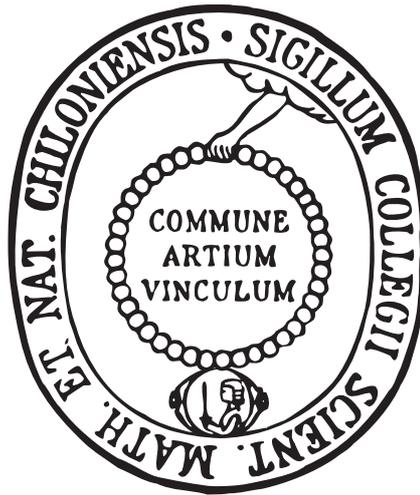


# **pH-Schaltbare Rotaxane für den lichtgetriebenen Protonentransport**



## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

**Britta Hesseler**

Kiel 2014



1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Lüning

2. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Herges

Tag der mündlichen Prüfung: 24.06.2014

Zum Druck genehmigt: 24.06.2014

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von  
Prof. Dr. Ulrich Lüning  
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
in der Zeit von November 2010 bis Mai 2014 angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden im SFB 677 „Funktion durch Schalten“  
und wurden veröffentlicht:

B. Hesseler, M. Zindler, R. Herges, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3885-3901.



Hiermit erkläre ich, Britta Hesseler, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Ulrich Lüning, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Weder die gesamte Arbeit noch Teile davon habe ich an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, den 08.05.2014

---

Britta Hesseler



## Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Lüning für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Bereitstellung des interessanten Themas sowie die stets sehr gute Betreuung danken.

Den Mitarbeitern des Institutes danke ich für ihre vielfältige Unterstützung. Insbesondere bei den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung möchte ich mich für die Anfertigung zahlreicher NMR- und Massenspektren bedanken. Claus Gernert danke ich für die Messung der FT-ICR-Massenspektren und Adrian Frej für die Bereitstellung der Photosäure.

Bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die freundliche Arbeitsatmosphäre, die netten Kaffeepausen und die spaßigen Aktivitäten nach Feierabend bedanken. Besonderer Dank gilt Jens Eckelmann, Philipp Otte, Isabel Köhl und Katharina Holz aus dem Labor 318 für die Verpflegung und für die Aufnahme in den letzten Wochen. Meinen Laborkollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit und besonders Lisa Reck möchte ich für die vielen Diskussionen und die gegenseitige Hilfsbereitschaft während der gesamten Promotionszeit danken.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich bei Arne Klinkebiel, Philipp Otte, Jens Eckelmann und Katharina Holz bedanken.

Meinen Freunden und Kommilitonen danke ich für die schöne Zeit und die willkommenen Ablenkungen.

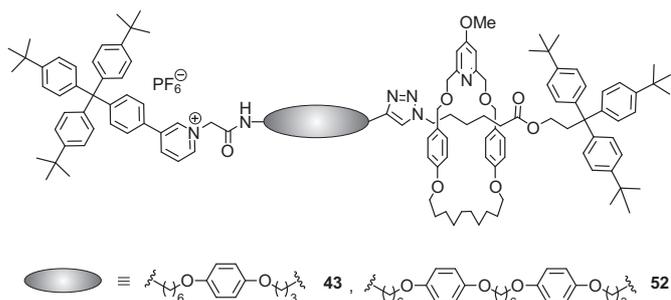
Großer Dank gilt meinen Eltern Hans und Angela Hesseler sowie meinen Geschwistern Anne Heitmann, Jan Hesseler und Katrin Hesseler für ihre Unterstützung und ihren Zuspruch in den letzten Jahren.



## ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677 „Funktion durch Schalten“ soll eine lichtgetriebene Protonenpumpe auf Basis eines Rotaxans entwickelt werden. Diese soll, eingebaut in eine Membran, Protonen gegen einen Konzentrationsgradienten durch die Membran transportieren können. Das Rotaxan setzt sich aus einem protonierbaren Makrozyklus und einer Achse mit einer permanent positiven Ladung neben einer Amidfunktion, als Bindestelle für den Makrozyklus, zusammen. Aufgrund repulsiver Wechselwirkungen bewegt sich der protonierte Makrozyklus auf die andere Seite der Achse.

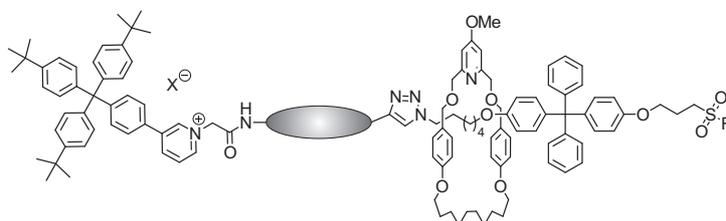
In dieser Arbeit wurden Rotaxane mittels *trapping*-Verfahren hergestellt. Dafür wurden entsprechende Alkin- und Azidhalbachsen mit einem Makrozyklus in einer Kupfer(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition zu den Rotaxanen **43** und **52** umgesetzt. Durch den Einbau einer Verlängerungseinheit konnte sowohl die Ausbeute der Rotaxansynthese verbessert als auch die Länge des Rotaxans auf die Dimension einer Membran (3 – 4 nm) angepasst werden.



Die Schaltbarkeit der Rotaxane konnte durch pH-Experimente mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Durch Säure- und Basenzugabe konnte der Makrozyklus reversibel zwischen der Amidbindestelle und der Triazoleinheit hin und her geschaltet werden.

Als Antrieb für ein lichtgetriebenes Rotaxan ist die Verwendung einer Photosäure, wie ein 2,4-Dinitrobenzylpyridin-Derivat (DNBP), vorgesehen. Durch NMR-Experimente konnte jedoch gezeigt werden, dass die Acidität der Photosäure nicht ausreicht, um den Pyridinmakrozyklus zu protonieren.

Um das Rotaxan in eine Membran einbauen zu können, ist die Funktionalisierung der Stopper mit hydrophilen Gruppen notwendig. Dafür konnte eine neue Azidhalbachse mit einer geschützten Sulfonsäurefunktion hergestellt und zum Rotaxan **85** umgesetzt werden.



	R	X	
85		$\text{PF}_6^-$	
88	$\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	$\text{I}^-$	

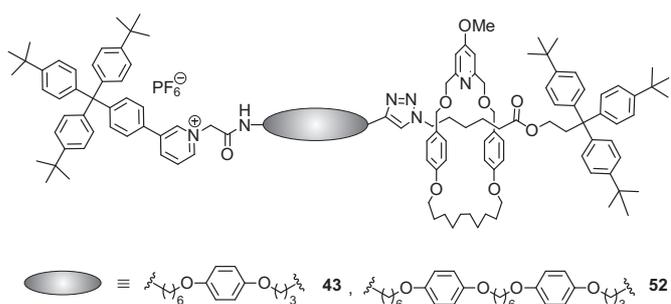
Durch die anschließende Entschützung konnte ein amphiphiles Rotaxan **88** mit einer freien Sulfonsäureeinheit erhalten werden.



## ABSTRACT

Within the framework of the Collaborative Research Center (SFB) 677 „Function by Switching“, a light driven proton pump based on a rotaxane should be developed. Assembled in a membrane, the proton pump shall transport protons against a concentration gradient through the membrane. The rotaxane is composed of a protonable macrocycle and an axis with a permanent positive charge next to an amide binding station, where the macrocycle is bound by a hydrogen bond. Upon protonation, the macrocycle moves along the axis due to electrostatic repulsion.

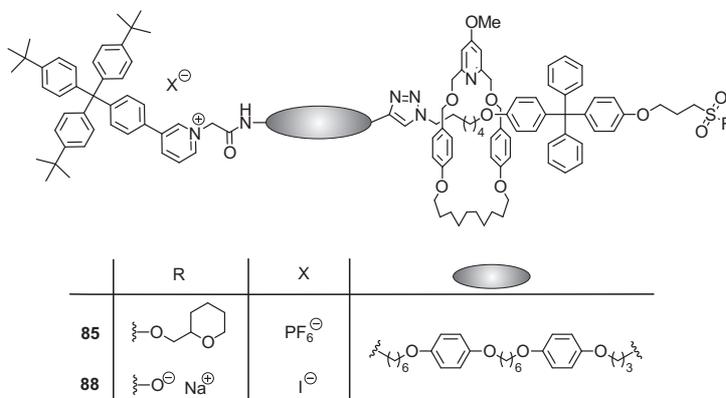
In this work, rotaxanes were synthesized by the *trapping* method. Corresponding alkyne and azide half axes were assembled within a macrocycle in a copper(I) catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition to yield rotaxanes **43** and **52**. By integration of an elongation unit into the alkyne half axis, the yield of the rotaxane formation was improved, and the length of the rotaxane could be adapted to the dimension of a membrane (3 – 4 nm).



The switching of the rotaxanes was investigated by NMR-spectroscopy. Depending on the pH, the macrocycle could be switched reversibly between the amide binding station and the triazol unit.

In the final light driven proton pump, the protons shall be generated by a photoswitchable acid, such as a 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridine (DNBP) derivate. However, NMR-experiments showed that the acidity of the DNBP derivate is too low to protonate the macrocycle.

For the insertion of the rotaxane into a membrane, the stoppers shall be functionalized with hydrophilic groups. Therefore, a new azide half axis with a protected sulfonic acid unit was synthesized and integrated into a rotaxane **85**. The cleavage of the protecting group led to an amphiphilic rotaxane **88** with a free sulfonic acid functionality.





## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

aliph.	aliphatisch
ADP	Adenosindiphosphat
Ar	Aryl (NMR)
arom.	aromatisch
ATP	Adenosintriphosphat
ber.	berechnet
Bis- $\gamma$ -DNBP	4-[Bis(2,4-dinitrophenyl)methyl]pyridin
Bn	Benzyl (NMR)
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
br.	breit (NMR)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CI	chemische Ionisation
CI-CCA	4-Chlor- $\alpha$ -cyanozimtsäure
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett (NMR)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
Deform.	Deformationsschwingung
demin.	demineralisiert
DEPT	Distortionless Enhancement By Polarization Transfer
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
disubst.	disubstituiert
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
$\alpha$ -DNBP	2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphin)propan
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation

FT	Fourier-Transformation
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HMBC	Hetero Nuclear Multiple Bond Correlation
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
HSQC	Hetero Single Quantum Coherence
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
m	Multiplett (NMR)
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight
m <sub>c</sub>	zentriertes Multiplett (NMR)
monosubst.	monosubstituiert
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
org.	organisch
Ph	Phenyl (NMR)
Phth	Phthalimid (NMR)
Py	Pyridin (NMR)
q	Quartett (NMR)
quant.	quantitativ
quint.	Quintett (NMR)
Raumtemp.	Raumtemperatur
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
s	Singulett (NMR)
sext.	Sextett (NMR)
t	Triplett (NMR)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
Valenz.	Valenzschwingung
wässr.	wässrig

# INHALTSVERZEICHNIS

## THEORETISCHER TEIL

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	1
1.1	Molekulare Maschinen.....	1
1.2	Rotaxane als molekulare Maschinen .....	4
1.3	Lichtgetriebene Protonenpumpe.....	10
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	18
<b>3</b>	<b>Synthesen und Untersuchungen</b> .....	21
3.1	Syntheseübersicht zur Darstellung des Rotaxans mittels <i>trapping</i> -Methode.....	21
3.2	Synthese des Makrozyklus .....	22
3.2.1	Konzept und Syntheseübersicht .....	22
3.2.2	Synthese des Makrozyklus <b>4</b> .....	24
3.3	Synthese der Alkinhalbachse .....	28
3.3.1	Konzept und Syntheseübersicht .....	28
3.3.2	Synthese des Pyridinstoppers <b>18</b> .....	32
3.3.3	Synthese der Alkin Komponente <b>27</b> .....	36
3.3.4	Synthese der Alkinhalbachse <b>29</b> .....	39
3.4	Synthese der Azidhalbachse .....	40
3.4.1	Konzept und Syntheseübersicht .....	40
3.4.2	Synthese der Azidhalbachse <b>41</b> .....	42
3.5	Synthese des Rotaxans <b>43</b> mittels <i>trapping</i> -Methode .....	45
3.5.1	Strukturbeweis des Rotaxans <b>43</b> .....	47
3.5.2	pH-Schaltbarkeit des Rotaxans <b>43</b> .....	50
3.6	Synthese der verlängerten Alkinhalbachse.....	55
3.6.1	Konzept und Syntheseübersicht .....	55

3.6.2	Synthese der verlängerten AlkinKomponente <b>49</b>	58
3.6.3	Synthese der verlängerten Alkinhalbachse <b>51</b>	60
3.7	Synthese des verlängerten Rotaxans <b>52</b> mittels <i>trapping</i> -Methode	61
3.7.1	Strukturbeweis des Rotaxans <b>52</b>	63
3.7.2	pH-Schaltbarkeit des Rotaxans <b>52</b>	67
3.8	Untersuchungen zur photochemischen Schaltbarkeit	72
3.9	Darstellung eines amphiphilen Rotaxans	79
3.10	Synthese einer Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit	80
3.10.1	Konzept und Syntheseübersicht	80
3.10.2	Synthese der Azidhalbachse mit Hydroxygruppe <b>64</b>	82
3.10.3	Synthese der Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit <b>84</b>	86
3.11	Synthese des Rotaxans mit Sulfonsäureeinheit <b>88</b> mittels <i>trapping</i> -Methode	90
3.11.1	Strukturbeweis des Rotaxans <b>85</b>	91
3.11.2	pH-Schaltbarkeit des Rotaxans <b>85</b>	96
3.11.3	Entschützung der Sulfonsäurefunktion	100
3.11.3.1	Strukturbeweis des entschützten Rotaxans <b>88</b>	102
3.11.3.2	pH-Schaltbarkeit des entschützten Rotaxans <b>88</b>	105
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	112
4.1	Synthese von Rotaxanen mittels <i>trapping</i> -Verfahren	112
4.2	Untersuchung und Schaltbarkeit der Rotaxane	116
4.3	Synthese eines amphiphilen Rotaxans	117
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	120

## EXPERIMENTELLER TEIL

<b>6</b>	<b>Hinweise zum experimentellen Teil</b>	125
6.1	Verwendete Messgeräte	125
6.1.1	Schmelzpunktbestimmung	125

6.1.2	NMR-Spektroskopie.....	125
6.1.3	Massenspektrometrie .....	126
6.1.4	Fourier-Transformation Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS).....	126
6.1.5	IR-Spektroskopie .....	126
6.1.6	Elementaranalysen .....	126
6.1.7	Lichtquellen .....	127
6.2	Verwendete Chemikalien.....	127
6.3	Verwendete Lösungsmittel .....	129
6.4	Verwendete Adsorbentien zur Chromatographie und Trockenmittel .....	130
<b>7</b>	<b>Synthesen</b> .....	<b>131</b>
7.1	Synthese des Makrozyklus <b>4</b> .....	131
7.1.1	4-(Hex-5-enyloxy)benzoesäuremethylester ( <b>7</b> ) .....	131
7.1.2	4-(Hex-5-enyloxy)phenylmethanol ( <b>8</b> ).....	132
7.1.3	2,6-Bis[4-(hex-5-enyloxy)phenylmethoxymethyl]-4-methoxypyridin ( <b>9</b> ).....	133
7.1.4	5 <sup>4</sup> -Methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridinacyclo- heneicosaphan-15-en ( <b>10</b> ).....	134
7.1.5	5 <sup>4</sup> -Methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridinacyclo- heneicosaphan ( <b>4</b> ).....	135
7.2	Synthese der Alkinhalbachse <b>29</b> .....	136
7.2.1	Tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methanol ( <b>14</b> ).....	136
7.2.2	4-[Tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]anilin ( <b>15</b> ).....	137
7.2.3	1-Iod-4-[tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]benzol ( <b>16</b> ) .....	138
7.2.4	1-Brom-4-[tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]benzol ( <b>17</b> ) .....	139
7.2.5	3-{4-[Tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]phenyl}pyridin ( <b>18</b> ).....	140
7.2.6	1-(Benzyloxy)-4-(6-bromhexyloxy)benzol ( <b>20</b> ) .....	142
7.2.7	<i>N</i> -[6-(4-Benzyloxyphenoxy)hexyl]phthalimid ( <b>21</b> ) .....	144
7.2.8	6-(4-Benzyloxyphenoxy)hexylamin-hydrochlorid ( <b>22</b> ) .....	145
7.2.9	<i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -6-[4-(benzyloxy)phenoxy]hexylcarbammat ( <b>23</b> ).....	146
7.2.10	<i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -6-(4-hydroxyphenoxy)hexylcarbammat ( <b>24</b> ) .....	147

7.2.11	<i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexylcarbammat ( <b>25</b> ).....	147
7.2.12	6-[4-(Pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexylamin ( <b>26</b> ) .....	149
7.2.13	2-Chlor- <i>N</i> -{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyl}acetamid ( <b>27</b> ) .....	149
7.2.14	1-(2-Oxo-2-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexylamino}ethyl)-3-{4-[tris-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-iodid ( <b>28</b> ).....	151
7.2.15	1-(2-Oxo-2-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexylamino}ethyl)-3-{4-[tris-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-hexafluorophosphat ( <b>29</b> ) .....	152
7.3	Synthese der Azidhalbachse <b>41</b> .....	154
7.3.1	3,3,3-Tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)propionsäure ( <b>36</b> ) .....	154
7.3.2	3,3,3-Tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)propanol ( <b>37</b> ).....	154
7.3.3	6-Bromhexansäurechlorid ( <b>39</b> ).....	155
7.3.4	6-Bromhexansäure[3,3,3-tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)]propylester ( <b>40</b> ) .....	156
7.3.5	6-Azidohexansäure[3,3,3-tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)]propylester ( <b>41</b> ) .....	157
7.4	[2]-{1-[2-Oxo-2-({6-[4-(3-{1-[6-(3,3,3-tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)propyloxy)-6-oxohexyl]-1,2,3-triazol-4-yl}propyloxy)]phenyloxy}hexyl)amino]ethyl)-3-{4-[tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-hexafluorophosphat]- <i>rotaxa</i> -[5 <sup>4</sup> -methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-heneicosaphan]} ( <b>43</b> ) .....	158
7.5	Synthese der verlängerten Alkinhalbachse <b>51</b> .....	161
7.5.1	<i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -6-(4-{6-[4-(benzyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexylcarbammat ( <b>45</b> ) .....	161
7.5.2	<i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -6-{4-[6-(4-hydroxyphenyloxy)hexyloxy]phenyloxy}hexylcarbammat ( <b>46</b> ) .....	162
7.5.3	<i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)-hexylcarbammat ( <b>47</b> ) .....	163
7.5.4	6-(4-{6-[4-(Pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexylamin ( <b>48</b> ).....	164
7.5.5	2-Chlor- <i>N</i> -[6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)-hexyl]acetamid ( <b>49</b> ) .....	165
7.5.6	(1-{2-Oxo-2-[6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)-hexyl]amino}ethyl)-3-{4-[tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-iodid ( <b>50</b> ).....	166

7.5.7	(1-{2-Oxo-2-[6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)-hexyl]amino}ethyl)-3-{4-[tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-hexafluorophosphat ( <b>51</b> ).....	168
7.6	[2]-{[1-(2-Oxo-2-{[6-(4-{6-[4-(3-{1-[6-(3,3,3-tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)propyloxy)-6-oxohexyl]-1,2,3-triazol-4-yl}propyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexyl]-amino}ethyl)-3-{4-[tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-hexafluorophosphat]- <i>rotaxa</i> -[5 <sup>4</sup> -methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-heneicosaphan]} ( <b>52</b> ).....	170
7.7	Synthese einer Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit <b>84</b> .....	174
7.7.1	1-(Benzyloxy)-4-brombenzol ( <b>58</b> ).....	174
7.7.2	[4-(Benzyloxy)phenyl]diphenylmethanol ( <b>60</b> ).....	174
7.7.3	4-{[4-(Benzyloxy)phenyl]diphenylmethyl}phenol ( <b>61</b> ).....	175
7.7.4	(4-{[4-(Benzyloxy)phenyl]diphenylmethyl}phenyl)-(6-bromhexyl)ether ( <b>62</b> ) ...	176
7.7.5	4-({4-[(6-Bromhexyl)oxy]phenyl}diphenylmethyl)phenol ( <b>63</b> ).....	178
7.7.6	4-({4-[(6-Azidohexyl)oxy]phenyl}diphenylmethyl)phenol ( <b>64</b> ).....	179
7.7.7	2-Bromethan-1-sulfonylchlorid ( <b>66</b> ).....	180
7.7.8	[(Tetrahydropyran-2-yl)methyl]-ethen-1-sulfonat ( <b>77</b> ).....	180
7.7.9	Natrium-3-iodpropan-1-sulfonat ( <b>81</b> ).....	181
7.7.10	3-Iodpropan-1-sulfonylchlorid ( <b>82</b> ).....	182
7.7.11	[(Tetrahydropyran-2-yl)methyl]-3-iodpropan-1-sulfonat ( <b>83</b> ).....	182
7.7.12	(Tetrahydropyran-2-yl)methyl-{3-[4-({4-[(6-azidohexyl)oxy]phenyl}diphenylmethyl)phenyloxy]propan}-1-sulfonat ( <b>84</b> ).....	183
7.8	Synthese des Rotaxans mit Sulfonsäureeinheit <b>88</b> .....	185
7.8.1	[2]-{[1-(2-Oxo-2-{6-[4-(6-{4-[3-(1-{6-[4-(diphenyl{4-[3-({[tetrahydropyran-2-yl]methyloxy}sulfonyl)propyloxy]phenyl)methyl)phenyloxy]hexyloxy)-1,2,3-triazol-4-yl}propyloxy]phenyloxy}hexyloxy)phenyloxy]hexyl)aminoethyl)-3-{4-[tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-hexafluorophosphat]- <i>rotaxa</i> -[5 <sup>4</sup> -methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-heneicosaphan]} ( <b>85</b> ).....	185

7.8.2	1-(2-Oxo-2-{6-[4-(6-{4-[3-(1-{6-[4-(diphenyl{4-[3-(sulfonato)propyloxy]-phenyl}methyl)phenyloxy]hexyloxy}-1,2,3-triazol-4-yl)propyloxy]phenyloxy}-hexyloxy)phenyloxy]hexyl}aminoethyl)-3-{4-[tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-phenyl}pyridinium • Natriumiodid ( <b>87</b> ) ..... 188
7.8.3	[2]-{[1-(2-Oxo-2-{6-[4-(6-{4-[3-(1-{6-[4-(diphenyl{4-[3-(sulfonato)propyloxy]-phenyl}-methyl)phenyloxy]hexyloxy}-1,2,3-triazol-4-yl)propyloxy]phenyloxy}-hexyloxy)phenyloxy]hexyl}aminoethyl)-3-{4-[tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-phenyl}pyridinium]- <i>rotaxa</i> -[5 <sup>4</sup> -methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-heneicosaphan]} • Natriumiodid ( <b>88</b> ) ..... 190
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> ..... 192

# **THEORETISCHER TEIL**



# 1 Einleitung

## 1.1 Molekulare Maschinen

Der Fortschritt der Menschheit ist schon seit jeher an die Entwicklung neuer Maschinen gekoppelt. Dabei erfolgt eine zunehmende Miniaturisierung der Bauelemente nach dem „top-down“-Ansatz. Diesem sind jedoch physikalische Grenzen gesetzt. Eine Alternative besteht im „bottom-up“-Ansatz.<sup>[1]</sup> Dabei werden ausgehend von den kleinsten Elementen der Natur, den Atomen und Molekülen, Strukturen aufgebaut, die zu molekularen Maschinen zusammengefügt werden. Als molekulare Maschinen werden Molekülanordnungen definiert, die auf einen geeigneten äußeren Reiz hin eine maschinenähnliche Bewegung ausführen.<sup>[2]</sup> Als Inspiration für molekulare Maschinen dient häufig die Natur, die in nahezu jedem biologischen Vorgang molekulare Maschinen und Motoren nutzt, welche sich aus Proteinen zusammensetzen. Künstliche molekulare Maschinen in solch einer Komplexität zu konstruieren, ist allerdings kaum möglich, hingegen werden vielmehr die Funktionsweisen vereinfacht nachgebaut.

Die Hauptaufgaben von biologischen molekularen Maschinen sind die Umwandlung verschiedener Energieformen ineinander sowie der Transport von Energie.<sup>[2]</sup> In Mitochondrien, Chloroplasten und Bakterien wird die aus der Photosynthese gewonnene Energie in Form eines Ionengradienten zwischen den beiden Seiten der Membran gespeichert. Dieser Ionengradient wird von dem Transmembranprotein ATP-Synthase genutzt, um aus Adenosindiphosphat (ADP) und Phosphat Adenosintriphosphat (ATP) zu generieren.

In dem zur Gruppe der halophilen Archaeen gehörendem Mikroorganismus *Halobacterium salinarium* wird der Protonengradient, welcher für die Synthese von ATP benötigt wird, hingegen durch das Transmembranprotein Bacteriorhodopsin erzeugt.<sup>[3,4]</sup> Dieses fungiert als lichtgetriebene Protonenpumpe, indem es durch Lichtenergie Protonen von der Innenseite der Membran nach außen transportiert.<sup>[5]</sup>

Das Bacteriorhodopsin besteht aus sieben  $\alpha$ -Helices, welche die Zellmembran kanalartig durchspannen (s. Abb. 1.1). In diesem Kanal ist das Chromophor Retinal als protonierte Schiffsbasis an die Aminfunktion der Aminosäure Lysin 216 gebunden. Durch Lichteinstrahlung isomerisiert das purpurfarbene all-*trans*-Retinal ins 13-*cis*-Retinal. Dies bewirkt eine leichte Strukturänderung im Protein, wodurch das Proton der Schiffsbasis näher an den Carboxylrest des Aspartat 85 rückt und ein Protonentransfer dorthin stattfindet. Das Proton wird dann über ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen und Wassermolekülen an die Außenseite der Zellmembran abgegeben. Durch die

Deprotonierung des Retinals kommt es auf der Zellinnenseite zu einer Öffnung des Kanals und über die Carbonylfunktion des Aspartatrestes 96 wird ein Proton aufgenommen. Das Retinal wird wieder protoniert und nach der Rückisomerisierung des Retinals in die *all-trans*-Form steht das System für einen neuen Transportzyklus zur Verfügung. Durch diesen Photozyklus wird ein Protonenkonzentrationsgradient aufgebaut, mit dem die ATP-Synthase die Produktion von ATP betreiben kann.<sup>[5]</sup>

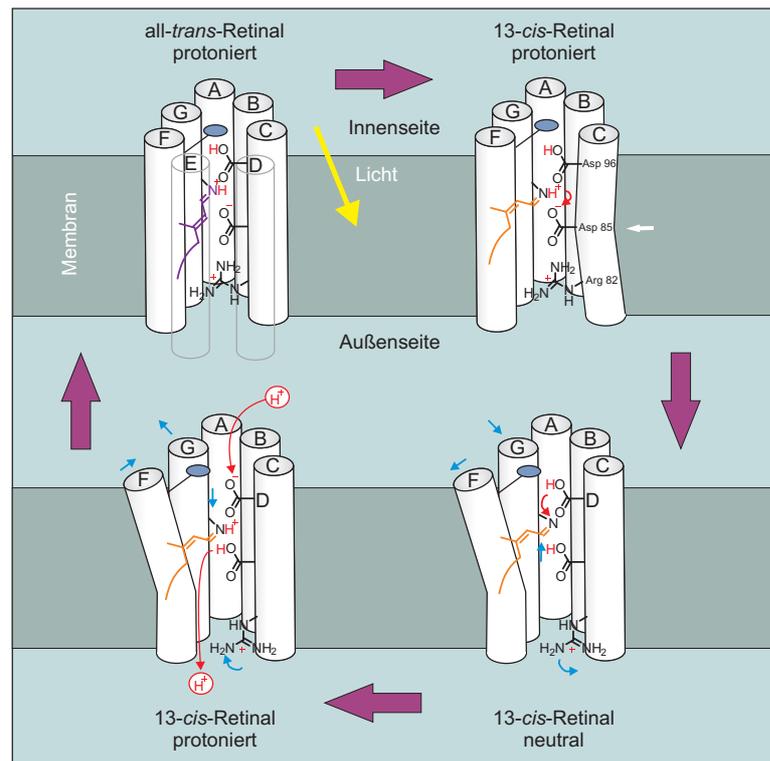


Abb. 1.1: Aufbau und Funktionsweise des Membranproteins Bacteriorhodopsin.<sup>[5]</sup>

Nach dem Vorbild der Natur wurde von MOORE 1997 erstmals eine künstliche lichtgetriebene Protonenpumpe hergestellt (s. Abb. 1.2).<sup>[6]</sup> Diese beruht auf einer photoinduzierten Ladungstrennung und setzt sich aus einer **C-P-Q**-Triade, die in die Membran eines Liposoms eingebaut ist, und einem frei diffundierenden lipophilen Chinon **Q<sub>s</sub>**, als Protonentransporter, zusammen. Die Triade ist aus einem Naphthochinon **Q** als Elektronenakzeptor, einem Porphyrin **P** als photosensitive Gruppe und einem Carotin **C** als Elektronendonator aufgebaut. Durch Photoanregung kommt es zunächst zu einer Ladungstrennung in der Triade, gefolgt von einem Elektronentransfer auf das Chinon **Q<sub>s</sub>**, welches ein Proton aus der äußeren wässrigen Phase aufnimmt und durch die Membran des Liposoms befördert. Im Inneren der Membran wird das protonierte Chinon **Q<sub>s</sub>** durch das Carotin-Radikalkation oxidiert und das Proton an die wässrige Phase im Inneren des Liposoms abgegeben. Der Nachweis des Protonentransports erfolgt durch einen pH-abhängigen Fluoreszenzfarbstoff im Inneren des Liposoms.

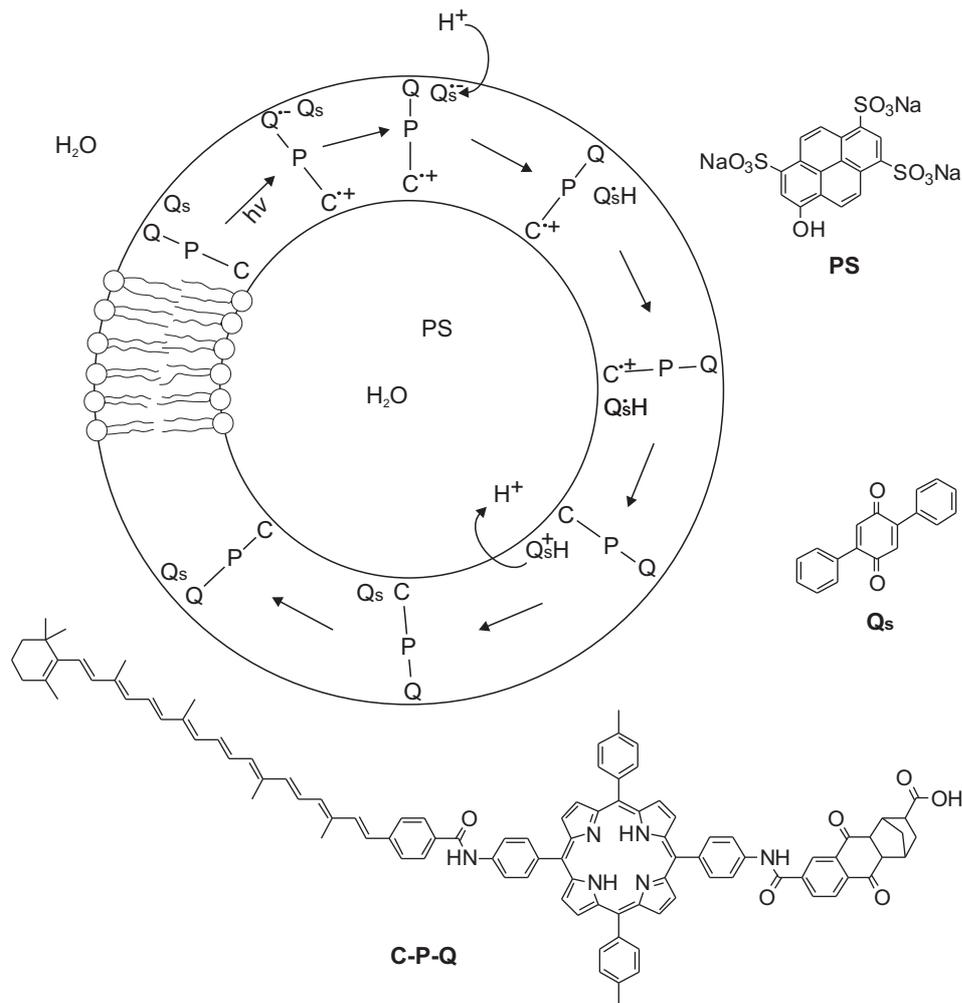


Abb. 1.2: Die von MOORE entwickelte lichtgetriebene Protonenpumpe transportiert Protonen ins Innere des Liposoms und beruht auf einer photoinduzierten Ladungstrennung in der „Triade“ **C-P-Q**. Als Protonentransporter fungiert 2,5-Diphenylbenzochinon **Q<sub>s</sub>**, der Nachweis erfolgt durch den Fluoreszenzfarbstoff Pyranin **PS** im Inneren des Liposoms.<sup>[6]</sup>

MOORE ist es 1998 zudem gelungen, die künstliche lichtgetriebene Protonenpumpe zusammen mit der ATP-Synthase in ein Liposom einzubauen.<sup>[7]</sup> Durch die Belichtung wird ein Protonenkonzentrationsgradient erzeugt, der als Motor für die ATP-Synthase dient und aus Adenosindiphosphat (ADP) und Phosphat Adenosintriphosphat (ATP) herstellt. Das System ist in der Lage ein Molekül ATP pro 14 absorbierte Photonen herzustellen. Die Quantenausbeute liegt damit bei über 7 %. Die molekulare Maschine ist somit in der Lage, den Prozess der bakteriellen Photosynthese vollständig nachzuahmen.

Es gibt noch viele weitere Systeme in denen die Funktionsweisen von natürlichen Motoren synthetisch nachgebaut werden.<sup>[2,8,9,10]</sup> Von LEIGH wurde 2013 eine molekulare Maschine synthetisiert, die, wie die Ribosomen in den Zellen, Aminosäuresequenzen aus einzelnen Aminosäuren aufbaut.<sup>[11]</sup> Als Grundgerüst für diese molekulare Maschine wurde ein Rotaxan verwendet.

## 1.2 Rotaxane als molekulare Maschinen

Rotaxane gehören, wie auch Catenane, zur Gruppe der mechanisch verknüpften molekularen Strukturen. Während Catenane aus mehreren mechanisch verknüpften Ringen bestehen, sind  $[n]$ Rotaxane Verbindungen, die aus einer linearen Einheit aufgebaut sind, auf der mindestens ein Ring aufgefädelt ist. Der Name leitet sich aus dem Lateinischen von *rota* (= Rad) und *axis* (= Achse) ab und wurde 1969 von SCHILL vorgeschlagen.<sup>[12]</sup> Das Präfix  $[n]$  bezieht sich auf die Anzahl der Komponenten, aus denen das Rotaxan besteht.<sup>[13,14]</sup> Im Falle eines  $[2]$ Rotaxans besteht dieses aus einer Achse und einem Makrozyklus. Die beiden Komponenten sind dabei nicht kovalent verknüpft, sondern der Makrozyklus wird durch voluminöse Stopper an den Enden der Achse am Verlassen der Achse gehindert. Ist kein oder nur ein Stopper vorhanden, handelt es sich um ein Pseudo- bzw. Semi-Rotaxan.<sup>[15]</sup>

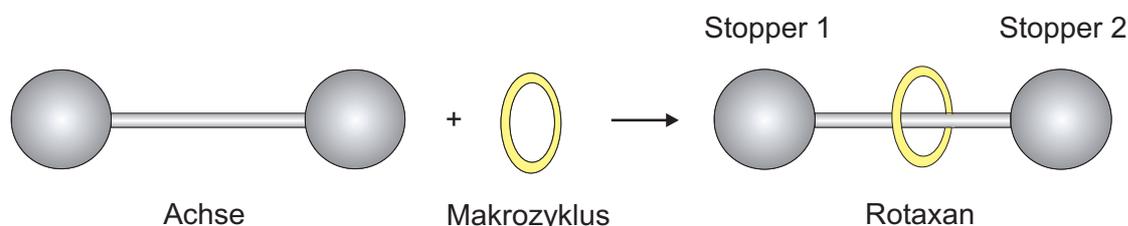


Abb. 1.3: Schematischer Aufbau eines  $[2]$ Rotaxans bestehend aus einer Achse mit zwei Stoppern und einem Makrozyklus.

Die erstmalige Synthese eines Rotaxan gelang 1967 HARRISON über den statistischen Weg mittels Festphasensynthese, indem ein Makrozyklus an das Merrifield Harz angebunden und mit einem Gemisch aus Achsenedukten behandelt wurde. Dabei konnte nach 70 Wiederholungen ein  $[2]$ Rotaxan in 6 % Ausbeute erhalten werden.<sup>[16]</sup> 1969 konnte SCHILL ein weiteres Rotaxan in einer vielstufigen, aufwändigen Synthese herstellen, indem er den Makrozyklus zunächst kovalent in die Achse integrierte und schließlich, durch den Bruch einer kovalenten Bindung zwischen Achse und Makrozyklus, ein Rotaxan erhielt.<sup>[12]</sup>

Verbesserungen in der Synthese von mechanisch ineinandergreifenden Molekülen („mechanically interlocked molecules“) wurden erst in den achtziger Jahren durch die Entwicklungen von SAUVAGE<sup>[17]</sup> (1983) und STODDART<sup>[18]</sup> (1989) in der Templat-gesteuerten Synthese von Catenanen erzielt, wodurch auch die verwandten Rotaxane besser zugänglich wurden.<sup>[19,20]</sup> Zur Darstellung von Rotaxanen stehen prinzipiell verschiedene Methoden zur Verfügung: *slipping*, *clipping*, *threading* und *trapping* (s. Abb. 1.4).<sup>[15]</sup>

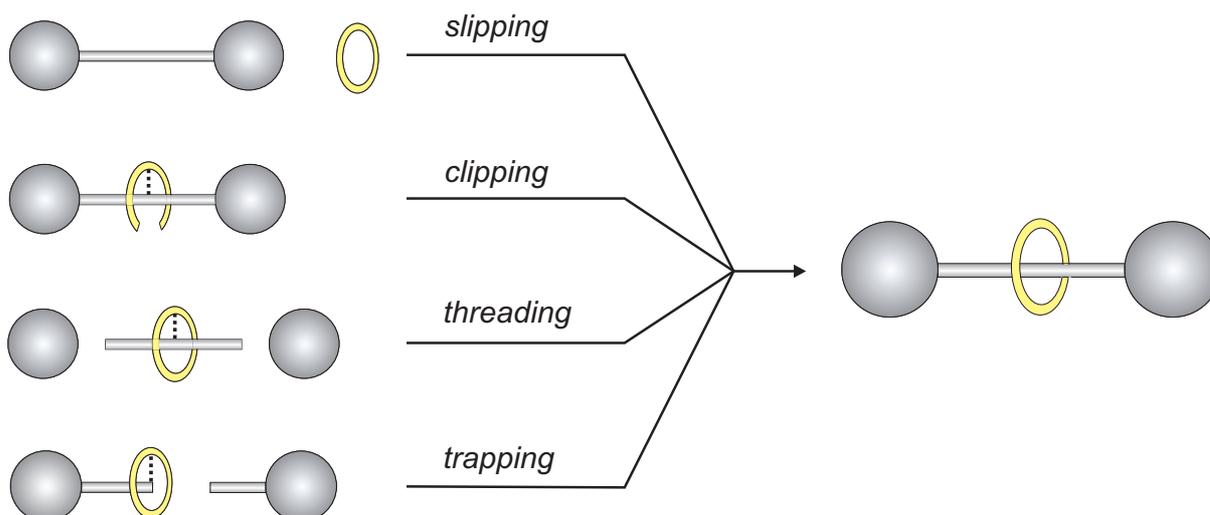


Abb. 1.4: Schematische Darstellung der vier Methoden zur Rotaxansynthese.

Beim *slipping* wird ein Gemisch aus fertiger Achse und Makrozyklus verwendet.<sup>[21]</sup> Durch das Zuführen von thermischer Energie weitet sich der Makrozyklus und rutscht über den Stopper. Wird die Lösung abgekühlt, kann der Makrozyklus die Achse aufgrund der voluminösen Stopper nicht mehr verlassen. Beim *clipping* wird der offene Makrozyklus-Vorläufer durch nichtkovalente Wechselwirkungen um die fertige Achse geklammert.<sup>[22]</sup> Durch den anschließenden Ringschluss wird das Rotaxan erhalten. Eine weitere Methode ist das *threading*.<sup>[23]</sup> Dabei wird zuerst der geschlossene Makrozyklus auf eine Achse ohne Stopper aufgefädelt. Anschließend werden die beiden Stopper kovalent an der Achse angebracht. Ähnlich verhält es sich beim *trapping*, jedoch werden hier zwei Halbachsen verwendet.<sup>[24]</sup> Der Makrozyklus wird dabei zunächst durch nichtkovalente Wechselwirkungen, wie beispielsweise Metall-Koordination, an eine der beiden Halbachsen komplexiert. Anschließend wird die zweite Halbachse in das Innere des Makrozyklus eingefädelt, die Halbachsen werden kovalent verknüpft und der Makrozyklus ist somit auf der Achse „gefangen“. Diese Methoden liefern Rotaxane allerdings nur in guten Ausbeuten, wenn attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Makrozyklus und der Achse bzw. den Halbachsen vorhanden sind.<sup>[25]</sup> Solche Wechselwirkungen können beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-Ligand-Koordination, ionische Wechselwirkungen oder  $\pi$ -Akzeptor- $\pi$ -Donor-Wechselwirkungen sein.

Aufgrund der mechanischen Verknüpfung zwischen Achse und Makrozyklus und der daraus resultierenden Beweglichkeit des Makrozyklus auf der Achse sind Rotaxane ideale Grundstrukturen für molekulare Maschinen.<sup>[26]</sup> Verfügt die Achse über zwei identische Bindestellen, wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem der Makrozyklus zwischen beiden Bindestellen hin und her pendeln kann.<sup>[27]</sup> Enthält die Achse hingegen zwei

verschiedene Bindestellen, an denen der Makrozyklus unterschiedlich stark bindet, wird sich der Makrozyklus bevorzugt an der stärkeren Bindestelle aufhalten.<sup>[28,29]</sup> Wird diese stärkere Bindestelle durch einen äußeren Stimulus „abgeschaltet“, bewegt sich der Makrozyklus zur schwächeren Bindungsstelle (s. Abb. 1.5).

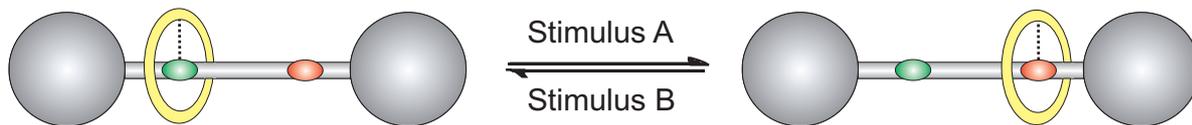


Abb. 1.5: [2]Rotaxan als molekulares Shuttle mit zwei unterschiedlichen Bindestellen.

Das Schalten eines molekularen Shuttles kann dabei je nach Art der supramolekularen Wechselwirkungen zwischen Makrozyklus und Achse auf chemische, elektrochemische oder photochemische Weise erfolgen.<sup>[2]</sup> Auf chemische Weise ist zum Beispiel das Schalten durch Zugabe von Säure bzw. Base möglich. Das erste pH-schaltbare [2]Rotaxan wurde 1997 von STODDART entwickelt (s. Abb. 1.6).<sup>[30]</sup> Es verfügt über zwei unterschiedliche kationische Bindestellen: ein Dialkylammoniumzentrum und eine Bipyridiniumeinheit. Im Grundzustand ist der Makrozyklus, Dibenzo[24]krone-8, über Wasserstoffbrückenbindungen an das Dialkylammoniumzentrum gebunden. Durch Zugabe einer Base wird die Ammoniumbindestelle deprotoniert und der Kronenether bewegt sich zur Bipyridiniumbindestelle. Durch Zugabe einer Säure lässt sich das Rotaxan wieder zurückschalten.

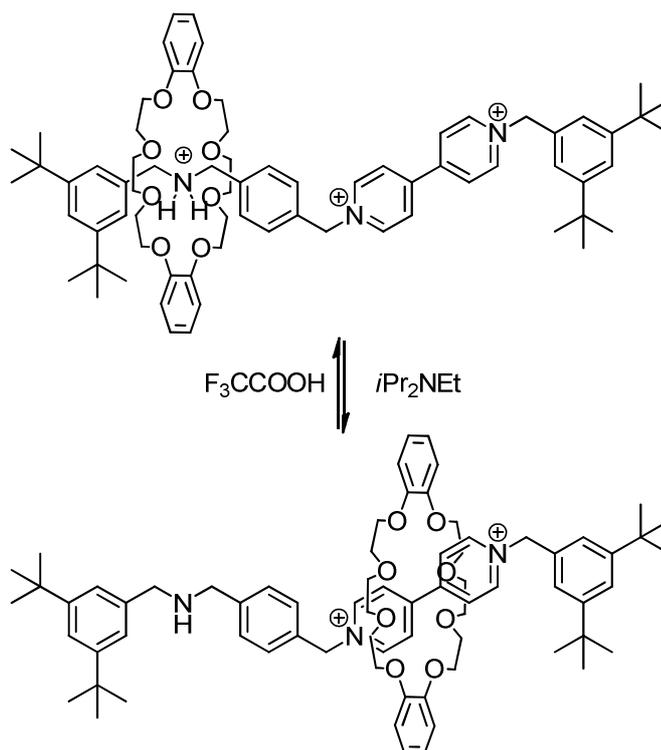


Abb. 1.6: Von STODDART entwickeltes pH-schaltbares [2]Rotaxan.<sup>[30]</sup>

Auf chemische Weise ist das Schalten eines Shuttles auch durch die Zugabe von Ionen möglich, die entweder eine der Bindestellen blockieren und dadurch eine Bewegung des Makrozyklus zur schwächeren Bindestelle bewirken oder den Makrozyklus durch Komplexierung an einer Bindestelle halten. Ein Beispiel dafür ist das 2012 von CHIU vorgestellte [2]Rotaxan, das sich durch Zugabe von Anionen und Kationen zwischen drei Stationen schalten lässt (s. Abb. 1.7).<sup>[31]</sup> In dem Rotaxan wurde Bis-*p*-xylyl-[26]krone-6 als Makrozyklus eingesetzt. Dieser Kronenether hat unterschiedliche Bindungsaffinitäten zu den drei unterschiedlichen Bindestellen auf der Achse des Rotaxans. Im Ausgangszustand ist der Makrozyklus über Wasserstoffbrückenbindungen an der Guanidiniumeinheit gebunden. Die Zugabe von Zinkkationen bewirkt die Komplexierung des Kronenethers an der Bipyridyleinheit. Durch die Entfernung des Zinkkations lässt sich der Ausgangszustand wieder erreichen. Die Zugabe von Phosphatanionen führt hingegen zur Blockierung der Guanidiniumeinheit, so dass der Makrozyklus zur schwächeren Bindestelle, der Carbamateinheit, wandert.

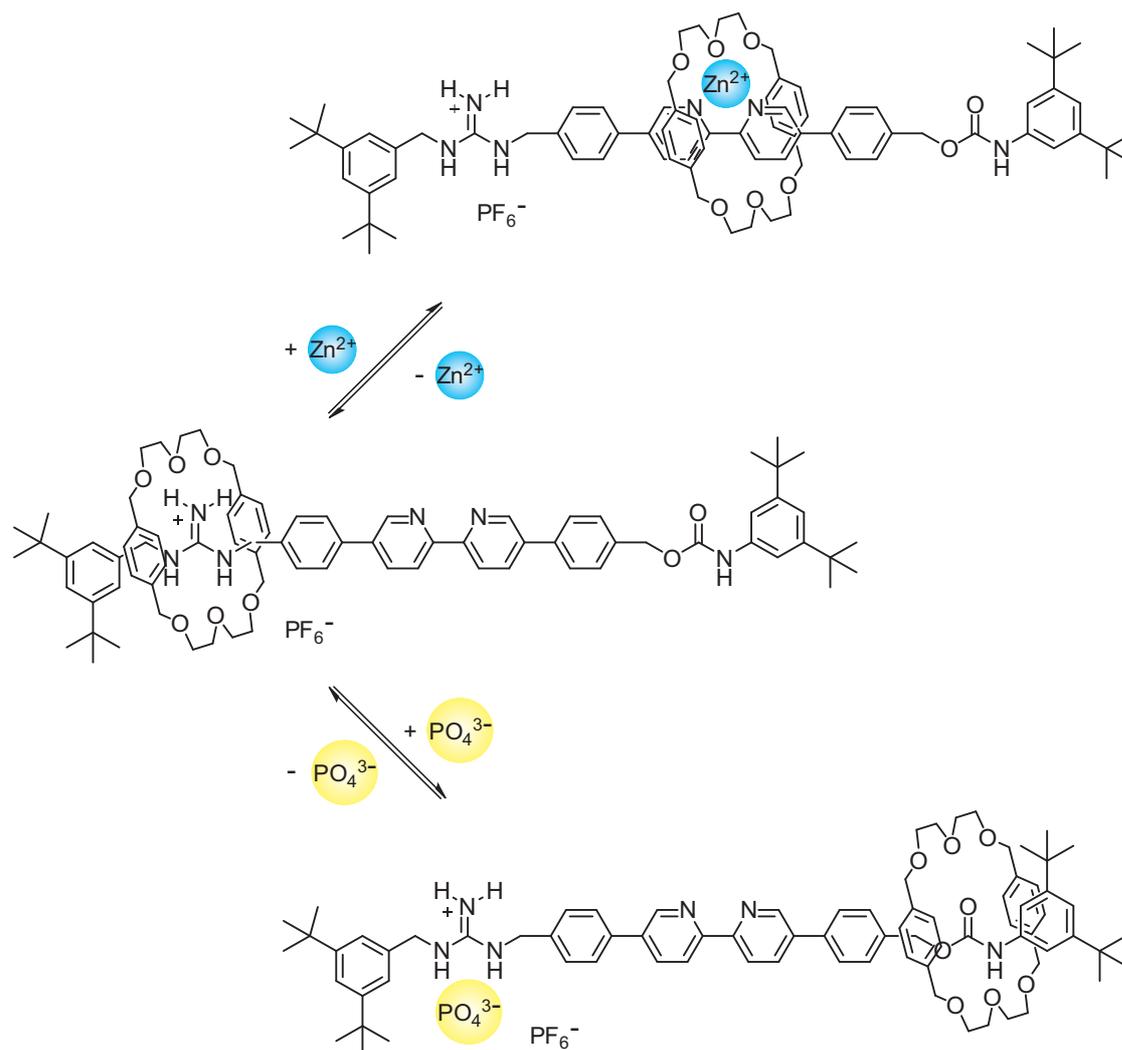


Abb. 1.7: Von CHIU entwickeltes molekulares Shuttle, das durch Ionen zwischen drei Zuständen geschaltet werden kann.<sup>[31]</sup>

Weiterhin gibt es auch viele Rotaxane, die elektrochemisch durch Oxidation und Reduktion geschaltet werden können. Ein Beispiel ist ein durch Elektrolyse schaltbares [2]Rotaxan mit einer Phenanthrolin- und einer Terpyridineinheit in der Achse, an denen der Phenanthrolinmakrozyklus als Kupferkomplex gebunden werden kann.<sup>[32]</sup> Je nach Oxidationsstufe des Kupferatoms werden die Koordinationsgeometrie des Kupferatoms und somit auch die Vorzugsposition des Phenanthrolinmakrozyklus verändert. Das tetrakoordinierende Kupfer(I)atom bindet den Makrozyklus bevorzugt an der zweizähligen Phenanthrolineinheit, während das pentakoordinierende Kupfer(II)atom besser an der dreizähligen Terpyridineinheit koordiniert. Die Shuttle-Bewegung lässt sich zudem auch photochemisch induzieren, indem durch die Bestrahlung einer Lösung des Rotaxans in Acetonitril in Gegenwart von *p*-Nitrobenzylbromid ein Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang des chromophoren Kupfer(I)atoms eingeleitet wird. Durch einen Elektronentransfer auf *p*-Nitrobenzylbromid wird das pentakoordinierende Kupfer(II)atom gebildet.<sup>[33]</sup>

Desweiteren existieren auch Rotaxane, in denen der Shuttle-Prozess durch eine photochemisch induzierte Strukturänderung im Rotaxan bewirkt wird.<sup>[34]</sup> Das von LEIGH und ZERBETTO vorgestellte Rotaxan enthält als photoschaltbare Einheit eine Fumaramid-Einheit, die sich durch Belichten in das Z-Isomer, die Maleinamid-Einheit, umwandelt (s. Abb. 1.8). Im Ausgangszustand ist der Makrozyklus über Wasserstoffbrückenbindungen an der Fumaramid-Einheit gebunden. Durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 312 nm kommt es zu einer Isomerisierung zur Maleinamid-Einheit, die eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ausbilden kann, und der Makrozyklus wandert zur Glycylglycin-Einheit, welche ein schwächerer Wasserstoffbrückenakzeptor ist. Durch Erhitzen lässt sich eine Rückisomerisierung in die Fumaramid-Einheit erreichen und der Makrozyklus wandert wieder zur Ausgangsposition zurück.

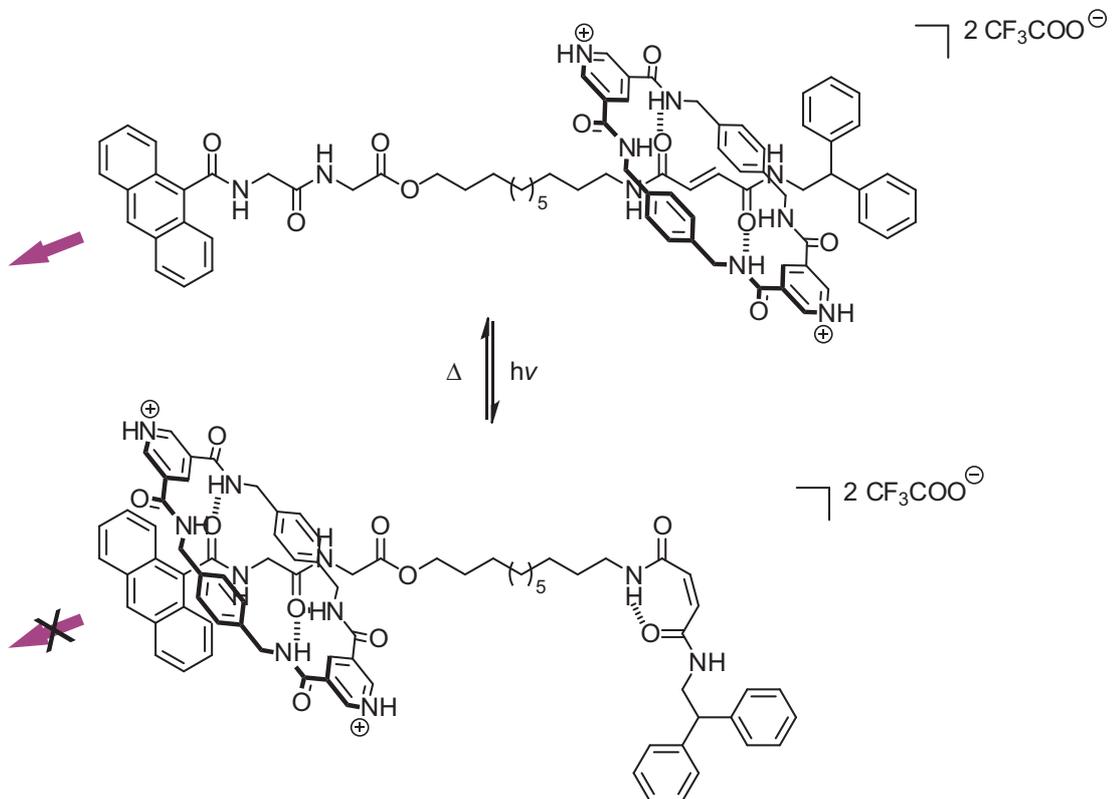


Abb. 1.8: Photoschaltbares [2]Rotaxan mit einem fluoreszierenden Anthracenstopper von LEIGH und ZERBETTO.<sup>[34]</sup>

Der Schaltvorgang lässt sich in diesem Fall durch Fluoreszenz nachweisen, da sich die Fluoreszenz des Anthracenstoppers durch die Pyridiniumionen des Makrozyklus quenchen lässt. Im Ausgangszustand wird die Fluoreszenz durch die große räumliche Entfernung des Makrozyklus nicht beeinflusst, wandert der Makrozyklus zur Glycylglycin-Einheit, wird die Fluoreszenz hingegen vermindert.

### 1.3 Lichtgetriebene Protonenpumpe

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677 „Funktion durch Schalten“ soll eine lichtgetriebene Protonenpumpe realisiert werden, die nach dem natürlichen Vorbild des Bacteriorhodopsins durch Licht als Energiequelle Protonen gerichtet durch eine Membran transportiert und so einen Protonenkonzentrationsgradienten aufbaut.

Dies ist prinzipiell durch den Einschluss von photoschaltbaren Protonentransportern in eine Membran möglich. Von BAKKER wurde 2014 ein System vorgestellt, dass auf der Photoisomerisierung des Spiropyrans **SP-I** zum Merocyanin **MC-I** beruht (s. Abb. 1.9).<sup>[35]</sup>

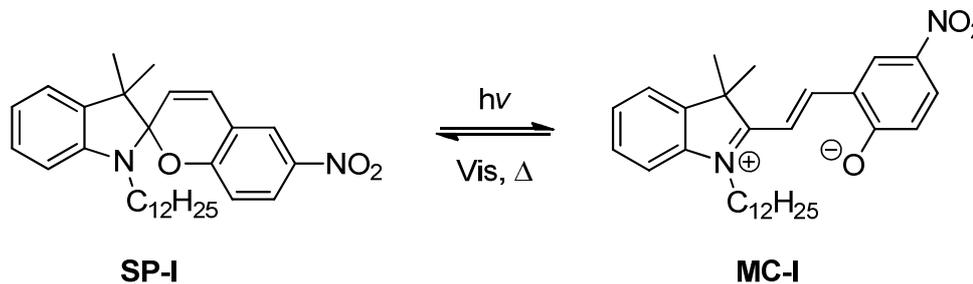


Abb. 1.9: Photoisomerisierung von Spiropyran **SP-I** zu Merocyanin **MC-I**.

Die Spiroform **SP-I** wird durch UV-Licht in die Merocyaninform **MC-I** geschaltet, die in der Lage ist ein Proton aufzunehmen und auf die andere Seite der Membran zu diffundieren. Dort erfolgt die Belichtung mit sichtbarem Licht, wodurch wieder die Spiroform **SP-I** erhalten und ein Proton abgegeben wird. Dieser Shuttle-Prozess funktioniert allerdings nur in einer Bulk-Membran mit einem Durchmesser von 30  $\mu\text{m}$ , in der auf beiden Seiten mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge eingestrahlt werden kann. In biologischen Membranen ist dies aufgrund des geringen Durchmessers der Membran im Vergleich zur eingestrahelten Wellenlänge nicht möglich. Für den Transport von Protonen mit einem photoschaltbaren Protonenshuttle durch eine Membran von 3 bis 4 nm wäre die Verwendung eines Photoquenchers auf einer Seite der Membran denkbar, so dass die Photoaktivierung auf einer Seite verhindert würde.<sup>[36,37]</sup>

Eine weitere Möglichkeit wäre der Protonentransport mit Hilfe eines Rotaxans, welches über einen protonierbaren Makrozyklus verfügt und gerichtet in eine Membran eingebaut wird (s. Abb. 1.10). Der Makrozyklus könnte dann als Protonentransporter fungieren und Protonen von der einen Seite der Membran zur anderen Seite zu befördern. Der Makrozyklus muss dafür ein protonierbares Stickstoffatom enthalten und in Abhängigkeit von seiner Protonierung eine Vorzugsposition auf der Achse des Rotaxans haben. Die Achse des Rotaxans muss dafür zwei unterschiedliche Bindestellen für den Makrozyklus und eine permanent positive Ladung aufweisen. Als Protonenquelle und somit Antrieb der Protonenpumpe soll eine photoschaltbare Säure verwendet werden.

In der Ausgangsposition ist der Makrozyklus durch eine Wasserstoffbrückenbindung an der ersten Station (S1) gebunden. Durch Belichtung der Photosäure bildet sich ein azides Proton, welches den Makrozyklus protoniert. Durch die Abstoßung mit der permanent positiven Ladung auf der Achse des Rotaxans wandert der positiv geladene Makrozyklus entlang der Achse zur zweiten Bindestation (S2), wo eine schwächere Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden kann. Nach Abgabe des Protons wandert der Makrozyklus wieder zurück zur ersten Station (S1) und die photoschaltbare Säure wird durch Aufnahme eines Protons aus dem Lösungsmittel regeneriert.

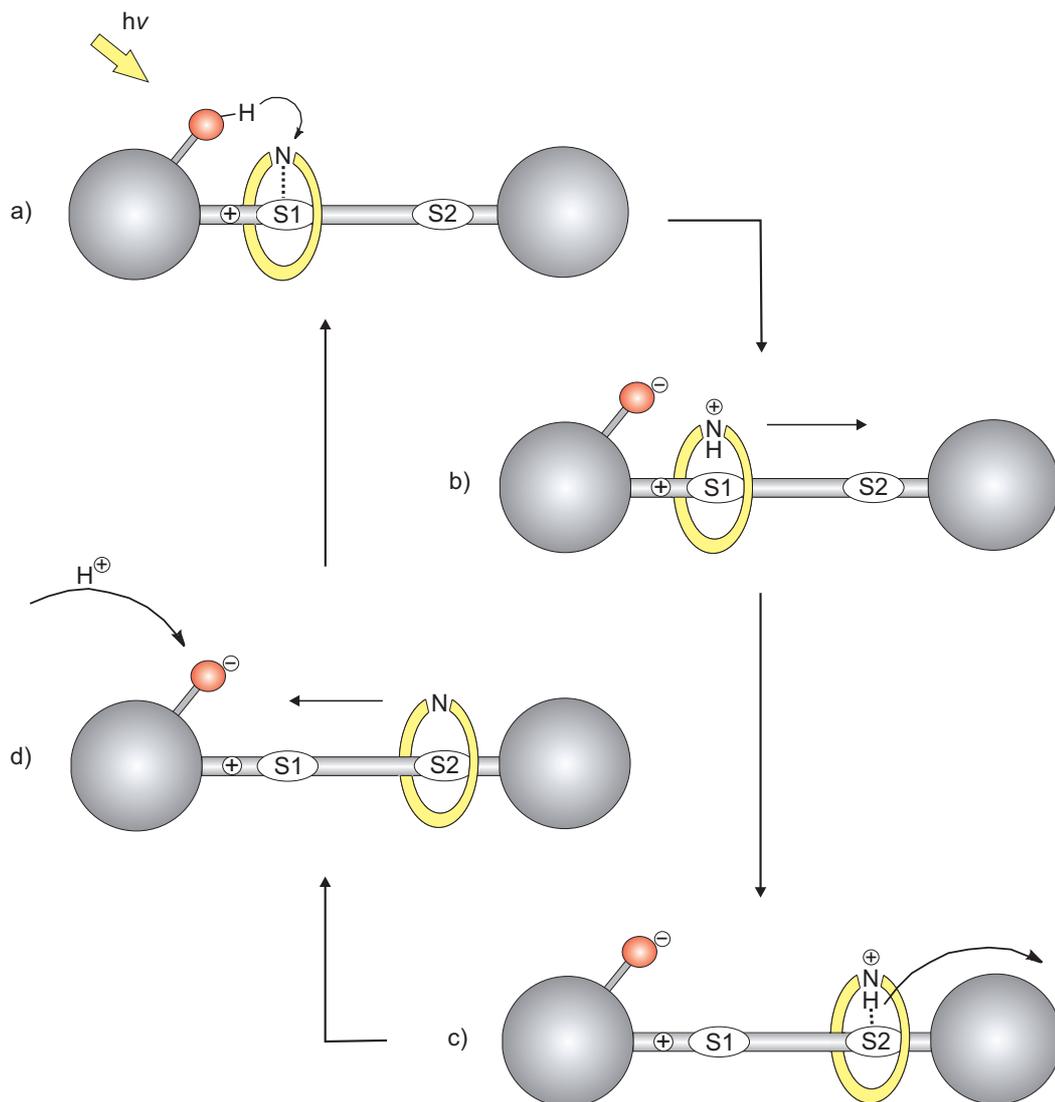


Abb. 1.10: Schematische Übersicht zum lichtgetriebenen Protonentransport auf Rotaxanbasis, bestehend aus einer Achse mit zwei Bindestellen und einer permanent positiven Ladung, einem protonierbaren Makrozyklus und einer photoschaltbaren Säure: a) Belichtung der photoschaltbaren Säure (rot) erzeugt ein azides Proton, welches den Makrozyklus protoniert, b) der positiv geladene Makrozyklus bewegt sich aufgrund elektrostatischer Abstoßung mit der permanent positiven Ladung entlang der Achse, c) der protonierte Makrozyklus bindet durch eine Wasserstoffbrückenbindung an der zweiten Station (S2), d) nach Abgabe des Protons wandert der Makrozyklus wieder zur Ausgangsposition (S1) und die Säure wird durch Aufnahme eines Protons aus dem Lösungsmittel regeneriert.

Als Antrieb der Protonenpumpe ist eine photoschaltbare Säure vorgesehen. Dies ist eine Verbindung, die durch Belichtung in eine acidere Form umgewandelt wird. Ein Vertreter dieser Spezies ist *ortho*-Nitrotoluol **II** (s. Abb. 1.11). Durch Belichten kommt es zu einem Protonentransfer von der Methylgruppe auf die Nitrogruppe, wodurch die kurzlebige *aci*-Form des *ortho*-Nitrotoluols **aci-II** mit einem  $pK_s$ -Wert von 3.6 gebildet wird. Diese kann dann ein Proton abgeben oder zurück zum *ortho*-Nitrotoluol **II** tautomerisieren.<sup>[38]</sup>

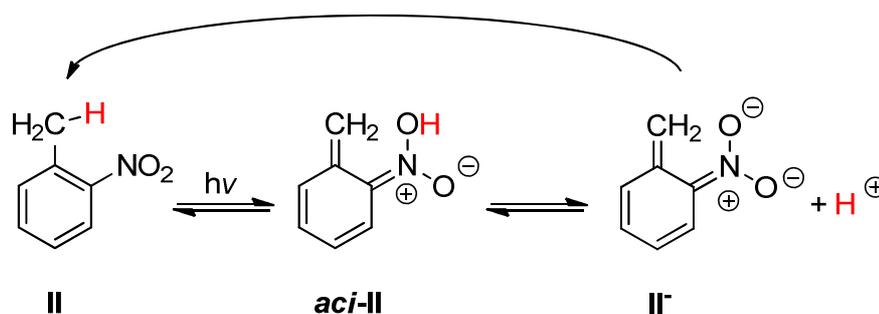


Abb. 1.11: Photoisomerisierung von *ortho*-Nitrotoluol **II** zur aciden Form **aci-II**, welche ein Proton abgeben kann oder zurück zum *ortho*-Nitrotoluol **II** tautomerisieren kann.<sup>[38]</sup>

Die Acidität der *aci*-Form des *ortho*-Nitrotoluols **aci-II** sollte ausreichen, um den Makrozyklus des Rotaxans protonieren zu können. Problematisch sind allerdings die geringe Reversibilität des Schaltvorgangs und die Bildung von Nebenprodukten, wie 2-Nitrosobenzylalkohol oder ein Ringschluss zu einem Oxazol nach Wasserabspaltung.<sup>[38,39]</sup> Zudem ist die Quantenausbeute der *aci*-Form **aci-II** mit 0.9 % recht gering.<sup>[38]</sup>

Eine alternative Photosäure ist das 1925 von TSCHITSCHIBABIN entdeckte  $\alpha$ -Dinitrobenzylpyridin **III** ( $\alpha$ -DNBP).<sup>[40]</sup> Das  $\alpha$ -DNBP ist im Vergleich zum *ortho*-Nitrotoluol um einen Pyridinring und eine Nitrogruppe erweitert (s. Abb. 1.12). Bei Belichtung tautomerisiert es analog zum *ortho*-Nitrotoluol zur acideren, sehr kurzlebigen OH-Form **OH-III**, die das Proton auf das Stickstoffatom des Pyridinrings überträgt, so dass eine stabilere, blaue NH-Form **NH-III** gebildet wird, die mit einem  $pK_s$ -Wert von 5.9 eine schwache Säure darstellt.<sup>[41]</sup> Die Halbwertszeit der blauen NH-Form **NH-III** beträgt 4.6 s in Ethanol bei Raumtemperatur. Von FREJ wurde eine Vielzahl von DNBP-Derivaten hergestellt, bei denen die NH-Formen über deutlich längere Halbwertszeiten verfügen und somit für den Einsatz als photoschaltbare Säure in einem lichtgetriebenen Rotaxan in Frage kommen.<sup>[36,37]</sup>

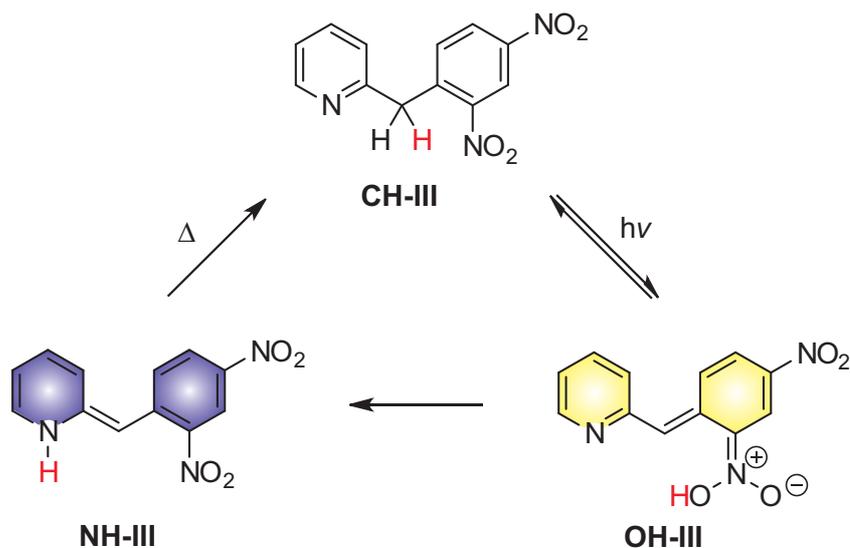


Abb. 1.12: Photoisomerisierung von  $\alpha$ -DNBP III.<sup>[41]</sup>

Von HARTKOPF, ZINDLER und MAK wurden bereits Achsen **IV** und verschieden große Makrozyklen **V** hergestellt, die mittels *slipping*-Methode zum Rotaxan **VI** umgesetzt werden sollten (s. Abb. 1.13).<sup>[42,43,44,45]</sup> Allerdings konnten mittels MALDI-Massenspektrometrie und Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie lediglich Aggregate beobachtet werden, bei denen der Makrozyklus nur außen an der Achse koordiniert, nicht jedoch auf die Achse aufgefädelt wurde.<sup>[43,44]</sup>

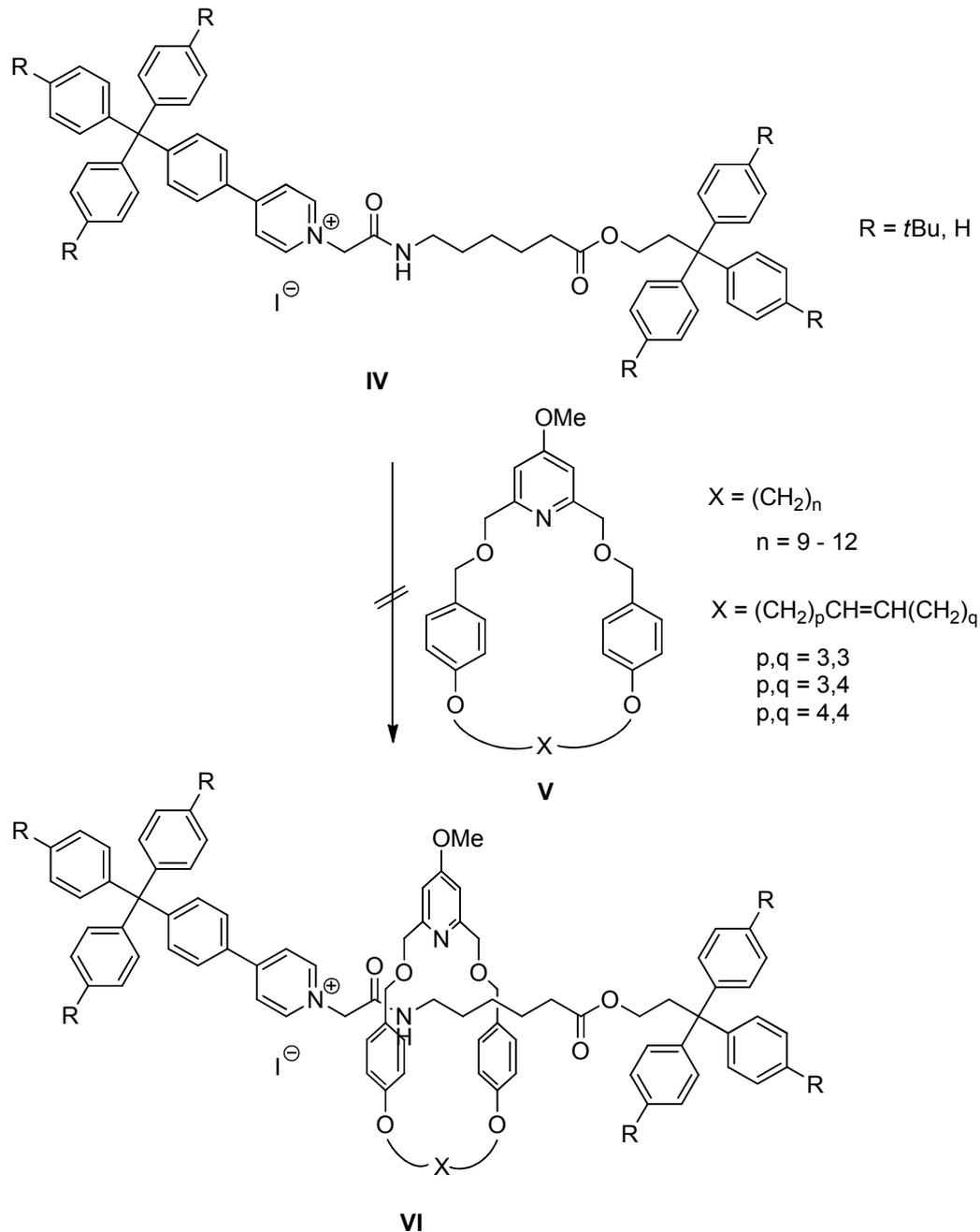


Abb. 1.13: Von ZINDLER und MAK durchgeführte *slipping*-Experimente zur Synthese von Rotaxanen **VI** aus verschiedenen Achsen **IV** und Makrozyklen **V** lieferten lediglich Aggregate und keine Rotaxane.<sup>[43,44]</sup>

Durch die in Kap. 1.2 beschriebenen Methoden lassen sich Rotaxane häufig in sehr guten Ausbeuten erhalten, jedoch sind dafür in der Regel sehr starke Wechselwirkungen zwischen der Achse und dem Ring notwendig, die mit der Funktionsweise der darzustellenden Protonenpumpe nicht vereinbar sind. Allerdings wurde 2006 von LEIGH eine vielversprechende Methode zur Rotaxansynthese vorgestellt, die aktive Metall-Templat-Synthese („active-metal template synthesis“).<sup>[46]</sup> Dabei werden die Rotaxankomponenten nach dem *trapping*-Verfahren in einer metallkatalysierten Reaktion umgesetzt, wobei das Metall zugleich als Templat fungiert, indem es die Einfädung der Halbachsen in den

Hohlraum des Makrozyklus bewirkt. Diese Methode hat den Vorteil, dass keine permanente Bindestelle für das Metallkation in der Achse vorhanden sein muss.<sup>[47]</sup> Die gängigste Reaktion dieser Art ist die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition, bei der eine Alkinhalbachse und eine Azidhalbachse in einer „click“-Reaktion mit einem Makrozyklus umgesetzt werden.<sup>[48,49]</sup> Dabei fungiert das Kupferatom gleichzeitig als Katalysator und als Templat. Ein von LEIGH postulierter Mechanismus ist in Abb. 1.14 gezeigt.<sup>[46]</sup> Der Kupferkatalysator wird zunächst über zwei Koordinationsstellen an den Pyridinmakrozyklus gebunden. Die beiden durch Liganden besetzten Koordinationsstellen des tetraedisch koordinierten Kupferatoms können anschließend durch das endständige Alkin und das Azid ausgetauscht werden, so dass die beiden Komponenten für die 1,3-dipolare Cycloaddition im Inneren des Makrozyklus vororientiert werden. Nach Demetallierung mit Kaliumcyanid wird das Rotaxan erhalten.

