** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde versucht das Molekül mittels EI-Massenspektrometrie nachzuweisen. Dies gelang jedoch nicht, da die Verbindung nicht verdampfbar war. Mit dem MALDI-Spektrum (Matrix DCTB) konnte die Verbindung ebenfalls nicht nachgewiesen werden, vermutlich weil der Iodbaustein **50** nicht in die Gasphase überführt werden konnte. Für die Verbindung wurde eine korrekte Elementaranalyse erhalten.

Um zu zeigen, dass das Syntheseprinzip auch zu längeren Oligomeren führen kann, wurde die Hydroxyethylgruppe des TIPS-Hydroxyethyl-Diethynyltriptycens **2a₁** mit γ -MnO₂ und KOH in Et₂O entfernt (Schema 4.4).^[29] Das Acetylen **2h** wurde mit dem

Iodbaustein **50** in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion unter denselben Bedingungen zur Reaktion gebracht, die auch für die Darstellung des Iodbausteins **50** verwendet wurden. Es wurden 0.95 Äquivalente des Acetylens **2h** eingesetzt. Der Umsatz des Iodbausteins **50** war mäßig und aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts wurde ein Verhältnis des Iodbausteins **50** zum „all“-Oligomer **2a₃** von ca. 1 : 1 bestimmt. Die säulenchromatographische Trennung des Iodbausteins **50** vom Oligomer **2a₃** war unter Inkaufnahme einer Mischfraktion beider Substanzen möglich. Es wurden 32% des „all“-Oligomers **2a₃** isoliert. Die Abhängigkeit einer erfolgreichen Kupplung von der Länge des Oligomers war bereits bei den „alt“-Oligomeren beobachtet worden (siehe Kapitel 4.1). Für eine Optimierung der Reaktion empfehle ich die Reaktionsbedingungen $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{CuI}/\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Toluol}/60\text{ }^\circ\text{C}$, mit denen bereits bei den „alt“-OligoPPEs **1a_n** die Ausbeute gesteigert werden konnte.^[41]

In Abb. 4.9 sind Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des „all“-OligoPPEs **2a₃** abgebildet. Die Lage und daraus folgend die Anzahl der Signale ist von den verwendeten Lösungsmitteln CD_2Cl_2 (Spektrum a) und CDCl_3 (Spektrum b) abhängig. Sehr deutlich ist dies an den Singulets der Protonen H_d bei ca. 5.80-6.50 ppm zu erkennen. Während in CD_2Cl_2 (Spektrum a) 12 Signale detektiert werden, sind in CDCl_3 (Spektrum b) 17 Signale erkennbar. Diese Beobachtung entspricht der Erwartung, dass die Diastereomere in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen werden. Die Signale der aromatischen Protonen bei ca. 6.95-7.80 ppm überlagern einander deutlich. Das kurze Oligomer **2a₃** besitzt drei Triptycylen-Einheiten und eine Hydroxyethylgruppe und damit vier stereogene Einheiten. Es können maximal 16 Stereoisomere vorliegen, genauer gesagt acht diastereomere Enantiomerenpaare. Es wird die Annahme gemacht, dass die Synthese nicht stereoselektiv verlief und somit alle Diastereomere vorliegen, aber nicht alle Diastereomere im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheidbar sind. Im Gegensatz zum Iodbaustein **50** war die Verbindung **2a₃** massenspektrometrisch (MALDI) nachweisbar.

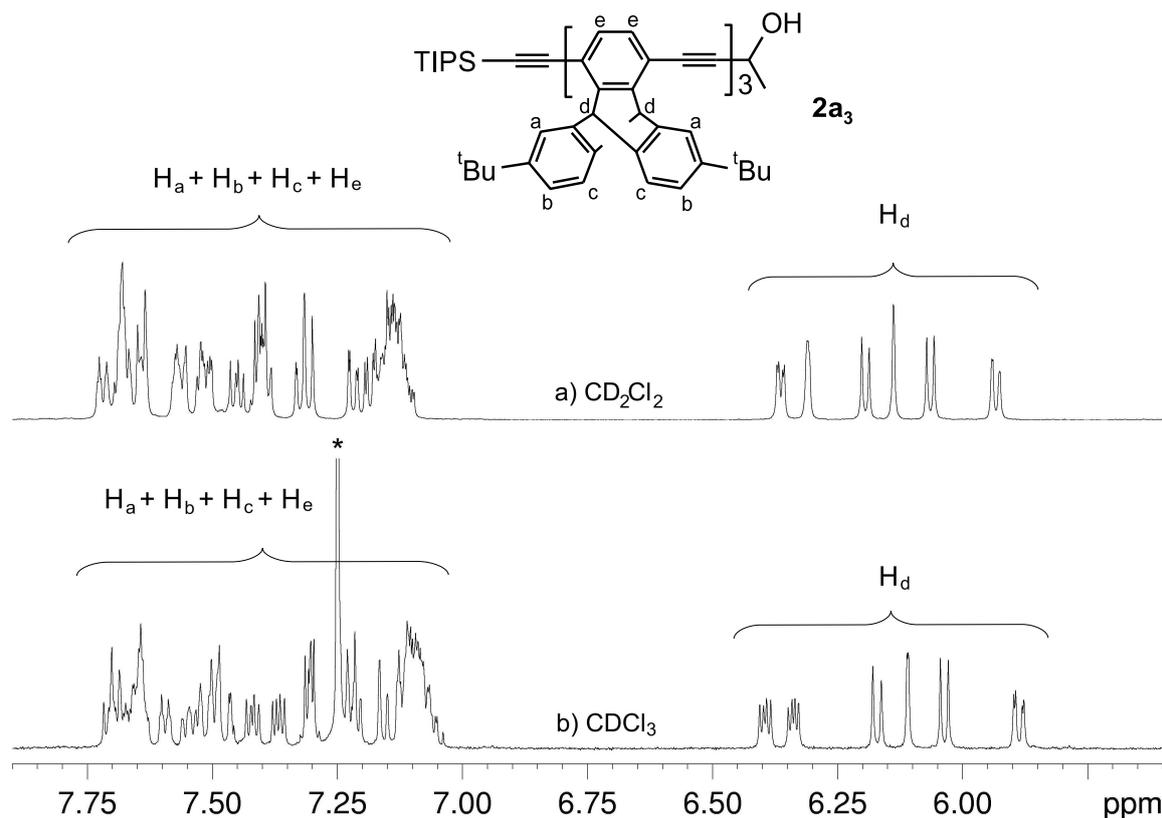


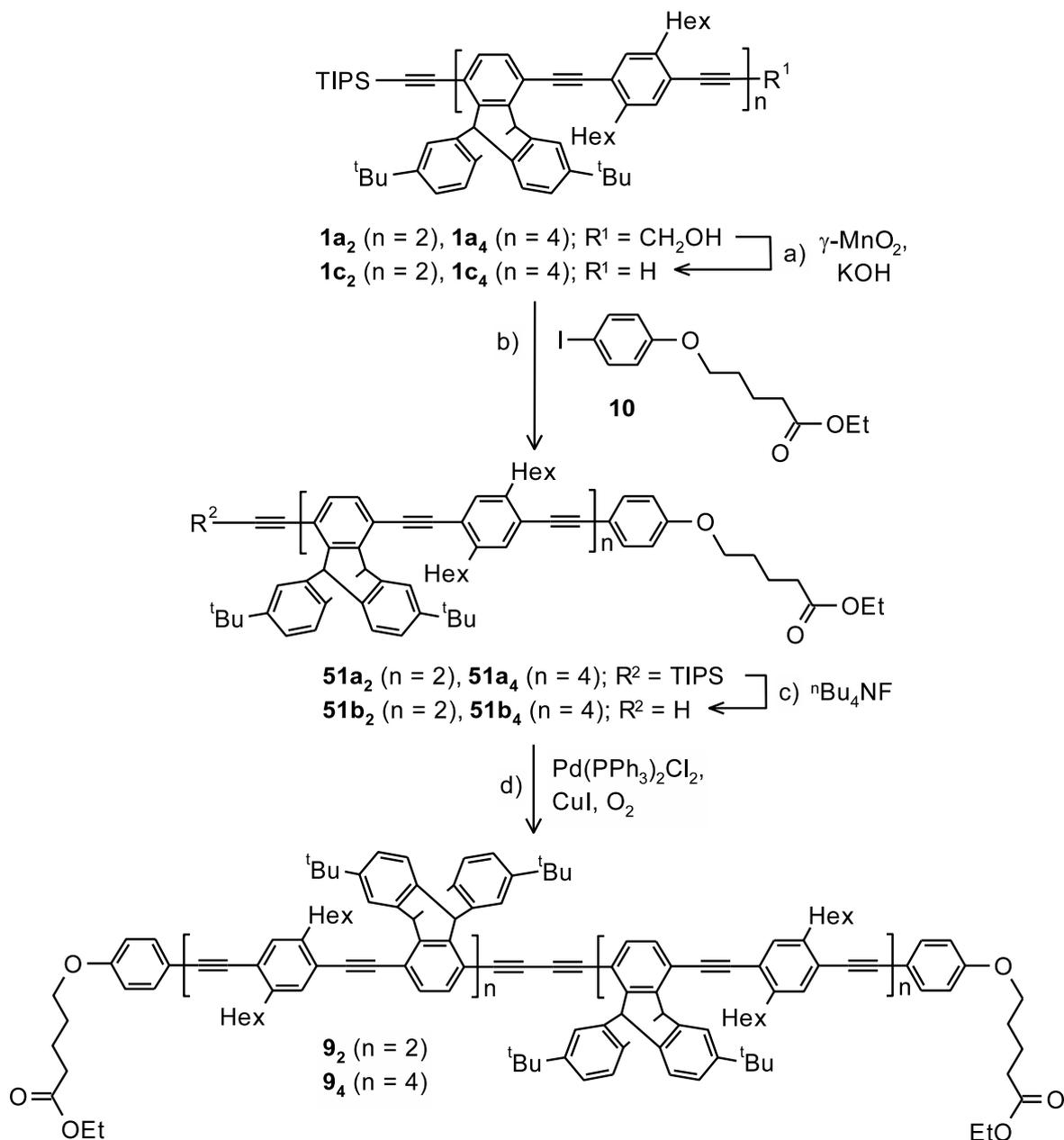
Abb. 4.9: „all“-Triptycylen-OligoPPE **2a₃**. Abhängigkeit der Signallagen im ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, 27 °C) vom Lösungsmittel; * Lösungsmittelsignal; es ist nur ein Stereoisomer des Moleküls gezeigt.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass das „all“-Triptycylen-OligoPPE **2a₃** mit drei Wiederholungseinheiten in einer divergent-konvergenten Synthese dargestellt wurde. Zur Steigerung der Ausbeute bedürfen die Reaktionsbedingungen für die Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion einer Optimierung. Die Annahme, dass längere Oligomere über diese Route dargestellt werden können, ist gerechtfertigt und der Erfolg der Synthese ist abhängig von der Ermittlung der geeigneten Bedingungen für die Kupplungsreaktionen. Die bei der Synthese der „alt“-Triptycylen-OligoPPEs **1a_n** genutzten optimierten Reaktionsbedingungen für die Kupplungsreaktionen längerer OligoPPEs erscheinen auch für die „all“-Triptycylen-OligoPPEs **2a_n** erfolgversprechend.

5 Triptycylen-OligoPPE/Bs: Stäbchen mit zwei polaren „Füßen“

OligoPPEs sind als molekulare Bausteine^{[16][24]} von Interesse, da sie stäbchenförmige Moleküle sind und als Verbindungselemente mit genau bekannter Länge verwendet werden können. Für diesen Einsatz kann eine selektive Modifizierung der Enden der Oligomere von hohem Nutzen sein. Die in dieser Arbeit beschriebenen Triptycylen-OligoPPEs, deren Substitutionsmuster bis auf die Hydroxymethyl-Schutzgruppe unpolar ist, tragen an ihren Enden selektiv abspaltbare Acetylen-Schutzgruppen und können damit selektiv adressiert werden. In unserer Arbeitsgruppe soll ein „gemästetes“ OligoPPE als stäbchenförmige Einheit in einem Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Molekül verwendet werden, welches für die Untersuchung der molekularen Mustererkennung benutzt werden soll (siehe Kapitel 1.4). Solange die Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Moleküle jedoch nicht zur Verfügung stehen, sind für erste Experimente stäbchenförmige Moleküle mit flexibel gebundenen polaren Endgruppen und einer Länge von ca. 10-15 nm von Interesse. Diese können als Modell für das Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Molekül gesehen werden, wobei die Knäuel durch eine polare funktionelle Gruppe ersetzt wurden. Die Knäuel (Abb. 1.5) sind jedoch aufgrund der vielen polaren Gruppen die besseren Haftvermittler bei einer Wechselwirkung mit den hydrophilen Bereichen der Oberfläche und sind daher nicht prinzipiell durch eine polare funktionelle Gruppe ersetzbar.

Die Darstellung der Stäbchen erfolgte entsprechend dem Reaktionsschema in Schema 5.1: 1. Abspaltung der Hydroxymethyl-Schutzgruppe der OligoPPEs **1a_n**, 2. Sonogashira-Hagihara-Kupplung der gewonnenen Acetylene **1c_n** mit dem Aryliodid **10** zu den Oligomeren **51a_n**, 3. Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen und 4. Dimerisierung der Acetylene **51b_n** zu den Butadiinen **9_n**. Diese Synthesesequenz wurde in unserer Arbeitsgruppe mit Dihexyl-substituierten OligoPPEs durchgeführt.^{[108][109]} Im letzten Schritt der Synthese wird eine oxidative Dimerisierung von Acetylenen durchgeführt. Ist es nicht von Nöten, dass das Oligomer unterschiedliche Endgruppen trägt, oder sogar erwünscht, dass gleiche Endgruppen existieren, dann ist die Dimerisierung von Acetylenen eine Möglichkeit schnell lange Oligomere aufzubauen. Die Butadiin-Einheit schmälert nicht die stäbchenartigen Eigenschaften des Oligomers und deren Länge verdoppelt sich in einer Synthesestufe. Die Oligomere, die nach dieser Reaktion eine Butadiin-Einheit tragen, werden OligoPPE/Bs genannt. Die OligoPPE/Bs **9₂** und **9₄** sind ca. 7 bzw. 13 nm lang, wobei bei der Berechnung der Länge nur das konjugierte Rückgrat betrachtet wurde; als Endpunkte des Stäbchens wurden die Sauerstoffatome der Aryloxygruppen gewählt.



Schema 5.1: Synthese der OligoPPE/Bs **9₂** und **9₄**. a) Et₂O oder THF, RT; b) Pd(PPh₃)₄, CuI, ^tPr₂NH, Toluol, 65 °C; c) THF, RT; d) THF, Piperidin, RT.

Das Prinzip wurde an den „alt“-Triptycylen-OligoPPEs **1a_n** mit n = 2 und n = 4 angewendet. Es empfiehlt sich bei kleinen Ansatzgrößen (10-100 mg) während der gesamten Durchführung unstabilisierte Ether zu benutzen. Die isolierten Produkte sind ansonsten mit erheblichen Mengen des Stabilisators 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-methyl-phenol (BHT) kontaminiert. Bei der Synthese wurde zunächst die polare Hydroxymethylgruppe der OligoPPEs **1a_n** mit γ -MnO₂/KOH in Et₂O oder THF abgespalten.^[29] Die Abspaltung verlief langsam (1-2 d) im Vergleich zu der entsprechenden

Reaktion bei den 2,5-Dihexyl-substituierten OligoPPEs und es musste mehr γ -MnO₂ und KOH eingesetzt werden als üblich. Beim OligoPPE **1a₂** wurden insgesamt 18 Äquivalente γ -MnO₂ und 14 Äquivalente KOH eingesetzt und beim OligoPPE **1a₄** 56 Äquivalente γ -MnO₂ und 70 Äquivalente KOH, um eine vollständige Abspaltung der Hydroxymethylgruppe zu erhalten. Üblicherweise reichen 8 Äquivalente γ -MnO₂ und 4 Äquivalente KOH aus.^[81] Die isolierten Acetylene **1c_n** wurden mit dem Benzolderivat **10**, welches eine flexible Alkoxykette mit polarer Ethylestergruppe trägt, in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion umgesetzt. Für die Kupplung des Acetylen **1c₂** wurden zuerst unsere „Hausvorschriften“^[29] verwendet. Unter den Bedingungen Pd₂(dba)₃/PPh₃/CuI/THF/Piperidin/RT konnte kein Umsatz zum Produkt **51a₂** festgestellt werden und auch nach Erhöhung der Temperatur auf 40 °C (3 d) zeigte sich kaum Umsatz. Unter den Bedingungen Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI/THF/Piperidin/RT war der Umsatz des Iodbenzols **10** unvollständig. Das Acetylen **1c₂** wurde mit 1.1 Äquivalenten im leichten Überschuss eingesetzt und aus dem ¹H-NMR-Spektrum wurde das Produkt **51a₂** und der Iodaromat **10** in einem Verhältnis von ca. 0.8 : 1.0 detektiert. Das Oligomer **51a₂** konnte mittels Säulenchromatographie isoliert werden, da die zu trennenden Verbindungen einen ausreichend hohen Unterschied im *R_F*-Wert aufwiesen. Dennoch war der schlechte Umsatz des Iodaromaten **10** nicht zufriedenstellend. Die Reaktion erfolgte mit vollständigem Umsatz des Iodbenzols **10** unter den Bedingungen Pd(PPh₃)₄/CuI/*i*Pr₂NH/Toluol/60 °C/3 d^[41] und es wurden 51-74% des Oligomers **51a₂** wurden isoliert. Bei der entsprechenden Kupplung des Acetylen **1c₄** wurden nur diese Bedingungen verwendet. Der Iodaromat **10** wurde im Überschuss eingesetzt, da sich bei der säulenchromatographischen Isolierung des Oligomers **51a₂** gezeigt hatte, dass das Iodbenzol **10** vom Produkt **51a₂** abtrennbar war. Für das Oligomer **51a₄** wurde ebenfalls die Trennbarkeit vom Iodbaustein **10** erwartet. Bei der Reaktion wurden 1.45 Äquivalente des Iodaromaten **10** eingesetzt und aus dem ¹H-NMR-Spektrum wurden das Produkt **51a₄** und der Iodaromat **10** in einem Verhältnis von ca. 1.7 : 1 detektiert, der maximal mögliche Umsatz entspräche 2.2 : 1. Isoliert wurden 53% reines Produkt **51a₄**. Ein Grund für die niedrige Ausbeute ist sicherlich die mehrfache Säulenchromatographie und das Ausfällen des Materials aus einer Dichlormethan/Methanol-Mischung. Da das Produkt **51a₄** nach der ersten Säulenchromatographie mit Weichmachern verunreinigt war, musste der hohe Aufwand zum Erhalt reiner Substanz betrieben werden. Bei den Weichmachern handelte es sich um einen Phthalsäuredialkylester und weitere nicht identifizierte Verbindungen.

Im Weiteren wurde die TIPS-Schutzgruppe der OligoPPEs **51a_n** mit *n*-Bu₄NF in THF entfernt und die gewonnenen Acetylene **51b_n** wurden unter CuI/Pd(PPh₃)₂Cl₂-

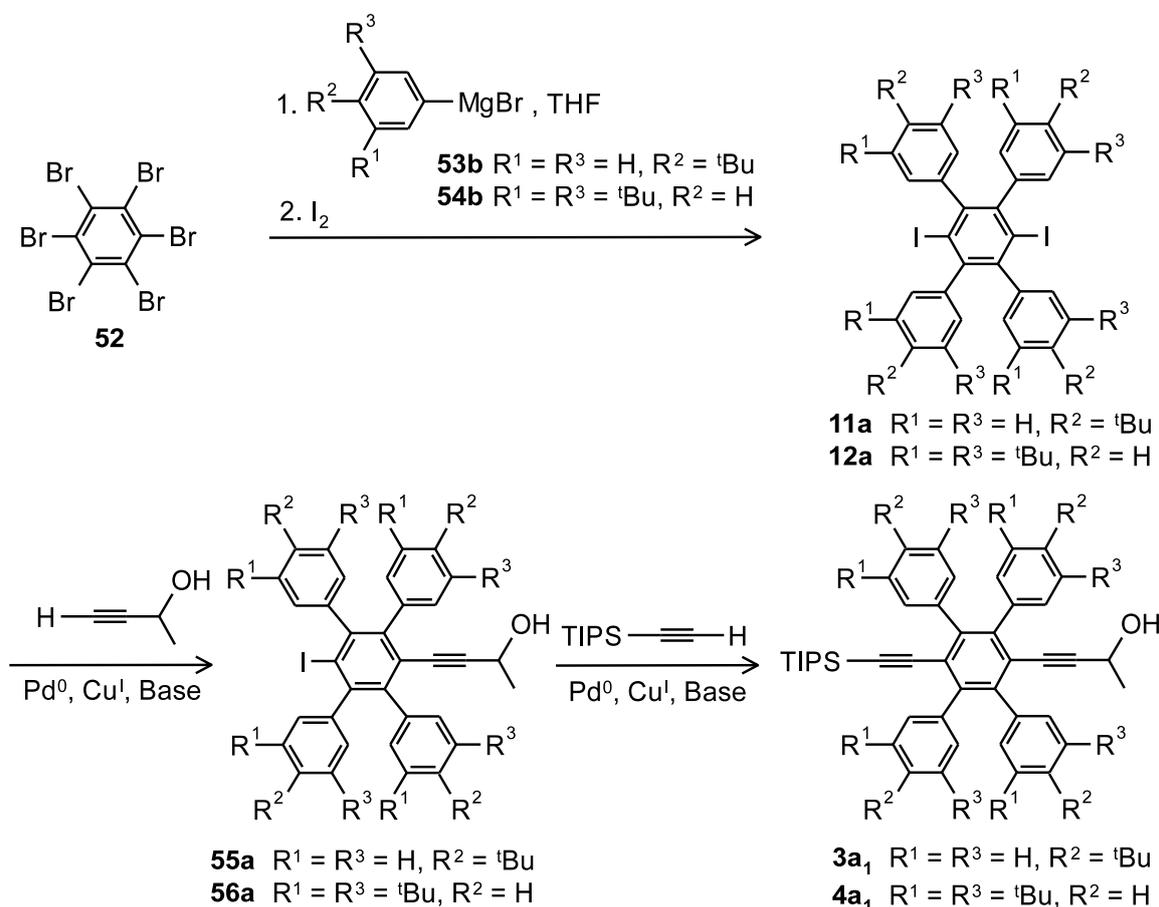
Katalyse mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel zu den OligoPPE/Bs **9_n** umgesetzt. Die Dimerisierung von Acetylenen ist bei Dihexyl-substituierten OligoPPEs üblicherweise eine schnelle und vollständige Reaktion (Reaktionszeit ca. 1-3 h).^[81] Die Dimerisierung des Acetylen **51b₂** war innerhalb von maximal 17 h vollständig (minimale Zeit wurde nicht bestimmt) und es wurden ca. 80% des OligoPPE/Bs **9₂** isoliert. Im Vergleich dazu dauerte die Reaktion beim Acetylen **51b₄** deutlich länger und war nach 24 h noch unvollständig. Auch 3 h nach der Nachdosierung des Pd-Katalysators und von CuI wurde mittels DC-Kontrolle keine erkennbare Verbesserung festgestellt. Nach Isolierung des Rohprodukts wurde dieses zur Entfernung des Katalysatorsystems in Dichlormethan gelöst und durch Kieselgel filtriert. Ein erneuter Ansatz der Dimerisierungsreaktion mit dieser Mischung aus Acetylen **51b₄** und Dimer **9₄** brachte keinen weiteren Umsatz und es wurden 31% des Butadiins **9₄** mittels Säulenchromatographie isoliert.

Zusammenfassend gesagt: Es wurden mit dieser Syntheserieihe die stäbchenförmigen Triptycylen-OligoPPE/Bs **9₂** und **9₄** dargestellt, die je zwei flexibel gebundene Ethylestergruppen tragen und das konjugierte Rückgrat eine Länge von ca. 7 bzw. 13 nm besitzt (O-O-Abstand der Phenylendioxygruppen). Diesem Prinzip folgend können auch andere reaktive Gruppen an die Enden des Stäbchens angebracht werden. Welche das sind, bleibt der Kreativität des Anwenders überlassen. Ergebnisse zum Einsatz der OligoPPE/Bs bei der Untersuchung der molekularen Mustererkennung stehen noch aus.

6 Tetraphenylphenylen-Bausteine

6.1 Auswahl der Synthesestrategie

Die Tetraphenylphenylen-OligoPPEs **3a_n** und/oder **4a_n** sollen aus 1,4-Diiodbenzol **11a** und 1,4-Diethinylbenzol **3a₁** bzw. aus Diiodbenzol **12a** und Diethinylbenzol **4a₁** hergestellt werden (Schema 2.4). Diese Bausteine sind an vier Positionen entweder mit 4-*tert*-Butylphenyl- oder mit 3,5-Di(*tert*-butyl)phenyl-Einheiten substituiert und tragen damit die großen Seitengruppen, die in den Oligomeren erwünscht sind. Die Diethinylbenzole **3a₁** und **4a₁** sollen in einer sukzessiv geführten zweifachen Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion mit But-3-in-2-ol und TIPS-Acetylen aus den Diiodbenzolen **11a** bzw. **12a** dargestellt werden.

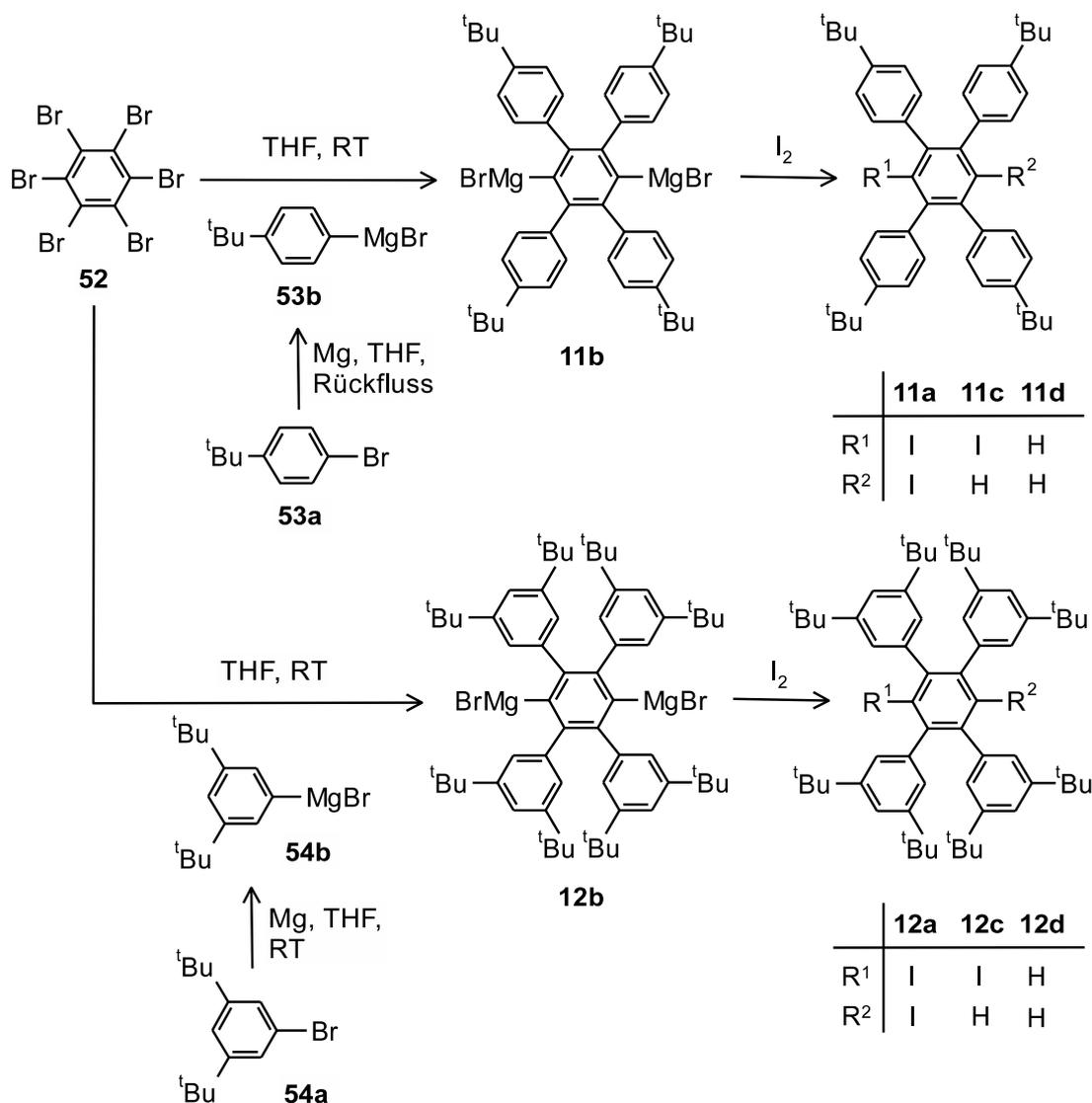


Schema 6.1: Synthesestrategie zur Darstellung der orthogonal geschützten Tetraphenylphenylen-Bausteine **3a₁** und **4a₁**.

Während dieser Arbeit wurde zuerst das 4-*tert*-Butylphenyl-substituierte Diiodbenzol **11a** hergestellt und für die weiteren Synthesen eingesetzt.

6.2 Die Diiodtetraphenylbenzol-Bausteine

Die Synthese der Diiodverbindungen **11a** und **12a** basiert auf den Untersuchungen von Hart et al.,^{[110][111]} der im Jahr 1985 die Eintopfreaktion von Hexahalogenbenzol mit Grignardverbindungen zu Tetraphenylbenzolen beschrieb. Im Jahr 2000 und 2003 beschrieben Protasiewicz et al.^{[112][113]} die Synthese der Diiodbenzole **11a** und **12a** (Schema 6.2). Bemerkenswert bei der Reaktion ist die mehrfache C-C-Bindungsbildung während einer Synthesestufe. Aufgrund des Mechanismus^[110] werden maximal vier C-C-Bindungen in definierter Position geknüpft und durch die Wahl der Aufarbeitungsreagenzien werden die Substituenten in *para*-Position bestimmt.