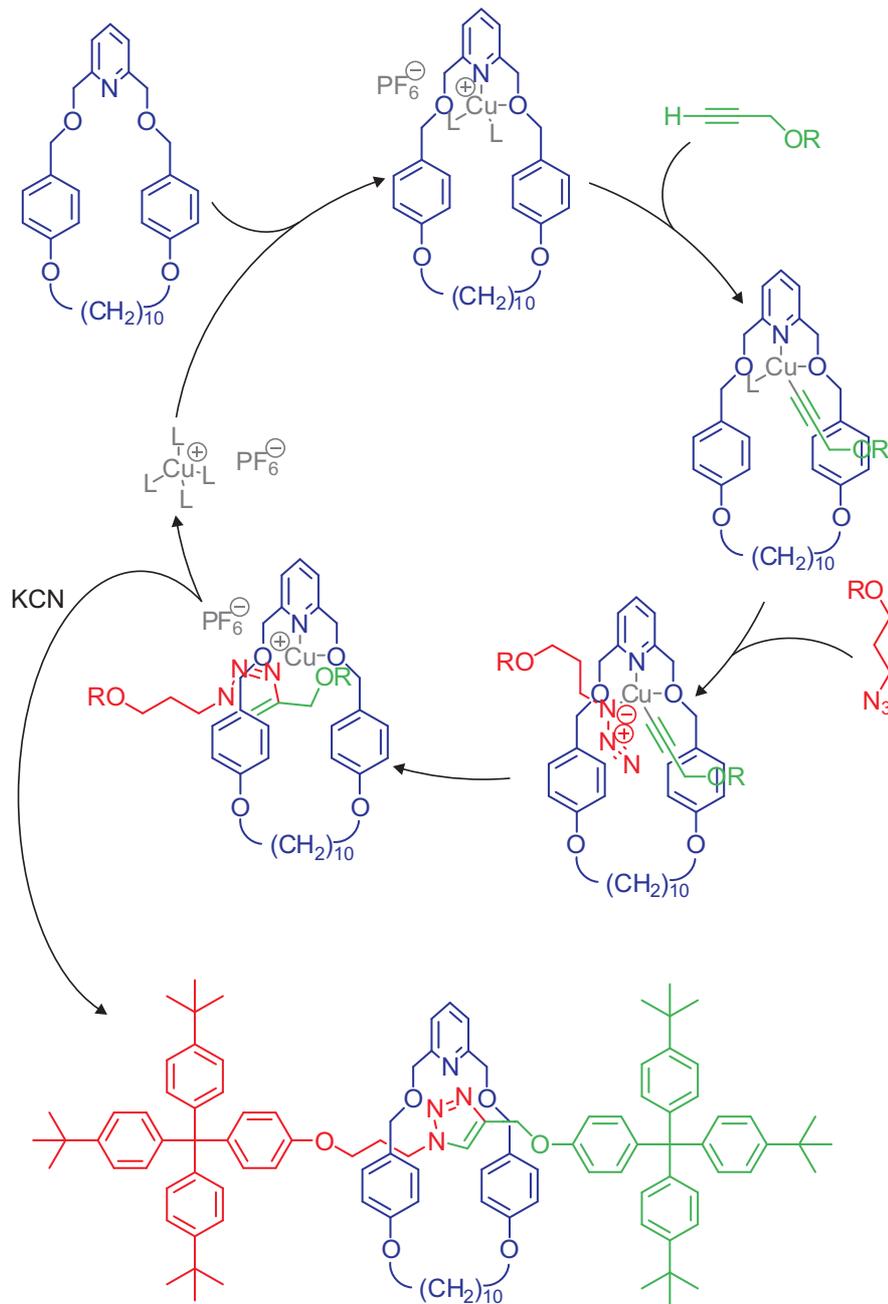


Abb. 1.14: Von LEIGH postulierter Reaktionsmechanismus für die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition zur Rotaxansynthese mittels *trapping*-Methode.<sup>[46]</sup> Der Kupferkatalysator wird aufgrund der starken Bindung an den Pyridinmakrozyklus in äquimolaren Mengen eingesetzt und am Ende der Reaktion durch Zusatz von Kaliumcyanid entfernt.

Aufgrund der hohen Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen, den milden Reaktionsbedingungen und der leichten Zugänglichkeit der Alkin- und Azidfunktionalität gehört die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition zu einer der inzwischen am häufigsten verwendeten Methoden zur Darstellung von Rotaxanen.<sup>[50,51]</sup> Diese „click“-Reaktion wurde bereits 2012 von ZINDLER zur Darstellung eines Rotaxans für den lichtgetriebenen Protonentransport eingesetzt und die Bildung des Rotaxans konnte mittels

Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das in Abb. 1.15 gezeigte Rotaxan **VII** konnte jedoch nur in einer Ausbeute von 1 % hergestellt werden.<sup>[43]</sup> Dies könnte auf den geringen Abstand zwischen der permanent positiven Ladung und dem endständigen Alkin zurückzuführen sein. Zur Einfädung der Alkinhalbachse in den Hohlraum des Makrozyklus ist die Koordination des Kupferkations an das Alkin notwendig. Ist der Abstand zur permanent positiven Ladung zu gering, würde dies aufgrund der Abstoßung der positiven Ladungen nicht stattfinden, was eine geringe Ausbeute an Rotaxan zur Folge hätte. Durch die Vergrößerung des Abstandes zwischen der permanent positiven Ladung und dem endständigen Alkin sollte somit eine Verbesserung der Ausbeute möglich sein.

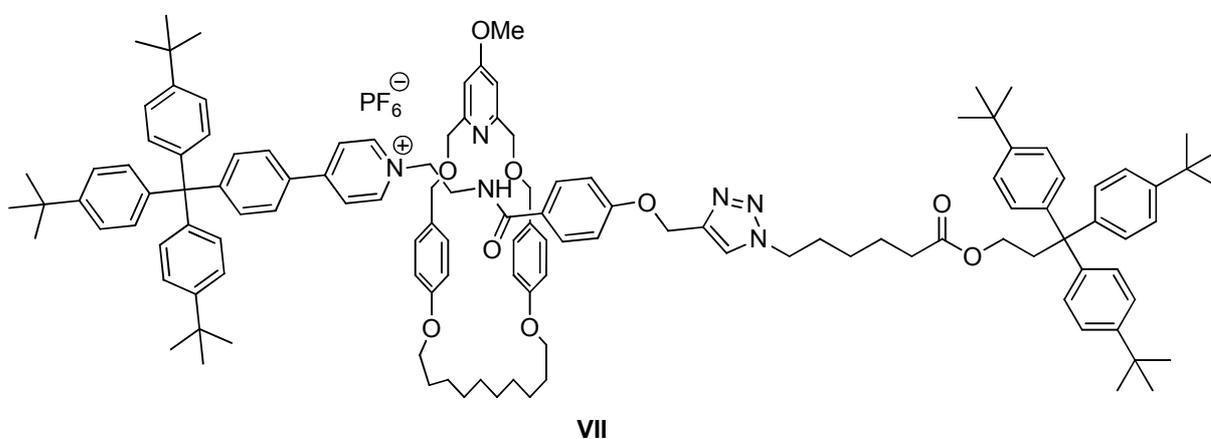


Abb. 1.15: Von ZINDLER dargestelltes [2]Rotaxan **VII**.<sup>[43]</sup>

## 2 Aufgabenstellung

Die Darstellung einer lichtgetriebenen Protonenpumpe auf Basis eines Rotaxans ist das Ziel des Projektes im Sonderforschungsbereich 677 „Funktion durch Schalten“ (vgl. Kap. 1.3). Diese soll, eingebaut in eine Membran, mit Hilfe von Lichtenergie Protonen gegen einen Konzentrationsgradienten durch die Membran transportieren können. Die lichtgetriebene Protonenpumpe setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen: a) der photoschaltbaren Säure, als Antrieb des Systems, b) dem protonierbaren Makrozyklus und c) der Achse des Rotaxans (s. Abb. 2.1). Die Achse des Rotaxans sollte auf der einen Seite eine permanent positive Ladung neben einer Amidbindestelle (S1) aufweisen, an welcher der Pyridinmakrozyklus im Ausgangszustand, also im unprotonierten Zustand, durch eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden ist. Durch die Belichtung der Photosäure wird ein acids Proton generiert, welches den Makrozyklus protoniert. Durch die entstehende positive Ladung am Makrozyklus kommt zu einer Abstoßung mit der permanent positiven Ladung auf der Achse. Der Makrozyklus wandert entlang der Achse zur zweiten Bindestelle (S2), wo sich eine schwächere Wasserstoffbrückenbindung ausbilden kann. Nach Abgabe des Protons wandert der Makrozyklus wieder zurück zur Ausgangsposition, wo ein neuer Transportzyklus beginnen kann.

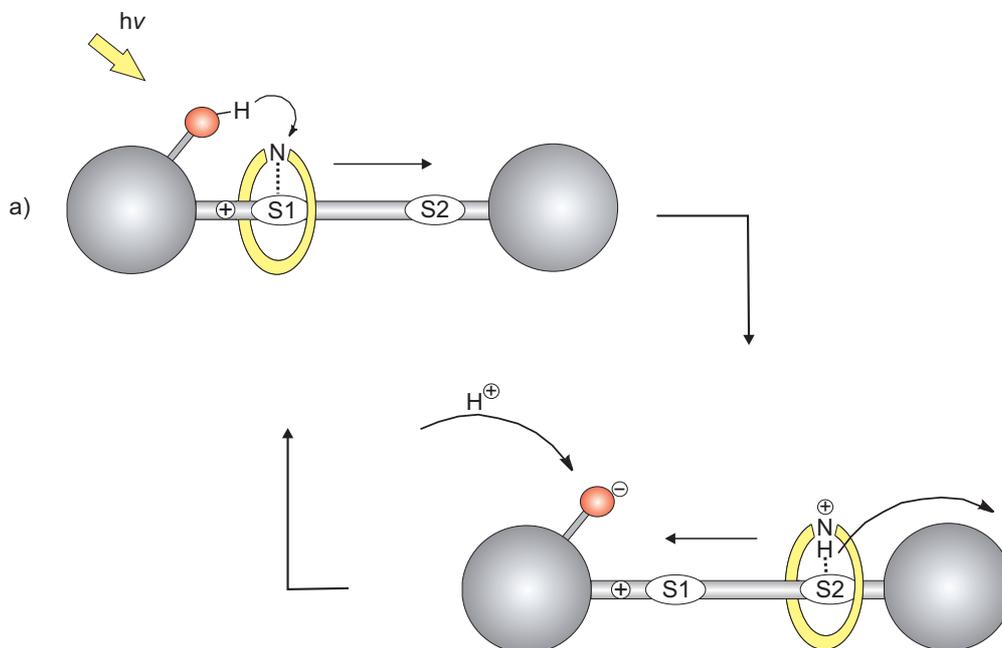


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der lichtgetriebenen Protonenpumpe.

Im Rahmen dieser Arbeit galt es zunächst, die Synthese eines Rotaxans mittels *trapping*-Verfahren in einer kupferkatalysierter 1,3-dipolarer Cycloaddition zu optimieren. Bei dieser Reaktion werden eine Alkinhalbachse und eine Azidhalbachse mit einem Makrozyklus umgesetzt (s. Abb. 2.2). Das Kupfer(I)kation fungiert dabei gleichzeitig als Katalysator und

als Templat, indem es die Einfädung der beiden Halbachsen in den Hohlraum des Makrozyklus bewirkt.

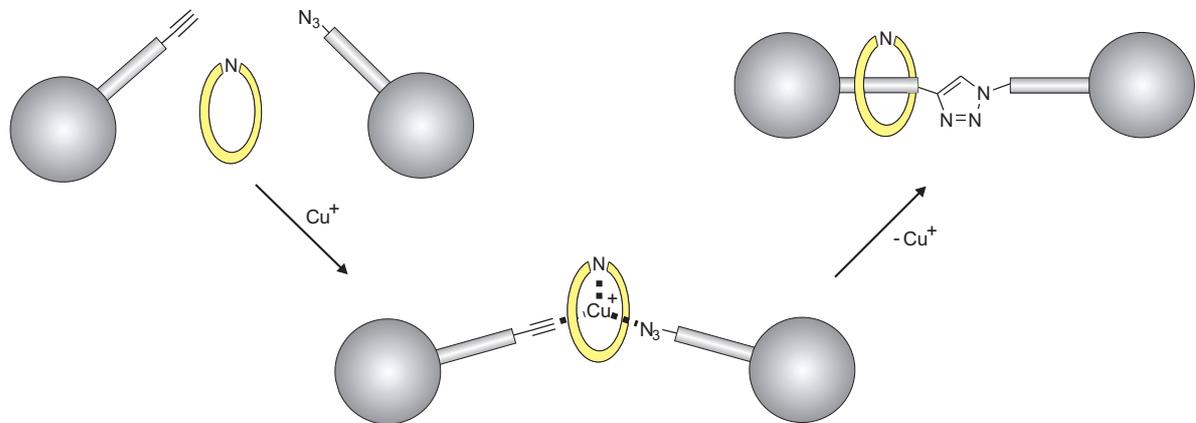


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Rotaxansynthese mittels *trapping*-Verfahren in einer Kupfer(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition.

Wie bereits in Kap. 1.3 beschrieben, könnte der geringe Abstand zwischen der permanent positiven Ladung und dem endständigen Alkin die Ursache für die geringe Ausbeute in der von ZINDLER durchgeführten Rotaxansynthese mittels *trapping*-Verfahren sein. Daher sollte eine Verlängerungseinheit zwischen der permanent positiven Ladung und dem endständigen Alkin integriert werden. Durch den Einbau einer Verlängerungseinheit kann auch die Länge des Rotaxans auf die Dimension einer Membran von 3 bis 4 nm angepasst werden.

Anschließend muss der Shuttle-Prozess des Rotaxans untersucht werden, indem zunächst die pH-abhängige Schaltbarkeit durch Säure- und Basenzugabe untersucht wird. Zudem sollte überprüft werden, ob sich das Rotaxan auch photochemisch durch eine Photosäure schalten lässt.

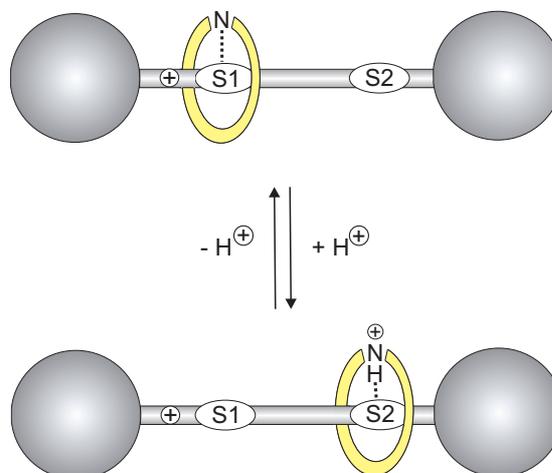


Abb. 2.3: pH-Abhängige Shuttle-Bewegung des Rotaxans.

Um das Rotaxan schließlich in die Membran eines Liposoms integrieren zu können, ist die Anbringung von wasserlöslichen Gruppen an den Stoppfern notwendig. Ein von STODDART entwickelter Stopper mit Ethylenglykolketten wäre dafür geeignet.<sup>[52,53]</sup> Da die Einbringung in die Membran jedoch gerichtet erfolgen soll, sind unterschiedlich hydrophile Stopper für beide Seiten notwendig. Daher sollte ein neuer Stopper mit einer Sulfonsäurefunktion hergestellt werden.

### 3 Synthesen und Untersuchungen

#### 3.1 Syntheseübersicht zur Darstellung des Rotaxans mittels *trapping*-Methode

Die Darstellung des Rotaxans erfolgt mittels *trapping*-Methode in einer kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition. Dazu werden zunächst eine Alkinhalbachse, eine Azidhalbachse und ein Makrozyklus benötigt, die schließlich in einer „click“-Reaktion zum Rotaxan umgesetzt werden (s. Abb. 3.1). Für die Realisierung des Protonentransports wird ein protonierbarer Makrozyklus benötigt, was durch einen stickstoffhaltigen Makrozyklus gegeben ist. Die Alkinhalbachse muss neben einem endständigen Alkin auch über eine voluminöse Stoppereinheit auf der anderen Seite verfügen. Zudem wird eine permanent positive Ladung auf der Achse und in direkter Nähe dazu die Amidbindestelle, an welcher sich der Makrozyklus in der Startposition aufhält, benötigt. Wie in Kap. 1.3 beschrieben, soll zudem zur Verbesserung der Ausbeute bei der Rotaxansynthese der Abstand zwischen der positiven Ladung auf der Achse und dem endständigen Alkin erhöht werden. Die Azidhalbachse verfügt über ein endständiges Azid und eine voluminöse Stoppereinheit. Zudem ist eine Carbonylfunktion als zweite Bindestelle für den protonierten Makrozyklus vorgesehen.

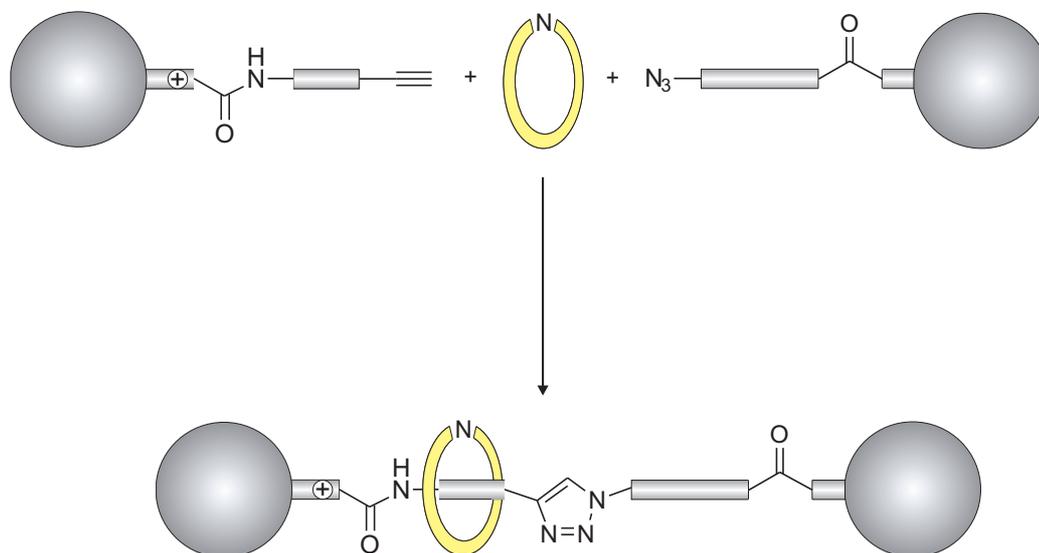


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Komponenten für die Rotaxansynthese mittels *trapping*-Verfahren.

## 3.2 Synthese des Makrozyklus

### 3.2.1 Konzept und Syntheseübersicht

Der für die Rotaxansynthese benötigte Makrozyklus muss verschiedene Anforderungen erfüllen. Um für den Protonentransport geeignet zu sein, muss der Makrozyklus ein protonierbares Stickstoffatom enthalten, welches basisch genug ist, um von der Photosäure protoniert werden zu können. Er sollte das Proton jedoch auch wieder abgeben können und das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms muss außerdem in das Innere des Ringes gerichtet sein. Zudem sollte der Ring möglichst wenige weitere Heteroatome enthalten, um zusätzliche Wechselwirkungen zwischen der Achse und dem Ring, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, zu vermeiden. Des Weiteren muss der Makrozyklus eine geeignete Größe haben, um nicht über die Stopper rutschen zu können.

Als Grundgerüst wurde ein 2,6-Bis(benzyloxymethyl)pyridin verwendet, welches in 4-Position mit einer Methoxygruppe substituiert ist, wodurch die Basizität des Pyridins aufgrund des +M-Effektes erhöht wird. Während Pyridin einen  $pK_s$ -Wert von 5.25 besitzt, weist 4-Methoxypyridin einen  $pK_s$ -Wert von 6.47 auf.<sup>[54]</sup> Methylsubstituenten in 2- und 6-Position des Pyridins erhöhen die Basizität ebenfalls, so weist 2,6-Dimethylpyridin einen  $pK_s$ -Wert von 6.96 auf.<sup>[55]</sup> Jedoch wird die Basizität durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in *ortho*-Position, wie *tert*-Butylgruppen, verringert.<sup>[56]</sup> Dieser Effekt tritt auch bei 2,6-Bis(methoxymethyl)pyridin mit einem  $pK_s$ -Wert von 3.36 auf,<sup>[57]</sup> welches dem Grundgerüst des verwendeten Makrozyklus zwar recht nahe kommt, allerdings wird die Basizität durch die makrozyklische Struktur des Pyridins ebenfalls beeinflusst.<sup>[58]</sup> Zudem ist eine Substitution in 2- und 6-Position des Pyridinringes notwendig, um eine Orientierung des Stickstoffatoms in den Hohlraum des Makrozyklus zu erreichen. Durch diese Substitution wird die Basizität zwar verringert, allerdings hat der Methoxysubstituent in 4-Position einen gegenteiligen Effekt, so dass der  $pK_s$ -Wert des Pyridinmakrozyklus in etwa im Bereich des unsubstituierten Pyridins liegen könnte. Zur Erhöhung der Basizität wäre die Verwendung eines Dimethylamino-Substituenten in 4-Position möglich.<sup>[59]</sup>

Als Stoppereinheiten wurden in dieser Arbeit Trityleinheiten, die mit einer zusätzlichen *tert*-Butylgruppe substituiert sind, verwendet. Wie von LEIGH gezeigt, sind für diese Stopper Makrozyklen mit einer Ringgröße von 29 Atomen geeignet.<sup>[46]</sup> Ein solcher Makrozyklus wurde von HARTKOPF in einer dreistufigen Synthese hergestellt (s. Abb. 3.2).<sup>[42,45]</sup>

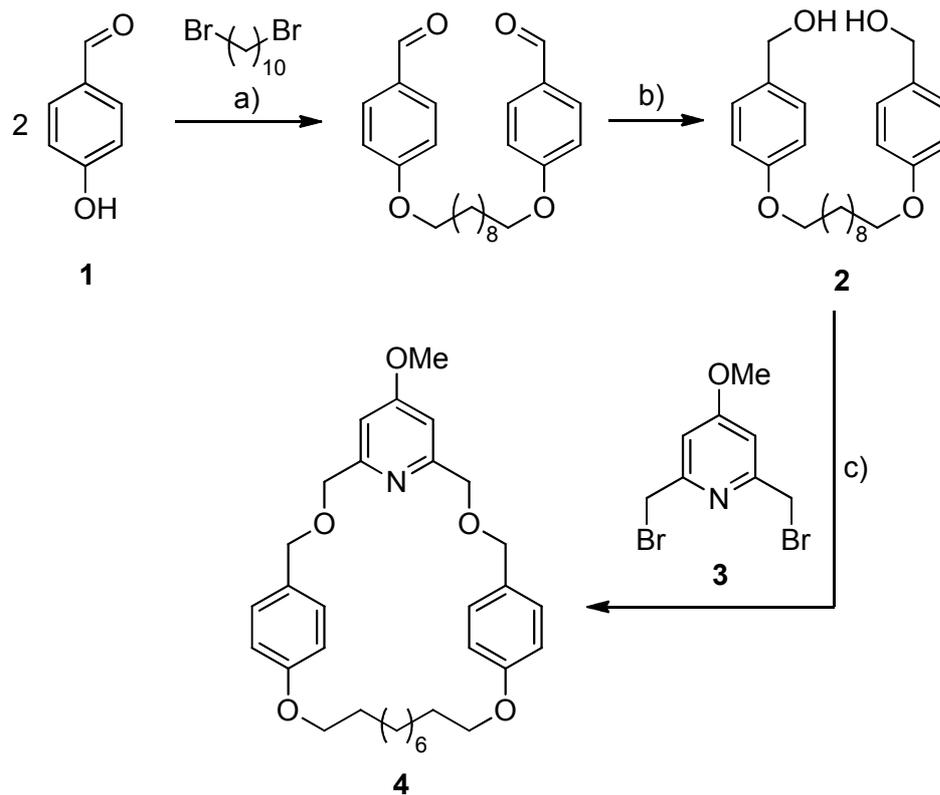


Abb. 3.2: Syntheseübersicht zur Darstellung des Makrozyklus **4** nach HARTKOPF<sup>[42]</sup>: a) Williamson-Ethersynthese, b) Reduktion, c) Williamson-Ethersynthese unter Hochverdünnung.

Ausgehend von 4-Hydroxybenzaldehyd (**1**) wurde das Diol **2** in einer zweistufigen Synthese erhalten. Das Diol **2** wurde anschließend in einer Williamson-Ethersynthese mit dem Pyridinbaustein **3** umgesetzt. Zur Vermeidung einer Polymerisation wurde die Veretherung unter Hochverdünnung nach dem Zweikomponenten-Verdünnungsprinzip durchgeführt. Jedoch konnte der Makrozyklus in dieser Reaktion von HARTKOPF lediglich in 14 % Ausbeute erhalten werden, wobei die Gesamtausbeute über drei Stufen lediglich 7 % betrug.<sup>[45]</sup>

Eine weitere Möglichkeit ist es, den Makrozyklus mittels Ringschlussmetathese herzustellen. Diese wurde zur Darstellung von Bimakrozyklen bereits vielfach im Arbeitskreis LÜNING angewandt und liefert das Produkt in der Regel in sehr guten Ausbeuten.<sup>[60,61]</sup> Der Syntheseweg zum ungesättigten Makrozyklus **9** wurde bereits von MAK durchgeführt.<sup>[44,45]</sup> Durch eine anschließende Hydrierung kann der gesättigte Makrozyklus **4** erhalten werden. Dieser Syntheseweg sieht die Synthese des Makrozyklus in fünf Stufen vor und wurde in dieser Arbeit durchgeführt (s. Abb. 3.3). Zunächst wurde 4-Hydroxybenzoesäuremethylester (**5**) in einer Mitsunobu-Reaktion mit Hex-5-en-1-ol (**6**) umgesetzt und anschließend zum Benzylalkohol **8** reduziert. Dieser wurde dann in einer zweifachen Williamson-Ethersynthese mit 2,6-Bis(bromomethyl)-4-methoxypyridin (**3**) umgesetzt. Die Synthese des Pyridinbausteins<sup>[58,62]</sup> **3** wurde bereits von ZINDLER durchgeführt, so dass die Synthese direkt von dem Pyridinbaustein **3** ausgehend begonnen werden konnte. Der Makrozyklus-Vorläufer **9**

wurde anschließend in einer Ringschlussmetathese zu dem ungesättigten Makrozyklus **10** umgesetzt. Im letzten Schritt erfolgte die Hydrierung, um aus dem in der Ringschlussmetathese entstandenen *cis/trans*-Gemisch ein einheitliches Produkt **4** zu erhalten.

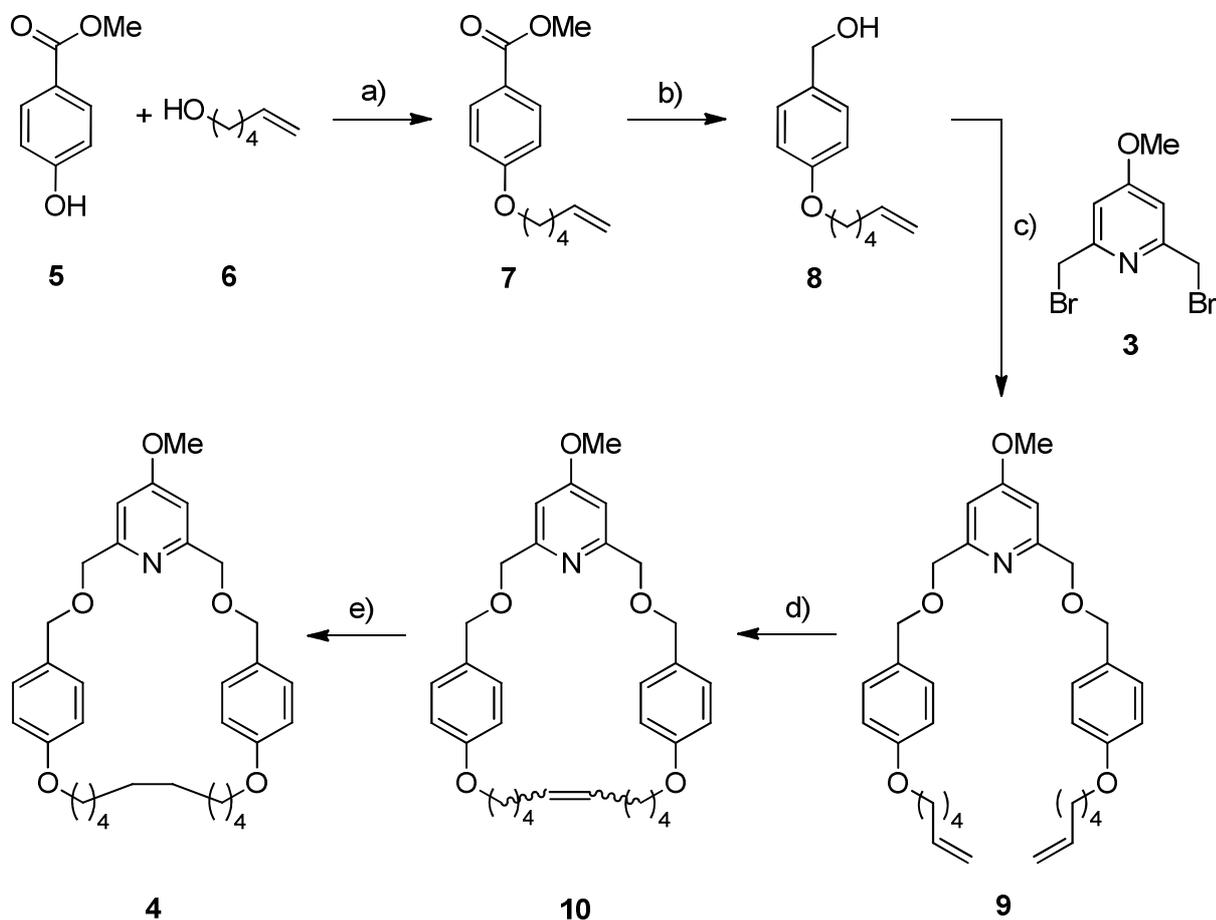


Abb. 3.3: Syntheseübersicht zur Darstellung des Makrozyklus **4** mittels Ringschlussmetathese: a) Mitsunobu-Reaktion, b) Reduktion, c) Williamson-Ethersynthese, d) Ringschlussmetathese, e) Hydrierung.

### 3.2.2 Synthese des Makrozyklus **4**

Die Synthese des Makrozyklus **4** erfolgte ausgehend von 4-Hydroxybenzoesäuremethylester (**5**), welcher nach einer Vorschrift von MAK in einer Mitsunobu-Reaktion mit Hex-5-en-1-ol (**6**) verethert wurde.<sup>[44,45]</sup> Die Reaktion wurde mit Triphenylphosphin und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) in wasserfreiem Tetrahydrofuran durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **7** in einer Ausbeute von 88 % erhalten werden.

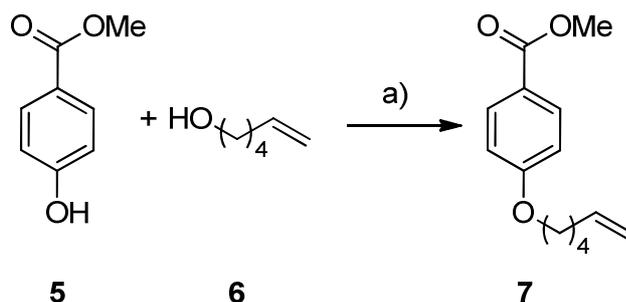


Abb. 3.4: Synthese von 4-(Hex-5-enyloxy)benzoesäuremethylester (**7**) in einer Mitsunobu-Reaktion: a) PPh<sub>3</sub>, DIAD, THF, 0 °C, dann 18 h Raumtemp., 88 %.

Im nächsten Schritt wurde der Benzoesäuremethylester **7** mit Lithiumaluminiumhydrid in wasserfreiem Tetrahydrofuran zum Benzylalkohol **8** reduziert. Die Suspension wurde zunächst 1 h bei Raumtemp. und anschließend noch 4 h bei 65 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **8** als farbloses Öl in 91 % Ausbeute erhalten werden.

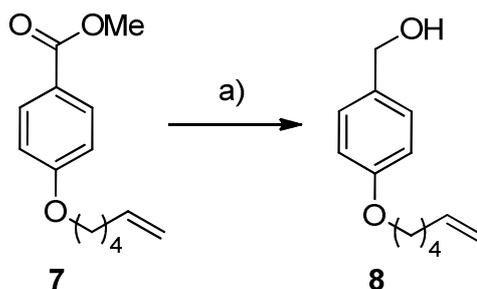


Abb. 3.5: Synthese des Benzylalkohols **8**: a) LiAlH<sub>4</sub>, THF, 1 h Raumtemp., dann 4 h 65 °C, 91 %.

Im nächsten Schritt erfolgte die zweifache Veretherung von 4-(Hex-5-enyloxy)-phenylmethanol (**8**) und 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**3**) unter Verwendung von Natriumhydrid als Base nach einer Vorschrift von MAK.<sup>[44,45]</sup> Anstatt 1.0 Äquivalente des Benzylalkohols **8** pro Bromatom des Methoxypyridins **3** zu verwenden, wurden 1.5 Äquivalente eingesetzt, so dass die Literatursausbeute<sup>[44,45]</sup> von 33 % mit 89 % deutlich verbessert werden konnte.

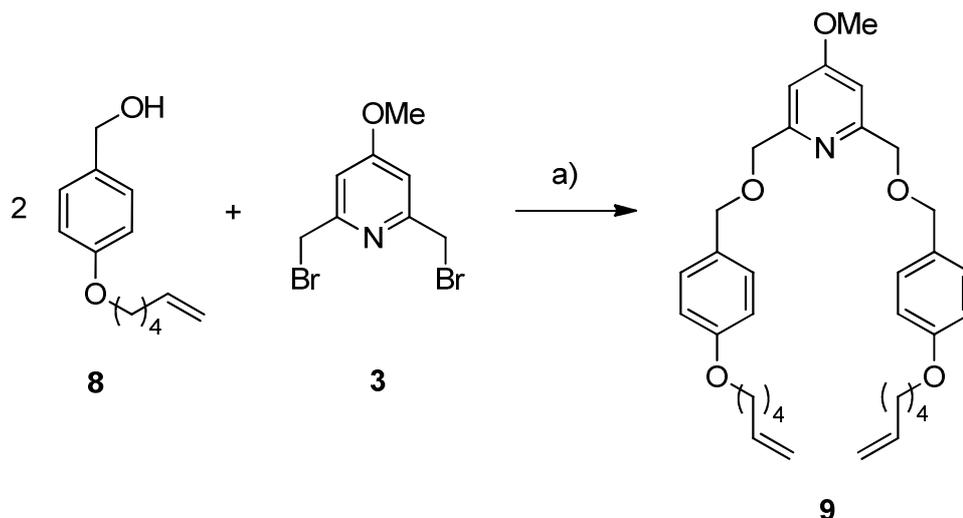


Abb. 3.6: Synthese des Makrozyklus-Vorläufers **9**: a) NaH, THF, 30 min bei 0 °C, dann 23 h Rückfluss, 89 %.

Der Makrozyklus-Vorläufer **9** wurde anschließend in einer Ringschlussmetathese mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation umgesetzt. Zur Vermeidung einer möglichen Polymerisation wurde die Reaktion unter Hochverdünnung durchgeführt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels MALDI-Massenspektrometrie verfolgt, wobei auch nach 9 d noch Edukt **9** nachgewiesen werden konnte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Ethylvinylether beendet, und das Produkt **10** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit 49 % Ausbeute im Bereich der Literatursausbeute von 50 % erhalten werden.<sup>[44,45]</sup> Die geringe Ausbeute ist vermutlich auf die freie Drehbarkeit der zwei bzw. vier Methylengruppen zwischen dem Pyridin und den beiden Aromaten zurückzuführen. Die beiden Alkene sind in keiner Weise zueinander vororientiert, wodurch der Ringschluss erschwert wird.

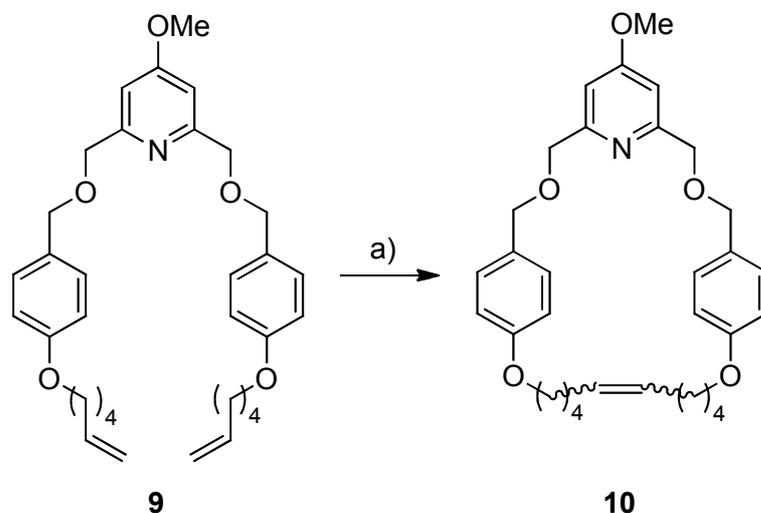


Abb. 3.7: Synthese des ungesättigten Makrozyklus **10**: a) Grubbs I, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemp., 7 d, 49 %.

Um ein einheitliches Produkt zu erhalten, wurde das aus der Ringschlussmetathese erhaltene *cis/trans*-Gemisch **10** im letzten Schritt hydriert. Zunächst wurde die Hydrierung mit Palladium auf Aktivkohle in säurefreiem Chloroform durchgeführt, da dies eine sehr zuverlässige Methode zur Hydrierung von Doppelbindungen in bimakrozyklischen Verbindungen ist.<sup>[61,63,64]</sup> Hierbei wurde eine Suspension aus Palladium auf Aktivkohle in Chloroform hergestellt, und zur Aktivierung des Palladiums wurde 1 h Wasserstoff durch die Suspension geleitet. Anschließend wurde der ungesättigte Makrozyklus **10** dazugegeben und das Reaktionsgemisch wurde unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels MALDI-Massenspektrometrie verfolgt. Auch nach 7 d konnte jedoch kein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Aufgrund der sehr geringen Unterschiede der Makrozyklen **10** und **4** erwies sich eine säulenchromatographische Reinigung als sehr schwierig, weshalb der gesättigte Makrozyklus **4** auf diesem Weg nur in 30 % Ausbeute isoliert werden konnte.

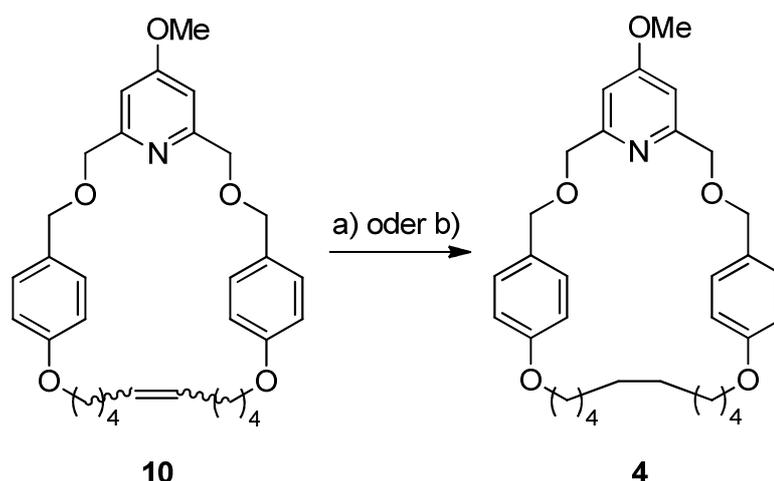


Abb. 3.8: Synthese des gesättigten Makrozyklus **4**: a) Pd/C, H<sub>2</sub>, Raumtemp., 7d, 30 %; b) PtO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Raumtemp., 2 d, 99 %.

Eine Verbesserung der Reaktivität wäre durch eine Erhöhung der Temperatur oder des Druckes möglich, allerdings enthält der Makrozyklus Benzylgruppen, die durch solch harsche Bedingungen ebenfalls hydriert werden könnten. Daher wurden für die Hydrierung noch weitere Katalysatoren getestet. Bei der Verwendung des Crabtree-Katalysators [(Tricyclohexylphosphin)-(1,5-cyclooctadien)-(pyridin)iridium(I)hexafluorophosphat] lag auch nach 7 d noch etwa ein 1:1-Gemisch aus Edukt **10** und Produkt **4** (mittels MALDI bestimmt) vor. Bei der Verwendung von Platin(IV)oxid als Katalysator war hingegen schon nach 1 d kaum noch Edukt **10** im MALDI-Massenspektrum zu sehen. Nach einer Reaktionszeit von 2 d konnte der gesättigte Makrozyklus **4** nach säulenchromatographischer Reinigung in 99 % Ausbeute erhalten werden.

### 3.3 Synthese der Alkinhalbachse

#### 3.3.1 Konzept und Syntheseübersicht

Die erste Halbachse für die Synthese des Rotaxans sollte an einem Ende eine Stoppereinheit aufweisen und an dem anderen Ende über eine endständige Alkinfunktion verfügen, so dass diese schließlich im *trapping*-Verfahren über eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit der zweiten Halbachse, der Azidkomponente, verknüpft werden kann. Desweiteren sollten sich auf der Alkinhalbachse eine permanente positive Ladung sowie eine Amidfunktion befinden, welche die erste Bindestelle für den Makrozyklus darstellt. Eine solche Halbachse wurde bereits von ZINDLER hergestellt, allerdings konnte das Rotaxan in der anschließenden „click“-Reaktion nur in 1 % Ausbeute erhalten werden.<sup>[43]</sup> Eine mögliche Ursache für die geringe Ausbeute könnte der geringe Abstand zwischen der positiven Ladung des Pyridiniumions und dem endständigen Alkin sein. In der kupferkatalysierten „click“-Reaktion zur Darstellung des Rotaxans wird das Kupferkation vom Pyridin des Makrozyklus komplexiert und führt, durch eine Koordination an das endständige Alkin, zur Einfädung der Alkinhalbachse in den Makrozyklus. Durch eine Abstoßung des positiv geladenen Kupferions mit dem positiv geladenen Pyridiniumion würde die Einfädung erschwert werden, was eine geringe Ausbeute an Rotaxan zur Folge haben könnte. Durch den Einbau einer Verlängerungseinheit zwischen dem Pyridiniumion und dem Alkin könnte dieser Abstand erhöht und dadurch die Ausbeute eventuell verbessert werden. Die Verlängerungseinheit ist außerdem notwendig, damit das Rotaxan eine ausreichende Länge hat, um eine Membran überbrücken zu können. Dafür sollte der hydrophobe Teil des Rotaxans etwa eine Distanz von 3 bis 4 nm überspannen.

Die Synthese der Alkinhalbachse **29** erfolgte auf einem konvergenten Syntheseweg, bei dem zunächst die Pyridinstoppereinheit **18** und die Alkin Komponente **27** auf linearen Synthesewegen hergestellt und schließlich miteinander verknüpft wurden. Die Darstellung der Pyridinstoppereinheit **18** erfolgte in einer vierstufigen Synthese. Ausgehend von 4-Brom-1-*tert*-butylbenzol (**11**) wurde das Methanolderivat **14** erhalten. Nach Umsetzung zum Anilinderivat **15** wurde dieses in Sandmeyer-(analogen) Reaktionen sowohl zum Iodstopper **16** als auch zum Bromstopper **17** umgesetzt. Diese wurden dann sowohl in einer Suzuki-Kupplung als auch in einer Stille-Kupplung zur Pyridinstoppereinheit **18** umgesetzt.

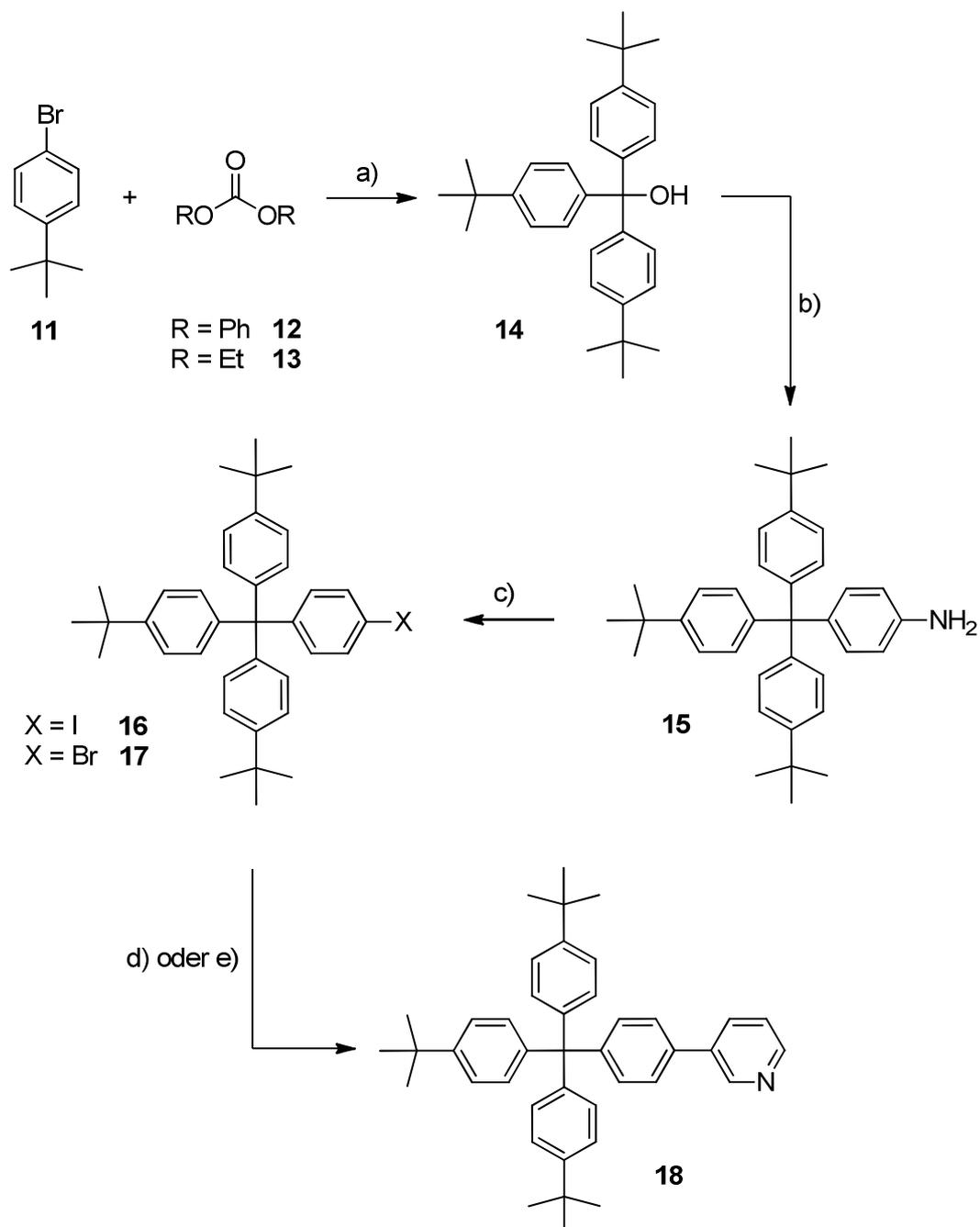


Abb. 3.9: Syntheseübersicht zur Darstellung des Pyridinstoppers **18**: a) Darstellung des Methanolderivates **14**, b) elektrophile Aromatensubstitution, c) Sandmeyer-(analoge) Reaktionen, d) Suzuki-Kupplung, e) Stille-Kupplung.

Die Alkinkomponente **27** sollte auf einer Seite über ein endständiges Alkin verfügen, welches schließlich in einer „click“-Reaktion mit der Azidfunktion der zweiten Halbachse umgesetzt werden kann. Auf der anderen Seite sollte die Alkinkomponente **27** über ein endständiges Halogenid verfügen, welches in einer Menschutkin-Reaktion mit dem Pyridinstopper **18** verknüpft werden kann, wodurch die permanent positive Ladung auf der Achse generiert wird. In der direkten Nähe zu dieser positiven Ladung sollte sich zudem eine Amidfunktion

befinden, welche über eine Wasserstoffbrückenbindung den Makrozyklus binden kann und somit die erste Bindestation für den Makrozyklus darstellt.

Zur Darstellung der Alkinkomponente **27** wurde von 4-Benzyloxyphenol (**19**) ausgegangen, welches in einer Williamson-Ethersynthese zum Bromid **20** umgesetzt wurde. Das Bromid **20** wurde in einer Gabriel-Synthese mit anschließender Hydrazinolyse in das Aminhydrochlorid **22** überführt, welches dann als Carbamat **23** geschützt wurde. Die Benzylschutzgruppe wurde abgespalten und das Phenol **24** verethert. Nach Entschützung des Amins **26** erfolgte die Amidbildung zur Alkinkomponente **27**.

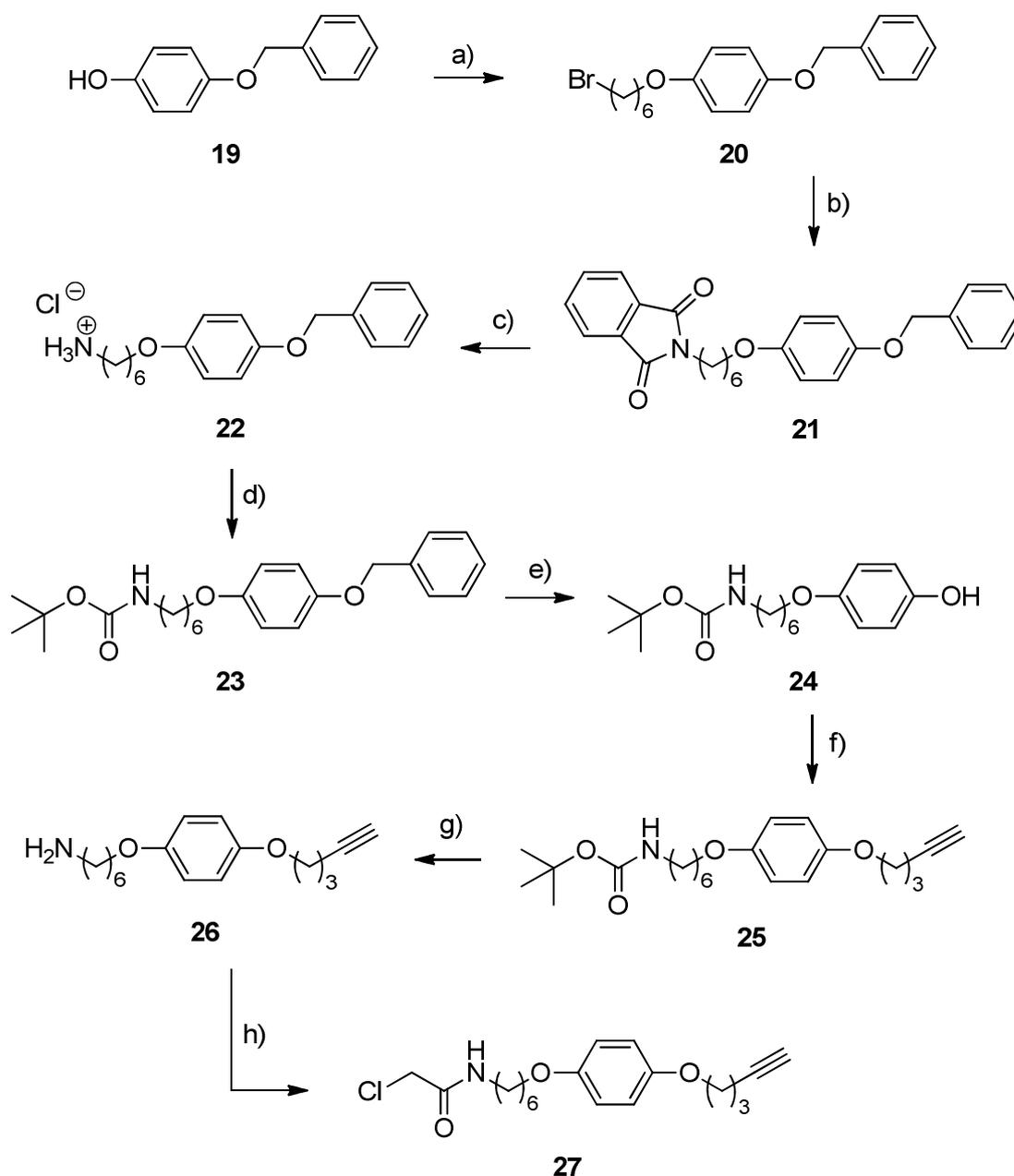


Abb. 3.10: Syntheseübersicht zur Darstellung der Alkinkomponente **27**: a) Williamson-Ethersynthese, b) Gabriel-Synthese, c) Hydrazinolyse, d) Boc-Schützung, e) Abspaltung der Benzylschutzgruppe, f) Williamson-Ethersynthese, g) Entschützung des Amins, h) Amidbildung.

Die Pyridinstopper-Einheit **18** und die Alkin Komponente **27** wurden anschließend in einer Menschutkin-Reaktion verknüpft, wobei die positive Ladung in Form eines Pyridiniumions generiert wurde. Im letzten Schritt wurde das Gegenion des Pyridiniumsalzes **28** ausgetauscht, um eine Reaktion des Iodids mit dem Kupferkatalysator in der nachfolgenden 1,3-dipolaren Cycloaddition zu verhindern.

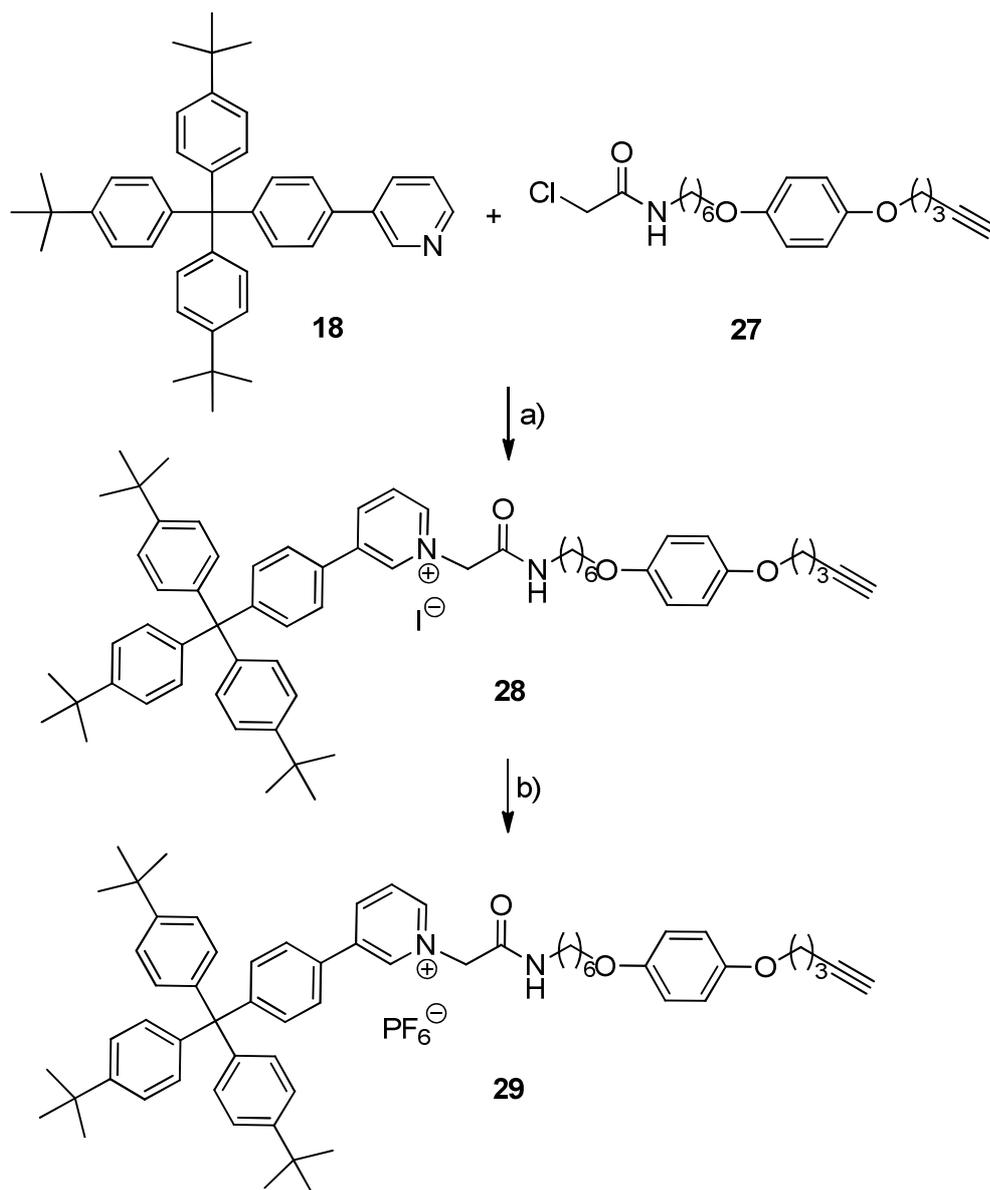


Abb. 3.11: Synthese der Alkinhalbachse **29**: a) Menschutkin-Reaktion, b) Austausch des Gegenions.

### 3.3.2 Synthese des Pyridinstoppers 18

Zur Darstellung des Methanolderivates **14** wurden 4-Brom-1-*tert*-butylbenzol (**11**) und Diphenylcarbonat (**12**) mit *n*-Butyllithium nach einer Vorschrift von ZINDLER umgesetzt.<sup>[43]</sup> In wasserfreiem Diethylether erfolgte durch Reaktion von *n*-Butyllithium mit 4-Brom-1-*tert*-butylbenzol (**11**) der Brom-Lithium-Austausch. Nachdem das Gemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von Diphenylcarbonat (**12**) in wasserfreiem Benzol, so dass insgesamt drei Äquivalente der lithiierten Spezies nucleophil an der Carbonylverbindung **12** angreifen konnten. Nach 2 d unter Rückfluss und wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt **14** nach Umkristallisieren in 38 % Ausbeute erhalten werden.

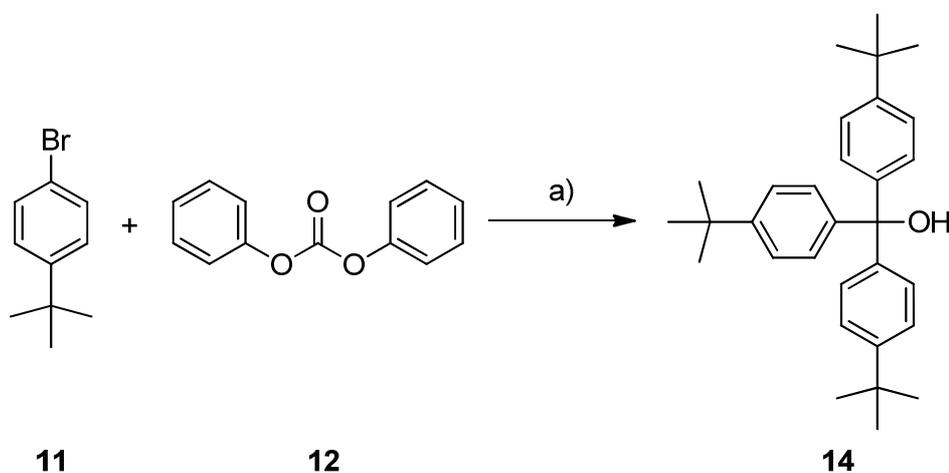


Abb. 3.12: Synthese des Methanolderivates **14**: a) i. *n*BuLi, Et<sub>2</sub>O, 30 min. bei 0 °C, dann 1 h bei Raumtemp., ii. Diphenylcarbonat (**12**), Benzol, 41 h, Rückfluss, iii. H<sub>2</sub>O, 38 %.

Eine alternative Synthesevorschrift von YAMAMOTO sieht die Umsetzung von 4-Brom-1-*tert*-butylbenzol **11** mit Diethylcarbonat (**13**) anstelle von Diphenylcarbonat (**12**) vor.<sup>[65]</sup> Die Reaktion erfolgte ebenfalls mit *n*-Butyllithium. Aufgrund der besseren Löslichkeit von Diethylcarbonat (**13**) konnte die Reaktion in wasserfreiem Tetrahydrofuran durchgeführt werden. Nach einer Reaktionszeit von 20 h bei Raumtemperatur und anschließender wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt durch Umkristallisieren aus Cyclohexan in 77 % Ausbeute isoliert werden.

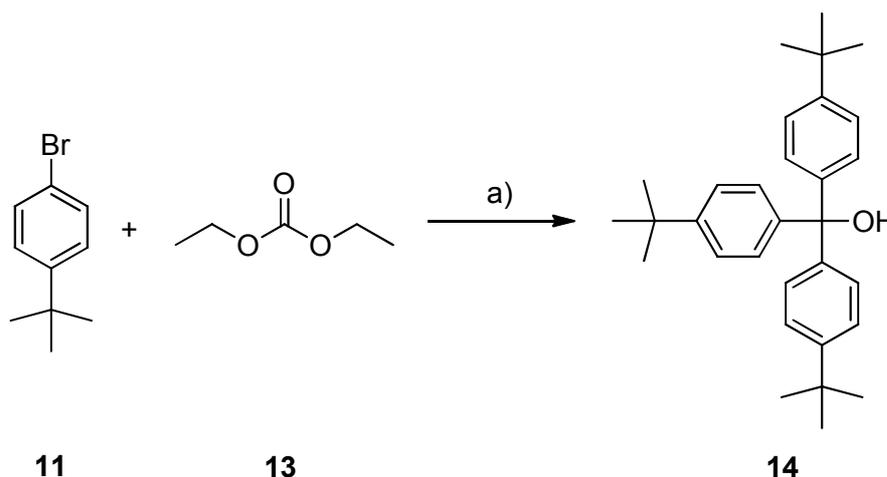


Abb. 3.13: Alternative Darstellung des Methanolderivates **14**: a) i. *n*BuLi, THF, 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ii. Diethylcarbonat (**13**), 20 h bei Raumtemp., iii.  $\text{H}_2\text{O}$ , 77 %.

Im nächsten Schritt wurde das Methanolderivat **14** nach einer Vorschrift von ZINDLER zum Anilinderivat **15** umgesetzt.<sup>[43]</sup> Dazu wurde die Hydroxygruppe zunächst mit Acetylchlorid ins Chlorid **30** überführt und dann in einer elektrophilen Aromatensubstitution mit Anilin umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Produkt **15** in 75 % erhalten.

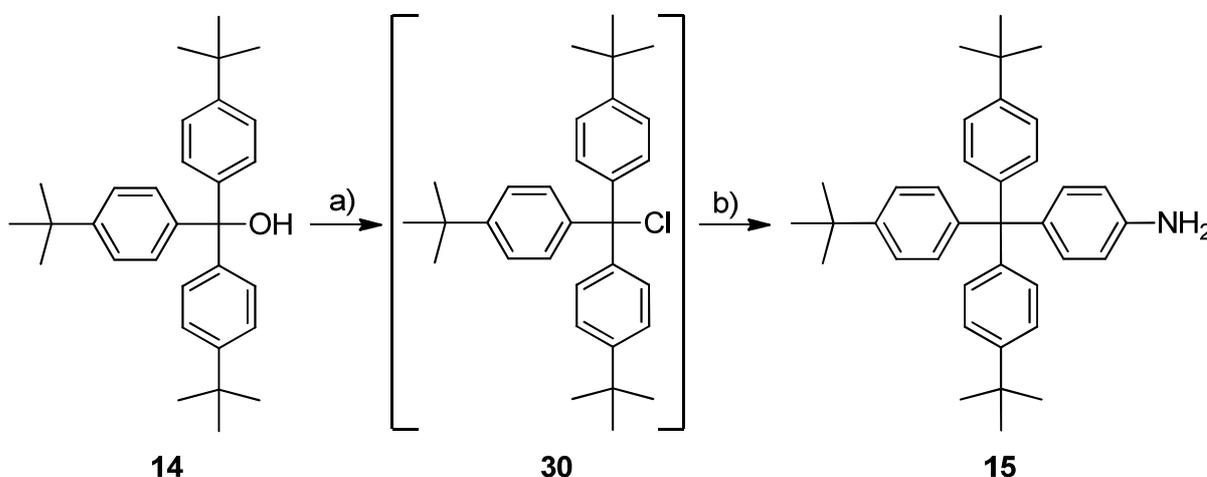


Abb. 3.14: Synthese des Anilinderivates **15**: a) Acetylchlorid, 18 h, Rückfluss, b) Anilin, 22 h,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 75 %.

Das Anilinderivat **15** wurde in einer Sandmeyer-analogen Reaktion nach einer Vorschrift von ZINDLER zum Iodderivat **16** umgesetzt.<sup>[43]</sup> Dabei wurde das Anilinderivat **15** zunächst in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit zum Diazoniumsalz umgewandelt, welches dann *in situ* durch Zugabe von Kaliumiodid zum Iodstopper **16** umgesetzt wurde. Das Produkt **16** konnte in 57 % Ausbeute erhalten werden.

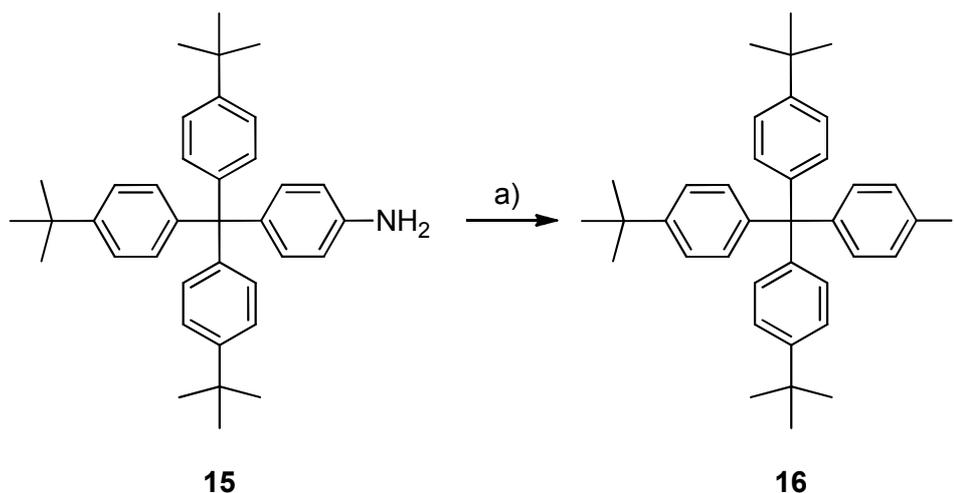


Abb. 3.15: Synthese von 1-Iod-4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]benzol (**16**): a) i. NaNO<sub>2</sub>, Aceton, HCl, 30 min, 0 °C, ii. KI, 1 h bei 0 °C, 1 h bei Raumtemp., 2 h bei 60 °C, 57 %.

Die Synthese des Bromderivates **17** erfolgte ausgehend vom Anilinderivat **15** analog zu einer Vorschrift von LEE in einer Sandmeyer-Reaktion,<sup>[66]</sup> bei der zunächst durch Zugabe von Natriumnitrit in bromwasserstoffsaurer Lösung das Diazoniumsalz gebildet wurde, welches direkt mit Kupfer(I)bromid umgesetzt wurde. Das Bromderivat **17** konnte in 52 % Ausbeute erhalten werden.

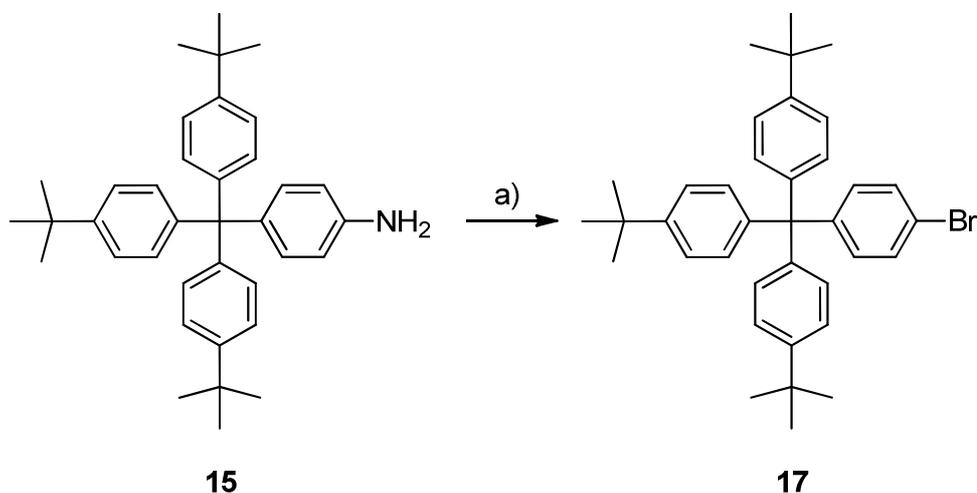


Abb. 3.16: Synthese von 1-Brom-4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]benzol (**17**): a) i. NaNO<sub>2</sub>, wässr. HBr-Lösung, Aceton, 1 h bei 0 °C, ii. CuBr, 3 h bei Raumtemp., 52 %.

Die Darstellung des Pyridinstoppers **18** erfolgte ausgehend von den beiden Halogenderivaten **16** und **17** sowohl in einer Suzuki-Kupplung als auch in einer Stille-Kupplung. Die Durchführung der Suzuki-Kupplung erfolgte analog zu einer Vorschrift von ZINDLER,<sup>[43]</sup> wobei anstelle von Palladium(0)tetrakis(triphenylphosphin) als Katalysator Palladium(II)acetat und 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan (dppp) als Ligand verwendet wurden. Das entsprechende Halogenderivat **16** bzw. **17** wurde mit dem Pyridinpinakolester<sup>[67]</sup> **31** unter Verwendung von

Bariumhydroxid-Oktahydrat als Base umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus Dimethoxyethan und Wasser verwendet. Ausgehend vom Iodderivat **16** konnte das Produkt **18** in 18 % Ausbeute erhalten werden. Die Umsetzung des Bromderivates **17** verlief etwas besser mit einer Ausbeute von 26 %.

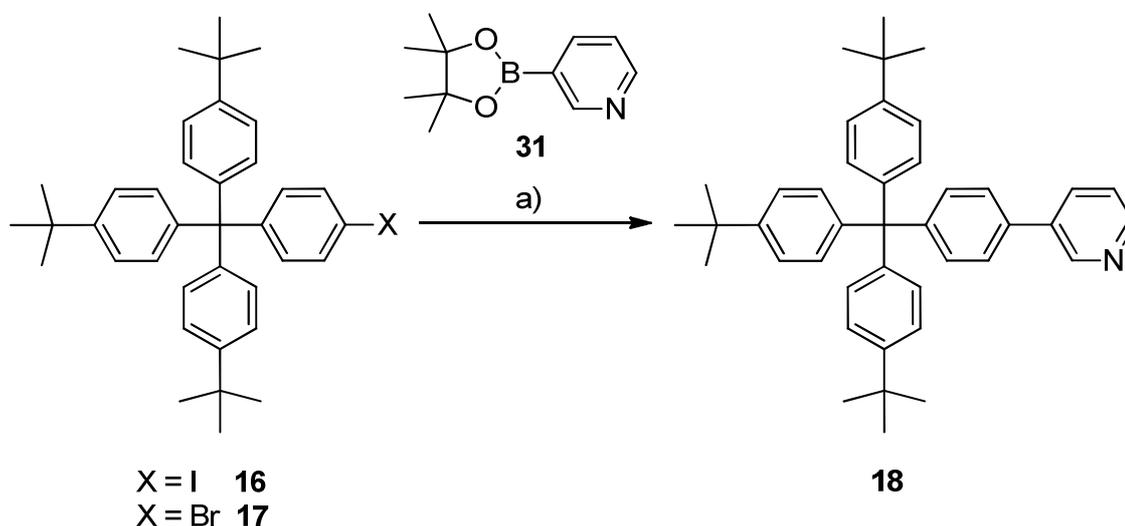


Abb. 3.17: Synthese des Pyridinstoppers **18** mittels Suzuki-Kupplung: a)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pd}(\text{II})(\text{OAc})_2$ , dppp,  $\text{DME}/\text{H}_2\text{O}$  (4:1), 1 d, Rückfluss, 18 % ( $X = \text{I}$ ) bzw. 26 % ( $X = \text{Br}$ ).

Die Stille-Kupplungen wurden analog zu einer Vorschrift von TSOU durchgeführt.<sup>[68]</sup> Die Halogenide **16** bzw. **17** wurden mit 3-(Tri-*n*-butylzinn)pyridin (**32**) unter Verwendung von Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator und Zusatz von katalytischen Mengen Kupfer(I)iodid in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid umgesetzt. Ausgehend vom Iodid **16** wurde das Produkt **18** in 38 % Ausbeute erhalten, die Umsetzung des Bromids **17** lieferte das Produkt lediglich in 6 % Ausbeute.

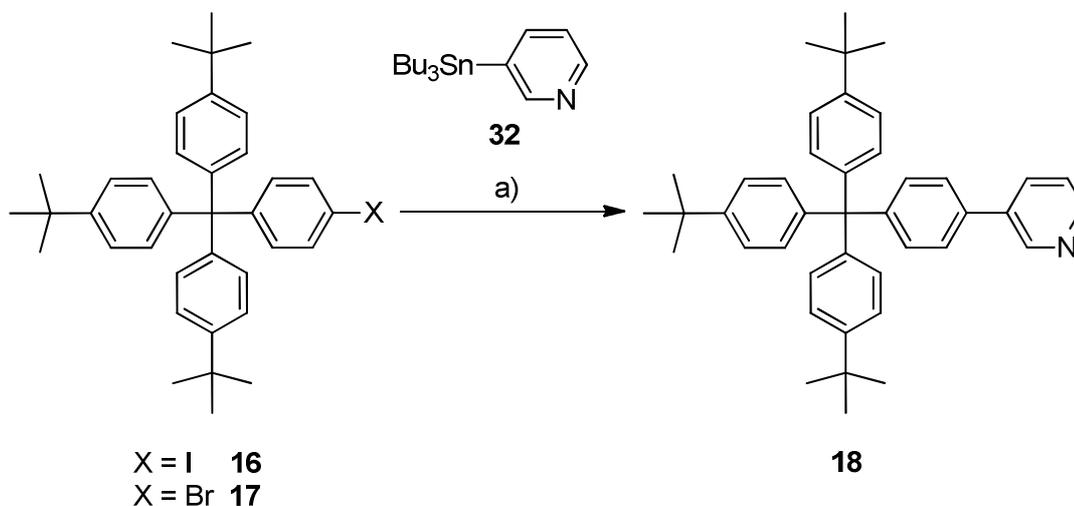
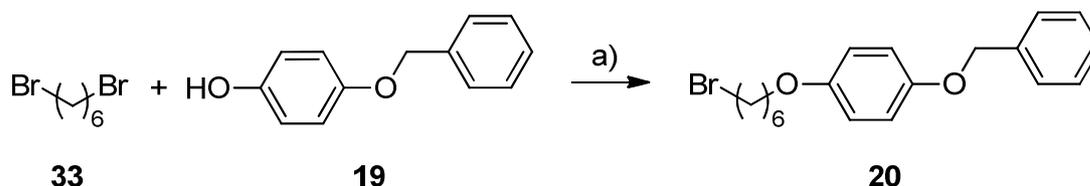


Abb. 3.18: Synthese des Pyridin-Stoppers **18** mittels Stille-Kupplung: a)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{II})\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}$ , DMF, 1 d bei 100 °C, 38 % ( $X = \text{I}$ ) bzw. 6 % ( $X = \text{Br}$ ).

### 3.3.3 Synthese der Alkinkomponente 27

Die Darstellung der Alkinkomponente **27** erfolgte in einer achtstufigen Synthese ausgehend von 4-Benzyloxyphenol (**19**), welches in einer Williamson-Ethersynthese mit 1,6-Dibromhexan (**33**) umgesetzt wurde. Die Reaktion wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt und lieferte das Produkt in 44 bis 69 % Ausbeute.



Base	Lösungsmittel	Reaktionszeit und -temperatur	Ausbeute
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	2 h bei Raumtemp., 2 h bei 70 °C	44 %
NaH	DMF	3 h bei Raumtemp.	62 %
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aceton	21 h unter Rückfluss	69 %

Abb. 3.19: Synthese von 1-(6-Bromhexyloxy)-4-(benzyloxy)benzol (**20**): a) Reaktionsbedingungen s. Tab.

Anschließend wurde das Bromid **20** in einer Gabriel-Synthese analog zu einer Vorschrift von ZHANG<sup>[69]</sup> mit Kaliumphthalimid in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid zum Phthalimid **21** umgesetzt. Das Produkt **21** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in 95 % Ausbeute erhalten werden.

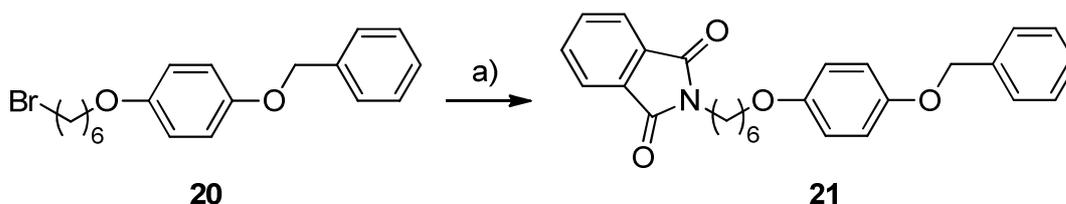


Abb. 3.20: Synthese des Phthalimids **21**: a) Kaliumphthalimid, DMF, 8 h, 70 °C, 95 %.

Die Hydrazinolyse des Phthalimids **21** erfolgte analog zu einer Vorschrift von BROUILLETTE.<sup>[70]</sup> Durch Umsetzung mit Hydrazin-Monohydrat und anschließender saurer Aufarbeitung konnte das Aminhydrochlorid **22** in 83 % Ausbeute erhalten werden.

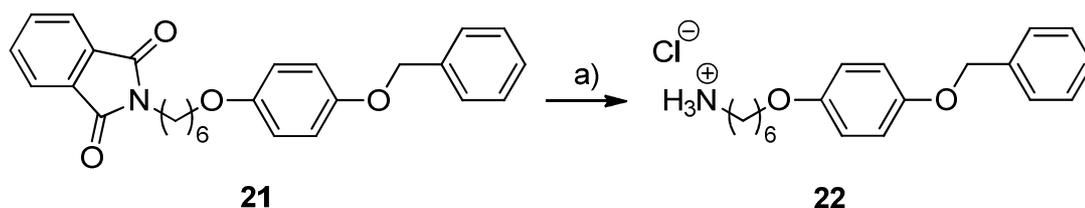


Abb. 3.21: Darstellung des Aminhydrochlorids **22**: a) i. Hydrazin-Monohydrat,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MeOH, 20 h, Raumtemp., ii. 1 M HCl, 83 %.

Die anschließende Boc-Schützung des Aminhydrochlorids **22** wurde analog zu einer Vorschrift von MONTCHAMP durchgeführt.<sup>[71]</sup> Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Aminhydrochlorids **22** in Tetrahydrofuran wurde die Reaktion stattdessen in Dichlormethan durchgeführt. Das Produkt **23** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

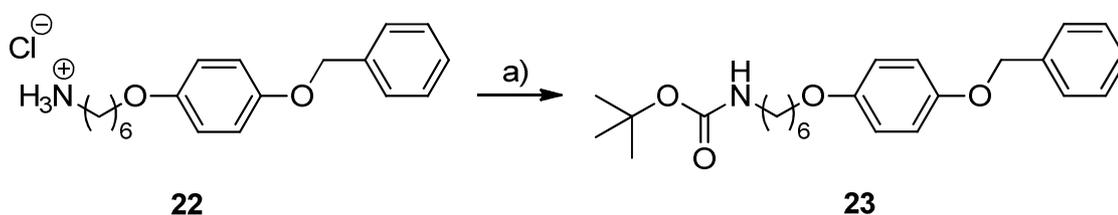


Abb. 3.22: Synthese des Carbamats **23**: a)  $\text{Et}_3\text{N}$ , Di-*tert*-butyldicarbonat,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 19 h, Raumtemp., quant.

Im nächsten Reaktionsschritt wurde die Benzylschutzgruppe abgespalten. Dazu wurde *tert*-Butyl-*N*-6-[4-(benzyloxy)phenyloxy]hexylcarbamate (**23**) mit Palladium auf Aktivkohle in einem Gemisch aus Chloroform und Ethylacetat vorgelegt, und es wurde zunächst 1 h Wasserstoff durch die Suspension geleitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch 22 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Phenol **24** in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

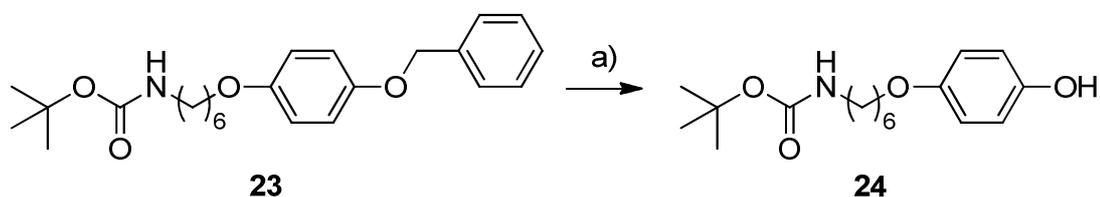


Abb. 3.23: Synthese des Phenolderivats **24**: a) Pd/C,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /Ethylacetat (1:1), 22 h unter Wasserstoffatmosphäre, Raumtemp., quant.

Um das endständige Alkin zu erhalten, wurde das Phenolderivat **24** in einer Williamson-Ethersynthese mit 5-Chlorpentin (**34**) umgesetzt. Die Durchführung erfolgte analog zu einer Vorschrift von SCANLAN<sup>[72]</sup> unter Verwendung von Natriumhydrid als Base und lieferte das Produkt **25** in 78 % Ausbeute.

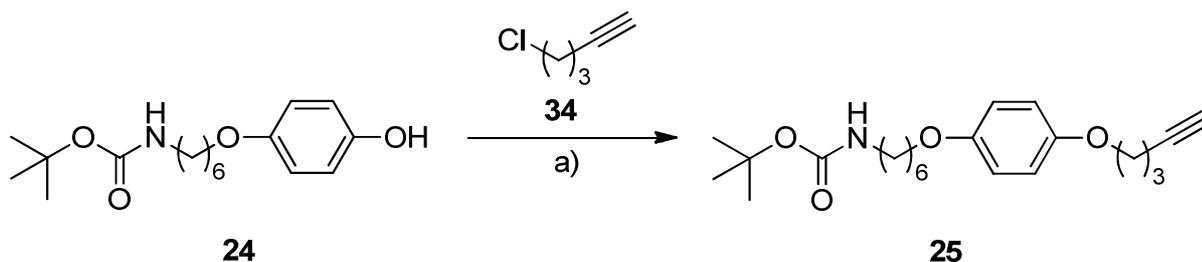


Abb. 3.24: Synthese des Alkins **25**: a) NaH, DMF, 22 h, Raumtemp., 78 %.

Im nächsten Reaktionsschritt wurde die Boc-Schutzgruppe analog zu einer Vorschrift von BROUILLETTE abgespalten.<sup>[70]</sup> Dabei wurde das Carbamat **25** mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan umgesetzt und das Amin **26** konnte in 92 % Ausbeute isoliert werden.

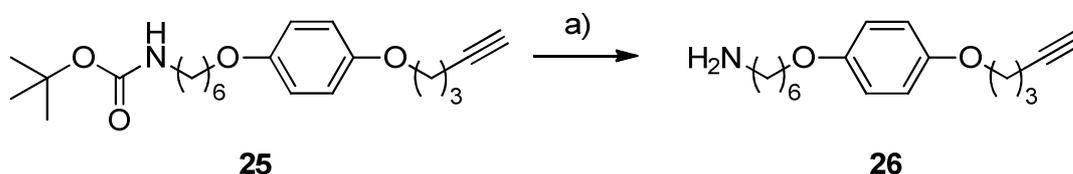


Abb. 3.25: Synthese des Amins **26**: a) TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 21 h, Raumtemp., 92 %.

Zur Darstellung der Alkinkomponente **27** wurde das Amin **26** mit Chloracetylchlorid (**35**) und unter Verwendung von Triethylamin als Base analog zu einer Vorschrift von ZIMMERMAN umgesetzt.<sup>[73]</sup> Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

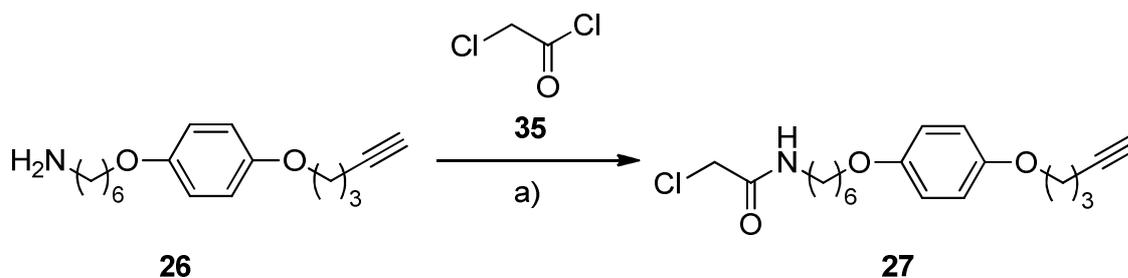


Abb. 3.26: Synthese der Alkinkomponente **27**: a) Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 h bei -10 °C, 66 % Rohprodukt.

### 3.3.4 Synthese der Alkinhalbachse **29**

Anschließend wurden der Pyridinstopper **18** und die Alkin Komponente **27** in einer Menshutkin-Reaktion umgesetzt. Die Durchführung erfolgte analog zu einer Vorschrift von ZINDLER.<sup>[43]</sup> Dazu wurden die beiden Edukte **18** und **27** in 1,4-Dioxan aufgenommen und 17 h unter Rückfluss erhitzt. Durch die Zugabe von Natriumiodid wird das Chloratom des Alkins **27** *in situ* durch ein Iodatom substituiert, welches dann eine bessere Abgangsgruppe für die nucleophile Substitution durch das Pyridinstickstoffatom ist. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **28** in 51 % Ausbeute isoliert werden.

Im letzten Schritt erfolgte der Austausch des Gegenions mit Silberhexafluorophosphat. Dies ist notwendig, da die „click“-Reaktion unter Verwendung eines Kupferkatalysators stattfindet und dieser sonst als Kupferiodid in der Reaktion ausfallen würde. Das Pyridiniumsalz **28** wurde in Dichlormethan mit Silberhexafluorophosphat umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde die Alkinhalbachse **29** in 72 % Ausbeute erhalten.

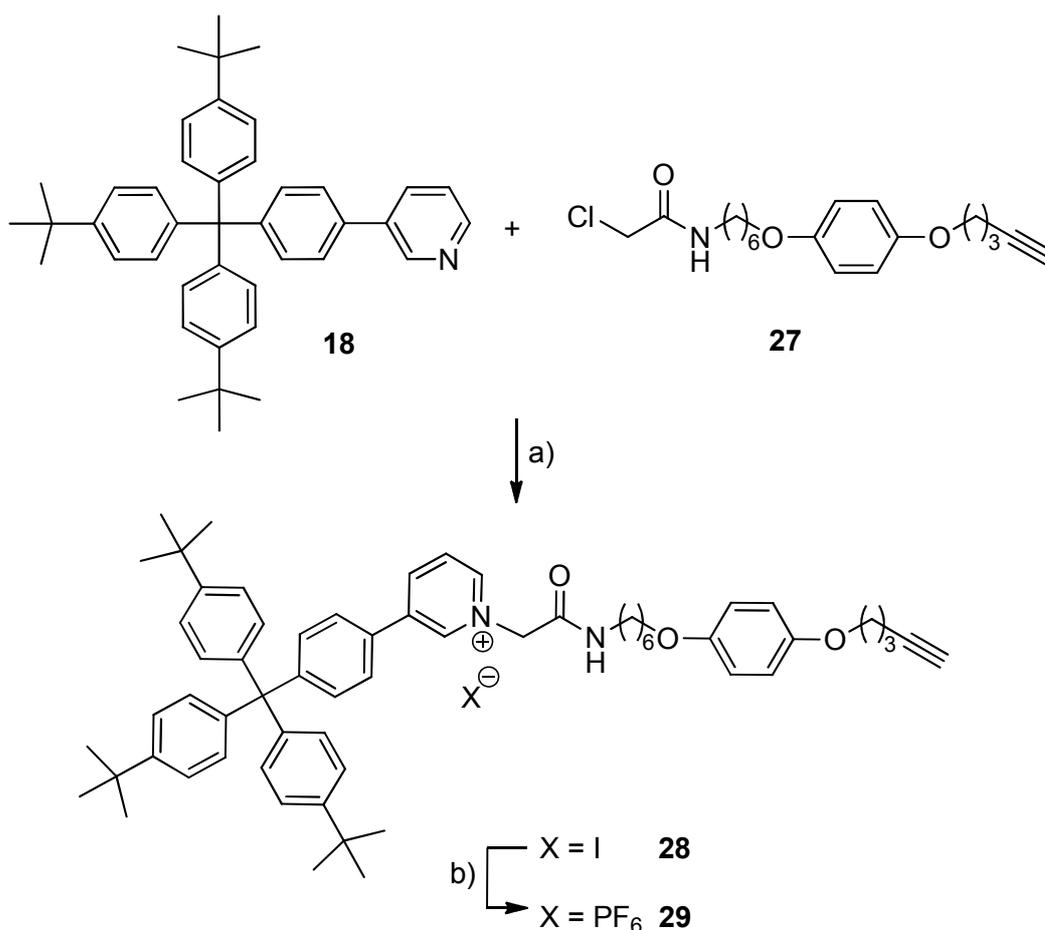


Abb. 3.27: Synthese der Alkinhalbachse **29**: a) NaI, 1,4-Dioxan, 17 h, Rückfluss, 51 %, b) AgPF<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1 h, Raumtemp., 72 %.

### 3.4 Synthese der Azidhalbachse

#### 3.4.1 Konzept und Syntheseübersicht

Die zweite Halbachse für die Rotaxansynthese sollte neben der Tritylstoppereinheit auch eine Azidfunktion aufweisen, damit die beiden Halbachsen schließlich mittels *trapping*-Methode in einer „click“-Reaktion zum Rotaxan umgesetzt werden können. Desweiteren ist eine Carbonylfunktion vorgesehen, die in der Lage sein sollte, den protonierten Makrozyklus über eine Wasserstoffbrückenbindung zu binden, was somit die zweite Bindestation des Rotaxans darstellt.

Die Synthese des Azidstoppers erfolgte nach einer Vorschrift von ZINDLER.<sup>[43]</sup> Ausgehend vom Methanolderivat **14** wurde in einer zweistufigen Reaktion das Propanolderivat **37** hergestellt, welches mit 6-Bromhexansäurechlorid (**39**) zum Ester **40** umgesetzt wurde. Im letzten Schritt wurde das Bromid **40** ins Azid **41** überführt.

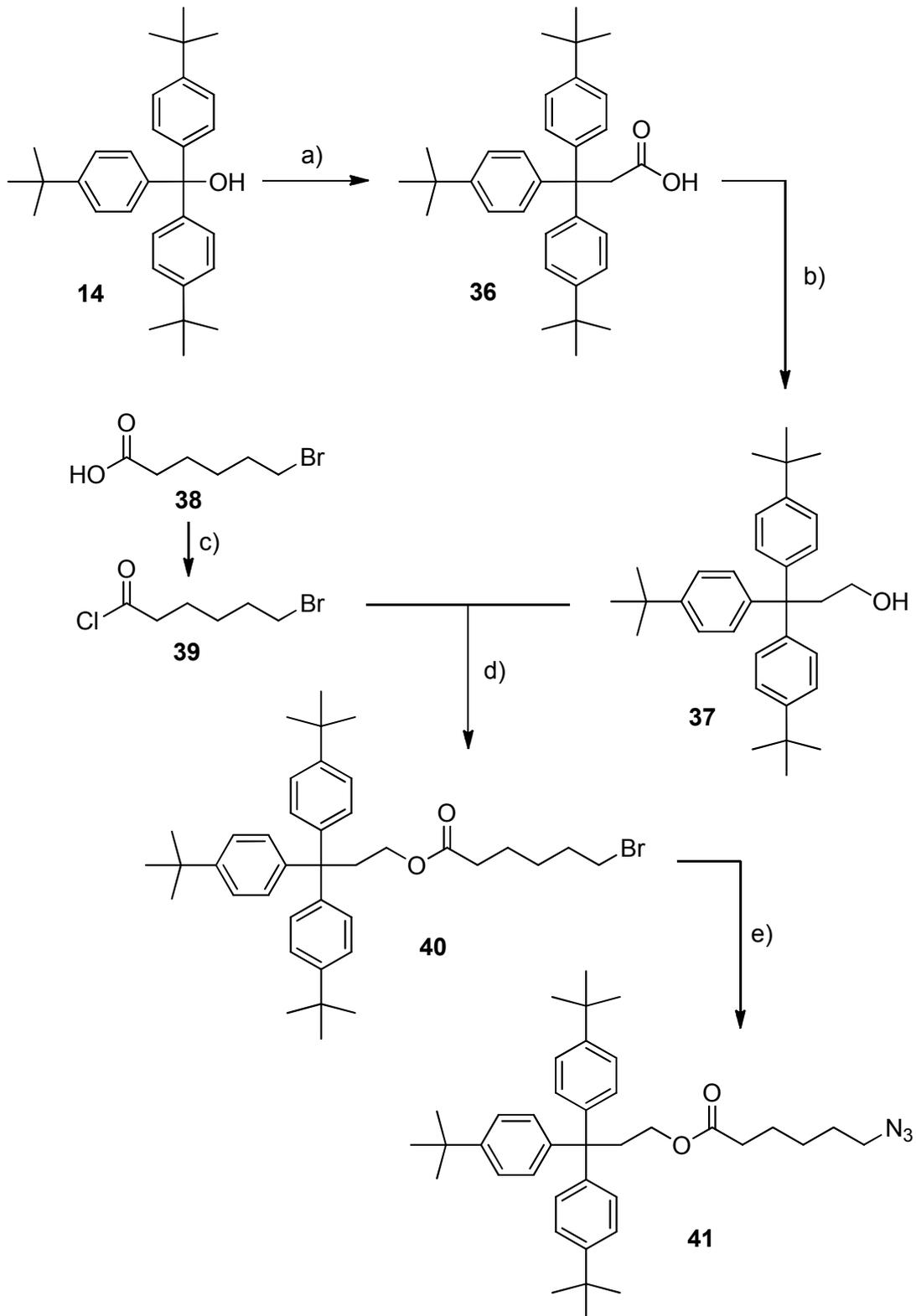


Abb. 3.28: Syntheseübersicht zur Darstellung der Azidhalbachse **41**: a) Darstellung der Carbonsäure **36**, b) Reduktion, c) Darstellung des Säurechlorids **39**, d) Veresterung, e) nucleophile Substitution.

### 3.4.2 Synthese der Azidhalbachse **41**

Im ersten Schritt wurde das Methanolderivat **14** mit Malonsäure (**42**) in einer Schmelze bei 140 °C umgesetzt.<sup>[43]</sup> Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **36** in 43 % Ausbeute erhalten werden.

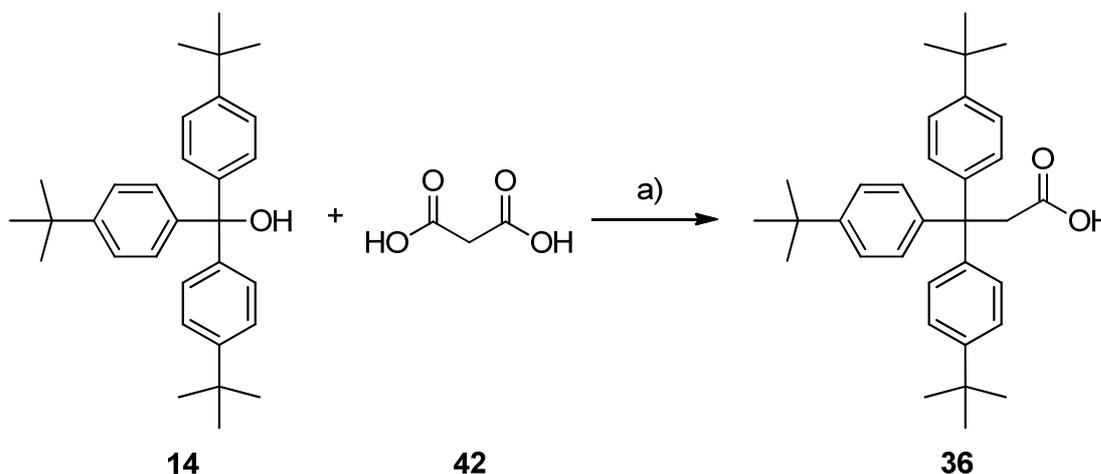


Abb. 3.29: Darstellung der Carbonsäure **36**: a) 4 h, 140 °C, 43 %.

Im nächsten Schritt erfolgte die Reduktion der Carbonsäure **36** zum primären Alkohol **37**. Dazu wurde die Carbonsäure **36** analog zu einer Vorschrift von HARTMANN mit Lithiumaluminiumhydrid in wasserfreiem Tetrahydrofuran 2 d bei Raumtemperatur gerührt.<sup>[74]</sup> Das Produkt **37** wurde nach Umkristallisieren in 45 % Ausbeute isoliert.

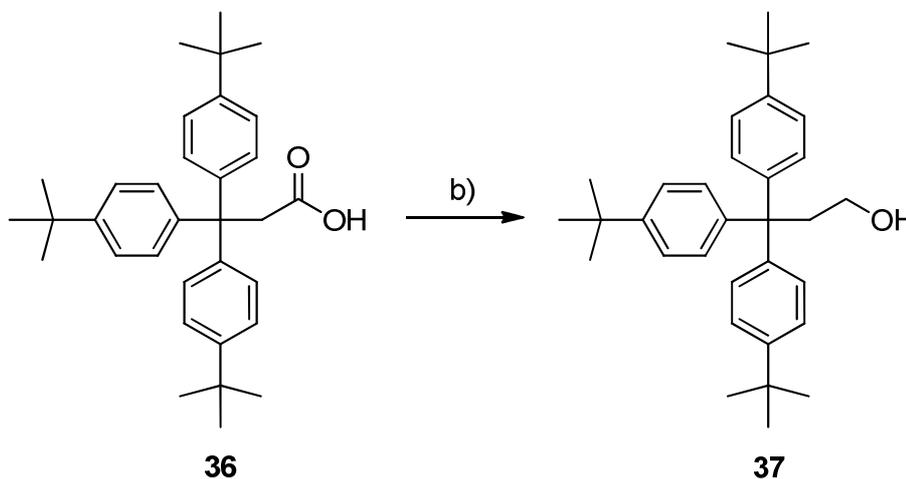


Abb. 3.30: Reduktion der Carbonsäure **36** zum Alkohol **37**: a) LiAlH<sub>4</sub>, THF, 43 h, Raumtemp., 45 %.

Die Synthese von 6-Bromhexansäurechlorid (**39**) erfolgte nach einer Vorschrift von COLLMAN.<sup>[75]</sup> Dazu wurde 6-Bromhexansäure (**38**) mit Thionylchlorid ins Säurechlorid **39** überführt. Das Gemisch wurde erst 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann noch 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Reinigung mittels Kugelrohrdestillation konnte das Säurechlorid **39** in 89 % Ausbeute isoliert werden.

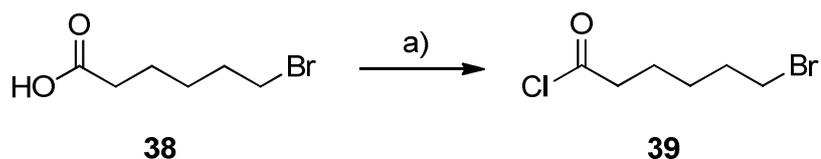


Abb. 3.31: Synthese von 6-Bromhexansäurechlorid (**39**): a) SOCl<sub>2</sub>, 2 h Raumtemp., dann 5 h Rückfluss, 89 %.

Anschließend erfolgte die Veresterung des Propanolderivates **37** mit dem Säurechlorid **39** nach einer Vorschrift von ZINDLER.<sup>[43]</sup> Die Reaktion wurde in wasserfreiem Dichlormethan und unter Verwendung von Triethylamin als Base durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte der Ester **40** in 81 % Ausbeute erhalten werden.

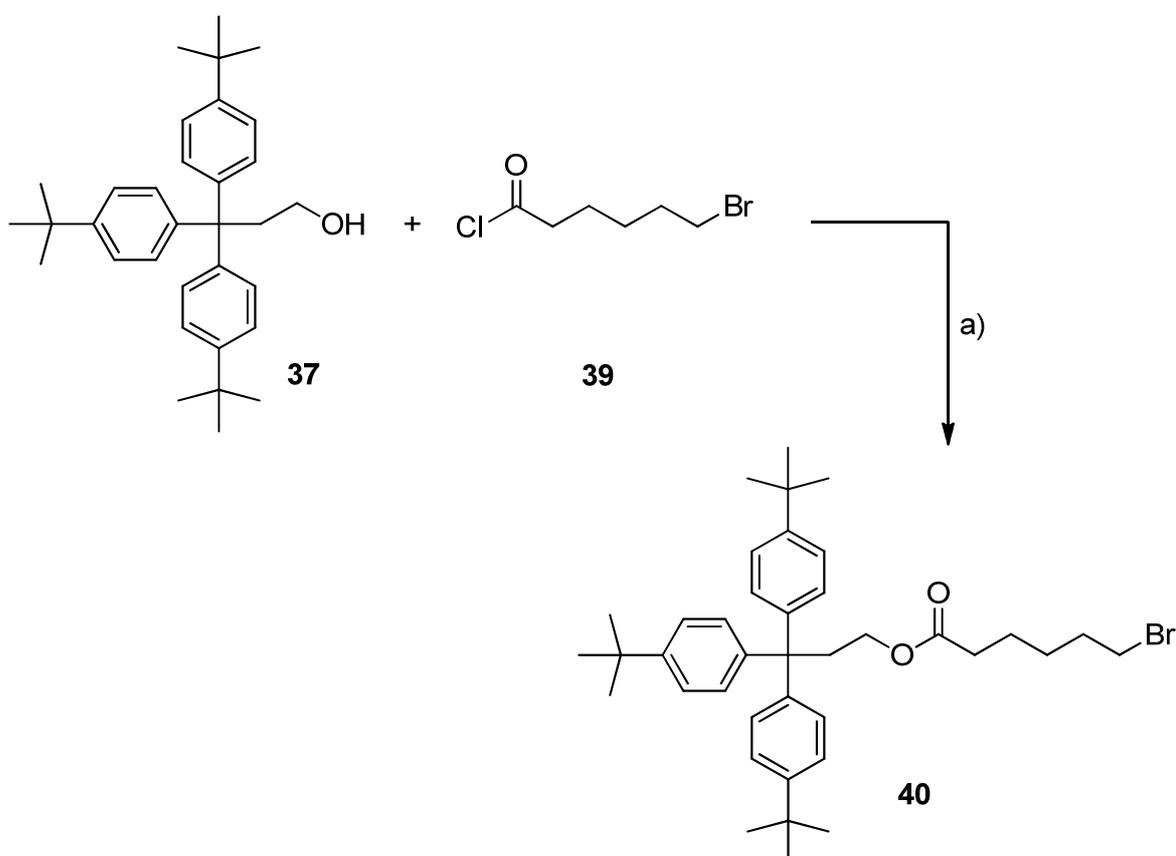


Abb. 3.32: Darstellung des Esters **40**: a) Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 19 h, Rückfluss, 81 %.

Im letzten Schritt wurde das Bromid **40** in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zum Azid **41** umgesetzt. Die Reaktion wurde analog zu einer Vorschrift von BHATTACHARYA durchgeführt.<sup>[76]</sup> Dazu wurde ein Gemisch aus dem Bromid **40** und Natriumazid in *N,N*-Dimethylformamid für 2 d auf 80 °C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Azid **41** in 89 % Ausbeute erhalten werden.

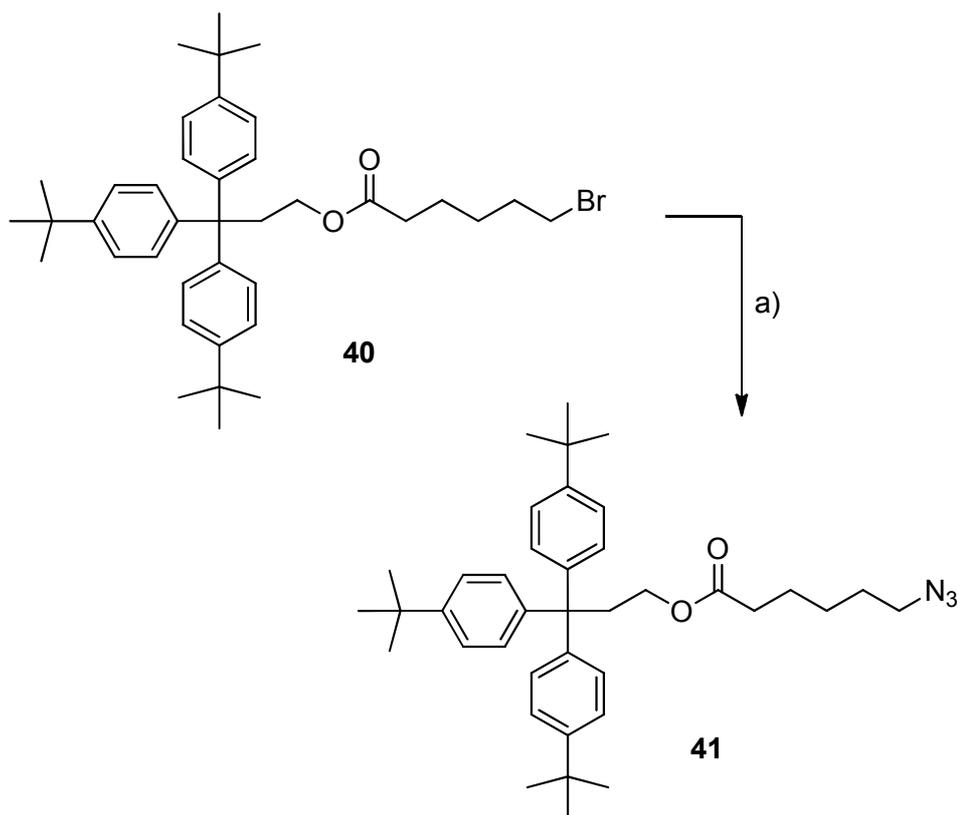


Abb. 3.33: Synthese der Azidhalbachse **41**: a) NaN<sub>3</sub>, DMF, 2 d, 80 °C, 89 %.

### 3.5 Synthese des Rotaxans **43** mittels *trapping*-Methode

Die Rotaxansynthese erfolgte nach dem *trapping*-Verfahren mittels Kupfer(I)-katalysierter 1,3-dipolarer Cycloaddition („click“-Reaktion). Nach einem von LEIGH postulierten Reaktionsmechanismus (s. Kap. 1.3) fungiert Kupfer zugleich als Katalysator und als Templat, indem durch die Wechselwirkungen zwischen dem Kupferkation mit dem Pyridinmakrozyklus und dem Alkin ein Einfädeln des Alkins in das Innere des Makrozyklus erfolgt. Die anschließende „click“-Reaktion zwischen dem Alkin und dem Azid erfolgt dann im Inneren des Makrozyklus, so dass ein Rotaxan gebildet wird.<sup>[46]</sup>

Die Reaktion wurde analog zu einer Vorschrift von LEIGH durchgeführt.<sup>[46]</sup> Dazu wurden äquimolare Mengen der Alkinhalbachse **29**, der Azidhalbachse **41** und des Makrozyklus **4** in wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Danach erfolgte die Zugabe von Kupfer(I)(tetrakisacetonitril)hexafluorophosphat. Der Katalysator wurde ebenfalls in äquimolaren Mengen hinzugefügt, da dieser recht stark an den Pyridinmakrozyklus bindet und dieser Komplex erst nach Ende der Reaktion durch die Zugabe von Kaliumcyanid, als stärkerer Ligand, zerstört wird.<sup>[77]</sup> Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels MALDI-Massenspektrometrie verfolgt. Nach 2 d konnten die Alkinhalbachse **29** und die Azidhalbachse **41** nicht mehr nachgewiesen werden. Die Entfernung des Kupferkatalysators erfolgte durch Zugabe einer methanolischen Kaliumcyanidlösung. Nach weiterer Aufarbeitung und mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung konnte das Rotaxan **43** in 3 % Ausbeute erhalten werden. Als Nebenprodukt konnte die freie Achse in 30 % Ausbeute isoliert werden.

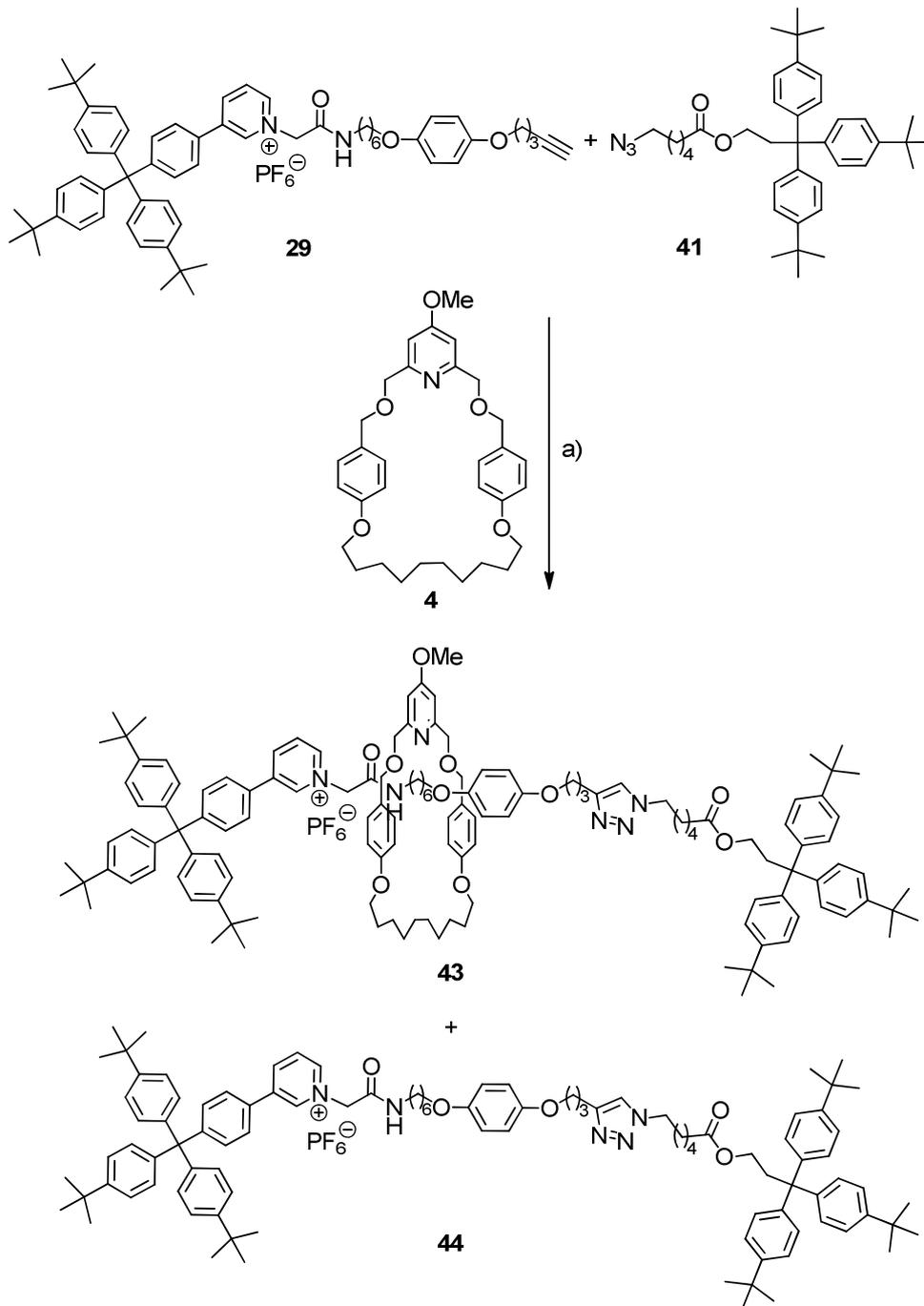


Abb. 3.34: Synthese des Rotaxans **43** mittels Kupfer(I)-katalysierter „click“-Reaktion. a) i.  $\text{Cu(I)(CH}_3\text{CN)}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2 d, Raumtemp., ii.  $\text{KCN}$ ,  $\text{MeOH}$ , 3 % Rotaxan **43**, 32 % Achse **44**.

### 3.5.1 Strukturbeweis des Rotaxans **43**

Der Nachweis des Rotaxans **43** erfolgte mittels Massenspektrometrie (MALDI-TOF) und NMR-Spektroskopie. Die massenspektrometrische Messung zeigte eine Masse von  $m/z = 1997$ , welche dem Rotaxan ohne Gegenion entspricht. Um sicherzustellen, dass sich der Makrozyklus auf der Achse befindet, wurden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Rotaxans **43**, der freien Achse **44** und des freien Makrozyklus **4** miteinander verglichen.

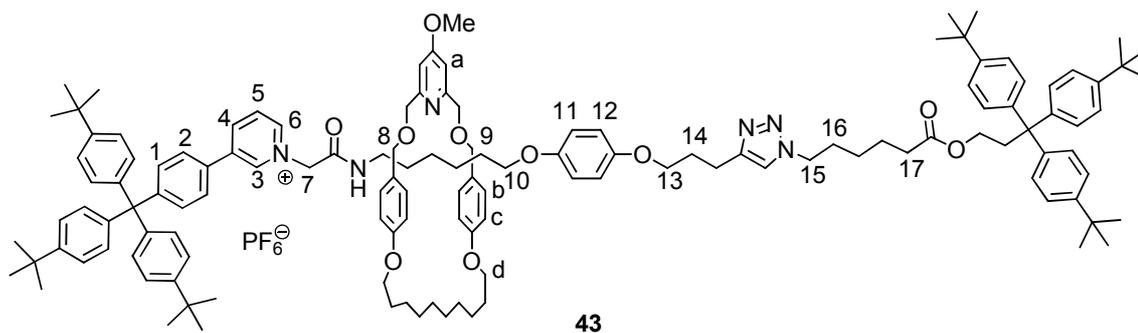


Abb. 3.35: Rotaxan **43**, ausgewählte Protonen der Achse wurden mit Zahlen, Protonen des Makrozyklus mit Buchstaben beschriftet.

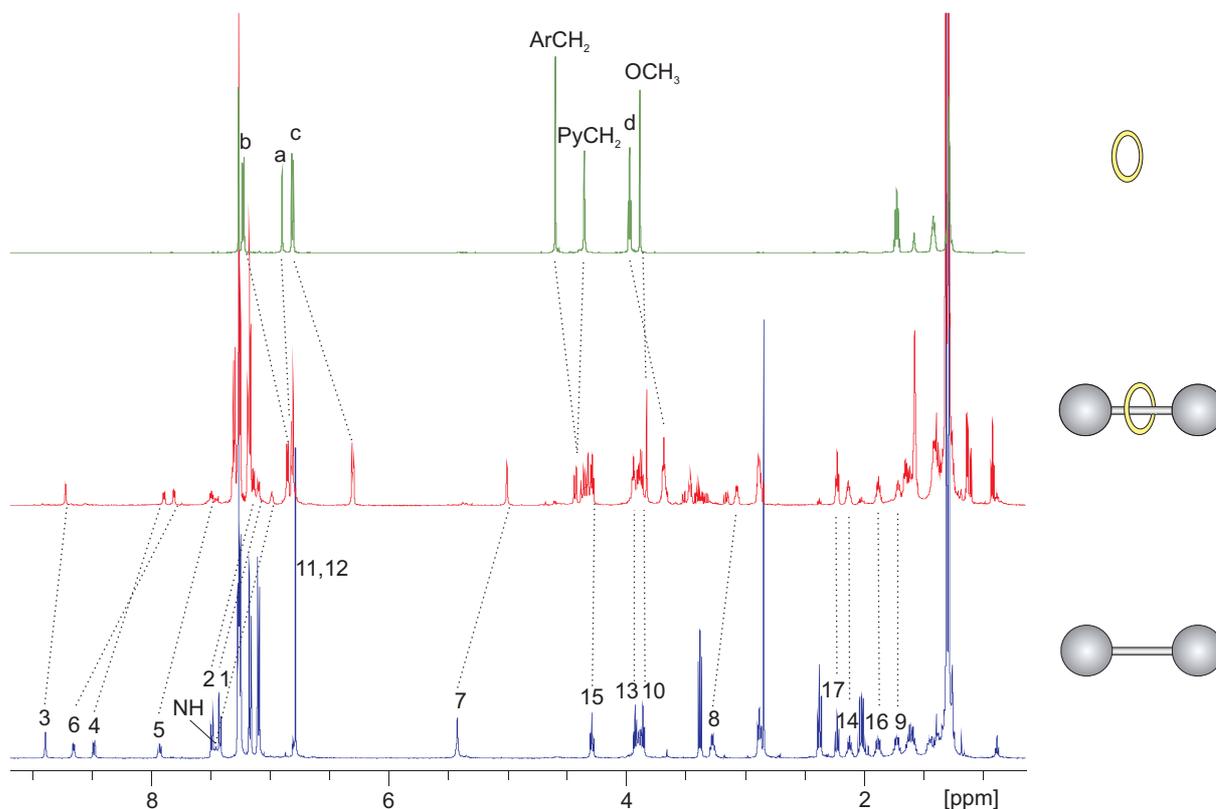


Abb. 3.36:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des freien Makrozyklus **4** (oben), des Rotaxans **43** (Mitte) und der freien Achse **44** (unten) in  $\text{CDCl}_3$ . Die Verschiebungen der Signale sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Aus den Spektren wird deutlich, dass einige Rotaxansignale im Vergleich zum freien Makrozyklus **4** und zur freien Achse **44** deutlich zu höherem Feld verschoben sind. Beim Makrozyklus sind dies die Aromatensignale b und c sowie die Methylengruppe d. Bei der Achse sind die Signale des Pyridiniumions (3, 4, 5, 6), des benachbarten Aromaten (1, 2) sowie der beiden Methylengruppen 7 und 8 neben der Amidfunktion verschoben. Eine Hochfeld-Verschiebung der Protonensignale ist typisch für ineinandergreifende Moleküle und ist auf die magnetische Anisotropie von aromatischen Ringen zurückzuführen. Durch das Magnetfeld im NMR wird ein aromatischer Ringstrom der Elektronen induziert, der wiederum ein Gegenfeld zum äußeren Magnetfeld erzeugt (s. Abb. 3.37). Im positiven Bereich ist das Feld entgegengesetzt zum äußeren Feld, so dass die Abschirmung verstärkt wird und die Protonen in diesem Bereich hochfeldverschoben sind. Im negativen Bereich wird das äußere Feld durch das induzierte Feld verstärkt, so dass es zu einer Entschirmung kommt und die Protonen eine Tieffeld-Verschiebung erfahren.<sup>[78]</sup>

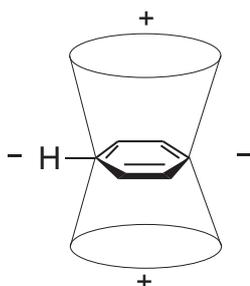


Abb. 3.37: Gezeigt ist die magnetische Anisotropie des Benzolrings. Die Signale ausserhalb des Anisotropiekegels erfahren im  $^1\text{H}$ -NMR einen Tieffeldshift, während die Signale innerhalb hochfeldverschoben werden.

Die Hochfeld-Verschiebung der Achsensignale lässt auf eine Vorzugsposition des Makrozyklus auf der Achse schließen, welche sich in der Nähe des Pyridiniumions befindet. Aufgrund der durch den Ringstrom induzierten magnetischen Felder der beiden Aromaten des Makrozyklus und des Pyridiniumions sowie des benachbarten Aromaten kommt es zu einer Hochfeldverschiebung der Protonen, die sich im Anisotropiekegel der jeweiligen Aromaten befinden. Eine mögliche Erklärung für die Vorzugsposition wäre, dass der Makrozyklus, wie geplant, eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Amidbindestation ausbildet. Allerdings wäre auch eine Stabilisierung der Position durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen zwischen den beiden Aromaten des Makrozyklus und dem Pyridiniumion bzw. dem benachbarten Aromaten denkbar.

Eine weitere Veränderung ist bei den Makrozyklussignalen  $\text{PyCH}_2$  und  $\text{ArCH}_2$  zu sehen. Während die beiden Signale im freien Makrozyklus jeweils als Singulett auftreten, da die vier Protonen jeweils chemisch identisch sind, spalten diese im Rotaxan jeweils in zwei Dubletts auf (s. Abb. 3.38). Dies ist damit zu begründen, dass die Protonen sich nun in verschiedenen chemischen Umgebungen befinden, da der Makrozyklus, aufgeädelt auf der Achse, nun

eine Vorder- und eine Rückseite aufweist. Wenn der Makrozyklus nicht auf der Achse aufgeädelt wäre, sondern nur ein Aggregat aus Achse und Makrozyklus vorläge, bei dem der Makrozyklus „von außen“ an der Achse komplexiert wäre, würde man diese Aufspaltung der Protonen nicht beobachten.

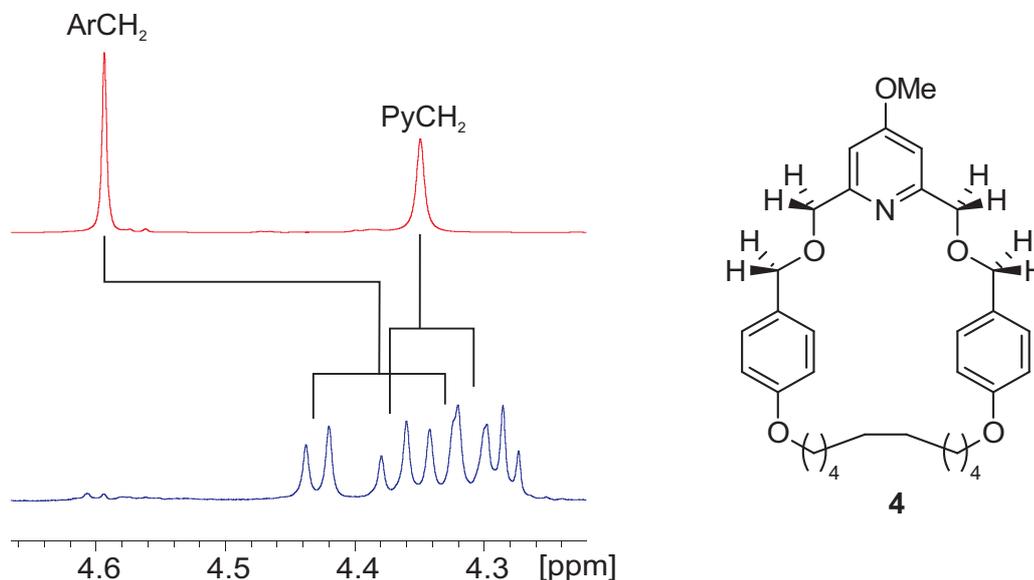


Abb. 3.38: Dargestellt ist die Aufspaltung der Protonen des Makrozyklus im Rotaxan **43** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (unten) im Vergleich zum reinen Makrozyklus **4** (oben).

Desweiteren wurde das Rotaxan **43** mittels NOESY-NMR-Spektroskopie untersucht. Diese beruht auf dem Kern-Overhauser-Effekt, welcher den Einfluss von räumlich benachbarten Kernen aufeinander beschreibt. Durch Einstrahlung in den Frequenzbereich eines Kernes wird die Relaxation eines räumlich benachbarten Kernes beeinflusst, was eine Intensitätsänderung dieses Signals im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zur Folge hat. Im Gegensatz zum COSY werden also Signale gezeigt, die nicht über eine Bindung wechselwirken, sondern über den Raum.<sup>[79]</sup> Im 2D-NOESY-Spektrum des Rotaxans **43** ist ein Kreuzsignal zwischen der Methylengruppe 7 der Achse und den aromatischen Protonen b zu sehen. Dies zeigt, dass sich der Makrozyklus in der Nähe der Amidbindestelle aufhält (s. Abb. 3.39).

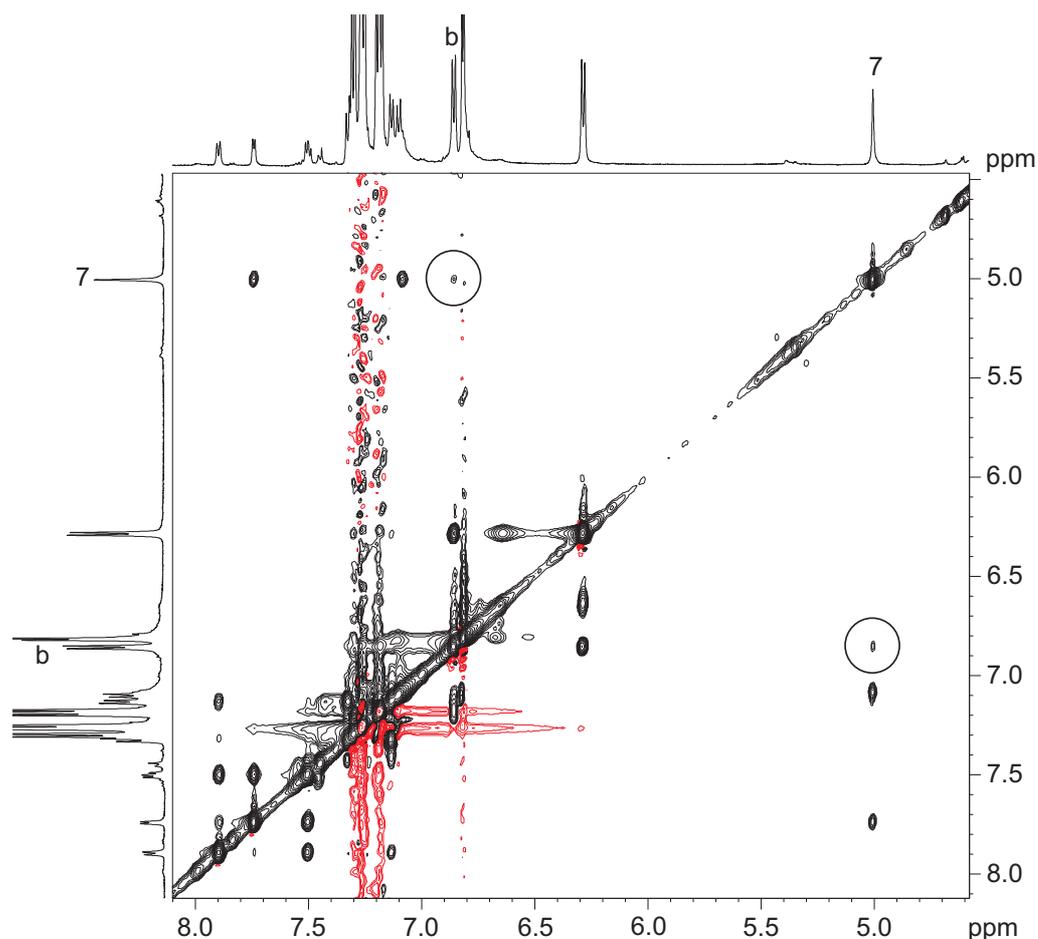


Abb. 3.39: Ausschnitt des 2D-NOESY-Spektrums des Rotaxans **43** in  $\text{CDCl}_3$  bei 278 K. Die Kreuzsignale zwischen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe 7 der Achse (5.07 ppm) und den aromatischen Protonen b des Makrozyklus (6.86 ppm) sind durch Kreise markiert. Zur Benennung der Signale s. Abb. 3.35.

### 3.5.2 pH-Schaltbarkeit des Rotaxans **43**

Zur Überprüfung der pH-abhängigen Schaltbarkeit des Rotaxans **43** wurden pH-Experimente durchgeführt. Der Nachweis erfolgte durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Die geplante Schaltbarkeit ist in Abb. 3.40 dargestellt. Wie bereits in Kap. 3.5.1 gezeigt, befindet sich der Makrozyklus im nicht protonierten Zustand in der Nähe der Amidbindestelle. Durch Zugabe einer Säure wird der Makrozyklus protoniert und bewegt sich aufgrund der Abstoßung mit der positiven Ladung des Pyridiniumions entlang der Achse. Durch Zugabe einer Base wird der Makrozyklus deprotoniert und bewegt sich wieder zu seiner Ausgangsposition zurück. Als Säure wurde Difluoressigsäure verwendet, da das Proton im  $^1\text{H}$ -NMR eine Quantifizierung der zugegebenen Menge durch Integration zulässt. Als Base wurde Triethylamin gewählt, da diese mit einem  $\text{p}K_s$ -Wert von 12.76 deutlich basischer als der Pyridinmakrozyklus ist und zudem nur wenige Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufweist.

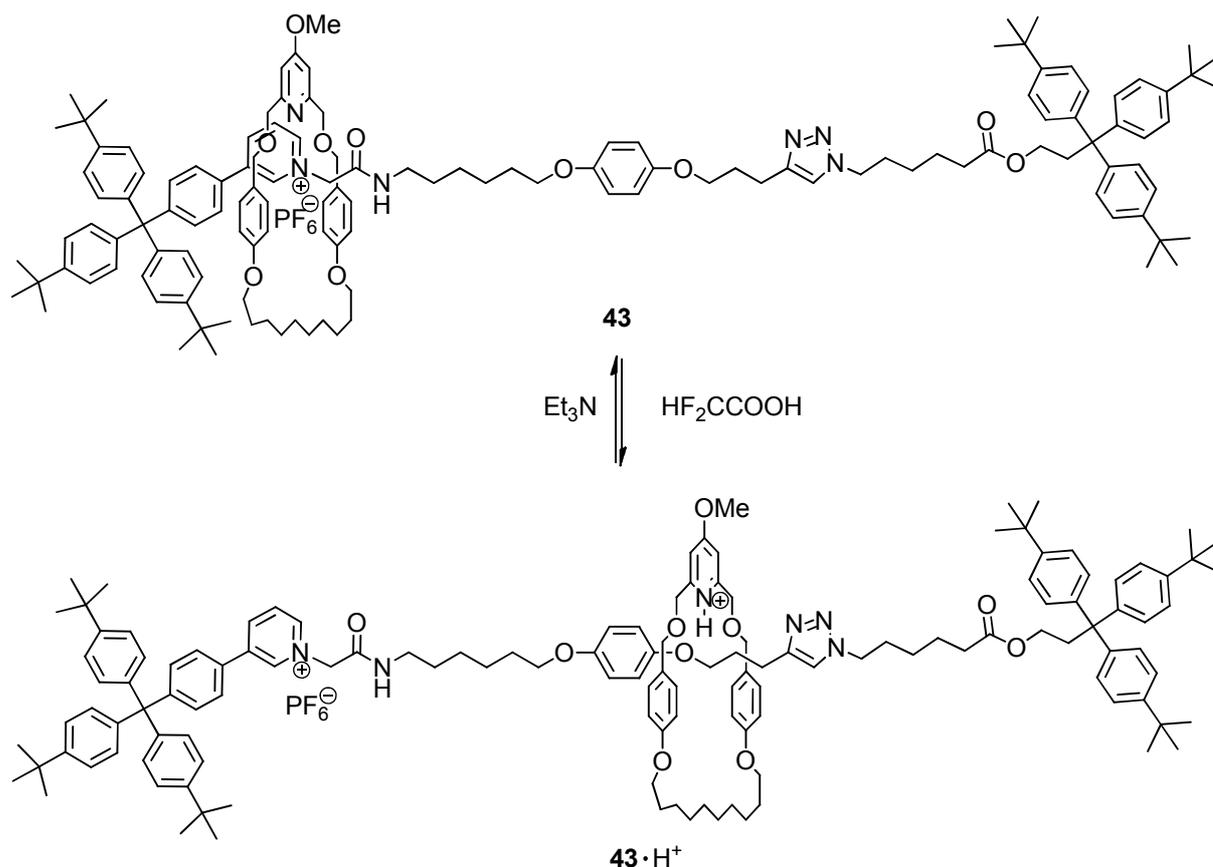


Abb. 3.40: pH-Abhängige Shuttle-Bewegung des Makrozyklus im Rotaxan **43**: Durch Zugabe von Säure wird der Makrozyklus protoniert und entfernt sich von der Amidbindestelle, durch Basenzugabe wird der Makrozyklus deprotoniert und wandert zurück zur Ausgangsposition.

Für die Schaltexperimente wurden etwa 1 mg des Rotaxans in einem NMR-Röhrchen in 600  $\mu\text{L}$  deuteriertem Chloroform gelöst. Für Difluoressigsäure und Triethylamin wurden etwa 120 mM Stammlösungen in deuteriertem Chloroform hergestellt. Die Zugaben erfolgten in 5 bis 15  $\mu\text{L}$  Schritten. Nach jeder Zugabe wurden ein COSY- und ein HSQC-Spektrum aufgenommen, um die Signale zuordnen zu können.

Durch die Zugabe von Säure zum freien Makrozyklus **4** kommt es zu einer Protonierung des Pyridinstickstoffatoms (s. Abb. 3.41). Dadurch wird die Elektronendichte im Pyridinring herabgesetzt, und es kommt zu einer Tieffeldverschiebung der aromatischen Protonen  $\alpha$  des Pyridins, sowie der direkten Substituenten  $\text{OCH}_3$  und  $\text{PyCH}_2$  (s. Abb. 3.42). Alle anderen Signale erfahren durch die Protonierung des Makrozyklus keine Veränderung.

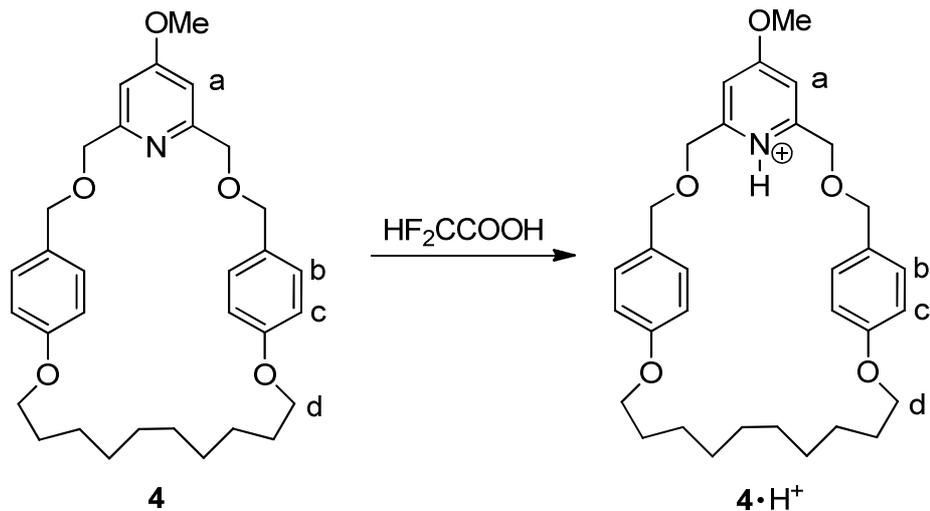


Abb. 3.41: Protonierung des Makrozyklus **4** durch Difluoressigsäure. Ausgewählte Protonen wurden mit Buchstaben beschriftet.

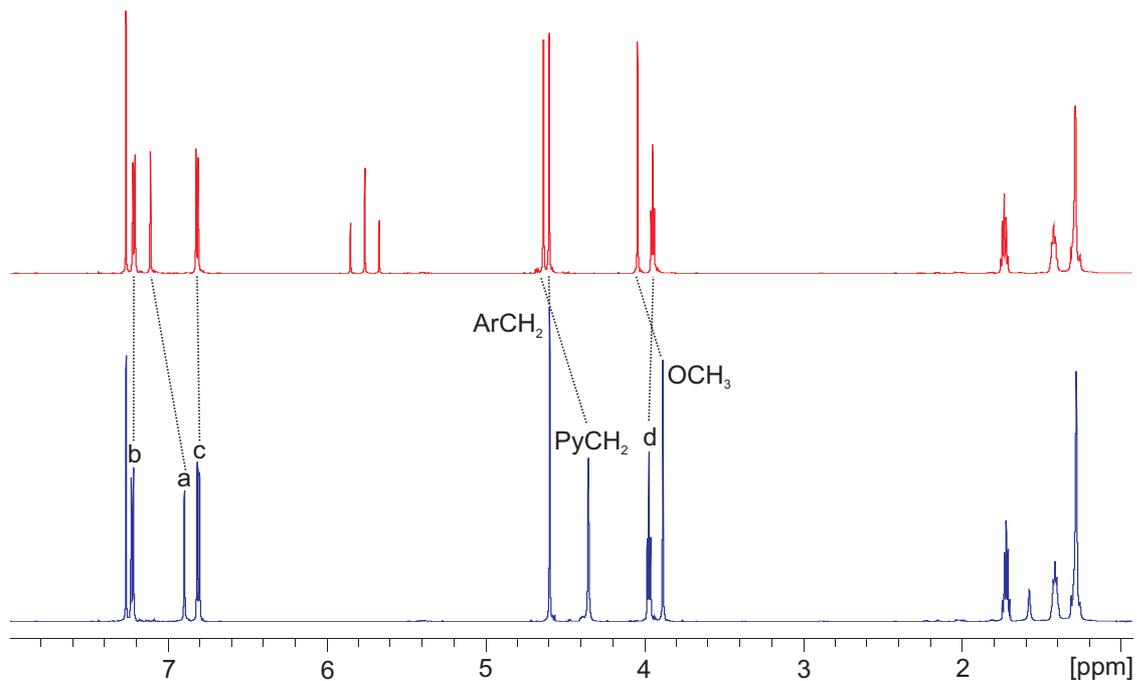


Abb. 3.42:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des freien Makrozyklus **4** in  $\text{CDCl}_3$  vor (unten) und nach Zugabe von Difluoressigsäure (oben). Das Triplett bei 5.75 ppm gehört zum freien Proton der Difluoressigsäure und ermöglicht eine Quantifizierung der zugegebenen Menge an Säure.

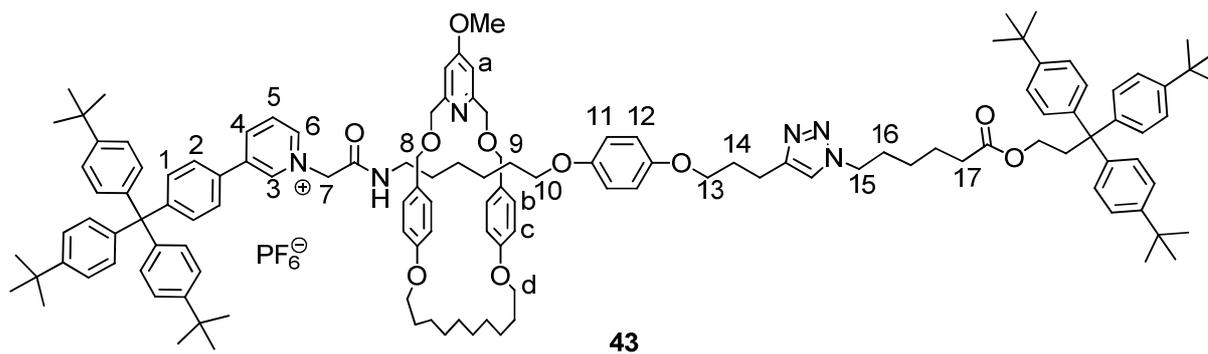


Abb. 3.43: Rotaxan **43**, ausgewählte Protonen des Makrozyklus sind mit Buchstaben, Protonen der Achse mit Zahlen beschriftet.

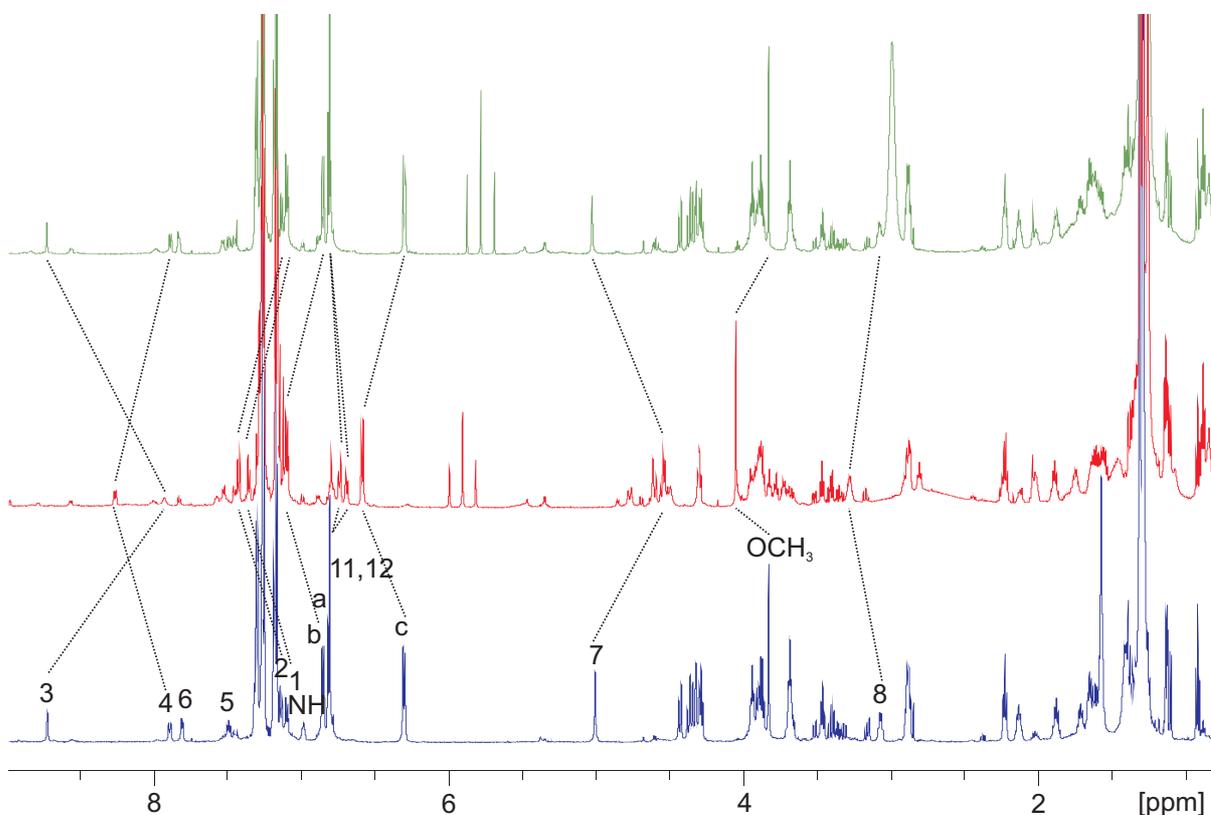


Abb. 3.44: pH-Abhängige Schaltbarkeit des Rotaxans **43** in  $\text{CDCl}_3$ : reines Rotaxan (unten), nach Zugabe von 3 Äq.  $\text{HF}_2\text{CCOOH}$  (Mitte), nach Zugabe von 6 Äq.  $\text{Et}_3\text{N}$  (oben).

In Abb. 3.44 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Rotaxans **43** nach Zugabe von Difluoressigsäure und anschließender Neutralisation mit Triethylamin gezeigt. Im unteren Spektrum ist das reine Rotaxan zu sehen. Nach Zugabe von Difluoressigsäure sind einige Signale zu tieferem Feld verschoben. Dies trifft besonders auf die Signale zu, die vorher im Vergleich zur freien Achse hochfeldverschoben waren. So sind die Aromatensignale des Makrozyklus (b und c), die Aromatensignale 1 und 2 der Achse, die Methylengruppe neben der Amidbindestelle (8) sowie das Pyridiniumsignal 4 tieffeldverschoben. Dies spricht dafür, dass sich der

Makrozyklus nun nicht mehr in der Ausgangsposition befindet, sondern sich entlang der Achse bewegt hat. Einige Signale, wie das Pyridiniumsignal 3 und die Methylengruppe 7 der Achse sind jedoch hochfeldverschoben. Dies ist möglicherweise auf einen Austausch des Gegenions des Pyridiniumions zurückzuführen. Durch die Protonierung des Makrozyklus liegt freies Difluoracetat vor, welches das Hexafluorophosphat als Gegenion substituieren kann. Eine weitere Änderung tritt bei den Signalen 11 und 12 des Aromaten zwischen dem Pyridiniumion und dem Triazol auf. Im Normalfall weisen die vier aromatischen Protonen, auf Grund ihrer nahezu identischen chemischen Umgebung, nur ein Singulett auf. Nach der Protonierung des Makrozyklus spalten diese jedoch auf, was möglicherweise daran liegen könnte, dass sich die chemische Umgebung durch den Einfluss des Makrozyklus ändert. Weitere Änderungen sind jedoch nicht festzustellen. Würde sich der Makrozyklus an der zweiten Bindestation aufhalten, wäre für die dortigen Signale eine Hochfeld-Verschiebung zu erwarten. Eine mögliche Erklärung dafür, dass in den Spektren keine Veränderung zu sehen ist, könnte sein, dass der Makrozyklus im protonierten Zustand keinen definierten Aufenthaltsort hat und sich im Vergleich zur NMR-Zeitskala recht schnell auf der Achse bewegt. Nach Zugabe von Triethylamin bewegen sich alle Signale wieder in die Ausgangsposition zurück. Der Makrozyklus wandert also wieder zur ersten Bindestation, der Schaltvorgang ist somit reversibel und lässt sich durch erneute Zugabe von Difluoressigsäure wiederholen.

Das Rotaxan **43** konnte also erfolgreich hergestellt werden und zudem konnte mittels NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass sich der Makrozyklus im unprotonierten Zustand bevorzugt bei der Amidbindestelle aufhält. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass das Rotaxan **43** durch eine Änderung des pH-Wertes schaltbar ist. Es wurde allerdings festgestellt, dass das Rotaxan nach einiger Zeit in deuteriertem Chloroform Anzeichen von Zersetzung zeigte, was sich durch zusätzliche Signale im  $^1\text{H-NMR}$  bemerkbar machte. Dies könnte möglicherweise auf die leichte Acidität von Chloroform zurückzuführen sein. Die Ausbeute der Rotaxansynthese ist mit 3 % noch optimierungsbedürftig, allerdings ist für den späteren Einbau in eine Membran ohnehin eine Verlängerung des Rotaxans notwendig.