Schema 6.2: Synthese der 1,4-Diiodbenzole **11a** und **12a**.

Bei der Darstellung der Grignardreagenzien **53b** und **54b** aus 1-Brom-4-(*tert*-butyl)benzol (**53a**) bzw. 1-Brom-3,5-di(*tert*-butyl)benzol (**54a**) und Magnesium wurde eine unterschiedliche Reaktivität der Brombenzole festgestellt. Während bei der Darstellung des *tert*-Butyl-Grignardreagenzes **53b** die Mischung mehrere Stunden erhitzt werden musste, reichte bei der Darstellung des Di(*tert*-butyl)-Grignardreagenzes **54b** ein zweistündiges Rühren bei Raumtemperatur. Nach Zugabe des festen Hexabrombenzols **52** zu den Grignardverbindungen und einer angemessenen Reaktionszeit wurden die Intermediate **11b** und **12b** mit Iod abgefangen. Der Isolierung der Diiodbausteine **11a** und **12a** in einem recht sauberen Zustand kam deren schlechte Löslichkeit in Et₂O zu Gute, da die Verbindungen nach der Extraktion als feine Feststoffe in der organischen Phase schwebten. Das Diiodbenzol **11a** wurde direkt durch Filtration von der organischen Lösung abgetrennt. Das Diiodbenzol **12a** wurde erst nach Entfernen eines Teils des Lösungsmittels und Lagerung der Suspension im Kühlschrank durch Filtration der Suspension isoliert, da zuvor nur anteilig Feststoff ausgefallen war.

Die Ausbeute des Diiodbenzols **11a** von 30% ist deutlich geringer als bei Protasiewicz et al.,^[112] die 68% des Feststoffs isolierten. Da der von mir isolierte Feststoff gering verunreinigt war, wurde aus Toluol umkristallisiert und 25% reisoliert, wobei Reste des Lösungsmittels auch nach mehreren Tagen unter Nutzung des Hochvakuums nicht entfernt werden konnten. Eine Methode, um Materialien lösungsmittelfrei zu erhalten, ist die Gefriertrocknung aus Benzol, bei der das Material in Benzol gelöst wird und nach dem Einfrieren dieser Lösung das Benzol im Vakuum sublimiert wird. Das Material wird in einen amorphen Zustand überführt und kann aufgrund der fehlenden Kristallstruktur lösungsmittelfrei isoliert werden. Die Gefriertrocknung des Diiodbenzols **11a** gelang jedoch nicht, da es zusammen mit dem Benzol sublimierte. Letztendlich verblieben geringe Mengen an Toluol und Benzol im Feststoff. Eine Sublimation des Feststoffs **11a** im Hochvakuum ohne Benzol wurde nicht beobachtet.

Das ¹H-NMR-Spektrum des umkristallisierten Materials belegt eindeutig die Struktur des Moleküls. Im EI-Massenspektrum wurden neben dem Peak für die Masse der Diiodverbindung **11a** auch die Massenpeaks der Verbindungen **11c** und **11d** nachgewiesen, die als Nebenprodukte der Reaktion durch Protonierung der Verbindung **11b** denkbar sind (Schema 6.2). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte jedoch keine Nebenprodukte und die Lage der Signale der Verbindung **11d** sind mir bekannt, da bei einem Experiment bewußt mit wässriger Säure aufgearbeitet wurde, um Verbindung **11d** herzustellen. Es war zunächst unklar, warum sich die Resultate der Massen- und NMR-Spektroskopie widersprachen. Da im ¹H-NMR-Spektrum jedoch keine Nebenprodukte nachweisbar waren, müssen die Verbindungen **11c** und **11d** im Massenspektrometer erzeugt worden sein. Vor der Messung des Massenspektrums wurde die

Probe, auf einem Aluminiumtiegel liegend, auf sehr hohe Temperaturen (400-650 °C) erhitzt, um sie zu verdampfen. Es ist denkbar, dass durch eine Reaktion während des Verdampfungsprozesses ein Austausch der Iod- gegen Wasserstoffatome erfolgt ist. Wie diese Reaktion im Detail vonstatten geht, ist mir nicht bekannt, aber derzeit wird angenommen, dass eine solche Reaktion eintrat.

In dem etherischen Filtrat, welches nach der Extraktion und Filtration erhalten wurde, wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ein geringer Anteil Diiodbenzol **11a** neben 1-*tert*-Butyl-4-iodbenzol (**53c**) und weiteren nicht identifizierten Verbindungen nachgewiesen. Bei einem der zwei durchgeführten Experimente konnte in der etherischen Phase auch ein geringer Anteil an 4,4'-Bis-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl und die zweifach protonierte Spezies **11d** nachgewiesen werden. Nicht nachweisbar war bei beiden Experimenten 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol (**53a**), so dass es vollständig zum Grignardreagenz **53b** umgesetzt wurde.

Die Ausbeute des Diiodbenzols **12a** liegt mit 22% nah an der Literaturausbeute^[113] von 28%. Auf eine Umkristallisation und eine Gefriertrocknung wurde verzichtet. Auch hier konnte ein geringer Anteil an restlichem Lösungsmittel THF nicht im Hochvakuum entfernt werden. EI-massenspektrometrisch wurden, analog zum Diiodbenzol **11a**, neben der Diiodverbindung **12a** auch die Verbindungen **12c** und **12d** nachgewiesen, während die Signale dieser Verbindungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht detektierbar sind. Wie bereits oben diskutiert, sind diese Verbindungen wahrscheinlich aufgrund einer Reaktion während des Verdampfens der Probe im Massenspektrometer entstanden.

Durch die Handhabung beider Diiodbenzole **11a** und **12a** zeigte sich, dass wie erwartet die Di(*tert*-butyl)phenyl-substituierte Verbindung **12a** in organischen Lösungsmitteln etwas besser löslich ist als die *tert*-Butylphenyl-substituierte Verbindung **11a**. Dennoch kann auch beim Diiodbenzol **12a** nicht von einer gut löslichen Verbindung gesprochen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die *tert*-Butylphenyl-substituierte und die Di(*tert*-butyl)phenyl-substituierte Verbindung **11a** bzw. **12a** hergestellt werden konnten. Die Löslichkeit beider Verbindungen in organischen Lösungsmitteln ist nicht besonders gut, wobei das Diiodbenzol **12a** etwas besser löslich ist als das Diiodbenzol **11a**.

6.3 Erste Schritte zum TIPS-Hydroxyethyl-Tetraphenylbenzol-Baustein

Kupplung des 4-*tert*-Butylphenyl-substituierten Diiodbenzols **11a**

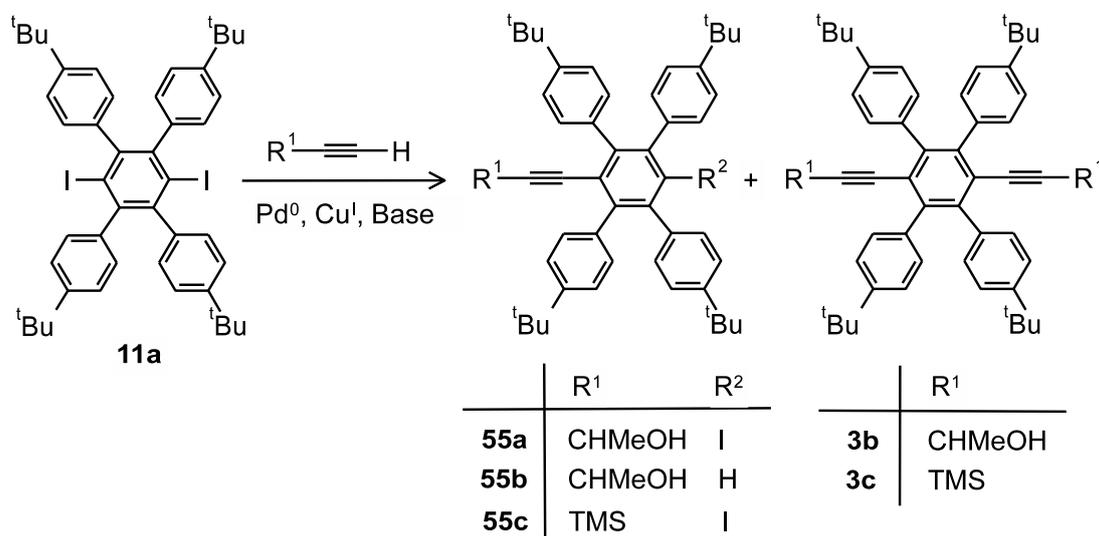
Für die Synthese der Tetraphenylphenylen-OligoPPEs **3a_n** wird neben dem Diiodbenzol **11a** das Diethinylbenzol **3a₁** benötigt. Dieser Baustein sollte aus dem Diiodbaustein **11a** über sukzessive Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktionen mit But-3-in-2-ol und TIPS-Acetylen darstellbar sein (Schema 6.1).

Die schlechte Löslichkeit des Diiodbausteins **11a** in organischen Lösungsmitteln, die bei der Isolierung der Verbindung von Vorteil war, kann für weitere Synthesen hinderlich sein. Die Synthesestrategie (Schema 6.1) des Diethinylbenzols **3a₁** sieht vor, dass bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion zunächst nur ein Iodatom substituiert wird, so dass das Ethynyliodbenzol **55a** entsteht. Wenn bei der Reaktion das Diiodbenzol nur in einem geringen Anteil gelöst vorliegt und das monosubstituierte Produkt möglicherweise besser löslich ist, dann mag dieses in einer vergleichsweise hohen Konzentration vorliegen und zum disubstituierten Produkt weiter reagieren. Es war abzuwarten, ob dies eintritt.

Aufgrund der Substitution des Diiodbausteins **11a** mit voluminösen Phenylgruppen in *ortho*-Position zu den Iodatomen mag die Reaktivität gegenüber einer Substitution mit Acetylenen abgeschwächt sein. Zur Abschätzung der Reaktivität wurde **11a** mit TMS-Acetylen umgesetzt (Schema 6.3). TMS-Acetylen wurde ausgewählt, da Silylacetylene im Vergleich zu Propinol oder But-3-in-2-ol erfahrungsgemäß schnell reagierende Acetylene sind. Aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen Silylgruppe fiel die Wahl auf TMS-Acetylen und nicht auf TIPS-Acetylen. Zudem wird die ¹H-NMR-spektroskopische Identifizierung der Reaktionsprodukte erleichtert, da sich die chemische Verschiebung der Signale der TMS-Gruppe und der *tert*-Butylgruppen deutlich unterscheidet. Im Gegensatz dazu wird die Signallage der TIPS-Gruppe bei ähnlicher chemischer Verschiebung erwartet. Eine Trennbarkeit des Diiodbausteins **11a** und der mono- und disubstituierten Reaktionsprodukte **55c** und **3c** wurde nicht erwartet.

Da der Diiodbaustein **11a** aus Toluol umkristallisiert werden konnte, wurde Toluol als Lösungsmittel für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung ausgewählt. Unter den Bedingungen Pd(PPh₃)₄/CuI/ⁱPr₂NH/Toluol/70 °C wurde ein Äquivalent TMS-Acetylen mit dem Diiodbaustein **11a** umgesetzt (Schema 6.3). Bei dem Experiment lag auch in der Hitze eine Suspension vor, so dass die gewählte Menge an Toluol nicht ausreichte, um eine klare Lösung herzustellen. ¹H-NMR-spektroskopisch und EI-massenspektrometrisch war im Rohprodukt neben dem Massenpeak des Edukts

11a die disubstituierte Verbindung **3c** detektierbar. Das monosubstituierte Produkt **55c** konnte nicht nachgewiesen werden. Es reagierte möglicherweise aufgrund einer besseren Löslichkeit oder einer höheren Reaktivität zum disubstituierten Produkt weiter.



Schema 6.3: Sonogashira-Hagihara-Kupplung des Diiodbenzols **11a** mit TMS-Acetylen bzw. But-3-in-2-ol.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Rohprodukts in CD_2Cl_2 konnte keine klare Lösung zur Messung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums erhalten werden. Das Integralverhältnis des Diiodbenzols **11a** zum disubstituierten Produkt **3c** von ca. 1 : 1 kann daher nur als Tendenz gewertet werden. Weitere Signalmuster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit geringer Intensität konnten keiner Verbindung zugeordnet werden. Im EI-Massenspektrum des Rohprodukts wurden auch die Massenpeaks der Verbindungen **11c** und **11d** detektiert. Auch wenn eine Deiodierung von Iodaromaten eine bekannte Nebenreaktion bei Kupplungsreaktionen ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Existenz der Verbindungen **11c** und **11d** auf eine Reaktion beim Verdampfen der Probe im Massenspektrometer zurückzuführen ist (s.o). Der Versuch der Trennung der entstandenen Verbindungen wurde aufgrund der ähnlichen R_F -Werte (*n*-Pentan/ Et_2O 80:1, $R_F = 0.24, 0.29, 0.33$) nicht unternommen.

Da eine Reaktion der Diiodverbindung **11a** mit TMS-Acetylen möglich war, wurde in einem zweiten Experiment unter denselben Bedingungen die Kupplungsreaktion von **11a** mit But-3-in-2-ol statt TMS-Acetylen untersucht. Aufgrund der polaren Markierung sollte das gewünschte monosubstituierte Produkt **55a** vom erwarteten disubstituierten Produkt **3b** und dem Edukt **11a** mittels Säulenchromatographie abtrennbar sein. Vor

der Reaktion wurde die Menge an Toluol/ i Pr₂NH bestimmt, die nötig war, um das gesamte Material des Diiodbausteins **11a** bei 70 °C zu lösen.

Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts einer vollständig gelösten Probe wurden neben dem Signalmuster der Diiodverbindung **11a** mehrere neue Signalmuster detektiert. Das Dünnschichtchromatogramm des Rohprodukts zeigte neben einem Fleck an der Startposition und dem Fleck für das Edukt **11a** sieben weitere Flecken, deren R_F -Werte geringer sind, als der des Edukts. Die Flecken (R_F = 0.86, 0.74, 0.64, 0.62, 0.56, 0.50, 0.44, 0.40, 0) unterschieden sich nicht alle stark voneinander, so dass eine vollständige chromatographische Trennung aller Verbindungen nicht erfolgen konnte. Die schlechte Löslichkeit des Rohprodukts in Dichlormethan, vermutlich aufgrund der schlechten Löslichkeit des Edukts **11a**, stellte ein Problem für die Chromatographie dar. Ein übliches Verfahren bei der Chromatographie von festen Materialien, die nicht im Laufmittel löslich sind, ist die vorherige Adsorption des Materials an Kieselgel. Die Schwierigkeit bei der Herstellung des Adsorbats ist, dass bei sehr schlecht löslichen Substanzen dessen Kristallisation vor der Adsorption an das Kieselgel bevorzugt ist. Dieses Verhalten wurde für Verbindung **11a** erwartet und daher wurde eine Suspension des Rohprodukts in wenig Dichlormethan direkt auf die Chromatographiesäule (CH₂Cl₂) aufgetragen. Eluiert wurden Produktgemische und in zwei Fraktionen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch die Verbindungen **57** und **58** nachgewiesen. Der Vergleich der Signale der Verbindung **58** zu den Signa-

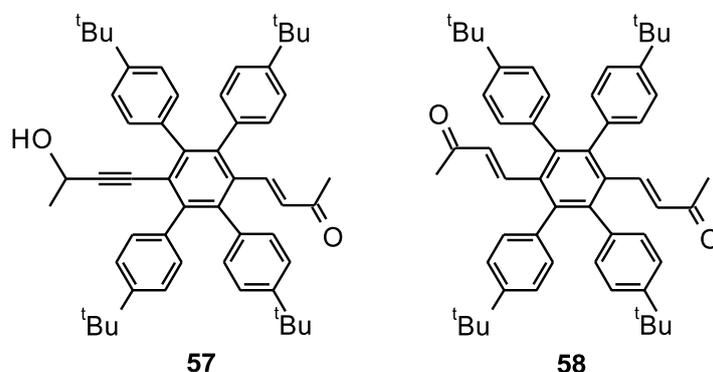


Abb. 6.1: Produkte der Sonogashira-Hagihara-Kupplung des Diiodbenzols **11a** mit But-3-in-2-ol. Reaktionsbedingungen: Pd(PPh₃)₄/CuI/ i Pr₂NH/Toluol/70 °C.

len im Spektrum des Rohprodukts belegen, dass diese Verbindung das Hauptprodukt der Reaktion ist. Das Diiodbenzol **11a** und die Verbindung **58** lagen fast in gleicher Menge vor. Mittels EI-Massenspektrometrie wurden die Masse der Verbindungen **57** und **58** nachgewiesen.¹ Die beiden Produkte entstanden aufgrund einer unerwünschten baseninduzierten Isomerisierung der Butinylgruppe, die in der Literatur bekannt

¹Die Massen der Verbindungen **57**, **58** und des disubstituierten Produkts **3b** sind identisch.

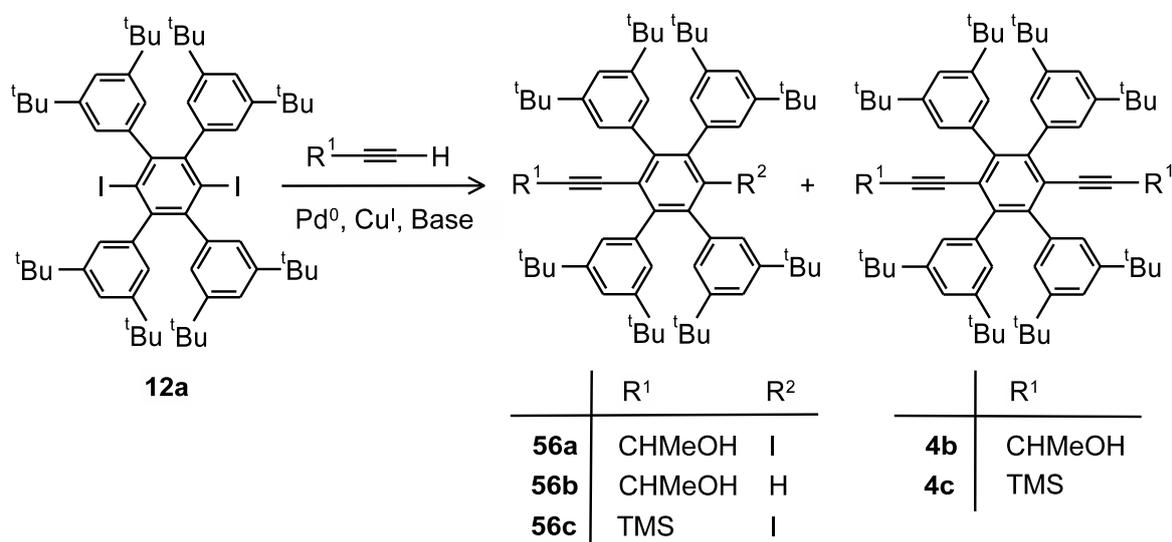
ist.^{[95]–[98]}

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass Diiodbenzol **11a** mit TMS-Acetylen zur disubstituierten Verbindung **3c** umgesetzt wurde. Bei der Reaktion der Diiodverbindung **11a** mit But-3-in-2-ol entstand, aufgrund einer baseninduzierten Isomerisierung der Butinolgruppe, als Hauptprodukt die Verbindung **58**. Die geeigneten Reaktionsbedingungen für die Kupplung des Diiodbenzols **11a** mit But-3-in-2-ol müssen noch ermittelt werden.

Kupplung des 3,5-Di(*tert*-butyl)phenyl-substituierten Diiodbenzols **12a**

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des *tert*-Butylphenyldiiod-Bausteins **11a** in organischen Lösungsmitteln wurde der Di(*tert*-butyl)phenyldiiod-Baustein **12a** dargestellt, welcher aufgrund der zusätzlichen *tert*-Butylgruppen eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen sollte. Bei der Handhabung der beiden Substanzen wurde diese auch beobachtet.

Wie mit dem Diiodbenzol **11a** wurde die Kupplungsreaktion des Diiodbenzols **12a** mit einem Äquivalent TMS-Acetylen unter den Bedingungen Pd(PPh₃)₄/CuI/*i*Pr₂NH/Toluol/70 °C untersucht (Schema 6.4).



Schema 6.4: Sonogashira-Hagihara-Kupplung des Diiodbenzols **12a** mit TMS-Acetylen bzw. But-3-in-2-ol.

Im Vergleich zum analogen Experiment - der Umsetzung des Diiodbenzols **11a** mit TMS-Acetylen - lag ebenfalls keine klare Reaktionslösung vor, jedoch schien nur wenig

Feststoff ungelöst geblieben zu sein. Die Beurteilung dessen fiel aufgrund der dunkelbraunen Reaktionslösung/-suspension schwer. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts wurde die disubstituierte Verbindung **4c** nachgewiesen, aber nicht das monosubstituierte Produkt **56c**. Die Lösung der NMR-Probe enthielt einen geringen Anteil an Feststoff, sodass das über die Integrale der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmte Verhältnis des Edukts **12a** und des Produkts **4c** von ca. 2 : 1 nur als Tendenz gewertet werden kann.

Die bei der Kupplung des Diiodbenzols **11a** mit But-3-in-2-ol verwendeten Reaktionsbedingungen erwiesen sich als ungeeignet, da die eingetretene unerwünschte baseninduzierte Isomerisierung der Butinolgruppe zu Verbindung **58** als Hauptprodukt führte. Da die Löslichkeit des Diiodbenzols **12a** in organischen Lösungsmitteln besser ist als die des Diiodbenzols **11a**, wurde die Kupplung des Diiodbenzols **12a** mit But-3-in-2-ol mit unserer Hausvorschrift $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}/\text{THF}/\text{Piperidin}/\text{RT}$ untersucht. Als Lösungsmittel konnte THF benutzt werden und die Reaktionslösung musste nicht erhitzt werden. Dies ist insofern günstig, da Nebenreaktionen vermehrt bei erhöhter Temperatur auftreten. Jedoch erfolgte in diesem Fall kein Umsatz des Edukts **12a**. Die Untersuchungen der Kupplungsreaktionen wurden an dieser Stelle aus zeitlichen Gründen beendet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Reaktionsbedingungen für die Kupplung des Diiodbenzols **12a** mit TMS-Acetylen schnell ermittelt werden konnten und die Reaktion zum disubstituierten Derivat **4c** geführt hat. Weitere Versuche werden zeigen, ob unter diesen Bedingungen auch TIPS-Acetylen reagieren wird. Die Reaktionsbedingungen für die Kupplung mit But-3-in-2-ol müssen noch ermittelt werden.

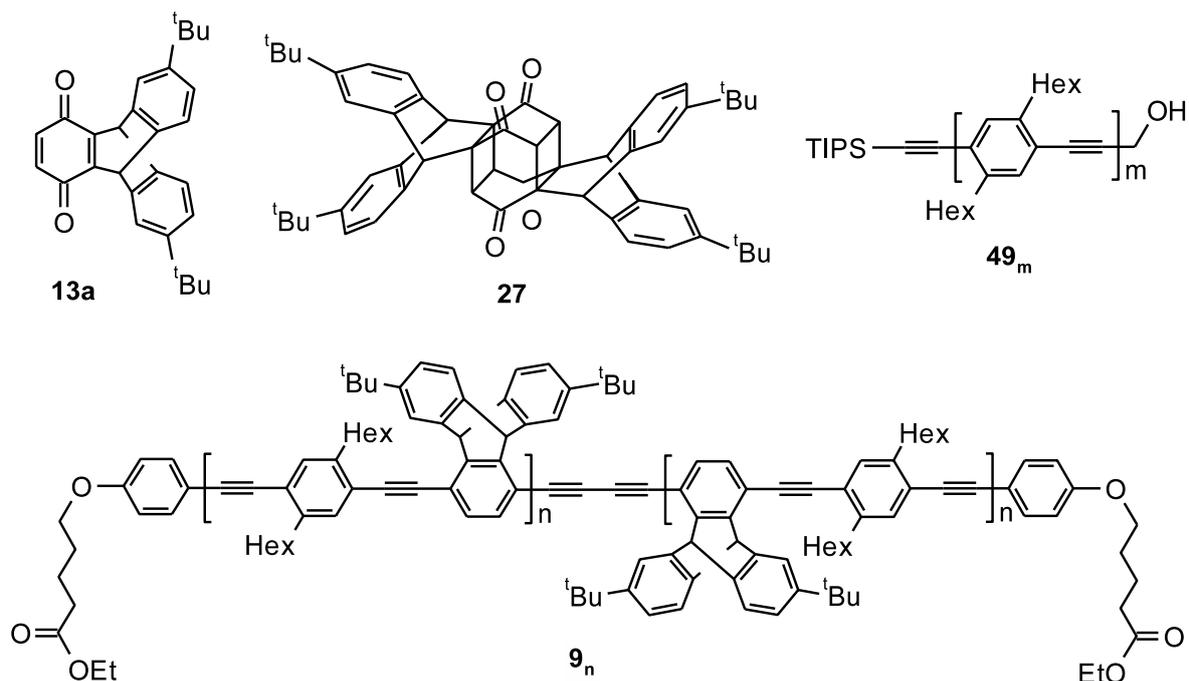


Abb. 7.2: Weitere zentrale Verbindungen aus dieser Dissertationsschrift.

Die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der „alt“-Triptycylene-OligoPPEs **1a_n** wurden im Vergleich zu denen der Dihexyl-substituierten OligoPPEs **49_m** studiert. In Lösung zeigen sie ähnliche optische Eigenschaften. Im Drop-Cast-Film wurden das Triptycylene-OligoPPE **1a₄** und das Dihexylgruppen-substituierte OligoPPE **49₉** vor und nach dem Tempern untersucht. Im Film liegt das Triptycylene-OligoPPE **1a₄** im elektronischen Grundzustand deutlich weniger stark planarisiert vor als das Dihexyl-Nonamer **49₉**. Im angeregten Zustand zeigen beide Oligomere Excimer-Bildung. Demnach konnte der Einbau der Triptycylene-Einheiten in das Oligomer die π - π -Wechselwirkungen nicht unterdrücken. Im Gegensatz zu den literaturbekannten PolyPPEs zeigen die Triptycylene-OligoPPEs **1a₄** beim Tempern keine Änderung der Molekülanordnung.

Die Möglichkeit der selektiven Endgruppenfunktionalisierung der Triptycylene-OligoPPEs **1a_n** wurde durch die Synthesen der Stäbchen **9₂** und **9₄** gezeigt. Diese Stäbchen mit zwei polaren und flexiblen „Füßen“ sollen zukünftig für die Untersuchung der molekularen Mustererkennung eingesetzt werden.

Neben den Triptycylene-Einheiten wurden auch Tetraphenylphenylene-Einheiten als Bausteine für „gemästete“ OligoPPEs in Betracht gezogen (Abb. 7.3). Die OligoPPEs **3a_n** und **4a_n** sollten aus den Diiodbausteinen **11a** bzw. **12a** und den TIPS-Hydroxyethyl-Bausteinen **3a₁** bzw. **4a₁** darstellbar sein.

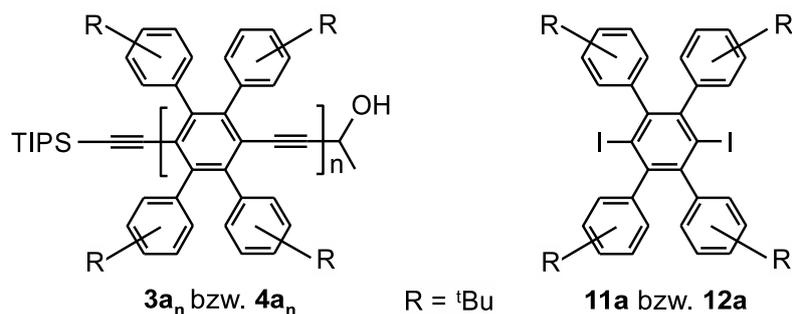


Abb. 7.3: Tetraphenyl-OligoPPEs **3a_n** und **4a_n** und die Diiodbausteine **11a** und **12a**.

Die Diiodbausteine **11a** und **12a** boten sich als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der TIPS-Hydroxyethyl-Bausteine **3a₁** bzw. **4a₁** mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktionen an. Beide Diiodverbindungen konnten mit dem sterisch wenig anspruchsvollen TMS-Acetylen zur Reaktion gebracht werden. Zukünftig muss überprüft werden, ob TIPS-Acetylen ebenso reagiert. Bei der Reaktion des Diiodbausteins **11a** mit But-3-in-2-ol erfolgte zwar eine Kupplung, jedoch trat unter den gewählten Bedingungen eine unerwünschte baseninduzierte Isomerisierung der Butinolgruppe ein. Die optimalen Bedingungen für die Kupplung der Diiodbausteine mit But-3-in-2-ol müssen noch ermittelt werden.

8 Summary

Within the scope of this work, the “fatted” oligo(*para*-phenyleneethynylene)s (oligoPPEs) **1a_n** with $n = 1-4$ and **2a₃** were synthesized (Figure 8.1). The “alt”-tritycene oligoPPEs **1a_n** consist of alternating triptyceneethynylene- and dihexylphenyleneethynylene moieties and the “all”-tritycene oligoPPEs **2a_n** consist of repeating triptyceneethynylene moieties. The bicyclic bulky side groups shall function as a spacer between the oligomers to prevent aggregation.