## 3.6 Synthese der verlängerten Alkinhalbachse

### 3.6.1 Konzept und Syntheseübersicht

Wie in Kap. 3.5 gezeigt, konnte ein pH-schaltbares Rotaxan erfolgreich hergestellt werden. Um das Rotaxan in eine Membran einlagern zu können, muss dieses die Membran überspannen können. Dazu sollte der hydrophobe Mittelteil des Rotaxans in etwa 3 bis 4 nm lang sein. Eine Verlängerung der Alkinhalbachse ist leicht möglich, indem die Alkinkomponente **27** beispielsweise um eine „Hexyloxyphenoxy-Einheit“ verlängert wird. Dadurch wird auch der Abstand zwischen dem positiv geladenen Pyridiniumion und dem endständigen Alkin verlängert, was für die 1,3-dipolare Cycloaddition bei der Rotaxansynthese mittels *trapping*-Methode von Vorteil wäre, da das positiv geladene Kupfer(I)-Atom, für die Einfädung des Alkins in das Innere des Makrozyklus, an das Alkin und das Pyridin des Makrozyklus koordinieren muss. Ist der Abstand zwischen dem Alkin und der positiven Ladung des Pyridiniumions zu gering, kommt es eventuell zu einer Abstoßung zwischen dem Kupfer(I)-Atom und der positiven Ladung, so dass keine Einfädung stattfindet und weniger Rotaxan gebildet wird.

Die Darstellung der verlängerten Alkinkomponente **49** erfolgte in einer fünfstufigen Synthese, ausgehend von dem Phenolbaustein **24** und dem Bromid **20**, welche bereits für die Synthese der kürzeren Alkinkomponente **27** verwendet wurden (s. Kap. 3.3). Die beiden Bausteine **24** und **20** wurden in einer Williamson-Ethersynthese zu dem verlängerten Ether **45** verknüpft. Die weiteren Synthesen erfolgten analog zu der Synthese der Alkinkomponente **27** (s. Kap. 3.3). Zunächst wurde die Benzylgruppe abgespalten und das Phenol **46** wurde in einer Williamson-Reaktion mit 5-Chlorpentin (**34**) verethert. Anschließend wurde die Boc-Schutzgruppe abgespalten und das Amin **48** zur verlängerten Alkinkomponente **49** umgesetzt.

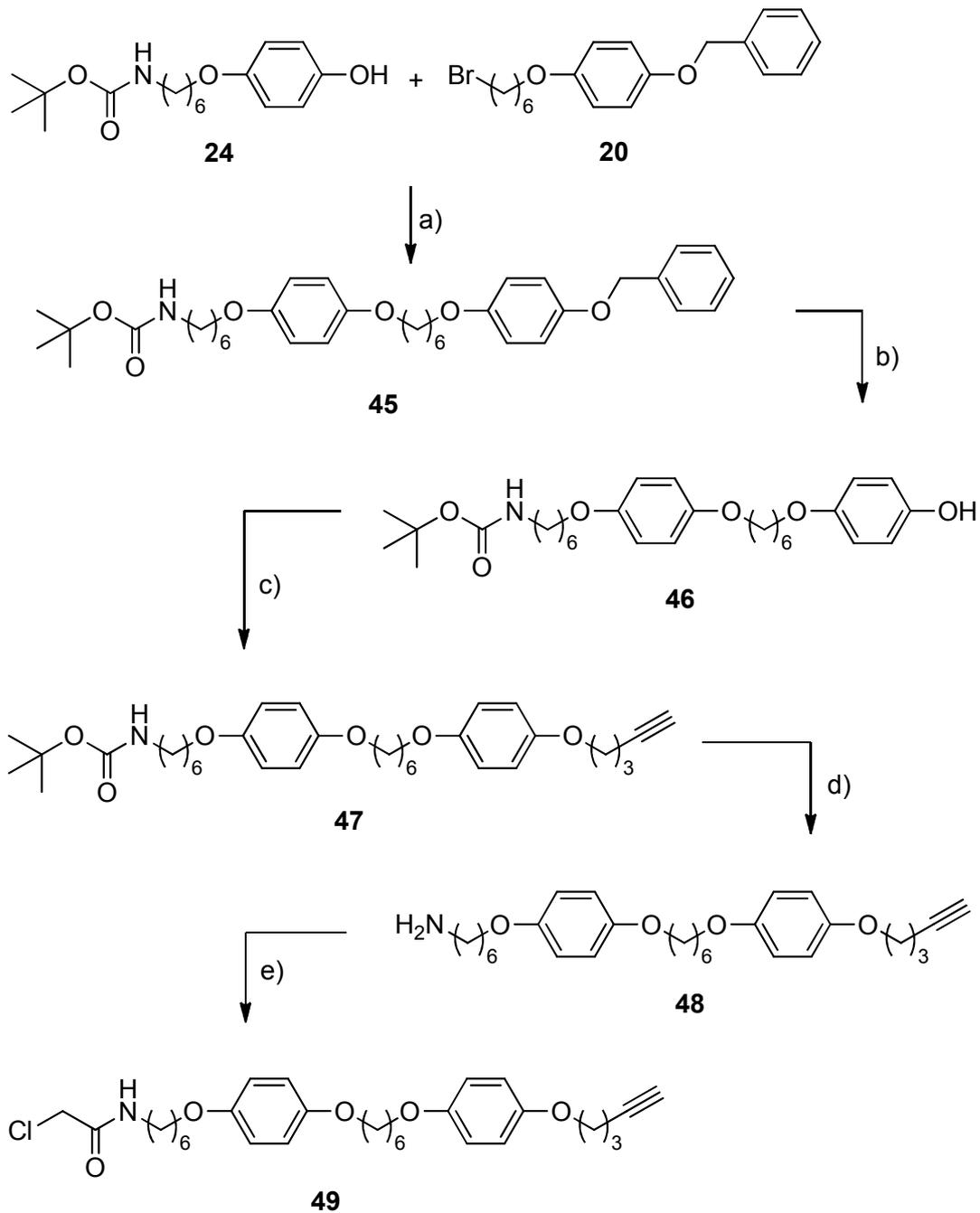


Abb. 3.45: Syntheseroute zur verlängerten Alkinkomponente **49**: a) Williamson-Ethersynthese, b) Benzyl-  
abspaltung, c) Williamson-Ethersynthese, d) Boc-Abspaltung, e) Amidbildung.

Anschließend wurde die verlängerte Alkin Komponente **49** mit dem Pyridinstopper **18** in einer Menshutkin-Reaktion verknüpft. Im letzten Schritt wurde das Gegenion des Pyridiniumsalzes **50** gegen Hexafluorosphat ausgetauscht, um eine Reaktion des Iodids mit dem in der anschließenden 1,3-dipolaren Cycloaddition verwendeten Kupferkatalysator zu verhindern.

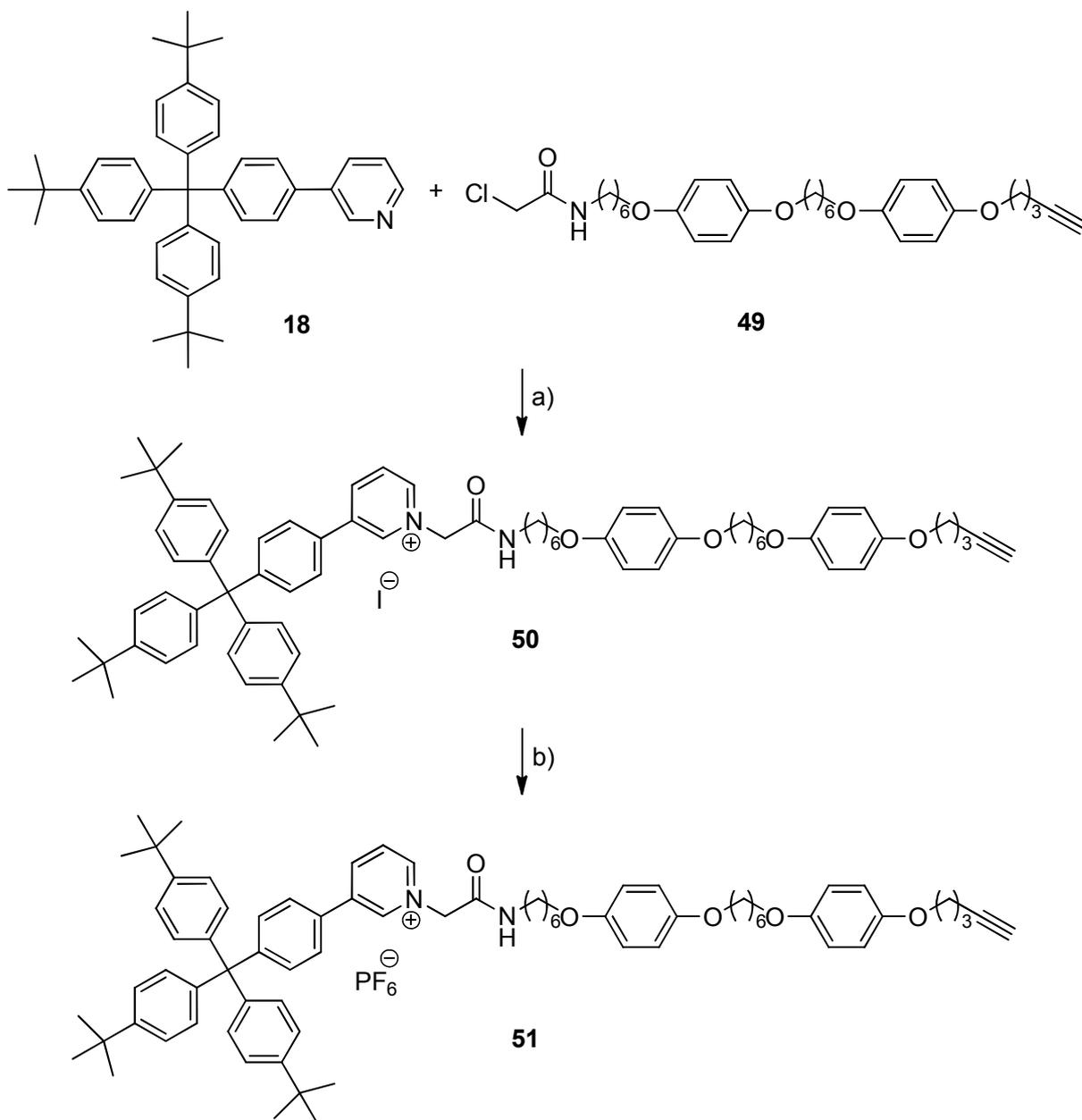


Abb. 3.46: Darstellung der Alkinhalbachse **51**: a) Menshutkin-Reaktion, b) Austausch des Gegenions.

### 3.6.2 Synthese der verlängerten Alkinkomponente 49

Im ersten Schritt wurden das Phenol **24** und das Bromid **20**, welche bereits für die Synthese der kürzeren Alkinkomponente **27** verwendet wurden, in einer Williamson-Ethersynthese verknüpft, so dass der verlängerte Baustein **45** erhalten wurde. Die Reaktion wurde unter Verwendung von Natriumhydrid als Base und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 2 d konnte das Produkt **45** in 75 % Ausbeute erhalten werden.

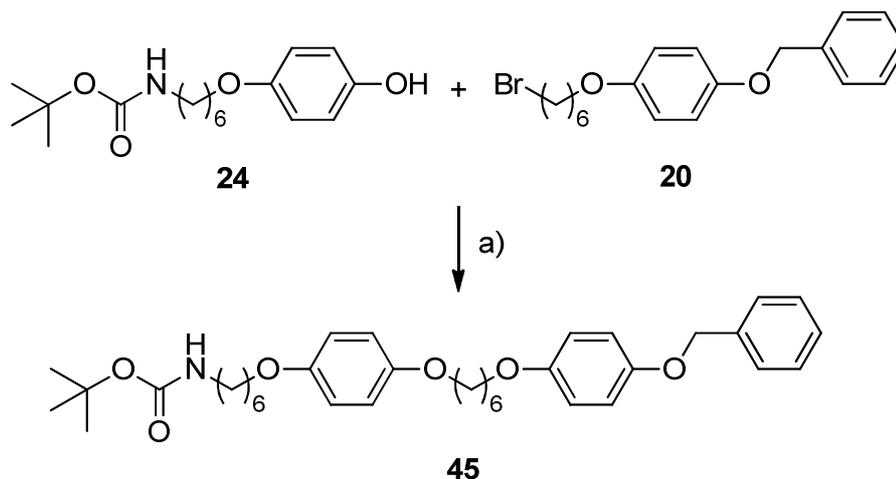


Abb. 3.47: Synthese der Ethers **45**: a) NaH, DMF, 2 d, Raumtemp., 75 %.

Im nächsten Schritt erfolgte die Abspaltung der Benzylschutzgruppe durch Hydrierung mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle. Das Phenol **46** konnte mit einer Ausbeute von 94 % erhalten werden.

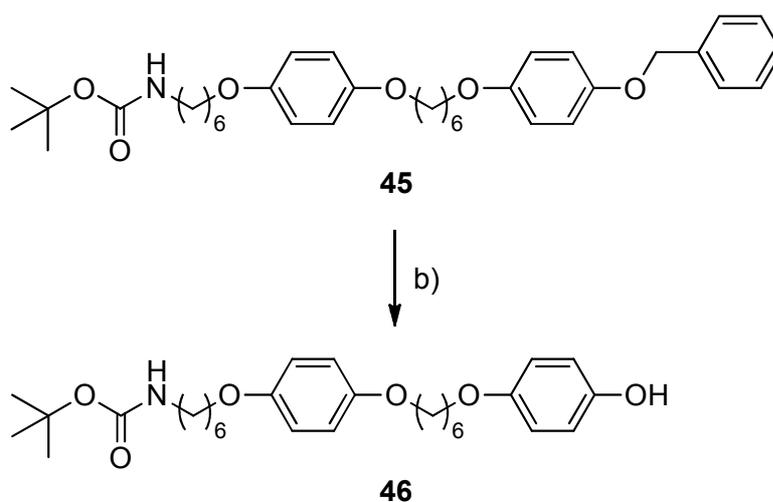


Abb. 3.48: Entschützung des Benzylethers **45** zum Phenolderivat **46**: a) Pd/C, H<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, 22 h, Raumtemp., 94 %.

Das Phenol **46** wurde anschließend in einer Williamson-Ethersynthese unter Verwendung von Natriumhydrid als Base mit 5-Chlorpentin (**34**) umgesetzt. Die Durchführung erfolgte analog zu einer Vorschrift von SCANLAN<sup>[72]</sup> und das Produkt **47** konnte in 76 % Ausbeute isoliert werden.

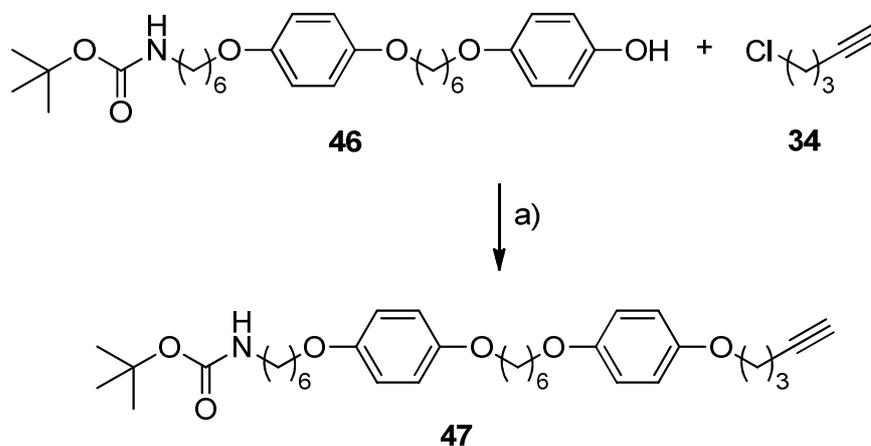


Abb. 3.49: Synthese des Alkins **47**: a) NaH, DMF, 18 h, Raumtemp., 76 %.

Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe erfolgte analog zu einer Vorschrift von BROUILLETTE.<sup>[70]</sup> Das Carbamat **47** wurde mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan umgesetzt und das Amin **48** wurde mit einer Ausbeute von 95 % erhalten.

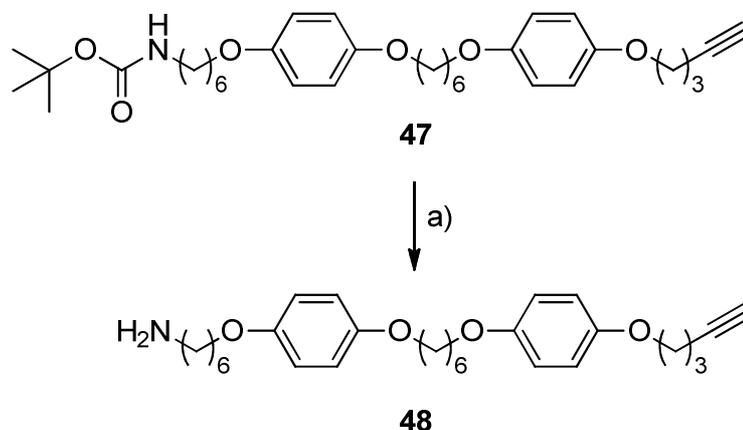


Abb. 3.50: Synthese des Amins **48**: a) TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 19 h, Raumtemp., 95 %.

Anschließend wurde das Amin **48** analog zu einer Vorschrift von ZIMMERMAN mit Chloracetylchlorid (**35**) zum Amid **49** umgesetzt.<sup>[73]</sup> Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in 70 % Ausbeute erhalten.

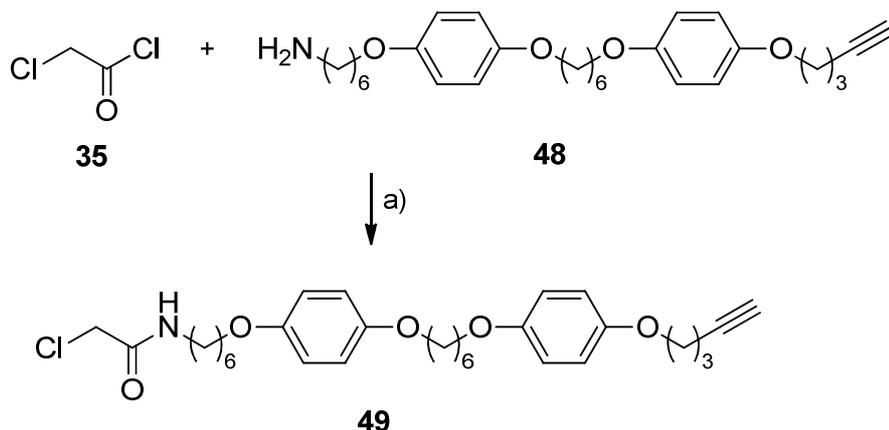


Abb. 3.51: Synthese der verlängerten Alkinkomponente **49**: a)  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4 h, Raumtemp., 70 %.

### 3.6.3 Synthese der verlängerten Alkinhalbachse **51**

Die Verknüpfung des Pyridinstoppers **18** mit der Alkinkomponente **49** erfolgte, wie bei der Synthese der kürzeren Alkinhalbachse **28** (vgl. Kap. 3.3.4), in einer Menshutkin-Reaktion. Die beiden Edukte **18** und **49** wurden zusammen mit Natriumiodid in 1,4-Dioxan 2 d unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt **50** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in 66 % Ausbeute isoliert werden.

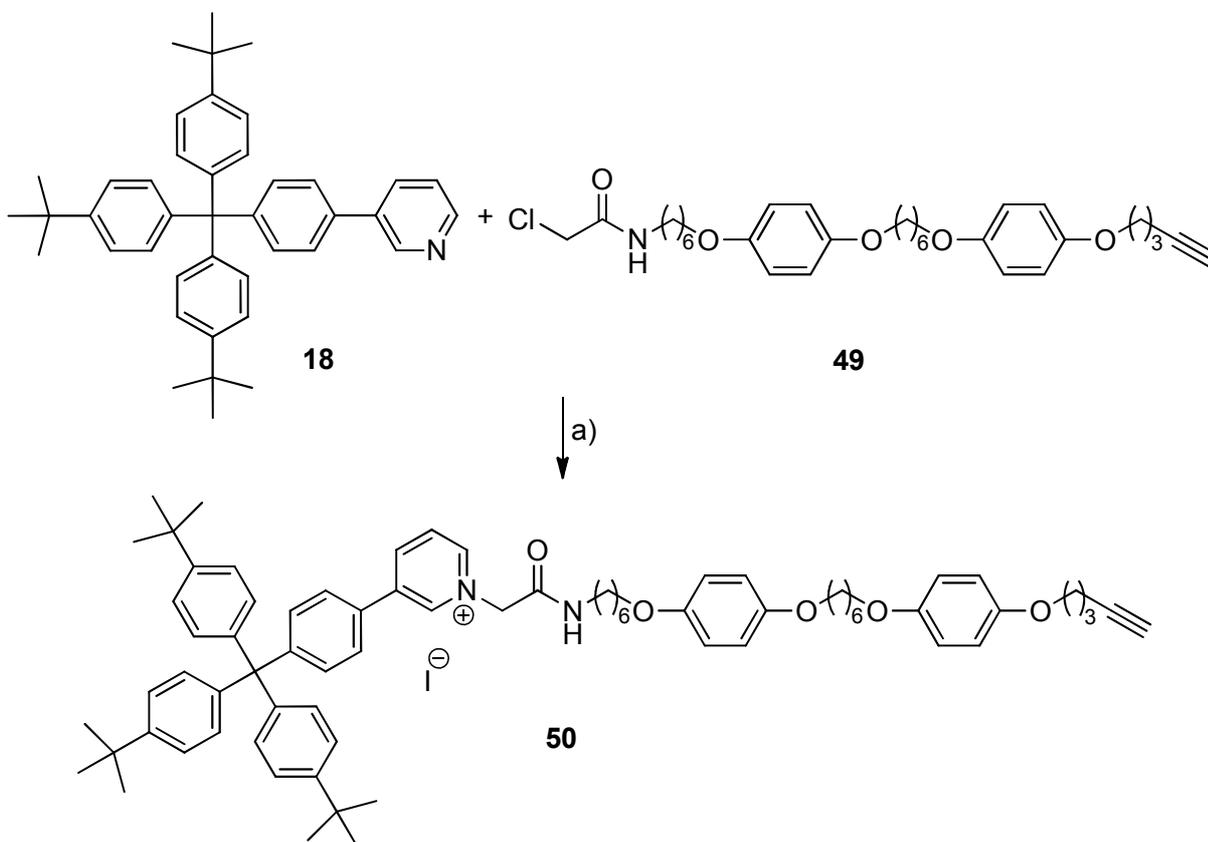


Abb. 3.52: Synthese des Pyridiniumiodids **50**: a)  $\text{NaI}$ , 1,4-Dioxan, 2 d, Rückfluss, 66 %.



Entfernung des Kupferkatalysators aus dem Makrozyklus wurde das Reaktionsgemisch 1 h mit einer methanolischen Kaliumcyanidlösung gerührt. Nach weiterer Aufarbeitung und mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung konnte das Rotaxan **52** in 7 % Ausbeute isoliert werden. Als Nebenprodukt wurde die freie Achse **53** in 28 % Ausbeute erhalten.

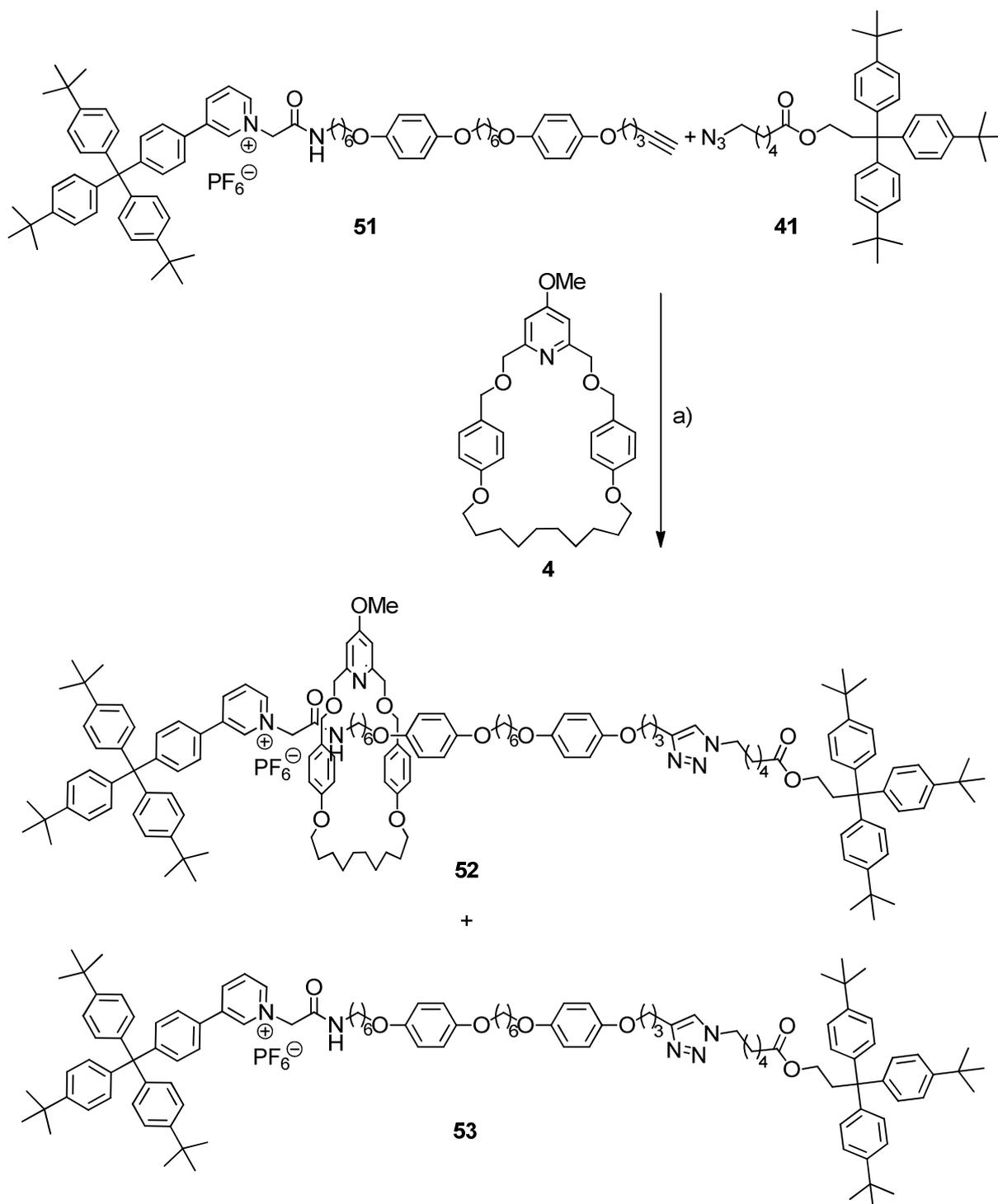


Abb. 3.54: Synthese des Rotaxans **52** mittels *trapping*-Verfahren in einer Kupfer(I)-katalysierten „click“-Reaktion: a) i. Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 d, Raumtemp., ii. KCN, MeOH, 7 % Rotaxan **52**, 28 % Achse **53**.

### 3.7.1 Strukturbeweis des Rotaxans **52**

Die Charakterisierung des Rotaxans **52** erfolgte mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Das MALDI-Massenspektrum zeigt ein Signal von  $m/z = 2190$ , was der Masse des Rotaxans ohne Gegenion entspricht. Zudem wurden hochaufgelöste Massenspektren am Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer (ICR-MS) gemessen, welche die elementare Zusammensetzung des Rotaxans bestätigen. Dabei wurden für das Rotaxan **52** sowohl ein Massenpeak bei  $m/z = 2188.3863$  für das einfach positiv geladene Molekül als auch ein Massenpeak bei  $m/z = 1094.6986$  für das zweifach positiv geladene Rotaxan **52** gefunden. Die Fehler liegen bei 1.1 ppm und 1.6 ppm.

In Abbildung Abb. 3.56 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des freien Makrozyklus **4**, des Rotaxans **52** und der freien Achse **53** gezeigt. Die Verschiebung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rotaxans **52** im Vergleich zu den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Einzelkomponenten Achse **53** und Makrozyklus **4** zeigt zum einen, dass es sich bei dem Rotaxan **52** um ein ineinandergreifendes Molekül handelt und lässt zum anderen Rückschlüsse auf die Position des Makrozyklus im Rotaxan zu.

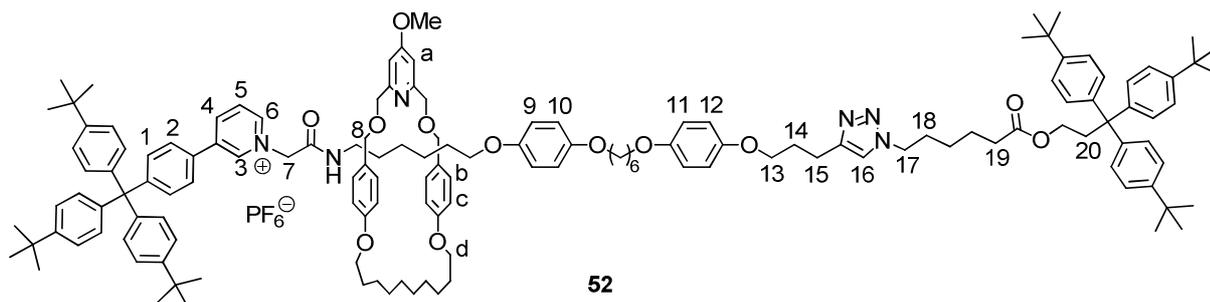


Abb. 3.55: Rotaxan **52**, ausgewählte Protonen der Achse wurden mit Zahlen, Protonen des Makrozyklus mit Buchstaben beschriftet.

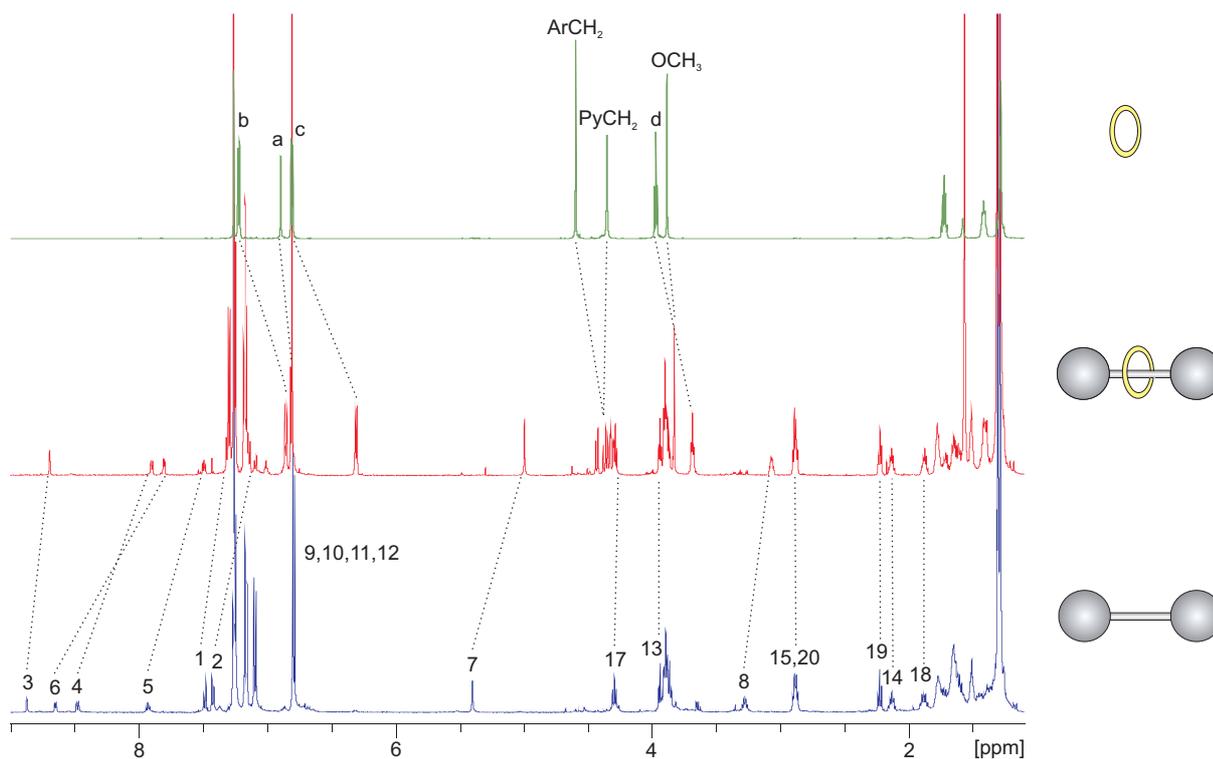


Abb. 3.56:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des freien Makrozyklus **4** (oben), des Rotaxans **52** (Mitte) und der freien Achse **53** (unten) in  $\text{CDCl}_3$ . Die Verschiebungen der Signale sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Wie auch beim kürzeren Rotaxan **43** (vgl. Kap. 3.5.1) sind die Pyridiniumsignale (3, 4, 5 und 6), sowie die Signale des benachbarten Aromaten (1 und 2) und die Methylengruppen 7 und 8 im Vergleich zur freien Achse **53** hochfeldverschoben. Dies zeigt, dass sich der Makrozyklus in der Nähe des Pyridiniumions bei der Amidbindestelle befindet. Diese Position ist sowohl durch eine mögliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffatom des Makrozyklus und der Amidbindestelle als auch durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Pyridiniumion und den beiden Aromaten des Makrozyklus begünstigt. Durch die Wechselwirkung mit der Achse sind auch die Makrozyklussignale b, c und d hochfeldverschoben. Zudem spalten auch hier die Methylengruppen  $\text{PyCH}_2$  und  $\text{ArCH}_2$  des

Makrozyklus in jeweils zwei Dubletts auf, da diese Protonen aufgrund der Orientierung des Makrozyklus auf der unsymmetrischen Achse nun nicht mehr identisch sind.

Desweiteren wurde das Rotaxan **52** mittels 2D-NOESY-NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei sind Kopplungen zwischen räumlich nahen Protonen zu sehen. Das NOESY-Spektrum weist Kreuzsignale zwischen der Methylengruppe 7 der Achse und den Makrozyklussignalen PyCH<sub>2</sub> und den aromatischen Protonen b auf (s. Abb. 3.57). Dies zeigt, dass sich der Makrozyklus bevorzugt bei der Amidbindestelle aufhält und entspricht den Ergebnissen aus dem Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der einzelnen Komponenten.

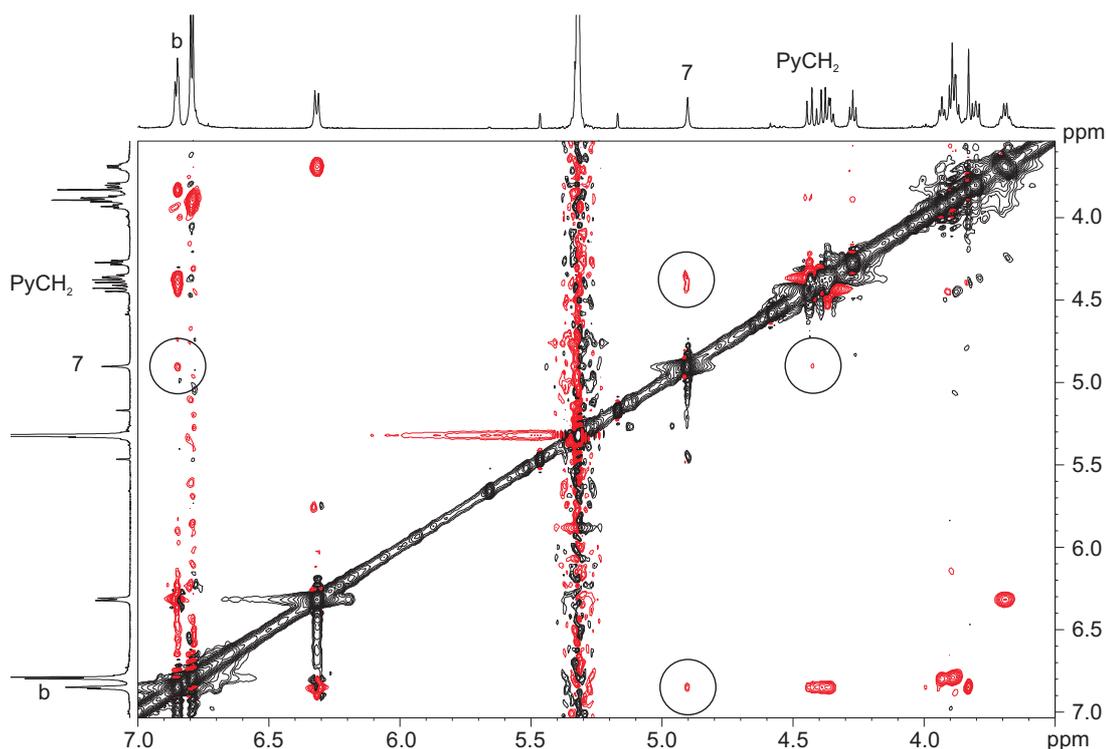


Abb. 3.57 Ausschnitt aus dem 2D-NOESY-Spektrum des Rotaxans **52** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 298 K. Die Kreuzsignale zwischen dem Achsensignal 7 bei 4.9 ppm und den Makrozyklussignalen PyCH<sub>2</sub> bei 4.4 ppm und b bei 6.8 ppm sind durch Kreise gekennzeichnet.

Eine weitere Untersuchungsmethode ist die Diffusions-NMR-Spektroskopie (DOSY). Damit lassen sich Diffusionskonstanten bestimmen, die von dem Molekulargewicht und der effektiven Größe und Form eines Moleküls abhängen.<sup>[80]</sup> In Abb. 3.58 ist das 2D-DOSY-Spektrum des Rotaxans **52** in deuteriertem Chloroform gezeigt. In dem zweidimensionalen Spektrum ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Probe gegen die Diffusionskonstanten aufgetragen. Dabei ist zu sehen, dass alle Rotaxansignale auf einer Horizontalen liegen, was bedeutet, dass alle Signale die gleiche Diffusionskonstante besitzen und somit zu einem Molekül gehören. Die beiden Signale, die nicht auf der Horizontalen liegen, sind Chloroform (7.26 ppm) und Wasser (1.56 ppm) zuzuordnen.

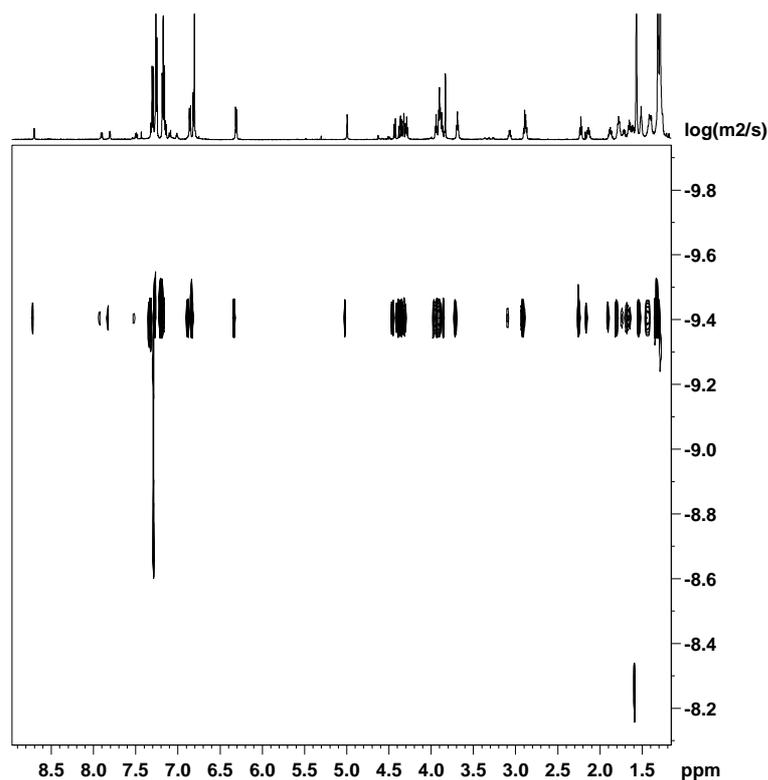


Abb. 3.58: 2D-DOSY-Spektrum des Rotaxans **52** in  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K. Sowohl die Achsensignale als auch die Makrozyklussignale besitzen die gleiche Diffusionskonstante. Die beiden abweichenden Signale gehören zu Chloroform (7.26 ppm) und Wasser (1.56 ppm).

Zudem wurden auch die Diffusionskonstanten der freien Achse **53**, des freien Makrozyklus **4** sowie einer Mischung aus beiden bestimmt. Die Diffusionskonstante lässt sich für jedes Signal im DOSY-Spektrum einzeln bestimmen. In Tabelle 3.1 sind repräsentative Diffusionskonstanten für je ein Achsensignal und ein Makrozyklussignal gezeigt.

Tabelle 3.1: Diffusionskonstanten  $D$  des Rotaxans **52**, der freien Achse **53**, des freien Makrozyklus **4** sowie einer Mischung aus Achse **53** und Makrozyklus **4** gemessen in  $\text{CDCl}_3$ .

	Diffusionskonstante $D$ [ $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ]	
	Achsensignal	Makrozyklussignal
Rotaxan <b>52</b>	3.62 (8.70 ppm)	3.60 (6.32 ppm)
Achse <b>53</b>	3.38 (9.13 ppm)	—
Makrozyklus <b>4</b>	—	8.11 (6.81 ppm)
Achse <b>53</b> + Makrozyklus <b>4</b>	3.50 (8.53 ppm)	8.04 (4.60 ppm)

Der Makrozyklus **4** weist im Vergleich zur Achse **53** und zum Rotaxan **52** eine deutlich größere Diffusionskonstante auf, was auf seine geringere Größe zurückzuführen ist. In der Rotaxanprobe hat das Makrozyklussignal hingegen die gleiche Diffusionskonstante wie das Achsensignal, was darauf zurückzuführen ist, dass der Makrozyklus nun nicht mehr frei diffundieren kann, sondern auf der Achse aufgefädelt ist. Im Vergleich zur Diffusionskonstante des Rotaxans **52** ist die Diffusionskonstante der Achse **53** etwas geringer. Dies entspricht zunächst nicht den Erwartungen, da die Achse ein geringeres Molekulargewicht aufweist. Eine mögliche Erklärung lässt sich jedoch in der positiven Ladung der Achse finden. Die Diffusionskonstante ist nicht nur vom Molekulargewicht, sondern auch vom solvodynamischen Radius abhängig. Diese Solvathülle wird wiederum von der Ladung des Moleküls beeinflusst. Während die positive Ladung im Rotaxan durch den Makrozyklus abgeschirmt ist, wird die positive Ladung in der Achse durch Lösungsmittel solvatisiert, was eine kleinere Diffusionskonstante zur Folge hätte. In dem Gemisch aus Achse und Makrozyklus werden, wie erwartet, zwei unterschiedliche Diffusionskonstanten für das Achsensignal und das Makrozyklussignal gemessen. Jedoch weichen beide Werte leicht von den gemessenen Werten für die Einzelkomponenten ab, was allerdings noch im Rahmen der Messgenauigkeit liegt.

### 3.7.2 pH-Schaltbarkeit des Rotaxans **52**

Anschließend sollte gezeigt werden, dass sich das Rotaxan **52** in Abhängigkeit des pH-Wertes schalten lässt. Der Shuttle-Prozess ist in Abb. 3.59 dargestellt. Im unprotonierten Zustand befindet sich der Makrozyklus in der Nähe der Amidbindestelle. Durch Zugabe einer Säure erfolgt die Protonierung des Pyridinstickstoffatoms des Makrozyklus, wodurch dieser eine positive Ladung erhält. Aufgrund der permanent positiven Ladung auf der Achse erfährt der Makrozyklus eine Abstoßung und bewegt sich von der Amidbindestelle weg. Durch Zugabe einer Base wird der Makrozyklus wieder deprotoniert und wandert zurück zu seiner Ausgangsposition.

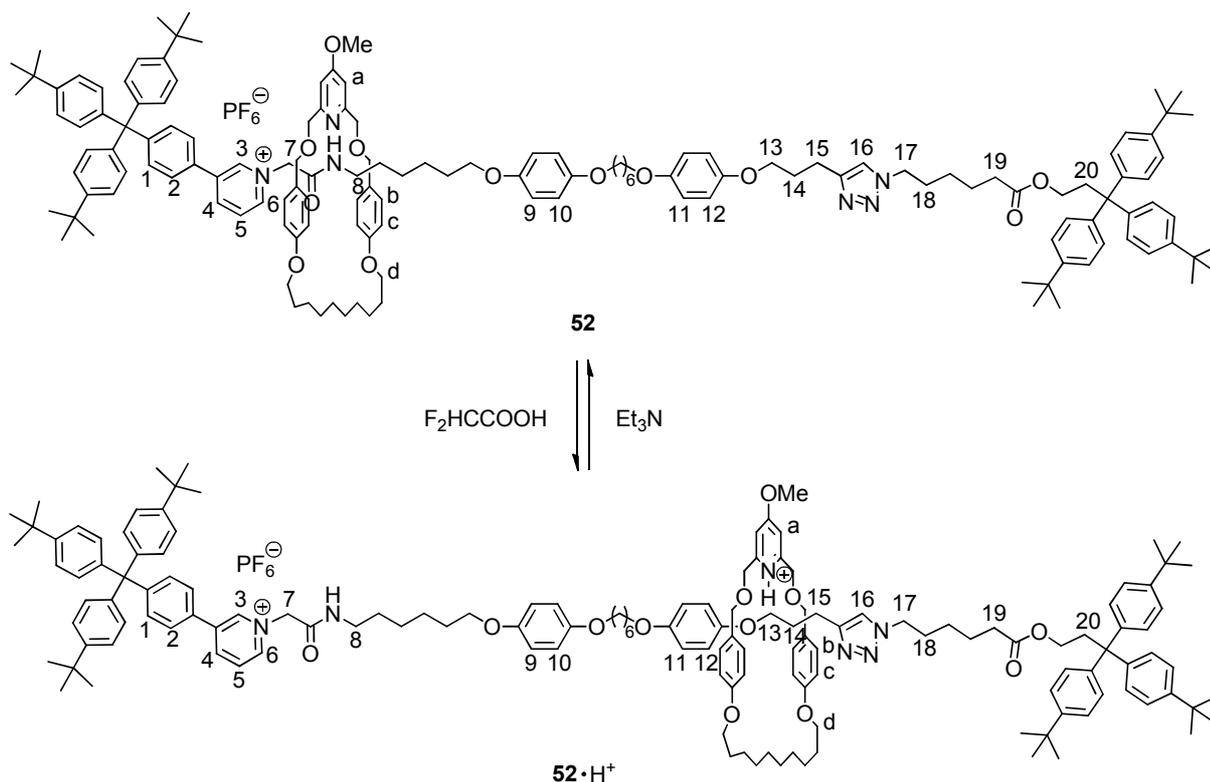


Abb. 3.59: Die Shuttle-Bewegung des Makrozyklus im Rotaxan **52** lässt sich durch Zugabe von Säure bzw. Base schalten.

Der Nachweis der pH-abhängigen Schaltbarkeit des Rotaxans **52** erfolgte durch NMR-Spektroskopie. Die Durchführung erfolgte analog zu den pH-Experimenten mit dem kürzeren Rotaxan **43** (s. Kap. 3.5.2), wobei als Lösungsmittel statt deuteriertem Chloroform deuteriertes Dichlormethan verwendet wurde, um eine mögliche Zersetzung des Rotaxans durch Säurespuren im Chloroform zu verhindern. In einem NMR-Röhrchen wurden 1.5 mg des Rotaxans **52** in 600  $\mu\text{L}$  deuteriertem Dichlormethan vorgelegt. Für Triethylamin und Difluoressigsäure wurden etwa 140 bis 150 mM Stammlösungen hergestellt und die Zugabe erfolgte in 3 bis 15  $\mu\text{L}$  Schritten. Das Rotaxan **52** wurde zweimal hin und her geschaltet.

In Abb. 3.60 sind  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des reinen Makrozyklus **4** vor und nach Protonierung mit Difluoressigsäure gezeigt. Durch die Protonierung des Pyridinstickstoffatoms des Makrozyklus **4** wird die Elektronendichte im Pyridinring verringert, so dass einige Signale tieffeldverschoben sind. Dies sind die Pyridinprotonen a, sowie die direkten Substituenten  $\text{PyCH}_2$  und  $\text{OCH}_3$ . Während die Signale der Protonen a und der Methoxygruppe  $\text{OCH}_3$  um 0.20 bis 0.25 ppm zu tieferem Feld verschoben sind, ist die Methylengruppe  $\text{PyCH}_2$  um 0.40 ppm verschoben. Dies ist vermutlich auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton des Pyridins und dem Sauerstoffatom zwischen den Methylengruppen  $\text{PyCH}_2$  und  $\text{ArCH}_2$  zurückzuführen, da dies die Elektronendichte noch weiter verringert und auch die Methylengruppe  $\text{ArCH}_2$  um 0.07 ppm tieffeldverschoben ist.

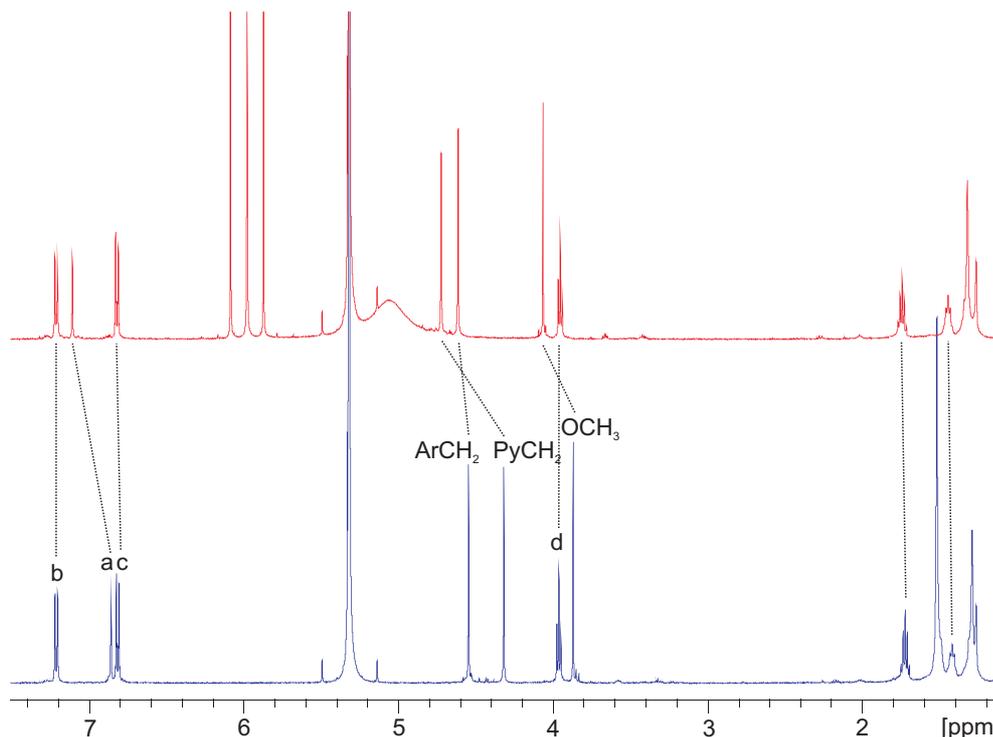


Abb. 3.60:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Makrozyklus **4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  vor (unten) und nach Zugabe von  $\text{HF}_2\text{CCOOH}$  (oben). Zur Benennung der Signale s. Abb. 3.59.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur pH-abhängigen Schaltbarkeit des Rotaxans **52** sind in Abb. 3.62 gezeigt. Nach Zugabe der Säure weisen einige Signale eine Tieffeldverschiebung auf. Dies sind die Protonen des Pyridiniumions (3, 4, 5 und 6) und des benachbarten Aromaten (1 und 2). Diese Protonen waren vorher durch den Einfluss des Makrozyklus im Vergleich zur freien Achse hochfeldverschoben (vgl. Abb. 3.56). Die Verschiebung der Signale zeigt, dass sich die chemische Umgebung dieser Protonen geändert hat, was der Fall wäre, wenn sich der protonierte Makrozyklus vom Pyridiniumion wegbewegt. Zudem sind auch die Makrozyklus-signale b, c und d tieffeldverschoben, was auf eine veränderte Umgebung des Makrozyklus zurückzuführen ist. Die Verschiebung der Pyridinprotonen a und der Methoxygruppe des Makrozyklus ist auf die Protonierung und die damit veränderte Elektronendichte im Pyridinring zurückzuführen.

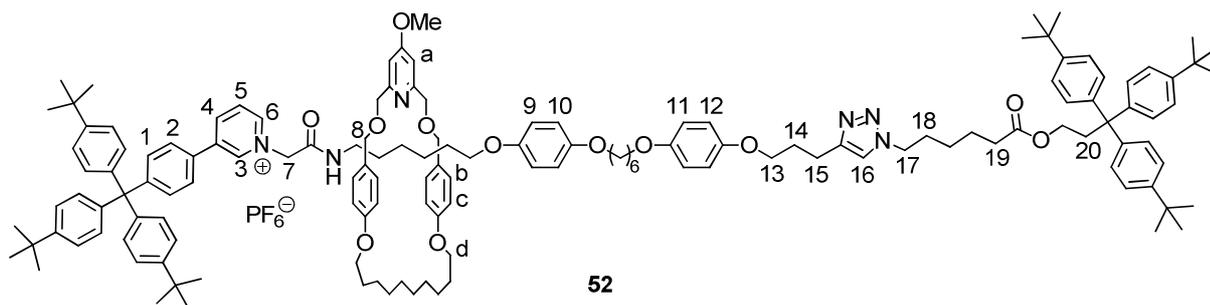


Abb. 3.61: Verlängertes Rotaxan **52**, ausgewählte Protonen des Makrozyklus sind mit Buchstaben, Protonen der Achse mit Zahlen beschriftet.

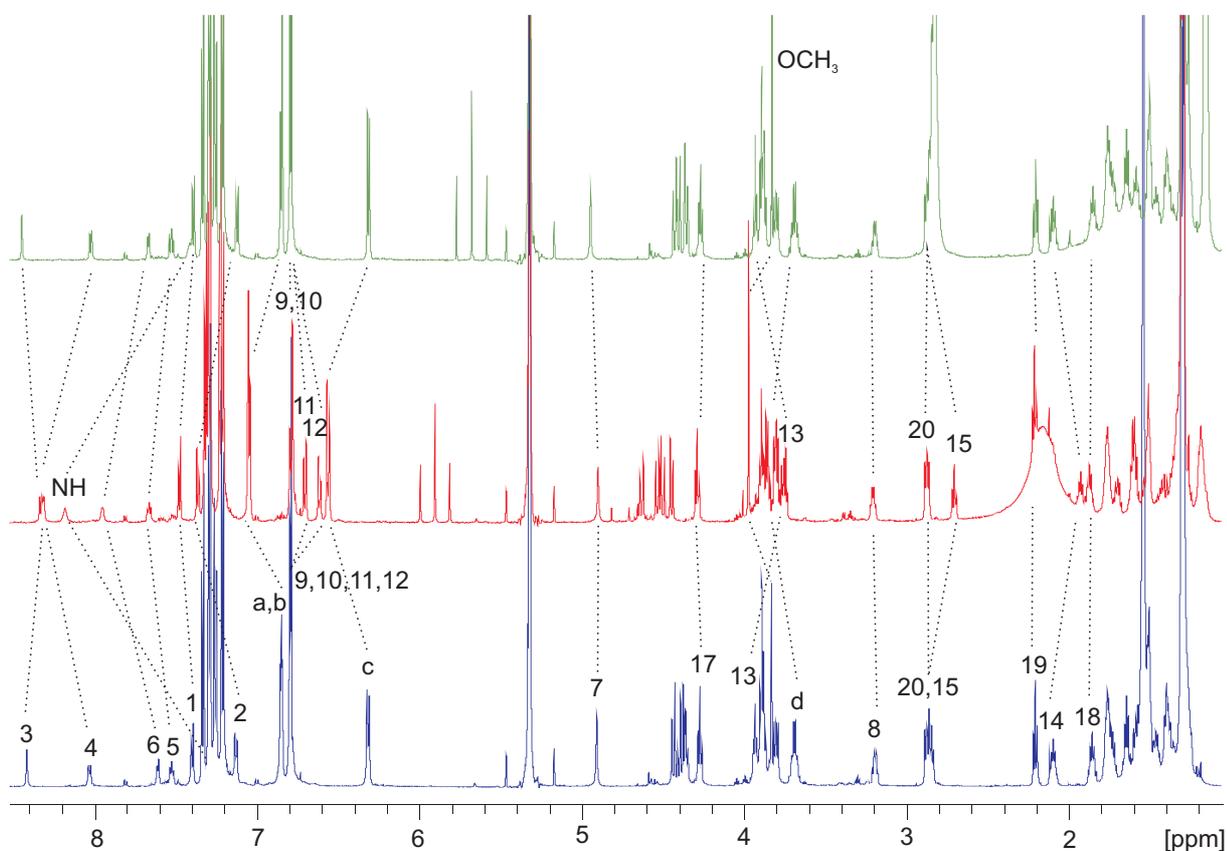


Abb. 3.62: pH-Abhängige Schaltbarkeit des Rotaxans **52** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : reines Rotaxan (unten), nach Zugabe von 3.2 Äq.  $\text{HF}_2\text{CCOOH}$  (Mitte) und nach Zugabe von 3.2 Äq.  $\text{Et}_3\text{N}$  (oben).

Neben den Tieffeldverschiebungen gibt es auch einige Signale, die nun zu höherem Feld verschoben sind. Dies sind die Protonen 11 und 12 des Aromaten neben der Triazoleinheit, sowie die Methylengruppen 13, 14 und 15 zwischen diesem Aromaten und der Triazoleinheit. Während die Protonen 11 und 12 in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des reinen Rotaxans aufgrund ihrer nahezu identischen chemischen Umgebung als Singulett auftraten, sind sie nun in zwei Dubletts aufgespalten, die unterschiedliche weit hochfeldverschoben sind. Dies zeigt, dass sich der Makrozyklus nun bevorzugt zwischen der Triazoleinheit und dem Aromaten aufhält. Diese Position können durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den

Aromaten des Makrozyklus und dem Aromaten der Achse stabilisiert werden. Auch wäre eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffatom des Triazols und dem N–H-Proton des Makrozyklus denkbar.

Durch Zugabe der Base wird der Makrozyklus wieder deprotoniert und die Signale bewegen sich wieder zu ihrer Ausgangsposition zurück. Dies zeigt, dass sich der Makrozyklus nun wieder bevorzugt bei der Amidbindestelle aufhält.

Um die Position des protonierten Makrozyklus im Rotaxan **52**•H<sup>+</sup> nachweisen zu können, wurden von der der Rotaxanprobe nach Zugabe von Difluoressigsäure auch 2D-NOESY-Spektren aufgenommen. Das 2D-NOESY-Spektrum zeigt ein Kreuzsignal zwischen den aromatischen Protonen b des Makrozyklus und den aromatischen Protonen 12 der Achse (s. Abb. 3.63). Dies zeigt, dass sich der Makrozyklus im protonierten Zustand in der Nähe des von der positiven Ladung weiter entfernten Aromaten aufhält und das eine Stabilisierung dieser Position vermutlich auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Aromaten zurückzuführen ist.

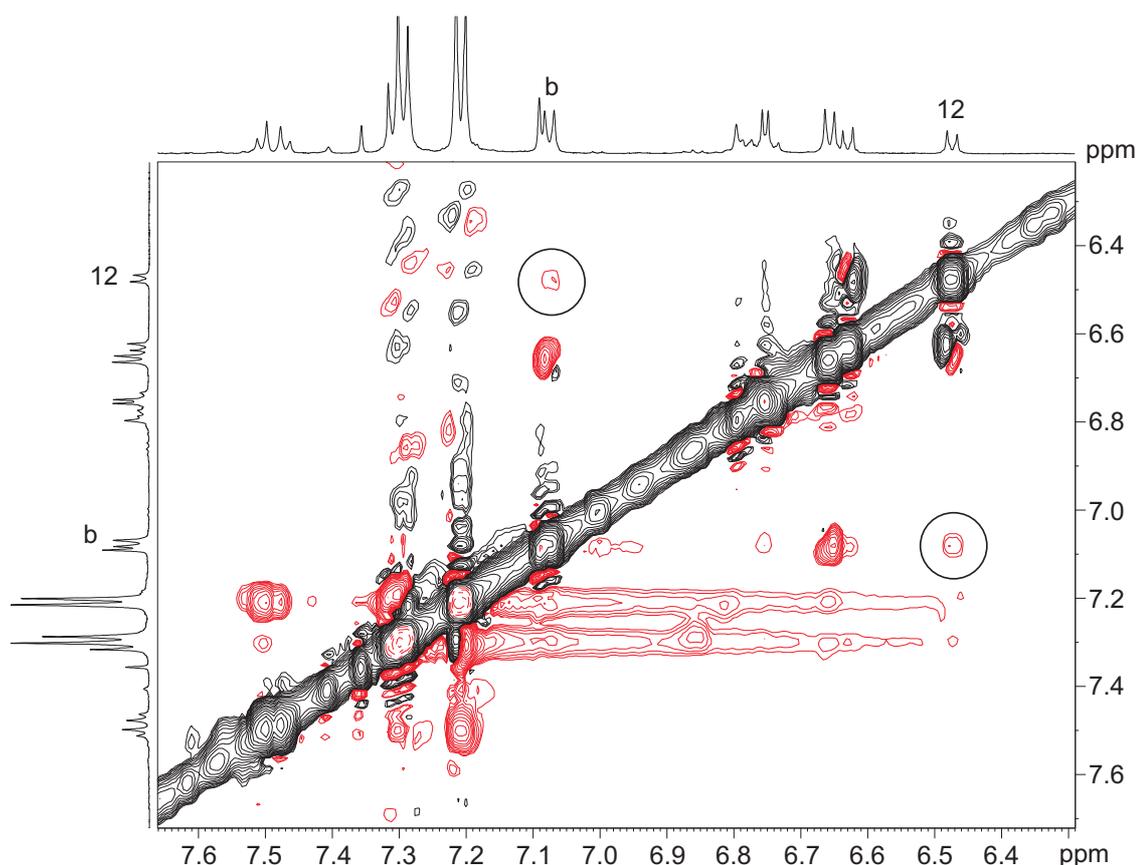


Abb. 3.63: Ausschnitt aus dem 2D-NOESY-Spektrum des protonierten Rotaxans **52**•H<sup>+</sup> in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 298 K. Die Kreuzsignale zwischen dem Achsensignal 12 bei 6.45 ppm und dem Makrozyklussignal b bei 7.06 ppm sind durch Kreise gekennzeichnet.

Das verlängerte Rotaxan **52** konnte erfolgreich synthetisiert werden und die Ausbeute wurde im Vergleich zum kürzeren Rotaxan **43** von 3 % auf 7 % gesteigert. Durch DOSY-Messungen wurde eindeutig gezeigt, dass der Makrozyklus auf dem Rotaxan aufgefädelt ist und dass es sich nicht um ein Aggregat aus Achse **53** und Makrozyklus **4** handelt. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass sich der Makrozyklus bevorzugt bei der Amidbindestelle aufhält, was die Ausgangsposition für das pH-abhängige Shuttle ist. Die Protonierung des Makrozyklus führt, wie geplant, zu einer Abstoßung mit der permanent positiven Ladung auf der Achse. Allerdings ist die Vorzugsposition des protonierten Makrozyklus nicht bei der Carbonylfunktion, sondern zwischen der Triazoleinheit und dem benachbarten Aromaten. Die Carbonylgruppe ist für die Shuttle-Funktion des Rotaxans somit nicht notwendig. Zudem konnte gezeigt werden, dass dieser Schaltvorgang reversibel ist und der Makrozyklus nach Deprotonierung wieder zu seiner Ausgangsposition zurückkehrt.

### 3.8 Untersuchungen zur photochemischen Schaltbarkeit

Wie bereits in Kap. 3.5.2 und Kap. 3.7.2 gezeigt, konnten die Rotaxane **43** und **52** durch Säure- und Basenzugabe geschaltet werden. Das Ziel des Projektes ist es jedoch, ein Rotaxan auch lichtgetrieben durch eine photoschaltbare Säure schalten zu können. In Kap. 1.3 wurden bereits einige mögliche Photosäuren vorgestellt. Sowohl *ortho*-Nitrotoluol **54** (s. Abb. 3.64) als auch  $\alpha$ -Dinitrobenzylpyridin **55** ( $\alpha$ -DNBP) (s. Abb. 3.65) tautomerisieren bei Belichtung mit UV-Licht in acidere Formen.

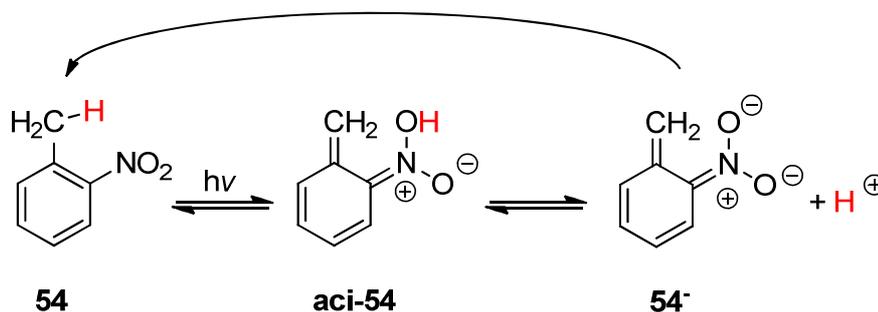


Abb. 3.64: Photoisomerisierung von *ortho*-Nitrotoluol **54**.

Allerdings liegt die Quantenausbeute der *aci*-Form des *ortho*-Nitrotoluols **aci-54** nur bei 0.9 % und bei einer längeren Belichtungszeit treten Nebenreaktionen auf.<sup>[38]</sup> Bei der Belichtung von  $\alpha$ -DNBP **55** entsteht zunächst die sehr kurzlebige, acide **OH**-Form, welche sich in die stabilere **NH**-Form umwandelt. Diese hat eine Halbwertszeit von 4.6 s in Ethanol bei Raumtemperatur und einen pK<sub>s</sub>-Wert von 5.9.<sup>[37]</sup>



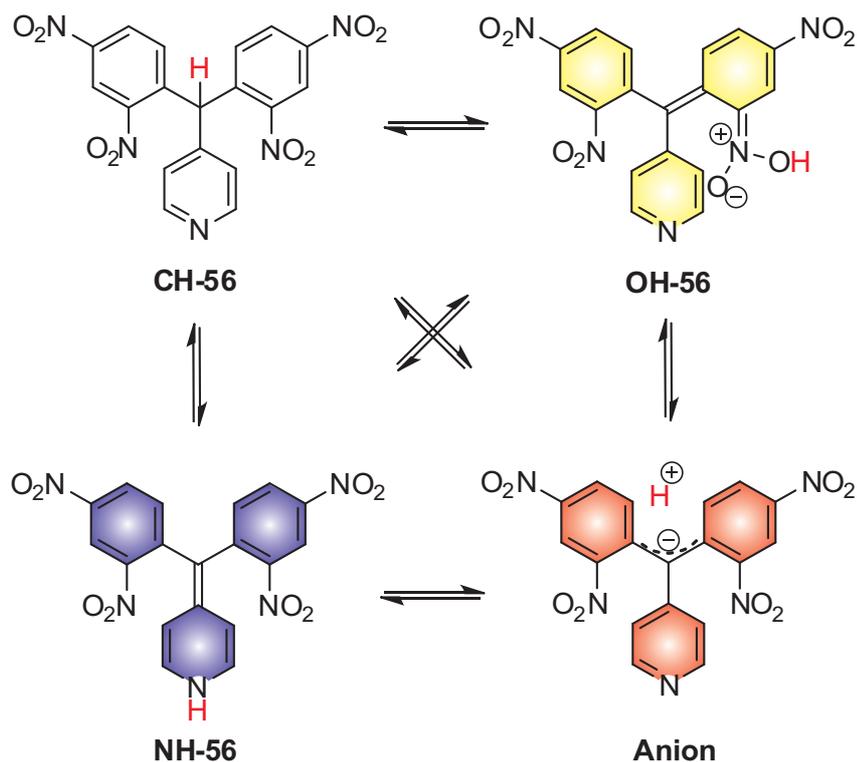


Abb. 3.66: Bei der Belichtung von Bis- $\gamma$ -DNBP **56** entsteht neben den **OH**- und **NH**-Isomeren auch das deprotonierte Anion.<sup>[37]</sup>

Um das Rotaxan lichtgetrieben schalten zu können, ist die Protonierung des Makrozyklus durch die Photosäure notwendig. Im Rotaxan ist der Makrozyklus durch eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden, was die Protonierung des Makrozyklus etwas erschwert. Zunächst sollte überprüft werden, ob die Photosäure in der Lage ist, den reinen Makrozyklus **4** zu protonieren. Die Protonierung des Pyridinstickstoffatoms des Makrozyklus durch Difluoressigsäure führt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zur Tieffeldverschiebung der Pyridinprotonen a sowie der Signale der direkten Substituenten des Pyridins, der Methoxygruppe und der Methylengruppe (s. Abb. 3.68).

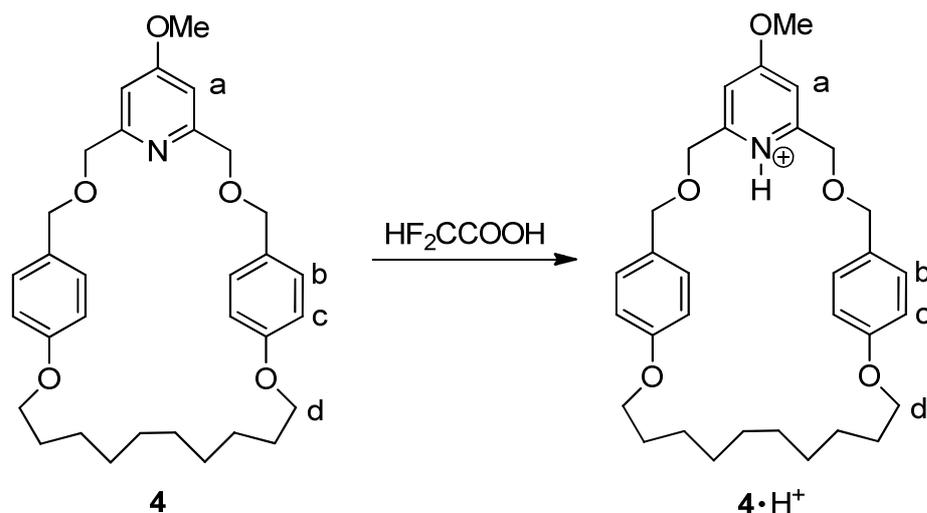


Abb. 3.67: Durch Zugabe von Difluoressigsäure lässt sich der Makrozyklus **4** protonieren.

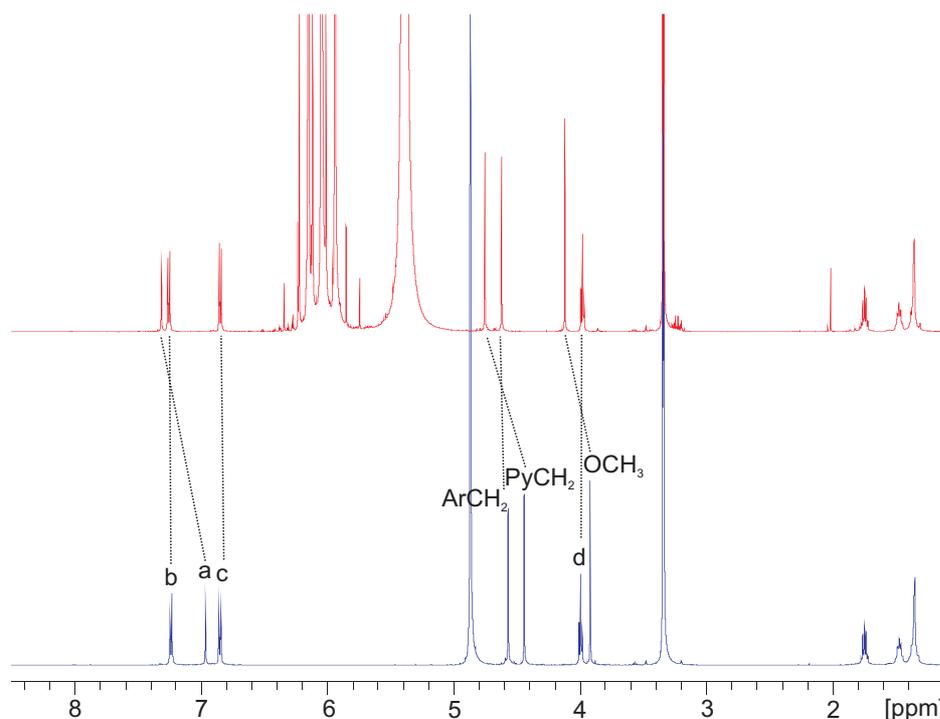


Abb. 3.68:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Makrozyklus **4** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  vor (unten) und nach Zugabe von Difluoressigsäure (oben). Das Wassersignal bei 4.87 ppm wird durch die Protonierung verschoben und verbreitert. Das Signal bei 6 ppm gehört zur Difluoressigsäure.

Zunächst wurde Bis- $\gamma$ -DNBP **56**, welches von FREJ zur Verfügung gestellt wurde, in deuteriertem Methanol gelöst und 3 min mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Beim Belichten zeigte sich das Entstehen der **NH**-Form bereits deutlich durch die blaue Färbung der Lösung. Zudem wies das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neue Signale auf, die vermutlich der **NH**-Form zuzuordnen sind. Desweiteren ist eine deutliche Intensitätsabnahme der Signale der **CH**-Form zu erkennen. Das Verhältnis von **CH**-Form zu **NH**-Form beträgt etwa 1 zu 1.8 (s. Abb. 3.69).

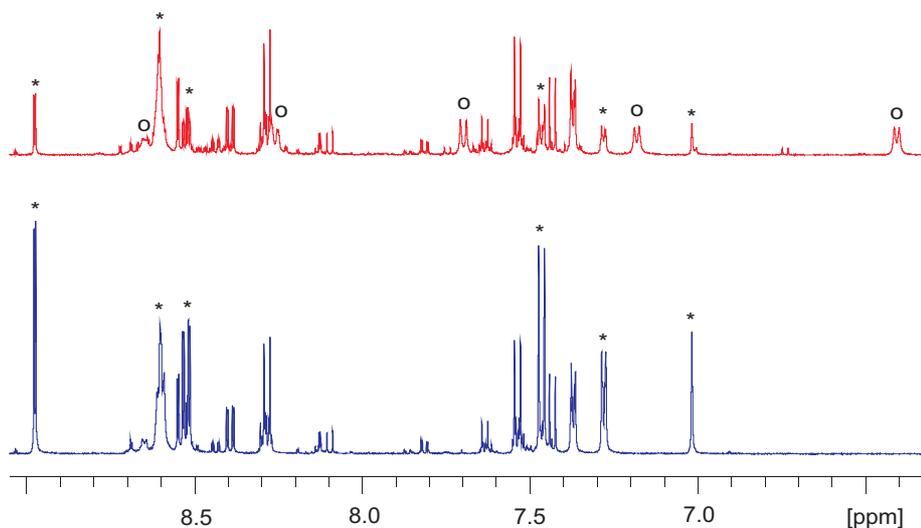


Abb. 3.69:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Bis- $\gamma$ -DNBP **56** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  vor (unten) und nach Belichtung (oben). Die Signale des **CH**-Isomers des Bis- $\gamma$ -DNBPs **56** sind mit \* gekennzeichnet, die neu entstandenen Signale mit o.