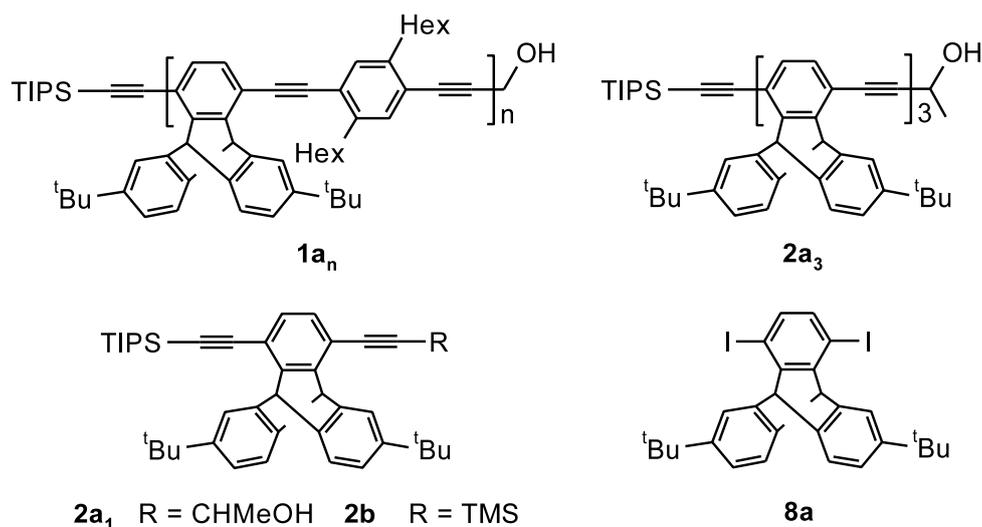


Figure 8.1: Synthesized “alt”- and “all”-tritycene oligoPPEs **1a₃** and **2a_n**, respectively, and the triptycene building blocks **2a₁**, **2b** and **8a**.

The oligoPPEs were synthesized based on the building blocks TIPS-hydroxyethyl- and TIPS-TMS-diethynyltritycene **2a₁** and **2b**, respectively, and diiodotriptycene **8a** (Figure 8.1). The key reactions were the deprotection of silyl and hydroxyethyl protected acetylenes as well as Sonogashira-Hagihara coupling reactions of aryl iodides and acetylenes.

The starting material for the syntheses of all triptycene building blocks was di(*tert*-butyl)tritycenequinone **13a** (Figure 8.2). The key steps were the addition of lithium-acetylides to quinones, the reduction of the 1,2-adducts with concomitant water elimination and the Cacchi-Sonogashira-Hagihara coupling reaction of arylsulfonates with acetylenes. The starting material di(*tert*-butyl)tritycenequinone **13a** was light sensitive and by exposure to sunlight the photodimer **27** was obtained due to [2+2]-cycloadditions (Figure 8.2).

The absorption and fluorescence properties of the “alt”-oligoPPEs **1a_n** were analyzed and compared to the dihexyl-substituted oligoPPEs **49_m** of similar lengths. In solution they behave likewise. In a drop-cast film, before and after annealing, the optical properties of the oligomers differ clearly: The triptycene oligoPPE **1a₄** shows a much

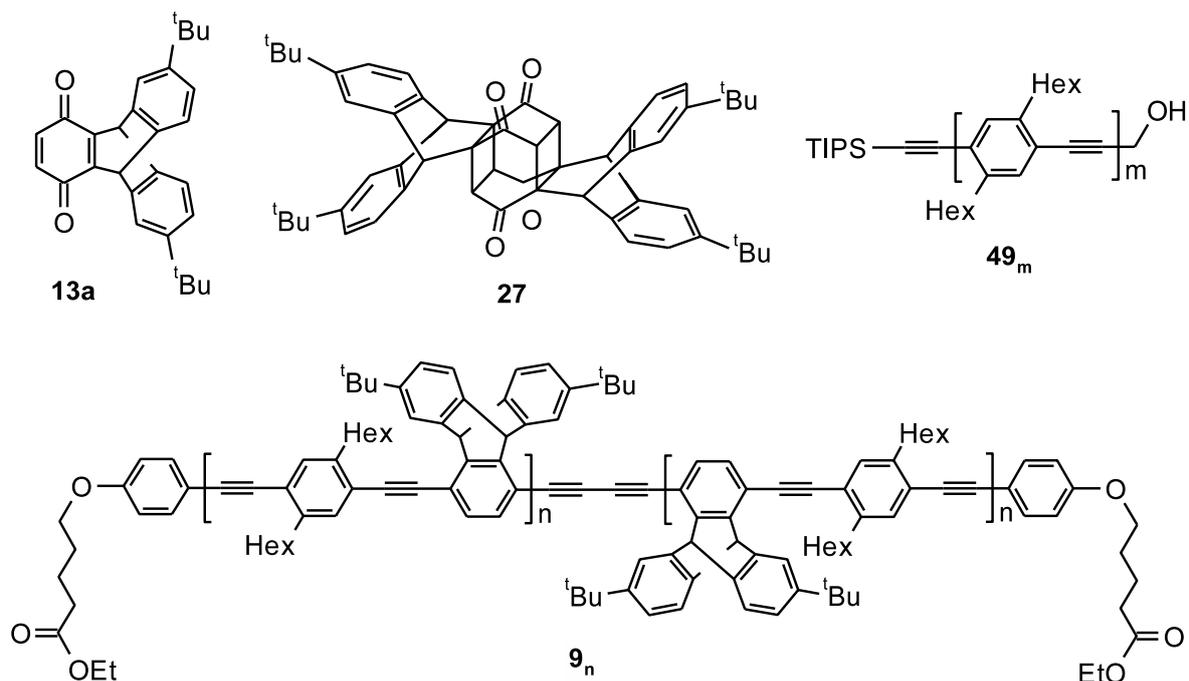


Figure 8.2: Several central compounds mentioned in this thesis.

less planarized backbone in the electronic ground state than the dihexyl-substituted oligoPPE **49₉**. In the excited state both oligomers show excimer formation. As a result, the triptycene-units do not suppress the π - π -interaction. In contrast to dialkyl-substituted polyPPEs, the triptycene oligoPPE **1a₄** shows nearly no change of the oligomer orientation after tempering of the film.

The possibility to modify the endgroups of the triptycene oligoPPEs **1a_n** selectively was shown by the syntheses of the oligomers **9₂** and **9₄**. These rods bear two polar and flexible “feet” and shall be used for the investigation of molecular pattern recognition processes.

Besides the triptycene moieties, tetraphenylphenylene moieties were considered as building blocks for “fatted” oligoPPEs (Figure 8.3). The oligomers **3a_n** and **4a_n** shall be synthesized by using the diiodobenzenes **11a** and **12a**, respectively. Additionally the TIPS-hydroxyethyl-building blocks **3a₁** and **4a₁** were needed as starting materials.

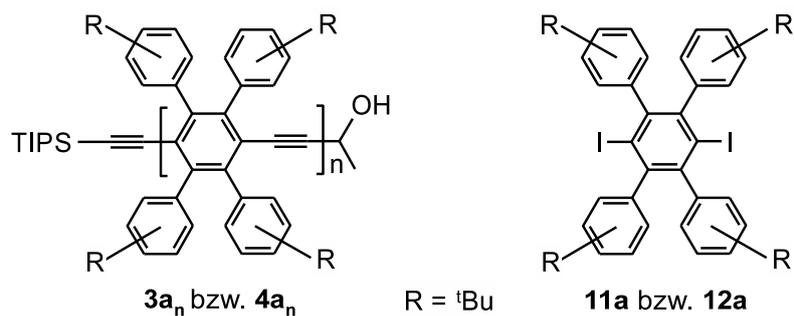


Figure 8.3: Building blocks for the syntheses of tetraphenylphenylene-oligoPPEs $\mathbf{3a_n}$ and $\mathbf{4a_n}$.

The diiodobenzenes $\mathbf{11a}$ and $\mathbf{12a}$ offered the opportunity to use them as starting materials for the synthesis of the TIPS-hydroxyethyl-building blocks $\mathbf{3a_1}$ and $\mathbf{4a_1}$, respectively. Sonogashira-Hagihara-coupling reactions were used and it was possible to couple both diiodobenzenes with the sterically low hindered TMS-acetylene. Future experiments must show, whether TIPS-acetylene will react similarly. The reaction of diiodobenzene $\mathbf{11a}$ with but-3-yn-2-ol led to a coupling product, but an undesired base-induced isomerization of the butynol-group occurred. The ideal coupling conditions for the reaction of the diiodobenzenes with but-3-yn-2-ol still need to be determined.

9 Experimenteller Teil / experimental part

9.1 General working methods

THF was dried over sodium/benzophenone. Piperidine was distilled from CaH_2 . Pyridine was purchased from Merck in SeccoSolv® quality and was used as received. $\gamma\text{-MnO}_2$,^[114] 1,4-dihexyl-2,5-diiodobenzene (**6**) and 1,4-dihexyl-2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)-5-iodobenzene (**7**) were prepared according to the literature.^[29] If not mentioned otherwise, the reactions were carried out under an argon atmosphere using the Schlenk technique. The solvents or solutions were degassed through at least three freeze-pump-thaw-cycles. Thin layer chromatography was performed with silicagel coated aluminium foils (Merck, 60 F₂₅₄). Spots were detected using a UV-lamp ($\lambda = 254$ nm and / or 366 nm). Chromatography was carried out under slight pressure using silica gel (Merck, 40-63 μm , or Acros, 35-70 μm). If not mentioned differently, the crude product was adsorbed onto a small quantity of silica gel through dissolving it in CH_2Cl_2 , adding silica gel to this solution, and removing the solvent (40 °C, reduced pressure). The resulting freely flowing powder was applied to a silica gel column by pouring it into a small amount of solvent overlaying the silica gel column. Solvents were removed using a rotary evaporator at 40 °C and reduced pressure. Towards the end of solvent removal, most of the materials form a voluminous solid foam abruptly. Of several compounds the material used for analytical purposes was freeze-dried from benzene to remove residual solvent which was tenaciously adhering to the compounds. Melting points were performed in open capillaries and are not corrected. The NMR spectra were recorded at 30 °C (250 MHz instrument) and at 27 °C (500 MHz and 600 MHz instrument) using the solvent as an internal standard. Carbon multiplicity was determined by a DEPT-135 experiment and, as mentioned with the individual experiments, HMQC spectra were measured to support signal assignments. For signal assignment, atoms are labelled as shown in figure 9.1. The atoms of the triptycene building blocks are labelled analogously. If a differentiation is possible, the atoms are assigned to the region *int*, *ext-Si*, and *ext-OH*. For quoting the shifts of the protons H_e , which form an AB spinsystem, the middle position between the two signals of A and the middle position between the two signals of B is given despite the distinct roof effect. MALDI TOF mass spectra were recorded with a Voyager® DE Instrument mounted with a 1.2 m flight tube. Ionisation was achieved using a LSI nitrogen laser (337 nm beam wavelength, 3 ns pulse width, 3 Hz repetition rate). Depending on the mass range the ions were accelerated with 15 to 20 kV. If not mentioned differently, 2-[(2E)-3-(4-*t*-butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitrile (DCTB)^[115] was used as the matrix and THF as solvent to prepare the samples. EI mass spectra were recorded using an Autospec X

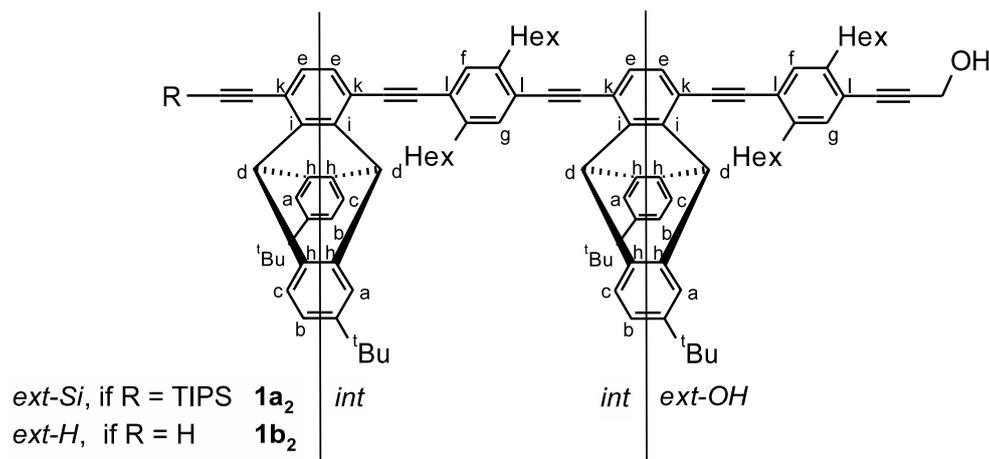


Figure 9.1: Labelling of atoms for the assignment of NMR signals shown by using the oligoPPEs **1a₂** and **1b₂** as an example. In this drawing, neither the possibility of isomers differing in their tacticity nor other configurational isomerism is taken into account. The NMR spectra gave no hint that the proton or carbon resonances are sensitive to the tacticity.

magnetic sector mass spectrometer with EBE geometry (Vacuum Generators, Manchester, UK) equipped with a standard EI source (70 eV). Ions were accelerated by 8 kV. With both MS-techniques, MALDI TOF and EI, cations were detected. ESI/APCI mass spectra were recorded using an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) equipped with a standard ESI/APCI source. Samples were introduced by direct infusion with a syringe pump. Nitrogen served both as the nebulizer gas and the dry gas. Nitrogen was generated by a Bruker nitrogen generator NGM 11. Helium served as cooling gas for the ion trap. The UV/Vis and emission spectra were obtained from solutions in CHCl₃ with concentrations of 5-6 μmol/L using a Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spectrometer. The UV/Vis spectra of drop cast films on quartz were performed on a Shimadzu UV-2450 UV Vis Spectrometer using an integrating sphere (Ulbricht sphere). Emission spectra in CHCl₃ and from the drop-cast films were recorded on a Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. Abbreviation: sh = shoulder.

9.2 Syntheses of starting materials

2,6-Di-*tert*-butylanthracene (21) This reaction was carried out at ambient atmosphere. To a suspension of anthracene (70.0 g, 392 mmol) in trifluoroacetic acid (600 mL) was added *tert*-butanol (120 g, 1.63 mol). The slightly greenish suspension was heated to 103 °C for 25.5 h.^[116] After cooling to rt, the black-greenish suspension was filtered and the isolated solid was suspended in a mixture of *n*-pentane (ca. 300 mL) and water (ca. 200 mL). The two liquid phases were separated. The turbid or-

ganic phase was filtered and the thus isolated solid was washed with a small amount of *n*-pentane to obtain a slightly greenish solid containing *n*-pentane (101 g). Recrystallisation of a part of the crude product (27.3 g) from petroleum ether (40-60 °C)/*n*-hexane (ca. 1.7 L) gave 2,6-di-*tert*-butylantracene (**21**) (13.4 g, 43%) as colorless flaky crystals. Some of the solvent of the mother liquor was removed (ca. 1.4 L) and additionally 2,6-di-*tert*-butylantracene (**21**) (3.04 g, 10%) was obtained as a slightly yellowish solid. Mp: 90 °C (sintering), 230 °C (melting); ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.31 (s, 2 H, H-9, H-10), 7.92 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, H-4, H-8), 7.86 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 2 H, H-1, H-5), 7.54 (dd, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2 H, H-3, H-7), 1.44 (s, 18 H, CH₃); ¹³C NMR (62.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 147.9 (C-2, C-6), 132.0 and 130.9 (quart. C_{Ar} other than C-2, C-6), 128.0 (C-4, C-8), 125.6 (C-9, C-10), 125.3 (C-3, C-7), 122.7 (C-1, C-5), 35.2 (CMe₃), 31.1 (CH₃); ¹³C NMR signal assignment in agreement with HMQC. Elemental analysis calcd (%) for C₂₂H₂₆ (290.448): C 90.98, H 9.02, found C 90.61, H 8.94; MS (MALDI TOF, no matrix, 20 kV) *m/z* = 291.76, 290.71 [M]⁺.

Di(*tert*-butyl)triptycenequinone 13a This reaction was carried out at ambient atmosphere. A yellow-brownish suspension of 2,6-di-*tert*-butylantracene (**21**) (15.0 g, 51.6 mmol), *p*-benzoquinone (**20a**) (27.9 g, 258 mmol) and glacial acetic acid (330 mL) was heated to reflux for 5.7 h. After the reaction mixture was cooled to rt, it was poured onto ice (ca. 100 g). The resulting brownish precipitate was isolated by filtration and washed with hot water (70 °C) until the filtrate reached pH 5-6. The solid was dried under vacuum over P₄O₁₀. Column chromatography *n*-pentane/Et₂O 4:1, length 55 cm, diameter 6.5 cm; no pressure applied) gave di-*tert*-butyltriptycenequinone **13a** (12.3 g, 60%; *R_F* = 0.44) as an orange colored solid containing a trace of a photoreaction product. The column size was used to separate most of the photoreaction product which was eluted closely after product **13a**. The intensities of the ¹H NMR signals of the photoreaction product are smaller than the ¹³C satellites of compound **13a**. Ahead of this product, 2,6-di-*tert*-butylantracene (**21**) (8 mg) was eluted. Addition of CuCl as described in the literature^[43] did not improve the yield. Analytical data of triptycenequinone **13a**: ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H_a), 7.33 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H_c), 7.04 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H, H_b), 6.57 (s, 2 H, H_e), 5.72 (s, 2 H, H_d), 1.26 (s, 18 H, CH₃); ¹³C NMR (62.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 184.0 (C_k), 152.4 (C_i), 149.3 (^tBu), 144.3 and 141.4 (C_h), 135.8 (C_e), 124.1 (C_c), 122.5 (C_b), 122.1 (C_a), 47.6 (C_d), 34.9 (CMe₃), 31.6 (CH₃); ¹³C NMR signal assignment in agreement with HMQC. MS (EI) *m/z* (%) = 398.2 (50), 397.2 (32), 396.2 (100) [M]⁺, 282.2 (21), 383.2 (38), 381.2 (58); C₂₈H₂₈O₂ (396.529).

9.3 Isolation of the photoproducts **26** and **27**

A mixture of the photoproducts **26** and **27** was once isolated during the recrystallisation of triptycenedioxime **44**, because the solubility of the photoproducts in AcOH is poor. The solid was filtered off from the hot solution of triptycenedioxime **44** in AcOH. Analysis by ^1H NMR spectroscopy showed that the isolated yellow powder consists mostly of the photoproduct **27**.

During the light test of triptycenequinone **13a** (exposure of the solid material to sunlight, normal day and night cycles) the two photoproducts **26** and **27** were formed in the beginning, but just the photoproduct **27** is detectable after a long period of time.

Labelling of atoms for the assignment of NMR signals is shown in Figure 9.2.

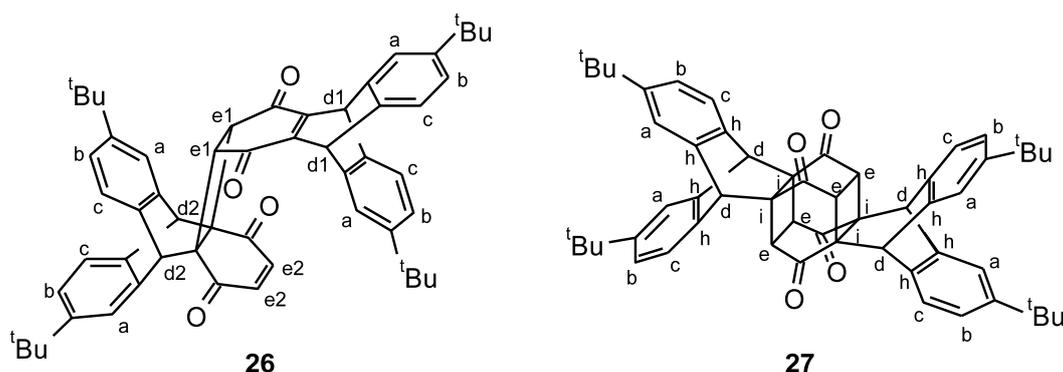


Figure 9.2: Labelling of the atoms of the photoproducts **26** and **27**. In case of photoproduct **26** just one enantiomer is shown.

Analytical data obtained from isolated photoproduct **27** after isolation during the recrystallisation of triptycenedioxime **44** and degradation of photoproduct **26**:

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.34 and 7.33 (2 d, 4J = 1.6 Hz, 2 H each, H_a), 7.27 and 7.24 (2 d, 3J = 7.9 Hz, 2 H each, H_c), 7.15 and 7.01 (2 dd, 4J = 1.7 Hz, 3J = 7.9 Hz, 2 H each, H_b), 4.69 and 4.68 (2 s, 2 H each, H_d), 2.77 and 2.71 (AB-spinsystem, 3J = 9.3 Hz, 4 H, H_e), 1.24 and 1.19 (2 s, 18 H each, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.39 and 7.36 (2 d, 4J = 1.8 Hz, 2 H each, H_a), 7.30 and 7.24 (2 d, 3J = 8.0 Hz, 2 H each, H_c), 7.21 and 7.04 (2 dd, 4J = 1.8 Hz, 3J = 8.0 Hz, 2 H each, H_b), 4.699 and 4.695 (2 s, 2 H each, H_d), 2.75 and 2.72 (AB-spinsystem, 3J = 9.4 Hz, 4 H, H_e), 1.26 and 1.20 (2 s, 18 H each, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (125.6 MHz, CDCl_3): δ = 200.8 and 200.6 ($\text{C}_k=\text{O}$), 150.2 and 149.4 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 139.5, 139.2, 136.9 and 136.4

(C_h), 125.71 and 125.67 (C_c), 123.7 and 123.6 (C_b), 123.3 and 123.1 (C_a), 60.0 (C_i), 50.14 and 50.05 (C_e), 46.04, 45.99 (C_d), 34.6 and 34.5 (C(CH₃)₃), 31.44 and 31.37 (C(CH₃)₃).

Analytical data obtained from a mixture of the photoproducts **26** and **27** and triptycenequinone **13a** during the light test:

Analytical data of photoproduct **26**:

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.53 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H_a), 7.43 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, H_c), 7.41 and 7.39 (2 d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H each, H_a), 7.281 and 7.278 and 7.262 (3 d, ³J = 8.0 Hz, 1 H each, H_c), 7.11 (broad s, 1 H, H_a), 7.05-6.90 (m, 4 H, H_b), 5.50 (s, 2 H, H_{d1}), 5.30 and 5.24 (AB-spinsystem, ³J = 10.2 Hz, 2 H, H_{e2}), 4.78 (s, 2 H, H_{d2}), 2.87 and 2.84 (AB-spinsystem, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H_{e1}), 1.29, 1.22, 1.20 and 1.15 (4 s, 9 H each, C(CH₃)₃);

Analytical data obtained from a mixture of the photoproducts **26** and **27**:

MS (EI) *m/z* (%) = 792.6 [M]⁺, 777.6 [M-Me]⁺, 702.4, 434.2, 396.3, 381.3; C₅₆H₅₆O₄ (793.058).

9.4 Syntheses of the triptycene building blocks

9.4.1 TIPS-TMS-diethynyltriptycene **2b** – Route A

TIPS-1,2-adduct 14a The glassware was flamedried before use. A solution of *n*-butyllithium in hexane (1.6 M, 23 mL, 37 mmol) was added to a solution of triisopropylsilylethyne (7.4 mL, 33 mmol) in THF (60 mL) at -78 °C. This reaction mixture was stirred for 15 min at -78 °C before it was added dropwise over a period of 20 min to a solution of triptycenequinone **13a** (10.8 g, 27.2 mmol) in THF (80 mL) at -78 °C. Upon this addition a turquoise colored solution was obtained. After stirring the reaction mixture for 2.5 h at 78 °C, Et₂O and water were added to the cold reaction mixture, the phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et₂O and the combined organic phases were washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl and dried over MgSO₄. The solvent was removed and the solid residue was fractionated by column chromatography with *n*-pentane/E₂O 5:2 giving 1,2-adduct **14a** (5.29 g, 34%; *R_F* = 0.31) as a beige colored solid. After changing the solvent to CH₂Cl₂ a second fraction of 1,2-adduct **14a** (7.61 g, 48%) was obtained as a beige colored solid. Both fractions consists of two diastereomers D1 and D2 in the ratio of approx. 2:1. Ahead of the product, a mixture of mainly triisopropylsilylethyne, a very small amount of starting

quinone **13a** ($R_F = 0.49$) and other unidentified compounds ($R_F = 0.68$) were eluted. The chromatographic isolation of the 1,2-adduct **14a** can be skipped. Reduction and water elimination to obtain phenol **19a** works with crude **14a** as well. Analytical data of the 1,2-adduct **14a**: $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): Signals of diastereomer D1: $\delta = 7.45$ (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, H_a), 7.36 (m, 1 H of D1, H_a of D1 and D2), 7.30 (d, $^3J = 8$ Hz, 1 H of D1, H_c of D1 and D2), 7.28 (d, $^3J = 8$ Hz, 1 H_c), 7.00 and 6.95 (2 dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H each, H_b), 6.71 (d, $^3J = 9.8$ Hz, 1 H of D1, H_e of D1 and D2), 6.05 (d, $^3J = 9.8$ Hz, 1 H, H_e), 5.72 and 5.51 (2 s, 1 H each, H_d), 2.18 (s, 1 H, OH), 1.25, 1.24, and 1.23 (3 s, 18 H of D1, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ of D1 and D2), 0.90-1.15 (m, 21 H of D1; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ of D1 and D2). Signals of diastereomer D2: $\delta = 7.36$ (m, 2 H of D2, H_a of D1 and D2), 7.32 (d, $^3J = 8$ Hz, 1 H, H_c), 7.30 (d, $^3J = 8$ Hz, 1 H of D2, H_c of D1 and D2), 7.03 and 6.97 (2 dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H each, H_b), 6.71 (d, $^3J = 9.8$ Hz, 1 H of D2, H_e of D1 and D2), 6.04 (d, $^3J = 9.8$ Hz, 1 H, H_e), 5.71 and 5.49 (2 s, 1 H each, H_d), 2.16 (s, 1 H, OH), 1.25, 1.24, and 1.23 (3 s, 18 H of D1, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ of D1 and D2), 0.90-1.15 (m, 21 H of D1; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ of D1 and D2); The shifts of the signals were found to be concentration dependent. The reported shifts were obtained from a rather diluted solution (3 mg/ 0.6 mL). MS (EI) m/z (%) = 579.3 (39), 578.3 (80) $[\text{M}]^+$, 535.3 (22), 519.3 (36), 315.2 (30); $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Si}$ (578.910).

TIPS-phenol 19a To a solution of 1,2-adduct **14a** (12.9 g, 22.3 mmol) in THF (p.a., 150 mL) cooled with a NaCl/ice-bath, were added zinc powder (4.39 g, 67.2 mmol) and glacial acetic acid (150 mL). The resulting green-grey colored suspension was allowed to come to rt. After 16.5 h at rt, the reaction was incomplete due to TLC (*n*-pentane/ Et_2O 3:2). Therefore, zinc powder (2.17 g, 33.2 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for another 26 h at rt. (Comment: The reaction was complete after 5 h according to TLC). Et_2O and water were added, the phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et_2O , and the combined organic layers were washed several times with a saturated aqueous solution of NaHCO_3 and dried over MgSO_4 . Removal of solvent gave a beige-orange colored solid. Column chromatography (*n*-pentane/ Et_2O 3:2) gave phenol **19a** (11.1 g, 88%; $R_F = 0.38$) as a beige colored solid containing a trace of Et_2O . $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.47$ and 7.41 (2 d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H each, H_a), 7.33 and 7.29 (2 d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H each, H_c), 7.04 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, H_b), 7.01 and 6.44 (2 d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H each, H_e), 5.92 and 5.75 (2 s, 1 H each, H_d), 5.16 (s, 1 H, OH), 1.26 and 1.25 (2 s, 39 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C NMR}$ (125.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 151.0$ and 150.7 (C_i ortho to $\text{C}\equiv\text{C}$, C_kOH), 149.0 and 148.9 (C^tBu), 145.32 and 145.27 (C_h para to ^tBu), 142.6 and 142.5 (C_h meta to ^tBu), 132.1 (C_i ortho to OTf), 129.6 (C_e ortho to $\text{C}\equiv\text{C}$),

123.7 and 123.5 (C_c), 122.3 (C_b), 121.5 and 121.3 (C_a), 113.2 (C_e ortho to OH), 112.0 (C_kC≡C), 105.2 and 92.4 (C≡C), 52.3 and 47.2 (C_d), 34.9 and 34.8 (CMe₃), 31.61 and 31.56 (C(CH₃)₃), 19.0 (CH(CH₃)₂), 11.9 (CHMe₂); MS (EI) *m/z* (%) = 562.30 (42) [M]⁺, 519.24 (100); C₃₉H₅₀OSi (562.911).

TIPS-triflate 18c The glassware was flamedried before use. Triflic anhydride (4.5 mL, 27 mmol) was added dropwise over a period of 40 min to a solution of phenol **19a** (11.1 g, 19.7 mmol) in pyridine (85 mL) under ice-bath cooling, upon which the color of the solution turned from yellow to orange. The reaction mixture was stirred at rt for 22.2 h. A suspension was obtained to which Et₂O and water and, in order to dissolve the precipitate, CH₂Cl₂ and 2N HCl were added. The phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et₂O and the combined organic phases were washed with 2 N HCl and brine and finally dried over MgSO₄. Removal of the solvent yielded a yellow colored solid. Column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 3:2) gave triflate **18c** (11.5 g, 84%; *R_F* = 0.74) as a slightly beige colored solid. Mp: 183-184 °C; ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.50 and 7.45 (2 d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H each, H_a), 7.37 and 7.33 (2 d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H each, H_c), 7.19 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, H_e), 7.09 and 7.08 (2 dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H each, H_b), 6.90 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H, H_e), 6.00 and 5.73 (2 s, 1 H each, H_d), 1.27 (m, 39 H, C(CH₃)₃, CH(CH₃)₂); ¹³C NMR (125.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 152.2 (C_kOTf or C_i), 149.59 and 149.55 (C^tBu), 144.5 and 143.7 (C_h para to ^tBu), 144.2 (C_i or C_kOTf), 141.7 and 140.9 (C_h meta to ^tBu), 138.7 (C_i or C_kOTf), 130.1 (C_e ortho to C≡C), 124.2 and 123.9 (C_c), 122.8 (C_b), 122.1 and 121.7 (C_a), 119.5 (C_kC≡C), 119.1 (q, ¹*J* = 320.9 Hz, CF₃), 118.3 (C_e ortho to OTf), 103.3 and 96.6 (C≡C), 52.5 and 48.6 (C_d), 34.94 and 34.90 (CMe₃), 31.5 (C(CH₃)₃), 19.0 (CH(CH₃)₂), 11.8 (CHMe₂); Elemental analysis calcd (%) for C₄₀H₄₉F₃O₃SSi (694.974): C 69.13, H 7.11, found C 68.90, H 7.20; MS (EI) *m/z* (%) = 694.24 (75) [M]⁺, 651.19 (100).

TIPS-TMS-diethynyltriptycene 2b starting from TIPS-triflate 18c To a degassed solution of triflate **18c** (2.47 g, 3.55 mmol) and trimethylsilylethyne (1.0 mL, 7.0 mmol) in ⁱPr₂NH (70 mL), Pd(PPh₃)₄ (203 mg, 0.18 mmol), CuI (255 mg, 1.34 mmol) and *n*-Bu₄NBr (3.43 g, 10.6 mmol) were added. The mixture was heated to 95 °C for 17.2 h. Then most of the solvent (about 60 mL) was distilled off (115-120 °C, 1 atm) and Et₂O and water were added to the residue. The phases were separated, the aqueous phase was extracted with a mixture of Et₂O/CH₂Cl₂, the combined organic phases were washed with 2 N HCl and brine and were dried over MgSO₄. The solvent

was removed giving a brown solid which was subjected to column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 10:1). Diethynyltritycene **2b** (487 mg, 21%; *R_F* = 0.36) was obtained as a yellow colored solid, containing a trace of an unidentified byproduct. Several other chromatographic fractions contained the product **2b**, however in mixture with more or less unidentified byproducts and in some cases additionally starting material.

Comment: Gaseous diisopropylamine was found to dissolve the highly viscous silicon grease which was used to grease the glass joints. To keep the sealing through silicon grease intact, either a rather large flask or a flask with a long neck was used, this way minimizing the contact between gaseous diisopropylamine and silicon grease.

9.4.2 TIPS-TMS-diethynyltritycene **2b** – Route B

TMS-1,2-Adduct 14b The glassware was flame dried before use. A solution of *n*-butyllithium in hexane (1.6 M, 22 mL, 35 mmol) was added to a solution of trimethylsilylethyne (4.5 mL, 31 mmol) in THF (60 mL) at -78 °C. After stirring the reaction mixture at -78 °C for another 15 min, this solution of trimethylsilylethynyllithium was added dropwise over a period of 20 min to a solution of triptycenequinone **13a** (10.4 g, 26.2 mmol) in THF (80 mL) at -78 °C. The color of the solution changed immediately from orange to turquoise. After stirring the reaction mixture at -78 °C for 2 h, Et₂O and water were added to the cold reaction mixture, the phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et₂O, and the combined organic phases were washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl and dried over MgSO₄. Removal of solvent gave a beige-orange colored solid, which was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and applied as such to a chromatography column. Chromatography (solvent gradient CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/Et₂O 20:1 → CH₂Cl₂/Et₂O 10:1) gave firstly a mixture of a minimal amount of the starting quinone **13a** and unidentified byproducts (2.17 g, *R_F* (*n*-pentane/Et₂O 5:2) = 0.58, 0.50), secondly TMS-1,2-adduct **14b** (8.55 g, 66%; *R_F* (*n*-pentane/ Et₂O 5:2) = 0.27) as a yellow-beige colored solid and finally a mixture (1.13 g, *R_F* (*n*-pentane/ Et₂O 5:2) = 0.27, 0.19) of the TMS-1,2-adduct **14b** and a product that had been resulted from a 1,2-addition of BuLi to starting compound quinone **13a**. The product **14b** consists of two diastereomers D1 and D2 in the ratio of approx. 2:1. Analytical data of 1,2-adduct **14b**: ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): Signals of diastereomer D1: δ = 7.48 and 7.44 (2 d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H each, H_a), 7.332 (d, ³*J* = 8 Hz, 1 H of D1, H_c of D1 and D2), 7.31 (d, ³*J* = 8 Hz, 1 H, H_c), 7.06 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H, H_b), 7.03 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H of D1, H_b of D1 and D2), 6.68 (d, ³*J* = 9.9 Hz, 1 H, H_e), 6.01 (broadened d, ³*J* = 9.9 Hz, 1 H of D1, H_e of D1 and D2),

5.70 (s, 1 H of D1, H_d of D1 and D2), 5.54 (s, 1 H, H_d), 2.52 (s, 1 H of D1, OH of D1 and D2), 1.265 (1 s, 18 H, C(CH₃)₃), 0.18 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); Signals of diastereomer D2: δ = 7.46 and 7.43 (2 d, 4J = 1.7 Hz, 1 H each, H_a), 7.332 (d, 3J = 8 Hz, 1 H of D2, H_c of D1 and D2), 7.326 (d, 3J = 8 Hz, 1 H, H_c), 7.08 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, H_b), 7.03 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H of D2, H_b of D1 and D2), 6.69 (d, 3J = 9.9 Hz, 1 H, H_e), 6.01 (broadened d, 3J = 9.9 Hz, 1 H of D2, H_e of D1 and D2), 5.70 (s, 1 H of D2, H_d of D1 and D2), 5.53 (s, 1 H, H_d), 2.52 (s, 1 H of D1, OH of D1 and D2), 1.273 and 1.25 (2 s, 9 H each, C(CH₃)₃), 0.20 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); Elemental analysis calcd (%) for C₃₃H₃₈O₂Si (494.751): C 80.11, H 7.74, found C 79.90, H 7.98; HRMS (MALDI) m/z = 494.26348, calcd. for C₃₃H₃₈O₂Si (494.26356).

TMS-Phenol 19b To a solution of 1,2-adduct **14b** (8.55 g, 17.3 mmol) in THF (p.a., 120 mL) cooled with a NaCl/ice-bath, were added zinc powder (5.66 g, 86.5 mmol) and glacial acetic acid (120 mL). The resulting a green-grey colored suspension was allowed to come to rt. After 17.2 h of stirring the reaction mixture at rt, Et₂O and water were added, residual zinc was filtered off. The phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et₂O, and the combined organic phases were washed several times with a saturated aqueous solution of NaHCO₃ and dried over MgSO₄. Removal of the solvent yielded a slightly yellow colored solid. Column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 3:2) yielded phenol **19b** (7.0 g, 85%; R_F = 0.33) as a slightly beige colored solid. Ahead of this product, a fraction containing unidentified compounds (469 mg) were eluted. Analytical data of phenol **19b**: Mp: 138-140 °C; ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.46 and 7.44 (2 d, 4J = 2.0 Hz, 1 H each, H_a), 7.33 (d with broadened signals, 3J = 7.8 Hz, 2 H, H_c), 7.051 and 7.048 (2 dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 2.0 Hz, 1 H each, H_b), 6.98 and 6.44 (2 d, 3J = 8.4 Hz, 1 H each, H_e), 5.82 and 5.74 (2 s, 1 H each, H_d), 5.19 (s, 1 H, OH), 1.274 and 1.268 (2 s, 9 H each, C(CH₃)₃), 0.37 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (62.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 150.94 and 150.88 (C_i ortho to C≡C, C_kOH), 149.1 and 149.0 (C^tBu), 145.4 (C_h para to ^tBu), 142.6 (C_h meta to ^tBu), 132.2 (C_i ortho to OTf), 129.7 (C_e ortho to C≡C), 123.8 and 123.5 (C_c), 122.4 and 122.3 (C_b), 121.5 and 121.3 (C_a), 113.3 (C_e ortho to OH), 111.7 (C_kC≡CSiMe₃), 103.3 and 96.5 (C≡C), 52.6 and 47.2 (C_d), 34.90 and 34.85 (CMe₃), 31.63 and 31.62 (C(CH₃)₃), 0.3 (Si(CH₃)₃); Elemental analysis calcd (%) for C₃₃H₃₈OSi (478.750): C 82.79, H 8.00, found C 82.62, H 7.87; MS (EI) m/z (%) = 478.22 (100) [M]⁺, 463.20 (65), 365.09 (16).

TMS-Triflate 18d The glassware was flamedried before use. To a solution of phenol **19b** (6.97 g, 14.5 mmol) in pyridine (50 mL), cooled with an ice-bath, was added dropwise triflic anhydride (3.2 mL, 18.9 mmol) over a period of 30 min. The color of the solution turned from yellow to orange. After stirring the reaction mixture for 19.5 h at rt, Et₂O and 2N HCl were added, the phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et₂O and the combined organic phases were washed with 2 N HCl and brine and were dried over MgSO₄. Upon solvent removal an orange colored solid was obtained. Column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 3:2; *R_F* = 0.75) gave triflate **18d** (8.08 g, 91%) as a slightly yellow colored solid. Mp: 107-109 °C; ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.49 and 7.47 (2 d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H each, H_a), 7.36 (slightly broadened d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H, H_c), 7.17 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, H_e), 7.11 and 7.07 (2 dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H each, H_b), 6.90 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, H_e), 5.89 and 5.72 (2 s, 1 H each, H_d), 1.28 and 1.27 (2 s, 9 H each, C(CH₃)₃), 0.39 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 152.0 (C_kOTf or C_i), 149.59 and 149.55 (C^tBu), 144.5 (C_h para to ^tBu), 144.3 (C_i or C_kOTf), 143.8 (C_h para to ^tBu), 141.8 and 140.9 (C_h meta to ^tBu), 138.7 (C_i or C_kOTf), 130.1 (C_e ortho to C≡C), 124.2 and 123.9 (C_c), 122.9 and 122.8 (C_b), 122.1 and 121.7 (C_a), 119.21 (C_kC≡CSiMe₃), 119.16 (q, ¹*J* = 321.0 Hz, CF₃), 118.3 (C_e ortho to OTf), 101.3 and 100.4 (C≡C), 52.4 and 48.5 (C_d), 34.95 and 34.92 (CMe₃), 31.6 (C(CH₃)₃), 0.1 (SiMe₃); Elemental analysis calcd (%) for C₃₄H₃₇F₃O₃SSi (610.813): C 66.86, H 6.11, found C 66.89, H 6.13; MS (EI) *m/z* (%) = 610.16 (100) [M]⁺, 595.13 (74).

TIPS-TMS-diethynyltriptycene 2b starting from TMS-triflate 18d To a degassed yellowish solution of triflate **18d** (4.01 g, 6.56 mmol) and triisopropylsilylethyne (2.2 mL, 9.7 mmol) in ⁱPr₂NH (100 mL), Pd(PPh₃)₄ (0.38 g, 0.33 mmol), CuI (1.25 g, 6.56 mmol) and *n*-Bu₄NBr (6.35 g, 19.7 mmol) were added. The brown colored reaction mixture was heated to 95 °C for 19 h. Then most of the solvent (about 90 mL) was distilled off (125 °C, 1 atm) and Et₂O, CH₂Cl₂ and water were added to the residue. The phases were separated, the aqueous phase was extracted with a mixture of Et₂O/CH₂Cl₂, the combined organic phases were washed with 2 N HCl and brine and dried over MgSO₄. Removal of the solvent gave a brown solid containing the starting material triflate **18d** and TIPS-TMS-diethynyltriptycene **2b** in a ratio of 1 : 2.4 (¹H NMR spectroscopically determined). Column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 10:1) gave diethynyltriptycene **2b** (2.39 g, 57%; *R_F* = 0.39) and triflate **18d** (1.14 g, 28%; *R_F* = 0.25), contaminated with a small amount of diethynyltriptycene **2b** as beige colored solids. Comment: Gaseous diisopropylamine was found to dissolve the highly viscous silicon grease which was used to grease the glass joints. To keep the sealing through silicon

grease intact, either a rather large flask or a flask with a long neck was used, this way minimizing the contact between gaseous diisopropylamine and silicon grease.

Mp: 116-117 °C; ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.48 and 7.45 (2 d, 4J = 1.8 Hz, 1 H each, H_a), 7.37 and 7.33 (2 d, 3J = 7.9 Hz, 1 H each, H_c), 7.10 and 7.07 (2 m, 4 H, H_b , H_e), 5.97 and 5.87 (2 s, 1 H each, H_d), 1.30 (s, 30 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.41 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (125.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 149.2 (C^tBu), 148.6 and 148.3 (C_i), 145.0 and 144.9 (C_h para to ^tBu), 142.24 and 142.15 (C_h meta to ^tBu), 128.1 and 128.0 (C_e), 123.8 and 123.7 (C_c), 122.6 and 122.5 (C_b), 121.5 and 121.4 (C_a), 119.1 and 118.7 ($\text{C}_k\text{C}\equiv\text{C}$), 104.7 and 96.3 ($\text{C}\equiv\text{CTIPS}$), 102.7 and 100.0 ($\text{C}\equiv\text{CTMS}$), 52.4 and 52.3 (C_d), 34.9 (CMe_3), 31.61 and 31.58 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 19.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 11.8 (CHMe_2); ^{13}C NMR signal assignment in agreement with HMQC; Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Si}_2$ (643.116): C 82.18, H 9.09, found C 82.13, H 8.96; MS (EI) m/z (%) = 642.32 (78) $[\text{M}]^+$, 600.27 (56), 599.27 (100); UV/Vis: λ (ϵ [$10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]) = 273 (sh, 29.59), 281 (49.12), 297 (61.88), 322 (5.00) nm.

9.4.3 TIPS-hydroxyethyl-diethynyltriptycene 2a₁ – Route C

Triptycenehydroquinone 16 The reaction was carried out under ambient atmosphere. Triptycenequinone **13a** (1.49 g, 3.76 mmol) was dissolved in Et_2O (60 mL) and was extracted with an solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (85% content of solid, 9.26 g, 45.2 mmol) in water (110 mL). The color of the organic phase turned from orange to light yellow and was extracted with brine and dried over MgSO_4 . The solvent was removed and triptycenehydroquinone **16** was isolated as a yellowish solid (1.29 g, 86%; R_F = 0.53 in Et_2O). Further purifying is not obligatory. Performing a column chromatography (Et_2O) showed no further purification of the material, so far detectable by ^1H NMR spectroscopy and TLC, furthermore the chromatography was tedious. Mp: >300 °C; ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.46 (d, 4J = 1.9 Hz, 2 H, H_a), 7.33 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H, H_c), 7.03 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2 H, H_b), 6.37 (s, 2 H, H_e), 5.71 (s, 2 H, H_d), 4.67 (s, 2 H, OH), 1.26 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^1H NMR (250 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.74 (s, 2 H, OH), 7.39 (d, 4J = 1.9 Hz, 2 H, H_a), 7.28 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H, H_c), 6.96 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2 H, H_b), 6.30 (s, 2 H, H_e), 5.72 (s, 2 H, H_d), 1.21 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (62.9 MHz, DMSO-d_6): δ = 147.2 ($\text{C}_k\text{-OH}$), 145.7 ($\text{C}_{Ar}\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 144.7 (C_h para to ^tBu), 143.0 (C_h meta to ^tBu), 132.3 (C_i), 122.9 (br, C_c), 120.9 (br, C_b), 120.4 (C_a), 112.8 (C_e), 46.5 (C_d), 34.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); MS (ESI, anion detected) m/z = 433.3 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$; $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (398.546).

Triptycenedinonaflate 17a Triptycenedihydroquinone **16** (1.25 g, 3.14 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (37 mL) and NEt₃ (3.7 mL) and nonafluorobutanesulfonyl fluoride (1.36 mL, 7.53 mmol) was added dropwise to the yellowish solution. After 1 h a green-blue color of the reaction mixture was observed and after 19.5 h Et₂O, water and a 10% aqueous solution of HCl were added. After extraction the aqueous phase was washed twice with Et₂O and the organic phases were washed with brine and dried over MgSO₄. The solvent was removed and a beige colored solid was obtained and applied to a column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1) to yield triptycenedinonaflate **17a** (2.68 g, 87%, *R_F* = 0.82) as a slightly greenish solid. Mp: 112 °C; ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.54 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H, H_a), 7.39 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H, H_c), 7.12 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H, H_b), 7.07 (s, 2 H, H_e), 5.80 (s, 2 H, H_d), 1.27 (s, 18 H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 150.1 (C_{Ar}C(CH₃)₃), 143.7, 143.3, 142.5 and 140.5 (C_h, C_i, C_k), 124.4 (C_c), 123.2 (C_b), 122.3 (C_a), 120.4 (C_e), 105.0-125.0 (low intensity signals, CF) (48.9 (C_d), 35.0 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃); MS (ESI, cation detected) *m/z* (%) = 985.3 [M+Na]⁺, 685.7; C₃₆H₂₈F₁₈O₆S₂ (962.718).

Triptyceneditriflate 17b The glassware was flamedried before use. Triflic anhydride (260 μL, 1.51 mmol) was added dropwise to an ice-bath cooled slightly reddish solution of triptycenedihydroquinone **16** (603 mg, 1.51 mmol) in pyridine (6 mL). The reaction mixture was stirred at rt for 17.5 h. After checking by TLC and recognising that the reaction was not complete triflic anhydride (40 μL, 0.23 mmol) was added dropwise and the mixture was stirred for another 23.5 h. Et₂O and 2N HCl were added for extraction. The phases were separated, the reddish aqueous phase was extracted with Et₂O and the combined organic phases were washed with 2 N HCl and finally dried over MgSO₄. Removal of the solvent yielded triptyceneditriflate **17b** (864 g, 86%, *R_F* = 0.76 in *n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:2) as a yellow colored solid. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.53 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H, H_a), 7.40 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H, H_c), 7.12 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H, H_b), 7.05 (s, 2 H, H_e), 5.78 (s, 2 H, H_d), 1.27 (s, 18 H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (125.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 149.9 (C_{Ar}C(CH₃)₃), 143.5, 143.2, 142.4 and 140.4 (C_h, C_i, C_k), 124.3 (C_c), 123.1 (C_b), 122.3 (C_a), 120.3 (C_e), 119.1 (q, ¹*J* = 321 Hz, CF₃) (48.7 (C_d), 35.0 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃); C₃₀H₂₈F₆O₆S₂ (662.671).

Hydroxyethyl-triflate 18a To a degassed slightly yellow-greenish colored solution of triptycenedinonaflate **17a** (1.00 g, 1.03 mmol) and but-3-yn-2-ol (41 μL, 0.52 mmol)

in $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (30 mL) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (54 mg, 0.094 mmol), PPh_3 (82 g, 0.313 mmol) and CuI (20 mg, 0.105 mmol) were added. The color of the reaction mixture turned to brown and was heated to 90 °C for 65 h. After cooling to rt Et_2O and water were added and the aqueous phase was extracted twice with Et_2O and once with CH_2Cl_2 . The organic phases were washed eight times with 2N HCl, once with brine and were dried over MgSO_4 . The solvent was removed and the obtained light brown colored solid was dissolved in a small amount of CH_2Cl_2 and applied as such to a column chromatography (CH_2Cl_2). First triptycenedinonaflate **17a** (634 mg, $R_F = 0.78$) contaminated with some unidentified material was isolated. The product **18a** (214 mg, 56%, $R_F = 0.39$) was then obtained as a slightly yellowish solid. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.44$ and 7.43 (2 d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H each, H_a), 7.34 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, H_c), 7.10 (half of an AB-spin-system, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, H_e), 7.05 and 7.04 (2 dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H each, H_b), 6.86 (half of an AB-spin-system, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, H_e), 5.81 and 5.70 (2 s, 1 H each, H_d), 4.91 (q, $^3J = 6.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), 1.70 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), 1.27 and 1.25 (2 s, 9 H each, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (125.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.31$ and 151.30 (C_kONf or C_i), 148.90 and 148.88 (C^tBu), 144.2 (C_h para to ^tBu), 143.9 (C_kONf or C_i), 143.3 (C_h para to ^tBu), 141.3 and 140.4 (C_h meta to ^tBu), 138.6 (C_kONf or C_i), 129.8 (C_e ortho to $\text{C}\equiv\text{C}$), 123.8 and 123.5 (C_c), 122.4 and 122.3 (C_b), 121.7 and 121.4 (C_a), 118.1 ($\text{C}_k\text{C}\equiv\text{C}$), 117.8 (C_e ortho to ONf), 105 - 120 (low intensity of CF-signals), 95.5 and 80.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 59.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), 52.0 and 48.2 (C_d), 34.64 and 34.60 (CMe_3), 31.5 and 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$); Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{F}_9\text{O}_4\text{S}$ (732.707): C 59.01, H 4.54, found C 58.98, H 4.62; MS (EI) m/z (%) = 732.1 (100) $[\text{M}]^+$.

TIPS-hydroxyethyl-diethynyltriptycene 2a₁ from hydroxyethyl-triflate 18a To a degassed colorless solution of triflate **18a** (142 mg, 0.19 mmol) and triisopropylsilylthyne (103 μL , 0.45 mmol) in $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (15 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (26 mg, 22 μmol), CuI (44 mg, 0.23 mmol) and $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (222 mg, 0.689 mmol) were added. The color of the reaction mixture turned to brown and was heated to 90 °C for 16.5 h. After cooling to rt Et_2O and CH_2Cl_2 were added and this mixture was extracted with water and the aqueous phase was washed twice with CH_2Cl_2 . The organic layers were washed five times with 2N HCl, washed with brine and were dried over MgSO_4 . The solvent was removed and a yellow-orange colored solid was obtained, which was dissolved in a small amount of CH_2Cl_2 and applied as such to a column chromatography (CH_2Cl_2) to give diethynyltriptycene **18a** (71 mg, 50%; $R_F = 0.39$) as a yellow solid. The ^1H NMR spectra and the TLC is in agreement with the analytical data from diethynyltriptycene **2a₁** obtained from triflate **18c** (Route D, see 9.4.4).

9.4.4 TIPS-hydroxyethyl-diethynyltriptycene 2a₁ – Route D

The synthesis of the starting material TIPS-triflate **18c** is described in chapter 9.4.1.

TIPS-hydroxyethyl-diethynyltriptycene 2a₁ starting from TIPS-triflate 18c A specially designed glassware was used: A round bottom flask is melted directly to a Liebig reflux condenser, so that there is no need to use silicon grease close to the reaction mixture and its vapours. Gaseous diisopropylamine was found to dissolve the highly viscous silicon grease which was used to grease the glass joints.

To a degassed colorless solution of triflate **18c** (3.00 g, 4.32 mmol) and but-3-yn-2-ol (1.35 mL, 17.3 mmol) in ⁱPr₂NH (120 mL), Pd(dba)₂ (228 mg, 0.40 mmol), PPh₃ (379 mg, 1.5 mmol), CuI (83 mg, 0.43 mmol) and *n*-Bu₄NBr (4.19 mg, 13.0 mmol) were added. The color of the reaction mixture turned first to violet, then to brown-greenish and upon heating to 95 °C the color changed to brown and the mixture was kept at this temperature for 2-3 d. The mixture was added to ice and this aqueous phase was extracted 6 times with Et₂O. The combined organic layers were washed several times with 10% aqueous HCl, once with brine and were dried over MgSO₄. The solvent was removed and a brown solid (4.07 g) was obtained, which was dissolved in a small amount of CH₂Cl₂ and applied three times to a column chromatography (CH₂Cl₂) to separate the product from dibenzylideneacetone and the side products 6,14-di-*tert*-butyl-1-(3-oxobut-1-enyl)-4-(2-triisopropylsilylethynyl)triptycene and 6,14-di-*tert*-butyl-1-(3-oxobut-1-ynyl)-4-(2-triisopropylsilylethynyl)triptycene. These compounds were eluted only shortly before product **2a₁**. Diethynyltriptycene **2a₁** (1.05 g, 40%; *R_F* = 0.40) was isolated as a slightly brownish solid. Mp: 125 °C (sintering), 138 °C (melting); ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 and 7.38 (2 d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H each, H_a), 7.32 and 7.28 (2 d, ³*J* = 7.7 Hz, 1 H each, H_c), 7.03 and 6.97 (AB-spinsystem, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, H_e), 6.97-7.07 (m, 2 H, H_b), 5.92 and 5.77 (2 s, 1 H each, H_d), 4.92 (dq, ³*J* = 6.6 Hz, ³*J* = 5.3 Hz, 1 H, CH(CH₃)OH), 1.98 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 0.7 H, OH), 1.67 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H, CH(CH₃)OH), 1.26 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.25 (s, 21 H, Si(CH(CH₃)₂)₃), 1.24 (s, 9 H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (62.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 149.3 and 149.2 (CⁱBu), 148.6 and 147.9 (C_i), 145.04 and 144.97 (C_h para to ^tBu), 142.3 and 142.2 (C_h meta to ^tBu), 128.3 and 128.1 (C_e), 123.8 and 123.7 (C_c), 122.6 and 122.5 (C_b), 121.54 and 121.46 (C_a), 119.1 and 118.2 (C_k), 104.7, 96.5, 96.3 and 81.5 (C≡C), 59.4 (CH(CH₃)OH), 52.4 and 52.2 (C_d), 34.93 and 34.88 (C(CH₃)₃), 31.7 and 31.6 (C(CH₃)₃), 24.9 (CH(CH₃)OH), 19.1 (Si(CH(CH₃)₂)₃), 11.9 (Si(CH(CH₃)₂)₃); Elemental analysis calcd (%) for C₄₃H₅₄OSi (614.987): C 83.98, H 8.85, found C 83.76, H 8.92;

MS (EI) m/z (%) = 614.41 (44) $[M]^+$, 597.40 (43), 596.39 (78), 571.36 (56), 554.34 (51), 553.34 (100).

9.4.5 Diiodotriptycene 8a

Triptycenedioxime 44 Triptycenequinone **13a** (10.15 g, 25.6 mmol) was suspended in EtOH (1L). To this orange mixture NH_2OH -hydrochloride (29.0 g, 417 mmol) was added and the suspension was heated to 110 °C. The reaction was checked after 2.25 h by TLC and it was observed that the it was incomplete. After additional stirring at 110 °C for 14 h the mixture was cooled to rt and poured into H_2O (1.6 L). The yellow precipitate was filtered off and washed with hot water (ca. 2.5 L). The solid was dried in high vacuum for 3 d and then recrystallized from acetic acid (ca. 180 mL) and the obtained brownish crystals as well as a yellow powder were washed with acetic acid (200 mL) and water (400 mL) until the pH value reached pH 6-7. The solids were not separated from each other and were dried in vacuum over P_4O_{10} . The solids (8.40 g) were applied to a column chromatography (*n*-pentane/ Et_2O 3:2, adsorption onto SiO_2 via a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$) to give triptycenedioxime **44** (6.5 g, ca. 60%, $R_F = 0.42$) as an orange-brown colored solid, which contains a small amount of unidentified substances. ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 12.31$ (s, 2 H, $\text{N}=\text{OH}$), 7.40 (d, $^4J = 1.6$ Hz, 2 H, H_a), 7.29 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H_c), 7.09 (s, 2 H, H_e), 6.98 (dd, $^4J = 1.9$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H_b), 5.80 (s, 2 H, H_d), 1.20 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (125.6 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 147.5$ and 146.8 (C_kNOH and $\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 145.1 (C_h para to ^tBu), 142.4 and 142.3 (C_h meta to ^tBu and C_i), 122.9 (C_c), 121.2 (C_b), 120.4 (C_a), 117.5 (C_e), 46.8 (C_d), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 (CH_3); MS (MALDI-TOF, 20 kV) m/z (%) = 427.6 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 411.6; $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (426.558).

Diaminotriptycene 45 Triptycenedioxime **44** (5.53 g, 12.9 mmol) was partially dissolved in EtOH (80 mL) and conc. HCl (80 mL) was added in portions. Upon adding HCl the color of the suspension turned yellow to orange-red. Further addition of EtOH (20 mL) did not lead to a clear solution. After the addition of SnCl_2 dihydrate (17.8 g, 77.5 mmol) the solid got slowly dissolved, but a small amount stayed insoluble. When heating the mixture to 125 °C some colorless solid dropped out. The addition of EtOH (90 mL) and conc. HCl (10 mL) leads to a nearly clear yellow solution. Overall, the solution was heated to 125 °C for 1h. After cooling down to rt the solution was poured into water (500 mL) which leads to two different forms of precipitates. One voluminous gluey beige colored solid (solid 1) on the top of the water phase and one fine white solid floating in the liquid (solid 2). Solid 1 was collected by decantation. After washing

it with hot water (400 mL), the solid was dissolved in EtOAc and after a few minutes some fine solid was floating in the solvent. It was filtered off (707 mg) and the solvent was removed from the filtrate. A beige colored solid (1.15 g) was obtained. Solid 2 was isolated by vacuum filtration of the water phase, it was washed with hot water (400 mL) and suspended in EtOAc (not completely soluble) and after 10 min plenty of colorless solid dropped out. After filtration a colorless solid (1.227 g) was obtained. The filtrate was dried over MgSO_4 and after removing the solvent a red-brown colored oil (562 mg) was obtained. The combined solids (3.51 g) were dissolved in a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (ca. 1:1) and extracted two times with an aqueous solution of K_2CO_3 and once with water. The organic phase was dried over MgSO_4 , the solvent was removed and a brownish solid (2.75 g) was obtained which was dissolved in a small quantity of the solvent mixture used for the following column chromatography and was applied as such to the column ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 2:1) to give diaminotriptycene **45** (2.54 g, 50%, $R_F = 0.40$) as a beige colored solid. For analytical purpose a small amount was freeze dried with benzene. Even after 2 d at high vacuum some benzene was still enclosed. Mp: 110 °C (sintering), 145 °C (melting); ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.44$ (d, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H, H_a), 7.31 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H_c), 7.03 (dd, $^4J = 1.9$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, H_b), 6.30 (s, 2 H, H_e), 5.44 (s, 2 H, H_d), 3.67 (broad s, 4 H, NH_2), 1.27 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (125.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 148.7$ ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 145.5 (C_h para to ^tBu), 142.8 (C_h meta to ^tBu), 134.1 and 132.2 (C_i and C_kNH_2), 123.2 (C_c), 122.0 (C_b), 121.1 (C_a), 115.1 (C_e), 48.4 (C_d), 34.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 (CH_3); MS (EI) m/z (%) = 396.2 (100) $[\text{M}]^+$; $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2$ (396.575).