Anschließend wurde der Makrozyklus **4** mit vier Äquivalenten Bis- $\gamma$ -DNBP **56** in deuteriertem Methanol vorgelegt und die Probe wurde wiederum 3 min Licht mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. In Abb. 3.70 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Gemisches vor und nach dem Belichten gezeigt. Die Lösung zeigte eine deutliche Blaufärbung und im Spektrum sind die Signale der **NH**-Form zu sehen. Die Signale des Makrozyklus zeigen allerdings keine Verschiebung, woraus geschlossen werden kann, dass der Makrozyklus nicht in protonierter Form vorliegt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass nicht genug Photosäure in der **NH**-Form vorliegt, da diese durch Belichten nicht vollständig in die **NH**-Form geschaltet wird. Doch auch bei der Verwendung von acht Äquivalenten Bis- $\gamma$ -DNBP **56** konnte keine Veränderung bei den Makrozyklussignalen festgestellt werden.

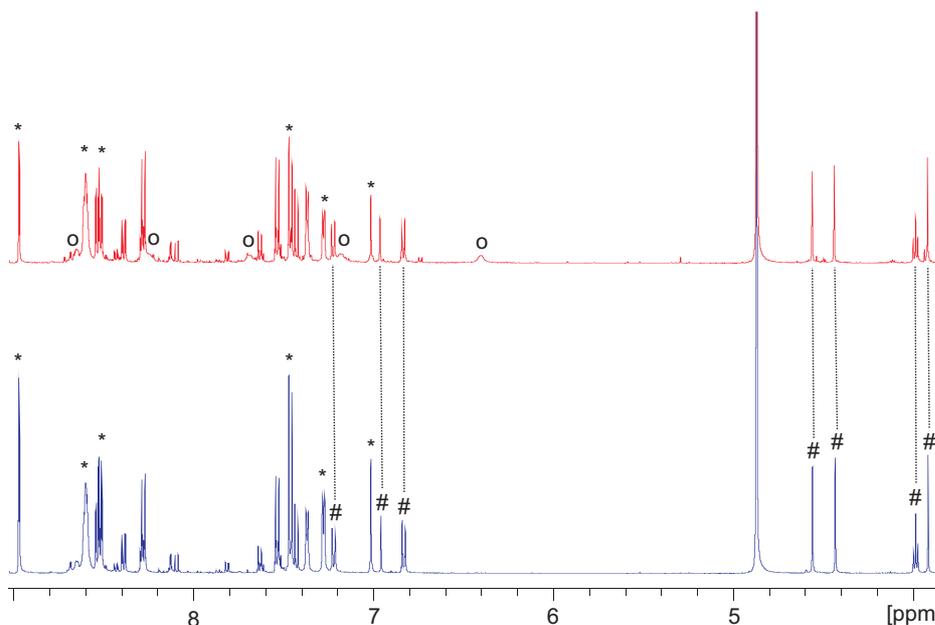


Abb. 3.70:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eines Gemisches aus Makrozyklus **4** und 4 Äq. Bis- $\gamma$ -DNBP **56** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  vor (unten) und nach Belichtung (oben). Die Signale des **CH**-Isomers des Bis- $\gamma$ -DNBPs sind mit \* gekennzeichnet, die neu entstandenen Signale mit o und die Signale des Makrozyklus mit #.

Eine weitere Erklärung wäre, dass der Makrozyklus **4** nicht basisch genug ist, um die **NH**-Form zu deprotonieren. Die Basizität des Makrozyklus **4** lässt sich nur abschätzen, ebenso verhält es sich bei Bis- $\gamma$ -DNBP **56**. Denn es sind lediglich die  $\text{p}K_s$ -Werte der Isomere des  $\alpha$ -DNBPs **55** bekannt, wobei dieses ein anderes Substitutionsmuster aufweist.<sup>[41]</sup> Zur Überprüfung, ob eine stärkere Base durch die Photosäure Bis- $\gamma$ -DNBP **56** protoniert werden kann, wurde das Experiment mit 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) anstelle des Makrozyklus **4** wiederholt. DMAP ist mit einem  $\text{p}K_s$ -Wert von 9.70 eine starke Base und sollte durch die Photosäure protoniert werden können.<sup>[59]</sup> Bei der Protonierung von DMAP mit Difluoressigsäure kommt es zu einer Tieffeldverschiebung der Methylgruppen und der aromatischen Protonen in 3- und 5-Position. Ein Gemisch aus 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) und 5 Äquivalenten Bis- $\gamma$ -DNBP **56** in deuteriertem Methanol wurde 3 min mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet und direkt im Anschluss ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (s. Abb. 3.71). Die Blaufärbung der Lösung und das Entstehen der neuen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR weisen wiederum auf die Bildung der **NH**-Form des Bis- $\gamma$ -DNBPs **56** hin. Zudem nimmt die Intensität der Signale der **CH**-Form ab. Das Spektrum zeigt zudem, dass die Signale des DMAPs zu tieferem Feld verschoben sind, was auf eine Protonierung des DMAPs zurückzuführen ist.

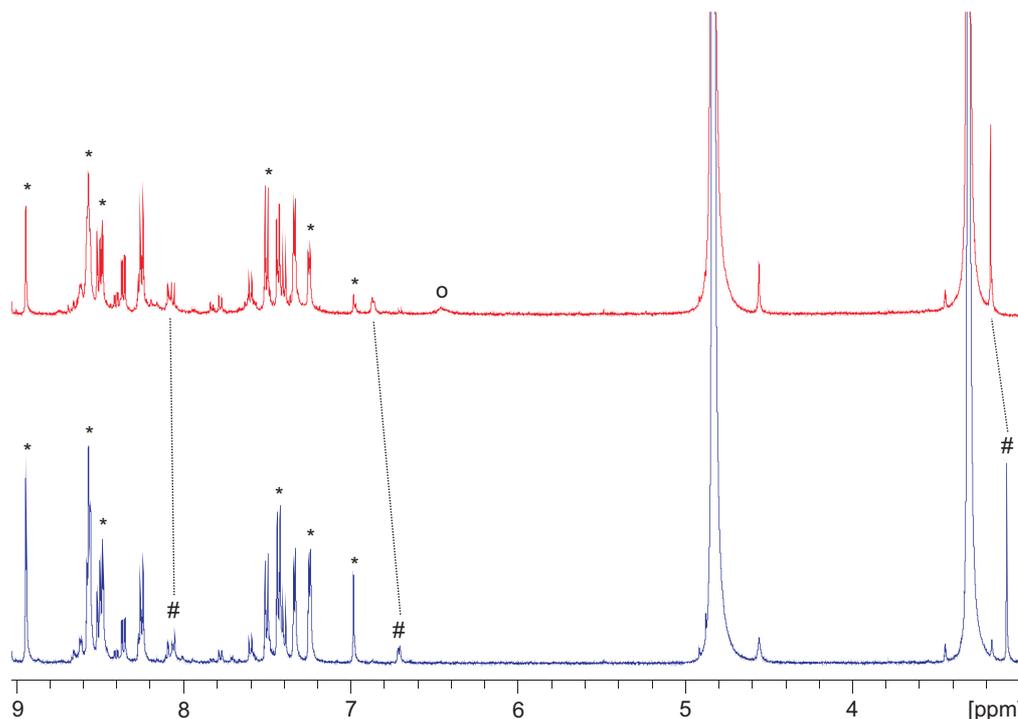


Abb. 3.71:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von DMAP und 5  $\text{\AA}$ q. Bis- $\gamma$ -DNBP **56** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  vor (unten) und nach Belichtung (oben). Die Signale des Bis- $\gamma$ -DNBPs **56** sind mit \* gekennzeichnet, die Signale des DMAPs mit #.

Es konnte also gezeigt werden, dass die Acidität der **NH**-Form von Bis- $\gamma$ -DNBP **56** in Methanol nicht ausreicht, um den Makrozyklus **4** zu protonieren. Eine basischere Pyridinverbindung, wie DMAP, wird hingegen protoniert. Eine mögliche Lösung für die Protonierung des Makrozyklus durch eine Photosäure wäre also, für das Rotaxan einen basischeren Makrozyklus zu verwenden. Alternativ könnte eine acidere Photosäure verwendet werden. Dies wäre bei der **OH**-Form des *ortho*-Nitrotoluols der Fall. Allerdings lässt sich die Protonierung des Makrozyklus durch *ortho*-Nitrotoluol in einem NMR-Experiment aufgrund der kurzen Lebensdauer der **OH**-Form nicht überprüfen. Dazu wäre ein spezieller Versuchsaufbau erforderlich, bei dem die Probe während der Aufnahme eines NMR-Spektrums belichtet wird.

### 3.9 Darstellung eines amphiphilen Rotaxans

In Kap. 3.5 und Kap. 3.7 konnte bereits gezeigt werden, dass pH-schaltbare Rotaxane erfolgreich hergestellt werden können. Im Rotaxan **52** wurde zudem bereits eine Verlängerungseinheit eingebaut, durch die das Rotaxan in der Lage sein sollte, eine Membran zu überspannen. Um das Rotaxan jedoch in eine Membran einbringen zu können, ist es notwendig, das Rotaxan mit wasserlöslichen Stoppereinheiten auszustatten. Von STODDART wurde bereits ein geeigneter hydrophiler Stopper entwickelt, der über wasserlösliche Ethylenglykolketten verfügt.<sup>[81,82]</sup> Um einen gerichteten Einbau in eine Membran zu ermöglichen, sollten die beiden Stopper jedoch mit unterschiedlichen wasserlöslichen Gruppen substituiert werden, weshalb der literaturbekannte Ethylenglykolstopper nur auf einer Seite verwendet werden kann. Um die Stopper möglichst unterschiedlich zu gestalten, bietet sich für die andere Seite ein geladener Stopper an. Dies wird beispielsweise durch eine Sulfonsäurefunktion erreicht.

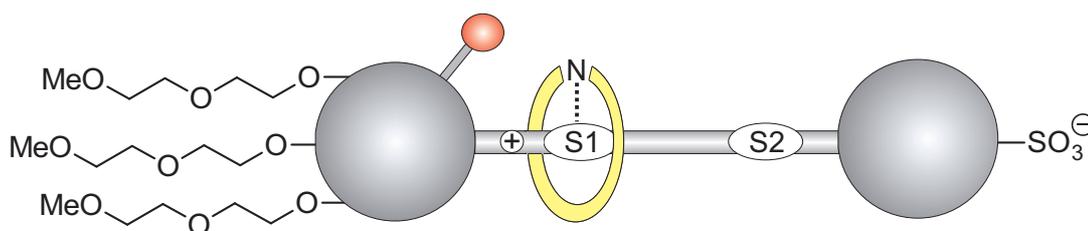


Abb. 3.72: Schematische Darstellung eines amphiphilen Rotaxans mit photoschaltbarer Säure (in rot).

Die Darstellung eines solchen Rotaxans kann mittels *trapping*-Verfahren in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition erfolgen, so dass eine Alkinhalbachse und eine Azidhalbachse benötigt werden. Die Stoppereinheit der Alkinhalbachse muss dazu mit wasserlöslichen Ethylenglykolketten versehen werden und zudem sollte die Alkinhalbachse mit einer photoschaltbaren Säure verknüpft werden. Die Verknüpfung des Ethylenglykolstoppers mit einer Photosäureeinheit ist bereits SCHEUTJENS in ihrer Masterarbeit gelungen.<sup>[53]</sup> Die Stoppereinheit der Azidhalbachse sollte hingegen mit einer Sulfonsäure als wasserlöslicher Gruppe substituiert werden.

### 3.10 Synthese einer Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit

#### 3.10.1 Konzept und Syntheseübersicht

Die Synthese einer Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit erfolgte auf einem konvergenten Syntheseweg. Dazu wurde eine Halbachse mit einer Hydroxygruppe auf der einen Seite und einer Alkylkette mit einer endständigen Azidfunktion hergestellt. Über die Hydroxygruppe erfolgte die Verknüpfung mit einem Alkylhalogenid, welches über eine geschützte Sulfonsäurefunktion verfügt. Die Azidhalbachse kann anschließend in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit einer Alkinhalbachse und einem Makrozyklus nach dem *trapping*-Verfahren zum gewünschten Rotaxan umgesetzt werden. Da eine freie Sulfonsäure bei der Bildung des Rotaxans mittels *trapping*-Methode stören könnte, erfolgt die Entschützung der Sulfonsäure erst nach der Rotaxansynthese. In Kap. 3.7.2 konnte bereits gezeigt werden, dass die Triazoleinheit als Bindestelle für den protonierten Makrozyklus fungiert. Daher wurde auf die Carbonylfunktion als zweite Bindestelle verzichtet.

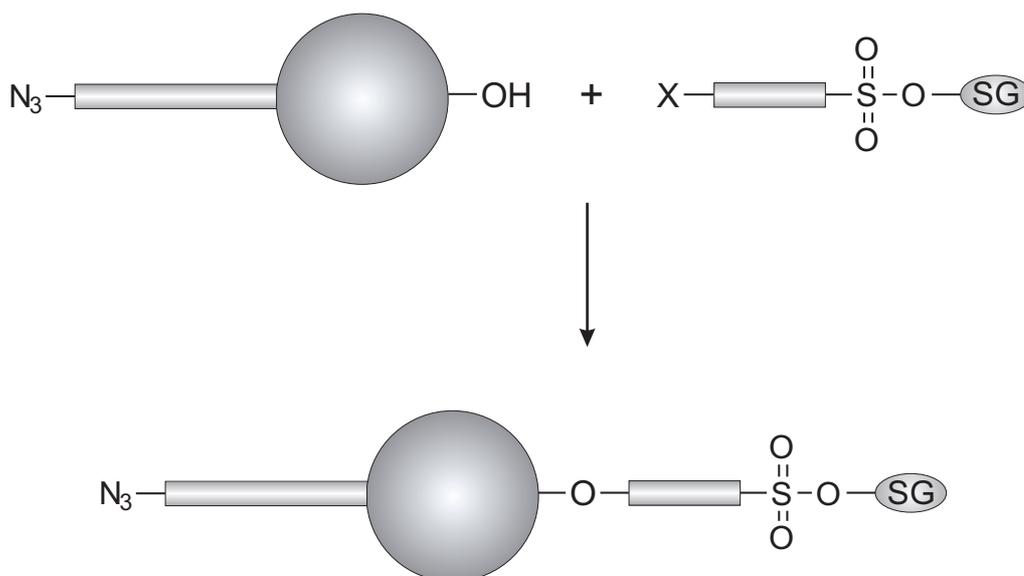


Abb. 3.73: Schematische Darstellung zur Synthese einer Azidhalbachse mit einer Sulfonsäureeinheit (SG = Schutzgruppe, X = Halogenid).

Die Darstellung der Azidhalbachse mit einer Hydroxygruppe erfolgte in einer sechsstufigen Synthese ausgehend von 4-Bromphenol (**57**), welches zunächst als Benzylether geschützt wurde. Im nächsten Schritt wurde das Bromid **58** mit Benzophenon **59** zum Methanolderivat **60** umgesetzt. In einer Phenolschmelze wurde anschließend das Produkt **61** erhalten, welches dann mit 1,6-Dibromhexan **33** verethert wurde. Nach der Benzylentschützung wurde das Bromid **63** in ein Azid **64** überführt.

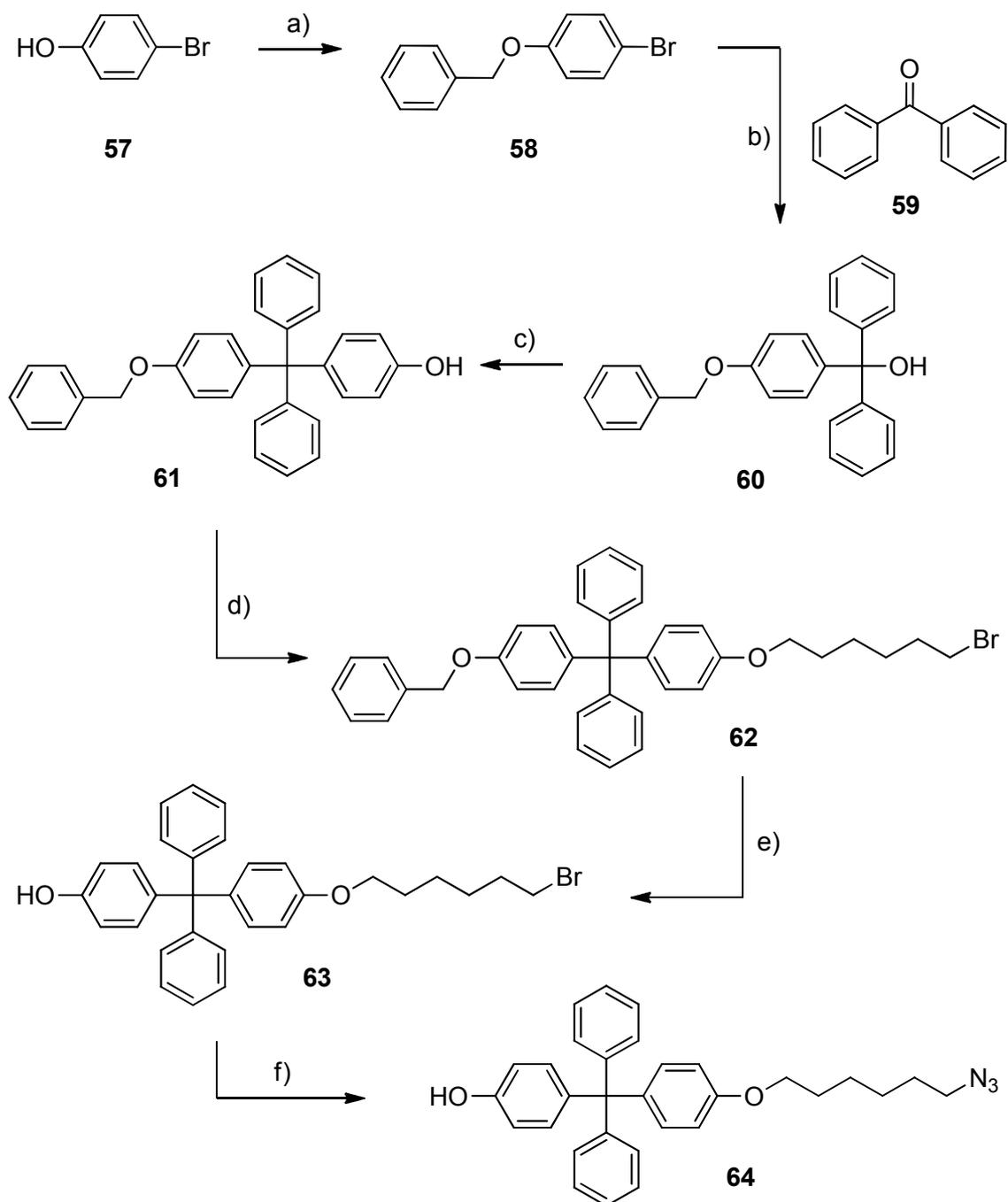


Abb. 3.74: Syntheseüberisicht zur Darstellung einer Azidhalbachse mit Hydroxygruppe **64**: a) Benzylschützung, b) Darstellung des Methanolderivates **60**, c) elektrophile Aromatensubstitution, d) Williamson-Ethersynthese, e) Entschützung, f) nucleophile Substitution.

Zur Darstellung des Alkylhalogenids mit geschützter Sulfonsäurefunktion wurde vom Natriumsulfonat **65** ausgegangen, welches zunächst ins Sulfonsäurechlorid **66** überführt wurde. Anschließend wurde die Sulfonsäurefunktion als Sulfonsäureester **67** geschützt. Als Schutzgruppe wurde ein Tetrahydropyranderivat verwendet, da dieses unter basischen Bedingungen stabil ist und sich relativ einfach unter eher milden Bedingungen in einer Finkelstein-Reaktion mit Natriumiodid in Aceton abspalten lässt.<sup>[83]</sup> Durch die anschließende

Veretherung der Hydroxygruppe der Azidhalbachse **64** mit dem Alkylbromid **67** sollte die Azidhalbachse mit Sulfonsäurefunktion **68** erhalten werden.

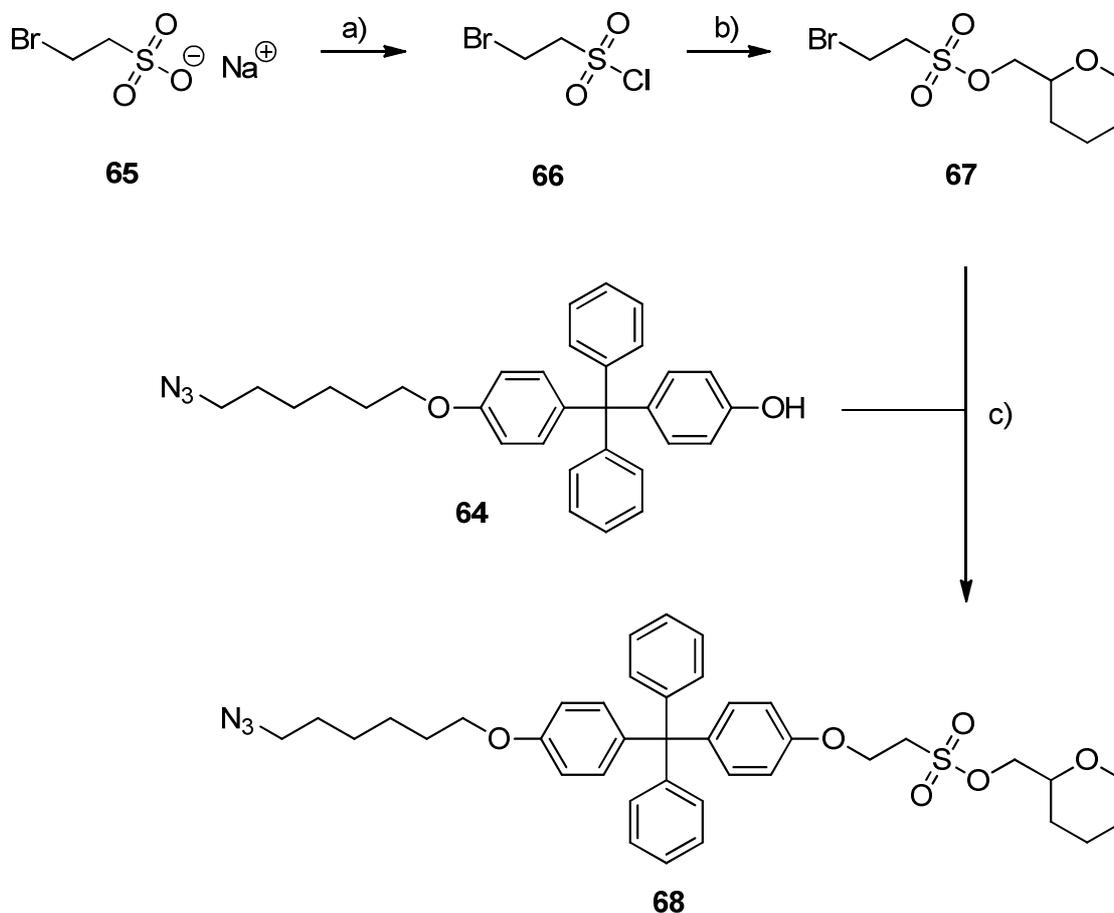


Abb. 3.75: Synthesepfad zur Darstellung der Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit **68**: a) Chlorierung, b) Schützung, c) Williamson-Ethersynthese.

### 3.10.2 Synthese der Azidhalbachse mit Hydroxygruppe **64**

Zur Darstellung der Azidhalbachse mit Hydroxygruppe **64** wurde zunächst 4-Bromphenol (**57**) in einer Williamson-Ethersynthese mit Benzylbromid (**69**) zum Benzylether **58** umgesetzt. Die Durchführung erfolgte nach einer Vorschrift von KONDO unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid.<sup>[84]</sup> Das Produkt **58** wurde in 74 % Ausbeute erhalten.

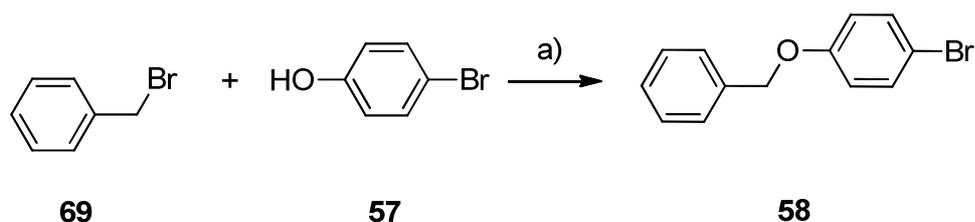


Abb. 3.76: Synthese von 1-(Benzyloxy)-4-brombenzol (**58**): a)  $K_2CO_3$ , DMF, 19 h, Raumtemp., 74 %.

Zur Darstellung des Methanolderivates **60** wurden 1-(Benzyloxy)-4-bromphenol (**58**) und Benzophenon (**59**) mit *n*-Butyllithium analog zu einer Vorschrift von YAMAMOTO umgesetzt.<sup>[65]</sup> Das Bromid **58** wurde dazu bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt und durch Zugabe von *n*-Butyllithium erfolgte der Brom-Lithium-Austausch. Nachdem 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von Benzophenon (**59**), so dass die lithiierte Spezies nucleophil am Carbonylkohlenstoffatom des Benzophenons (**59**) angreifen konnte. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur und wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt **60** nach säulenchromatographischer Reinigung in 87 % Ausbeute erhalten werden.

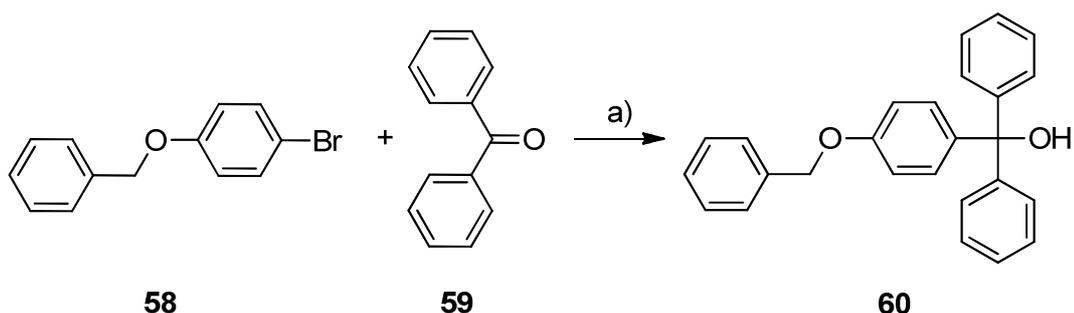


Abb. 3.77: Synthese des Methanolderivates **60**: i. *n*BuLi, THF, 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , ii. Benzophenon (**59**), 20 h, Raumtemp., iii.  $H_2O$ , 87 %.

Im nächsten Schritt wurde das Methanolderivat **60** in einer Schmelze mit Phenol **70** unter Zugabe von katalytischen Mengen Salzsäure umgesetzt. Die Reaktion wurde zunächst analog zu einer Vorschrift von HEATH und STODDART durchgeführt und 21 h auf  $110\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt.<sup>[52]</sup> Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte jedoch kein Produkt erhalten werden. Stattdessen wurden Nebenprodukte erhalten, die darauf hinweisen, dass die Reaktion des Methanolderivates **60** mit dem Phenol **70** stattfand, die Benzylschutzgruppe jedoch abgespalten wurde und anschließend in einer elektrophilen Aromatensubstitution mit Phenol **70** und dem entschützten Produkt **72** reagiert hat.<sup>[85,86]</sup>

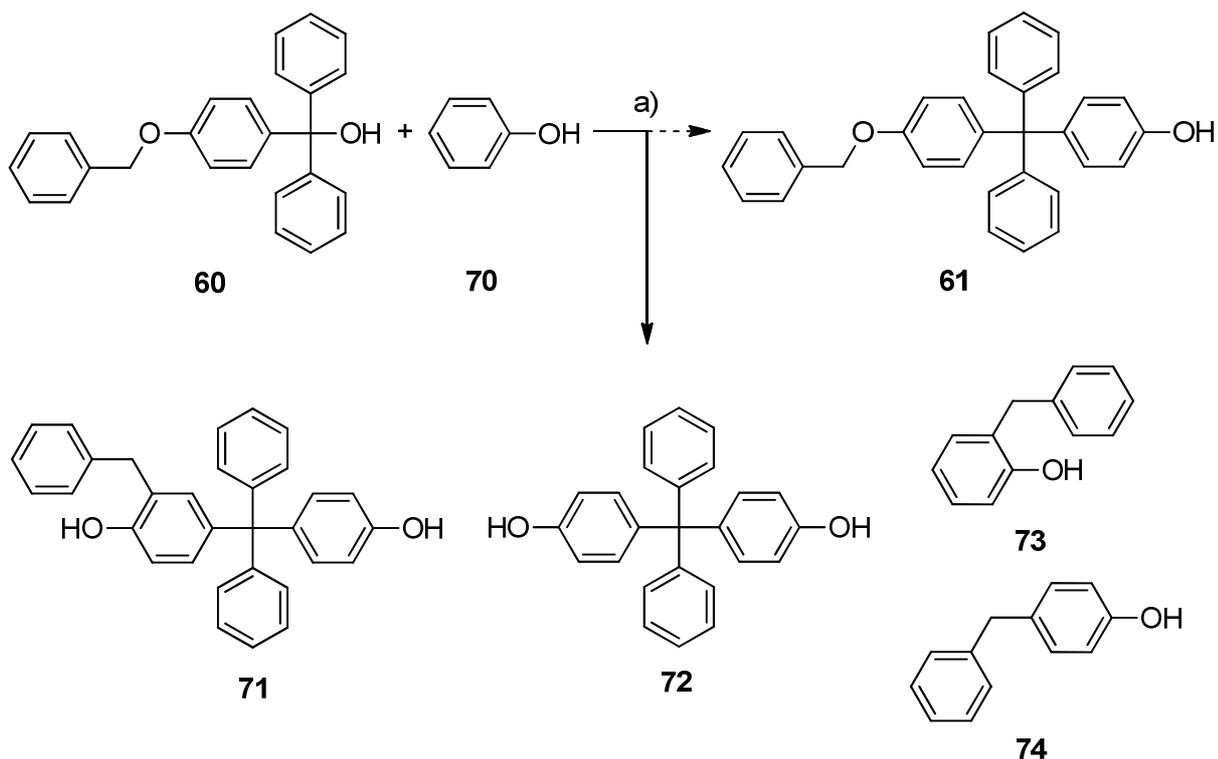


Abb. 3.78: Versuch zur Synthese des Phenolderivates **61** und entstandene Nebenprodukte **71** – **74**. a) konz. HCl, 21 h, 110 °C.

Um die Abspaltung der Benzylschutzgruppe zu verhindern, wurde die Reaktion bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt. Das Methanoderivat **60** und Phenol **70** wurden auf 45 °C erwärmt, und nach Zugabe von katalytischen Mengen konzentrierter Salzsäure wurde die Schmelze noch 27 h auf 45 °C erwärmt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **61** in 29 % Ausbeute erhalten werden. Die Bildung der in Abb. 3.78 gezeigten Nebenprodukte konnte nicht festgestellt werden.

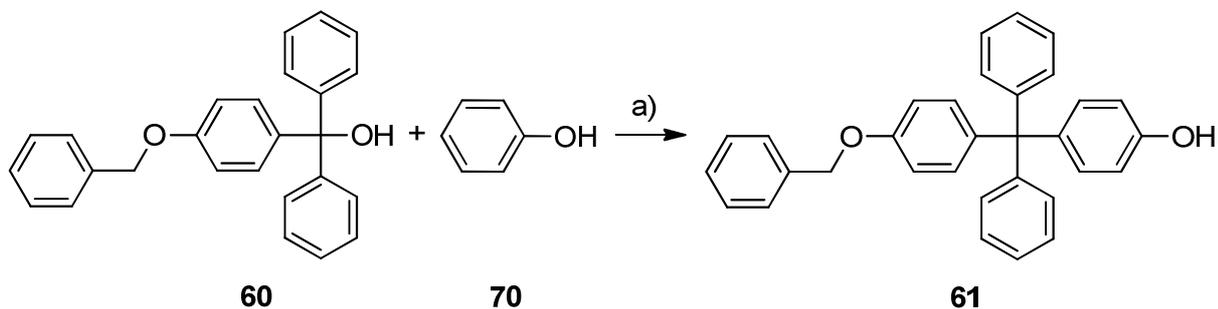


Abb. 3.79: Synthese des Phenolderivates **61**: a) konz. HCl, 27 h, 45 °C, 29 %.

Anschließend wurde das Phenolderivat **61** in einer Williamson-Ethersynthese mit 1,6-Dibromhexan (**33**) umgesetzt. Die Durchführung erfolgte analog zu einer Vorschrift von PETZER mit Kaliumcarbonat als Base in wasserfreiem Aceton.<sup>[87]</sup> Das Dibromid **33** wurde im

zweifachen Überschuss eingesetzt, um die zweifach Substitution am Dibromid **33** zu verhindern. Das Produkt **62** konnte in 59 % Ausbeute erhalten werden.

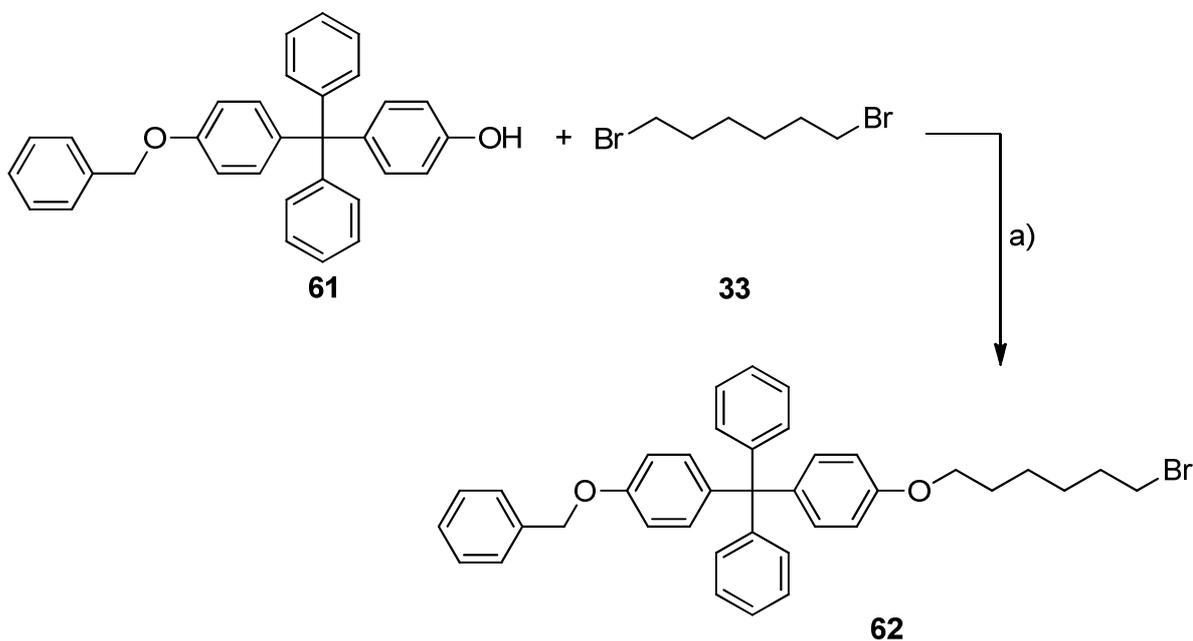


Abb. 3.80: Synthese des Bromids **62**: a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aceton, 21 h, Rückfluss, 59 %.

Zur hydrogenolytischen Abspaltung der Benzylschutzgruppe wurden der Benzylether **62** und Palladium auf Aktivkohle in einem Gemisch aus Chloroform und Ethylacetat vorgelegt, und es wurde zunächst 1 h Wasserstoff durch die Suspension geleitet. Anschließend wurde das Gemisch noch 22 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach Filtrieren über Kieselgel konnte das Produkt **63** in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

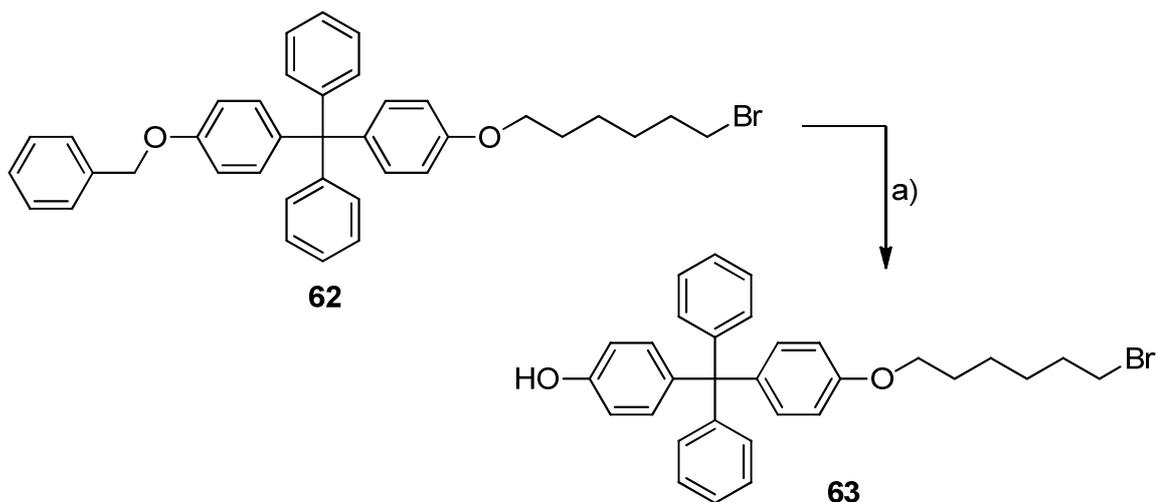


Abb. 3.81: Entschützung des Benzylethers **62** zum Phenolderivat **63**: a) H<sub>2</sub>, Pd/C, CHCl<sub>3</sub>/Ethylacetat (1:1), 22 h, Raumtemp., quant.

Im nächsten Schritt wurde das Bromid **63** analog zu einer Vorschrift von BHATTACHARYA<sup>[76]</sup> ins Azid **64** überführt. Dazu wurde das Bromid **63** mit Natriumazid in *N,N*-Dimethylformamid für 22 h auf 80 °C erwärmt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Azid **64** in 94 % Ausbeute erhalten werden.

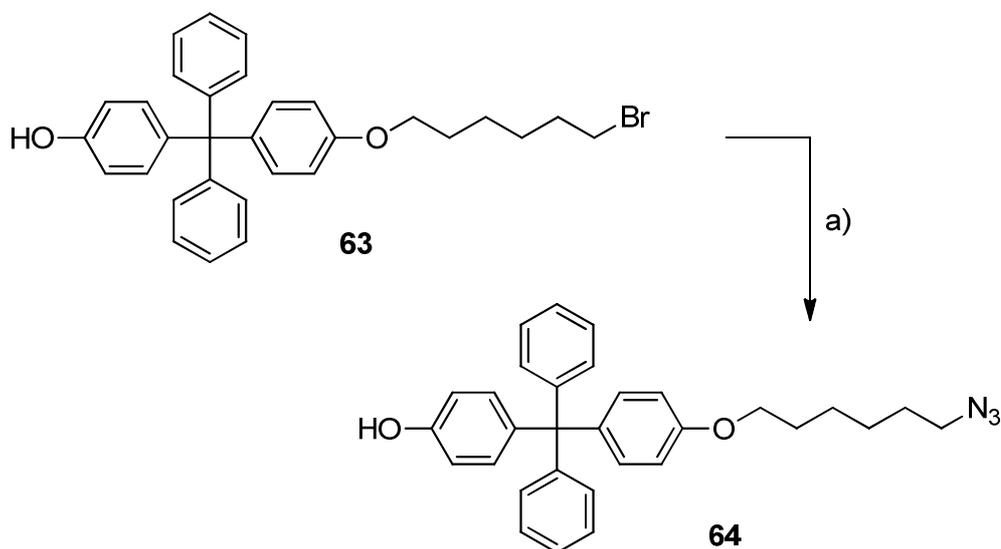


Abb. 3.82: Synthese des Azids **64**: a)  $\text{NaN}_3$ , DMF, 22 h, 80 °C, 94 %.

### 3.10.3 Synthese der Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit **84**

Zur Darstellung der Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit wurde ein Halogenalkylsulfonat hergestellt, welches im letzten Schritt mit der Azidhalbachse mit Hydroxygruppe **64** verethert werden soll. Dazu wurde von Natrium-2-bromethansulfonat (**65**) ausgegangen, welches zunächst nach einer Vorschrift von AUCLAIR mit Phosphorpentachlorid ins Sulfonsäurechlorid **66** überführt wurde.<sup>[88]</sup> Das Natriumsulfonat **65** und Phosphorpentachlorid wurden zunächst 30 min auf 130 °C erhitzt und anschließend noch 30 min auf 70 °C. Nach Vakuumdestillation konnte das Produkt **66** in 79 % Ausbeute erhalten werden, wobei als Nebenprodukt auch das Eliminierungsprodukt **75** gefunden wurde.

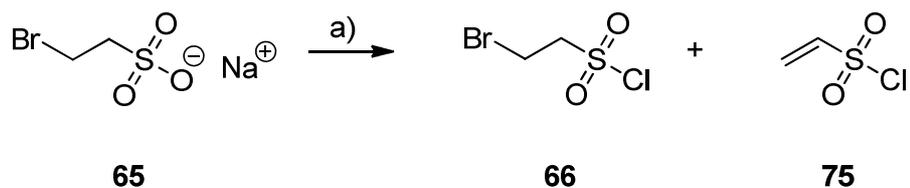


Abb. 3.83: Synthese des Sulfonsäurechlorids **66**: a)  $\text{PCl}_5$ , 30 min 130 °C, dann 30 min 70 °C, 79 %.

Im nächsten Schritt wurde das Sulfonsäurechlorid **66** mit 2-Hydroxymethyl-tetrahydropyran **76** analog zu einer Vorschrift von MILLER umgesetzt.<sup>[83]</sup> Die Reaktion wurde in wasserfreiem Dichlormethan unter Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als Base durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte jedoch nur das Eliminierungsprodukt **77** in 49 % Ausbeute erhalten werden. Die Veresterung hatte zwar stattgefunden, jedoch kam es unter basischen Bedingungen zu einer Eliminierung von Bromwasserstoff. Die Eliminierung war in diesem Fall durch das Entstehen eines Vinylsulfonsäureesters begünstigt.

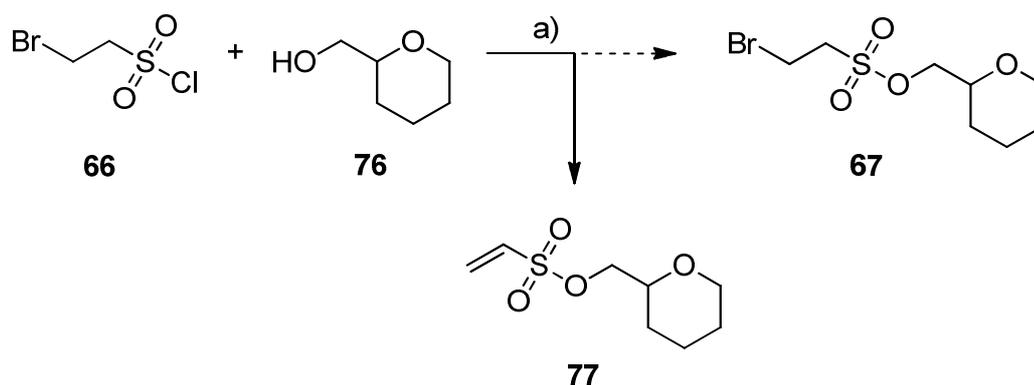


Abb. 3.84: Versuch der Synthese des Sulfonsäureesters **67**: a) DABCO,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 min, Raumtemp.

Beim erhaltenen Produkt **77** handelte es sich zwar nicht um das gewünschte Produkt **67**, allerdings sind auch Vinylsulfonsäuren in der Lage in einer Michael-Reaktion unter basischen Bedingungen Alkohole oder Phenole in  $\beta$ -Position zu addieren.<sup>[89]</sup> Dies würde zu dem gleichen Produkt **68** führen, wie das, welches durch die geplante Williamson-Ethersynthese erhalten werden würde. Daher wurde der Vinylsulfonsäureester **77** in einer Testreaktion mit Phenol umgesetzt. Die Reaktion wurde in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid mit Natriumhydrid als Base durchgeführt. Das Produkt **78** konnte jedoch nicht erhalten werden, stattdessen wurde das Nebenprodukt **79** gebildet. Das Phenolat wurde also nicht an die Doppelbindung der Vinylsulfonsäure addiert, sondern griff nucleophil an der Methylengruppe der Schutzgruppe an.

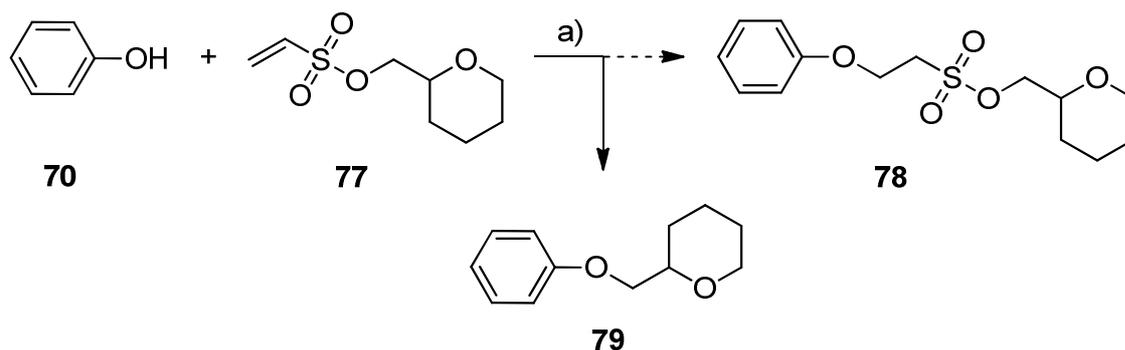


Abb. 3.85: Versuch zur Synthese des Ethers **78**: a) NaH, DMF, 21 h, Raumtemp.

Die Darstellung eines Sulfonsäurestoppers war ausgehend von Natrium-2-bromsulfonat (**65**) also nicht möglich. Als problematisch erwies sich neben der Eliminierungsreaktion auch die Konkurrenzreaktion des Phenolats mit der Schutzgruppe. Daher wurde zur Vermeidung einer Eliminierungsreaktion die Alkylkette verlängert, so dass keine stabile Vinylsulfonsäure gebildet werden kann. Um die Konkurrenzreaktion des Phenolats mit der Schutzgruppe zu verhindern, wurde für das Alkylhalogenid eine bessere Abgangsgruppe gewählt. So wurde anstelle eines Alkylbromids ein Alkyljodid verwendet.

Zur Synthese des Sulfonsäureesters **83** wurde von 1,3-Propansulton (**80**) ausgegangen, welches zunächst in einer Finkelstein-Reaktion in das Natriumsulfonat **81** überführt wurde. Anschließend wurde das Sulfonsäurechlorid **82** gebildet, welches dann als Sulfonsäureester **83** geschützt wurde.

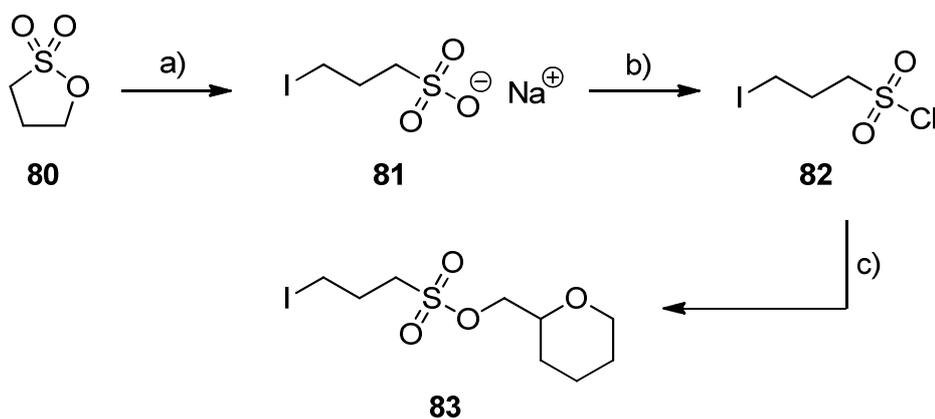


Abb. 3.86: Syntheseübersicht zur Darstellung des Sulfonsäureesters **83**: a) Finkelstein-Reaktion, b) Chlorierung, c) Schützung.

Zur Darstellung des Natriumsalzes **81** wurde 1,3-Propansulton (**80**) in einer Finkelstein-Reaktion mit Natriumiodid in wasserfreiem Aceton umgesetzt. Das Natriumsalz **81** konnte in 98 % Ausbeute erhalten werden. Im nächsten Schritt erfolgte die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid analog zu einer Vorschrift von AUCLAIR,<sup>[88]</sup> wobei das Reaktionsgemisch nur für 15 min auf 100 °C erhitzt wurde, da sich dabei schon, durch die Bildung

violetter Dämpfe, das Entstehen von Iod bemerkbar machte. Das Sulfonsäurechlorid **82** konnte anschließend in 89 % Ausbeute erhalten werden.

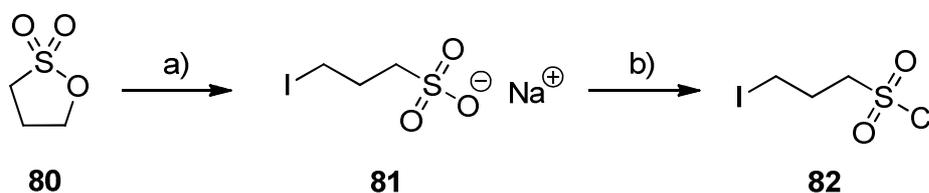


Abb. 3.87: Synthese von 3-Iodpropan-1-sulfonylchlorid (**82**): a) NaI, Aceton, 21 h, Raumtemp., 98 %, b)  $\text{PCl}_5$ , 5 min Raumtemp., 15 min 100 °C, 89 %.

Die Schützung des Sulfonsäurechlorids **82** mit 2-Hydroxymethyl-tetrahydropyran (**76**) wurde analog zu einer Vorschrift von METZ unter Verwendung von Triethylamin als Base und katalytischen Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) durchgeführt.<sup>[90]</sup> Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte der Sulfonsäureester **83** in 73 % Ausbeute erhalten werden.

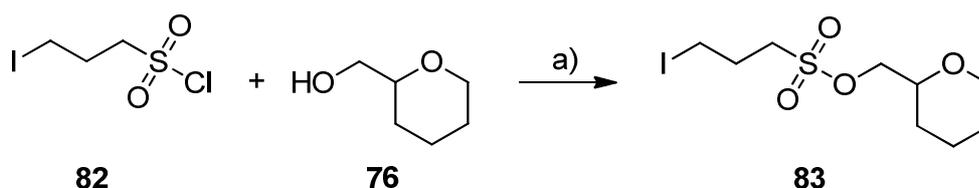


Abb. 3.88: Synthese des Sulfonsäureesters **83**: a)  $\text{Et}_3\text{N}$ , DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 h bei 0 °C, dann 17 h bei Raumtemp., 73 %.

Im letzten Schritt wurden der Phenolstopper **64** und der Sulfonsäureester **83** in einer Williamson-Ethersynthese zur Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit **84** umgesetzt. Die Reaktion wurde mit Kaliumcarbonat als Base in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid durchgeführt und das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte die Azidhalbachse mit geschützter Sulfonsäureeinheit **84** in 57 % Ausbeute erhalten werden.

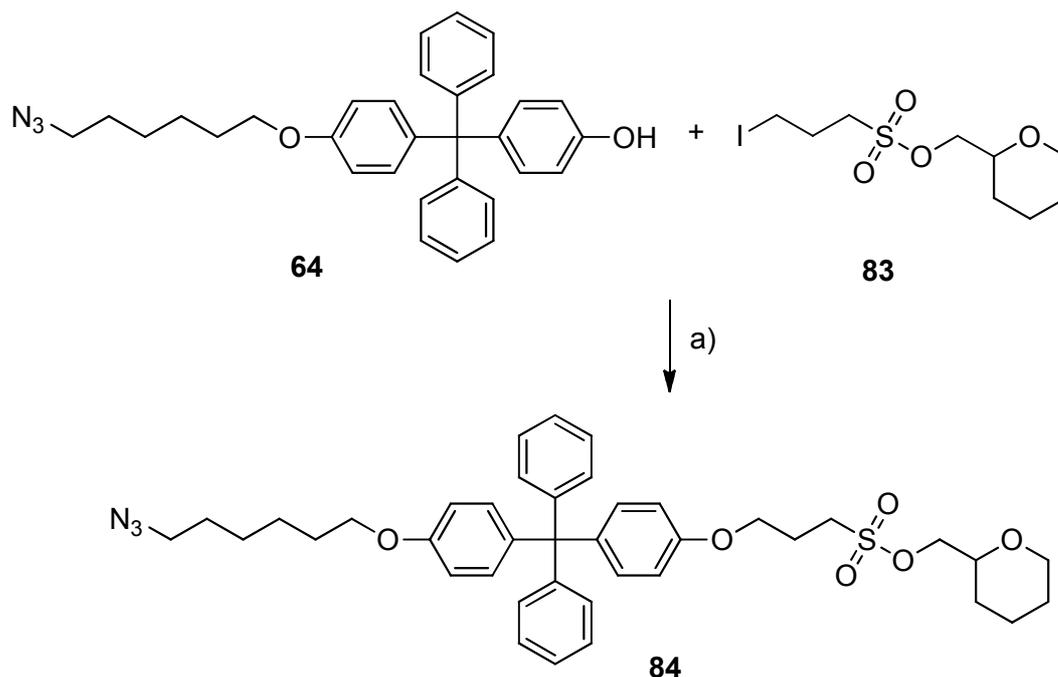


Abb. 3.89 Synthese der Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit **84**: a)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF, 2 d bei Raumtemp., 57 %.

### 3.11 Synthese des Rotaxans mit Sulfonsäureeinheit **88** mittels *trapping*-Methode

Für die Rotaxansynthese wurde die Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit **84** in einer Kupfer(I)-katalysierten „click“-Reaktion mit der verlängerten Alkinhalbachse **51** und dem Makrozyklus **4** nach dem *trapping*-Verfahren umgesetzt. Die Durchführung erfolgte analog zu den Synthesen der Rotaxane **43** und **52**. Als Kupferquelle wurde Kupfer(I)(tetrakisacetonitril)hexafluorophosphat verwendet, welches in der Reaktion als Templat und Katalysator fungiert (s. Abb. 1.14, Kap. 1.3). Die Edukte und der Kupferkatalysator wurden in äquimolaren Mengen eingesetzt und in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde wiederum mittels MALDI-Massenspektrometrie verfolgt und nach 2 d konnten, abgesehen vom Makrozyklus **4**, keine Edukte mehr nachgewiesen werden. Zur Entfernung des Kupferkatalysators wurde das Reaktionsgemisch mit einer methanolischen Kaliumcyanidlösung aufgearbeitet. Nach mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung konnte das Rotaxan **85** in 15 % Ausbeute isoliert werden. Als Nebenprodukt wurde die Achse **86** in ebenfalls 15 % Ausbeute erhalten.

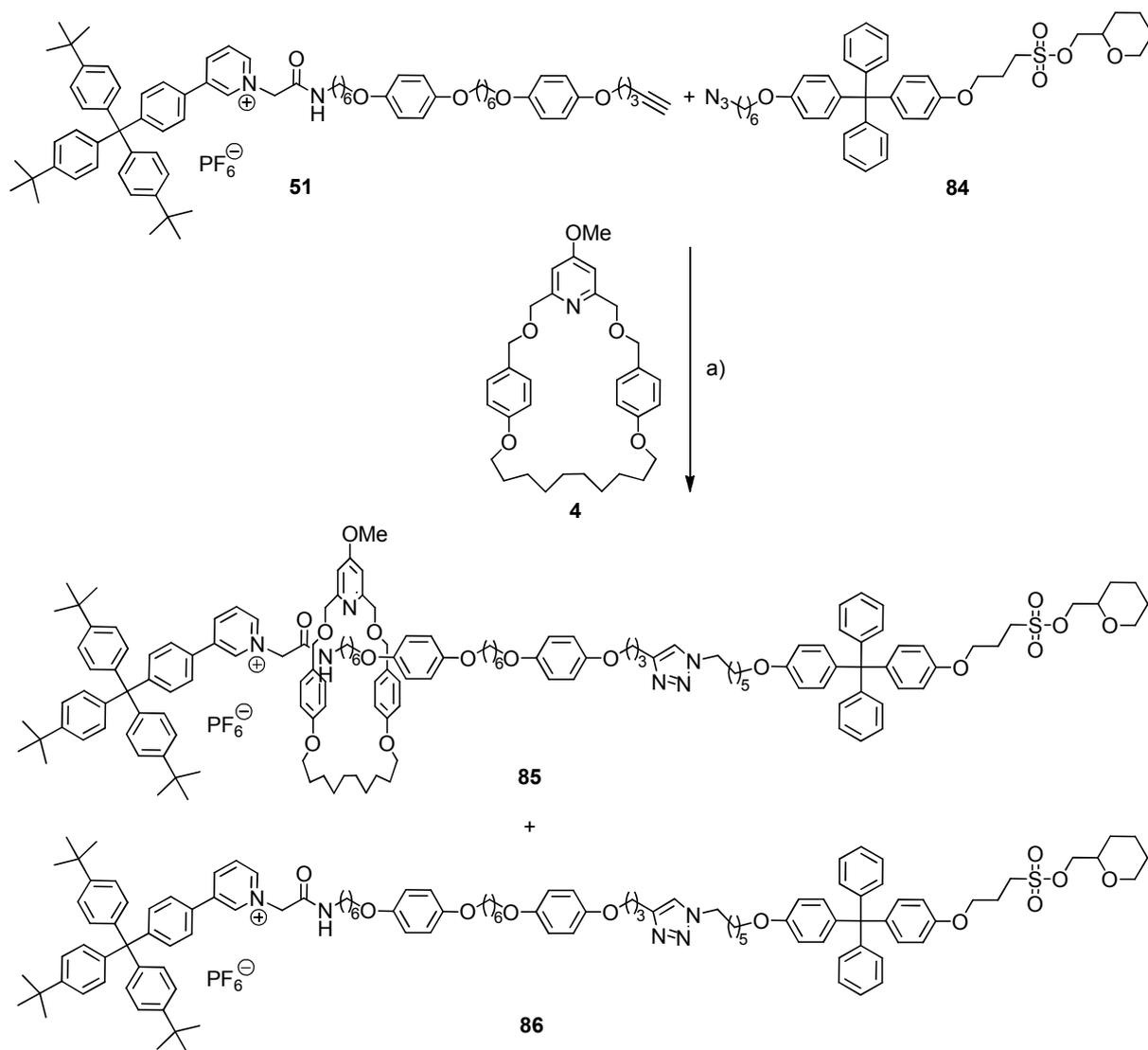


Abb. 3.90: Synthese des Rotaxans **85** mit Sulfonsäureeinheit: a) i.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemp., 2 d; ii.  $\text{KCN}$ ,  $\text{MeOH}$ , 15 % Rotaxan **85**, 15 % Achse **86**.

### 3.11.1 Strukturbeweis des Rotaxans **85**

Die Charakterisierung des Rotaxans **85** erfolgte mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Das MALDI-Spektrum zeigte eine Masse von  $m/z = 2292$ , was der Masse des Rotaxans ohne Gegenion entspricht. Zudem konnte auch durch die Messung eines hochaufgelösten Massenspektrums mittels Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (ICR-MS) die elementare Zusammensetzung des Rotaxans **85** bestätigt werden. Im Experiment wurde ein Massenpeak von  $m/z = 1145.651$  gefunden, was der Masse des zweifach positiv geladenen Rotaxans ohne Gegenion entspricht. Die Abweichung vom berechneten Wert betrug 1 ppm.



hochfeldverschoben, was auf den Einfluss der Achse zurückzuführen ist. Im Vergleich zur freien Achse **44** sind die Signale des Pyridiniumions (3, 4, 5 und 6), des benachbarten Aromatens (1 und 2) sowie die Signale der Methylengruppen neben der Amidbindestelle (7 und 8) hochfeldverschoben. Dies zeigt, dass sich der Makrozyklus im Rotaxan **85**, wie auch bei den Rotaxanen **43** und **52**, bevorzugt in der Nähe der Amidbindestelle aufhält. Diese Position könnte zum einen durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Pyridinmakrozyklus und der Amidbindestation stabilisiert werden. Zudem sind auch stabilisierende  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten des Makrozyklus und dem Pyridiniumion bzw. dem benachbarten Aromaten der Achse möglich.

Zur Bestimmung der Position des Makrozyklus im Rotaxan wurden auch 2D-NOESY-Spektren aufgenommen. In diesen werden die Kopplungen von räumlich nahen Protonen sichtbar. Das NOESY-Spektrum in Abb. 3.93 zeigt mehrere Kreuzsignale zwischen Achsen- und Makrozyklussignalen. Die Methylengruppe 7 zwischen dem Pyridiniumion und der Amidbindestelle zeigt Kreuzsignale mit den aromatischen Protonen b sowie der Methylengruppe ArCH<sub>2</sub> des Makrozyklus. Die Methylengruppe zeigt zudem ein weiteres Kreuzsignal mit dem Pyridiniumionsignal 3. Dies zeigt ebenfalls, dass sich der Makrozyklus bei der Amidbindestelle aufhält.

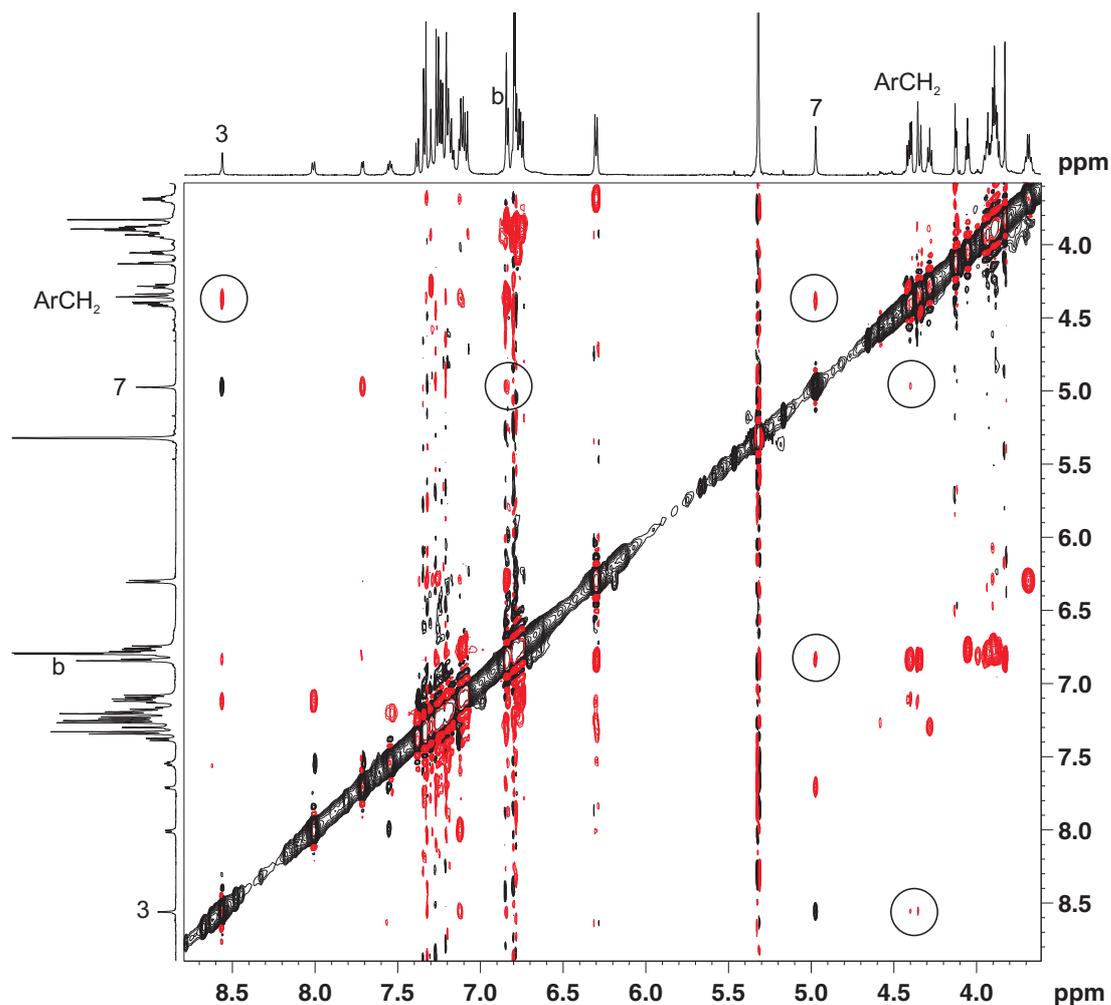


Abb. 3.93: Ausschnitt aus dem 2D-NOESY-Spektrum des Rotaxans **85** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 298 K. Die Kreuzsignale zwischen Protonen der Achse (3 und 7) und Protonen des Makrozyklus (b und ArCH<sub>2</sub>) sind durch Kreise gekennzeichnet.

Einen weiteren Beweis dafür, dass der Makrozyklus auf der Achse des Rotaxans **85** aufgefädelt ist, liefert das DOSY-Spektrum des Rotaxans **85** in Abb. 3.94. Alle Signale des Rotaxans, also sowohl Achsensignale als auch Makrozyklussignale, liegen auf einer Horizontalen und gehören damit zu einer Verbindung. Einzig das Dichlormethansignal bei 5.32 ppm liegt nicht auf dieser Gerade.

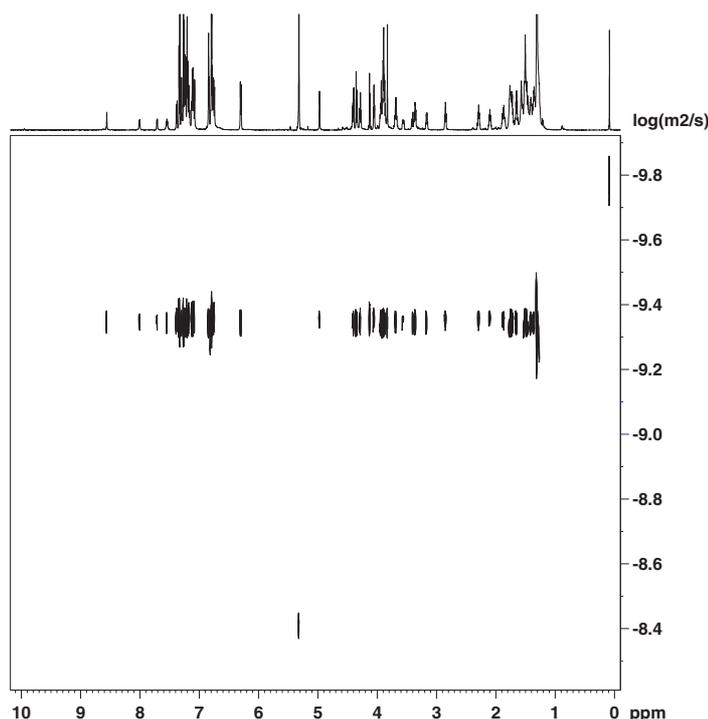


Abb. 3.94: 2D-DOSY-Spektrum des Rotaxans **85** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.

Zudem wurden auch die Diffusionskonstanten des Rotaxans **85**, der freien Achse **86**, des Makrozyklus **4** und eines Gemisches aus Achse **86** und Makrozyklus **4** verglichen (s. Tabelle 3.2). Aus einem DOSY-Spektrum lässt sich für jedes einzelne Signal eine Diffusionskonstante bestimmen. Angegeben sind jeweils Werte für ein repräsentatives Signal, das in etwa dem Mittelwert entspricht. Wie bereits im DOSY-Spektrum zu sehen, haben sowohl die Achsensignale als auch die Makrozyklussignale in der Rotaxanprobe nur eine Diffusionskonstante. Wäre der Makrozyklus nicht auf der Achse des Rotaxans aufgefüdelt, würde dieser aufgrund seiner geringeren Größe eine größere Diffusionskonstante besitzen. Die Diffusionskonstante der freien Achse **86** liegt in der gleichen Größenordnung wie die des Rotaxans **85**. Das molekulare Gewicht der Achse **86** liegt mit  $m/z = 1915$  zwar etwas unter dem des Rotaxans **85** mit  $m/z = 2435$  und müsste damit eine etwas größere Diffusionskonstante haben. Allerdings ist diese vom solvodynamischen Radius abhängig. Beim Rotaxan ist die positive Ladung stärker vom Makrozyklus abgeschirmt, so dass es vermutlich weniger stark durch Lösungsmittel solvatisiert vorliegt. Bei der Achse ist dies nicht der Fall und sie besitzt aufgrund der positiven Ladung wahrscheinlich eine besser gebundene Solvathülle. Da die Achse **86** und das Rotaxan **85** eine ähnliche Diffusionskonstante haben, heben sich diese beiden Effekte wohl auf. Die Diffusionskonstante des freien Makrozyklus ist hingegen wesentlich größer, was auf seine geringe Größe zurückzuführen ist. Das Gemisch aus Achse **86** und Makrozyklus **4** weist, wie erwartet, zwei unterschiedliche Diffusionskonstanten für die Achse **86** und den Makrozyklus **4** auf.

Tabelle 3.2: Diffusionskonstanten  $D$  des Rotaxans **85**, der freien Achse **86**, des freien Makrozyklus **4** sowie einer Mischung aus Achse **86** und Makrozyklus **4** gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	Diffusionskonstante $D$ [ $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ]	
	Achsen-signal	Makrozyklussignal
Rotaxan <b>85</b>	4.33 (8.56 ppm)	4.41 (6.30 ppm)
Achse <b>86</b>	4.26 (8.86 ppm)	—
Makrozyklus <b>4</b>	—	10.8 (6.82 ppm)
Achse <b>86</b> + Makrozyklus <b>4</b>	4.89 (8.91 ppm)	10.8 (4.55 ppm)

### 3.11.2 pH-Schaltbarkeit des Rotaxans **85**

Zur Überprüfung der pH-abhängigen Schaltbarkeit des Rotaxans **85** wurde auch hier eine Säure-Base-Titration durchgeführt. Der Shuttle-Prozess ist in Abb. 3.95 gezeigt. Durch Zugabe einer Säure wird das Pyridinstickstoffatom des Makrozyklus protoniert, und der Makrozyklus bewegt sich dann aufgrund von abstoßenden Wechselwirkungen mit der permanent positiven Ladung der Achse von der Amidbindestelle weg. Durch Zugabe einer Base wird der Makrozyklus wieder deprotoniert und bewegt sich zur Ausgangsposition zurück. Beim Rotaxan **52** konnte gezeigt werden, dass sich der Makrozyklus im protonierten Zustand zwischen dem Triazol und dem benachbarten Aromaten befindet. Diese Position ist durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Aromaten der Achse und den Aromaten des Makrozyklus stabilisiert. Zudem ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton des protonierten Pyridinmakrozyklus und dem Triazolstickstoffatom möglich. Das Rotaxan **85** verfügt auf der Azidseite über einen anderen Stopper als das Rotaxan **52**. Während das Rotaxan **52** über eine Carbonylfunktion verfügte, ist hier nun ein weiterer Aromat, so dass es denkbar wäre, dass der Makrozyklus im protonierten Zustand eine andere Vorzugsposition hat.

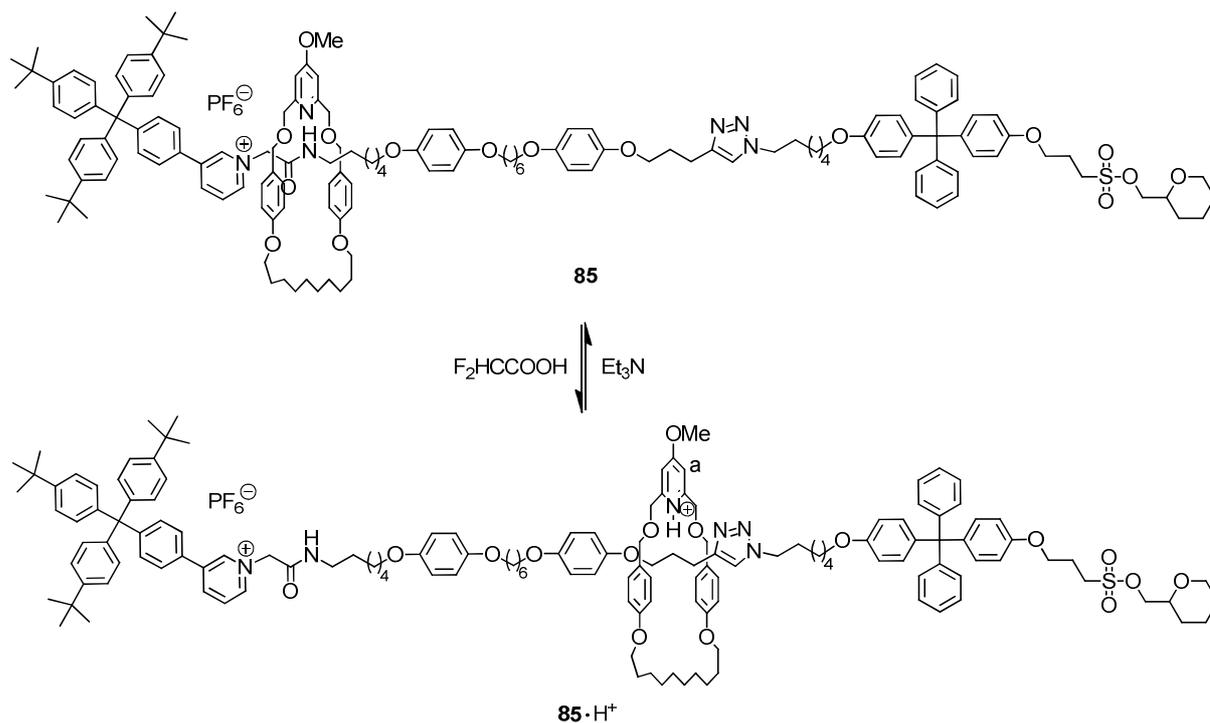


Abb. 3.95: Durch Säurezugabe bewegt sich der Makrozyklus auf die andere Seite des Rotaxans **85**, durch Zugabe der Base wird wieder der Ausgangszustand erreicht.