Diiodotriptycene 8a Diaminotriptycene **45** (2.0 g, 5.0 mmol) was suspended at 0 °C in conc. H_3PO_4 . While stirring the viscous suspension the colour changed from yellow to red. The suspension was poured at 0 °C into an already cooled mixture of AcOH (50 mL)/water (35 mL) and the suspension was stirred at 0 °C for 15 min. Parallel NaNO_2 (2.16 g, 31.3 mmol) was dissolved at rt in conc. H_2SO_4 (65 mL) and this solution was added dropwise over a period of 1.5 h to the suspension of diaminotriptycene/ H_3PO_4 /AcOH/water, keeping the temperature below 0 °C. Upon adding the solution the color changed from yellow-reddish to dark violet and plenty of solid dropped out and a homogeneous suspension was obtained, which was stirred at -5 to 0 °C for 2.25 h. The mixture was poured into an solution of KI (13.0 g, 78.4 mmol) in water (130 mL) and a lot of brown colored solid dropped out, additionally a lot of brown foam was formed on top of the liquid. The mixture was stirred at rt for 16.75 h and was then filtered under vacuum, washed with water (600 mL) until the filtrate was nearly pH neutral. The brown solid was dissolved in Et_2O and extracted twice

with water, then 3 times with an aqueous solution of Na₂S₂O₃ and once again with water before the organic phase was dried over MgSO₄. The solvent was removed and a brownish solid was obtained which was applied to a column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 80:1) to give diiodotriptycene **8a** (1.70 g, 55%, *R_F* = 0.39) as a colorless solid. Mp: 130 °C (sintering), 250 °C (melting); ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.51 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H, H_a), 7.40 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H, H_c), 7.15 (s, 2 H, H_e), 7.09 (dd, ⁴*J* = 1.9 Hz, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H, H_b), 5.74 (s, 2 H, H_d), 1.28 (s, 18 H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (125.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 150.6 and 149.5 (C_i and C_{Ar}C(CH₃)₃), 144.6 (C_h para to ^tBu), 141.7 (C_h meta to ^tBu), 136.7 (C_e), 123.8 (C_c), 122.8 (C_b), 121.6 (C_a), 94.1 (C_l), 58.9 (C_d), 34.9 (C(CH₃)₃), 31.5 (CH₃); MS (EI) *m/z* (%) = 618.0 (100) [M]⁺, 603.0 (98) [M-Me]⁺; C₂₈H₂₈I₂ (618.339).

9.5 Syntheses of the “alt”-oligomers **1a_n** and **1b_n**

General procedure for the removal of the TIPS group A solution of *n*-Bu₄NF in THF (1 M, 2 equ.) was added to a solution of the TIPS protected alkynes **1a_n** in THF. After stirring the reaction mixture for 2.5-3.5 h at rt, Et₂O and water were added, the phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et₂O, and the combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO₄. Removal of solvent gave the deprotected alkynes containing TIPSOH and/or TIPSF and/or TIPS₂O which give rise to ¹H NMR signals at 0.95-1.15 ppm in CDCl₃. Freeze-drying from benzene diminishes the amount of these products. The deprotected alkynes were used as obtained, i.e. without freeze-drying, for further reactions. The quantities of deprotected oligomers **1b_n** used in the coupling reactions were calculated as if the material consisted only of deprotected oligomers **1b_n**.

General work-up procedure for the alkynyl-aryl coupling reactions Et₂O and water were added, the phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et₂O. The combined organic layers were washed with 2 N HCl and brine and finally dried over MgSO₄. The solvent was removed.

TIPS-diethynyltriptycene **2h from TIPS-TMS-diethynyltriptycene **2b**** A suspension of diethynyltriptycene **2b** (4.77 g, 7.43 mmol) and K₂CO₃ (1.24 g 8.97 mmol) in THF (20 mL) and methanol (60 mL) was stirred for 1.5 h at rt. Et₂O and water were added, the phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et₂O, and the combined organic phases were washed with brine and dried over MgSO₄. Removal of the solvent gave a beige colored solid (4.25 g) containing diethynyltriptycene

2h and TMSOH and/or TMS₂O. The material was used for the following reactions without further purification. For analytical purposes, the accompanying TMS containing products were removed from a sample through freeze drying from benzene. ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.49 and 7.42 (2 d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H each, H_a), 7.36 and 7.30 (2 d, ³J = 7.8 Hz, 1 H each, H_c), 7.08 and 7.05 (2 m, 4 H, H_b, H_e), 5.95 and 5.88 (s, 1 H each, H_d), 3.51 (s, 1 H, C≡C-H), 1.274 and 1.271 and 1.25 (3 s, overall 39 H, CH(CH₃)₂)₃, C(CH₃)₃); MS (EI) *m/z*(%) = 571.38 (39), 570.38 (76) [M]⁺, 528.32 (47), 527.32 (100); C₄₁H₅₀Si (570.934).

Iodomonomer 46 To a degassed yellow solution of 1,4-dihexyl-2,5-diiodobenzene (**6**) (16.4 g, 32.9 mmol) and diethynyltritycene **2h** (2.76 g, max. 4.84 mmol) in THF (150 mL) and piperidine (30 mL), Pd(PPh₃)₃Cl₂ (34 mg, 0.05 mmol) and CuI (18 mg, 0.09 mmol) were added. After stirring the reaction mixture for 22 h at rt, Et₂O and water were added, the phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et₂O and the combined organic layers were washed with 2N HCl and brine and finally dried over MgSO₄. The solvent was removed. Column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 100:1) of the yellowish residue provided 1,4-dihexyl-2,5-diiodobenzene (**6**) (13.7 g, 84%; *R_F* = 0.68), iodomonomer **46** (2.57 g, 56%; *R_F* = 0.49) as a colorless solid, and a mixture (1.15 g, *R_F* = 0.24) of the disubstitution product **47** and the Glaser coupling product **48a** in a ratio of ca. 2:1 (¹H NMR spectroscopically determined). Analytical data of iodomonomer **46**: Mp: 78 °C (sintering), 100-103 °C (melting); ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.81 (s, 1 H, H_g), 7.50 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H_{a,ext-l}), 7.48 (s, 1 H, H_f), 7.46 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H_{a,ext-Si}), 7.37 and 7.34 (2 d, ³J = 8.2 Hz, 1 H each, H_c), 7.14 and 7.13 (AB spinsystem, ³J = 8.1 Hz, 2 H, H_e), 7.09 and 7.08 (2 dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H each, H_b), 5.99 and 5.94 (2 s, 1 H each, H_d), 2.99 and 2.75 (2 t-like, 2 H each, ArCH₂), 1.20-2.00 (m, 16 H, CH₂), 1.30 (s, 21 H, CH(CH₃)₂), 1.281 and 1.275 (2 s, 9 H each, C(CH₃)₃), 0.84 and 0.86 (2 t-like, 3 H each, CH₂CH₃); Elemental analysis calcd (%) for C₅₉H₇₇ISi (941.250): C 75.29, H 8.25, found C 75.23, H 8.31; HRMS (MALDI) *m/z* = 940.48409, calcd. for C₅₉H₇₇ISi (940.48337).

Protected monomer 1a₁ To a degassed solution of 1,4-dihexyl-5-(3-hydroxyprop-1-ynyl)-2-iodobenzene (**7**) (990 mg, 2.32 mmol) and diethynyltritycene **2h** (1.42 g, 2.49 mmol) in THF (60 mL) and piperidine (20 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (16 mg, 0.02 mmol) and CuI (9 mg, 0.05 mmol) were added. 15 min later a precipitate had been formed. The reaction mixture was stirred for 23 h at rt. Standard work-up gave a beige-colored

solid which was dissolved in a minimum amount of *n*-pentane/CH₂Cl₂ (1:2) and applied as such to a chromatography column. Chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:2) gave protected monomer **1a₁** (1.78 g, 88%, *R_F* = 0.42) as a beige colored solid. Ahead of the product, Glaser coupling product **48a** was eluted (*R_F* = 0.75). Analytical data of protected monomer **1a₁**: Mp: 121-124 °C; ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.51 (slightly broadened s, 2 H, H_f, H_{a,ext-OH}), 7.47 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H, H_{a,ext-Si}), 7.40 (s, 1 H, H_g), 7.39 and 7.35 (2 d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H each, H_{c,ext-OH} and H_{c,ext-Si}, resp.), 7.17 and 7.13 (AB spinsystem, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, H_e), 7.10 and 7.08 (2 dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H each, H_b), 6.00 and 5.96 (2 s, 1 H each, H_d), 4.56 (d, ³*J* = 6.1 Hz, 2 H, CH₂OH), 3.04 and 2.82 (2 t-like, 2 H each, ArCH₂), 1.20-2.00 (m, 17 H, CH₂, OH), 1.30 (s, 21 H, CH(CH₃)₂), 1.29 and 1.28 (2 s, 9 H each, C(CH₃)₃), 0.94 and 0.87 (2 t-like, 3 H each, CH₂CH₃); Elemental analysis calcd (%) for C₆₂H₈₀OSi (869.402): C 85.65, H 9.27, found C 85.61, H 9.32; HRMS (MALDI) *m/z* = 868.59696, calcd. for C₆₂H₈₀OSi (868.59730); UV/Vis: λ (ε [10⁶ cm² mol⁻¹]) = 316 (45.93), 328 (58.73), 333 (sh, 49.96), 351 (54.98) nm; Emission (λ_{excitation} = 305 nm): λ = 357, 375, 385 (sh), 406 (sh) nm.

Deprotected monomer 1b₁ Starting from protected monomer **1a₁** (1.19 g, 1.37 mmol) in THF (40 mL), an orange colored solid (1.03 g) was obtained containing deprotected monomer **1b₁** and TIPS-derivatives. ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.51 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H, H_{a,ext-OH}), 7.49 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H, H_{a,ext-H}), 7.49 (s, 1 H, H_f), 7.39 (s, 1 H, H_g), 7.39 and 7.37 (2 d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H each, H_{c,ext-OH} and H_{c,ext-Si}, resp.), 7.13 and 7.17 (AB spinsystem, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H, H_e), 7.08 and 7.07 (2 dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H each, H_b), 5.95 and 5.91 (2 s, 1 H each, H_d), 4.55 (s, 2 H, CH₂OH), 3.54 (s, 1 H, C≡CH), 3.01 and 2.80 (2 t-like, 2 H each, ArCH₂), 1.20-2.00 (m, 17 H, CH₂, OH), 1.28 and 1.27 (2 s, 9 H each, C(CH₃)₃), 0.92 and 0.84 (2 t-like, 3 H each, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) *m/z* = 712.80 [M]⁺; C₅₃H₆₀O (713.069).

Protected dimer 1a₂ Pd(PPh₃)₄ (132 mg, 0.114 mmol) and CuI (137 mg, 0.72 mmol) were added to a degassed yellow colored solution of iodomonomer **46** (1.08 g, 1.15 mmol) and deprotected monomer **1b₁** (950 mg, max. 1.33 mmol; material contained TIPS-derivatives) in ⁱPr₂NH (40 mL) and toluene (60 mL). Upon addition of the catalyst the color of the solution turned to orange and a colorless solid formed. The suspension was heated to 60 °C for 16 h. Standard work-up yielded an orange colored solid which was dissolved in a minimum amount of *n*-pentane/CH₂Cl₂ (1:2) and

applied as such to a chromatography column. Chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:2) gave protected dimer **1a₂** (1.55 g, 89%; *R_F* = 0.55) as an yellow-orange colored solid, which contained a small amount of triphenylphosphaneoxide (identified through ¹H NMR spectroscopy). This solid was used in the following reactions without further purification. For analytical purposes protected dimer **1a₂** (103 mg) was dissolved in CH₂Cl₂ (0.5 mL) and methanol (1.5 mL) was added. A yellow soft wax separated. The overlaying solution was removed and the residue was dissolved in CH₂Cl₂ (0.5 mL). Upon addition of methanol (1.5 mL) again a second wax like phase formed, which was transformed into a fine-grained solid through stirring the emulsion for 15 min. The suspension was filtered and the solid was washed with methanol and dried under vacuum giving protected dimer **1a₂** (91 mg, 79%; The calculation of the yield takes into account that only a part of the obtained material was treated as described.) free of triphenylphosphaneoxide as a beige colored powder. Mp: 170 °C (solid turns red), 172-174 °C (melting); ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.649 and 7.646 (2 s, 1 H each, H_{g,int}, H_{f,int}), 7.56, 7.55, and 7.54 (3 d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H each, H_{a,int}, H_{a,ext-OH}), 7.54 (s, 1 H, H_{f,ext}), 7.48 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H, H_{a,ext-Si}), 7.44 and 7.43 (2 d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H and 2 H, respectively, H_{c,int}, H_{c,ext-OH}), 7.41 (s, 1 H, H_{g,ext}), 7.37 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, H_{c,ext-Si}), 7.27 and 7.24 (AB spinsystem, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H, H_{e,ext-OH}, H_{e,int}), 7.21 and 7.16 (AB spinsystem, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, H_{e,ext-Si}, H_{e,int}), 7.13, 7.12, 7.11, and 7.10 (4 dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H each, H_b), 6.04, 6.02, and 6.01 (3 s, 1 H, 1 H, and 2 H, respectively, H_d), 4.57 (d, ³*J* = 6.2 Hz, 2 H, CH₂OH), 3.14, 3.06 and 2.83 (3 t-like, 4 H, 2 H, and 2 H, respectively, ArCH₂), 1.05-2.05 (m, 32 H, CH₂), 1.79 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 1 H, OH), 1.25-1.35 (m, 57 H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 0.84-0.99 (m, 12 H, CH₂CH₃); Elemental analysis calcd (%) for C₁₁₂H₁₃₆OSi (1526.397): C 88.13, H 8.98, found C 87.81, H 9.05; MS (MALDI-TOF, 20 kV) *m/z* = 1526.59 [M+H]⁺, 1525.69 [M]⁺; UV/Vis: λ (ε [10⁶ cm² mol⁻¹]) = 358 (95.32) nm; Emission (λ_{excitation} = 305 nm): λ = 402, 425, 437 (sh) nm.

Deprotected dimer 1b₂ Starting from protected dimer **1a₂** (800 mg, 0.524 mmol) in THF (20mL), an orange colored solid (778 mg) containing deprotected dimer **1b₂** and TIPS-derivatives. ¹H NMR (250MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.632 and 7.630 (2 s, 1 H each, H_{g,int}, H_{f,int}), 7.55 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H, H_{a,ext-OH}), 7.52-7.54 (m, 4 H, H_{a,ext-H}, H_{a,int}, H_{f,ext}), 7.44 7.43, and 7.41 (3 d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, 2 H, and 1 H, respectively, H_{c,int}, H_{c,ext-OH}, H_{c,ext-Si}), 7.40 (s, 1 H, H_{g,ext}), 7.25 and 7.21 (AB spinsystem, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, H_{e,ext-OH}, H_{e,int}), 7.21 and 7.16 (AB spinsystem, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, H_{e,ext-Si}, H_{e,int}) 7.08-7.14 (m, 4 H, H_b), 6.02, 6.00, and 5.94 (3 s, 1 H, 2 H, and 1 H, respectively, H_d), 4.56 (d, ³*J* = 5.9 Hz, 2 H, CH₂OH), 3.55 (s, 1 H, C≡C-H), 3.12, 3.04, and 2.82 (3 t-like, 4 H, 2

H, and 2 H, ArCH₂), 1.25-1.35 (m, 33 H, CH₂, OH), 1.25-1.32 (m, 36 H, C(CH₃)₃), 0.80-1.00 (m, 12 H, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) $m/z = 1369.69 [M+H]^+$; C₁₀₃H₁₁₆O (1370.053).

Protected trimer 1a₃ Pd(PPh₃)₄ (53 mg, 0.05 mmol) and CuI (55 mg, 0.29 mmol) were added to a degassed, orange colored solution of iodomonomer **46** (430 mg, 0.457 mmol) and deprotected dimer **1b₂** (725 mg, max. 0.529 mmol; material contained TIPS-derivatives) in ⁱPr₂NH (20 mL) and toluene (30 mL). After adding the catalyst, a colorless solid formed. The suspension was heated to 60 °C for 16 h. Standard work-up gave an orange colored solid, which was dissolved in a minimum amount of *n*-pentane/CH₂Cl₂ (1:1) and applied as such to a chromatography column. Through chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1) protected trimer **1a₃** (705 mg, 71%; $R_F = 0.47$) was obtained as a yellow colored solid. Mp: 150 °C (sintering), 182-185 °C (melting); ¹H NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): $\delta = 7.68$ and 7.67 (2 broadened s, 4 H, H_{g,int}, H_{f,int}), 7.52-7.63 (m, 6 H, H_{a,int}, H_{a,ext-OH}, H_{f,ext}), 7.41-7.52 (m, 7 H, H_{a,ext-Si}, H_{c,int}, H_{c,ext-OH}, H_{g,ext}), 7.38 (d, ³ $J = 7.8$ Hz, 1 H, H_{c,ext-Si}), 7.29 (apparent s, probably AB spinsystem, 2 H, H_{e,int}), 7.27 and 7.25 (AB spinsystem, ³ $J = 8.2$ Hz, 2 H, H_{e,ext-OH}, H_{e,int}), 7.23 and 7.16 (AB spinsystem, ³ $J = 8.1$ Hz, 2 H, H_{e,ext-Si}, H_{e,int}), 7.07-7.18 (m, 6 H, H_b), 6.09, 6.07, and 6.03 (3s, 2 H, 1 H, and 3 H, respectively, H_d), 4.58 (d, ³ $J = 6.2$ Hz, 2 H, CH₂OH), 3.18 and 3.08 and 2.85 (3 t-like, 8 H, 2 H, and 2 H, respectively, ArCH₂), 1.20-2.20 (m, 49 H, CH₂), 1.80 (t, ³ $J = 6.2$ Hz, 1 H, OH), 1.25-1.37 (m, 75 H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 0.80-1.00 (m, 18 H, CH₂CH₃); Elemental analysis calcd (%) for C₁₆₂H₁₉₂OSi (2183.391): C 89.12, H 8.86, found C 89.15, H 8.83; MS (MALDI-TOF, 20 kV) $m/z = 2182.65 [M+H]^+$; UV/Vis: λ ($\epsilon [10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$) = 374 (147.34) nm; Emission ($\lambda_{\text{excitation}} = 305 \text{ nm}$): $\lambda = 414, 438 \text{ nm}$.

Deprotected trimer 1b₃ Starting from protected trimer **1a₃** (300 mg, 0.137 mmol) in THF (10 mL), a yellow colored solid (312 mg) was obtained containing deprotected trimer **1b₃** and TIPS-derivatives. ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.70$ -7.60 (m, 4 H, H_{g,int}, H_{f,int}), 7.49-7.60 (m, overall 7 H, H_{a,ext-OH}, H_{a,int}, H_{a,ext-H}, H_{f,ext}), 7.35-7.49 (m, 7 H, H_c, H_{g,ext}), 7.27 (apparent s, probably AB spinsystem, 2 H, H_{e,int}), 7.25 and 7.22 (AB spinsystem, ³ $J = 8.0$ Hz, 2 H, H_{e,ext-OH}), 7.21 and 7.17 (AB spinsystem, ³ $J = 8.0$ Hz, 2 H, H_{e,int}), 7.05-7.18 (m, 6 H, H_b), 6.04, 6.03, 6.00, and 5.94 (4 s, 2 H, 1 H, 2 H, and 1 H, respectively, H_d), 4.56 (d, ³ $J = 6.1$ Hz, 2 H, CH₂OH), 3.56 (s, 1 H, C≡C-H), 3.14, 3.05, and 2.82 (3 t-like, 8 H, 2 H, 2 H, respectively, ArCH₂), 1.20-2.10 (m, 49 H, CH₂, OH),

1.25-1.35 (m, 54 H, C(CH₃)₃), 0.80-1.00 (m, 18 H, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) $m/z = 2026.61$ [M+H]⁺; C₁₅₃H₁₇₂O (2027.048).

Protected tetramer 1a₄ Pd(PPh₃)₄ (13 mg, 0.01 mmol) and CuI (13 mg, 0.07 mmol) were added to a degassed yellow colored solution of iodomonomer **46** (103 mg, 0.109 mmol) and deprotected trimer **1b₃** (282 mg, max. 0.139 mmol; material contained TIPS-derivatives) in ⁱPr₂NH (5 mL) and toluene (9.5 mL). Upon adding the catalyst the color of the solution turned to orange and a colorless solid formed. The suspension was heated to 60 °C for 14.5 h. Standard work-up gave a yellow solid which was dissolved in a minimum amount of *n*-pentane/CH₂Cl₂ (1:1) and applied as such to a chromatography column. Chromatography (pentane/CH₂Cl₂ 1:1) afforded protected tetramer **1a₄** (239 mg, 77%; $R_F = 0.59$) as a yellow colored solid. Mp: 160 °C (sintering), 267-270 °C (melting); ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.70, 7.69, \text{ and } 7.67$ (3 s, the middle one is slightly broadened, overall 6 H, H_{g,int}, H_{f,int}), 7.54-7.64 (m, 8 H, H_{a,int}, H_{a,ext-OH}, H_{f,ext}), 7.42-7.54 (m, 10 H, H_{a,ext-Si}, H_{c,int}, H_{c,ext-OH}, H_{g,ext}), 7.39 (d, ³ $J = 7.8$ Hz, 1 H, H_{c,ext-Si}), 7.29 (apparent s, probably 2 AB spinsystems, 4 H, H_{e,int}, 7.26 (apparent s, probably AB spinsystem, 2 H, H_{e,ext-OH}, H_{e,int}), 7.08-7.23 (m, 10 H, H_b, H_{e,ext-Si}, H_{e,int}), 6.09 and 6.08 and 6.04 (4 s, 1 H and 3 H, respectively, H_d), 4.58 (d, 2 H, CH₂OH, ³ $J = 6.1$ Hz), 3.17 (m, 12 H, ArCH₂), 3.08 and 2.85 (2 t-like, 2 H each, ArCH₂), 1.22-2.10 (m, 65 H, CH₂, OH), 1.22-1.38 (m, 93 H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 0.80-1.05 (m, 24 H, CH₂CH₃); Elemental analysis calcd (%) for C₂₁₂H₂₄₈OSi (2840.386): C 89.65, H 8.80, found C 89.40, H 8.66; MS (MALDI-TOF, 20 kV) $m/z = 2838.89$ [M+H]⁺; UV/Vis: λ (ϵ [10⁶ cm² mol⁻¹]) = 379 (194.79) nm; Emission ($\lambda_{\text{excitation}} = 305$ nm): $\lambda = 418, 443$ nm.

9.5 Syntheses of the “alt”-oligomers **1a_n** and **1b_n**

	C _a	C _b	C _c	C _d	C _e	C _f	C _g	C _{h para to ^tBu}	C _{h meta to ^tBu}	C _i	C _k	C _l
46	121.51	122.7 (ext-OH)	123.78	52.5	128.2	133.0	140.1	145.0	142.23	148.7 (ext-Si)	119.1	123.2 (C-C≡C)
	121.48	122.5 (ext-Si)	123.75					144.9	142.17	147.7 (ext-ArI)	118.8	101.5 (C-I)
1a₁	121.5	122.7 (ext-OH)	123.8	52.5	128.3	133.1		145.1 (ext-OH)	142.3 (ext-OH)	148.7 (ext-Si)	119.0	123.3
		122.5 (ext-Si)		52.4		133.0		145.0 (ext-Si)	142.2 (ext-Si)	147.7 (ext-OH)	118.9	122.8
1a₂	121.6	122.7	123.8	52.5	128.5 (int)	133.2 (int)		145.1 (ext-OH)	142.3 (ext-OH)	148.7 (ext-Si)	119.1	123.34 (int)
	br	(ext-OH+int)	br	br	128.3 (ext-Si)	133.1 (ext-OH)		145.03 (int)	142.23 (int)	147.8 (int)	119.01 (int)	123.33 (int)
		122.5 (ext-Si)				133.0 (ext-OH)		144.98 (ext-Si)	142.19 (ext-Si)	147.7 (ext-OH)	118.98	123.1 (ext-OH)
											118.9	122.8 (ext-OH)
1a₃	121.6	122.7	123.8	52.56	128.54 (int)	133.3 (int)		145.1 br	142.3 br	148.8 (ext-Si)	119.11	123.4 (int)
	br	(ext-OH+int)	br	52.53	128.52 (int)	133.1 (ext-OH)		(ext-OH+int)	(ext-OH+int)	147.91 (int)	119.05 (int)	123.2 (ext-OH)
		122.6 (ext-Si)			128.3 (ext-Si)	133.0 (ext-OH)		145.0 (ext-Si)	142.2 (ext-Si)	147.87 (int)	119.00	122.8 (ext-OH)
											118.95	
1a₄	121.6	122.7	123.9	52.6	128.5 br (int)	133.3 (int)		145.1 br	142.3 br	148.8 (ext-Si)	119.11	123.4 (int)
	br	(ext-OH+int)	br	br	128.3 (ext-Si)	133.1 (ext-OH)		(ext-OH+int)	(ext-OH+int)	147.91 (int)	119.05 (int)	123.2 (ext-OH)
		122.6 (ext-Si)				133.0 (ext-OH)		145.0 (ext-Si)	142.2 (ext-Si)	147.87 (int)	119.00	122.8 (ext-OH)
											118.95	

Figure 9.3: ¹³C NMR data (62.8 MHz, 30 °C, CD₂Cl₂) of iodomonomer **46** and protected oligomers **1a_n** (n=1-4).

	$C_{Ar}C\equiv C_{Ar}$	$C\equiv CTIPS$	$C\equiv CCH_2OH$	$C-Hex$	$C-Bu$	CH_2 of Hex	CH_3 of Hex	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	CH_2OH	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$
46	92.7	104.8	--	144.3	149.3	40.6 (ortho to I), 34.4, 32.3, 32.1, 32.1, 30.7, 29.7, 29.4, 23.01	14.29, 14.24	34.93	31.7	--	11.9	19.1
	91.5	96.4		143.6				34.89	31.6			
1a₁	93.2	104.8	91.9	143.0	149.3	34.6, 34.3, 32.4 32.1, 31.1, 31.0, 29.7, 29.5, 23.09, 23.06	14.31, 14.26	34.94	31.7	52.0	11.9	19.1
	92.7	96.4	84.5	142.5				34.89	31.6			
1a₂	93.5 (ext-OH)	104.8	91.9	143.0 (ext-OH)	149.4,	34.7, 34.6, 34.3, 32.39, 32.36, 32.1, 31.2, 31.1, 31.0, 29.8, 29.7, 29.6, 23.13, 23.10, 23.06	14.30,	35.0	31.7	52.0	11.9	19.1
	93.4 (int)	96.5	84.5	142.7 (int)	149.3		14.28, 14.26	34.9	31.6			
	92.7 (ext-OH)			142.5 (ext-OH)								
	92.3 (int)											
92.2 (int)												
1a₃	93.61 (int)	104.9	92.0	143.0 (ext-OH)	149.41	34.8, 34.6, 34.3, 32.42, 32.39, 32.2, 31.3, 31.2, 31.0, 29.8, 29.7, 29.6, 23.2, 23.12, 23.08	14.3, br	35.0	31.7	52.0	11.9	19.1
	93.57 (ext-OH)	96.5	84.5	142.8 (int)	149.39			34.9	31.6			
	93.4 (int)			142.5 (ext-OH)	149.3							
	92.7 (ext-OH)											
	92.31 (int)											
	92.25 (int)											
1a₄	93.62 (int)	104.9	92.0	143.0 (ext-OH)	149.41	34.8, 34.7, 34.3, 32.43, 32.39, 32.2, 31.3, 31.15, 30.99, 29.8, 29.7, 29.6, 23.2, 23.12, 23.08	14.32, br; 14.29, br	35.0	31.7	52.0	11.9	19.1
	93.57 (ext-OH)	96.5	84.5	142.8 (int)	149.39			34.9	31.6			
	93.4 (int)			142.5 (ext-OH)	149.3							
	92.7 (ext-OH)											
	92.33 (int)											
	92.25 (int)											

Figure 9.4: ^{13}C NMR data (62.8 MHz, 30 °C, CD_2Cl_2) of iodomonomer **46** and protected oligomers **1a_n** (n=1-4).

9.6 Synthesis of the “all”-oligomer **2a₃**

Hydroxyethyl-diethynyltriptycene 2i To a slightly yellowish solution of diethynyltriptycene **2a₁** (604 mg, 0.98 mmol) in THF (20 mL) a 1M solution of *n*-Bu₄NF (2.0 mL, 2 mmol) in THF was added. The color of the reaction mixture turned to orange and was stirred for 4 h at rt. Then Et₂O (20 mL) and water (40 mL) were added. After extraction the aqueous phase was washed twice with Et₂O (20 mL portion each) and the collected organic phases were washed twice with brine (20 mL portion each) and dried over MgSO₄. The solvent was removed and a yellowish oil (670 mg) was obtained, which was applied to a column chromatography (CH₂Cl₂) to give hydroxyethyl-diethynyltriptycene **2i** (593 mg, *R_F* = 0.46), which still contained the expected silicon based desilylation products and it was contaminated by a small amount of softener. It was not possible to separate the softener/desilylation products by precipitation - desolving the solid in CH₂Cl₂ and adding MeOH or *n*-pentane - because the solubility of the compounds is very good in all three solvents. The material (541 mg) was applied to a second column (CH₂Cl₂) and the oily material was freeze-dried (benzene) to give **2i** (438 mg) as a colorless solid (still containing some softener/desilylation products, ¹H NMR shift of desilylation products: 1.05 ppm). The product is a mixture of diastereomers in a ratio of 1:1 (determined by ¹H NMR spectroscopy). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H, H_a), 7.42 (broad s, 1 H, H_a), 7.35 and 7.33 (2 d, ³*J* = 7.9 Hz, 1 H each, H_c), 6.95-7.08 (m, 4 H, H_b, H_e), 5.85, 5.78 and 5.77 (3 s, overall 2 H, H_d), 4.92 (m (2 dq), ³*J* = 6.5 Hz, ³*J* = 5.4 Hz, 1 H, CH(CH₃)OH), 3.40 (s, 1 H, C≡CH), 2.015 and 2.012 (2 d, ³*J* = 5.4 Hz, overall 0.8 H, OH), 1.69 (d, ³*J* = 6.5 Hz, 3 H, CH(CH₃)OH), 1.258 and 1.255 (2 s, 9 H each, C(CH₃)₃); MS (EI) *m/z* (%) = 458.2 [M]⁺, 443.2 [M-Me]⁺, 425.2 [M-Me and -H₂O]⁺, 327.1; C₃₄H₃₄O (458.643).