Der Nachweis der pH-abhängigen Schaltbarkeit erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. In einem NMR-Röhrchen wurden 4 mg des Rotaxans **85** in 600  $\mu\text{L}$  deuteriertem Dichlormethan vorgelegt. Für die Zugaben der Säure und der Base wurden Stammlösungen von Difluoressigsäure und Triethylamin in deuteriertem Dichlormethan hergestellt. Die Zugaben erfolgten in 5 bis 20  $\mu\text{L}$  Schritten, bis sich das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht mehr änderte. Das Rotaxan **85** wurde zweimal hin- und her geschaltet.

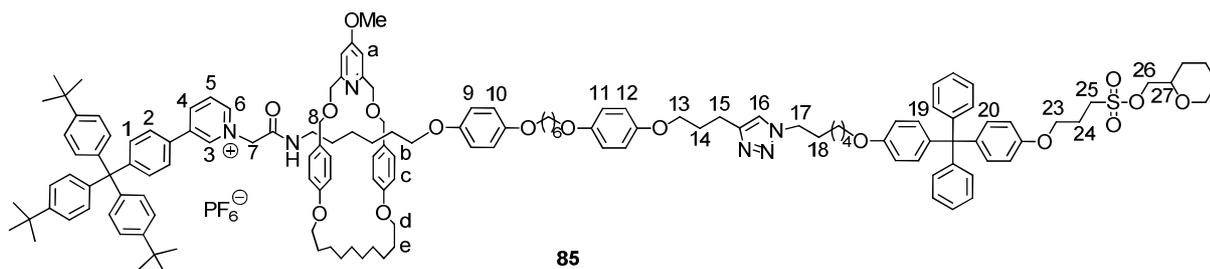


Abb. 3.96: Rotaxan **85**, ausgewählte Protonen der Achse wurden mit Zahlen, Protonen des Makrozyklus mit Buchstaben beschriftet.

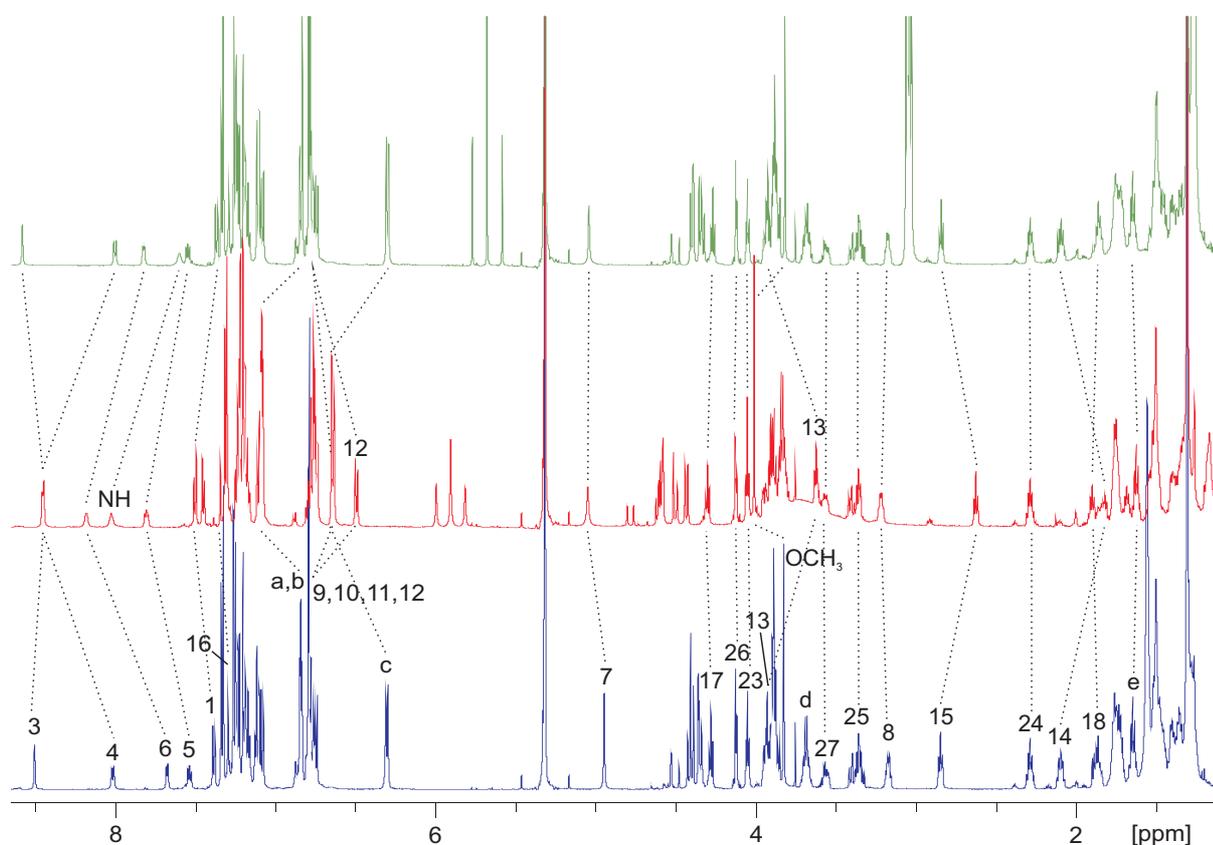


Abb. 3.97: Gezeigt sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur pH-abhängigen Schaltbarkeit des Rotaxans **85** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : reines Rotaxan (unten), nach Zugabe von etwa 5 Äq.  $\text{HF}_2\text{CCOOH}$  (Mitte) und nach Zugabe von etwa 11 Äq.  $\text{Et}_3\text{N}$  (oben).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur pH-abhängigen Schaltbarkeit des Rotaxans **85** sind in Abb. 3.97 gezeigt. Durch die Protonierung des Makrozyklus im Rotaxan  $\mathbf{85}\cdot\text{H}^+$  kommt es zu einer Tieffeldverschiebung der aromatischen Makrozyklussignale a, b, c, der Methoxygruppe  $\text{OCH}_3$  und der Methylengruppen  $\text{PyCH}_2$  und  $\text{ArCH}_2$ . Während die Verschiebung der Signale der aromatischen Protonen a, der Methoxygruppe  $\text{OCH}_3$  und der beiden Methylengruppen  $\text{PyCH}_2$  und  $\text{ArCH}_2$  auf die Protonierung des Makrozyklus zurückzuführen ist (vgl. Kap. 3.7.2), kommt die Verschiebung der aromatischen Protonen b und c durch die Änderung der chemischen Umgebung des Makrozyklus zustande. Bei den Achsensignalen zeigen die

Signale des Pyridiniumions 4, 5 und 6, des benachbarten Aromaten 1 und 2 sowie der Methylengruppe 7 eine Tieffeldverschiebung. Die Signale 11 und 12 des Aromaten, sowie die Methylengruppen 13, 14 und 15 zwischen dem Aromaten und dem Triazol sind hingegen hochfeldverschoben. Das Triazolproton 16 zeigt eine Tieffeldverschiebung um 0.05 ppm, was durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zustande kommen könnte, da dadurch die Elektronendichte im Triazolring verringert wird. Die Verschiebungen der Signale zeigen, dass der Makrozyklus durch die Protonierung seine Position auf der Achse des Rotaxans verändert. Während der Ring sich in der Ausgangsposition bei der Amidbindestelle befand, wird er bei Protonierung durch die Abstoßung mit der permanent positiven Ladung der Achse abgestoßen und bewegt sich auf die andere Seite des Rotaxans. Hier hält er sich, wie auch beim Rotaxan **52**, bevorzugt zwischen dem Triazol und dem benachbarten Aromaten auf. Diese Position könnte sowohl durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen als auch durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem protonierten Pyridinmakrozyklus und dem Triazol stabilisiert werden.

Die Zugabe von Triethylamin führt zur Deprotonierung des Makrozyklus. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bewegen sich fast alle Signale wieder zu ihrer Ausgangslage zurück. Dies zeigt, dass sich der Makrozyklus nun wieder bevorzugt bei der Amidbindestelle aufhält. Einzig die Signale 3, 6 und 7, welche sich in direkt neben der permanent positiven Ladung des Pyridiniumions befinden, erreichen ihre Ausgangsposition nicht. Dies ist vermutlich auf einen Austausch des Gegenions zurückzuführen. Durch die Neutralisation der Difluoressigsäure mit Triethylamin wird Difluoracetat gebildet, welches das Hexafluorophosphat als schwach koordinierendes Anion leicht austauschen kann.<sup>[91]</sup>

Es konnte gezeigt werden, dass auch mit der neuen Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit **84** ein Rotaxan hergestellt werden konnte. Mittels NMR-Spektroskopie ließ sich die Position des Makrozyklus auf der Achse des Rotaxans bestimmen und zudem konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Verbindung um ein aufgefädelttes Molekül und nicht etwa um ein Aggregat aus Achse und Makrozyklus handelt. Durch pH-Experimente konnte das Rotaxan reversibel geschaltet werden. Wie auch beim Rotaxan **52** befindet sich der protonierte Makrozyklus bevorzugt zwischen der Triazoleinheit und dem direkt benachbarten Aromaten. Zur Einlagerung des Rotaxans in eine Membran wird allerdings nicht die geschützte Sulfonsäureeinheit, sondern die freie Säure benötigt. Daher galt es als nächstes, diese Funktion zu entschützen.

### 3.11.3 Entschützung der Sulfonsäurefunktion

Vor der Entschützung der Sulfonsäurefunktion des Rotaxans **85** wurde zunächst mit der geschützten Achse **86** getestet, unter welchen Bedingungen sich die Schutzgruppe abspalten lässt, ohne die Achse zu zerstören. Das Tetrahydropyran-Derivat wurde als Schutzgruppe verwendet, da sich dieses unter recht milden Bedingungen in einer Finkelstein-Reaktion mit Natriumiodid entfernen lässt. Von MILLER wurden Sulfonsäureester dafür mit Natriumiodid in Aceton über Nacht unter Rückfluss umgesetzt.<sup>[83]</sup> Die Abspaltung erfolgt dabei über einen nucleophilen Angriff des Iodids an der Methylengruppe der Schutzgruppe. Da der Stopper der Azidhalbachse durch die fehlenden *tert*-Butylgruppen weniger voluminös ist, besteht beim Erhitzen des Rotaxans die Gefahr, dass sich der Makrozyklus, wie bei der *slipping*-Methode zur Herstellung von Rotaxanen, etwas weitet und so von der Achse des Rotaxans abgefädelt wird. Von HARRISON wurden bereits 1972 Rotaxane mittels *slipping*-Methode hergestellt, bei denen ein 29-gliedriger Makrozyklus über Trityl-Stopper aufgefädelt wurden.<sup>[92]</sup> Das Reaktionsgemisch wurde dabei jedoch auf 120 °C erwärmt.

Um eine Abfädung des Makrozyklus zu vermeiden, wurde zunächst versucht, die Schutzgruppe bei Raumtemperatur abzuspalten. Die Achse **86** wurde dazu mit Natriumiodid in Aceton umgesetzt und der Reaktionsfortschritt mittels MALDI-Massenspektrometrie verfolgt. Nach einem Tag konnte jedoch nur Edukt und kein Produkt detektiert werden. Bei einer Reaktionstemperatur von 56 °C wurde hingegen die Bildung des Produktes beobachtet. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte die entschützte Achse **87** in 53 % Ausbeute isoliert werden. Prinzipiell könnte die entschützte Achse aufgrund der positiven Ladung des Pyridiniumions und der negativen Ladung des Sulfonats auch als reines Betain ohne weitere Gegenionen vorliegen. Die Verschiebung der Signale der Pyridiniumprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist allerdings darauf hin, dass Iodid als Gegenion vorliegt, da die Signale ähnlich weit tieffeldverschoben sind wie die Signale der Alkinhalbachse **28** mit Iodid als Gegenion.

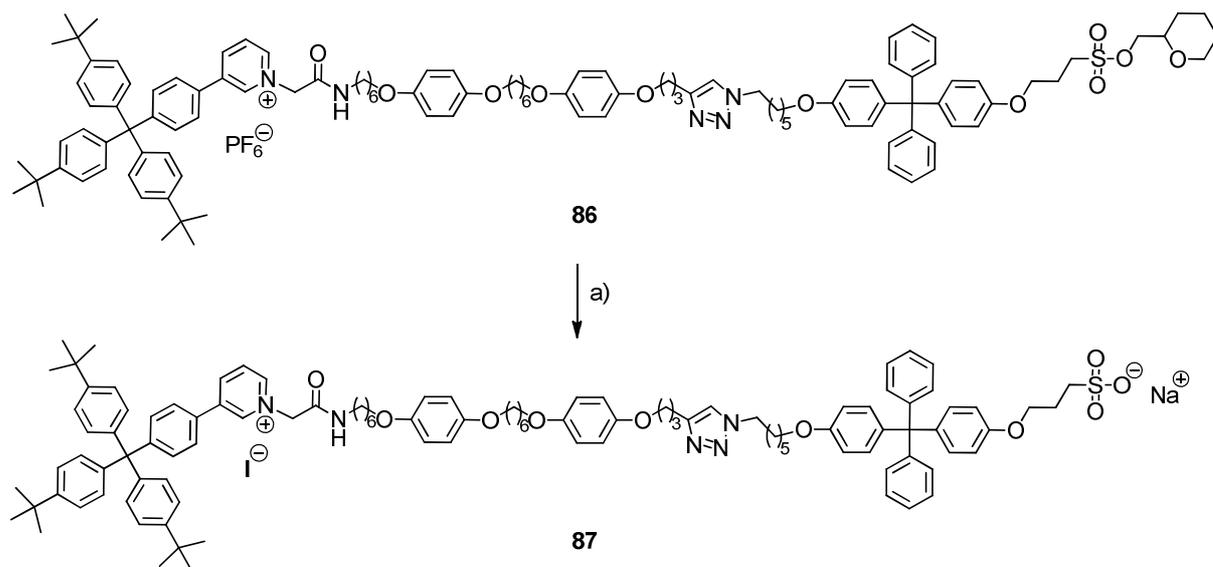


Abb. 3.98: Entschützung der Sulfonsäurefunktion der Achse **86**: a) NaI, Aceton, 16 h, Rückfluss, 53 %.

Zur Entschützung der Sulfonsäurefunktion des Rotaxans **85** wurde dieses ebenfalls mit Natriumiodid in Aceton unter Rückfluss umgesetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels MALDI-Massenspektrometrie verfolgt. Nach 4 d konnte kaum noch Edukt **85** festgestellt werden. Das entschützte Rotaxan **88** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in 74 % Ausbeute isoliert werden. Auch hier deutet die Tieffeldverschiebung der Pyridiniumprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum darauf hin, dass Iodid als Gegenion des Pyridiniumions vorliegt.

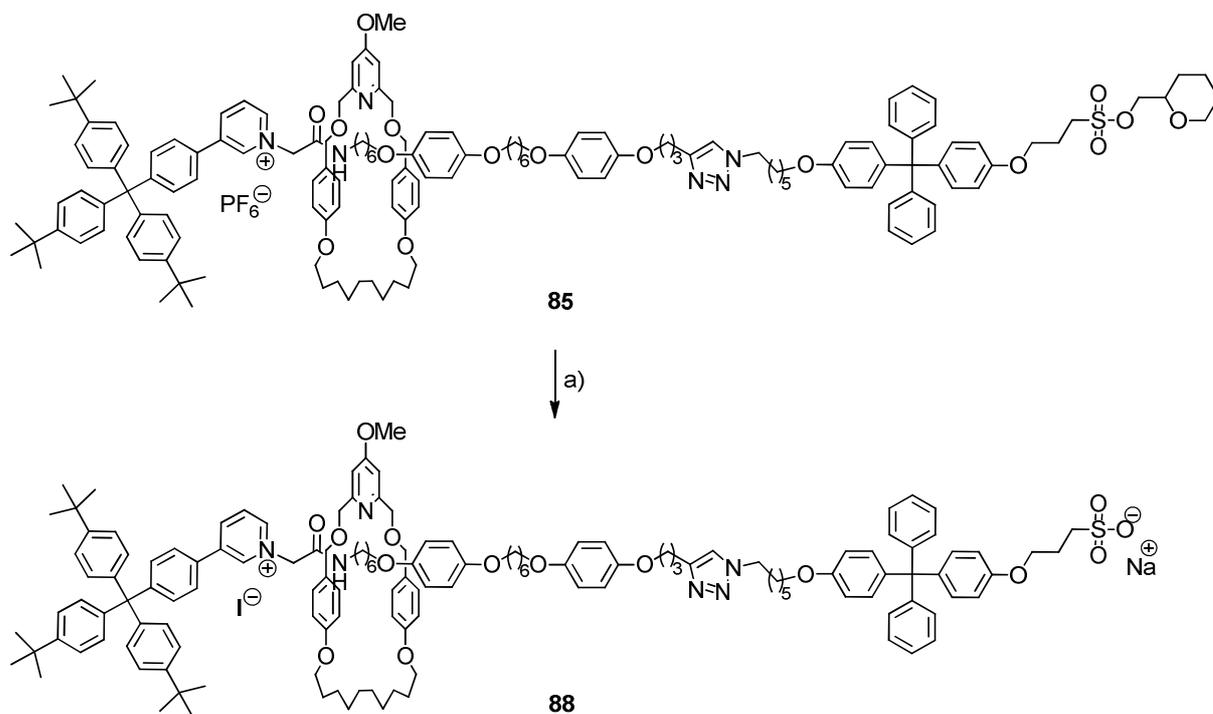


Abb. 3.99: Entschützung der Sulfonsäurefunktion des Rotaxans **85**: a) NaI, Aceton, 4 d, Rückfluss, 74 %.

### 3.11.3.1 Strukturbeweis des entschützten Rotaxans **88**

Die Charakterisierung des entschützten Rotaxans **88** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Das MALDI-Spektrum zeigt Massen von  $m/z = 2216$  und  $2194$  was den Massen des entschützten Rotaxans **88** ohne Anion mit Natrium bzw. einem Proton entspricht. Zudem wurde die elementare Zusammensetzung des Rotaxans **88** durch die Messung hochaufgelöster Massenspektren mittels Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (ICR-MS) bestätigt. Das Massenspektrum zeigte eine Masse von  $m/z = 1096.617$ , was der Masse des zweifach protonierten Rotaxans **88** ohne Natrium und Iodid als Gegenionen zuzuordnen ist. Die Abweichung zum berechneten Wert betrug 3 ppm.

In Abb. 3.101 werden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des freien Makrozyklus **4**, des entschützten Rotaxans **88** und der entschützten Achse **87** verglichen. Der Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des freien Makrozyklus **4** und des entschützten Rotaxans **88** zeigt, dass der Makrozyklus noch auf der Achse des Rotaxans aufgefädelt ist. Die Protonen a, b, c, d und  $\text{OCH}_3$  des Makrozyklus sind aufgrund ihrer chemischen Umgebung hochfeldverschoben. Zudem sind die Signale der Methylengruppen  $\text{ArCH}_2$  und  $\text{PyCH}_2$  in je zwei Dubletts aufgespalten, da der Makrozyklus aufgefädelt auf der Achse des Rotaxans eine Vorder- und eine Rückseite aufweist und die Protonen der Methylengruppen dadurch chemisch nicht mehr identisch sind. Im Vergleich zur entschützten Achse sind die Protonen des Pyridiniumions (3, 4, 5 und 6), des benachbarten Aromaten (1 und 2) sowie das NH-Signal deutlich hochfeldverschoben. Dies deutet, wie bereits bei den Rotaxanen **43**, **52** und **85** beschrieben, darauf hin, dass sich der Makrozyklus bevorzugt in der Nähe des Pyridiniumions befindet. Diese Position ist sowohl durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten des Makrozyklus und dem Pyridiniumion, sowie dem benachbarten Aromaten, als auch durch eine mögliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Amidbindestelle und dem Pyridinmakrozyklus begünstigt. Im Vergleich zu den Rotaxanen **43**, **52** und **85** sind die Methylengruppen 7 und 8 jedoch kaum hochfeldverschoben. Dies könnte auf das Gegenion des Pyridiniumions zurückzuführen sein. Während bei den Rotaxanen **43**, **52** und **85** das nur schlecht koordinierende Hexafluorophosphat als Gegenion vorlag, ist bei dem entschützten Rotaxan Iodid als Gegenion vorhanden, was deutlich besser an ein positiv geladenes Pyridiniumion koordinieren kann und dadurch möglicherweise die Koordination des Makrozyklus beeinflussen kann.

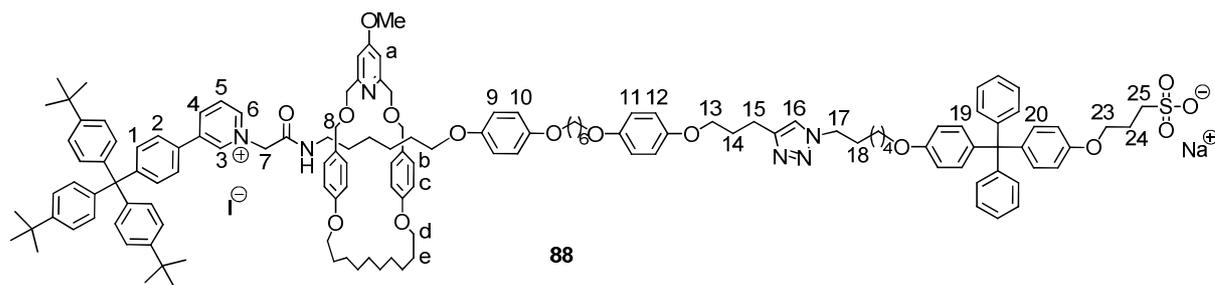


Abb. 3.100: Entschütztes Rotaxan **88**. Ausgewählte Protonen des Makrozyklus wurden mit Buchstaben, Protonen der Achse mit Zahlen beschriftet.

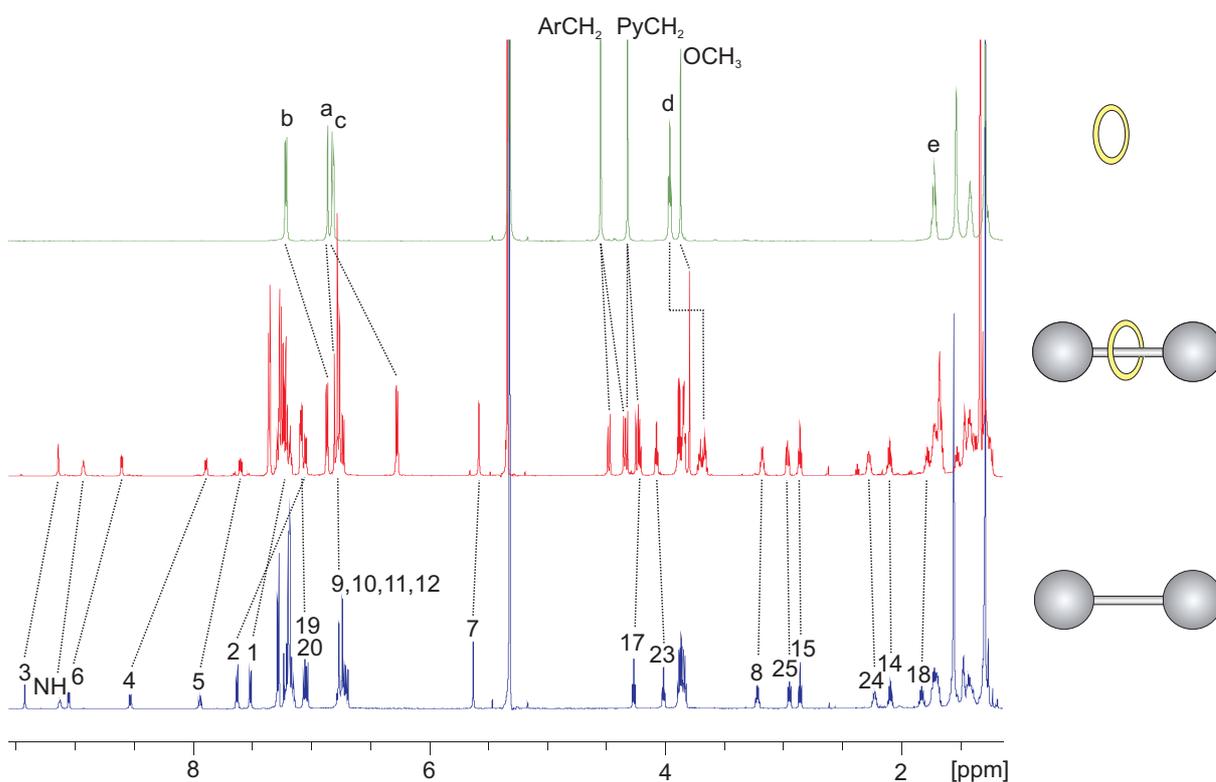


Abb. 3.101:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des freien Makrozyklus **4** (oben), des entschützten Rotaxans **88** (Mitte) und der entschützten Achse **87** (unten) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Die Änderung der chemischen Verschiebungen ist durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Zuordnung der Signale ist in Abb. 3.100 gezeigt.

Zur Bestimmung der Vorzugsposition des Makrozyklus auf der Achse des Rotaxans wurden auch NOESY-Spektren aufgenommen. Diese zeigen Kopplungen zwischen räumlich nahen Protonen. Das NOESY-Spektrum des Rotaxans **88** in Abb. 3.102 zeigt Kreuzsignale zwischen dem Pyridiniumproton 3 der Achse und der Methylengruppe  $\text{PyCH}_2$  des Makrozyklus, sowie zwischen der Methylengruppe 7 der Achse und der Methylengruppe  $\text{ArCH}_2$  oder  $\text{PyCH}_2$  des Makrozyklus. Diese Kopplungen zeigen, dass sich der Makrozyklus bevorzugt in der Nähe des Pyridiniumions aufhält.

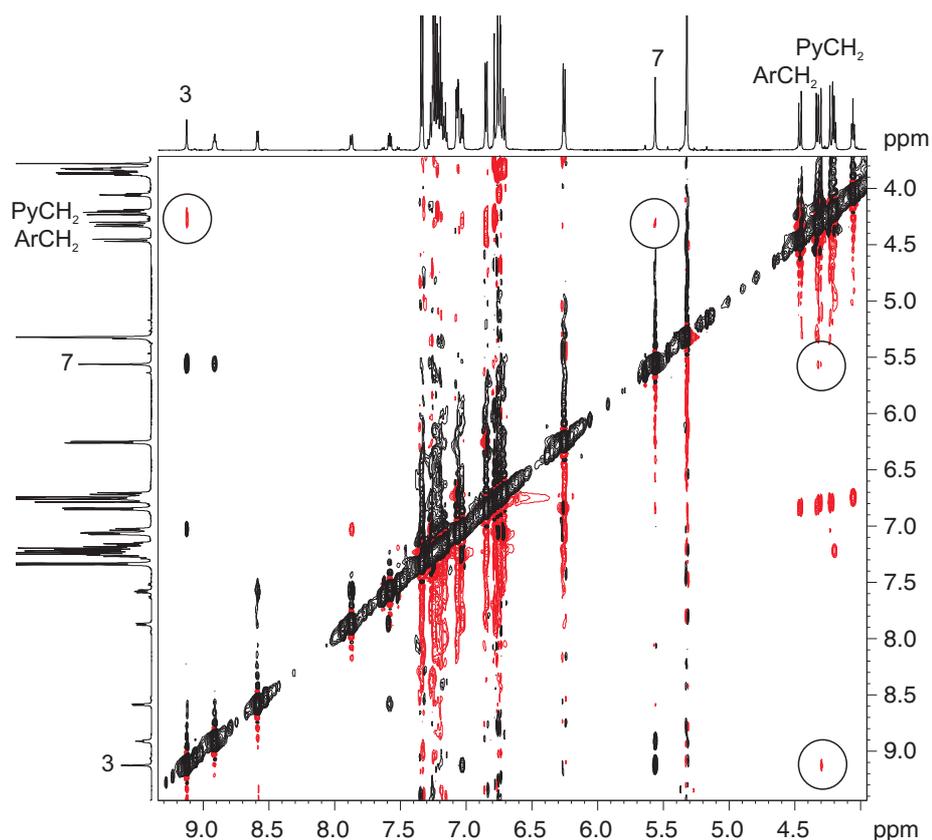


Abb. 3.102: Ausschnitt aus dem 2D-NOESY-NMR-Spektrum des entschützten Rotaxans **88** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K. Die Kreuzsignale zwischen den Achsensignalen 3 und 7 und den Makrozyklussignalen  $\text{ArCH}_2$  bzw.  $\text{PyCH}_2$  sind durch Kreise gekennzeichnet.

Das entschützte Rotaxan **88** und seine einzelnen Komponenten wurden auch mittels DOSY-NMR-Spektroskopie untersucht. In Tabelle 3.3 sind die Diffusionskonstanten des entschützten Rotaxans **88**, der entschützten Achse **87**, des Makrozyklus **4** sowie einer Mischung aus entschützter Achse **87** und Makrozyklus **4** gezeigt. Angegeben sind jeweils die Diffusionskonstanten für repräsentative Achsen- und Makrozyklussignale.

Tabelle 3.3: Diffusionskonstanten  $D$  des entschützten Rotaxans **88**, der freien entschützten Achse **87**, des freien Makrozyklus **4** sowie eines Gemisches aus entschützter Achse **87** und Makrozyklus **4** gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	Diffusionskonstante $D$ [ $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	
	Achsen-signal	Makrozyklussignal
Rotaxan <b>88</b>	4.70 (5.56 ppm)	4.62 (6.26 ppm)
Achse <b>87</b>	5.52 (9.05 ppm)	—
Makrozyklus <b>4</b>	—	10.8 (6.82 ppm)
Achse <b>87</b> + Makrozyklus <b>4</b>	5.59 (9.43 ppm)	10.6 (4.56 ppm)

Das Rotaxan **88** zeigt sowohl für das Achsen-signal als auch für das Makrozyklussignal nur eine Diffusionskonstante. Diese ist im Vergleich zur Diffusionskonstanten des Rotaxan mit geschützter Sulfonsäureeinheit **85** von etwa  $4.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  etwas größer, was auf die geringere Masse des entschützten Rotaxans **88** zurückgeführt werden kann. Die entschützte Achse **87** weist im Vergleich zum entschützten Rotaxan **88** eine deutlich größere Diffusionskonstante von  $5.52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  auf. Dies dürfte durch die geringere Größe bzw. Masse begründet sein. Verwunderlich ist allerdings der Vergleich mit der Diffusionskonstante der Achse mit geschützter Sulfonsäurefunktion **86**. Diese lag bei  $4.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Durch die Abwesenheit der Schutzgruppe nimmt die Diffusionskonstante der Achse um  $1.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  zu, während die Diffusionskonstante des entschützten Rotaxans im Vergleich zum geschützten Rotaxan **85** nur um  $0.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  zunimmt. Möglicherweise ist dies auf eine Faltung der entschützten Achse **87** zurückzuführen. Da die Achse **87** sowohl eine positive, als auch eine negative Ladung aufweist, wäre es durchaus denkbar, dass sich das Molekül faltet und sich das negativ geladene Sulfonat dann in der Nähe des positiv geladenen Pyridiniumions befindet. Beim Rotaxan ist die positive Ladung des Pyridiniumions durch den Makrozyklus abgeschirmt, so dass eine solche Faltung eventuell erschwert wäre.

Für die Mischung aus entschützter Achse **87** und Makrozyklus **4** wurden, wie erwartet, unterschiedliche Diffusionskonstanten für die Achsen- und die Makrozyklussignale erhalten. Beide Werte liegen jeweils im Bereich der für die Einzelkomponenten **87** und **4** erhaltenen Diffusionskonstanten.

### 3.11.3.2 pH-Schaltbarkeit des entschützten Rotaxans **88**

Nachdem gezeigt werden konnte, dass der Makrozyklus noch auf der Achse des Rotaxans **88** aufgeädelt ist und sich bevorzugt bei der Amidbindestelle aufhält, sollte anschließend die pH-abhängige Schaltbarkeit des entschützten Rotaxans **88** überprüft werden. Der Shuttle-Prozess ist in Abb. 3.103 dargestellt. Im Ausgangszustand befindet sich der Makrozyklus bei der Amidbindestelle. Durch Zugabe einer Säure wird der Makrozyklus protoniert und bewegt sich aufgrund von elektrostatischer Abstoßung mit der permanent positiven Ladung der Achse von der Amidbindestelle fort. Bei den Rotaxanen **52** und **85** konnte gezeigt werden, dass sich der protonierte Makrozyklus bevorzugt zwischen der Triazoleinheit und dem benachbarten Aromaten aufhält. Die Deprotonierung des Makrozyklus durch Zugabe einer Base führt dazu, dass sich der Makrozyklus wieder zur Ausgangsposition bewegt.

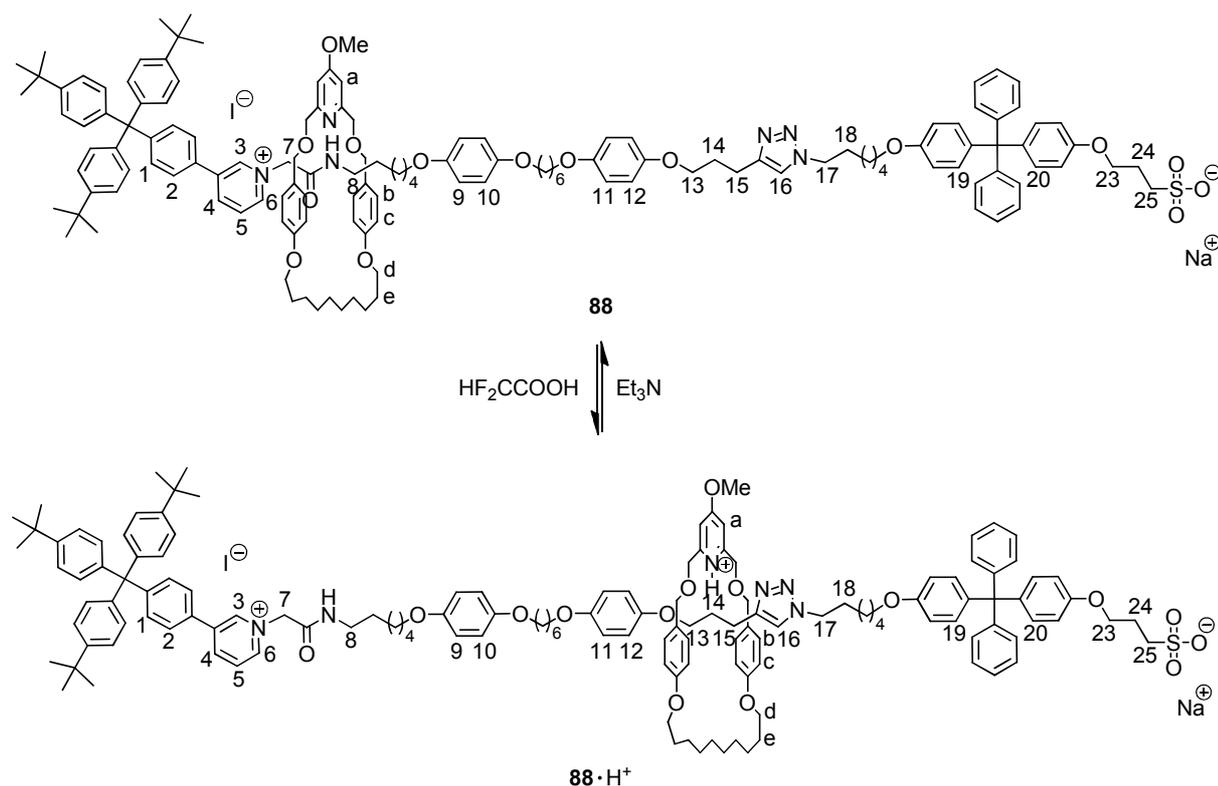


Abb. 3.103: Shuttle-Bewegung des Rotaxans **88** durch Zugabe von Säure und Base. Ausgewählte Protonen der Achse wurden mit Zahlen, Protonen des Makrozyklus mit Buchstaben beschriftet.

Zur Überprüfung der pH-abhängigen Schaltbarkeit wurde, wie auch bei den Rotaxanen **43**, **52** und **85**, eine Säure-Base-Titration durchgeführt. In einem NMR-Röhrchen wurden 0.6 mg des Rotaxans **88** in 600  $\mu\text{L}$  deuteriertem Dichlormethan vorgelegt. Für die Zugaben von Difluoressigsäure und Triethylamin wurden Stammlösungen in deuteriertem Dichlormethan hergestellt. Die Zugaben erfolgten in 1 bis 15  $\mu\text{L}$  Schritten, bis keine Änderung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mehr festzustellen war. Das Rotaxan **88** wurde zweimal hin und her geschaltet.

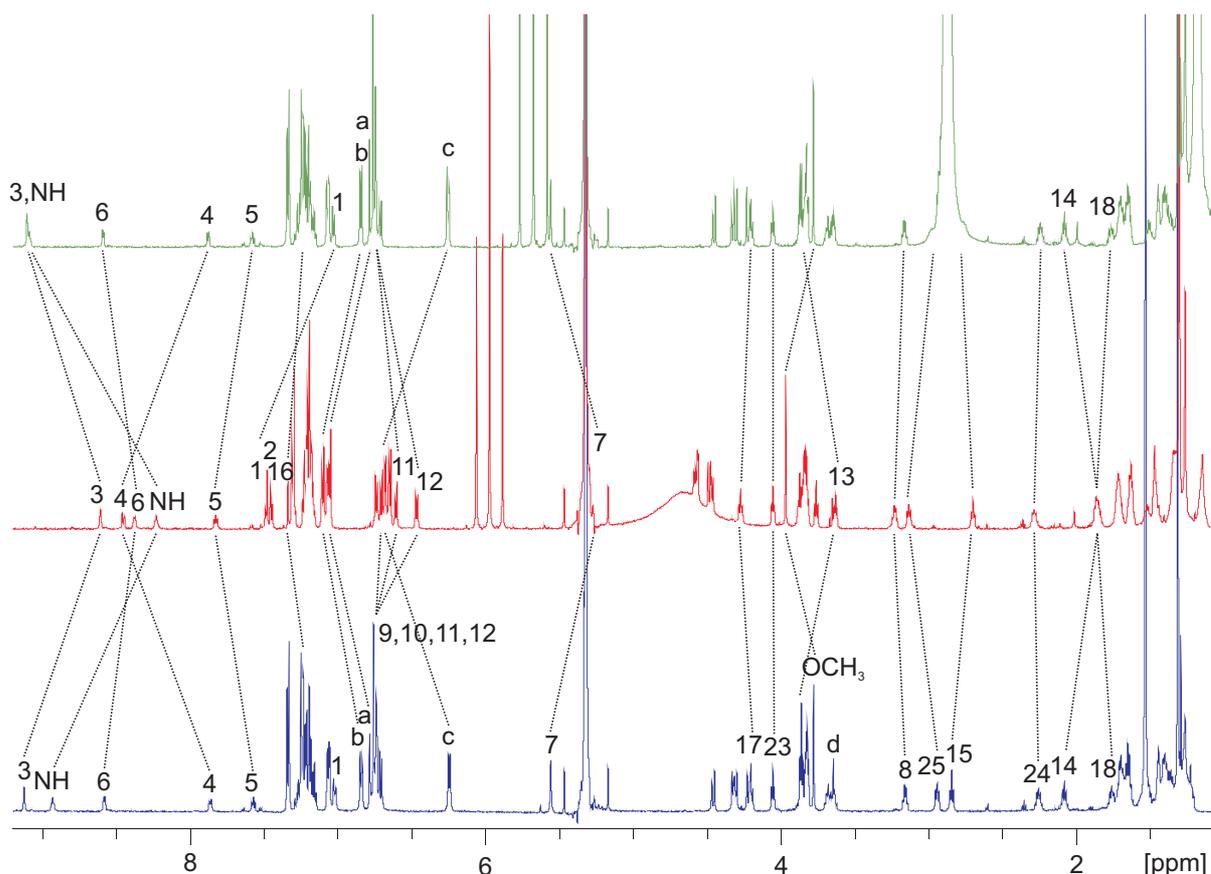


Abb. 3.104:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des entschützten Rotaxans **88** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (unten), nach Zugabe von etwa 20 Äq.  $\text{HF}_2\text{CCOOH}$  (Mitte) und nach Zugabe von etwa 30 Äq.  $\text{Et}_3\text{N}$  (oben). Zur Benennung der Signale s. Abb. 3.103.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur pH-abhängigen Schaltbarkeit des Rotaxans **88** sind in Abb. 3.104 abgebildet. Durch die Zugabe von Difluoressigsäure wird der Makrozyklus protoniert, wodurch die Elektronendichte im Pyridinring des Makrozyklus verringert wird. Dies hat, wie bereits in Abb. 3.60 in Kap. 3.7.2 gezeigt, eine Tieffeldverschiebung der Pyridinprotonen a, der Methoxygruppe  $\text{OCH}_3$  und der Methylengruppen  $\text{PyCH}_2$  und  $\text{ArCH}_2$  zur Folge. Zudem sind auch die Protonen b, c und d tieffeldverschoben, was auf eine veränderte chemische Umgebung des Makrozyklus zurückzuführen ist.

Die Aufspaltung und Hochfeldverschiebung der Achsensignale 11 und 12 sowie die Hochfeldverschiebung der Methylengruppen 13, 14 und 15 deuten darauf hin, dass sich der Makrozyklus im protonierten Zustand bevorzugt zwischen der Triazoleinheit und dem direkt benachbarten Aromaten befindet. Diese Position erwies sich bereits bei den Rotaxanen **52** und **85** als Vorzugsposition des protonierten Makrozyklus, wobei eine Stabilisierung durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten des Makrozyklus und der Achse sowie durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem protonierten Pyridin und dem Triazol-Stickstoffatom erfolgen kann. Einen Hinweis auf eine Wasserstoffbrückenbindung gibt die

Tieffeldverschiebung des Triazolprotons 16 um 0.12 ppm, da durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung die Elektronendichte im Triazolring verringert wird.<sup>[93]</sup>

Bewegt sich der Makrozyklus von der Amidbindestelle weg, wäre zu erwarten, dass die Protonen, welche zuvor durch den Makrozyklus abgeschirmt und im Vergleich zur freien Achse hochfeldverschoben waren, nun zu tieferem Feld verschoben werden. Dies trifft auf die Achsensignale des Pyridiniumions 4 und 5, des benachbarten Aromaten 1 und 2 und die Methylengruppe 8 zu. Allerdings zeigen die Pyridiniumsignale 3 und 6, das NH-Signal und die Methylengruppe 7 im Gegensatz zu den Rotaxanen **52** und **85** eine Hochfeldverschiebung. Dies könnte auf einen Gegenioneneffekt zurückzuführen sein, da sich diese Signale in direkter Nachbarschaft zur positiven Ladung des Pyridiniumions befinden. Neben dem Iodid liegt aufgrund der Protonierung des Makrozyklus durch Difluoressigsäure auch Difluoracetat als mögliches Gegenion vor. Zudem könnte auch das negativ geladene Sulfonat an die positive Ladung des Pyridiums koordinieren. Dazu wäre allerdings eine Faltung des Rotaxans erforderlich. Ein Indiz auf eine Koordination des Sulfonats an eine der positiven Ladungen ist die Verschiebung der Methylengruppe 25, welche sich direkt neben dem Sulfonat befindet. Diese ist um 0.2 ppm zu tieferem Feld verschoben. Neben der Koordination des Sulfonats an die permanent positive Ladung des Pyridiniumions, wäre auch eine Koordination an das positiv geladene Stickstoffatom des protonierten Makrozyklus denkbar oder die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung mit in der Lösung vorhandener Difluoressigsäure.

Durch die Zugabe von Triethylamin wird der Makrozyklus deprotoniert und alle Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bewegen sich wieder zu ihrer Ausgangsposition zurück. Der Makrozyklus befindet sich nun also wieder bei der Amidbindestelle. Im Gegensatz zum Rotaxan **85** bewegen sich auch die Signale der Protonen 3, 6 und 7, welche sich in direkter Nachbarschaft zur permanent positiven Ladung befinden, wieder zu ihrer Ausgangsposition zurück. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Gegenionen zurückzuführen. Während beim Rotaxan **85** das schlecht koordinierende Hexafluorophosphat als Gegenion vorliegt, welches sich leicht durch Difluoracetat verdrängen lässt, ist beim Rotaxan **88** Iodid als Gegenion zugegen, welches stärker an das Pyridiniumion koordinieren kann.

Um den Einfluss des Gegenions auf die Achse **87** zu überprüfen, wurde ein 1:1-Gemisch aus Achse **87** und Makrozyklus **4** mit Difluoressigsäure versetzt. Dadurch sollte überprüft werden, welchen Effekt in der Lösung vorhandenes Difluoracetat auf die Verschiebungen der Achsensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hat. Durch das Vorhandensein des Makrozyklus sind die gleichen Bedingungen wie in der Rotaxanprobe gegeben, nur ist der Makrozyklus nun nicht auf der Achse aufgeädelt.

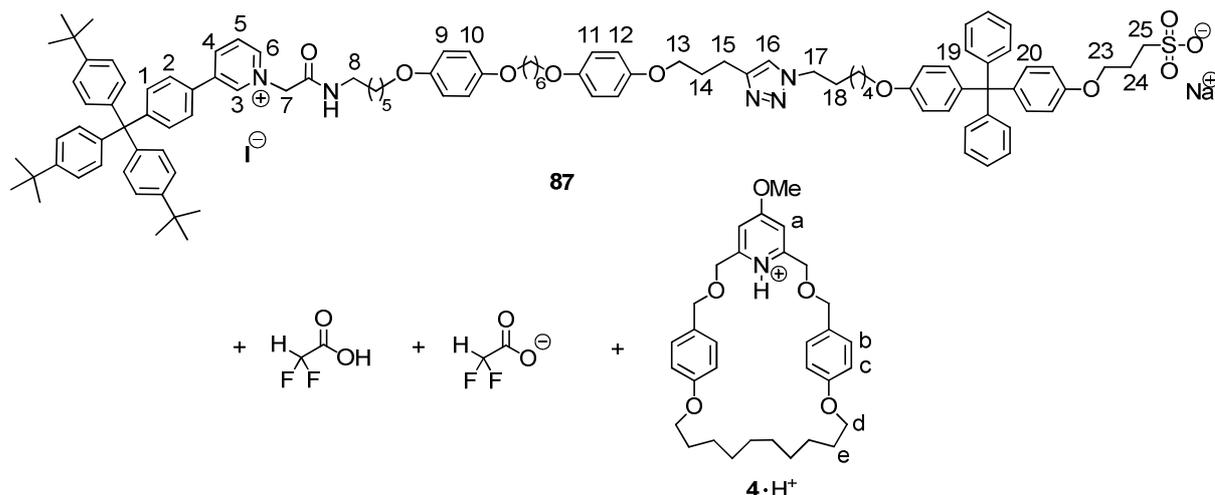


Abb. 3.105: Durch Zugabe von Difluoressigsäure zu einer Lösung aus Achse **87** und Makrozyklus **4** liegt ein Gemisch aus Achse **87**, protoniertem Makrozyklus **4·H<sup>+</sup>**, Difluoressigsäure und Difluoracetat vor. Ausgewählte Protonen der Achse wurden mit Buchstaben, Protonen des Makrozyklus mit Zahlen beschriftet.

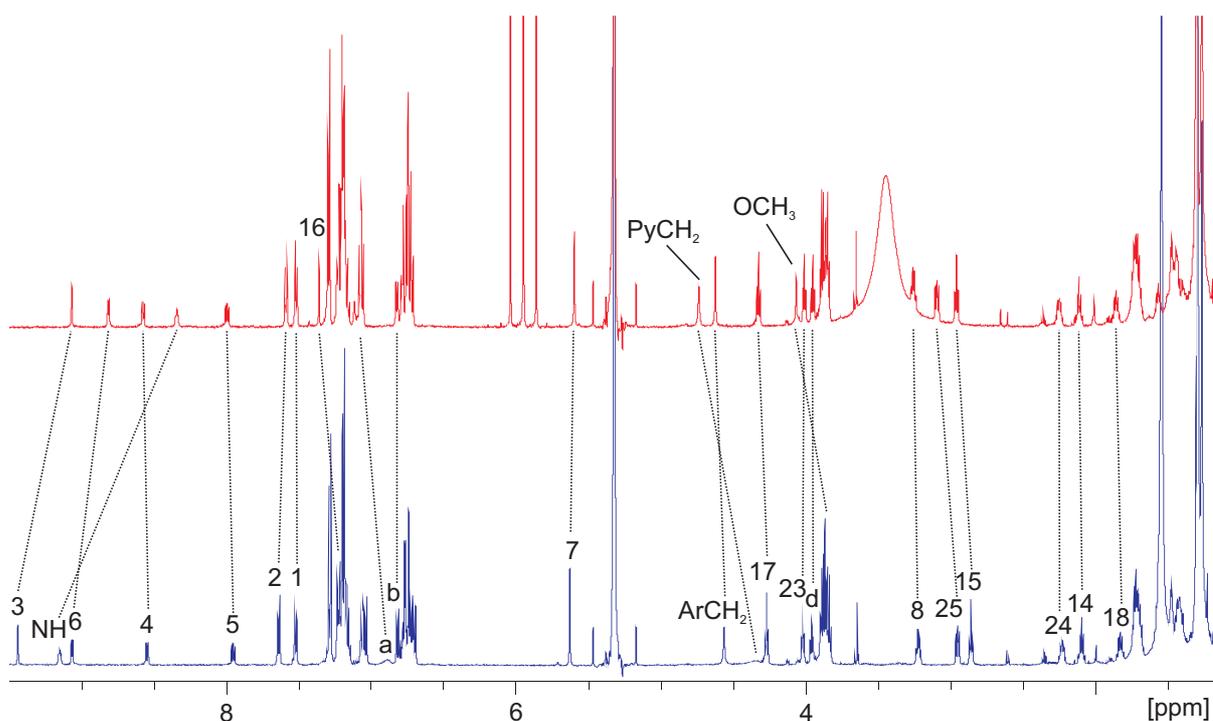


Abb. 3.106: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eines 1:1-Gemisches aus entschützter Achse **87** und Makrozyklus **4** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vor (unten) und nach Zugabe von 8 Äq. HF<sub>2</sub>CCOOH (oben).

Nach Zugabe von Difluoressigsäure ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Abb. 3.106 eine deutliche Tieffeldverschiebung der Makrozyklussignale a, PyCH<sub>2</sub> und OCH<sub>3</sub> zu sehen, die auf die Protonierung des Makrozyklus zurückzuführen ist. Bei den Achsensignalen ist eine deutliche Hochfeldverschiebung der Pyridiniumprotonen 3 und 6 sowie der NH-Gruppe zu sehen, wie sie auch schon bei der Protonierung des Rotaxans aufgetreten ist. Bei dem Rotaxan trat zusätzlich noch eine Tieffeldverschiebung der Protonen 4 und 5 auf, was darauf

zurückzuführen ist, dass der Makrozyklus die Amidbindestelle verlassen hat. Diese Verschiebung tritt bei dem Gemisch aus Achse und Makrozyklus nicht auf, da der Makrozyklus nicht auf der Achse aufgefädelt ist. Die Hochfeldverschiebung der Pyridiniumprotonen 3 und 6 sowie der NH-Gruppe ist somit vermutlich auf einen teilweisen Austausch des Iodids als Gegenion durch Difluoracetat oder die Koordination von Difluoressigsäure an die Amidbindestelle zurückzuführen.

Weitere Änderungen der chemischen Verschiebungen sind bei dem Triazolproton 16 sowie den benachbarten Methylengruppen 15 und 17 zu erkennen. Diese Signale sind um bis zu 0.15 ppm tieffeldverschoben. Eine Erklärung dafür könnte die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung sein, da dadurch die Elektronendichte im Triazolring verringert wird und die Signale im  $^1\text{H-NMR}$  zu tieferem Feld verschoben werden. Diese Tieffeldverschiebungen treten auch beim protonierten Rotaxan auf, allerdings könnte sie in dem Fall auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem protonierten Makrozyklus und dem Stickstoffatom des Triazols zurückzuführen sein. Eine Wechselwirkung mit dem protonierten Makrozyklus ist in diesem Fall aufgrund der hohen Verdünnung im NMR-Röhrchen unwahrscheinlich. Zudem wäre im Falle einer Wechselwirkung zwischen der Achse und dem protonierten Makrozyklus eine Aufspaltung der Methylengruppen  $\text{PyCH}_2$  und  $\text{ArCH}_2$  zu erwarten, was nicht auftritt. Wahrscheinlicher ist hingegen eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Difluoressigsäure und dem Triazolstickstoffatom. Dies könnte auch bei dem protonierten Rotaxan der Fall sein, da die Säure in einem deutlichen Überschuss zugegeben wurde, allerdings konnte beim protonierten Rotaxan aufgrund der Aufspaltung und der Verschiebung der aromatischen Protonen 11 und 12 sowie der Verschiebung der Methylengruppen 13, 14 und 15 eindeutig gezeigt werden, dass sich der protonierte Makrozyklus bevorzugt zwischen der Triazoleinheit und dem benachbarten Aromaten aufhält, so dass eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem protonierten Makrozyklus und dem Triazol wahrscheinlicher ist.

Wie auch bei dem protonierten Rotaxan  $\mathbf{88}\cdot\text{H}^+$  zeigt sich in diesem Versuch eine Verschiebung der Methylengruppe 25 neben dem Sulfonat um 0.14 ppm zu tieferem Feld. Dies könnte ebenfalls auf eine Wasserstoffbrückenbindung mit der zugegebenen Säure zurückzuführen sein.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Säure auf die Achse  $\mathbf{87}$  hat und einen Einfluss des protonierten Makrozyklus  $\mathbf{4}\cdot\text{H}^+$  auszuschließen, wurde in einem weiteren Experiment nur die freie entschützte Achse  $\mathbf{87}$  mit Difluoressigsäure versetzt. Dabei traten die gleichen Verschiebungen wie bei dem Experiment mit der Achse und dem Makrozyklus auf. Allerdings zeigte sich auch deutlich eine Tieffeldverschiebung des Wassersignals im  $^1\text{H-NMR}$ , so dass davon ausgegangen werden kann, dass vorhandenes Wasser teilweise durch

Difluoressigsäure protoniert wurde und somit ebenfalls Difluoracetat in der Lösung vorhanden war. Der Versuch zeigt allerdings, dass der protonierte Makrozyklus  $4\cdot\text{H}^+$  in dem Gemisch aus freier Achse **87** und freiem protonierten Makrozyklus  $4\cdot\text{H}^+$  keinen Einfluss auf die Verschiebungen der Pyridiniumsignale 3 und 6, des NH-Signals, des Triazolsignals 16 und der Methylengruppen 15 und 17 hat. Diese Verschiebungen sind somit auf den Austausch des Gegenions durch Difluoracetat oder die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit Difluoressigsäure zurückzuführen.

Die pH-Experimente zeigen also, dass die zugegebene Difluoressigsäure durchaus einen Einfluss auf die Verschiebung einiger Achsensignale hat. So sind die Verschiebungen einiger Pyridiniumsignale, des Triazolprotons und der Methylengruppe neben der Sulfonateinheit auf Wasserstoffbrückenbindungen mit Difluoressigsäure bzw. den Austausch des Gegenions durch Difluoracetat zurückzuführen. Diese Tieffeldverschiebungen treten in der Rotaxanprobe ebenfalls auf. Zudem sind dort jedoch Hochfeldverschiebungen zu sehen, die eindeutig zeigen, dass der protonierte Makrozyklus zur Triazoleinheit wandert. Die Tieffeldverschiebung des Triazolprotons in der Rotaxanprobe könnte somit auch auf eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem protonierten Makrozyklus zurückzuführen sein.

Es konnte erfolgreich ein amphiphiles Rotaxan **88** mit einer Sulfonsäurefunktion als wasserlösliche Gruppe hergestellt werden. Durch Säure-Base-Titrationsen konnte gezeigt werden, dass sich dieses reversibel schalten lässt. Im Ausgangszustand befindet sich der Makrozyklus bevorzugt bei der Amidbindestelle. Durch Protonierung des Makrozyklus wandert dieser zur anderen Seite des Rotaxans und hält sich, wie auch bei den Rotaxanen **52** und **85**, bevorzugt zwischen der Triazoleinheit und dem benachbarten Aromaten auf. Nach Deprotonierung wandert der Makrozyklus wieder zur Amidbindestelle zurück.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 677 „Funktion durch Schalten“ soll eine lichtgetriebene Protonenpumpe auf Rotaxanbasis entwickelt werden. Diese soll durch Lichtenergie Protonen durch eine Membran transportieren und so einen Protonenkonzentrationsgradienten aufbauen können. Die Protonenpumpe setzt sich aus einer photoschaltbaren Säure als Antrieb und Protonenquelle des Shuttles, einem protonierbaren Makrozyklus als Protonentransporter und einer Achse mit unterschiedlichen Bindestellen für den Makrozyklus zusammen. Benachbart zur ersten Bindestelle, an welcher der Makrozyklus über eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden ist, befindet sich eine permanent positive Ladung. Wird der Makrozyklus protoniert, bewegt dieser sich aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen mit der permanent positiven Ladung entlang der Achse zur zweiten Bindestelle, wo erneut eine schwächere Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden kann. Nach Deprotonierung wandert der Makrozyklus wieder zur ersten Bindestelle zurück. Um den Einbau des Rotaxans in eine Membran zu ermöglichen, ist zum einen die Verlängerung des Rotaxans auf die Dimension einer Membran notwendig und zum anderen die Funktionalisierung der Stopper mit hydrophilen Substituenten.

### 4.1 Synthese von Rotaxanen mittels *trapping*-Verfahren

In dieser Arbeit konnten erfolgreich pH-schaltbare Rotaxane mittels *trapping*-Verfahren hergestellt werden. Dabei wurden entsprechende Alkin- und Azidhalbachsen in einer Kupfer(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition mit einem Makrozyklus umgesetzt.

Als Makrozyklus wurde ein Pyridingrundgerüst verwendet, welches in 4-Position mit einer Methoxygruppe substituiert ist. Der Makrozyklus wurde bereits von HARTKOPF in einer dreistufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 7 % hergestellt.<sup>[42]</sup> Zur Optimierung der Makrozyklussynthese wurde der Syntheseweg mittels Ringschlussmetathese verfolgt.<sup>[45]</sup> Der 2,6-Bis(brommethyl)pyridin-Baustein **3** wurde dabei in einer Williamson-Ethersynthese mit dem  $\omega$ -ungesättigten Benzylalkohol **8** zweifach verethert. Die Zyklisierung erfolgte anschließend mittels Ringschlussmetathese. Der Makrozyklus **4** konnte auf diesem Weg über fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 35 % erhalten werden.

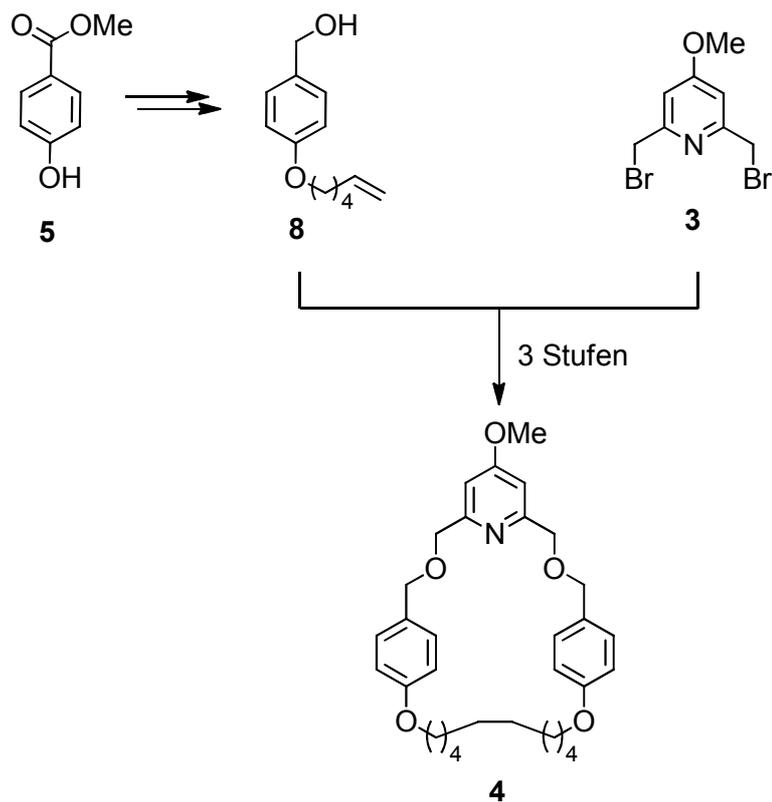


Abb. 4.1: Synthese des Makrozyklus **4** mittels Ringschlussmetathese.

Die Alkinhalbachse weist neben dem endständigen Alkin für die „click“-Reaktion und dem Tritelstopper auch eine Amidfunktion, als Bindestelle für den Makrozyklus, und eine permanent positive Ladung auf. Um die Ausbeute an Rotaxan in der „click“-Reaktion zu verbessern, wurde der Abstand zwischen dem endständigen Alkin und der permanent positiven Ladung vergrößert, indem Verlängerungseinheiten eingebaut wurden. Die Synthese der Alkinhalbachsen **29** und **51** erfolgte auf einem konvergenten Syntheseweg aus dem Pyridinstopper **61** und den Alkinkomponenten **27** und **49**. Die kürzere Alkinkomponente **27** wurde in einer achtstufigen Synthese hergestellt. Durch die Verknüpfung der Bausteine **20** und **24** konnte in fünf Stufen eine um eine „Hexyloxyphenoxy“-Einheit verlängerte Alkinkomponente **49** erhalten werden. Durch die Verknüpfung der Alkinkomponenten **27** und **49** mit dem Pyridinstopper **61** wurden die permanent positiven Ladungen in den beiden Halbachsen **29** und **51** in Form von Pyridiniumionen generiert.

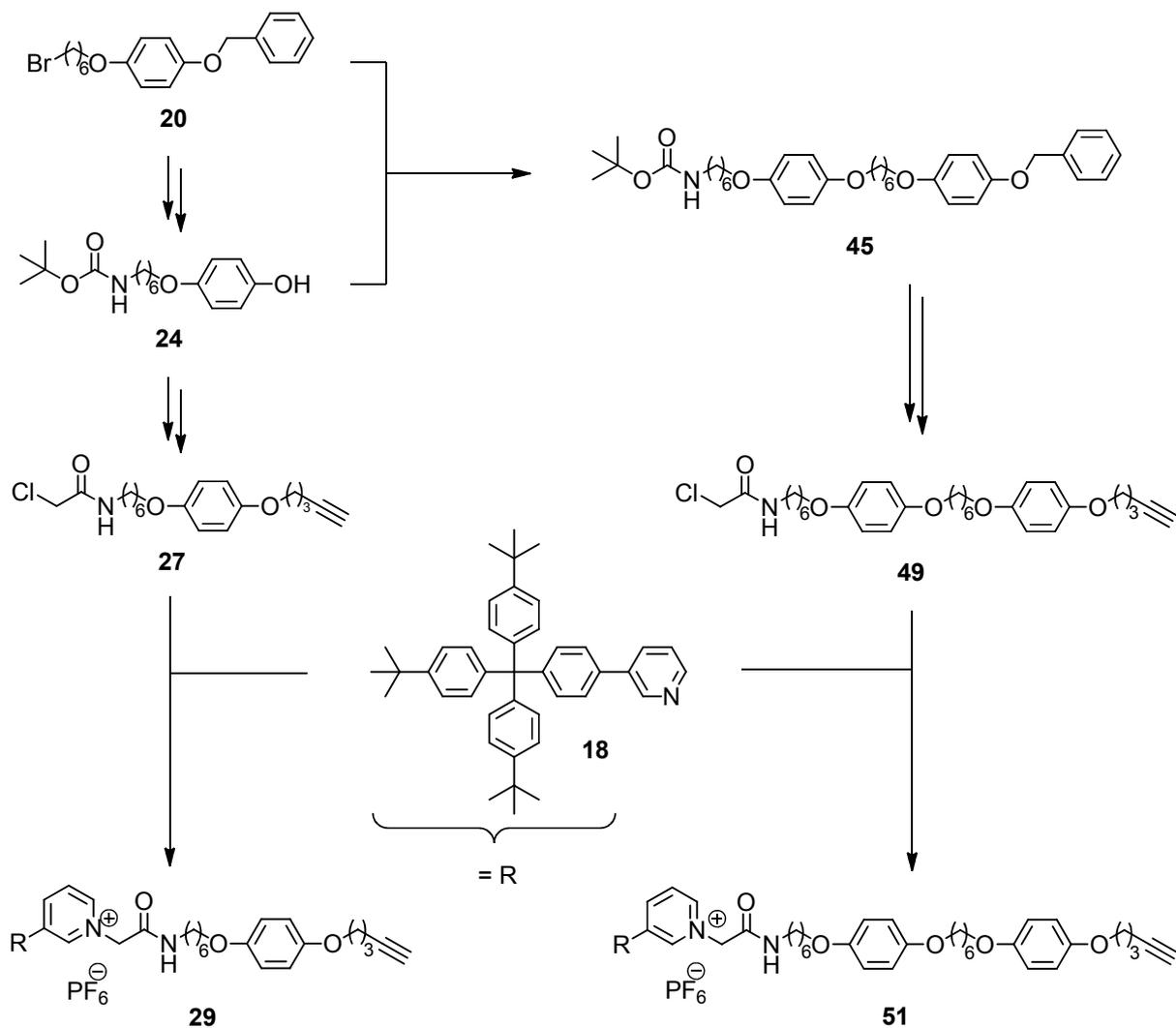


Abb. 4.2: Syntheseübersicht zur Darstellung der Alkinhalbachsen **29** und **51**.

Die Azidhalbachse **41** verfügt neben einer endständigen Azidfunktion und einem Tritylstopper auch über eine Esterfunktion. Die Synthese der Azidhalbachse **41** erfolgte in einer literaturbekannten vierstufigen Synthese ausgehend von dem Methanolderivat **14** mit einer Gesamtausbeute von 14 %.<sup>[43]</sup>

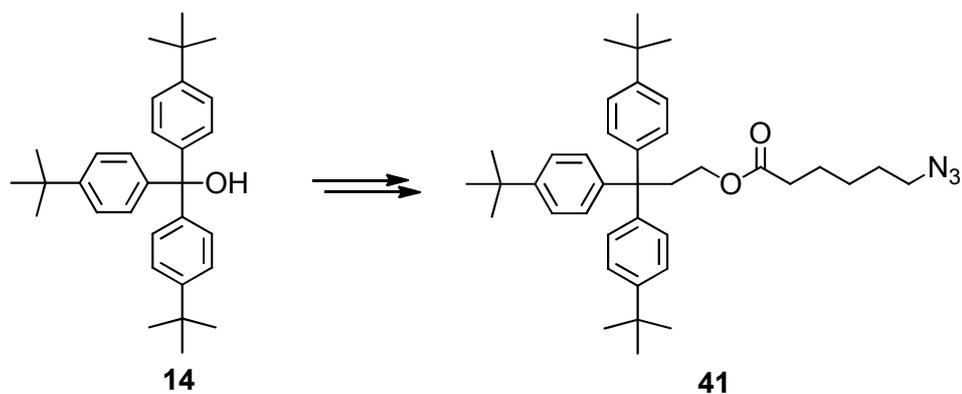


Abb. 4.3: Synthese der Azidhalbachse **41** ausgehend vom Methanolderivat **14**.

Die Rotaxansynthese wurde anschließend mittels *trapping*-Verfahren in einer Kupfer(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition durchgeführt. Durch das Kupferion erfolgt dabei die Einfädung der beiden Halbachsen in den Hohlraum des Makrozyklus, so dass die „click“-Reaktion im Inneren des Makrozyklus stattfindet und ein Rotaxan gebildet wird. Durch die Umsetzung der kürzeren Alkinhalbachse **29** mit äquimolaren Mengen der Azidhalbachse **41** und dem Makrozyklus **4** konnte das Rotaxan **43** in 3 % Ausbeute erhalten werden, was im Vergleich zu dem von ZINDLER hergestelltem Rotaxan eine leichte Verbesserung der Ausbeute darstellt.<sup>[43]</sup> Durch die Verwendung der verlängerten Alkinhalbachse **51** konnte die Ausbeute des Rotaxans **52** auf 7 % gesteigert werden. Durch den vergrößerten Abstand zwischen der Alkineinheit und der permanent positiven Ladung konnte die Rotaxanbildung somit verbessert werden. Zudem konnte die Länge des Rotaxans auf die Dimension einer Membran vom 3 – 4 nm angepasst werden.

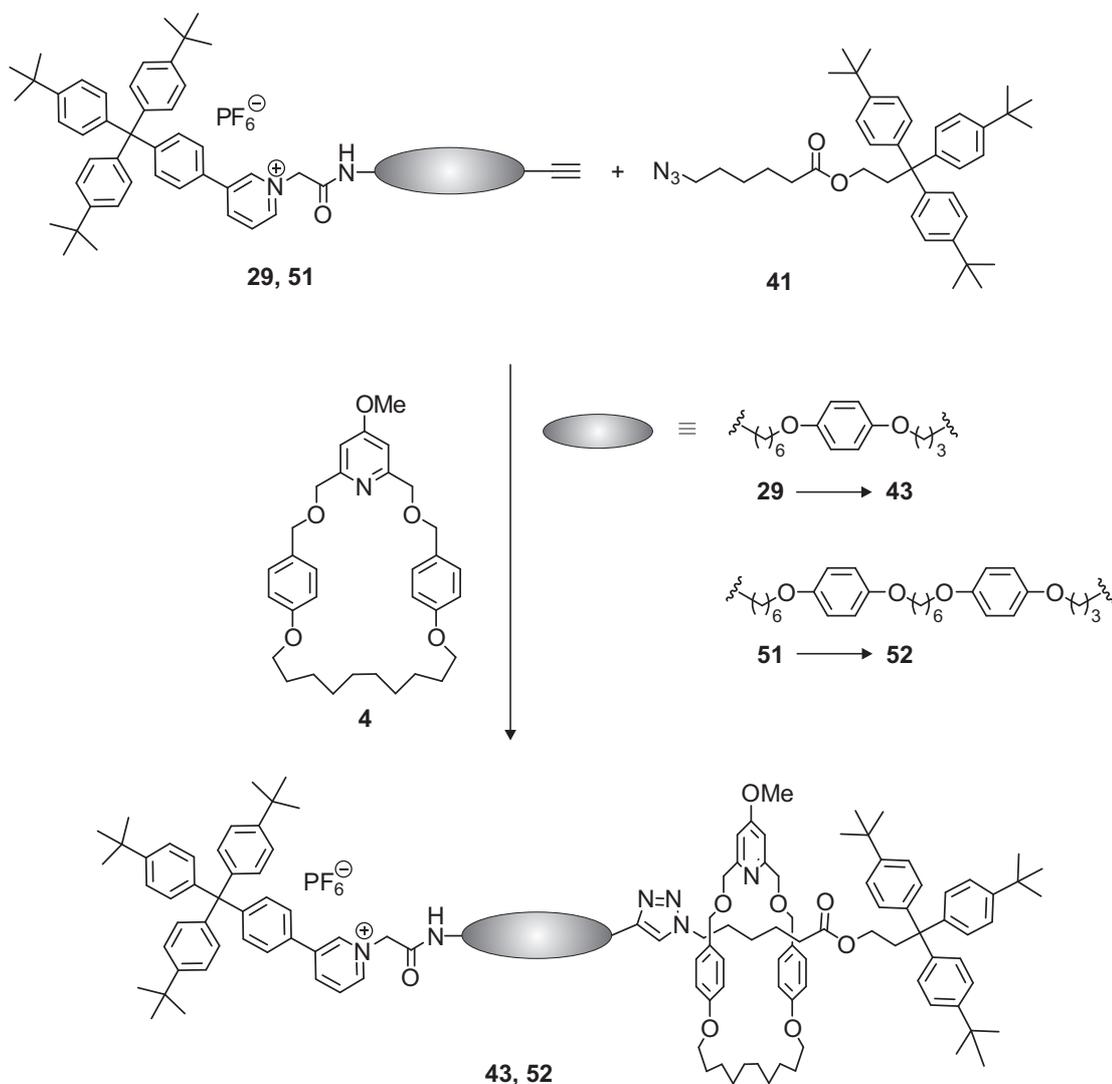


Abb. 4.4: Die Darstellung der Rotaxane **43** und **52** erfolgte mittels *trapping*-Methode in einer „click“-Reaktion aus den Alkinhalbachsen **29** bzw. **51**, der Azidhalbachse **41** und dem Makrozyklus **4**.

## 4.2 Untersuchung und Schaltbarkeit der Rotaxane

Die Charakterisierung der Rotaxane erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Durch Diffusions-NMR-Messungen konnte eindeutig gezeigt werden, dass der Makrozyklus auf der Achse des Rotaxans **52** aufgefädelt ist und dass es sich nicht um ein Aggregat aus Achse und Makrozyklus handelt. Zudem konnte unter anderem durch NOESY-NMR-Messungen gezeigt werden, dass der Makrozyklus auf der Achse des Rotaxans eine Vorzugsposition bei der Amidbindestelle hat. Dort kann sowohl eine Stabilisierung durch eine Wasserstoffbrückenbindung als auch durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Komponenten des Makrozyklus und den Aromaten neben der Amidbindestelle erfolgen.

Das Schaltverhalten der Rotaxane wurde durch Säure- und Basenzugabe untersucht. Durch Säurezugabe kommt es zur Protonierung des Makrozyklus. Aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen mit der permanent positiven Ladung neben der Amidbindestelle wandert der protonierte Makrozyklus entlang der Achse. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich der protonierte Makrozyklus nicht an der Carbonylfunktion sondern zwischen der Triazoleinheit und dem benachbarten Aromat aufhält. Dort ist ebenfalls die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Triazolstickstoffatom und dem protonierten Makrozyklus möglich. Zudem lassen NOESY-NMR-Messungen auf stabilisierende  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den benzylichen Aromaten des Makrozyklus und dem Aromaten neben der Triazoleinheit der Achse schließen.

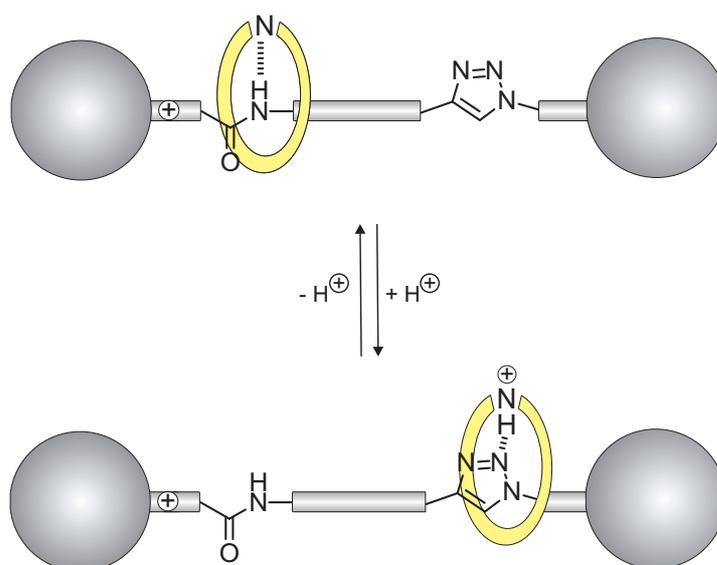


Abb. 4.5: Der Makrozyklus lässt sich pH-abhängig zwischen der Amidbindestelle und der Triazoleinheit hin und her schalten.

Durch Zugabe einer Base wird der Makrozyklus deprotoniert und wandert zur Ausgangsposition zurück. Das Rotaxan konnte also reversibel geschaltet werden. Zudem

konnte gezeigt werden, dass die Carbonylfunktion als zweite Bindestelle für die Shuttle-Funktion des Rotaxans nicht notwendig ist.

Um das Rotaxan auch lichtgetrieben schalten zu können, wurden NMR-Experimente mit der Photosäure 4-[Bis(2,4-dinitrophenyl)methyl]pyridin **56** (Bis- $\gamma$ -DNBP) durchgeführt. Dabei musste allerdings festgestellt werden, dass die Acidität dieser Photosäure nicht ausreicht, um den Makrozyklus **4** zu protonieren.

### 4.3 Synthese eines amphiphilen Rotaxans

Um das Rotaxan in eine Membran einbauen zu können, müssen die Stopper des Rotaxans mit wasserlöslichen Gruppen substituiert werden. Ein literaturbekannter hydrophiler Stopper mit Ethylenglykolketten ist für die Anbringung an die Alkinhalbachse geeignet und wurde bereits von SCHEUTJENS hergestellt.<sup>[52,53]</sup> Um einen gerichteten Einbau des Rotaxans in die Membran zu erreichen, sollte der Stopper der Azidhalbachse mit einer anderen hydrophilen Gruppe substituiert werden. Während der Ethylenglykolstopper sehr voluminös und ungeladen ist, wurde für die Azidhalbachse ein etwas kleinerer, geladener Sulfonsäurestopper hergestellt.

Die Darstellung der Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit erfolgte auf einem konvergenten Weg aus einer Azidhalbachse mit Hydroxygruppe **64** und einem Alkyljodid **83**, welches über eine Sulfonsäurefunktion verfügt. Da eine freie Sulfonsäure bei der Kupfer(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition zur Rotaxansynthese mittels *trapping*-Methode stören könnte, wurde die Sulfonsäure als Ester geschützt. Die Azidhalbachse mit Hydroxygruppe **64** konnte in einer sechsstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 10 % erhalten werden. Da beim Rotaxan **52** bereits gezeigt werden konnte, dass die Triazoleinheit als Bindestelle für den protonierten Makrozyklus fungiert, wurde auf eine Carbonylfunktion verzichtet. Das Alkyljodid **83** wurde über einen dreistufigen Syntheseweg in 64 % Ausbeute erhalten. Durch die Verknüpfung der beiden Bausteine **64** und **83** konnte eine Azidhalbachse mit geschützter Sulfonsäurefunktion **84** hergestellt werden.

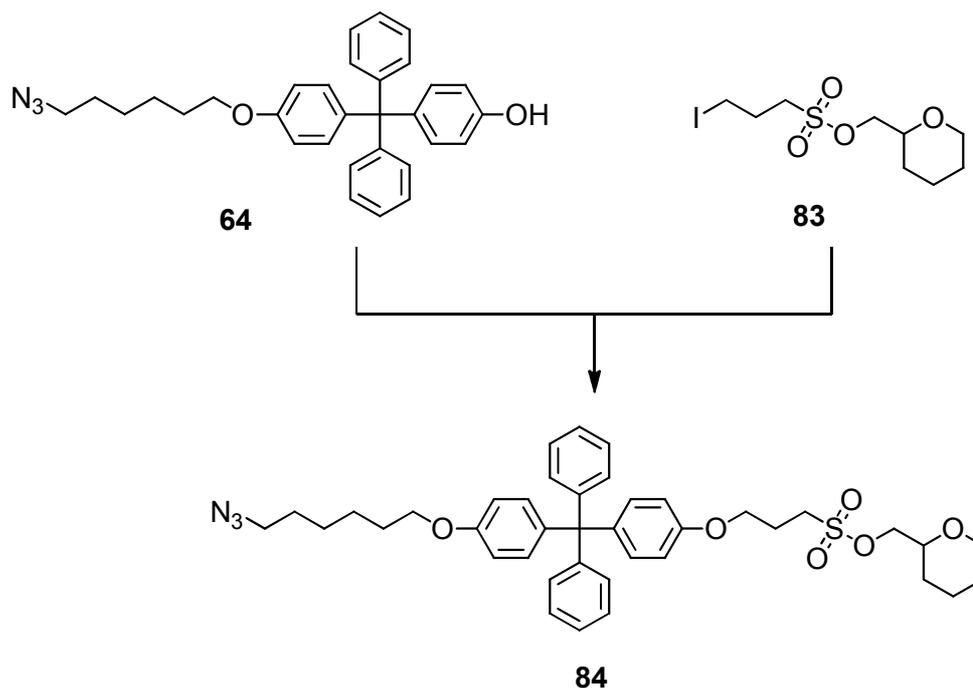


Abb. 4.6: Darstellung der Azidhalbachse **84** mit geschützter Sulfonsäurefunktion.

Für die Rotaxansynthese wurde die Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit **84** in bewährter Weise in einer Kupfer(I)-katalysierten „click“-Reaktion mit äquimolaren Mengen der verlängerten Alkinhalbachse **51** und dem Makrozyklus **4** umgesetzt. Das Rotaxan mit geschützter Sulfonsäurefunktion **85** konnte in 15 % Ausbeute erhalten werden. Durch die anschließende Entschützung der Sulfonsäurefunktion konnte das amphiphile Rotaxan mit freier Sulfonsäurefunktion **88** erhalten werden.

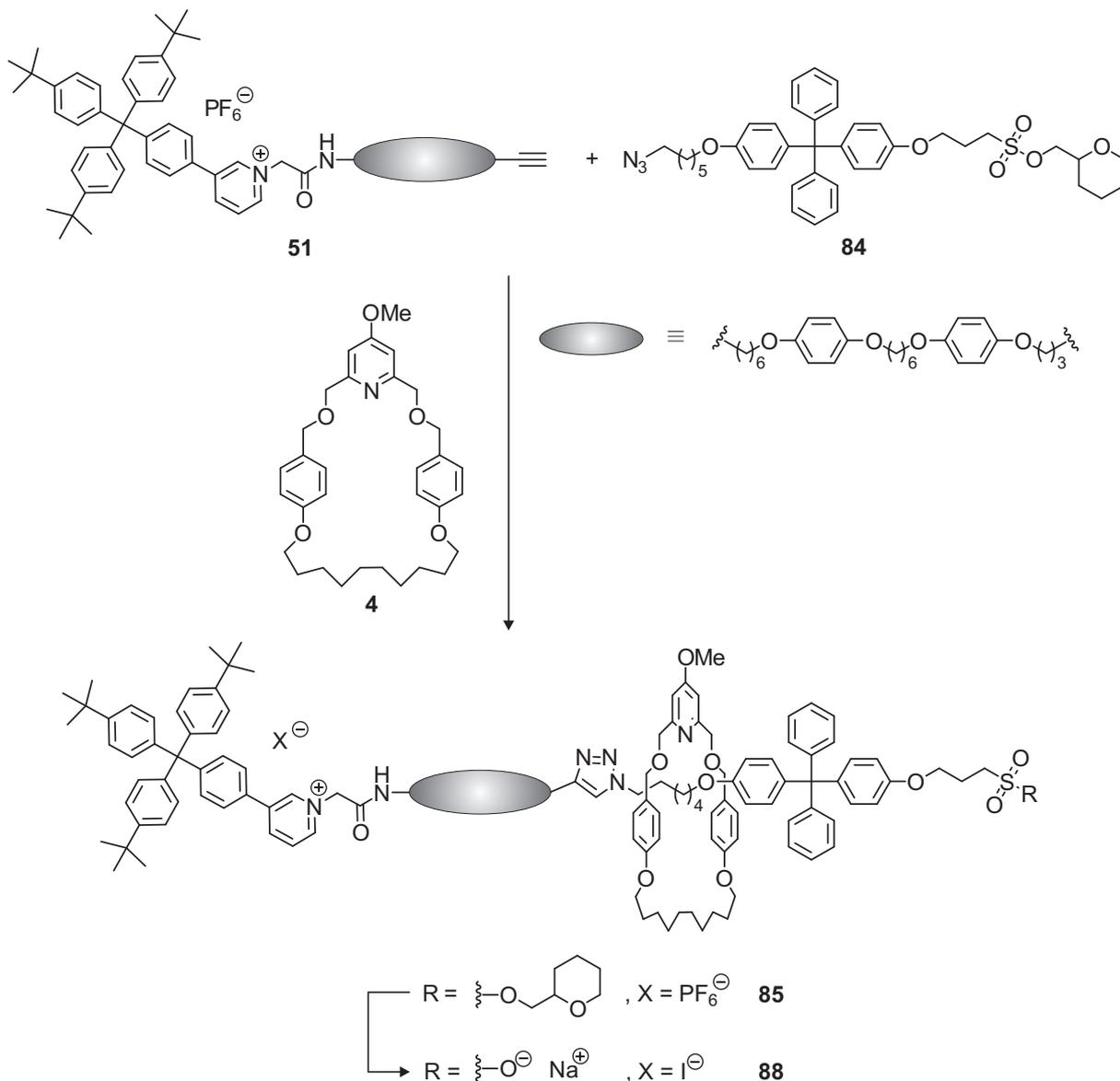


Abb. 4.7: Die Darstellung eines Rotaxans mit Sulfonsäurefunktion **85** erfolgte in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition aus der Alkinhalbachse **51**, der Azidhalbachse mit geschützter Sulfonsäurefunktion **84** und dem Makrozyklus **4**. Die Entschützung der Sulfonsäurefunktion lieferte das Rotaxan mit freier Sulfonatfunktion **88**.

Die Charakterisierung der beiden Rotaxane **85** und **88** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die Schaltbarkeit der beiden Rotaxane **85** und **88** wurde durch Säure-Base-Titrationen untersucht. Dabei konnte der Makrozyklus reversibel zwischen der Amidbindestelle und der Triazoleinheit hin und her geschaltet werden.

## 5 Ausblick

In dieser Arbeit konnten erfolgreich pH-schaltbare Rotaxane mittels *trapping*-Verfahren hergestellt werden. Mit dem Rotaxan **88** konnte zudem ein amphiphiles Rotaxan mit einer freien Sulfonsäurefunktion synthetisiert werden. Um das Rotaxan selektiv in eine Membran einbauen zu können, müsste auch der Stopper der Alkinhalbachse mit wasserlöslichen Gruppen versehen werden. Dafür ist ein Ethylenglykolstopper von STODDART geeignet,<sup>[52]</sup> welcher bereits von SCHEUTJENS in ihrer Masterarbeit hergestellt worden ist.<sup>[53]</sup> Durch die Verknüpfung des Stoppers mit einem Pyridinbaustein, der in 5-Position mit einer geeigneten Photosäure substituiert sein könnte, und die Anbringung der verlängerten Alkin Komponente **49**, könnte eine Alkinhalbachse mit hydrophilem Stopper erhalten werden (s. Abb. 5.1).

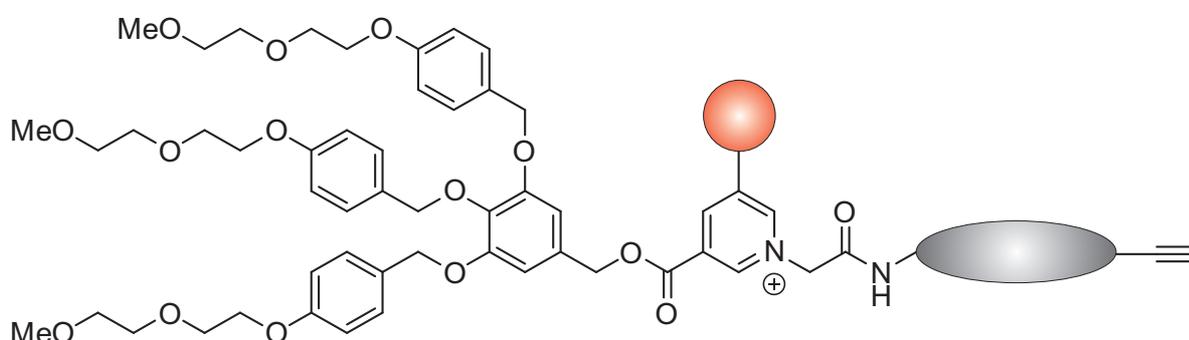


Abb. 5.1: Schematische Darstellung einer Alkinhalbachse mit hydrophilem Stopper.

Das amphiphile Rotaxan könnte auch ohne kovalent verknüpfte Photosäure bereits in die Membran eines Liposoms eingebaut werden.<sup>[94,95]</sup> Dort könnte zunächst der passive Protonentransport überprüft werden. Befindet sich das Rotaxan gerichtet in der Membran, können Protonen nur in eine Richtung transportiert werden. Durch unterschiedliche pH-Werte der Lösung innerhalb und außerhalb des Liposoms müsste durch den Protonentransport des Rotaxans ein Ausgleich stattfinden, welcher sich beispielsweise durch einen pH-abhängigen Fluoreszenzfarbstoff sichtbar machen ließe.<sup>[96]</sup>

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Acidität der von FREJ entwickelten Photosäure 4-[Bis(2,4-dinitrophenyl)methyl]pyridin **56** (Bis- $\gamma$ -DNBP) nicht ausreicht, um den Makrozyklus **4** zu protonieren.<sup>[37]</sup> Um das Rotaxan dennoch durch Lichtenergie schalten zu können, könnte entweder die Basizität des Makrozyklus durch einen Dimethylamino-Substituenten in 4-Position des Pyridinmakrozyklus erhöht werden, oder es müsste eine acidere Photosäure verwendet werden.<sup>[59]</sup> Die Protonierung des Makrozyklus durch eine Photosäure konnte in dieser Arbeit nur mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden, was eine gewisse Langlebigkeit der aciden Photosäurespezies voraussetzt. Wäre das Rotaxan in eine Membran eingelagert, könnten auch kurzlebige acidere Photosäuren

untersucht werden, da der Nachweis der Protonierung dann durch den resultierenden Protonentransport nachgewiesen werden könnte.<sup>[95]</sup>

Ein Nachteil bei den Photosäuren auf Basis eines DNBP-Derivates ist das nach Abgabe des Protons entstehende mesomeriestabilisierte Anion (vgl. Abb. 3.66). Dieses stellt durch seinen basischen Charakter eine Konkurrenz zum Makrozyklus dar. Durch Protonierung des Anions am Kohlenstoffatom wird zudem das nicht acide **CH**-Isomer der Photosäure gebildet, welches nicht mehr in der Lage ist, den Makrozyklus zu protonieren.

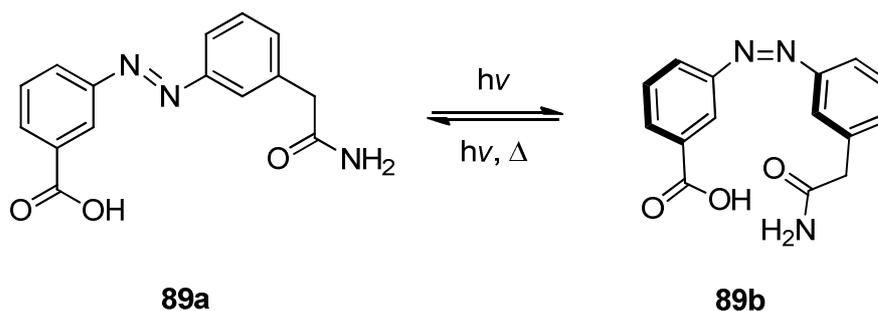


Abb. 5.2: Potentielle Photosäure auf Basis eines Azobenzols.

Eine alternative Photosäure wäre ein von KÖHL synthetisiertes Azobenzolderivat **89**, welches über eine Carbonsäurefunktion und ein primäres Carbonsäureamid verfügt.<sup>[97]</sup> Im *cis*-Isomer **89b** ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung möglich,<sup>[98]</sup> wodurch zum einen das *cis*-Isomer stabilisiert und zum anderen die Acidität der Carbonsäure verringert wird. Im *trans*-Isomer **89a** ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung nicht möglich und die Acidität der Carbonsäure wird somit erhöht. Nach Abgabe des Protons würde in diesem Fall nur eine schwache konjugierte Base gebildet, wodurch die Abgabe des Protons auf den Makrozyklus erleichtert werden sollte.



## **EXPERIMENTELLER TEIL**



## 6 Hinweise zum experimentellen Teil

### 6.1 Verwendete Messgeräte

#### 6.1.1 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Gallenkamp.

#### 6.1.2 NMR-Spektroskopie

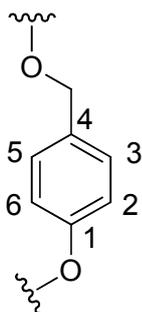
FT-NMR-Spektrometer AC 200, ( $^1\text{H}$ : 200 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer DRX 500, ( $^1\text{H}$ : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer Avance 600, ( $^1\text{H}$ : 600 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150 MHz), Fa. Bruker.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei 300 K gemessen. Bei der Verwendung von deuteriertem Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) als Lösungsmittel wurde Tetramethylsilan (TMS) als Referenz genutzt. Bei säureempfindlichen Verbindungen wurde das deuterierte Chloroform vor Verwendung über basisches Aluminiumoxid filtriert, um Säurespuren zu entfernen. Bei Dimethylsulfoxid ( $\text{DMSO-d}_6$ ), Methanol ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) und Dichlormethan ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) dienten die nicht deuterierten Verbindungen als Referenz. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hertz (Hz) angegeben. Die Bezeichnungen s, d, t, q, quint., sext. beziehen sich im  $^1\text{H}$ -NMR auf die Signalformen Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Quintett und Sextett. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR geben sie den Strukturtyp des Kohlenstoffatoms an (s: primär, d: sekundär, t: tertiär, q: quartär). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch den Vergleich mit Literaturspektren oder durch die Verwendung von zweidimensionalen Spektren (COSY, HSQC, HMBC) sowie DEPT-Spektren.

Bei der Benennung der Makrozyklen wurde die Phannomenklatur verwendet. Für die Auswertung der NMR-Spektren wurden die benzylicischen Aromaten wie folgt nummeriert:



Bei den Auswertungen der NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen für die Zuordnung der Signale verwendet:

Ar = Aryl                    *t*BuAr = *tert*-Butylaryl                    Ph = Phenyl                    THP = Tetrahydropyran  
Py = Pyridin                    Phth = Phthalimid                    Bn = Benzyl

### 6.1.3 Massenspektrometrie

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan (Elektronenstoß- und Chemische Ionisation).

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan (Elektronenstoß- und Chemische Ionisation).

Elektrospray-Massenspektrometer Mariner<sup>TM</sup> 5280, Fa. Applied Biosystems.

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics.

Die Elektronenstoß-Ionisation (EI) erfolgte bei 70 eV. Zur Chemischen Ionisation (CI) wurde Isobutan verwendet. Als Matrix für die MALDI-TOF-Messungen wurde 4-Chlor- $\alpha$ -cyanozimtsäure (CI-CCA) verwendet.

### 6.1.4 Fourier-Transformation Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS)

APEX 3 FT-ICR Massenspektrometer und 7.05 T Magnet, Fa. Bruker Daltonics.

Die Messungen der hochaufgelösten Massenspektren wurden am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer von Dipl. Chem. Claus Gernert durchgeführt.

Die Proben wurden in einem Gemisch aus Dichlormethan/Methanol (1:1) gelöst und mit Ameisensäure versetzt. Die Kalibrierung erfolgte mit Argininclustern.

### 6.1.5 IR-Spektroskopie

FT-IR-Spektrometer Spectrum 100, Golden Gate Diamond ATR Einheit A531-G, Fa. Perkin Elmer.

### 6.1.6 Elementaranalysen

Euro-EA, Elemental Analyzer, Fa. EuroVector.

Die Messungen der Elementaranalysen erfolgten am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

### 6.1.7 Lichtquellen

Belichtungsexperimente mit LEDs, 365 nm: 12 x Nichia NC4U133A, FWHM = 9 nm, P(opt) = 12 x 1100 mW, Fa. Sahlmann Photochemical solutions.

### 6.2 Verwendete Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden käuflich erworben oder dem Laborbestand entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Chemikalie	Hersteller
Acetylchlorid	Fa. Merck, > 96 %
Ameisensäure	Fa. Fluka, 95 – 97 %
Ammoniumchlorid	Fa. Acros, rein
Anilin	Fa. Merck, 99 %
Bariumhydroxid-Oktahydrat	Fa. Acros, 98 %
Benzophenon	Fa. Merck, 99 %
Benzylbromid	Fa. ABCR, 99 %
Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)rutheniumdichlorid	Fa. Aldrich, 97 %
4-Benzoyloxyphenol	Fa. Alfa Aesar, 98 %
2-Benzylpyridin	Fa. ABCR, 98 %
2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin	Laborbestand
1,3-Bis(diphenylphosphin)propan	Fa. Alfa Aesar, 98 %
6-Bromhexansäure	Fa. Alfa Aesar, > 98 %
4-Bromphenol	Fa. Aldrich, 99 %
4-Brom- <i>tert</i> -butylbenzol	Fa. Alfa Aesar, 97 %
Bromwasserstofflösung, 48 %ig in Wasser	Fa. Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	Fa. Alrich
Chloracetylchlorid	Fa. Acros, 98 %
5-Chlorpentin	Fa. Acros, 98 %
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)	Laborbestand
1,6-Dibromhexan	Fa. Aldrich, 96 %
Diethylcarbonat	Fa. Merck
Difluoressigsäure	Fa. ABCR, 98 %

Chemikalie	Hersteller
Diisopropylazodicarboxylat (DIAD)	Fa. Alfa Aesar, 94 %
Diphenylcarbonat	Fa. Acros, 99 %
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat	Fa. ABCR, 97 %
Ethylvinylether	Fa. Acros, 99 %
5-Hexen-1-ol	Fa. Alfa Aesar, 99 %
Hydrazin-Monohydrat	Fa. Acros, puriss.
4-Hydroxybenzoesäuremethylester	Fa. Sigma Aldrich, $\geq 99$ %
2-Hydroxymethyl-tetrahydropyran	Fa. Aldrich, 98 %
Kaliumcarbonat, wasserfrei	Fa. Fluka, $\geq 99.0$ %
Kaliumcyanid	Laborbestand
Kaliumiodid	Fa. Merck, 99.5 %
Kaliumphthalimid	Fa. Acros, 98 %
Kupfer(I)(tetrakisacetonitril)hexafluorophosphat	Fa. Aldrich
Kupfer(I)bromid	Fa. Fluka, 98 %
Kupfer(I)iodid	Fa. Riedel-de-Haën, 99 %
Lithiumaluminiumhydrid	Fa. Acros, 95 %
Malonsäure	Fa. Acros, 99 %
Natrium-2-bromethan-1-sulfonat	Fa. Aldrich, 98 %
Natriumazid	Fa. Acros, 99 %
Natriumcarbonat, wasserfrei	Fa. Merck, reinst
Natriumchlorid	Fa. Grüssing, reinst
Natriumhydrid (60 % Dispersion in Mineralöl)	Fa. Aldrich
Natriumhydrogencarbonat	Fa. Fluka, $\geq 99.0$ %
Natriumhydrogensulfit	Fa. Merck
Natriumhydroxid	Fa. Grüssing, 98 %
Natriumiodid	Fa. Acros, 99 %
Natriumnitrit	Fa. Merck, reinst
Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd)	Fa. Fluka
Palladium(II)acetat	Fa. Aldrich, 98 %
Phenol	Laborbestand
Phosphorpentachlorid	Fa. Merck, 95 %
Platin(IV)oxid	Fa. ABCR
1,3-Propansulton	Fa. Alfa Aesar, 99 %

Chemikalie	Hersteller
2-(3-Pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	Laborbestand
Salzsäure, 37 %ig	Fa. Fluka
Silberhexafluorophosphat	Fa. Acros, 98 %
Thionylchlorid	Fa. Merck, 99 %
3-(Tri- <i>n</i> -butylzinn)pyridin	Fa. Maybridge, 90 %
Triethylamin	Fa. Merck, 99.5 %
Trifluoressigsäure	Fa. Acros, 99 %
Triphenylphosphin	Laborbestand

4-[Bis(2,4-dinitrophenyl)methyl]pyridin **56** (Bis- $\gamma$ -DNBP) wurde von Adrian Frej zur Verfügung gestellt.

### 6.3 Verwendete Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel, mit Ausnahme von Cyclohexan, 1,2-Dimethoxyethan, *N,N*-Dimethylformamid und 1,4-Dioxan, wurden vor der Verwendung durch Destillation gereinigt und gegebenenfalls unter Verwendung des angegebenen Trockenmittels getrocknet:

Lösungsmittel	Trockenmittel/ Indikator	Hersteller
Aceton	Molekularsieb, 3 Å	Fa. Biesterfeld, techn.
Benzol	Natrium/ Benzophenon	Fa. Merck
Chloroform		Fa. Biesterfeld, reinst
Cyclohexan		Fa. Sigma-Aldrich, $\geq 99.7$ %
Dichlormethan	Calciumhydrid	Fa. Biesterfeld, reinst
Diethylether	Natrium/ Benzophenon	Fa. Biesterfeld, reinst
1,2-Dimethoxyethan		Fa. Alfa Aesar, 99 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	wasserfrei vom Hersteller	Fa. Sigma-Aldrich, 99.8 %
1,4-Dioxan		Fa. ABCR, 99 %
Ethylacetat		Fa. Biesterfeld, techn.
Methanol		Fa. Biesterfeld, techn.
<i>n</i> -Hexan		Fa. Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran	Lithiumaluminiumhydrid/ Triphenylmethan	Fa. Merck, reinst
Toluol		Fa. Biesterfeld, reinst

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Trockenmittel/ Indikator</b>	<b>Hersteller</b>
Triethylamin	Kaliumhydroxid	Fa. Merck, > 99 %

Säurefreie Lösungsmittel wurden durch Filtration über basisches Aluminiumoxid erhalten.

#### **6.4 Verwendete Adsorbentien zur Chromatographie und Trockenmittel**

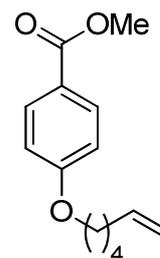
<b>Adsorbent bzw. Trockenmittel</b>	<b>Hersteller</b>
Celite <sup>®</sup>	Fa. Acros
Kieselgel zur Säulenchromatographie, Korngröße 0.04–0.063	Fa. Macherey-Nagel
DC-Aluminiumfolien, Kieselgel 60 F <sub>254</sub>	Fa. Merck
Magnesiumsulfat	Fa. Grüssing, 99 %
Molekularsieb, 3 Å	Fa. Merck
Natrium	Fa. Merck, reinst
Calciumhydrid	Fa. Sigma-Aldrich, 95 %
Kaliumhydroxid	Fa. Grüssing, reinst
Natriumsulfat	Fa. Merck, reinst
Basisches Aluminiumoxid zur Filtration	Fa. Macherey-Nagel

## 7 Synthesen

### 7.1 Synthese des Makrozyklus 4

#### 7.1.1 4-(Hex-5-enyloxy)benzoesäuremethylester (7)

3.80 g (25.0 mmol) 4-Hydroxybenzoesäuremethylester (**5**), 3.80 mL (3.17 g, 31.7 mmol) Hexen-1-ol (**6**) und 7.87 g (30.0 mmol) Triphenylphosphin wurden in 70 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde bei 0 bis 5 °C eine Lösung aus 7.40 mL (7.60 g, 37.6 mmol) Diisopropylazodicarboxylat in 5 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Nachdem 18 h bei Raumtemp. gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von 50 mL demin. Wasser. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 50 mL 2 M Natronlauge und einmal mit 50 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, das erhaltene Öl in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und anschließend mit 400 mL Cyclohexan versetzt. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 4:1,  $R_f = 0.47$ ) gereinigt und das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten.



**Ausbeute:** 5.17 g (22.1 mmol, 88 %)

Lit.<sup>[44,45]</sup>: 86 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.98$  (m<sub>c</sub>, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.90 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ar-*H*-3,5), 5.82 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>d</sub> = 17.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>d</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>t</sub> = 6.7 Hz, 1 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.04 (m<sub>c</sub>, 1 H, CH=CH*H*<sub>trans</sub>), 4.98 (m<sub>c</sub>, 1 H, CH=CH*H*<sub>cis</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.13 (m<sub>c</sub>, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85 – 1.78 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61 – 1.54 (m, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

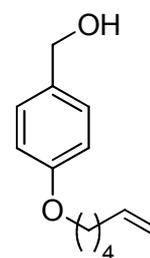
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 166.9$  (s, COOCH<sub>3</sub>), 162.9 (s, Ar-C-4), 138.4 (d, CH=CH<sub>2</sub>), 131.6 (d, Ar-C-2,6), 122.4 (s, Ar-C-1), 114.8 (t, CH=CH<sub>2</sub>), 114.0 (d, Ar-C-3,5), 67.9 (t, OCH<sub>2</sub>), 51.8 (q, OCH<sub>3</sub>), 33.4 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 28.5 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.2 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 234 (15) [M]<sup>+</sup>, 152 (44) [M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>+H]<sup>+</sup>, 121 (100) [M-C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O+H]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 235 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

### 7.1.2 4-(Hex-5-enyloxy)phenylmethanol (**8**)

Eine Suspension aus 1.19 g (31.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 75 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung aus 3.42 g (14.6 mmol) 4-(Hex-5-enyloxy)benzoesäuremethylester (**7**) in 15 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde dazugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemp. und anschließend 4 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig



demin. Wasser zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 100 mL Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und das erhaltene Öl säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 3:1,  $R_f = 0.22$ ) gereinigt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 2.73 g (13.3 mmol, 91 %)

Lit.<sup>[44,45]</sup>: 77 %.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.27$  ( $m_c$ , 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.88 ( $m_c$ , 2 H, Ar-*H*-3,5), 5.83 (ddt,  $^3J_d = 17.0$  Hz,  $^3J_d = 10.2$  Hz,  $^3J_t = 6.7$  Hz, 1 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.03 ( $m_c$ , 1 H, CH=CH<sub>*trans*</sub>), 4.97 ( $m_c$ , 1 H, CH=CH<sub>*cis*</sub>), 4.60 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 3.96 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 2.12 ( $m_c$ , 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.84 – 1.76 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61 – 1.53 (m, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm. Das OH-Signal konnte nicht beobachtet werden.

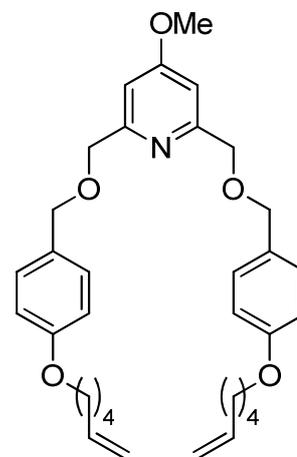
**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 158.8$  (s, Ar-C-4), 138.5 (d, CH=CH<sub>2</sub>), 133.0 (s, Ar-C-1), 128.6 (d, Ar-C-2,6), 114.7 (t, CH=CH<sub>2</sub>), 114.6 (d, Ar-C-3,5), 67.8 (t, OCH<sub>2</sub>), 65.1 (t, CH<sub>2</sub>OH), 33.4 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 28.7 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.3 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 206 (45) [M]<sup>+</sup>, 124 (100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>+H]<sup>+</sup>, 106 (47) [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 207 (6) [M+H]<sup>+</sup>, 206 (5) [M]<sup>+</sup>, 189 (100) [M-OH]<sup>+</sup>.

### 7.1.3 2,6-Bis[4-(hex-5-enyloxy)phenylmethyloxymethyl]-4-methoxypyridin (9)

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Suspension aus 797 mg (19.9 mmol) Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Mineralöl) in 20 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus 2.08 g (10.1 mmol) 4-(Hex-5-enyloxy)phenylmethanol (**8**) in 20 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft und anschließend 30 min bei 0 °C gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde dann eine Lösung aus 1.00 g (3.41 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**3**) in 20 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben und das Reaktionsgemisch 23 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch filtriert



und der Rückstand mit 50 mL Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt, in 40 mL Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit je 30 mL demin. Wasser und einmal mit 40 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Ethylacetat, 19:1,  $R_f = 0.12$ ) wurde ein farbloses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 1.65 g (3.03 mmol, 89 %)

Lit.<sup>[44,45]</sup>: 33 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.29$  (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-*H*-2,6), 6.92 (s, 2 H, Py-*H*-3,5), 6.87 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-*H*-3,5), 5.83 (ddt,  $^3J_d = 17.1$  Hz,  $^3J_d = 10.3$  Hz,  $^3J_t = 6.6$  Hz, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.03 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH=CH*H*<sub>trans</sub>), 4.97 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH=CH*H*<sub>cis</sub>), 4.59 (s, 4 H, PyCH<sub>2</sub>O), 4.56 (s, 4 H, ArCH<sub>2</sub>O), 3.96 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.13 (m<sub>c</sub>, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.79 (m<sub>c</sub>, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57 (m<sub>c</sub>, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

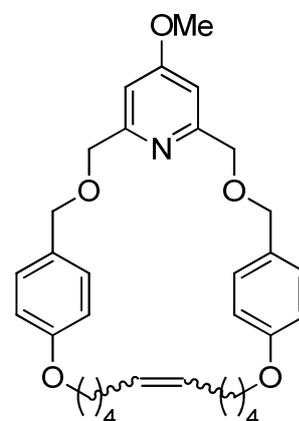
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 167.3$  (s, Py-C-4), 159.8 (s, Py-C-2,6), 158.8 (s, Ar-C-4), 138.5 (d, CH=CH<sub>2</sub>), 129.9 (s, Ar-C-1), 129.5 (d, Ar-C-2,6), 114.7 (t, CH=CH<sub>2</sub>), 114.4 (d, Ar-C-3,5), 105.8 (d, Py-C-3,5), 72.7, 72.5 (2 t, PyCH<sub>2</sub>O, ArCH<sub>2</sub>O), 67.8 (t, OCH<sub>2</sub>), 55.2 (q, OCH<sub>3</sub>), 33.4 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 28.7 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.3 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 341 (18) [M-C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 189 (34) [M-C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 107 (100) [M-C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 546 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 205 (20) [M-C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

### 7.1.4 5<sup>4</sup>-Methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridinacycloheneicosaphan-15-en (10)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 754 mg (1.38 mmol) 2,6-Bis-[4-(hex-5-enyloxy)phenylmethyloxymethyl]-4-methoxypyridin (**9**) in 1.38 L wasserfreiem Dichlormethan gelöst und 116 mg (141  $\mu$ mol) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)rutheniumdichlorid hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 9 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 3 mL Ethylvinylether dazugegeben und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Ethylacetat, 9:1,  $R_f = 0.21$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*-Form ungefähr im Verhältnis 1:2 erhalten.



**Ausbeute:** 352 mg (681  $\mu$ mol, 49 %) Lit.<sup>[44,45]</sup>: 50 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.23 - 7.18$  (m, 4 H, Ar-*H*-2,6), 6.78 (br. s, 0.7 H, Py-*H*-3,5<sub>*cis*</sub>), 6.86 (br. s, 1.3 H, Py-*H*-3,5<sub>*trans*</sub>), 6.81 – 6.76 (m, 4 H, Ar-*H*-3,5), 5.41 (m<sub>c</sub>, 1.3 H, =CH<sub>*trans*</sub>), 5.38 (m<sub>c</sub>, 0.7 H, =CH<sub>*cis*</sub>), 4.57 (s, 2.5 H, ArCH<sub>2</sub>O<sub>*trans*</sub>), 4.56 (s, 1.5 H, ArCH<sub>2</sub>O<sub>*cis*</sub>), 4.44 (br. s, 1.5 H, PyCH<sub>2</sub>O<sub>*cis*</sub>), 4.40 (br. s, 2.5 H, PyCH<sub>2</sub>O<sub>*trans*</sub>), 3.97 – 3.91 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (s, 1 H, OCH<sub>3</sub> <sub>*cis*</sub>), 3.87 (s, 2 H, OCH<sub>3</sub> <sub>*trans*</sub>), 2.10 – 1.99 (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=), 1.79 – 1.69 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=), 1.54 – 1.45 (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 167.0$  (s, Py-C-4)<sup>\*</sup>, 159.5 (br. s, Py-C-2,6), 158.9 (s, Ar-C-4<sub>*trans*</sub>), 158.6 (2 s, Ar-C-4<sub>*cis*</sub>), 130.4, 130.1, 129.9 (3 d, CH=CH, Ar-C-2,6), 129.5 (s, Ar-C-1<sub>*cis*</sub>), 129.4 (s, Ar-C-1<sub>*trans*</sub>), 114.6 (d, Ar-C-3,5<sub>*cis*</sub>), 114.5 (d, Ar-C-3,5<sub>*trans*</sub>), 106.5 (d, Py-C-3,5<sub>*cis*</sub>), 106.1 (d, Py-C-3,5<sub>*trans*</sub>), 72.2 (t, ArCH<sub>2</sub>O<sub>*trans*</sub>), 71.9 (t, ArCH<sub>2</sub>O<sub>*cis*</sub>), 71.3 (br. t, PyCH<sub>2</sub>O), 67.7 (t, OCH<sub>2</sub> <sub>*trans*</sub>), 67.5 (t, OCH<sub>2</sub> <sub>*cis*</sub>), 55.3 (q, OCH<sub>3</sub>), 31.9 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=<sub>*trans*</sub>), 28.4 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=<sub>*trans*</sub>), 28.3 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=<sub>*cis*</sub>), 26.6 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=<sub>*cis*</sub>), 25.9 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=<sub>*trans*</sub>), 25.8 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=<sub>*cis*</sub>) ppm. <sup>\*</sup>Das Signal ist nur im HMBC-Spektrum zu sehen.

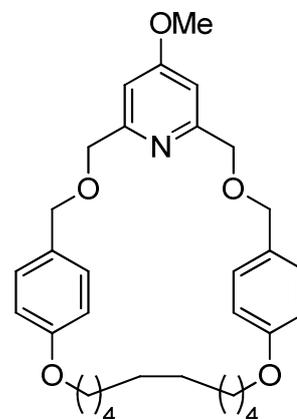
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 517 (11) [M]<sup>+</sup>, 152 (93) [M-C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 107 (100) [M-C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 518 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 152 (66) [M-C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 107 (92) [M-C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z$  = 556 [M+K]<sup>+</sup>, 540 [M+Na]<sup>+</sup>, 518 [M+H]<sup>+</sup>.

### 7.1.5 5<sup>4</sup>-Methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridinacycloheneicosaphan (4)

Durch eine Suspension aus 3.8 mg (17  $\mu$ mol) Platinoxid in 5 mL säurefreiem Chloroform wurde 30 min Wasserstoff geleitet. Eine Lösung aus 101 mg (195  $\mu$ mol) 5<sup>4</sup>-Methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridinacycloheneicosaphan-15-en (10) in 10 mL säurefreiem Chloroform wurde dazugegeben und es wurde weitere 1.5 h Wasserstoff durch die Suspension geleitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 d unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Ethylacetat, 1:1,  $R_f$  = 0.54). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 101 mg (194  $\mu$ mol, 99 %).

**Schmelzpunkt:** 104 °C (Lit.<sup>[45]</sup>: 104 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4 H, Ar-*H*-3,5), 6.90 (br. s, 2 H, Py-*H*-3,5), 6.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4 H, Ar-*H*-2,6), 4.59 (s, 4 H, ArCH<sub>2</sub>), 4.37 (br. s, 4 H, PyCH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 1.72 (quint., <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.45 – 1.37 (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 – 1.24 (m, 8 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

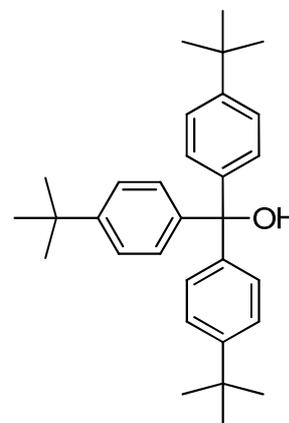
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 167.3 (s, Py-C-4)\*, 158.8 (s, Ar-C-1), 130.1 (d, Ar-C-3,5), 129.2 (s, Ar-C-4), 114.7 (d, Ar-C-2,6), 105.9 (d, Py-C-3,5), 72.3 (t, ArCH<sub>2</sub>), 71.0 (t, PyCH<sub>2</sub>), 67.4 (t, ArOCH<sub>2</sub>), 29.4, 28.7 (2 t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.6 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.7 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm. \* Das Signal ist nur im HMBC-Spektrum zu sehen. Das quartäre Py-C-2,6 ist im <sup>13</sup>C-NMR nicht zu sehen.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z$  = 520 [M+H]<sup>+</sup>.

## 7.2 Synthese der Alkinhalbachse 29

### 7.2.1 Tris(4-*tert*-butylphenyl)methanol (14)

**Variante A:** Unter Stickstoffatmosphäre wurden 10.3 mL (12.7 g, 60.0 mmol) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol (**11**) in 60 mL wasserfreiem Diethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden langsam 24.0 mL (60.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) hinzugefügt und die Lösung wurde erst 30 min bei 0 °C und dann 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 120 mL wasserfreiem Benzol und 4.28 g (20.0 mmol) Diphenylcarbonat (**12**) wurde für 41 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch fünfmal mit je 50 mL demin. Wasser gewaschen. Die wässr.



Phase wurde mit 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und nach Umkristallisieren aus Cyclohexan wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 3.22 g (7.50 mmol, 38 %)

Lit.<sup>[43]</sup>: 48 %.

**Variante B:** Unter Stickstoffatmosphäre wurden 10.3 mL (12.7 g, 60.0 mmol) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol (**11**) in 120 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Anschließend wurden 24.0 mL (60.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) tropfenweise hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde noch 1 h bei –78 °C gerührt. Nach langsamer Zugabe von 2.43 mL (2.37 g, 20.0 mmol) Diethylcarbonat (**13**) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt und noch 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 70 mL demin. Wasser hinzugefügt und nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 50 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 6.58 g (15.4 mmol, 77 %)

Lit.<sup>[65]</sup>: 80 %.

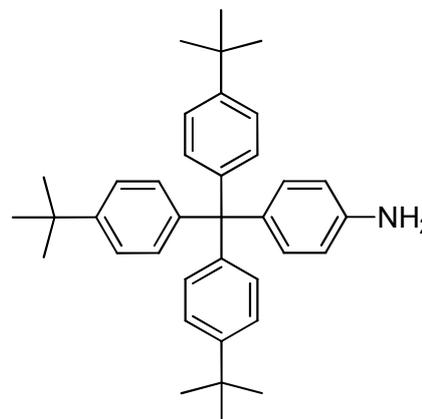
**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 2.70 (s, 1 H, OH), 1.31 (s, 27 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 428 (27) [M]<sup>+</sup>, 295 (100) [M–C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):** *m/z* (%) = 429 (4) [M+H]<sup>+</sup>, 411 (100) [M–OH]<sup>+</sup>.

### 7.2.2 4-[Tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]anilin (15)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Mischung aus 3.14 g (7.30 mmol) Tris(4-*tert*-butylphenyl)methanol (14) und 25 mL Acetylchlorid 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Acetylchlorid destillativ i. Vak. entfernt und der Rückstand in 25 mL Anilin aufgenommen und für 22 h auf 100 °C erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung wurden 100 mL 10 %ige wässr. Salzsäure gegeben und der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde mit demin. Wasser, wässr.



Kaliumcarbonatlösung und nochmals mit demin. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan,  $R_f = 0.60$ ) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.77 g (5.50 mmol, 75 %)

Lit.<sup>[99]</sup>: 50 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.22$  (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.09 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 6.95 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.57 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 1.29 (s, 27 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

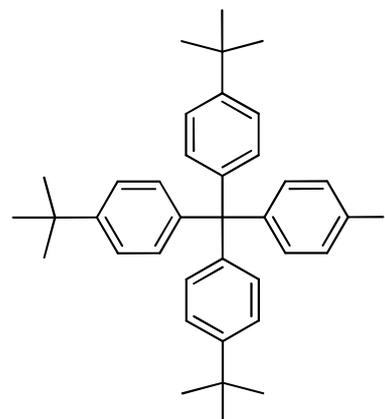
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 148.2$  (s, *t*BuAr-C-4), 144.4 (s, *t*BuAr-C-1), 143.7 (s, Ar-C-1), 137.8 (s, Ar-C-4), 132.1 (d, Ar-C-3,5), 130.8 (d, *t*BuAr-C-2,6), 124.0 (d, *t*BuAr-C-3,5), 114.1 (d, Ar-C-2,6), 63.0 (s, C(*t*BuAr)<sub>3</sub>), 34.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (q, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 503 (35) [M]<sup>+</sup>, 446 (5) [M-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 411 (4) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 370 (100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 504 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 411 (34) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 370 (68) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

### 7.2.3 1-Iod-4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]benzol (16)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.77 g (5.50 mmol) 4 [Tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]anilin (15) in einer Mischung aus 120 mL Aceton und 16 mL halbkonz. Salzsäure aufgenommen. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren wurden 592 mg (8.59 mmol) Natriumnitrit in 4 mL demin. Wasser hinzugefügt. Nachdem die gelbliche Suspension 30 min bei 0 °C gerührt wurde, erfolgte die tropfenweise Zugabe von 1.49 g (8.90 mmol) Kaliumiodid in 5 mL demin. Wasser. Anschließend wurde die Mischung erst



1 h bei 0 °C, dann 1 h bei Raumtemp. und schließlich noch 2 h bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde 1 g Natriumhydrogensulfid zugefügt, um entstandenes Iod zu reduzieren. Das Reaktionsgemisch wurde mit ges., wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und anschließend mit 450 mL Diethylether extrahiert. Die org. Phase wurde zweimal mit je 50 mL demin. Wasser und zweimal mit je 50 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Dann wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Cyclohexan, 1:1,  $R_f = 0.93$ ) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.91 g (3.11 mmol, 57 %)

Lit.<sup>[43]</sup>: 68 %.

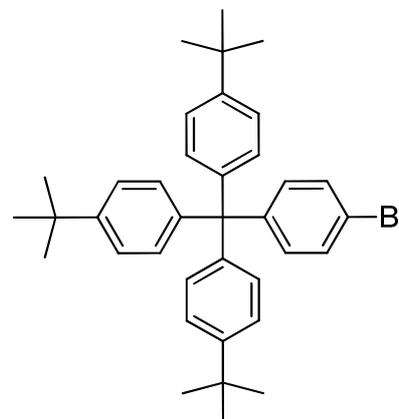
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.54$  (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.23 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.06 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 6.95 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 1.30 (s, 27 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 148.6$  (s, *t*BuAr-C-4), 147.3 (s, Ar-C-1), 143.4 (s, *t*BuAr-C-1), 136.3 (d, Ar-C-3,5), 133.5 (d, Ar-C-2,6), 130.6 (d, *t*BuAr-C-2,6), 124.2 (d, *t*BuAr-C-3,5), 91.5 (s, Ar-C-4), 63.5 (s, C(*t*BuAr)<sub>3</sub>), 34.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 (q, CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 614 (45) [M]<sup>+</sup>, 557 (14) [M-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 481 (100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 411 (82) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I]<sup>+</sup>, 355 (26) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-I]<sup>+</sup>.

### 7.2.4 1-Brom-4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]benzol (17)

1.49 g (2.96 mmol) 4-[Tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]anilin (15) und 4.37 mL (38.7 mmol) 48 %ige wässr. Bromwasserstoffsäure wurden in 50 mL Aceton vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus 292 mg (4.17 mmol) Natriumnitrit in 4 mL demin. Wasser wurde hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden 748 mg (5.21 mmol) Kupferbromid, gelöst in 1 mL 48 %iger Bromwasserstoffsäure, dazugegeben und es wurde weitere 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit je 20 mL demin. Wasser und Dichlormethan gewaschen. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 40 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 50 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Cyclohexan, 1:1,  $R_f = 0.83$ ) wurde ein leicht oranger Feststoff erhalten.



wurde der Feststoff abfiltriert und mit je 20 mL demin. Wasser und Dichlormethan gewaschen. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 40 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 50 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Cyclohexan, 1:1,  $R_f = 0.83$ ) wurde ein leicht oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 875 mg (1.55 mmol, 52 %).

**Schmelzpunkt:** 278 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.34$  (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.23 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.08 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.06 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 1.30 (s, 27 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 148.6$  (s, *t*BuAr-*C*-4), 146.6 (s, Ar-*C*-4), 143.4 (s, *t*BuAr-*C*-1), 133.0 (d, Ar-*C*-3,5), 130.6 (d, *t*BuAr-*C*-2,6), 130.3 (d, Ar-*C*-2,6), 124.2 (d, *t*BuAr-*C*-3,5), 119.8 (s, Ar-*C*-1), 63.4 (s,  $\text{C}(\text{tBuAr})_3$ ), 34.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 (q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

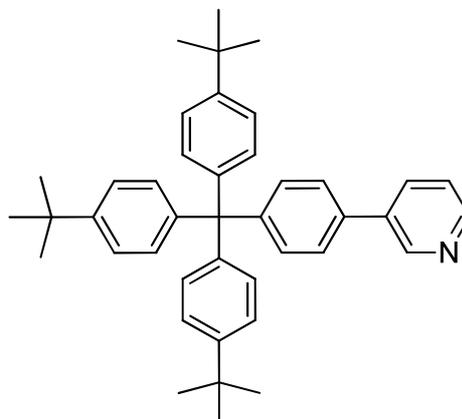
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 568, 566 (27, 25)  $[\text{M}]^+$ , 511, 509 (7, 5)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 488 (40)  $[\text{M}-\text{Br}-\text{H}]^+$ , 435, 433 (74, 87)  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ , 411 (100)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}]^+$ .

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 568, 566 (9, 8)  $[\text{M}]^+$ , 435, 433 (100, 97)  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2960, 2904, 2867$  (aliph. C-H-Valenz.), 1506 (C=C-Valenz.), 823 (1,4-disubst. Aromat)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.2.5 3-{4-[Tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridin (**18**)

**Variante A:** Unter Stickstoffatmosphäre wurden 500 mg (814  $\mu\text{mol}$ ) 1-Iod-4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]benzol (**16**), 200 mg (977  $\mu\text{mol}$ ) 2-(3-Pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**31**), 516 mg (1.64 mmol) Bariumhydroxid-Oktahydrat, 18.3 mg (81.4  $\mu\text{mol}$ ) Palladium(II)acetat und 67.6 mg (164  $\mu\text{mol}$ ) 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan in 50 mL eines Gemisches aus 1,2-Dimethoxyethan und demin. Wasser (4:1) aufgenommen und 21 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 30 mL demin. Wasser und 50 mL Dichlormethan hinzugefügt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit je 30 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 6:1,  $R_f = 0.17$ ) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Nach dem Abkühlen wurden 30 mL demin. Wasser und 50 mL Dichlormethan hinzugefügt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit je 30 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 6:1,  $R_f = 0.17$ ) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 82.8 mg (146  $\mu\text{mol}$ , 18 %).

**Variante B:** Eine Suspension aus 641 mg (1.04 mmol) 1-Iod-4-(tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl)benzol (**16**), 500  $\mu\text{L}$  (577 mg, 1.56 mmol) 3-(Tri-*n*-butylzinn)pyridin (**32**), 92.6 mg (132  $\mu\text{mol}$ ) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 65.9 mg (347  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iodid in 20 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid wurde unter Stickstoffatmosphäre 20 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden je 40 mL Dichlormethan und demin. Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 40 mL demin. Wasser und 40 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 6:1,  $R_f = 0.17$ ) gereinigt und ein farbloser Feststoff wurde erhalten.

**Ausbeute:** 222 mg (393  $\mu\text{mol}$ , 38 %).

**Variante C:** Unter Stickstoffatmosphäre wurden 400 mg (706  $\mu\text{mol}$ ) 1-Brom-4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]benzol (**17**), 175 mg (853  $\mu\text{mol}$ ) 2-(3-Pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**31**), 495 mg (1.57 mmol) Bariumhydroxid-Oktahydrat, 16.4 mg (73.1  $\mu\text{mol}$ ) Palladium(II)acetat und 62.1 mg (151  $\mu\text{mol}$ ) 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan in 45 mL eines

Gemisches aus 1,2-Dimethoxyethan und demin. Wasser (4:1) aufgenommen und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden je 50 mL demin. Wasser und Dichlormethan hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 70 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 6:1,  $R_f = 0.17$ ) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 106 mg (187  $\mu\text{mol}$ , 26 %).

**Variante D:** Eine Suspension aus 400 mg (706  $\mu\text{mol}$ ) 1-Brom-4-(tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl)benzol (**17**), 340  $\mu\text{L}$  (392 mg, 1.06 mmol) 3-(Tri-*n*-butylzinn)pyridin (**32**), 68.8 mg (98.1  $\mu\text{mol}$ ) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 46.1 mg (243  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iodid in 12 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid wurde unter Stickstoffatmosphäre 20 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden je 40 mL Dichlormethan und demin. Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde viermal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit je 80 mL demin. Wasser und ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 6:1,  $R_f = 0.17$ ) gereinigt und ein farbloser Feststoff wurde erhalten.

**Ausbeute:** 22.0 mg (38.9  $\mu\text{mol}$ , 6 %).

**Schmelzpunkt:** >330 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 8.86$  ( $m_c$ , 1 H, Py-*H*-2), 8.55 (dd,  $^3J = 4.8$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, Py-*H*-6), 7.87 (ddd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, Py-*H*-4), 7.47 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, PyAr-*H*-2,6), 7.36 – 7.33 (m, 1 H, Py-*H*-5), 7.32 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, PyAr-*H*-3,5), 7.26 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.13 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 1.31 (s, 27 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 148.6$  (s, *t*BuAr-C-4), 148.2 (d, Py-C-2, Py-C-6), 147.6 (s, PyAr-C-4), 143.7 (s, *t*BuAr-C-1), 136.3 (s, Py-C-3), 134.8 (s, PyAr-C-1), 134.1 (d, Py-C-4), 132.0 (d, PyAr-C-3,5), 130.7 (d, *t*BuAr-C-2,6), 125.8 (d, PyAr-C-2,6), 124.2 (d, *t*BuAr-C-3,5), 123.5 (d, Py-C-5), 63.6 (s,  $\text{C}(\textit{t}\text{BuAr})_3$ ), 34.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 (q,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 565 (65)  $[\text{M}]^{+}$ , 508 (28)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 433 (100)  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{12}]^{+}$ , 411 (74)  $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}]^{+}$ .

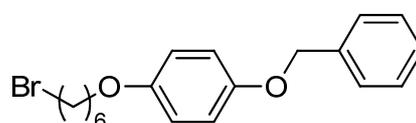
**MS (MALDI-TOF):**  $m/z = 566 [M+H]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2957, 2866$  (aliph. C–H-Valenz.),  $1684$  (C=N-Valenz.),  $1505$  (C=C-Valenz.),  $824$  (1,4-disubst. Aromat),  $799, 708$  (monosubst. Aromat)  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>Elementaranalyse:</b> $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{N}$ (565.83)	ber. C 89.15 H 8.37 N 2.48
$\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{N} \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ (579.34)	ber. C 87.07 H 8.44 N 2.42
	gef. C 86.92 H 8.45 N 2.41

### 7.2.6 1-(Benzyloxy)-4-(6-bromhexyloxy)benzol (20)

**Variante A:** Zu einer Suspension aus 3.05 mL (4.84 g, 20.0 mmol) 1,6-Dibromhexan (**33**) und 2.08 g (15.0 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 10 mL wasserfreiem *N,N*-



Dimethylformamid wurde tropfenweise eine Lösung aus 2.01 g (10.0 mmol) 4-Benzyloxyphenol (**19**) in 4 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend weitere 2 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat mit 200 mL Ethylacetat verdünnt. Die org. Phase wurde viermal mit je 150 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan,  $R_f = 0.89$ ) und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.61 g (4.40 mmol, 44 %).

**Variante B:** Zu einer Lösung aus 5.01 g (25.0 mmol) 4-Benzyloxyphenol (**19**) in 40 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid wurden 1.19 g (28.0 mmol) Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Mineralöl) gegeben und es wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 8.00 mL (12.7 g, 52.4 mmol) 1,6-Dibromhexan (**33**) wurde das Reaktionsgemisch 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 75 mL ges., wässr. Ammoniumchloridlösung abgebrochen und es wurde viermal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die org. Phase wurde dreimal mit je 100 mL demin. Wasser und anschließend dreimal mit je 100 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan,  $R_f = 0.89$ ) und nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 5.65 g (15.6 mmol, 62 %).

**Variante C:** Zu einer Suspension aus 8.00 g (40.0 mmol) 4-Benzyloxyphenol (**19**) und 8.29 g (60.0 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 80 mL wasserfreiem Aceton wurden unter Stickstoffatmosphäre 12.2 mL (19.4 g, 80.0 mmol) 1,6-Dibromhexan (**33**) gegeben und das Reaktionsgemisch 21 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL Dichlormethan dazugegeben, der Feststoff wurde abfiltriert und mit 100 mL Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 10.0 g (27.7 mmol, 69 %).

**Schmelzpunkt:** 76 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.31 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1 H, Bn-*H*-4), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.82 (d, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 5.01 (s, 2 H, BnCH<sub>2</sub>), 3.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.41 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.89 (quint., <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.77 (quint., <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.41 (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 153.4 (s, Ar-C-4), 152.9 (s, Ar-C-1), 137.3 (s, Bn-C-1), 128.5 (d, Bn-C-3,5), 127.9 (d, Bn-C-4), 127.5 (d, Bn-C-2,6), 115.8 (d, Ar-C-3,5), 115.4 (d, Ar-C-2,6), 70.7 (t, BnCH<sub>2</sub>), 68.3 (t, OCH<sub>2</sub>), 33.7 (t, BrCH<sub>2</sub>), 32.7 (t, BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.2 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.9 (t, (OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 25.3 (t, (OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 364, 362 (99, 100) [M]<sup>+</sup>, 273, 271 (6, 9) [M-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 165, 163, (18, 17) [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Br]<sup>+</sup>.

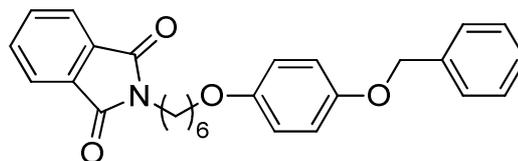
**MS (CI, Isobutan):** *m/z* (%) = 365, 363 (97, 100) [M+H]<sup>+</sup>, 165, 163 (63, 69) [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Br]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3043 (arom. C-H), 2937, 2863 (aliph. C-H), 1505 (C=C-Valenz.), 1455, 1467 (C-H-Deform.), 1224 (C-O-Valenz.), 824 (1,4-disubst. Aromat), 736, 693 (monosubst. Aromat), 645 (C-Br-Valenz.) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>2</sub> (363.29) ber. C 62.82 H 6.38  
gef. C 62.80 H 6.47

### 7.2.7 *N*-[6-(4-Benzyloxyphenyloxy)hexyl]phthalimid (21)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.53 g (4.24 mmol) 1-(Benzyloxy)-4-(6-bromhexyloxy)-benzol (20) und 952 mg (5.13 mmol) Kaliumphthalimid in 24 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und 8 h auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und der unlösliche Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingeeignet und nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan,  $R_f = 0.56$ ) konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.53 g (4.24 mmol) 1-(Benzyloxy)-4-(6-bromhexyloxy)-benzol (20) und 952 mg (5.13 mmol) Kaliumphthalimid in 24 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und 8 h auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und der unlösliche Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingeeignet und nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan,  $R_f = 0.56$ ) konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

**Ausbeute:** 1.75 g (4.07 mmol, 95 %).

**Schmelzpunkt:** 94 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.83$  (m, 2 H, Phth-*H*-3,6), 7.70 (m, 2 H, Phth-*H*-4,5), 7.43 – 7.40 (m, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.39 – 7.34 (m, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.33 – 7.28 (m, 1 H, Bn-*H*-4), 6.88 (d,  $^3J = 9.2$  Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 6.80 (d,  $^3J = 9.2$  Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 5.00 (s, 2 H, Bn- $\text{CH}_2$ ), 3.89 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.69 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.79 – 1.67 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54 – 1.46 (m, 2 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.45 – 1.37 (m, 2 H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 168.4$  (s, CON), 153.4 (s, Ar-C-1), 152.9 (s, Ar-C-4), 137.4 (s, Bn-C-1), 133.8 (d, Phth-C-4,5), 132.2 (s, Phth-C-1,2), 128.5 (d, Bn-C-3,5), 127.8 (d, Bn-C-4), 127.4 (d, Bn-C-2,6), 123.2 (d, Phth-C-3,6), 115.8 (d, Ar-C-3,5), 115.4 (d, Ar-C-2,6), 70.7 (t, Bn- $\text{CH}_2$ ), 68.4 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 37.9 (t,  $\text{NCH}_2$ ), 29.1 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 28.5 (t,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 26.6 (t,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 25.7 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 429 (54)  $[\text{M}]^{+}$ , 230 (34)  $[\text{M}-\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 160 (100)  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2]^+$ .

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 430 (43)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 230 (100)  $[\text{M}-\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 160 (31)  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2]^+$ .

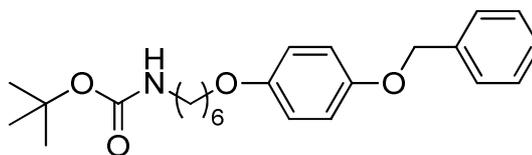
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2937$  (aliph. C–H), 1774, 1706 (Imid-Fünfring, C=O), 1510 (C=C-Valenz.), 1231, 1043 (C–O-Valenz.), 817 (1,4-disubst. Aromat), 744, 700 (monosubst. Aromat)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_4$  (429.51) ber. C 75.50 H 6.34 N 3.26  
gef. C 75.41 H 6.34 N 3.33



### 7.2.9 *tert*-Butyl-*N*-6-[4-(benzyloxy)phenoxy]hexylcarbamat (**23**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.16 g (3.46 mmol) 6-(4-Benzyloxyphenoxy)-1-hexylamin-hydrochlorid (**22**) in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan vorgelegt und 1.23 mL (897 mg,



8.86 mmol) wasserfreies Triethylamin hinzugefügt. Nachdem 20 min bei Raumtemp. gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von 972 mg (4.57 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat in 6 mL wasserfreiem Dichlormethan. Anschließend wurde 19 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan,  $R_f = 0.28$ ) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.38 g (3.46 mmol, 100 %).

**Schmelzpunkt:** 93 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.42$  (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.37 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.31 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H, Bn-*H*-4), 6.89 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 6.81 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 5.01 (s, 2 H, Bn- $\text{CH}_2$ ), 4.51 (br. s, 1 H, NH), 3.89 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.12 (m, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 1.75 (quint.,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.53 – 1.45 (m, 4 H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.44 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 – 1.33 (m, 2 H,  $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 156.0$  (s, CONH), 153.4 (s, Ar-C-1), 152.9 (s, Ar-C-4), 137.3 (s, Bn-C-1), 128.5 (d, Bn-C-3,5), 127.9 (d, Bn-C-4), 127.5 (d, Bn-C-2,6), 115.8 (d, Ar-C-3,5), 115.4 (d, Ar-C-2,6), 79.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 70.7 (t, Bn- $\text{CH}_2$ ), 68.4 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 40.5 (t,  $\text{NHCH}_2$ ), 30.0 (t,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.3 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 28.4 (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.6 (t,  $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 25.8 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 399 (43)  $[\text{M}]^+$ , 144 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_2]^+$ .

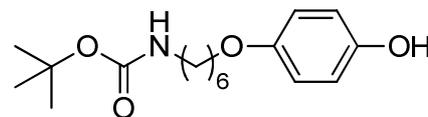
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3389$  (N–H-Valenz.), 2935, 2867 (aliph. C–H-Valenz.), 1686 (C=O-Valenz.), 1520 (N–H-Deform.), 1510 (C=C-Valenz.), 1235, 1166 (C–O-Valenz.), 816 (1,4-disubst. Aromat), 741, 699 (monosubst. Aromat)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_4$  (399.52)

ber. C	72.15	H 8.33	N 3.51
gef. C	72.15	H 8.33	N 3.49

### 7.2.10 *tert*-Butyl-*N*-6-(4-hydroxyphenyloxy)hexylcarbamat (**24**)

In eine Suspension aus 150 mg Palladium (10 % auf Aktivkohle) in einem Gemisch aus je 6 mL säurefreiem Chloroform und Ethylacetat wurde für 30 min Wasserstoff



eingeleitet. Anschließend wurde eine Lösung aus 595 mg (1.49 mmol) *tert*-Butyl-*N*-6-[4-(benzyloxy)phenyloxy]hexylcarbamate (**23**) in einem Gemisch aus je 6 mL säurefreiem Chloroform und Ethylacetat zu der Suspension gegeben. Unter Rühren wurde für 1 h Wasserstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet und anschließend wurde noch 22 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und über wenig basisches Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein farbloses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 462 mg (1.49 mmol, 100 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 6.76 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 5.90 (s, 1 H, OH), 4.59 (br. s, 1 H, NH), 3.86 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.15 – 3.07 (m, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 1.72 (quint., <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.39 (m, 4 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.38 – 1.30 (m, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 156.2 (s, CONH), 152.9 (s, Ar-C-1), 149.9 (s, Ar-C-4), 116.0 (d, Ar-C-3,5), 115.6 (d, Ar-C-2,6), 79.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.5 (t, OCH<sub>2</sub>), 40.6 (t, NHCH<sub>2</sub>), 30.0 (t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.3 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.4 (q, CH<sub>3</sub>), 26.5 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.7 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 309 (3) [M]<sup>+</sup>, 253 (36) [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 110 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

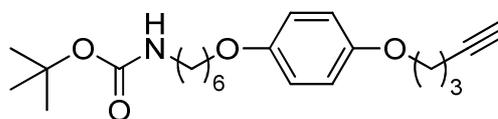
**MS (CI, Isobutan):** *m/z* (%) = 310 (18) [M+H]<sup>+</sup>, 254 (100) [M-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3341 (O-H-Valenz.), 2933, 2861 (aliph. C-H-Valenz.), 1678 (C=O-Valenz.), 1508 (C=C-Valenz.), 1221, 1164 (C-O-Valenz.), 825 (1,4-disubst. Aromat) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub> (309.40) ber. C 65.99 H 8.80 N 4.53  
gef. C 66.13 H 9.02 N 4.56

### 7.2.11 *tert*-Butyl-*N*-6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexylcarbamate (**25**)

Zu einer Suspension aus 217 mg (5.43 mmol) Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Mineralöl) in 20 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid wurde



bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus 940 mg (3.04 mmol) *tert*-Butyl-6-*N*-(4-hydroxyphenyloxy)hexylcarbamate (**24**) in 15 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid

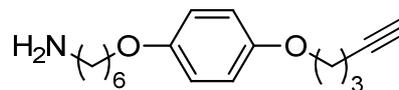


### 7.2.12 6-[4-(Pent-4-inyloxy)phenoxy]hexylamin (26)

Zu einer Lösung aus 856 mg (2.28 mmol) *tert*-Butyl-*N*-6-[4-

(pent-4-inyloxy)phenoxy]hexylcarbammat (25) in 7 mL

Dichlormethan wurde eine Lösung aus 6.50 mL



Trifluoressigsäure in 7 mL Dichlormethan getropft. Nach 21 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung zweimal mit je 50 mL 1 M Natronlauge gewaschen und die wässr. Phase mit 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 40 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 574 mg (2.09 mmol, 92 %).

**Schmelzpunkt:** 91 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 6.81 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 4.00 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 3.89 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), 2.72 (m<sub>c</sub>, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2.54 (br. s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 2.39 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>t</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>d</sub> = 2.6 Hz, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 2.00 – 1.93 (m, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.75 (m<sub>c</sub>, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.43 (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.34 (m, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 153.3 (s, Ar-C-1), 153.0 (s, Ar-C-4), 115.5, 115.4 (2 d, Ar-C-2,3,5,6), 83.6 (s, C≡CH), 68.8 (d, C≡CH), 68.5 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), 66.8 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 41.8 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 33.0 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 29.3 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>), 28.3 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 26.6 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 25.9 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), 15.2 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH) ppm.

**MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 275 (16) [M]<sup>+</sup>, 100 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):** *m/z* (%) = 276 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

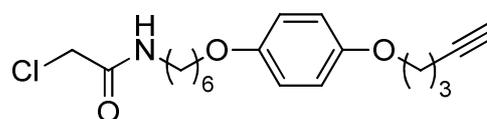
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3283 (C≡C–H-Valenz.), 2931, 2861 (aliph. C–H-Valenz.), 1567 (NH<sub>2</sub>-Deform.), 1507 (C=C-Valenz.), 1224 (C–O-Valenz.), 826 (1,4-disubst. Aromat) cm<sup>-1</sup>.

### 7.2.13 2-Chlor-*N*-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenoxy]hexyl}acetamid (27)

Eine Lösung aus 195 mg (709 μmol) 6-[4-(Pent-4-

inyloxy)phenoxy]hexylamin (26) in 7 mL wasser-

freiem Dichlormethan wurde unter Stickstoff-



atmosphäre auf –10 °C gekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus 94.6 mg (838 μmol)

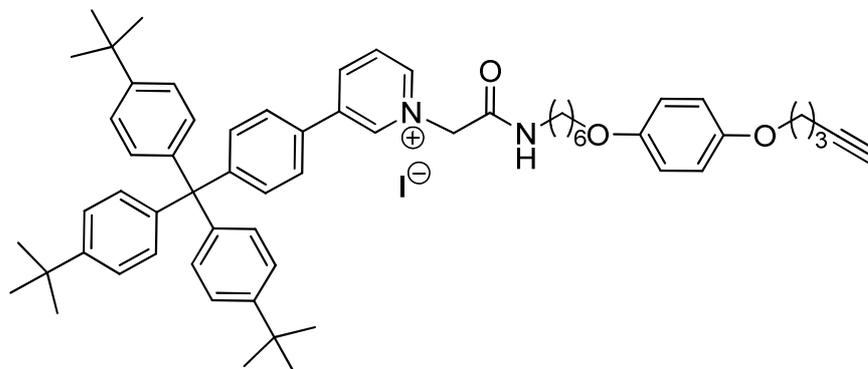
Chloracetylchlorid (**35**) und 71.8 mg (709  $\mu\text{mol}$ ) wasserfreiem Triethylamin in 3 mL wasserfreiem Dichlormethan zu der Reaktionslösung getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend mit Dichlormethan über Celite<sup>®</sup> filtriert. Das Filtrat wurde zweimal mit je 30 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und die wässr. Phase wurde anschließend zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

**Rohausbeute:** 164 mg (max. 467  $\mu\text{mol}$ , max. 66 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 6.82 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 6.59 (br. s, 1 H, NH), 4.05 (s, 2 H, ClCH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 3.90 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.32 (m<sub>c</sub>, 2 H, NHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>O), 2.40 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>t</sub> = 7.01 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>d</sub> = 2.7 Hz, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 2.01 – 1.94 (m, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.77 (m<sub>c</sub>, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.63 – 1.55 (m, 2 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O), 1.54 – 1.45 (m, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 1.45 – 1.38 (m, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 165.9 (s, CONH), 153.3 (s, Ar-C-1), 153.0 (s, Ar-C-4), 115.5, 115.4 (2 d, Ar-C-2,3,5,6), 83.6 (s, C≡CH), 68.8 (d, C≡CH), 68.4 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O), 66.8 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 42.7 (t, ClCH<sub>2</sub>), 39.8 (t, NHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>O), 29.3, 29.2 (2 t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 28.3 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 26.6 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O), 25.8 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 15.2 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH) ppm.

**7.2.14 1-(2-Oxo-2-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenoxy]hexylamino}ethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-iodid (28)**



Ein Gemisch aus 71.1 mg (126  $\mu\text{mol}$ ) 3-{4-[Tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridin (**18**), 50.0 mg (142  $\mu\text{mol}$ ) 2-Chlor-*N*-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenoxy]hexyl}acetamid (**27**) und 28.4 mg (189  $\mu\text{mol}$ ) Natriumiodid in 12 mL 1,4-Dioxan wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, 10:1,  $R_f = 0.40$ ) wurde ein intensiv gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 65.1 mg (64.6  $\mu\text{mol}$ , 51 %).

**Schmelzpunkt:** 218 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 9.37$  (s, 1 H, Py-*H*-2), 9.07 (d,  $^3J = 6.1$  Hz, 1 H, Py-*H*-6), 8.53 (t,  $^3J = 5.6$  Hz, 1 H, CONH), 8.49 (d, 1 H,  $^3J = 8.4$  Hz, Py-*H*-4), 7.95 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 6.1$  Hz, 1 H, Py-*H*-5), 7.60 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, PyAr-*H*-2,6), 7.43 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, PyAr-*H*-3,5), 7.26 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.10 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 6.80 (m<sub>c</sub>, 4 H, OAr-*H*-2,3,5,6), 5.96 (s, 2 H, PyCH<sub>2</sub>), 3.99 (t,  $^3J = 6.1$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 3.86 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH), 3.28 (m<sub>c</sub>, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH), 2.38 (td,  $^3J_t = 7.0$  Hz,  $^4J_d = 2.7$  Hz, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.99 – 1.93 (m, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.79 – 1.60 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 1.49 – 1.38 (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH), 1.31 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 163.0$  (s, CONH), 153.3 (s, OAr-C-1), 152.9 (s, OAr-C-4), 151.2 (s, PyAr-C-4), 148.8 (s, *t*BuAr-C-4), 143.2 (d, Py-C-2), 143.1 (s, *t*BuAr-C-1), 142.8 (d, Py-C-6), 142.4 (d, Py-C-4), 141.4 (s, Py-C-3), 132.7 (d, PyAr-C-3,5), 130.6 (d, *t*BuAr-C-2,6), 129.4 (s, PyAr-C-1), 127.5 (d, Py-C-5), 126.3 (d, PyAr-C-2,6), 124.4 (d, *t*BuAr-C-3,5), 115.5 (d, OAr-C-2,3,5,6), 83.6 (s, C≡CH), 68.8 (d, C≡CH), 68.4 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH), 66.8 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 63.7 (s, (*t*BuAr)<sub>3</sub>C), 62.5 (t, Py-CH<sub>2</sub>), 40.2 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH), 34.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 (q, CH<sub>3</sub>), 29.2 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH), 28.8 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 28.3 (t,

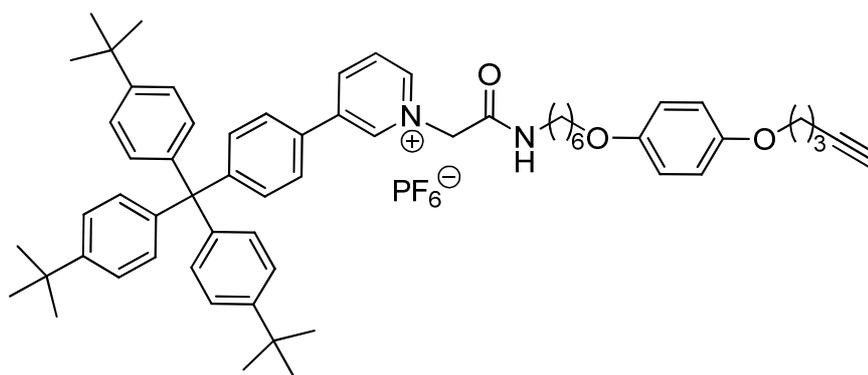
OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 26.7 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH), 25.6 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH), 15.2 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 882$  [M-I]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3278$  (N–H-Valenz.), 3226 (C≡C–H-Valenz.), 3046 (arom. C–H-Valenz.), 2953, 2904, 2865 (aliph. C–H-Valenz.), 1683 (C=O-Valenz.), 1506 (C=C-Valenz.), 1224 (C–O-Valenz.), 823 (1,4-disubst. Aromat) cm<sup>-1</sup>.