TIPS-diethynyltriptycene 2h from TIPS-hydroxyethyl-diethynyltriptycene 2a₁ TIPS-hydroxyethyl-diethynyltriptycene **2a₁** (281 mg, 0.457 mmol) was dissolved in Et₂O (30 mL) and over a period of 3.5 h KOH (262 mg, 4.70 mmol) and γ-MnO₂ (405 mg, 4.66 mmol) were added in 5 portions of KOH/γ-MnO₂ in a molar ratio of ca. 1:1 each turn. The solution was filtered through SiO₂ which was washed with Et₂O. The solvent of the filtrate was removed and the slightly yellow colored solid was dissolved in a small amount of the solvent mixture used for the column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 5:1) and was applied as such to the column. The obtained TIPS-diethynyltriptycene **2h** (288 mg) was freeze-dried (benzene) and the product **2h** was isolated as a colorless solid (212 mg, 76%, *R_F* = 0.50). The ¹H NMR spectra

is in agreement with the analytical data from diethynyltriptycene **2h** obtained from TIPS-TMS-diethynyltriptycene **2b** (see chapter 9.5).

Iododimer 50 To a degassed slightly yellow colored solution of diiodotriptycene **8a** (675 mg, 1.1 mmol) and hydroxyethyl-diethynyltriptycene **2i** (101 mg, 0.22 mmol) in THF (5 mL) and piperidine (1 mL) Pd(PPh₃)₃Cl₂ (1.0 mg, 5.3 μmol) and CuI (1.5 mg, 2.1 μmol) were added. The color of the reaction mixture turned to yellow and was the mixture was stirred for 16 h at rt. After 3 h a fine colorless precipitate was observed. To the mixture was added Et₂O (20 mL) and 10% aqueous HCl (20 mL) and the phases were extracted. The aqueous phase was washed 2 times with Et₂O (10 mL portion each). The combined organic layers were dried over MgSO₄. The solvent was removed and a slightly yellow colored solid was obtained, which was applied to a column chromatography (CH₂Cl₂) to give the product **50** (123 mg, 60%, *R_F* = 0.45) as a slightly yellowish solid. In front of the product diiodotriptycene **8a** (561 mg, 83% reisolated, *R_F* = 0.79) was eluted and after the product a mixture of probably dimerized diethynyltriptycene **48b** and disubstituted diiodotriptycene **2k₃** (30 mg, *R_F* = 0.18) was obtained. The product **50** is a mixture of diastereomers. Analytical data of **50**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.33-7.73 (m, 9 H, H_a (4 H), H_c (4 H), 2 half of separate AB spinsystems AB1 of H_e (1 H)), 7.17 and 7.15 (2 half of separate AB spinsystems AB2, ³*J* = 8.2 Hz, overall 1 H, H_e), 6.99-7.13 (m, 5 H, H_b (4 H), 2 half of separate AB spinsystems AB2 of H_e (1 H)), 6.92 and 6.94 (2 half of separate AB spinsystems AB1, ³*J* = 8.2 Hz, overall 1 H, H_e), 6.28, 6.27, 6.06, 6.05, 5.88, 5.87, 5.860, 5.857, 5.80 and 5.79 (10 s, overall 4 H, H_d), 4.96 (m (2 closely positioned dq), ³*J* = 6.5 Hz, ³*J* = 5.4 Hz, 1 H, CH(CH₃)OH), 2.04 (d, ³*J* = 5.3 Hz, overall 0.7 H, OH), 1.69 (d, ³*J* = 6.5 Hz, 3 H, CH(CH₃)OH), 1.29, 1.28, 1.26 and 1.25 (4 s, 9 H each, C(CH₃)₃); Assignment of the AB systems is in agreement with COSY spectra; ¹³C NMR spectra was checked, but due to the huge amount of signals and its low intensities it is not noted. Elemental analysis calcd (%) for C₆₂H₆₁IO (949.070): C 78.46, H 6.48, found C 78.27, H 6.57.

Trimer 2a₃ To a degassed colorless solution of iododimer **50** (31.1 mg, 33 μmmol) and TIPS-diethynyltriptycene **2h** (17.4 mg, 31 μmol) in THF (2 mL) and piperidine (0.4 mL) Pd(PPh₃)₃Cl₂ (0.8 mg, 1 μmol) and CuI (1.3 mg, 7 μmol) were added. The color of the reaction mixture turned to yellow and was stirred for 17 h at rt. Et₂O (10 mL) and 10% aqueous HCl (20 mL) were added to the mixture and the phases were extracted. The aqueous phase was washed 3 times with a mixture of Et₂O and CH₂Cl₂ (10:1) (20 mL portion each). The combined organic layers were dried over MgSO₄. The

solvent was removed and a brownish colored solid was obtained, which was applied to a column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1.2). Firstly a mixture (13 mg, $R_F = 0.83$) of most likely dimer **48a** and silicon grease was eluted and secondly a mixture of the product **2a₃** and a very small amount of unidentified compounds (14.5 mg, $R_F = 0.52, 0.33$ (product), ca. 32%). Finally a mixture of product **2a₃** and starting material **50** (14 mg) in a ratio of ca. 1:1 was obtained and the starting material was observed to exist in a changed ratio of diastereomers. All the compounds were brownish colored solids. The product is a mixture of diastereomers. Analytical data of **2a₃**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.90-7.80$ (m, 24 H, H_a (6 H), H_b (6 H), H_c (6 H), H_e (6 H)), 6.41, 6.40, 6.39, 6.38, 6.35, 6.341, 6.335, 6.328, 6.18, 6.16, 6.11, 6.05, 6.03, 5.90, 5.89, 5.880 and 5.877 (17 s, overall 6 H, H_d), 4.97 (m (2 closely positioned dq), ³*J* = 6.6 Hz, ³*J* = 5.4 Hz, 1 H, CH(CH₃)OH), 2.049 and 2.045 (2 d, ³*J* = 5.4 Hz, overall 0.8 H, OH), 1.74 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H, CH(CH₃)OH), 1.17-1.36 (m, 75 H, C(CH₃)₃, Si(CH(CH₃))); ¹³C NMR spectra was checked, but due to the huge amount of signals and its low intensities it is not noted. MS (MALDI-TOF, 20 kV) *m/z* (%) = 1391.5 [M+H]⁺ and defragmentation; C₁₀₃H₁₁₀OSi (1392.091).

9.7 Syntheses of the dipolar tagged OligoPPE/Bs **9_n**

9.7.1 Dipolar tagged OligoPPE/B **9₂**

Deprotected dimer 1c₂ Protected dimer **1a₂** (100 mg, 66 μ mol) was dissolved in Et₂O (5 mL) and over a period of 6 h KOH (25 mg, 0.45 mmol) and γ -MnO₂ (75 mg, 0.86 mmol) were added in 6 portions of KOH/ γ -MnO₂ in a molar ratio of ca. 1 : 2 each turn. The solution was then filtered through SiO₂, which was washed with Et₂O. The solvent was removed and the observed yellow solid (107 mg) was determined by ¹H NMR spectroscopy to be a mixture of the product **1c₂** and the intermediate (aldehyde), so the reaction was not complete. The solid was dissolved once again in Et₂O (5 mL) and over a period of 6 h KOH (10 mg, 0.18 mmol) and γ -MnO₂ (33 mg, 0.38 mmol) were added in 3 portions of KOH/ γ -MnO₂ in a molar ratio of ca. 1 : 2 each turn. The reaction was still incomplete and a portion of KOH (15 mg, 0.27 mmol) was added. After stirring the solution for 16 h the suspension was filtered through SiO₂, which was washed with Et₂O. The solvent was removed and the observed yellow solid (77 mg) was dissolved in a small amount of the solvent mixture used for the column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 5:1) and was applied as such to the column. Deprotected dimer **1c₂** (65 mg, 66%, $R_F = 0.64$) was isolated as a colorless solid, contaminated with some stabilizing agent BHT. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.56$ (s, 2 H, H_{f,int}, H_{g,int}), 7.51 and 7.45 (m, 3 H, H_a), 7.46 and 7.42 (2 s, 1 H each, H_{f,ext}, H_{g,ext}),

7.42 (possibly d, 1 H, H_a), 7.40, 7.38 and 7.32 (3 d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, 2 H and 1 H respectively, H_c), 7.18 and 7.26 (AB spinsystem, ³J = 8.1 Hz, 2 H, H_e), 7.13 and 7.10 (AB spinsystem, ³J = 8.0 Hz, 2 H, H_e), 7.02-7.08 (m, 4 H, H_b), 5.979, 5.975 and 5.95 (3 s, 1 H, 1 H, and 2 H, respectively, H_d), 3.35 (s, 1 H, C≡C-H), 3.06, 3.01 and 2.81 (3 t-like, 4 H, 2 H, and 2 H, respectively, ArCH₂), 1.05-2.00 (m, 32 H, CH₂), 1.25-1.35 (m, 57 H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 0.80-0.95 (m, 12 H, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) *m/z* = 1495.7 [M]⁺ and defragmentation; C₁₁₁H₁₃₄Si (1496.370).

Polar tagged tetramer 51a₂ To a carefully degassed solution of deprotected dimer **1c₂** (40 mg, 27 μmol) and polar tagged iodobenzene **10** (8 mg, 23 μmol) in toluene (3 mL) and ⁱPr₂NH (2 mL) Pd(PPh₃)₄ (3 mg, 2.6 μmol) and CuI (3 mg, 16 μmol) were added. The yellow suspension (white solid) was heated to 65 °C for 18.5 h then cooled to rt and Et₂O and water were added for extraction. The water phase was washed 3 times with Et₂O and the organic phases were washed 4 times with an aqueous solution of NH₄Cl and were dried over MgSO₄. The solvent was removed and the obtained yellow solid (110 mg) was dissolved in a small amount of the solvent mixture used for the column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1) and was applied as such to the column. The first fraction gave a mixture of dimerized acetylene and silicon grease (66 mg, *R_F* = 0.74) as a yellow solid, and the third fraction the polar tagged dimer **51a₂** (29 mg, 63%, *R_F* = 0.48) as a yellow solid. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.57 (s, 2 H, H_{f,int}, H_{g,int}), 7.44-7.53 (m, 6 H overall, H_a (3 H), H_{f,ext} or H_{g,ext} (1 H), half of an AB spinsystem of C_{Ar}H-O-R (2 H)), 7.44 (s, 1 H, H_{f,ext} or H_{g,ext}), 7.42 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H_a), 7.39, 7.38, 7.37 and 7.32 (4 d, ³J = 7.8 Hz, H_c), 7.18 and 7.15 (AB spinsystem, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H_e), 7.13 and 7.09 (AB spinsystem, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H_e), 7.00-7.09 (m, 4 H, H_b), 6.89 (half of an AB spinsystem, ³J = 8.9 Hz, 2 H, C_{Ar}H-O-R), 5.97 and 5.95 (2 s, 3 H and 2 H, respectively, H_d), 4.15 (q, ³J = 7.3 Hz, 2 H, COOCH₂), 4.03 (t-like, 2 H, Ar-O-CH₂), 3.09, 3.03 and 2.87 (3 t-like, 4 H, 2 H, and 2 H, respectively, ArCH₂), 2.40 (t-like, 2 H, CH₂COO), 1.09-2.07 (m, 32 H, CH₂), 1.22-1.32 (m, 57 H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 0.75-0.95 (m, 15 H, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) *m/z* = 2082.6, 1756.4, 1715.4 [M]⁺ and defragmentation; C₁₂₄H₁₅₀O₃Si (1716.639).

Deprotected polar tagged dimer 51b₂ Polar tagged dimer **51a₂** (40 mg, 23 μmol) was dissolved in THF (5 mL) and a 1 M solution of *n*-Bu₄NF in THF (46 μL, 46 μmol) was added. After 2.5 h stirring at rt water and Et₂O were added for extraction and the water phase was washed 3 times with Et₂O. The collected organic phases were

washed 3 times with water, once with brine and were dried over MgSO₄. The solvent was removed and the deprotected polar tagged dimer **51b₂** (33 mg, $R_F = 0.62$ in *n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:2) was obtained as a yellow solid, containing the expected silyl-based deprotection products and silicon grease. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.56$ and 7.55 (1s, 1 H each, H_{f,int}, H_{g,int}), 7.45-7.51 (m, 7 H overall, H_a (4 H), H_{f,ext} or H_{g,ext} (1 H), half of an AB spinsystem of C_{Ar}H-O-R (2 H)), 7.43 (s, 1 H, H_{f,ext} or H_{g,ext}), 7.35-7.42 (m, 4 H, H_c), 7.17 and 7.15 (AB spinsystem, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H_e), 7.14 and 7.11 (AB spinsystem, ³J = 8.2 Hz, 2 H, e), 7.02-7.08 (m, 4 H, H_b), 6.88 (half of an AB spinsystem, ³J = 8.5 Hz, 2 H, C_{Ar}H-O-R), 5.97, 5.96, 5.95 and 5.90 (4 s, 1 H each, H_d), 4.14 (q, ³J = 7.2 Hz, 2 H, COOCH₂), 4.01 (t-like, 2 H, Ar-O-CH₂), 3.44 (s, 1 H, C≡C-H), 2.95-3.15 (m, 6 H, ArCH₂), 2.86 (3 t-like, 2 H, ArCH₂), 2.40 (t-like, 2 H, CH₂COO), 1.05-2.05 (m, 32 H, CH₂), 1.268 and 1.273 (2 s, 36 H, C(CH₃)₃), 0.69-1.00 (m, 15 H, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) $m/z = 1559.1$ [M]⁺; C₁₁₅H₁₃₀O₃ (1560.230).

Dipolar tagged oligomer 9₂ The reaction was carried out under ambient atmosphere. To a yellow colored solution of deprotected polar tagged dimer **51b₂** (31 mg, 20 μ mol) in THF (3 mL) and piperidine (1 mL) Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3 mg, 4 μ mol) and CuI (2 mg, 11 μ mol) were added. After 23 h stirring at rt Et₂O and water were added for extraction and the water phase was washed 3 times with Et₂O. The organic phases were washed 4 times with an aqueous solution of NH₄Cl and was dried over Na₂SO₄. After removal of the solvent a yellow solid (57 mg) was obtained. The material was dissolved in a small amount of the solvent mixture used for the column chromatography (CH₂Cl₂) and was applied as such to the column. The second fraction gave dipolar tagged oligomer **9₂** (16 mg, 51%, $R_F = 0.27$) as a yellow solid, containing still some silyl-based deprotection products and silicon grease. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.35$ -7.64 (m, 28 H each, H_a, H_c, H_f, H_g, half of an AB spinsystem of C_{Ar}H-O-R (2 H)), 7.21 and 7.28 (AB spinsystem, ³J = 8.0 Hz, 4 H, H_e), 7.18 (broad s, 4 H, e), 7.00-7.15 (m, 8 H, H_b), 6.89 (half of an AB spinsystem, ³J = 8.8 Hz, 4 H, C_{Ar}H-O-R), 6.00, 5.98, and 5.97 (3 s, 8 H overall, H_d), 4.14 (q, ³J = 7.2 Hz, 4 H, COOCH₂), 4.02 (t-like, 4 H, Ar-O-CH₂), 2.95-3.21 (m, 12 H, ArCH₂), 2.87 (3 t-like, 4 H, ArCH₂), 2.40 (t-like, 4 H, CH₂COO), 1.10-2.10 (m, 64 H, CH₂), 1.20-1.35 (m, 78 H, C(CH₃)₃, OCH₂CH₃), 0.70-1.00 (m, 24 H, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) $m/z = 3365.2, 3139.1, 3114.8$ [M]⁺; C₂₃₀H₂₅₈O₆ (3118.575).

9.7.2 Dipolar tagged OligoPPE/B 9₄

Deprotected tetramer 1c₄ Protected tetramer **1a₄** (101 mg, 35.6 μmol) was dissolved in THF (5 mL) and over a period of 10 h KOH (141 mg, 2.5 mmol) and $\gamma\text{-MnO}_2$ (173 mg, 2.0 mmol) were added in 13 portions of KOH/ $\gamma\text{-MnO}_2$ in a molar ratio of ca. 1:1 each turn. The solution was then filtered through SiO_2 which was washed carefully with THF. The solvent was removed and the observed yellow solid was dissolved in a small amount of the solvent mixture used for the column chromatography (*n*-pentane/ CH_2Cl_2 10:1) and was applied as such to the column. The first fraction gave pure deprotected tetramer **1c₄** (58 mg, 58%, $R_F = 0.65$), the second fraction (28 mg, 28%) was slightly contaminated with softener and the third fraction (12 mg) contained mostly deprotected tetramer **1c₄** enclosed with some unknown byproducts. The third fraction was applied to a second column chromatography to give pure **1c₄** (11 mg, 11%). Overall a yield of 97% was obtained. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.00\text{--}7.70$ (m, 40 H, H_a, H_b, H_c, H_e, H_f, H_g), 6.05, 6.03, 6.00 and 5.99 (4 s, overall 8 H, H_d), 3.42 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.08–3.25 (m, 12 H, ArCH_2), 3.043, 3.038 and 2.83 (3 t-like, overall 4 H, ArCH_2), 1.20–2.10 (m, 64 H, CH_2), 1.20–1.34 (m, 93 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.80–1.00 (m, 24 H, CH_2CH_3); MS (MALDI-TOF, 20 kV) $m/z = 2807.68$ [M]⁺; $\text{C}_{211}\text{H}_{246}\text{Si}$ (2810.360).

Polar tagged tetramer 51a₄ For the working up procedure not stabilized Et_2O (freshly distilled, dry) was used. To a carefully degassed yellow solution of deprotected tetramer **1c₄** (30 mg, 10.7 μmol) and polar tagged iodobenzene **10** (5.4 mg, 16 μmol) in toluene (2 mL) and $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (1.3 mL) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.2 mg, 1.0 μmol) and CuI (1.2 mg, 6.3 μmol) were added. After stirring the mixture for some time at rt a small amount of precipitate was observed. The suspension was heated to 65 °C for 20 h then cooled to rt and Et_2O and 2 N HCl were added for extraction. The water phase was washed 5 times with Et_2O and the organic phases were dried over MgSO_4 . The solvent was removed and the resulted yellow solid was dissolved in a small amount of the solvent mixture used for the column chromatography (*n*-pentane/ CH_2Cl_2 2:3) and was applied as such to the column. The first fraction gave a mixture of dimerized acetylene and silicongrease (28 mg, $R_F = 0.95$) as a yellow solid, and the second fraction the polar tagged tetramer **51a₄** (30 mg, $R_F = 0.55$) which was contaminated with some softener and other substances. After two more column chromatographies (*n*-pentane/ CH_2Cl_2 1:1) the material was still not pure and it was dissolved in CH_2Cl_2 (1 mL) and this solution was dropped into MeOH (6 mL). The yellow precipitate was filtered off, washed with MeOH and dissolved once more in CH_2Cl_2 to repeat this cycle 2 times. Pure

51a₄ (17 mg, 53%, $R_F = 0.43$ in *n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1) was yielded as a yellow solid. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.73$ -7.00 (m, 40 H, H_a, H_b, H_c, H_e, H_f, H_g), 7.50 and 6.92 (AB spinsystem, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H each, C_{Ar}H-O-R), 6.052, 6.047, 6.035, 6.02, 6.01 and 6.00 (6 s, overall 8 H, H_d), 4.12 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, COOCH₂), 4.03 (t, $^3J = 5.6$ Hz, 2 H, Ar-O-CH₂), 3.25-3.05 (m, 12 H, ArCH₂), 3.076, 3.071, and 2.89 (3 t-like, overall 4 H, ArCH₂), 2.39 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H, CH₂COO), 1.20-2.10 (m, 68 H, CH₂), 1.20-1.34 (m, 93 H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 0.80-1.00 (m, 27 H, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) $m/z = 3028.4$ [M]⁺; C₂₂₄H₂₆₂O₃Si (3030.628).

Deprotected polar tagged tetramer 51b₄ For the working up procedure not stabilized Et₂O (freshly distilled, dry) was used. Polar tagged tetramer **51a₄** (16 mg, 5.2 μ mol) was dissolved in dry THF (4 mL) and a 1 M solution of *n*-Bu₄NF in THF (10 μ L, 10 μ mol) was added. After 2 h stirring at rt EtOH (1 mL) was added to drop out the product. No precipitate was formed. Water and Et₂O were added for extraction and the water phase was washed 3 times with Et₂O. The collected organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent was removed to yield a yellow solid (17 mg). By ¹H NMR spectroscopy it was clear, that there was no conversion of the starting material, so again the solid was dissolved in THF (4 mL) and a 1 M solution of *n*-Bu₄NF in THF (10 μ L, 10 μ mol) was added carefully. Upon addition the color of the solution changed from yellow to orange. After 2.75 h stirring at rt Et₂O and water were added for extraction. The water phase was washed 2 times with Et₂O and the collected organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent was removed to obtain a yellow solid (16 mg). The material was dissolved in CH₂Cl₂ (ca. 0.7 mL) and dropped into MeOH (6 mL) and a yellow precipitate was formed which was filtered off and washed with MeOH. Deprotected polar tagged tetramer **51b₄** (14 mg, 91%, $R_F = 0.47$ in *n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1) was obtained as a yellow solid. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.72$ -7.00 (m, 40 H, H_a, H_b, H_c, H_e, H_f, H_g), 7.50 and 6.92 (AB spinsystem, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H each, H_{Ar}-O-R), 6.051, 6.047, 6.035, 6.02, 6.00 and 5.94 (6 s, overall 8 H, H_d), 4.12 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, COOCH₂), 4.03 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 2 H, Ar-O-CH₂), 3.56 (s, 1 H, C \equiv CH), 3.30-3.05 (m, 12 H, ArCH₂), 3.072, 3.068, and 2.89 (3 t-like, overall 4 H, ArCH₂), 2.39 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, CH₂COO), 1.20-2.10 (m, 68 H, CH₂), 1.25-1.35 (m, 72 H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 0.80-1.00 (m, 27 H, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) m/z (%) = 2872.9 [M+H]⁺; C₂₁₅H₂₄₂O₃ (2874.285).

Dipolar tagged oligomer 9₄ The reaction was carried out unter ambient atmosphere. For the working up procedure not stabilized Et₂O (freshly distilled, dry) was used. To

a yellow colored solution of deprotected polar tagged tetramer **51b₄** (13 mg, 4.5 μmol) in THF (3 mL) and piperidine (1 mL) Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3 mg, 4 μmol) and CuI (2 mg, 11 μmol) were added. After 24 h the reaction was controlled by TLC which showed that the reaction was incomplete. Once again Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4 mg, 6 μmol) and CuI (2.5 mg, 13 μmol) were added and after 3.25 h stirring at rt the reaction was checked by TLC which showed no further progress. Et₂O and an aqueous solution of NH₄Cl were added for extraction and due to the fact, that the water phase was still basic a small amount of 10% HCl solution was added. After extraction, the water phase was washed 3 times with Et₂O and the organic phases were dried over MgSO₄. After removal of the solvent a yellow solid (21 mg) was obtained. ¹H NMR spectroscopy showed, that there was still acetylene **51b₄** left. The material was dissolved in CH₂Cl₂, filtered through SiO₂ and was washed carefully with the same solvent. After removal of the solvent the yellow solid (13.1 mg) was dissolved in THF (3 mL) and piperidine (1 mL) and to this brownish solution Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3 mg, 4 μmol) and CuI (2 mg, 11 μmol) were added. After stirring this mixture for 23 h at rt Et₂O and 10% HCl solution were added and after extraction the water phase was washed 3 times with Et₂O. The organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent was removed to yield a brown solid (18.8 mg) which was dissolved in a small amount of the solvent mixture used for the column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1) and was applied as such to the column. The first fraction gave the starting material **51b₄** (7 mg, $R_F = 0.40$) contaminated with a huge amount of softener. The second fraction gave dipolar tagged oligomer **9₄** (58 mg, $R_F = 0-0.29$), contaminated with a huge amount of softener. The material was dissolved in CH₂Cl₂ (2 mL) and dropped into MeOH (6 mL) and a yellow precipitate was formed which was filtered and washed with MeOH. The solid was dissolved once more in CH₂Cl₂ (ca. 2-3 mL) and dropped into MeOH (20 mL) and the resulting solid was washed with MeOH. The dipolar tagged oligomer **9₄** (4 mg, 30%, $R_F = 0-0.38$ in *n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1, 0.69 in *n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:2) was obtained as a yellow solid which was contaminated by minimum amount of a new extraneous compound. Chromatography by using a chromatotron (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1.2) yielded **9₄** (4 mg, 31%, $R_F = 0.37$) as a yellow solid. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.72-7.00$ (m, 88 H, H_a, H_b, H_c, H_e, H_f, H_g, half of an AB-spinsystem of H_{Ar}-O-R (4 H)), 6.91 (AB spinsystem, ³*J* = 8.7 Hz, 4 H, H_{Ar}-O-R), 6.05, 6.03 and 6.00 (3 s, overall 16 H, H_d), 4.12 (q, ³*J* = 7.2 Hz, 4 H, COOCH₂), 4.02 (t, ³*J* = 6.0 Hz, 4 H, Ar-O-CH₂), 3.30-3.05 (m, 24 H, ArCH₂), 3.06 and 2.88 (3 t-like, 4 H each, ArCH₂), 2.39 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 4 H, CH₂COO), 1.20-2.10 (m, 136 H, CH₂), 1.25-1.38 (m, 144 H, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃), 0.80-1.00 (m, 54 H, CH₂CH₃); MS (MALDI-TOF, 20 kV) *m/z* (%) = 5741.7 [M]⁺; C₄₃₀H₄₈₂O₆ (5746.553).

9.8 Syntheses of the tetraphenylbenzene building blocks

9.8.1 Diiodotetraphenylbenzenes 11a and 12a

1,4-Diiodo-2,3,5,6-tetra(4-*tert*-butylphenyl)benzene 11a To a suspension of Mg (2.20 g, 90.5 mmol) in THF (8 mL) was added 4-*tert*-butylbromobenzene **53a** (2.0 mL, 11.5 mmol) and it was slightly warmed by a heat gun. After the clouding of the reaction mixture, THF (14 mL) was added and then additionally 4-*tert*-butylbromobenzene **53a** (7.75 mL, 44.4 mmol) was dropped into the suspension over a period of 30 min. In between it was shortly heated until reflux. The turbid brown suspension was heated in an oil bath for 4 h to reflux and after cooling to rt the mixture was nearly solid. THF (10 mL) was added to get the suspension stirring. Hexabromobenzene **52** (2.75 g, 4.98 mmol) was added as a solid and the reaction mixture got more viscous again after stirring a few min. A slight development of heat was recognized and after 10 min THF (5 mL) was added. After 16 h I₂ (16.1 g, 63.4 mmol) was added in portions over 8.5 h until the color of the mixture turned constantly from grey to brown-violet. It was observed that it took some time until the solid I₂ was dissolved. In between THF (24 mL) was added in portions to keep the suspension stirred. For extraction water and Et₂O were added first to the mixture followed by an aqueous saturated solution of Na₂S₂O₃. The phases were separated and a fine white solid dropped out of the organic phase which was filtered off. The solid was suspended once more in Et₂O, filtered off and washed with Et₂O to give the product **11a** (1.28 g, 30%) which was recrystallized (toluene, ca. 100 mL, the recrystallized solid washed with first with toluene then with *n*-pentane). 1,4-Diiodo-2,3,5,6-tetra(4-*tert*-butylphenyl)benzene **11a** (1.07 g, 25%, *R_F* = 0.30-0.48 in *n*-pentane/Et₂O 80:1) was isolated as a grey-white powder. Even after 2 d at high vacuum there was still a small amount of toluene enclosed to the material. To remove the solvent the sample was subjected to a freeze-drying process (benzene), but it showed up, that **11a** sublimated itself, if dissolved and frozen in benzene. After removal of the solvent in high vacuum the solid was dried in vacuum over night, but a small amount of toluene and benzene could not be removed. A sublimation of the material as a pure solid in high vacuum was not observed. Mp: > 300 °C; ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.14 and 6.91 (AB spinsystem, ³*J* = 8.3 Hz, 16 H, C_{Ar}H), 1.21 (s, 36 H, ¹Bu); ¹³C NMR (125.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 150.0 and 146.9 (C_{Ar} ortho to I, C_{Ar}¹Bu), 143.1 (C_{Ar} para to ¹Bu), 129.9 (C_{Ar}H meta to ¹Bu), 124.3 (C_{Ar} ortho to ¹Bu), 108.1 (C_{Ar}I), 34.6 (C(CH₃)₃), 31.3 (C(CH₃)₃); MS (EI) *m/z* (%) = 858.3 [**11a**]⁺, 843.3 [**11a-Me**]⁺, 732.4 [**11c**]⁺, 606.5 [**11d**]⁺, 548.4, 414.1; C₄₆H₅₂I₂ (858.728).

1,4-Diiodo-2,3,5,6-tetra(3,5-di(*tert*-butyl)phenyl)benzene 12a To a suspension of Mg (1.79 g, 73.7 mmol) in THF (20 mL) was dropped first 1 mL of a solution of 3,5-di-*tert*-butylbromobenzene **54a** (7.0 g, 26.0 mmol) in THF (10 mL) and the mixture was slightly warmed by a heat gun. The reaction started immediately determined by clouding of the mixture. Over a period of 10 min the residual solution of 3,5-di-*tert*-butylbromobenzene **54a** was added and during this time already a lot of Mg was used up resulting in a cloudy brownish suspension. After 2.25 h stirring at rt the grignard solution was filtered under Ar atmosphere. The solid residue (Mg and grey colored greasy solid) was washed twice with THF (10 mL portion each) until the grey solid was dissolved and just Mg was separated. Hexabromobenzene **52** (1.85 g, 3.36 mmol) was added in two portions to the filtered grignard suspension over a period of 10 min and no warming was observed. After 30 min the mixture got more cloudy and was stirred vigorously for 23 h. I₂ (4.36 g, 17.2 mmol) was added to the grey suspension and was stirred at rt for 1 h. For extraction an aqueous saturated solution of Na₂S₂O₃ (25 mL) and Et₂O (60 mL) were added to the mixture. The phases were separated and the organic phase contained a colorless solid. The water phase was washed twice with Et₂O (20 mL portion each) and the combined organic phase was washed with brine and the amount of solvent was reduced to ca. 80 mL by evaporation. The suspension was stored at 4 °C for 16 h, then filtered under vacuum and the solid was washed with Et₂O (ca. 15 mL). 1,4-Diiodo-2,3,5,6-tetra(3,5-di(*tert*-butyl)phenyl)benzene **12a** (788 mg, 22%, $R_F = 0.76$ in *n*-pentane/CH₂Cl₂ 1:1.2) was isolated as a colorless powder. The material carried still a small amount of THF, even after 19.5 h at high vacuum. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.09$ (t, $^4J = 1.8$ Hz, 4 H, C_{Ar}H para to C-C_{Ar}), 6.89 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 8 H, C_{Ar}H ortho to C-C_{Ar}), 1.17 (s, 72 H, ^tBu); ¹³C NMR (125.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 149.1$ and 147.2 (C_{Ar} ortho to I, C_{Ar}^tBu), 144.7 (C_{Ar} meta to ^tBu), 125.0 (C_{Ar}H ortho to C-C_{Ar}), 120.0 (C_{Ar}H para to C_{Ar}), 109.1 (C_{Ar}I), 34.7 (C(CH₃)₃), 31.3 (C(CH₃)₃); MS (EI) m/z (%) = 1082.4 (41) [**12a**]⁺, 956.6 (5) [**12c**]⁺, 830.7 (2) [**12d**]⁺; C₆₂H₈₄I₂ (1083.158).

9.8.2 On the way to TIPS-hydroxyethyl-tetraphenylbenzenes: Initial experiments

Coupling of 11a with TMS-acetylene in toluene/ⁱPr₂NH To a degassed colorless suspension of diiodobenzene **11a** (310 mg, 360 μ mol) and trimethylsilylacetylene (50 μ L, 0.35 mmol) in toluene (3 mL) and ⁱPr₂NH (2 mL) Pd(PPh₃)₄ (42 mg, 36 μ mol) and CuI (20 mg, 105 μ mol) were added. The brown suspension was heated to 70 °C, but the solid was not completely soluble. After 47 h the mixture was cooled to rt and after adding Et₂O and 2N HCl, the phases were extracted and the aqueous phase was washed three times with Et₂O. The organic phase contained colorless and brownish

solids and the solvent was removed to obtain a grey solid (321 mg). On the TLC-plate spots with the following R_F -values (*n*-pentane/Et₂O 80:1) were detected: 0.33, 0.29, 0.24, 0 (**11a**). Due to the worse solubility in organic solvents, it seems, that **11a** was just lying on the silicagel as a solid. Due to the low solubility of the crude product, the ¹H NMR spectrum was performed from a suspension. The diiodobenzene **11a** and the di-substituted product **3c** were detected by ¹H NMR spectroscopy in a ratio of approx. 1:1. Additionally unidentified by-products were determined. The analytical data were obtained from the crude product. Analytical data of the di-substituted product **3c**: ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.20 and 7.10 (AB-spinsystem, 8 H, C_{Ar}H), 1.25 (s, 32 H, ^tBu), -0.22 (s, 18 H, Si(CH₃)₃); MS (EI) *m/z* (%) = 858.3 (76) [**11a**]⁺, 843.2 (17) [**11a**-Me]⁺, 798.6 (44) [**3c**]⁺, 732.4 (12) [**11c**]⁺, 606.5 (7) [**11d**]⁺, 548.4 (6), 414.1 (16); C₅₆H₇₀Si₂ (799.343).

Coupling of 11a with but-3-yn-2-ol in toluene/ⁱPr₂NH To a degassed solution of diiodobenzene **11a** (100 mg, 0.12 mmol) and but-3-yn-2-ol (10 μL, 0.13 mmol) in toluene (35 mL) and ⁱPr₂NH (2 mL) Pd(PPh₃)₄ (14 mg, 12 μmol) and CuI (7 mg, 37 μmol) were added. The reaction mixture was heated to 70 °C and after 39 h the mixture was cooled to rt and some solid dropped out of the solution. After additional 5 h Et₂O and 2N HCl, the phases were extracted and the aqueous phase was washed three times with Et₂O. The organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent was removed to obtain a yellow solid (215 mg). On the TLC-plate spots with the following R_F -values (CH₂Cl₂) were detected: 0.86, 0.74, 0.64, 0.62, 0.56, 0.50, 0.44, 0.40, 0. The crude product was suspended in CH₂Cl₂ (2 mL) and applied like this to a column chromatography (CH₂Cl₂). Six fractions were collected. The first fraction (120 mg) contained diiodobenzene **11a** and a big amount of silicon grease. The next three fractions contained mixtures of unidentified products. The fifth fraction (21 mg) contained impure product **58** and the sixth fraction (17 mg) contained impure product **57**.

The mass of the but-3-yn-2-ol containing compounds and their base-induced isomerized species (abbreviation iso-) are the same. Analytical data of the crude product: MS (EI) *m/z* (%) = 858.3 (69) [**11a**]⁺, 843 (16) [**11a**-Me]⁺, 800.4 (7) [**55a** or iso-**55a**]⁺, 742.5 (18) [**3b** or **57** or **58**]⁺, 732.2 (18) [**11c**]⁺, 674.4 (7) [**55b** or iso-**55b**]⁺, 606.4 (7) [**11d**]⁺, 414.2 (23), 351 (5), 277.1 (10), 262.1 (43).

Analytical data of the product **58**: ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.15 (half on an AB-spinsystem, 8 H, C_{Ar}H), 7.02 (d, ³J = 17.0 Hz, 2 H, C=CH), 6.90 (half of an AB-spinsystem, 8 H, C_{Ar}H), 5.38 (d, ³J = 17.0 Hz, 2 H, C=CH), 1.72 (s, 6 H, COCH₃), 1.23 (s, 32 H, ^tBu); ¹³C NMR (125.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 198.0 (C=O), 149.9 (C_{Ar}), 141.6 (C=C), 136.8, 134.3, and 133.6 (C_{Ar}), 130.9 (C=C), 124.6 and 124.5 (C_{Ar}H), 34.6

(C(CH₃)₃), 31.3 (C(CH₃)₃), 27.1 (CO(CH₃)₃); The signal assignment of was supported by a HMQC spectrum; MS (EI) *m/z* (%) = 742.0 (34) [58a]⁺, 262.1 (18); C₅₄H₆₂O₂ (743.085).

Analytical data of the product **57**: ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.18 (half of AB-spinsystem 1, 4 H, C_{Ar}H near acetylene), 7.17 (half of AB-spinsystem 2, 4 H, C_{Ar}H near alkene), 7.04 (half of AB-spinsystem 1, 4 H, C_{Ar}H near acetylene), 7.02 (d, ³*J* = 16.4 Hz, 4 H, C=CH), 6.94 (half of AB-spinsystem 2, 4 H, C_{Ar}H near alkene), 7.32 (d, ³*J* = 16.4 Hz, 2 H, C=CH), 4.12 (dq, ³*J* = 6.3 Hz, ³*J* = 6.0 Hz, 1 H, CHCH₃), 1.71 (s, 3 H, COCH₃), 1.24 and 1.23 (2 s, 18 H each, ^tBu), 0.89 (d, ³*J* = 6.3 Hz, 3 H, CHCH₃); MS (EI) *m/z* (%) = 742.0 (25) [57a]⁺, 667.5 (7), 513.4 (7); C₅₄H₆₂O₂ (743.085).

Coupling of 12a with TMS-acetylene in toluene/ⁱPr₂NH To a degassed colorless suspension of diiodobenzene **12a** (99 mg, 91 μmol) and trimethylsilylacetylene (13 μL, 92 μmol) in toluene (3 mL) and ⁱPr₂NH (2 mL) Pd(PPh₃)₄ (11 mg, 9.8 μmol) and CuI (7 mg, 37 μmol) were added. The brown suspension was heated to 70 °C, but the solid was not completely soluble. After 164 h the mixture was cooled to rt and after adding Et₂O and 10 % HCl solution, the phases were extracted and the aqueous phase was washed three times with Et₂O and once with brine. The organic phase contained colorless and brownish solids and the solvent was removed to obtain a grey-brown solid (172 mg). On the TLC-plate spots with the following *R_F*-values (*n*-pentane/Et₂O 80:1) were detected: 0.76 (**12a**), 0.64, 0.28, 0. The diiodobenzene **12a** and the di-substituted product **4c** were detected by ¹H NMR spectroscopy in a ratio of approx. 2:1. Additionally unidentified by-products were determined. The analytical data was obtained from the crude product. Analytical data of the di-substituted product **4c**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.08 (t, ⁴*J* = 1.9 Hz, 4 H, C_{Ar}H), 6.94 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 8 H, C_{Ar}H), 1.15 (s, 72 H, ^tBu), -0.31 (s, 18 H, Si(CH₃)₃); C₇₂H₁₀₂Si₂ (1023.773).

9.9 X-ray crystal data

The original datasets of the x-ray crystal structures are named as followed: Di-*tert*-butyltritypcenequinone **13a** before exposure to sunlight (maag01) and after exposure to sunlight (maag02).

Table 1. Crystal data and structure refinement for maag01.

Identification code	maag01
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₈ O ₂
Formula weight	396.50
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 13.8255(5) Å alpha = 96.483(2) deg. b = 13.8505(5) Å beta = 117.124(2) deg. c = 14.4401(5) Å gamma = 107.832(2) deg.
Volume	2236.32(14) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.178 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹
F(000)	848
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.18 x 0.05 mm ³ , orange fragment
Theta range for data collection	3.00 to 25.00 deg.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	29103 / 7856 [R(int) = 0.044]
Completeness to theta = 25.00	99.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9964 and 0.9786
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7856 / 1 / 579
Goodness-of-fit on F ²	1.004
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1244 [5843]
R indices (all data)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1389
Largest diff. peak and hole	0.345 and -0.308 e.Å ⁻³
remarks	Disorder of C(50), C(51) and C(52) on two positions (86:14). Disorder of C(54), C(55) and C(56) on two positions (83:17).

9 Experimenteller Teil / experimental part

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for maag01.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	3968(1)	4413(1)	708(1)	40(1)
O(2)	6234(1)	4572(1)	4880(1)	42(1)
O(3)	6233(1)	7455(1)	5329(1)	47(1)
O(4)	5574(1)	7017(1)	1334(1)	41(1)
C(1)	4459(2)	4384(2)	1647(2)	29(1)
C(2)	3914(2)	4411(2)	2317(2)	30(1)
C(3)	4489(2)	4475(2)	3367(2)	31(1)
C(4)	5694(2)	4493(2)	3910(2)	29(1)
C(5)	6213(2)	4395(2)	3237(2)	28(1)
C(6)	5628(2)	4322(2)	2174(2)	28(1)
C(7)	6281(2)	4195(2)	1592(2)	29(1)
C(8)	7489(2)	5150(2)	2247(2)	28(1)
C(9)	7960(2)	5897(2)	1835(2)	28(1)
C(10)	9064(2)	6746(2)	2527(2)	29(1)
C(11)	9672(2)	6791(2)	3624(2)	32(1)
C(12)	9203(2)	6048(2)	4043(2)	30(1)
C(13)	8098(2)	5228(2)	3347(2)	28(1)
C(14)	7418(2)	4347(2)	3649(2)	28(1)
C(15)	7148(2)	3299(2)	2915(2)	28(1)
C(16)	7432(2)	2480(2)	3252(2)	31(1)
C(17)	7091(2)	1532(2)	2496(2)	34(1)
C(18)	6467(2)	1462(2)	1394(2)	36(1)
C(19)	6184(2)	2292(2)	1048(2)	34(1)
C(20)	6529(2)	3217(2)	1805(2)	29(1)
C(21)	9623(2)	7587(2)	2111(2)	32(1)
C(22)	10648(2)	7386(2)	2090(2)	42(1)
C(23)	10107(2)	8705(2)	2862(2)	53(1)
C(24)	8737(2)	7533(2)	956(2)	44(1)
C(25)	7411(2)	637(2)	2901(2)	40(1)
C(26)	6949(2)	349(2)	3666(2)	51(1)
C(27)	6878(3)	-367(2)	1970(2)	65(1)
C(28)	8767(2)	1008(2)	3527(2)	47(1)
C(29)	6070(2)	7340(2)	4407(2)	34(1)
C(30)	7002(2)	7295(2)	4186(2)	37(1)
C(31)	6841(2)	7193(2)	3192(2)	36(1)
C(32)	5718(2)	7116(2)	2247(2)	33(1)
C(33)	4806(2)	7188(2)	2477(2)	28(1)
C(34)	4958(2)	7265(2)	3476(2)	30(1)
C(35)	3909(2)	7297(2)	3553(2)	29(1)
C(36)	2838(2)	6297(2)	2671(2)	26(1)
C(37)	2090(2)	5507(2)	2828(2)	28(1)
C(38)	1161(2)	4611(2)	1953(2)	27(1)
C(39)	1010(2)	4571(2)	924(2)	29(1)
C(40)	1760(2)	5376(2)	760(2)	29(1)
C(41)	2682(2)	6233(2)	1639(2)	26(1)
C(42)	3617(2)	7159(2)	1633(2)	28(1)
C(43)	3548(2)	8161(2)	2119(2)	27(1)
C(44)	3314(2)	8922(2)	1618(2)	30(1)
C(45)	3262(2)	9802(2)	2154(2)	32(1)
C(46)	3471(2)	9879(2)	3205(2)	35(1)

C(47)	3695(2)	9109(2)	3707(2)	32(1)
C(48)	3722(2)	8237(2)	3159(2)	28(1)
C(49)	392(2)	3705(2)	2154(2)	31(1)
C(50A)	-206(2)	4140(2)	2660(2)	43(1)
C(51A)	-582(2)	2800(2)	1108(2)	44(1)
C(52A)	1186(2)	3247(2)	2943(2)	43(1)
C(50B)	-956(16)	3360(15)	1348(15)	54(5)
C(51B)	754(17)	2772(15)	2050(16)	54(5)
C(52B)	572(14)	3970(12)	3319(12)	39(4)
C(53)	2986(2)	10648(2)	1616(2)	42(1)
C(54A)	2832(3)	10455(2)	505(2)	47(1)
C(55A)	4074(3)	11736(2)	2349(3)	49(1)
C(56A)	1896(3)	10728(3)	1579(3)	56(1)
C(54B)	3803(16)	11186(14)	1274(14)	63(5)
C(55B)	2610(2)	11390(2)	2051(19)	87(7)
C(56B)	1835(12)	10056(16)	530(10)	94(7)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for maag01.

O(1)-C(1)	1.220(2)
O(2)-C(4)	1.222(2)
O(3)-C(29)	1.227(2)
O(4)-C(32)	1.225(2)
C(1)-C(6)	1.475(3)
C(1)-C(2)	1.475(3)
C(2)-C(3)	1.330(3)
C(3)-C(4)	1.473(3)
C(4)-C(5)	1.465(3)
C(5)-C(6)	1.342(3)
C(5)-C(14)	1.519(3)
C(6)-C(7)	1.521(3)
C(7)-C(20)	1.527(3)
C(7)-C(8)	1.535(3)
C(8)-C(9)	1.388(3)
C(8)-C(13)	1.390(3)
C(9)-C(10)	1.398(3)
C(10)-C(11)	1.396(3)
C(10)-C(21)	1.532(3)
C(11)-C(12)	1.391(3)
C(12)-C(13)	1.384(3)
C(13)-C(14)	1.534(3)
C(14)-C(15)	1.526(3)
C(15)-C(16)	1.380(3)
C(15)-C(20)	1.401(3)
C(16)-C(17)	1.401(3)
C(17)-C(18)	1.396(3)
C(17)-C(25)	1.528(3)
C(18)-C(19)	1.396(3)
C(19)-C(20)	1.377(3)
C(21)-C(24)	1.529(3)
C(21)-C(23)	1.532(3)
C(21)-C(22)	1.538(3)
C(25)-C(27)	1.527(3)
C(25)-C(28)	1.535(3)
C(25)-C(26)	1.541(3)
C(29)-C(34)	1.471(3)

9 Experimenteller Teil / experimental part

C(29)-C(30)	1.479(3)
C(30)-C(31)	1.333(3)
C(31)-C(32)	1.489(3)
C(32)-C(33)	1.470(3)
C(33)-C(34)	1.346(3)
C(33)-C(42)	1.520(3)
C(34)-C(35)	1.518(3)
C(35)-C(48)	1.525(3)
C(35)-C(36)	1.536(3)
C(36)-C(37)	1.377(3)
C(36)-C(41)	1.393(3)
C(37)-C(38)	1.406(3)
C(38)-C(39)	1.394(3)
C(38)-C(49)	1.530(3)
C(39)-C(40)	1.397(3)
C(40)-C(41)	1.380(3)
C(41)-C(42)	1.520(3)
C(42)-C(43)	1.533(3)
C(43)-C(44)	1.381(3)
C(43)-C(48)	1.394(3)
C(44)-C(45)	1.407(3)
C(45)-C(46)	1.393(3)
C(45)-C(53)	1.527(3)
C(46)-C(47)	1.390(3)
C(47)-C(48)	1.387(3)
C(49)-C(50A)	1.527(3)
C(49)-C(51A)	1.533(3)
C(49)-C(52A)	1.535(3)
C(49)-C(51B)	1.538(18)
C(49)-C(50B)	1.551(18)
C(49)-C(52B)	1.564(15)
C(53)-C(54B)	1.468(17)
C(53)-C(55B)	1.48(2)
C(53)-C(54A)	1.500(4)
C(53)-C(56B)	1.516(5)
C(53)-C(56A)	1.521(4)
C(53)-C(55A)	1.566(4)
O(1)-C(1)-C(6)	121.91(18)
O(1)-C(1)-C(2)	121.73(18)
C(6)-C(1)-C(2)	116.36(16)
C(3)-C(2)-C(1)	121.96(18)
C(2)-C(3)-C(4)	121.20(18)
O(2)-C(4)-C(5)	121.18(18)
O(2)-C(4)-C(3)	121.46(18)
C(5)-C(4)-C(3)	117.36(17)
C(6)-C(5)-C(4)	121.30(18)
C(6)-C(5)-C(14)	114.32(17)
C(4)-C(5)-C(14)	124.38(16)
C(5)-C(6)-C(1)	121.48(18)
C(5)-C(6)-C(7)	114.40(17)
C(1)-C(6)-C(7)	124.11(16)
C(6)-C(7)-C(20)	104.07(15)
C(6)-C(7)-C(8)	104.91(15)
C(20)-C(7)-C(8)	106.29(15)
C(9)-C(8)-C(13)	121.04(18)
C(9)-C(8)-C(7)	125.95(17)
C(13)-C(8)-C(7)	112.99(16)
C(8)-C(9)-C(10)	120.26(18)
C(11)-C(10)-C(9)	117.62(18)

C(11)-C(10)-C(21)	120.20(17)
C(9)-C(10)-C(21)	122.16(17)
C(12)-C(11)-C(10)	122.42(18)
C(13)-C(12)-C(11)	118.93(18)
C(12)-C(13)-C(8)	119.69(18)
C(12)-C(13)-C(14)	127.02(17)
C(8)-C(13)-C(14)	113.29(16)
C(5)-C(14)-C(15)	104.26(15)
C(5)-C(14)-C(13)	105.28(15)
C(15)-C(14)-C(13)	106.08(15)
C(16)-C(15)-C(20)	120.84(18)
C(16)-C(15)-C(14)	126.33(17)
C(20)-C(15)-C(14)	112.82(17)
C(15)-C(16)-C(17)	121.17(18)
C(18)-C(17)-C(16)	117.07(19)
C(18)-C(17)-C(25)	123.28(19)
C(16)-C(17)-C(25)	119.65(18)
C(19)-C(18)-C(17)	122.04(19)
C(20)-C(19)-C(18)	119.92(19)
C(19)-C(20)-C(15)	118.95(19)
C(19)-C(20)-C(7)	127.76(18)
C(15)-C(20)-C(7)	113.25(17)
C(24)-C(21)-C(23)	108.28(19)
C(24)-C(21)-C(10)	112.33(17)
C(23)-C(21)-C(10)	110.64(18)
C(24)-C(21)-C(22)	108.06(17)
C(23)-C(21)-C(22)	109.38(18)
C(10)-C(21)-C(22)	108.07(17)
C(27)-C(25)-C(28)	108.0(2)
C(17)-C(25)-C(28)	109.27(17)
C(27)-C(25)-C(26)	108.0(2)
C(17)-C(25)-C(26)	109.81(19)
C(28)-C(25)-C(26)	109.19(19)
O(3)-C(29)-C(34)	122.12(19)
O(3)-C(29)-C(30)	121.11(18)
C(34)-C(29)-C(30)	116.76(18)
C(31)-C(30)-C(29)	121.49(19)
C(30)-C(31)-C(32)	121.93(19)
O(4)-C(32)-C(33)	121.99(19)
O(4)-C(32)-C(31)	121.62(19)
C(33)-C(32)-C(31)	116.37(18)
C(34)-C(33)-C(32)	121.52(18)
C(34)-C(33)-C(42)	114.03(17)
C(32)-C(33)-C(42)	124.43(17)
C(33)-C(34)-C(29)	121.85(18)
C(33)-C(34)-C(35)	114.21(17)
C(29)-C(34)-C(35)	123.91(17)
C(34)-C(35)-C(48)	104.42(15)
C(34)-C(35)-C(36)	105.10(15)
C(48)-C(35)-C(36)	106.09(15)
C(37)-C(36)-C(41)	120.74(17)
C(37)-C(36)-C(35)	126.36(17)
C(41)-C(36)-C(35)	112.88(16)
C(36)-C(37)-C(38)	120.71(18)
C(39)-C(38)-C(37)	117.60(17)
C(39)-C(38)-C(49)	122.30(17)
C(37)-C(38)-C(49)	120.05(17)
C(38)-C(39)-C(40)	121.84(18)
C(41)-C(40)-C(39)	119.28(18)
C(40)-C(41)-C(36)	119.79(18)

C(40)-C(41)-C(42)	127.06(17)
C(36)-C(41)-C(42)	113.14(16)
C(33)-C(42)-C(41)	105.47(15)
C(33)-C(42)-C(43)	105.22(15)
C(41)-C(42)-C(43)	105.53(15)
C(44)-C(43)-C(48)	120.96(18)
C(44)-C(43)-C(42)	126.40(17)
C(48)-C(43)-C(42)	112.62(17)
C(43)-C(44)-C(45)	120.63(18)
C(46)-C(45)-C(44)	117.53(19)
C(46)-C(45)-C(53)	120.54(18)
C(44)-C(45)-C(53)	121.93(18)
C(47)-C(46)-C(45)	122.02(19)
C(48)-C(47)-C(46)	119.65(18)
C(47)-C(48)-C(43)	119.18(18)
C(47)-C(48)-C(35)	127.49(17)
C(43)-C(48)-C(35)	113.33(17)
C(50A)-C(49)-C(38)	109.02(17)
C(50A)-C(49)-C(51A)	108.12(19)
C(38)-C(49)-C(51A)	112.93(18)
C(50A)-C(49)-C(52A)	109.5(2)
C(38)-C(49)-C(52A)	109.00(16)
C(51A)-C(49)-C(52A)	108.2(2)
C(50A)-C(49)-C(51B)	141.1(7)
C(38)-C(49)-C(51B)	107.3(7)
C(51A)-C(49)-C(51B)	69.0(7)
C(52A)-C(49)-C(51B)	43.9(7)
C(50A)-C(49)-C(50B)	67.0(7)
C(38)-C(49)-C(50B)	112.4(7)
C(51A)-C(49)-C(50B)	44.0(7)
C(52A)-C(49)-C(50B)	137.0(7)
C(51B)-C(49)-C(50B)	110.7(10)
C(50A)-C(49)-C(52B)	44.8(6)
C(38)-C(49)-C(52B)	114.4(6)
C(51A)-C(49)-C(52B)	131.3(6)
C(52A)-C(49)-C(52B)	65.8(6)
C(51B)-C(49)-C(52B)	106.3(9)
C(50B)-C(49)-C(52B)	105.6(9)
C(54B)-C(53)-C(55B)	111.9(12)
C(54B)-C(53)-C(54A)	50.7(7)
C(55B)-C(53)-C(54A)	124.6(9)
C(54B)-C(53)-C(56B)	101.7(11)
C(55B)-C(53)-C(56B)	97.7(13)
C(54A)-C(53)-C(56B)	52.7(9)
C(54B)-C(53)-C(56A)	135.4(7)
C(55B)-C(53)-C(56A)	38.1(10)
C(54A)-C(53)-C(56A)	111.3(2)
C(56B)-C(53)-C(56A)	65.3(9)
C(54B)-C(53)-C(45)	115.1(7)
C(55B)-C(53)-C(45)	120.5(9)
C(54A)-C(53)-C(45)	112.97(19)
C(56B)-C(53)-C(45)	106.0(9)
C(56A)-C(53)-C(45)	109.47(19)
C(54B)-C(53)-C(55A)	57.9(7)
C(55B)-C(53)-C(55A)	70.3(10)
C(54A)-C(53)-C(55A)	107.1(2)
C(56B)-C(53)-C(55A)	146.0(9)
C(56A)-C(53)-C(55A)	108.4(2)
C(45)-C(53)-C(55A)	107.4(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms.

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for maag01.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	31(1)	59(1)	29(1)	18(1)	13(1)	19(1)
O(2)	41(1)	67(1)	27(1)	18(1)	19(1)	28(1)
O(3)	39(1)	68(1)	33(1)	18(1)	15(1)	24(1)
O(4)	43(1)	44(1)	39(1)	6(1)	27(1)	14(1)
C(1)	25(1)	29(1)	25(1)	8(1)	9(1)	8(1)
C(2)	26(1)	31(1)	35(1)	13(1)	16(1)	12(1)
C(3)	32(1)	35(1)	32(1)	13(1)	19(1)	14(1)
C(4)	30(1)	29(1)	25(1)	8(1)	14(1)	11(1)
C(5)	27(1)	28(1)	24(1)	8(1)	13(1)	9(1)
C(6)	26(1)	28(1)	26(1)	8(1)	13(1)	8(1)
C(7)	24(1)	38(1)	21(1)	8(1)	11(1)	9(1)
C(8)	26(1)	34(1)	25(1)	8(1)	14(1)	14(1)
C(9)	27(1)	35(1)	24(1)	9(1)	12(1)	17(1)
C(10)	26(1)	31(1)	31(1)	9(1)	15(1)	15(1)
C(11)	26(1)	32(1)	32(1)	5(1)	12(1)	11(1)
C(12)	27(1)	38(1)	23(1)	7(1)	10(1)	14(1)
C(13)	24(1)	35(1)	25(1)	8(1)	12(1)	13(1)
C(14)	25(1)	38(1)	20(1)	10(1)	11(1)	12(1)
C(15)	21(1)	34(1)	26(1)	7(1)	13(1)	6(1)
C(16)	27(1)	36(1)	29(1)	12(1)	15(1)	9(1)
C(17)	32(1)	31(1)	35(1)	10(1)	17(1)	8(1)
C(18)	39(1)	31(1)	32(1)	7(1)	19(1)	8(1)
C(19)	32(1)	39(1)	25(1)	7(1)	15(1)	8(1)
C(20)	23(1)	35(1)	28(1)	11(1)	15(1)	7(1)
C(21)	31(1)	32(1)	35(1)	10(1)	17(1)	13(1)
C(22)	38(1)	44(1)	45(1)	16(1)	24(1)	14(1)
C(23)	70(2)	34(1)	52(2)	13(1)	35(1)	15(1)
C(24)	41(1)	45(1)	47(1)	23(1)	23(1)	17(1)
C(25)	43(1)	32(1)	38(1)	11(1)	19(1)	10(1)
C(26)	48(1)	49(1)	60(2)	32(1)	29(1)	18(1)
C(27)	85(2)	33(1)	53(2)	11(1)	21(2)	19(1)
C(28)	52(1)	39(1)	56(2)	17(1)	31(1)	21(1)
C(29)	31(1)	37(1)	32(1)	12(1)	14(1)	13(1)
C(30)	30(1)	37(1)	40(1)	11(1)	14(1)	14(1)
C(31)	30(1)	32(1)	45(1)	8(1)	21(1)	12(1)
C(32)	37(1)	25(1)	39(1)	9(1)	24(1)	10(1)
C(33)	29(1)	24(1)	30(1)	9(1)	16(1)	9(1)
C(34)	28(1)	30(1)	29(1)	10(1)	14(1)	10(1)
C(35)	26(1)	37(1)	20(1)	7(1)	11(1)	11(1)
C(36)	25(1)	31(1)	25(1)	10(1)	12(1)	16(1)
C(37)	28(1)	36(1)	26(1)	13(1)	15(1)	17(1)
C(38)	24(1)	32(1)	29(1)	13(1)	13(1)	16(1)
C(39)	25(1)	30(1)	27(1)	6(1)	9(1)	13(1)
C(40)	31(1)	32(1)	26(1)	11(1)	14(1)	17(1)
C(41)	27(1)	30(1)	25(1)	10(1)	14(1)	16(1)
C(42)	32(1)	29(1)	24(1)	10(1)	15(1)	13(1)
C(43)	21(1)	29(1)	27(1)	7(1)	12(1)	7(1)

9 Experimenteller Teil / experimental part

C(44)	28(1)	30(1)	29(1)	9(1)	14(1)	7(1)
C(45)	29(1)	26(1)	37(1)	6(1)	17(1)	7(1)
C(46)	34(1)	25(1)	40(1)	2(1)	20(1)	7(1)
C(47)	27(1)	35(1)	25(1)	1(1)	12(1)	6(1)
C(48)	21(1)	31(1)	25(1)	4(1)	10(1)	6(1)
C(49)	26(1)	34(1)	35(1)	13(1)	15(1)	13(1)
C(50A)	43(2)	44(2)	58(2)	20(1)	36(1)	17(1)
C(51A)	40(2)	37(2)	41(2)	12(1)	18(1)	5(1)
C(52A)	35(1)	40(2)	52(2)	25(1)	20(1)	13(1)
C(53)	49(1)	32(1)	59(2)	20(1)	35(1)	20(1)
C(54A)	60(2)	37(2)	49(2)	22(1)	28(2)	25(1)
C(55A)	61(2)	27(1)	65(2)	13(1)	39(2)	13(1)
C(56A)	54(2)	60(2)	84(2)	45(2)	44(2)	38(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for maag01.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3130	4382	1987	36
H(3)	4115	4509	3775	37
H(7)	5833	4137	800	35
H(9)	7531	5832	1081	33
H(11)	10434	7351	4102	38
H(12)	9635	6103	4794	36
H(14)	7847	4409	4443	34
H(16)	7867	2559	4009	37
H(18)	6227	831	863	43
H(19)	5754	2218	292	41
H(22A)	11255	7467	2833	63
H(22B)	10999	7899	1799	63
H(22C)	10343	6663	1627	63
H(23A)	9460	8825	2895	79
H(23B)	10450	9232	2577	79
H(23C)	10722	8772	3595	79
H(24A)	8474	6845	450	65
H(24B)	9121	8106	738	65
H(24C)	8050	7613	939	65
H(26A)	7305	976	4287	76
H(26B)	7165	-219	3930	76
H(26C)	6082	105	3267	76
H(27A)	6010	-626	1564	98
H(27B)	7109	-915	2268	98
H(27C)	7173	-206	1480	98
H(28A)	9060	1155	3033	70
H(28B)	8977	450	3821	70
H(28C)	9130	1656	4127	70
H(30)	7731	7340	4766	45
H(31)	7462	7168	3082	43
H(35)	4031	7348	4298	35
H(37)	2203	5567	3536	34
H(39)	378	3980	318	35
H(40)	1636	5334	51	34
H(42)	3516	7108	896	33
H(44)	3186	8851	905	36

H(46)	3460	10475	3589	42
H(47)	3829	9179	4423	38
H(50A)	403	4698	3349	65
H(50B)	-696	3564	2797	65
H(50C)	-709	4436	2157	65
H(51A)	-1103	3076	595	65
H(51B)	-1050	2246	1284	65
H(51C)	-217	2499	778	65
H(52A)	1563	2962	2616	64
H(52B)	702	2677	3090	64
H(52C)	1800	3809	3628	64
H(50D)	-1411	2784	1512	81
H(50E)	-1140	3112	601	81
H(50F)	-1167	3966	1423	81
H(51D)	281	2176	2180	81
H(51E)	1599	2997	2588	81
H(51F)	613	2548	1315	81
H(52D)	48	3355	3382	58
H(52E)	381	4581	3437	58
H(52F)	1401	4140	3867	58
H(54A)	2724	11050	225	70
H(54B)	2133	9796	12	70
H(54C)	3540	10394	552	70
H(55A)	4783	11701	2377	74
H(55B)	4207	11886	3087	74
H(55C)	3911	12303	2041	74
H(56A)	1745	11298	1271	84
H(56B)	2035	10885	2319	84
H(56C)	1206	10052	1123	84
H(54D)	3563	11717	945	95
H(54E)	3779	10662	738	95
H(54F)	4613	11538	1909	95
H(55D)	2074	11004	2283	130
H(55E)	2188	11681	1482	130
H(55F)	3306	11968	2677	130
H(56D)	1213	9640	653	140
H(56E)	1952	9578	75	140
H(56F)	1596	10566	162	140

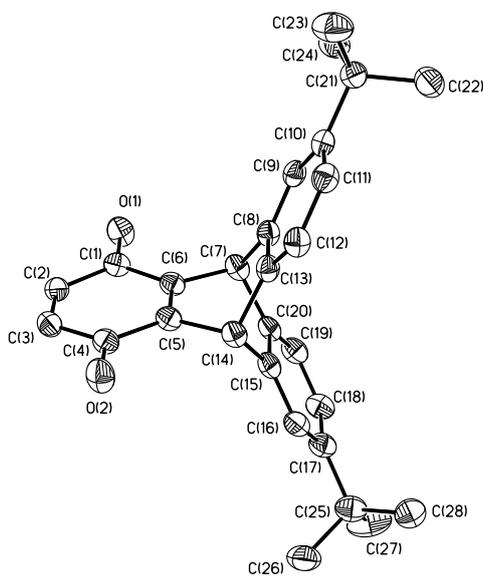
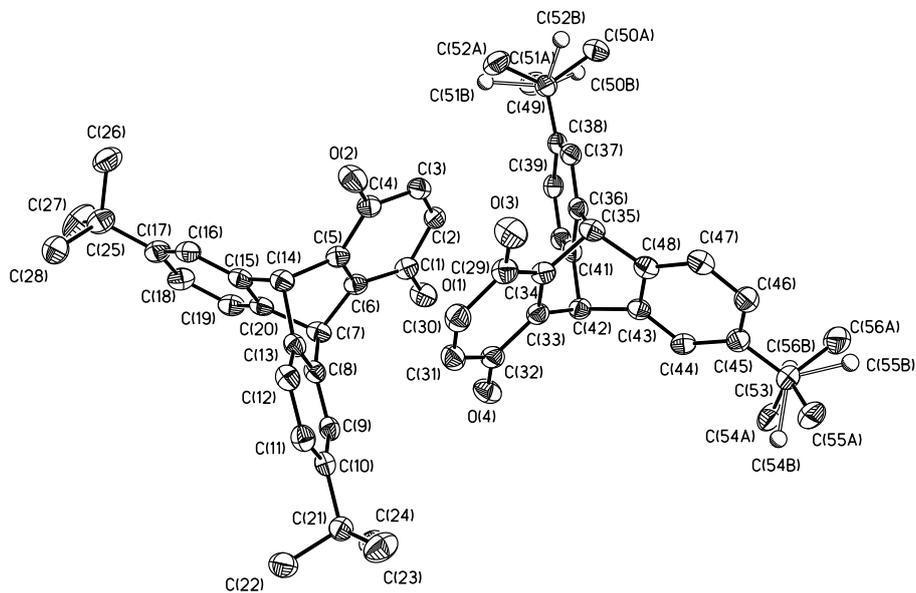


Table 1. Crystal data and structure refinement for maag02.

Identification code	maag02
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₅₆ H ₅₆ O ₄
Formula weight	793.01
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 7.7178(5) Å alpha = 104.190(4) deg. b = 11.6235(9) Å beta = 92.913(5) deg. c = 12.1803(9) Å gamma = 94.961(5) deg.
Volume	1052.42(13) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.251 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.077 mm ⁻¹
F(000)	424
Crystal size, colour and habit	0.13 x 0.07 x 0.03 mm ³ , Colourless fragment
Theta range for data collection	3.06 to 25.00 deg.
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	12082 / 3677 [R(int) = 0.083]
Completeness to theta = 25.00	99.2%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9977 and 0.9901
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3677 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F ²	1.001
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1189 [2153]
R indices (all data)	R1 = 0.1170, wR2 = 0.1418
Largest diff. peak and hole	0.258 and -0.260 e.Å ⁻³
remarks	

9 Experimenteller Teil / experimental part

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for maag02.
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	8297(2)	6814(2)	6014(2)	33(1)
O(2)	2737(2)	6762(2)	4124(2)	33(1)
C(1)	6982(3)	6168(2)	5592(2)	24(1)
C(2)	5456(3)	5956(2)	6273(2)	25(1)
C(3)	3621(3)	5925(2)	5647(2)	25(1)
C(4)	3680(3)	6129(2)	4476(2)	25(1)
C(5)	4942(3)	5411(2)	3753(2)	23(1)
C(6)	6786(3)	5432(2)	4378(2)	24(1)
C(7)	8222(3)	5753(2)	3631(2)	24(1)
C(8)	7936(3)	4875(2)	2476(2)	22(1)
C(9)	9125(3)	4136(2)	1951(2)	24(1)
C(10)	8733(3)	3386(2)	862(2)	24(1)
C(11)	7089(3)	3399(2)	339(2)	25(1)
C(12)	5873(3)	4125(2)	860(2)	25(1)
C(13)	6302(3)	4875(2)	1927(2)	24(1)
C(14)	5168(3)	5746(2)	2607(2)	25(1)
C(15)	6219(3)	6963(2)	2927(2)	24(1)
C(16)	5706(3)	8006(2)	2726(2)	26(1)
C(17)	6833(3)	9067(2)	3013(2)	28(1)
C(18)	8449(3)	9039(2)	3556(2)	29(1)
C(19)	8956(3)	8004(2)	3799(2)	28(1)
C(20)	7856(3)	6960(2)	3473(2)	24(1)
C(21)	10075(3)	2633(2)	221(2)	26(1)
C(22)	10824(4)	3287(3)	-620(3)	41(1)
C(23)	9239(4)	1408(3)	-445(3)	42(1)
C(24)	11558(4)	2461(3)	1024(2)	38(1)
C(25)	6255(4)	10193(2)	2723(2)	34(1)
C(26)	4778(4)	10636(3)	3459(3)	54(1)
C(27)	7760(4)	11182(3)	2913(3)	42(1)
C(28)	5611(4)	9914(3)	1465(3)	40(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for maag02.

O(1)-C(1)	1.218(3)
O(2)-C(4)	1.213(3)
C(1)-C(6)	1.509(4)
C(1)-C(2)	1.512(3)
C(2)-C(3)	1.567(3)
C(2)-C(5)#1	1.585(4)
C(3)-C(4)	1.504(4)
C(3)-C(6)#1	1.573(4)
C(4)-C(5)	1.512(4)
C(5)-C(14)	1.552(3)
C(5)-C(6)	1.576(3)
C(5)-C(2)#1	1.585(4)
C(6)-C(7)	1.547(3)
C(6)-C(3)#1	1.573(3)
C(7)-C(20)	1.510(4)
C(7)-C(8)	1.515(4)
C(8)-C(9)	1.384(3)
C(8)-C(13)	1.397(3)
C(9)-C(10)	1.399(4)
C(10)-C(11)	1.393(4)
C(10)-C(21)	1.534(3)
C(11)-C(12)	1.390(3)
C(12)-C(13)	1.382(3)
C(13)-C(14)	1.514(3)
C(14)-C(15)	1.520(3)
C(15)-C(16)	1.380(4)
C(15)-C(20)	1.398(3)
C(16)-C(17)	1.404(4)
C(17)-C(18)	1.389(4)
C(17)-C(25)	1.532(4)
C(18)-C(19)	1.390(4)
C(19)-C(20)	1.379(4)
C(21)-C(23)	1.525(4)
C(21)-C(24)	1.526(4)
C(21)-C(22)	1.526(4)
C(25)-C(27)	1.529(4)
C(25)-C(26)	1.532(4)
C(25)-C(28)	1.534(4)
O(1)-C(1)-C(6)	123.4(2)
O(1)-C(1)-C(2)	122.5(2)
C(6)-C(1)-C(2)	113.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)	114.6(2)
C(1)-C(2)-C(5)#1	111.8(2)
C(3)-C(2)-C(5)#1	89.79(18)
C(4)-C(3)-C(2)	114.4(2)
C(4)-C(3)-C(6)#1	112.5(2)
C(2)-C(3)-C(6)#1	90.52(19)
O(2)-C(4)-C(3)	123.1(2)
O(2)-C(4)-C(5)	123.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)	113.8(2)
C(4)-C(5)-C(14)	113.4(2)
C(4)-C(5)-C(6)	114.3(2)
C(14)-C(5)-C(6)	109.70(19)
C(4)-C(5)-C(2)#1	109.59(19)
C(14)-C(5)-C(2)#1	118.1(2)
C(6)-C(5)-C(2)#1	89.77(18)

9 Experimenteller Teil / experimental part

C(1)-C(6)-C(7)	114.4(2)
C(1)-C(6)-C(3)#1	109.6(2)
C(7)-C(6)-C(3)#1	117.1(2)
C(1)-C(6)-C(5)	114.2(2)
C(7)-C(6)-C(5)	109.2(2)
C(3)#1-C(6)-C(5)	89.92(18)
C(20)-C(7)-C(8)	107.4(2)
C(20)-C(7)-C(6)	104.62(19)
C(8)-C(7)-C(6)	108.2(2)
C(9)-C(8)-C(13)	120.2(2)
C(9)-C(8)-C(7)	126.3(2)
C(13)-C(8)-C(7)	113.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)	121.2(2)
C(11)-C(10)-C(9)	117.3(2)
C(11)-C(10)-C(21)	120.3(2)
C(9)-C(10)-C(21)	122.3(2)
C(12)-C(11)-C(10)	122.3(2)
C(13)-C(12)-C(11)	119.4(2)
C(12)-C(13)-C(8)	119.6(2)
C(12)-C(13)-C(14)	126.7(2)
C(8)-C(13)-C(14)	113.7(2)
C(13)-C(14)-C(15)	107.19(19)
C(13)-C(14)-C(5)	107.4(2)
C(15)-C(14)-C(5)	104.74(19)
C(16)-C(15)-C(20)	120.1(2)
C(16)-C(15)-C(14)	126.5(2)
C(20)-C(15)-C(14)	113.3(2)
C(15)-C(16)-C(17)	121.2(2)
C(18)-C(17)-C(16)	117.4(3)
C(18)-C(17)-C(25)	122.8(2)
C(16)-C(17)-C(25)	119.8(2)
C(17)-C(18)-C(19)	121.9(3)
C(20)-C(19)-C(18)	119.9(3)
C(19)-C(20)-C(15)	119.5(2)
C(19)-C(20)-C(7)	126.8(2)
C(15)-C(20)-C(7)	113.7(2)
C(23)-C(21)-C(24)	108.4(2)
C(23)-C(21)-C(22)	108.2(2)
C(24)-C(21)-C(22)	109.0(2)
C(23)-C(21)-C(10)	111.6(2)
C(24)-C(21)-C(10)	111.8(2)
C(22)-C(21)-C(10)	107.7(2)
C(27)-C(25)-C(26)	109.6(2)
C(27)-C(25)-C(17)	111.8(2)
C(26)-C(25)-C(17)	109.2(2)
C(27)-C(25)-C(28)	106.7(2)
C(26)-C(25)-C(28)	109.5(3)
C(17)-C(25)-C(28)	110.0(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+1,-y+1,-z+1

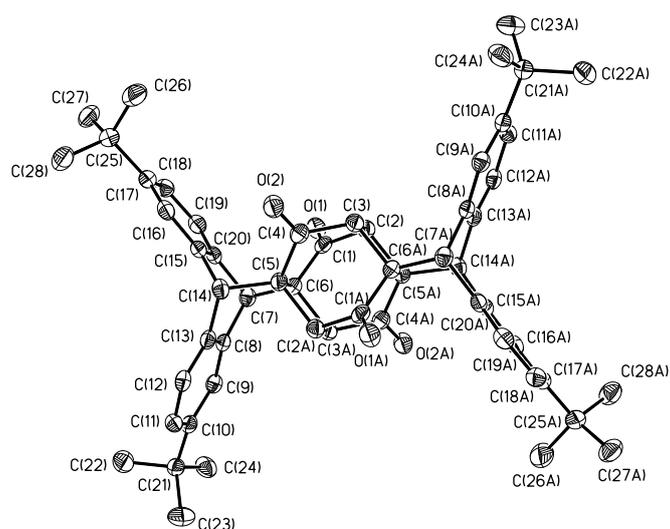
Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for maag02.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	33(1)	36(1)	28(1)	7(1)	3(1)	-3(1)
O(2)	33(1)	40(1)	32(1)	16(1)	8(1)	14(1)
C(1)	28(2)	20(2)	28(2)	10(1)	0(1)	6(1)
C(2)	26(2)	26(2)	24(2)	8(1)	3(1)	6(1)
C(3)	26(2)	26(2)	26(2)	8(1)	7(1)	7(1)
C(4)	23(1)	24(2)	28(2)	9(1)	0(1)	1(1)
C(5)	23(1)	24(2)	24(1)	10(1)	6(1)	7(1)
C(6)	29(1)	22(2)	23(1)	8(1)	3(1)	6(1)
C(7)	23(1)	27(2)	25(2)	10(1)	1(1)	3(1)
C(8)	27(2)	21(2)	22(1)	10(1)	4(1)	4(1)
C(9)	23(1)	26(2)	26(2)	11(1)	1(1)	3(1)
C(10)	27(2)	22(2)	26(2)	10(1)	7(1)	3(1)
C(11)	30(2)	25(2)	21(1)	5(1)	2(1)	1(1)
C(12)	26(1)	29(2)	25(2)	14(1)	2(1)	3(1)
C(13)	25(2)	24(2)	26(2)	12(1)	5(1)	2(1)
C(14)	25(1)	31(2)	21(1)	10(1)	2(1)	5(1)
C(15)	30(2)	24(2)	20(1)	7(1)	8(1)	7(1)
C(16)	26(1)	34(2)	19(1)	7(1)	4(1)	7(1)
C(17)	37(2)	26(2)	22(2)	6(1)	4(1)	7(1)
C(18)	33(2)	26(2)	26(2)	4(1)	4(1)	0(1)
C(19)	27(2)	34(2)	23(2)	7(1)	3(1)	7(1)
C(20)	28(2)	27(2)	19(1)	8(1)	7(1)	6(1)
C(21)	28(2)	25(2)	27(2)	8(1)	5(1)	3(1)
C(22)	43(2)	43(2)	41(2)	14(2)	16(2)	13(1)
C(23)	38(2)	33(2)	50(2)	-1(2)	7(2)	9(1)
C(24)	38(2)	46(2)	33(2)	8(1)	9(1)	16(1)
C(25)	45(2)	26(2)	31(2)	8(1)	7(1)	9(1)
C(26)	68(2)	42(2)	64(2)	25(2)	26(2)	27(2)
C(27)	57(2)	29(2)	43(2)	14(2)	-1(2)	5(1)
C(28)	48(2)	34(2)	43(2)	16(2)	-2(2)	4(1)

9 Experimenteller Teil / experimental part

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for maag02.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5573	6487	7060	30
H(3)	2833	6443	6127	30
H(7)	9420	5768	3991	29
H(9)	10227	4137	2337	29
H(11)	6789	2894	-399	30
H(12)	4756	4106	486	30
H(14)	4025	5755	2186	30
H(16)	4569	8006	2388	31
H(18)	9230	9748	3768	34
H(19)	10058	8016	4188	33
H(22A)	9888	3361	-1165	61
H(22B)	11715	2838	-1026	61
H(22C)	11351	4084	-208	61
H(23A)	8663	999	73	63
H(23B)	10141	935	-809	63
H(23C)	8376	1501	-1027	63
H(24A)	12176	3239	1410	57
H(24B)	12371	1959	589	57
H(24C)	11080	2074	1589	57
H(26A)	3811	10003	3333	81
H(26B)	4371	11337	3254	81
H(26C)	5208	10853	4262	81
H(27A)	7385	11845	2625	63
H(27B)	8753	10870	2508	63
H(27C)	8107	11466	3727	63
H(28A)	4587	9324	1317	61
H(28B)	6539	9595	996	61
H(28C)	5297	10647	1278	61



Literaturverzeichnis

- [1] www.bmu.de, **2009**.
- [2] D. Appell, *Nature* **2002**, *419*, 553–555.
- [3] R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen, *Chem. Comm.* **2006**, 1224–1226.
- [4] A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533–1556.
- [5] S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Muellen, F. Meghdadi, E. J. W. List, G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946–953.
- [6] R. Giesa, R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 857–867.
- [7] U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 772–805.
- [8] H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4431–4443.
- [9] A. Montali, P. Smith, C. Weder, *Synthetic Metals* **1998**, *97*, 123–126.
- [10] T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1181–1189.
- [11] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers 2nd ed., Vol. 1 and 2*, Marcel Dekker, New York, **1986**.
- [12] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091.
- [13] J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C.-W. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118–5134.
- [14] H. Dong, H. Li, E. Wang, S. Yan, J. Zhang, C. Yang, I. Takahashi, H. Nakashima, K. Torimitsu, W. Hu, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4176–4180.
- [15] C. Reese, M. Roberts, M.-M. Ling, Z. Bao, *Mat. Today* **2004**, *7*, 20–27.
- [16] D. Bloor, *Nature* **1991**, *349*, 738–740.
- [17] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, R. N. Burroughes, J. H. and Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1990**, *397*, 121–128.
- [18] D. D. C. Burroughes, J. H. and Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.

- [19] R. H. Friend, J. H. Burroughes, D. D. Bradley, *Electroluminescent devices*, US5247190 (A), **1990**.
- [20] K. Pichler, P. Ho, N. C. Greenham, R. H. Friend, J. Burroughes, B. C., *Self-assembled transport layers for OLEDs*, Patent WO9913692 (A1), **1999**.
- [21] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911–918.
- [22] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, M. Mayor, *PNAS* **2005**, *102*, 8815–8820.
- [23] H. Yersin, *Top Curr Chem* **2004**, *241*, 1–26.
- [24] P. Ball, L. Garwin, *Nature* **1992**, *355*, 761–766.
- [25] T.-A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 413–422.
- [26] J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402–413.
- [27] M. Moroni, J. Le Moigne, S. Luzzati, *Macromolecules* **1994**, *27*, 562–571.
- [28] T. Mangel, A. Eberhardt, U. Scherf, U. H. E. Bunz, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 571–580.
- [29] H. Kukula, S. Veit, A. Godt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 277–286.
- [30] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791–804.
- [31] A. Blaszczyk, M. Fischer, C. von Hänisch, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2630–2642.
- [32] M. Wielopolski, C. Atienza, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martin, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6379–6390.
- [33] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998–1010.
- [34] U. Ziener, A. Godt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6137–6143.
- [35] U. H. F. Bunz, J. M. Imhof, R. K. Bly, C. G. Bangcuyo, L. Rozanski, D. A. Vanden Bout, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5892–5896.
- [36] C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8655–8659.
- [37] C. A. Breen, T. Deng, T. Breiner, E. L. Thomas, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9942–9943.

- [38] Y. Jiang, D. Perahia, Y. Wang, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4941–4944.
- [39] B. C. Englert, M. D. Smith, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8212–8221.
- [40] D.-L. Jiang, C.-K. Choi, K. Honda, W.-S. Li, T. Yuzawa, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12084–12089.
- [41] T. Swager, Y. Jye-Shane, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864–11873.
- [42] J.-S. Yang, J.-L. Yan, C.-Y. Hwang, S.-Y. Chiou, K.-L. Liao, H.-H. Gavin Tsai, G. H. Lee, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14109–14119.
- [43] T. Swager, T. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14113–14119.
- [44] J.-S. Yang, J.-L. Yan, *Chem Comm* **2008**, 1501–1512.
- [45] J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2655–2656.
- [46] D. Steigel, P. Smith, C. Weder, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 643–649.
- [47] L. Kloppenburg, D. Jones, J. B. Claridge, H. C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4460–4463.
- [48] SFB-Projekt 613-A6, Forschungsantrag.
- [49] M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 161–171.
- [50] SFB-Projekt 613-A4, Forschungsantrag.
- [51] A. Beyer, A. Godt, I. Amin, C. T. Nottbohm, C. Schmidt, J. Zhao, A. Armin Gölzhäuser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 7233–7238.
- [52] T. M. Swager, V. E. Williams, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4069–4073.
- [53] L. Brokmann, *Synthese von Bausteinen für stäbchenförmige Moleküle ausgehend von Triptycenchinon und Pentiptycenchinon*, Bachelorarbeit in organischer Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, **2008**.
- [54] D. Maag, *Bausteine für "beflügelte" Oligo-p-phenylenethinylene*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2005**.
- [55] T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Tawarayama, Y. Sugiura, T. Mita, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3904–3912.
- [56] T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392–4398.

- [57] V. Dimitrov, K. Kostova, M. Genov, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6787–6790.
- [58] A. Wiehe, M. Senge, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Recueil* **1997**, 1951–1963.
- [59] T. Y. Fu, J. N. Gamlin, G. Olovsson, J. Scheffer, J. Trotter, D. T. Young, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2025–2028.
- [60] B. Borecka, J. N. Gamlin, A. D. Gudmundsdottir, G. Olovsson, J. R. Scheffer, J. Trotter, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2121–2124.
- [61] T. Y. Fu, J. N. Gamlin, G. Olovsson, J. Scheffer, J. Trotter, D. T. Young, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 116–119.
- [62] R. C. Cookson, J. Hudec, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 11.
- [63] W. Flaig, J.-C. Salfeld, L. C. Quimicas, A. Llanos, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 110.
- [64] R. C. Cookson, D. A. Cox, J. Hudec, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 4499–4506.
- [65] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2428–2432, Inhalte korrigiert durch Gold, E. H. and Ginsburg, D., *J. Chem. Soc, Section B: Organic* **1964**, 15–20.
- [66] E. H. Gold, D. Ginsburg, *J. Chem. Soc, Section B: Organic* **1964**, 15–20.
- [67] H. Hopf, H. Musso, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 143–149.
- [68] S. Sankararaman, M. Srinivasan, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2388–2392.
- [69] D. P. Lydon, L. Porrès, A. Beeby, T. B. Marder, P. J. Low, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 972–976.
- [70] Z. Bau, W. K. Chan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12426–12435.
- [71] N. Powell, S. Rychnovsky, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7901–7904.
- [72] T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14843–14849.
- [73] Z. Zhu, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3471–3474.
- [74] W. Dai, J. L. Petersen, K. K. Wang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4355–4357.
- [75] S. Taillemite, C. Aubert, D. Fichou, M. Malacria, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8325–8328.
- [76] K. Okano, O. Tsutsumi, A. Shishido, T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15368–15369.

- [77] W.-M. Dai, D.-S. Guo, L.-P. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5275–5278.
- [78] B. M. Trost, C. Chan, G. Ruhter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3486–3487.
- [79] B. M. Trost, A. E. Harms, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3971–3974.
- [80] B. M. Trost, M. T. Sorum, C. Chan, A. E. Harms, G. Rühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698–708.
- [81] M. Schulte, A. Godt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [82] I. Stara, I. Stary, A. Kollarovoc, F. Tepiy, D. Saman, P. Fiedler, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11209–11234.
- [83] N. Tsukada, S. Ninomiya, Y. Aoyama, T. Inoue, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2919–2921.
- [84] U. Batenburg-Nguyen, A. T. Ung, S. G. Pyne, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 318–327.
- [85] D. Sahoo, *Synthesis of Molecular Rulers for the Distance and Orientation Dependent Förster Resonance Energy Transfer (FRET)*, Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, **2009**.
- [86] J. Louie, M. S. Driver, B. C. Hamann, H. J. F., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1268–1273.
- [87] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1264–1267.
- [88] X. Zhang, Z. Sui, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3071–3073.
- [89] A. Zhen, D. Shan, B. Wang, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 156–161.
- [90] K. C. Nicolaou, Y.-P. Hong, Y. Torisawa, S.-C. Tsay, W.-M. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9878–9880.
- [91] K. V. S. N. Murty, T. Xie, B. Bernet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 675–730.
- [92] Z. Zhu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005?**, *124*, 9670–9671.
- [93] F. Zaragoza Dörwald, *Side Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, **2005**.
- [94] T. Ohwada, N. Yamagata, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1364–1373.
- [95] A. Arcadi, S. Cacchi, F. Marinelli, D. Misiti, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1457–1460.
- [96] T. J. J. Müller, M. Ansorge, D. Aktah, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1323–1326.

- [97] A. Coelho, E. Sotelo, E. Ravina, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2477–2484.
- [98] K. Minn, *Synlett* **1991**, 115–116.
- [99] S. Araki, Y. Butsugan, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1991**, *64*, 727–729.
- [100] A. Ohira, T. Swager, *Macromol.* **2007**, *40*, 19–25.
- [101] M. I. Sluch, A. Godt, U. H. F. Bunz, M. A. Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6447–6448.
- [102] L. T. Liu, D. Yaron, M. A. Berg, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5770–5782.
- [103] T. Förster, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 364–374.
- [104] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W. D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, New York, **1998**.
- [105] M. Holtzhauer (Ed.), *Methoden in der Proteinanalytik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [106] T. Miteva, L. Palmer, L. Kloppenburg, D. Neher, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2000**, *33*, 652–654.
- [107] R. Thomas, S. Varghese, G. U. Kulkarni, *J. Mat. Chem.* **2009**, *19*, 4401–4406.
- [108] A. Godt, C. Franzen, S. Veit, V. Enkelmann, M. Pannier, G. Jeschke, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7575–7582.
- [109] S. Walleck, M. Schulte, A. Godt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [110] K. Harada, H. Hart, C.-J. F. Du, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5524–5528.
- [111] C.-J. F. Du, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4311–4314.
- [112] S. Shah, T. Concolino, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3860–3867.
- [113] S. Shah, B. E. Eichler, R. C. Smith, P. P. Power, J. D. Protasiewicz, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 442–445.
- [114] S. D. Burke, R. L. Danheiser (Eds.), *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Reagents*, Wiley, Chichester, **2004**.
- [115] L. Ulmer, J. Mattay, H. G. Torres-Garcia, H. Luftmann, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2000**, *6*, 49–52.
- [116] P. Fu, R. Harvey, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2407–2410.