<b>Elementaranalyse:</b> C <sub>61</sub> H <sub>73</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1009.15)	ber. C 72.60	H 7.29	N 2.78
C <sub>61</sub> H <sub>73</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • 1.5 H <sub>2</sub> O (1036.17)	ber. C 70.71	H 7.39	N 2.70
	gef. C 70.64	H 7.25	N 2.84

### 7.2.15 1-(2-Oxo-2-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenoxy]hexylamino}ethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-hexafluorophosphat (29)



Zu einer Lösung aus 166 mg (165  $\mu$ mol) 1-(2-Oxo-2-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenoxy]hexylamino}ethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-iodid (**28**) in 5 mL wasserfreiem Dichlormethan wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus 44.0 mg (174  $\mu$ mol) Silberhexafluorophosphat in 2 mL wasserfreiem Dichlormethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und nach zweifacher säulenchromatographischer Reinigung (1.: Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 10:1,  $R_f = 0.43$ ; 2.: Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 40:1,  $R_f = 0.13$ ) wurde das Produkt als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 122 mg (119  $\mu$ mol, 72 %).

**Schmelzpunkt:** 156 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 8.81$  (br. s, 1 H, Py-*H*-2), 8.61 (d, <sup>3</sup> $J = 5.9$  Hz, 1 H, Py-*H*-6), 8.45 (d, <sup>3</sup> $J = 8.2$  Hz, 1 H, Py-*H*-4), 7.92 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.0$  Hz, <sup>3</sup> $J = 6.1$  Hz, 1 H, Py-*H*-5), 7.47 (d, <sup>3</sup> $J = 8.5$  Hz, 2 H, PyAr-*H*-2,6), 7.41 (d, <sup>3</sup> $J = 8.5$  Hz, 2 H, PyAr-*H*-3,5), 7.26 (d, <sup>3</sup> $J = 5.6$  Hz,

6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.15 (br. s, 1 H, NH), 7.10 (d,  $^3J = 5.6$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 6.79 (m<sub>c</sub>, 4 H, OAr-*H*-2,3,5,6), 5.38 (s, 2 H, PyCH<sub>2</sub>), 3.99 (t,  $^3J = 6.1$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 3.86 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH), 3.27 (m<sub>c</sub>, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH), 2.38 (m<sub>c</sub>, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.99 – 1.93 (m, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.75 – 1.69 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH), 1.61 – 1.54 (m, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 1.48 – 1.34 (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH), 1.30 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 163.0 (s, CONH), 153.3 (s, OAr-C-1), 152.9 (s, OAr-C-4), 151.0 (s, PyAr-C-4), 148.8 (s, *t*BuAr-C-4), 143.3 (d, Py-C-2), 143.1 (s, *t*BuAr-C-1), 143.0 (d, Py-C-6), 142.8 (d, Py-C-4), 141.5 (s, Py-C-3), 132.7 (d, PyAr-C-3,5), 130.6 (d, *t*BuAr-C-2,6), 129.6 (s, PyAr-C-1), 127.6 (d, Py-C-5), 126.2 (d, PyAr-C-2,6), 124.4 (d, *t*BuAr-C-3,5), 115.5, 115.4 (2 d, OAr-C-2,3,5,6), 83.6 (s, C≡CH), 68.8 (d, C≡CH), 68.4 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH), 66.8 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 63.7 (s, (*t*BuAr)<sub>3</sub>C), 62.5 (t, Py-CH<sub>2</sub>), 40.4 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH), 34.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (q, CH<sub>3</sub>), 29.1 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH), 28.8 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 28.3 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 26.5 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH), 25.6 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH), 15.1 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):** *m/z* = 882 [M–PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

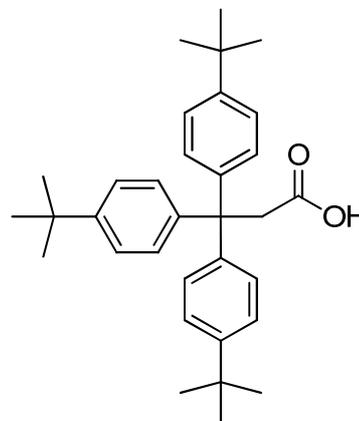
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3417 (N–H-Valenz.), 3292 (C≡C–H-Valenz.), 3091, 3043 (arom. C–H-Valenz.), 2955, 2904, 2866 (aliph. C–H-Valenz.), 1684 (C=O-Valenz.), 1506 (C=C-Valenz.), 1227 (C–O-Valenz.), 824 (1,4-disubst. Aromat) cm<sup>-1</sup>.

<b>Elementaranalyse:</b> C <sub>61</sub> H <sub>73</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (1027.21)	ber. C 71.32	H 7.16	N 2.73
C <sub>61</sub> H <sub>73</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P • 3 H <sub>2</sub> O (1081.25)	ber. C 67.76	H 7.36	N 2.59
	gef. C 67.53	H 7.26	N 2.67

## 7.3 Synthese der Azidhalbachse 41

### 7.3.1 3,3,3-Tris(4-*tert*-butylphenyl)propionsäure (36)

Ein Gemisch aus 6.48 g (15.1 mmol) Tris(4-*tert*-butylphenyl)-methanol (**14**) und 17.0 g (163 mmol) Malonsäure (**42**) wurde in einem Dreihalskolben mit Destillationsaufsatz 4 h auf 140 °C Innentemperatur erhitzt. Das entstandene Wasser wurde während der Reaktion abdestilliert. Der Rückstand wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 6:1,  $R_f = 0.23$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 3.04 g (6.46 mmol, 43 %)

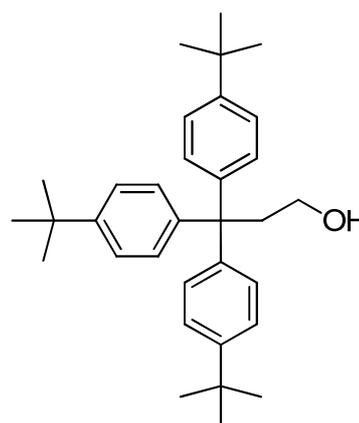
Lit.<sup>[65]</sup>: 75 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.24$  (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 7.08 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 3.67 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>COOH), 1.29 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 470 (2) [M]<sup>+</sup>, 411 (100) [M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### 7.3.2 3,3,3-Tris(4-*tert*-butylphenyl)propanol (37)

Zu einer Suspension aus 294 mg (7.76 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C tropfenweise eine Lösung aus 2.43 g (5.17 mmol) 3,3,3-Tris(4-*tert*-butylphenyl)propionsäure (**36**) in 13 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Nachdem 2 d bei Raumtemp. gerührt wurde, erfolgte die vorsichtige Zugabe von 30 mL demin. Wasser. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit je 30 mL Natriumhydrogencarbonatlösung, demin. Wasser und ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und nach Umkristallisieren aus Cyclohexan konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.



**Ausbeute:** 1.25 g (2.74 mmol, 45 %)

Lit.<sup>[43]</sup>: 71 %.

**Schmelzpunkt:** 205 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.26$  (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 7.17 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 3.50 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.87 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1.29 (s, 27 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

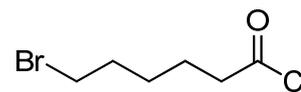
**$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 148.5$  (s, *t*BuAr-C-4), 144.2 (s, *t*BuAr-C-1), 128.5 (d, *t*BuAr-C-3,5), 124.7 (d, *t*BuAr-C-2,6), 60.8 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 54.1 (s, (*t*BuAr) $_3\text{C}$ ), 43.1 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 34.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 (q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 456 (1)  $[\text{M}]^{+}$ , 411 (100)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^{+}$ .

<b>Elementaranalyse:</b> $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}$ (456.70)	ber. C 86.79	H 9.71
$\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$ (540.86)	ber. C 86.61	H 10.44
	gef. C 86.37	H 10.81

### 7.3.3 6-Bromhexansäurechlorid (39)

4.14 g (21.2 mmol) 6-Bromhexansäure (**38**) wurden in 13 mL Thionylchlorid aufgenommen, 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend noch 5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde destillativ i. Vak. entfernt und nach Reinigung mittels Kugelrohrdestillation (6 mbar, 180 °C) wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten.

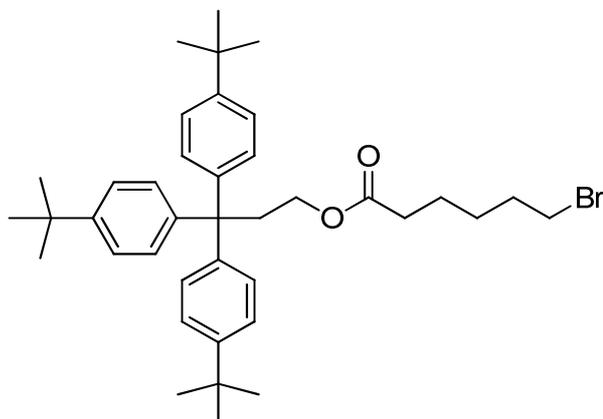


**Ausbeute:** 4.00 g (18.9 mmol, 89 %) Lit.<sup>[75]</sup>: 98 %.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 3.41$  (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{BrCH}_2$ ), 2.92 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{COCl}$ ), 1.92 – 1.85 (m, 2 H,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.75 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ ), 1.56 – 1.48 (m, 2 H,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 173.6$  (s,  $\text{COCl}$ ), 46.8 (t,  $\text{CH}_2\text{COCl}$ ), 33.0 (t,  $\text{BrCH}_2$ ), 32.1 (t,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2$ ), 27.0 (t,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 24.2 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ ) ppm.

### 7.3.4 6-Bromhexansäure[3,3,3-tris(4-*tert*-butylphenyl)]propylester (40)



Zu einer Lösung aus 1.12 g (2.45 mmol) 3,3,3-Tris(4-*tert*-butylphenyl)propanol (**37**) in 25 mL wasserfreiem Dichlormethan wurden 407  $\mu$ L (297 mg, 2.94 mmol) wasserfreies Triethylamin und 676 mg (3.19 mmol) 6-Bromhexansäurechlorid (**39**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 19 h unter Rückfluss erwärmt und anschließend zweimal mit je 30 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 6:1,  $R_f$  = 0.60) konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

**Ausbeute:** 1.26 g (1.99 mmol, 81 %)

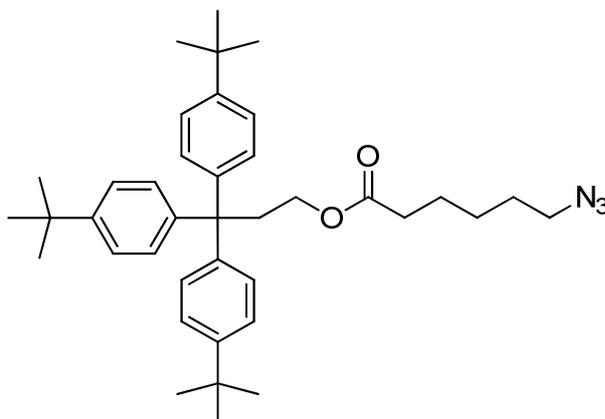
Lit.<sup>[43]</sup>: 53 %.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.26 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 7.17 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 3.91 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{COOCH}_2$ ), 3.40 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 2.89 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.25 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$ ), 1.87 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.62 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 1.50 – 1.40 (m, 2 H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ), 1.29 (s, 27 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 173.5 (s, COO), 148.5 (s, *t*BuAr-C-4), 143.8 (s, *t*BuAr-C-1), 128.5 (d, *t*BuAr-C-2,6), 124.7 (d, *t*BuAr-C-3,5), 62.9 (t,  $\text{COOCH}_2$ ), 53.7 (s, (*t*BuAr)<sub>3</sub>C), 38.8 (t,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ ), 34.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.0 (t,  $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$ ), 33.5 (t,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 32.4 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 31.4 (q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.6 (t,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ), 24.0 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ) ppm.

**MS (ESI,  $\text{CHCl}_3$ , MeOH):**  $m/z$  = 657, 655 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup>.

<b>Elementaranalyse:</b> $\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{BrO}_2$ (633.74)	ber. C 73.91	H 8.43
$\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{BrO}_2 \cdot 0.2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ (650.57)	ber. C 74.22	H 8.58
	gef. C 74.39	H 8.75

7.3.5 6-Azidohexansäure[3,3,3-tris(4-*tert*-butylphenyl)]propylester (41)

Zu einer Lösung aus 978 mg (1.55 mmol) 6-Bromhexansäure[3,3,3-tris(4-*tert*-butylphenyl)]propylester (**40**) in 50 mL *N,N*-Dimethylformamid wurden 503 mg (7.73 mmol) Natriumazid gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 2 d auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurden 30 mL demin. Wasser dazugegeben und das Gemisch wurde zweimal mit je 40 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit 40 mL demin. Wasser und zweimal mit je 50 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 5:1,  $R_f = 0.61$ ) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 822 mg (1.38 mmol, 89 %)

Lit.<sup>[43]</sup>: 53 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.26$  (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.17 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 6 H, *t*BuAr-*H*-2,6), 3.91 (m<sub>c</sub>, 2 H, COOCH<sub>2</sub>), 3.27 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 2.89 (m<sub>c</sub>, 2 H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.25 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>COO), 1.66 – 1.57 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 1.42 – 1.35 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 1.29 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 173.5$  (s, COO), 148.5 (s, *t*BuAr-C-4), 143.8 (s, *t*BuAr-C-1), 128.5 (d, *t*BuAr-C-2,6), 124.7 (d, *t*BuAr-C-3,5), 62.9 (t, COOCH<sub>2</sub>), 53.7 (s, (*t*BuAr)<sub>3</sub>C), 51.2 (t, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 38.7 (t, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.1 (t, CH<sub>2</sub>COO), 31.3 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.6 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 26.2 (t, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 24.4 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 634$  [M+K]<sup>+</sup>, 618 [M+Na]<sup>+</sup>, 568 [M-N<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 411 [C<sub>31</sub>H<sub>39</sub>]<sup>+</sup>.



7.13 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-2,6), 7.10 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-3,5), 6.98 (m<sub>c</sub>, 1 H, NH), 6.85 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4 H, Ar<sup>5</sup>-H-2,6), 6.83 – 6.79 (m, 6 H, Ar<sup>3</sup>-H-2,3,5,6, Py<sup>2</sup>-H-3,5), 6.30 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 4 H, Ar<sup>5</sup>-H-3,5), 5.00 (s, 2 H, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 4.46 – 4.26 (m, 10 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>5</sup>, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO), 3.98 – 3.85 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 3 H, Py<sup>2</sup>-OCH<sub>3</sub>), 3.72 – 3.66 (m, 4 H, Ar<sup>5</sup>OCH<sub>2</sub>), 3.07 (m<sub>c</sub>, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 2.92 – 2.86 (m, 4 H, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Triazol, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.22 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COO), 2.13 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Triazol), 1.92 – 1.84 (m, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO), 1.71 (m<sub>c</sub>, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 1.68 – 1.54 (m, 8 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO, Ar<sup>5</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 – 1.23 (m, 18 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO, Ar<sup>5</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.31, 1.29 (2 s, 54 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 173.4$  (s, COOCH<sub>2</sub>), 167.1 (s, Py<sup>2</sup>-C-4), 163.0 (s, CONH), 158.9 (s, Py<sup>2</sup>-C-2,6), 158.4 (s, Ar<sup>5</sup>-C-4), 153.3 (s, Ar<sup>3</sup>-C-1), 153.0 (s, Ar<sup>3</sup>-C-4), 150.5 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 148.7 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 148.5 (s, Ar<sup>4</sup>-C-4), 147.4 (s, Triazol-C-4), 145.1 (d, Py<sup>1</sup>-C-2), 143.8 (s, Ar<sup>4</sup>-C-1), 143.4 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 142.0 (d, Py<sup>1</sup>-C-6), 140.7 (d, Py<sup>1</sup>-C-4), 139.8 (s, Py<sup>1</sup>-C-3), 130.6 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 130.5 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 130.1 (d, Ar<sup>5</sup>-C-2,6), 129.4 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 129.1 (s, Ar<sup>5</sup>-C-1), 128.5 (d, Ar<sup>4</sup>-C-2,6), 126.2 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 125.8 (d, Py<sup>1</sup>-C-5), 124.7 (d, Ar<sup>4</sup>-C-3,5), 124.5 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 120.8 (d, Triazol-C-5), 115.4 (d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6), 113.9 (d, Ar<sup>5</sup>-C-3,5), 107.6 (d, Py<sup>2</sup>-C-3,5), 73.0 (t, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>5</sup>), 72.3 (t, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>5</sup>), 68.4 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH), 67.5 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 67.1 (t, Ar<sup>5</sup>OCH<sub>2</sub>), 63.8 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Ar<sup>2</sup>), 63.0 (t, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 61.7 (t, PyCH<sub>2</sub>CONH), 55.4 (q, OCH<sub>3</sub>), 53.7 (s, C(Ar<sup>4</sup>)<sub>3</sub>), 49.9 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO), 40.1 (t, NHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>3</sup>), 38.7 (t, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.4, 34.3 (2 s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COO), 31.4 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.1 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO), 29.3 (t, Ar<sup>5</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>#\*</sup>, 29.2 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 29.1 (t, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 28.8 (t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.6 (t, Ar<sup>5</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, (Ar<sup>5</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>#\*</sup>), 26.6 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>\*</sup>, 26.3 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO)<sup>\*</sup>, 25.9 (t, Ar<sup>5</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>\*</sup>, 25.7 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>\*</sup>, 24.3 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sup>\*</sup>, 22.2 (t, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol) ppm. \* Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit der freien Achse **44** und dem freien Makrozyklus **4**. # Die Zuordnung kann vertauscht sein.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 1997$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

#### Achse 44:

**Ausbeute:** 27 mg (16.6  $\mu$ mol, 32 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 8.89$  (s, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-2), 8.65 (d,  $^3J = 6.1$  Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-6), 8.48 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-4), 7.93 (m<sub>c</sub>, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-5), 7.48 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-2,6), 7.45 (br. s, 1 H, CONH), 7.42 (d, 2 H,  $^3J = 8.6$  Hz, Ar<sup>2</sup>-H-3,5), 7.28 – 7.23 (m, 13 H, Ar<sup>1</sup>-

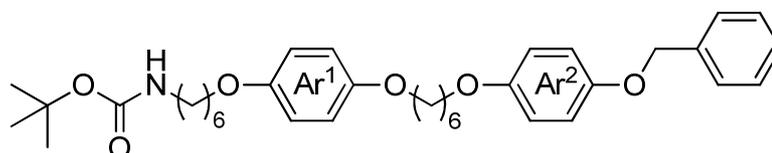
*H*-3,5, Ar<sup>4</sup>-*H*-3,5, Triazol-*H*-5), 7.17 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 6 H, Ar<sup>4</sup>-*H*-2,6), 7.10 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-2,6), 6.78 (s, 4 H, Ar<sup>3</sup>-*H*-2,3,5,6), 5.42 (s, 2 H, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 4.29 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO), 3.92 (t, 2 H, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 3.90 – 3.88 (m, 2 H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.86 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 3.27 (m<sub>c</sub>, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 2.91 – 2.85 (m, 4 H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 2.22 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 2 H, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COO), 2.12 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 1.88 (quint., 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO), 1.72 (m<sub>c</sub>, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 1.66 – 1.54 (m, 4 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), 1.49 – 1.32 (m, 6 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO), 1.30, 1.28 (2 s, 54 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 173.4 (s, COOCH<sub>2</sub>), 162.9 (s, CONH), 153.3 (s, Ar<sup>3</sup>-C-1), 153.0 (s, Ar<sup>3</sup>-C-4), 151.1 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 148.8 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 148.5 (s, Ar<sup>4</sup>-C-4), 147.3 (s, Triazol-C-4)\*, 143.8 (s, Ar<sup>4</sup>-C-1), 143.3 (d, Py<sup>1</sup>-C-2), 143.1 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 142.9 (d, Py<sup>1</sup>-C-6), 142.7 (d, Py<sup>1</sup>-C-4), 141.6 (s, Py<sup>1</sup>-C-3), 132.7 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 130.6 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 129.6 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 128.5 (d, Ar<sup>4</sup>-C-2,6), 127.6 (d, Py<sup>1</sup>-C-5), 126.2 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 124.7 (d, Ar<sup>4</sup>-C-3,5), 124.4 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 120.8 (d, Triazol-C-5), 115.4, 115.4 (2 d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6), 68.4 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 67.4 (t, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 63.7 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Ar<sup>2</sup>), 62.9 (t, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 62.6 (t, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 53.7 (s, C(Ar<sup>4</sup>)<sub>3</sub>), 49.9 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO), 40.4 (t, NHCH<sub>2</sub>), 38.7 (t, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.3, 34.3 (2 s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COO), 31.3 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.0 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO), 29.1, 29.1 (2 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.8 (t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.4 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.0 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO), 25.6 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 24.2 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), 22.2 (t, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol) ppm. \* Das Signal ist nur im HMBC-Spektrum zu sehen.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):** *m/z* = 1477 [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

## 7.5 Synthese der verlängerten Alkinhalbachse 51

### 7.5.1 *tert*-Butyl-*N*-6-(4-{6-[4-(benzyloxy)phenoxy]hexyloxy}phenoxy)hexylcarbamat (45)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Suspension aus 349 mg (8.73 mmol) Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Mineralöl) in 20 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid bei 0 °C 1.57 g (5.08 mmol) *tert*-Butyl-*N*-6-(4-hydroxyphenoxy)hexylcarbamat (**24**) in 20 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gegeben und die Suspension wurde 15 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden 2.05 g (5.66 mmol) 1-(6-Bromhexyloxy)-4-(benzyloxy)benzol (**20**), gelöst in 25 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid, dazugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 50 mL demin. Wasser wurde dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 100 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Dichlormethan wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.25 g (3.80 mmol, 75 %).

**Schmelzpunkt:** 117 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.42 – 7.40 (m, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.37 (m<sub>c</sub>, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.32 – 7.29 (m, 1 H, Bn-*H*-4), 6.90 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.1 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-*H*-3,5), 6.84 – 6.79 (m, 6 H, Ar<sup>2</sup>-*H*-2,6, Ar<sup>1</sup>-*H*-2,3,5,6), 5.00 (s, 2 H, BnCH<sub>2</sub>), 4.50 (br. s, 1 H, NH), 3.91 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>)\*, 3.90 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>)\*, 3.89 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>)\*, 3.11 (m<sub>c</sub>, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 1.85 – 1.70 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55 – 1.46 (m, 8 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.44 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.41 – 1.35 (m, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm. \* Die Signale konnten nicht genau zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 156.0 (s, CONH), 153.5, 153.2 (2 s, Ar<sup>1</sup>-C-1,4, Ar<sup>2</sup>-C-1), 152.9 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 137.4 (s, Bn-C-1), 128.5 (d, Bn-C-3,5), 127.8 (d, Bn-C-4), 127.5 (d, Bn-C-2,6), 115.8 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 115.4 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6, Ar<sup>1</sup>-C-2,3,5,6), 79.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 70.7 (t, BnCH<sub>2</sub>), 68.5, 68.4 (2 t, OCH<sub>2</sub>), 40.5 (t, NHCH<sub>2</sub>), 30.0 (t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.3 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.4 (q, CH<sub>3</sub>), 26.6 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.9, 25.8 (2 t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 591 (16) [M]<sup>+</sup>, 517 (100) [M-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O]<sup>+</sup>.

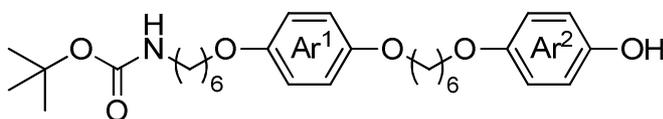
**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 518 (34)  $[M-C_4H_9O]^+$ , 113 (100).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3351 (N–H-Valenz.), 2940, 2866 (aliph. C–H-Valenz.), 1689 (C=O-Valenz.), 1507 (C=C-Valenz.), 1230, 1172, 1026 (C–O-Valenz.), 829 (1,4-disubst. Aromat), 737, 694 (monosubst. Aromat)  $cm^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $C_{36}H_{49}NO_6$  (591.78) ber. C 73.07 H 8.35 N 2.37  
gef. C 73.29 H 8.37 N 2.36

### 7.5.2 *tert*-Butyl-*N*-6-{4-[6-(4-hydroxyphenoxy)hexyloxy]phenoxy}hexylcarbammat (46)

Durch eine Suspension aus 239 mg Palladium auf Aktivkohle (10 %) in 15 mL säurefreiem Chloroform wurde



30 min Wasserstoff geleitet. Anschließend wurden 1.38 g (2.34 mmol) *tert*-Butyl-*N*-6-(4-{6-[4-(benzyloxy)phenoxy]hexyloxy}phenoxy)hexylcarbammat (45) in 40 mL säurefreiem Chloroform gelöst und zu der Suspension gegeben. Nachdem 1 h Wasserstoff durch die Suspension geleitet wurde, wurde 22 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und nach Filtration über Kieselgel mit Chloroform wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.11 g (2.21 mmol, 94 %).

**Schmelzpunkt:** 102 °C.

**$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 6.80 (s, 4 H,  $Ar^1$ -*H*-2,3,5,6), 6.76 ( $m_c$ , 4 H,  $Ar^2$ -*H*-2,3,5,6), 5.21 (br. s, 1 H, OH), 4.54 (br. s, 1 H, NH), 3.91 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 2 H,  $OCH_2$ )\*, 3.90 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 2 H,  $OCH_2$ )\*, 3.89 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 2 H,  $OCH_2$ )\*, 3.11 ( $m_c$ , 2 H,  $NHCH_2$ ), 1.82 – 1.70 (m, 6 H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.54 – 1.46 (m, 8 H,  $NHCH_2CH_2$ ,  $OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.45 (s, 9 H,  $CH_3$ ), 1.40 – 1.32 (m, 2 H,  $NH(CH_2)_2CH_2$ ) ppm. \* Die Signale konnten nicht genau zugeordnet werden.

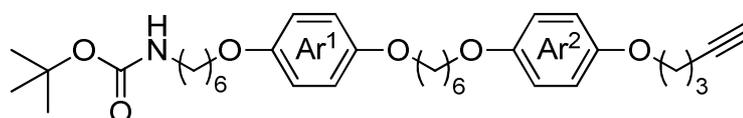
**$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 156.1 (s, CONH), 153.2, 153.2, 153.1 (3 s,  $Ar^1$ -*C*-1,4,  $Ar^2$ -*C*-1), 149.7 (s,  $Ar^2$ -*C*-4), 116.0, 115.6, 115.5, 115.4 (4 d,  $Ar^1$ -*C*-2,3,5,6,  $Ar^2$ -*C*-2,3,5,6), 79.2 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 68.5, 68.5, 68.5 (3 t,  $OCH_2$ ), 40.5 (t,  $NHCH_2$ ), 30.0 (t,  $NHCH_2CH_2$ ), 29.3, 29.3 (2 t,  $OCH_2CH_2$ ), 28.4 (q,  $CH_3$ ), 26.5 (t,  $NH(CH_2)_2CH_2$ ), 25.8, 25.7 (2 t,  $O(CH_2)_2CH_2$ ) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z$  = 524  $[M+Na]^+$ , 501  $[M]^+$ , 402  $[M-C_5H_9O_2+2H]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3430 (N–H-Valenz.), 3299 (O–H-Valenz.), 2940, 2908, 2869 (aliph. C–H-Valenz.), 1660 (C=O-Valenz.), 1510 (C=C-Valenz.), 1472 (C–H-Deform.), 1363 (O–H-Deform.), 1235, 1221, 1031 (C–O-Valenz.), 829 (1,4-disubst. Aromat)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{NO}_6$  (501.65) ber. C 69.43 H 8.64 N 2.79  
gef. C 69.12 H 8.69 N 2.78

### 7.5.3 *tert*-Butyl-*N*-6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexylcarbamate (**47**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 381 mg (9.53 mmol) Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Mineralöl) in 4 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. 1.06 g (2.11 mmol) *tert*-Butyl-*N*-6-{4-[6-(4-hydroxyphenyloxy)hexyloxy]phenyloxy}-hexylcarbamate (**46**) wurden in 30 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und zu der Suspension gegeben. Nachdem 15 min bei 0 °C gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von 362 mg (3.55 mmol) 5-Chlorpentin (**34**). Nachdem das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemp. gerührt wurde, erfolgte die Zugabe von 50 mL demin. Wasser. Das Gemisch wurde fünfmal mit je 70 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Chloroform,  $R_f = 0.08$ ) und das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

**Ausbeute:** 916 mg (1.61 mmol, 76 %).

**Schmelzpunkt:** 98 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 6.82 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-2,3,5,6 oder Ar<sup>2</sup>-*H*-2,3,5,6), 6.81 (s, 4 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-2,3,5,6 oder Ar<sup>2</sup>-*H*-2,3,5,6), 4.50 (br. s, 1 H, NH), 4.01 (t,  $^3J = 6.2$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.91 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ )\*, 3.91 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ )\*, 3.89 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ )\*, 3.12 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 2.40 (td,  $^3J_t = 7.0$  Hz,  $^4J_d = 2.7$  Hz, 2 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.00 – 1.94 (m, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.83 – 1.71 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.56 – 1.46 (m, 8 H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.44 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 – 1.33 (m, 2 H,  $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ) ppm. \* Die Signale konnten nicht genau zugeordnet werden.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 156.0 (s, CONH), 153.3, 153.2, 153.1, 153.0 (4 s, Ar<sup>1</sup>-C-1,4, Ar<sup>2</sup>-C-1,4), 115.5, 115.4, 115.4, 115.4 (4 d, Ar<sup>1</sup>-C-2,3,5,6, Ar<sup>2</sup>-C-2,3,5,6), 83.6 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ),

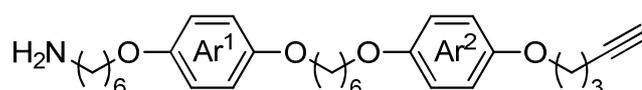
79.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.7 (d, C≡CH), 68.5, 68.5 (2 t, OCH<sub>2</sub>), 66.8 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 40.5 (t, NHCH<sub>2</sub>), 30.0 (t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.3, 29.3 (2 t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.4 (q, CH<sub>3</sub>), 28.3 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 26.6 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.9, 25.8 (2 t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 15.2 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 590 [M+Na]^+$ ,  $567 [M]^{+}$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3360$  (N–H-Valenz.),  $3310$  (C≡C–H-Valenz.),  $2940$ ,  $2915$ ,  $2867$  (aliph. C–H-Valenz.),  $1687$  (C=O-Valenz.),  $1508$  (C=C-Valenz.),  $1474$  (C–H-Deform.),  $1228$ ,  $1169$ ,  $1027$  (C–O-Valenz.),  $828$  (1,4-disubst. Aromat)  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>Elementaranalyse:</b> C <sub>34</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>6</sub> (567.76)	ber. C 71.93	H 8.70	N 2.47
	gef. C 71.45	H 8.69	N 2.45

#### 7.5.4 6-(4-{6-[4-(Pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexylamin (48)



Zu einer Lösung aus 284 mg (501  $\mu\text{mol}$ ) *tert*-Butyl-*N*-6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexylcarbammat (**47**) in 6 mL Dichlormethan wurde eine Lösung aus 1.4 mL Trifluoressigsäure in 1 mL Dichlormethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 19 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend zweimal mit je 25 mL 1 M Natronlauge gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit 30 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden mit 40 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 222 mg (476  $\mu\text{mol}$ , 95 %).

**Schmelzbereich:** 104–106 °C.

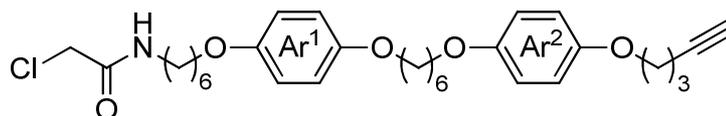
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 6.82$  (s, 4 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-2,3,5,6 oder Ar<sup>2</sup>-*H*-2,3,5,6),  $6.81$  (s, 4 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-2,3,5,6 oder Ar<sup>2</sup>-*H*-2,3,5,6),  $4.01$  (t, <sup>3</sup> $J = 6.1$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH),  $3.93 - 3.88$  (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>),  $2.70$  (t, <sup>3</sup> $J = 7.0$  Hz, 2 H, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $2.40$  (td, <sup>3</sup> $J_t = 7.0$  Hz, <sup>4</sup> $J_d = 2.6$  Hz, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH),  $2.01 - 1.94$  (m, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH),  $1.82 - 1.72$  (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $1.55 - 1.50$  (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $1.50 - 1.43$  (m, 4 H, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O),  $1.42 - 1.35$  (m, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 153.3, 153.2, 153.2, 153.0$  (4 s,  $\text{Ar}^1\text{-C-1,4}$ ,  $\text{Ar}^2\text{-C-1,4}$ ), 115.5, 115.4 (2 d,  $\text{Ar}^1\text{-C-2,3,5,6}$ ,  $\text{Ar}^2\text{-C-2,3,5,6}$ ), 83.6 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 68.7 (d,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 68.5, 68.5 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 66.8 (t,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 42.2 (t,  $\text{NH}_2\text{CH}_2$ ), 33.8 (t,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.4, 29.3 (2 t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 28.3 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 26.7 (t,  $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 26.0 (t,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 25.9 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 15.2 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 468$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3288$  (N–H-Valenz.), 2940, 2911, 2866 (aliph. C–H-Valenz.), 1508 (C=C-Valenz.), 1474 (C–H-Deform.), 1226, 1027 (C–O-Valenz.), 828 (1,4-disubst. Aromat)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.5.5 2-Chlor-*N*-[6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexyl]acetamid (49)



Eine Lösung aus 208 mg (445  $\mu\text{mol}$ ) 6-(4-{6-[4-(Pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexylamin (**48**) und 100  $\mu\text{L}$  (71.0 mg, 752  $\mu\text{mol}$ ) wasserfreiem Triethylamin in 54 mL wasserfreiem Dichlormethan wurde auf  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und eine Lösung aus 50.0  $\mu\text{L}$  (71.0 mg, 629  $\mu\text{mol}$ ) Chloracetylchlorid (**35**) in 1 mL wasserfreiem Dichlormethan wurde dazugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend zweimal mit je 50 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Chloroform/Ethanol, 1:1,  $R_f = 0.87$ ) wurde ein brauner Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 170 mg (313  $\mu\text{mol}$ , 70 %).

**Schmelzpunkt:** 114  $^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 6.82$  (s, 4 H,  $\text{Ar}^1\text{-H-2,3,5,6}$  oder  $\text{Ar}^2\text{-H-2,3,5,6}$ ), 6.81 (s, 4 H,  $\text{Ar}^1\text{-H-2,3,5,6}$  oder  $\text{Ar}^2\text{-H-2,3,5,6}$ ), 6.57 (br. s, 1 H, NH), 4.04 (s, 2 H,  $\text{ClCH}_2$ ), 4.01 (t,  $^3J = 6.1$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.93 – 3.87 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.32 (m, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 2.40 (td,  $^3J_t = 7.0$  Hz,  $^4J_d = 2.6$  Hz, 2 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.01 – 1.94 (m, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.83 – 1.71 (m, 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.58 (quint.,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ) 1.55 – 1.45 (m, 6 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.45 – 1.35 (m, 2 H,  $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 165.7$  (s, CONH), 153.3, 153.2, 153.1, 153.0 (4 s,  $\text{Ar}^1$ -C-1,4,  $\text{Ar}^2$ -C-1,4), 115.5, 115.4, 115.4 (3 d,  $\text{Ar}^1$ -C-2,3,5,6,  $\text{Ar}^2$ -C-2,3,5,6), 83.6 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 68.7 (d,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 68.5, 68.4 (2 t,  $\text{OCH}_2$ ), 66.8 (t,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 42.7 (t,  $\text{NH}_2\text{CH}_2$ ), 39.8 (t,  $\text{ClCH}_2$ ), 29.3, 29.3 (2 t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 29.2 (t,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 28.3 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 26.6 (t,  $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 25.9 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 15.2 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 543 (84)  $[\text{M}]^+$ , 110 (100).

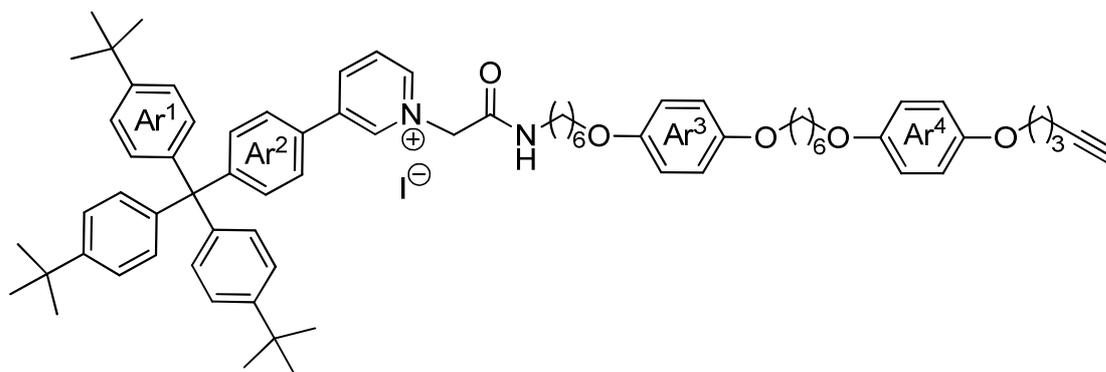
**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 543$   $[\text{M}]^+$ .

**MS (ESI,  $\text{CHCl}_3$ , MeOH):**  $m/z = 568, 566$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3291$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -H-Valenz.), 2940, 2867 (aliph. C-H-Valenz.), 1648, 1547 ( $\text{C}=\text{O}$ -Valenz.), 1508 ( $\text{C}=\text{C}$ -Valenz.), 1474 (C-H-Deform.), 1226, 1027 (C-O-Valenz.), 828 (1,4-disubst. Aromat), 770 (C-Cl)  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>Elementaranalyse:</b> $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{ClNO}_5$ (544.12)	ber. C 68.43	H 7.78	N 2.57
$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{ClNO}_5 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (553.13)	ber. C 67.31	H 7.84	N 2.53
	gef. C 67.18	H 7.57	N 2.51

### 7.5.6 (1-{2-Oxo-2-[6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexyl]-amino}ethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-iodid (50)



Ein Gemisch aus 600 mg (1.06 mmol) 3-{4-[Tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridin (**18**), 576 mg (1.06 mmol) 2-Chlor-*N*-[6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexyl]acetamid (**49**) und 247 mg (1.65 mmol) Natriumiodid in 70 mL 1,4-Dioxan wurde 2 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, 20:1,  $R_f = 0.15$ ) wurde das Produkt als intensiv oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 843 mg (702  $\mu\text{mol}$ , 66 %).

**Schmelzpunkt:** 184 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 9.38 (br. s, 1 H, Py-*H*-2), 9.07 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, 1 H, Py-*H*-6), 8.53 – 8.47 (m, 2 H, Py-*H*-4, CONH), 7.95 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, 1 H, Py-*H*-5), 7.60 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-*H*-2,6), 7.44 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-*H*-3,5), 7.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-3,5), 7.10 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-2,6), 6.82, 6.79 (2 s, 8 H, Ar<sup>3</sup>-*H*-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-*H*-2,3,5,6), 5.95 (s, 2 H, PyCH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 3.90 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 3.86 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 3.28 (m<sub>c</sub>, 2 H, NHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>3</sup>), 2.39 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>t</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>d</sub> = 2.6 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 2.00 – 1.94 (m, 3 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.81 – 1.75 (m, 4 H, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 1.73 (m<sub>c</sub>, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 1.67 – 1.60 (m, 2 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>3</sup>), 1.54 – 1.49 (m, 4 H, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 1.47 – 1.39 (m, 4 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 1.31 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

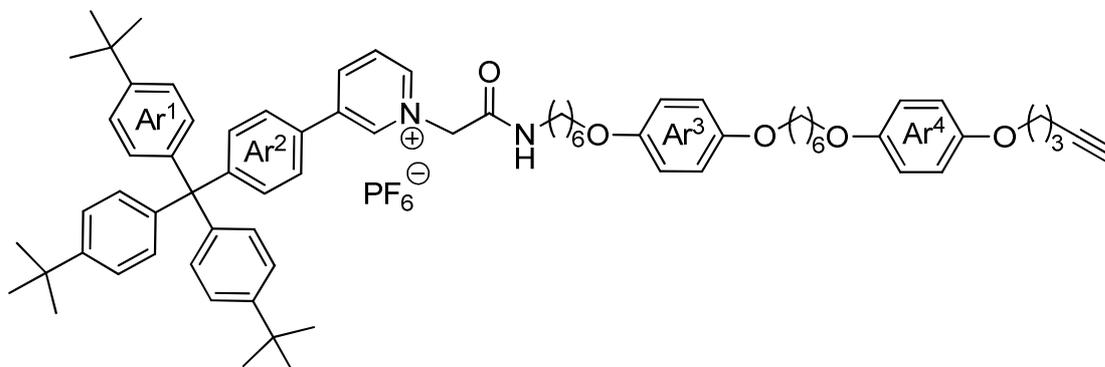
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 163.0 (s, CONH), 153.3, 153.2, 153.1, 153.0 (4 s, Ar<sup>3</sup>-C-1,4, Ar<sup>4</sup>-C-1,4), 151.2 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 148.8 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 143.2 (d, Py-C-2), 143.1 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 142.8 (d, Py-C-6), 142.5 (d, Py-C-4), 141.4 (d, Py-C-3), 132.8 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 130.6 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 129.3 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 127.5 (d, Py-C-5), 126.3 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 124.4 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 115.5, 115.4, 115.4 (3 d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-C-2,3,5,6), 83.6 (s, C≡CH), 68.8 (d, C≡CH), 68.5, 68.5 (2 t, OCH<sub>2</sub>), 66.8 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 63.7 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Ar<sup>2</sup>), 62.5 (t, PyCH<sub>2</sub>), 40.3 (t, NHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>3</sup>), 34.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.3 (t, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 29.2 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 28.8 (t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>3</sup>), 28.3 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 26.7 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 25.9 (t, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 25.6 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAr<sup>3</sup>), 15.2 (t, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):** *m/z* = 1074 [M–I]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3296 (C≡C–H), 3220, 3054 (N–H-Valenz.), 2940, 2906, 2861 (aliph. C–H-Valenz.), 1677 (C=O-Valenz.), 1507 (C=C-Valenz.), 1472 (C–H-Deform.), 1227, 1018 (C–O-Valenz.), 824 (1,4-disubst. Aromat) cm<sup>–1</sup>.

<b>Elementaranalyse:</b> C <sub>73</sub> H <sub>89</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1201.40)	ber. C 72.98	H 7.47	N 2.33
C <sub>73</sub> H <sub>89</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> • 2.5 H <sub>2</sub> O (1246.44)	ber. C 70.34	H 7.60	N 2.25
	gef. C 70.38	H 7.48	N 2.19

**7.5.7 (1-{2-Oxo-2-[6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexyl]-amino}ethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-hexafluorophosphat (51)**



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 843 mg (702  $\mu\text{mol}$ ) (1-{2-oxo-2-[6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexyl]amino}ethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-iodid (**50**) in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst und eine Lösung aus 195 mg (772  $\mu\text{mol}$ ) Silberhexafluorophosphat in 4 mL wasserfreiem Dichlormethan wurde dazugeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend wurde der Rückstand filtriert und mit 10 mL Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, 20:1,  $R_f = 0.21$ ) gereinigt.

**Ausbeute:** 495 mg (406  $\mu\text{mol}$ , 58 %).

**Schmelzpunkt:** 150 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 8.81$  (s, 1 H, Py-*H*-2), 8.71 (br. s, 1 H, Py-*H*-6), 8.36 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, Py-*H*-4), 7.91 (br. s, 1 H, Py-*H*-5), 7.54 (br. s, 1 H, CONH), 7.45 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-*H*-2,6), 7.39 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-*H*-3,5), 7.25 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-3,5), 7.09 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-2,6), 6.81 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar<sup>4</sup>-*H*-2,3,5,6)\*, 6.77 (s, 4 H, Ar<sup>3</sup>-*H*-2,3,5,6)\*, 5.43 (s, 2 H, PyCH<sub>2</sub>), 4.00 (t,  $^3J = 6.0$  Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 3.88 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 3.83 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 3.24 (m<sub>c</sub>, 2 H, NHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>3</sup>), 2.39 (td,  $^3J_t = 7.0$  Hz,  $^4J_d = 2.6$  Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 2.00 – 1.94 (m, 3 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.81 – 1.73 (m, 4 H, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 1.69 (m<sub>c</sub>, 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 1.60 – 1.52 (m, 2 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>3</sup>), 1.50 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 1.45 – 1.33 (m, 4 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 1.29 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. \* Die Zuordnung kann vertauscht sein.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 163.2$  (s, CONH), 153.3, 153.2, 153.1, 153.0 (4 s, Ar<sup>3</sup>-C-1,4, Ar<sup>4</sup>-C-1,4), 150.8 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 148.8 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 143.3 (d, Py-C-6), 143.2 (d, Py-C-2), 143.2

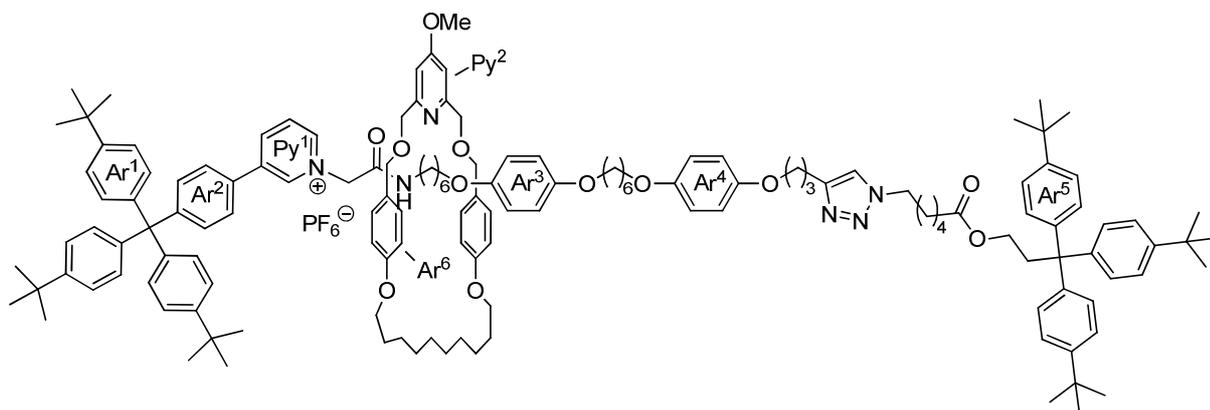
(s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 142.6 (Py-C-4), 141.2 (s, Py-C-3), 132.6 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 130.6 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 129.8 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 127.7 (d, Py-C-5), 126.2 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 124.4 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 115.5, 115.4, 115.4 (3 d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-C-2,3,5,6), 83.6 (s, C≡CH), 68.8 (d, C≡CH), 68.5, 68.5 (2 t, OCH<sub>2</sub>), 66.8 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH), 63.7 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Ar<sup>2</sup>), 62.5 (t, PyCH<sub>2</sub>), 40.3 (t, NHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>3</sup>), 34.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.4, 29.3 (2 t, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 29.2 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 28.8 (t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>3</sup>), 28.3 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 26.5 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAr<sup>3</sup>), 25.9 (t, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 25.6 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 15.2 (t, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 1073$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3292$  (C≡C-H), 2943, 2866 (aliph. C-H-Valenz.), 1692 (C=O-Valenz.), 1507 (C=C-Valenz.), 1472 (C-H-Deform.), 1228, 1018 (C-O-Valenz.), 824 (1,4-disubst. Aromat) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>73</sub>H<sub>89</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P (1219.46) ber. C 71.90 H 7.36 N 2.30  
 C<sub>73</sub>H<sub>89</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P • 1.7 H<sub>2</sub>O (1250.09) ber. C 70.14 H 7.45 N 2.24  
 gef. C 69.94 H 7.15 N 2.30

**7.6 [2]-{[1-(2-Oxo-2-{[6-(4-{6-[4-(3-{1-[6-(3,3,3-tris(4-*tert*-butylphenyl)propyloxy)-6-oxohexyl]-1,2,3-triazol-4-yl]propyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexyl]amino}ethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}-pyridinium-hexafluorophosphat]-rotaxa-[5<sup>4</sup>-methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-heneicosaphan]} (52)**



Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Lösung aus 101 mg (195  $\mu\text{mol}$ ) 5<sup>4</sup>-Methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-heneicosaphan (**4**), 237 mg (195  $\mu\text{mol}$ ) (1-{2-Oxo-2-[6-(4-{6-[4-(pent-4-inyloxy)phenyloxy]hexyloxy}phenyloxy)hexyl]amino}ethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-hexafluorophosphat (**51**) und 116 mg (195  $\mu\text{mol}$ ) 6-Azidohexansäure[3,3,3-tris(4-*tert*-butylphenyl)]propylester (**41**) in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan 72.7 mg (195  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)(tetrakisacetonitril)hexafluorophosphat gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 10 mL Methanol und 20 mL Dichlormethan verdünnt. Nach Zugabe einer Lösung aus 60 mg (922  $\mu\text{mol}$ ) Kaliumcyanid in 10 mL Methanol wurde das Gemisch noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 10 mL demin. Wasser gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit 10 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrfach säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Gradient: Dichlormethan/Methanol, 40:1 bis 10:1,  $R_f = 0.13$  (40:1)). Das Rotaxan **52** konnte als gelber Feststoff erhalten werden. Als Nebenprodukt wurde die freie Achse **53** als oranger Feststoff isoliert.

**Rotaxan 52:**

**Ausbeute:** 33.5 mg (14.3  $\mu\text{mol}$ , 7 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.70 (s, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-2), 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-4), 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-6), 7.49 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-5), 7.33 – 7.28 (m, 8 H, Ar<sup>2</sup>-H-3,5, Ar<sup>1</sup>-H-3,5), 7.27 – 7.23 (m, 7 H, Triazol-H-5, Ar<sup>5</sup>-H-3,5), 7.20 – 7.15 (m, 12 H, Ar<sup>1</sup>-H-2,6, Ar<sup>5</sup>-H-2,6), 7.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-2,6), 7.01 (m<sub>c</sub>, 1 H, CONH), 6.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4 H, Ar<sup>6</sup>-H-3,5), 6.82 (s, 2 H, Py<sup>2</sup>-H-3,5), 6.81 (s, 8 H, Ar<sup>3</sup>-H-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-H-2,3,5,6), 6.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4 H, Ar<sup>6</sup>-H-2,6), 5.00 (s, 2 H, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CONH), 4.43 (d, <sup>2</sup>J = 10.6 Hz, 2 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>Ar<sup>6</sup>), 4.37 (d, <sup>2</sup>J = 11.6 Hz, 2 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>6</sup>), 4.34 (d, <sup>2</sup>J = 10.6 Hz, 2 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>Ar<sup>6</sup>), 4.31 (d, <sup>2</sup>J = 11.6 Hz, 2 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>6</sup>), 4.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO), 3.94 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 3.92 – 3.85 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 3 H, Py<sup>2</sup>OCH<sub>3</sub>), 3.69 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 4 H, Ar<sup>6</sup>OCH<sub>2</sub>), 3.07 (q, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 2.92 – 2.85 (m, 4 H, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COO), 2.13 (quint., <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 1.87 (quint., <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO), 1.81 – 1.75 (m, 4 H, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 1.71 (quint., 2 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 1.68 – 1.59 (m, 6 H, Ar<sup>6</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), 1.53 – 1.48 (m, 4 H, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 1.45 – 1.34 (m, 8 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>, Ar<sup>6</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34 – 1.25 (m, 12 H, Ar<sup>6</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO), 1.31, 1.29 (2 s, 54 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 173.4 (s, COOCH<sub>2</sub>), 167.2 (s, Py<sup>2</sup>-C-4), 163.0 (s, CONH), 158.8 (s, Py<sup>2</sup>-C-2,6), 158.4 (s, Ar<sup>6</sup>-C-1), 153.3, 153.2, 153.0 (3 s, Ar<sup>3</sup>-C-1,4, Ar<sup>4</sup>-C-1,4), 150.5 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 148.8 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 148.5 (s, Ar<sup>5</sup>-C-4), 147.3 (s, Triazol-C-4), 144.9 (d, Py<sup>1</sup>-C-2), 143.8 (s, Ar<sup>5</sup>-C-1), 143.4 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 141.9 (d, Py<sup>1</sup>-C-6)\*, 140.5 (d, Py<sup>1</sup>-C-4)\*, 139.6 (s, Py<sup>1</sup>-C-3)\*, 131.8 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 130.5 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 130.1 (d, Ar<sup>6</sup>-C-3,5), 129.1 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 129.0 (s, Ar<sup>6</sup>-C-4)\*, 128.5 (d, Ar<sup>5</sup>-C-2,6), 126.2 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 125.7 (d, Py<sup>1</sup>-C-5), 124.7 (d, Ar<sup>5</sup>-C-3,5), 124.5 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 120.8 (d, Triazol-C-5), 115.4 (d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-C-2,3,5,6), 113.9 (d, Ar<sup>6</sup>-C-2,6), 107.7 (d, Py<sup>2</sup>-C-3,5), 73.0 (t, Ar<sup>6</sup>CH<sub>2</sub>O), 72.6 (t, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>O), 68.5 (t, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 68.4 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 67.5 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 67.1 (t, Ar<sup>6</sup>OCH<sub>2</sub>), 63.8 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>), 63.0 (t, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 61.7 (t, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 55.4 (q, Py<sup>2</sup>OCH<sub>3</sub>), 53.7 (s, C(Ar<sup>5</sup>)<sub>3</sub>), 49.9 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO), 40.1 (t, NHCH<sub>2</sub>), 38.7 (t, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.4, 34.3 (2 s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COO), 31.4 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.1 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO), 29.4 (t, Ar<sup>6</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>#</sup>, 29.3 (t, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>)<sup>#</sup>, 29.2 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>)<sup>#</sup>, 29.1 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol)<sup>#</sup>, 28.8 (t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>#</sup>, 28.6 (t, Ar<sup>6</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>#</sup>, 26.6 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>#</sup>, 26.0 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO)<sup>#</sup>, 25.9 (t, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>)<sup>#</sup>, 25.9 (t, Ar<sup>6</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>#</sup>, 25.7 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>)<sup>#</sup>, 24.2 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), 22.2 (t, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

CH<sub>2</sub>Triazol) ppm. \* Das Signal ist nur im HMBC-Spektrum zu sehen. # Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit der freien Achse **53** und dem freien Makrozyklus **4**.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 2190$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

**HRMS (FT-ICR):** C<sub>144</sub>H<sub>183</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub><sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z =$  ber. 2188.3888  
gef. 2188.3863 (Δ 1.1 ppm)

C<sub>144</sub>H<sub>184</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub><sup>2+</sup> [M-PF<sub>6</sub>+H]<sup>2+</sup>:  $m/z =$  ber. 1094.6980  
gef. 1094.6986 (Δ 1.6 ppm)

**Achse 53:**

**Ausbeute:** 99.4 mg (52.8 μmol, 28 %).

**Schmelzpunkt:** 112 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 8.88 (br. s, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-2), 8.65 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-6), 8.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-4), 7.93 (dd, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-5), 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-2,6), 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-3,5), 7.37 (br. s, 1 H, CONH), 7.28 – 7.23 (m, 13 H, Ar<sup>1</sup>-H-3,5, Ar<sup>5</sup>-H-3,5, Triazol-H-5), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 6 H, Ar<sup>5</sup>-H-2,6), 7.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-H-2,6), 6.80, 6.79 (2 s, 8 H, Ar<sup>3</sup>-H-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-H-2,3,5,6), 5.40 (s, 2 H, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 4.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO), 3.94 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 3.92 – 3.84 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.28 (m<sub>c</sub>, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 2.88 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.23 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>), 2.13 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 1.88 (quint., <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO), 1.82 – 1.70 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.68 – 1.56 (m, 4 H, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.47 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.24 (m, 4 H, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30, 1.29 (2 s, 54 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 173.4 (s, COOCH<sub>2</sub>), 162.9 (s, CONH), 153.3, 153.2, 153.1, 153.0 (4 s, Ar<sup>3</sup>-C-1,4, Ar<sup>4</sup>-C-1,4), 151.1 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 148.8 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 148.5 (s, Ar<sup>5</sup>-C-4), 147.3 (s, Triazol-C-4), 143.8 (s, Ar<sup>5</sup>-C-1), 143.3 (d, Py<sup>1</sup>-C-2), 143.1 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 142.9 (d, Py<sup>1</sup>-C-6), 142.7 (d, Py<sup>1</sup>-C-4), 141.6 (s, Py<sup>1</sup>-C-3), 132.8 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 130.6 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 129.5 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 128.5 (d, Ar<sup>5</sup>-C-2,6), 127.6 (d, Py<sup>1</sup>-C-5), 126.2 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 124.7 (d, Ar<sup>5</sup>-C-3,5), 124.4 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 120.8 (d, Triazol-C-5), 115.4, 115.4 (2 d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-C-2,3,5,6), 68.5, 68.4 (2 t, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 67.5 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 63.7 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>), 62.9 (t, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 62.5 (t, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>), 53.7 (s, C(Ar<sup>5</sup>)<sub>3</sub>), 49.9 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO), 40.4 (t, NHCH<sub>2</sub>), 38.7 (t, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.3, 34.3 (2 s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9 (t, CH<sub>2</sub>COO), 31.3 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.0 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO), 29.3 (t, Ar<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>), 29.2 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>), 29.0 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Triazol), 28.8

(t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.5 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.0 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO), 25.9 (t, Ar<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>)\*, 25.6 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>)\*, 24.2 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), 22.2 (t, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol) ppm. \* Die Zuordnung kann vertauscht sein.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 1670$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2951, 2865$  (aliph. C-H-Valenz.), 1731, 1693 (C=O-Valenz.), 1604, 1506 (C=C-Valenz.), 1464 (C-H-Deform.), 1226, 1017 (C-O-Valenz.), 840 (isoliertes arom. H), 822 (1,4-disubst. Aromat) cm<sup>-1</sup>.

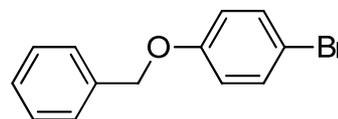
**HRMS (FT-ICR):** C<sub>112</sub>H<sub>142</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z =$  ber. 1669.0903  
gef. 1669.0908 ( $\Delta$  4 ppm)  
C<sub>112</sub>H<sub>143</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>2+</sup> [M-PF<sub>6</sub>+H]<sup>2+</sup>:  $m/z =$  ber. 835.0488  
gef. 835.0493 ( $\Delta$  1.7 ppm)

**Elementaranalyse:** C<sub>112</sub>H<sub>142</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>P (1815.32) ber. C 74.10 H 7.88 N 3.86  
gef. C 73.91 H 8.19 N 4.12

## 7.7 Synthese einer Azidhalbachse mit Sulfonsäureeinheit 84

### 7.7.1 1-(Benzyloxy)-4-brombenzol (58)

Eine Suspension aus 1.72 g (10.0 mmol) 4-Bromphenol (**57**) und 4.20 g (30.5 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 17 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid wurde unter Stickstoff-



atmosphäre 15 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 1.45 mL (2.09 g, 12.3 mmol) Benzylbromid (**69**) in 3 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid tropfenweise zu der Suspension gegeben und 19 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 20 mL demin. Wasser dazugegeben, und die wässr. Phase wurde zweimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 40 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat, 9:1,  $R_f = 0.58$ ). Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.94 g (7.39 mmol, 74 %)

Lit.<sup>[84]</sup>: 92 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.43 - 7.35$  (m, 6 H, Bn-*H*-2,3,5,6, Ar-*H*-3,5),  $7.35 - 7.30$  (m, 1 H, Bn-*H*-4),  $6.85$  (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6),  $5.03$  (s, 2 H, BnCH<sub>2</sub>) ppm.

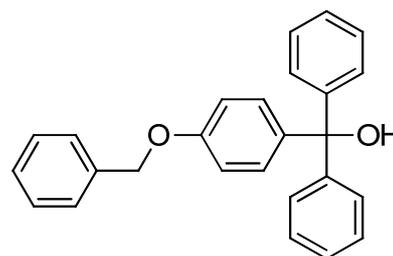
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 157.9$  (s, Ar-C-1),  $136.5$  (s, Bn-C-1),  $132.3$  (d, Ar-C-3,5),  $128.6$  (d, Bn-C-3,5),  $128.1$  (d, Bn-C-4),  $127.4$  (d, Bn-C-2,6),  $116.7$  (d, Ar-C-2,6),  $113.1$  (s, Ar-C-4),  $70.2$  (t, BnCH<sub>2</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 264, 262 (100, 87) [M]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 265, 263 (82, 100) [M+H]<sup>+</sup>.

### 7.7.2 [4-(Benzyloxy)phenyl]diphenylmethanol (60)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.70 g (6.49 mmol) 1-(Benzyloxy)-4-brombenzol (**58**) in 45 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78$  °C gekühlt. Anschließend wurden 2.90 mL (7.14 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) dazugegeben und 1 h bei  $-78$  °C gerührt. 1.21 g (6.64 mmol) Benzophenon (**59**) wurden in 25 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und zu der Reaktions-



lösung getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. aufgewärmt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 50 mL demin. Wasser gewaschen und die vereinigten wässr. Phasen wurden dreimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 9 :1,  $R_f = 0.17$ ) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.06 g (5.63 mmol, 87 %).

**Schmelzpunkt:** 84 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.42$  (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.37 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.33 – 7.23 (m, 11 H, Ph-*H*-2,3,4,5,6, Bn-*H*-4), 7.16 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.90 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 5.04 (s, 2 H, BnCH<sub>2</sub>), 2.74 (s, 1 H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 158.1$  (s, Ar-C-4), 147.2 (s, Ph-C-1), 139.6 (s, Ar-C-1), 137.1 (s, Bn-C-1), 129.4 (d, Ar-C-2,6), 128.7 (d, Bn-C-3,5), 128.1 (d, Bn-C-4), 128.0, 127.9 (2 d, Ph-C-2,3,5,6), 127.6 (d, Bn-C-2,6), 127.3 (d, Ph-C-4), 114.3 (d, Ar-C-3,5), 81.9 (s, Ph<sub>3</sub>C), 70.2 (t, BnCH<sub>2</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 366 (100) [M]<sup>+</sup>, 289 (93) [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

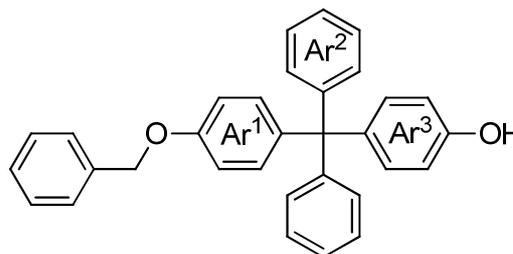
**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 367 (2) [M+H]<sup>+</sup>, 349 (100) [M-OH]<sup>+</sup>, 183 (22) [M-C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3569$  (O-H-Valenz.), 3060, 3034 (arom. C-H-Valenz.), 2932, 2873 (aliph. C-H-Valenz.), 1610, 1577, 1505 (C=C-Valenz.), 1241, 1004 (C-O-Valenz.), 815 (1,4-disubst. Aromat), 746, 697 (monosubst. Aromat) cm<sup>-1</sup>.

<b>Elementaranalyse:</b> C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (366.45)	ber. C 85.22	H 6.05
	gef. C 85.20	H 6.07

### 7.7.3 4-[[4-(Benzyloxy)phenyl]diphenylmethyl]phenol (61)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.04 g (5.57 mmol) [4-(Benzyloxy)phenyl]diphenylmethanol (**60**) und 13.6 g (14.5 mmol) Phenol (**70**) auf 45 °C erhitzt. Es wurden etwa 60 µL konz. Salzsäure zu der Schmelze gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 27 h bei 45 °C gerührt.



Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in 100 mL Toluol aufgenommen und dreimal mit je 100 mL 1 M Natriumhydroxidlösung gewaschen. Die org. Phase wurde mit 70 mL ges.,

wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 4:1,  $R_f = 0.34$ ) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 717 mg (1.62 mmol, 29 %).

**Schmelzpunkt:** 68 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.44 - 7.40$  (m, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.40 – 7.35 (m, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.34 – 7.29 (m, 1 H, Bn-*H*-4), 7.24 – 7.23 (m, 4 H,  $\text{Ar}^2$ -*H*-3,5), 7.20 – 7.16 (m, 6 H,  $\text{Ar}^2$ -*H*-2,4,6), 7.09 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{Ar}^1$ -*H*-2,6), 7.04 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{Ar}^3$ -*H*-3,5), 6.85 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{Ar}^1$ -*H*-3,5), 6.69 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{Ar}^3$ -*H*-2,6), 5.02 (s, 2 H, BnCH<sub>2</sub>), 4.68 (s, 1 H, OH) ppm.

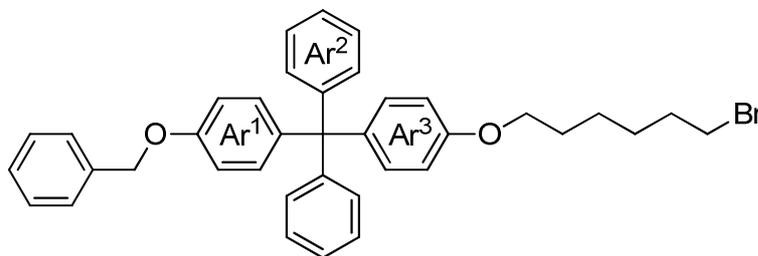
**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 156.8$  (s,  $\text{Ar}^1$ -C-4), 153.4 (s,  $\text{Ar}^3$ -C-1), 147.2 (s,  $\text{Ar}^2$ -C-1), 139.5 (s,  $\text{Ar}^1$ -C-1,  $\text{Ar}^3$ -C-4), 137.1 (s, Bn-C-1), 132.4 (d,  $\text{Ar}^1$ -C-3,5), 132.2 (d,  $\text{Ar}^1$ -C-2,6), 131.1 (d,  $\text{Ar}^2$ -C-2,6), 128.6 (d, Bn-C-3,5), 128.0 (d, Bn-C-4), 127.6 (d, Bn-C-2,6), 127.4 (d,  $\text{Ar}^2$ -C-3,5), 125.8 (d,  $\text{Ar}^2$ -C-4), 114.2 (d,  $\text{Ar}^3$ -C-2,6), 113.6 (d,  $\text{Ar}^3$ -C-3,5), 70.0 (t, BnCH<sub>2</sub>), 63.6 (s, C(Ar)<sub>4</sub>) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 442 (100) [M]<sup>+</sup>, 365 (46) [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3516$  (O-H-Valenz.), 3033 (arom. C-H-Valenz.), 1607, 1506 (C=C-Valenz.), 1247, 1177 (C-O-Valenz.), 822 (1,4-disubst. Aromat), 748, 699 (monosubst. Aromat) cm<sup>-1</sup>.

<b>Elementaranalyse:</b> C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> (442.55)	ber. C 86.85	H 5.92
C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> • 0.25 H <sub>2</sub> O (447.05)	ber. C 85.97	H 5.97
	gef. C 85.97	H 6.13

#### 7.7.4 (4-[[4-(Benzyloxy)phenyl]diphenylmethyl]phenyl)-(6-bromhexyl)ether (62)



Zu einer Suspension aus 1.32 g (2.98 mmol) 4-[[4-(Benzyloxy)phenyl]diphenylmethyl]phenol (**61**) und 617 mg (4.47 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 10 mL wasserfreiem Aceton wurden 1.00 mL (1.59 g, 6.57 mmol) 1,6-Dibromhexan (**33**) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 21 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 30 mL Dichlormethan hinzugefügt, der Feststoff wurde abfiltriert und mit 50 mL Dichlormethan gewaschen. Das

Filtrat wurde i. Vak. eingeeengt und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat, 9:1,  $R_f = 0.51$ ). Nach anschließendem Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Dichlormethan wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.06 g (1.75 mmol, 59 %).

**Schmelzpunkt:** 125 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.42 - 7.40$  (m, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.40 – 7.35 (m, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.34 – 7.29 (m, 1 H, Bn-*H*-4), 7.24 – 7.21 (m, 4 H, Ar<sup>2</sup>-*H*-3,5), 7.21 – 7.15 (m, 6 H, Ar<sup>2</sup>-*H*-2,4,6), 7.15 – 7.05 (m, 4 H, Ar<sup>3</sup>-*H*-3,5, Ar<sup>1</sup>-*H*-2,6), 6.84 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H, Ar<sup>1</sup>-*H*-3,5), 6.76 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H, Ar<sup>3</sup>-*H*-2,6), 5.02 (s, 2 H, BnCH<sub>2</sub>), 3.93 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br), 3.41 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.89 (m<sub>c</sub>, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.78 (m<sub>c</sub>, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br), 1.53 – 1.47 (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 157.0$  (s, Ar<sup>3</sup>-C-1), 156.8 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 147.3 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 139.6 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 139.1 (s, Ar<sup>3</sup>-C-4), 137.1 (s, Bn-C-1), 132.2, 132.1 (2 d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6, Ar<sup>3</sup>-C-3,5), 131.1 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 128.6 (d, Bn-C-3,5), 128.0 (d, Bn-C-4), 127.6 (d, Bn-C-2,6), 127.4 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 125.8 (d, Ar<sup>2</sup>-C-4), 113.5 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 113.2 (d, Ar<sup>3</sup>-C-2,6), 70.0 (t, BnCH<sub>2</sub>), 67.6 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br), 63.6 (s, C(Ar)<sub>4</sub>), 33.8 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br), 32.7 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 29.1 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br), 27.9 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br), 25.4 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br) ppm.

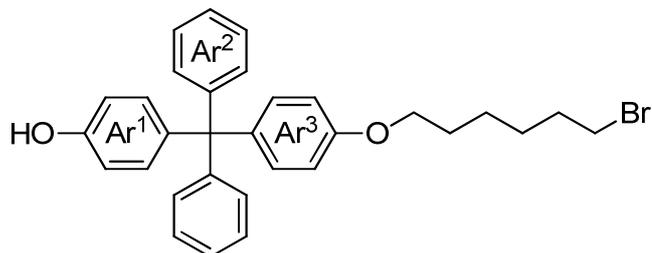
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 606, 604 (65, 70) [M]<sup>+</sup>, 529, 527 (90, 100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 607, 605 (14, 15) [M+H]<sup>+</sup>, 525 (7) [M-Br]<sup>+</sup>, 343 (100) [C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>O]<sup>+</sup>, 259 (96) [C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3038$  (arom. C-H-Valenz.), 2952, 2911, 2851 (aliph. C-H-Valenz.), 1606, 1507 (C=C-Valenz.), 1249, 1184 (C-O-Valenz.), 824 (1,4-disubst. Aromat), 749, 701 (monosubst. Aromat) cm<sup>-1</sup>.

<b>Elementaranalyse:</b> C <sub>38</sub> H <sub>37</sub> BrO <sub>2</sub> (605.60)	ber. C 75.36	H 6.16
C <sub>38</sub> H <sub>37</sub> BrO <sub>2</sub> • 0.6 C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (656.10)	ber. C 76.15	H 6.79
	gef. C 76.58	H 6.28

### 7.7.5 4-({4-[(6-Bromhexyl)oxy]phenyl}diphenylmethyl)phenol (63)



Durch eine Suspension aus 15.9 mg Palladium auf Aktivkohle (10 %) in 6 mL eines 1:1-Gemisches aus säurefreiem Chloroform und Ethylacetat wurde 30 min Wasserstoff geleitet. Anschließend wurde eine Lösung aus 97.3 mg (161  $\mu\text{mol}$ ) 4-({4-(Benzyloxy)phenyl}diphenylmethyl)phenyl)-(6-bromhexyl)ether (**62**) in 12 mL säurefreiem Chloroform/Ethylacetat (1:1) dazu gegeben, und es wurde 1 h Wasserstoff durch die Suspension geleitet. Nachdem 22 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt wurde, erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. und der Rückstand wurde mit Chloroform über Kieselgel filtriert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 82.1 mg (160  $\mu\text{mol}$ , 99 %).

**Schmelzpunkt:** 146 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.25 – 7.20 (m, 4 H,  $\text{Ar}^2\text{-H-3,5}$ ), 7.20 – 7.16 (m, 6 H,  $\text{Ar}^2\text{-H-2,4,6}$ ), 7.07 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2 H,  $\text{Ar}^3\text{-H-2,6}$ ), 7.04 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2 H,  $\text{Ar}^1\text{-H-3,5}$ ), 6.75 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2 H,  $\text{Ar}^3\text{-H-3,5}$ ), 6.70 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2 H,  $\text{Ar}^1\text{-H-2,6}$ ), 4.64 (s, 1 H, OH), 3.93 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{Br}$ ), 3.41 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 2 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.89 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.78 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ ), 1.54 – 1.46 (m, 4 H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 157.0 (s,  $\text{Ar}^3\text{-C-4}$ ), 153.4 (s,  $\text{Ar}^1\text{-C-1}$ ), 147.3 (s,  $\text{Ar}^2\text{-C-1}$ ), 139.5 (s,  $\text{Ar}^1\text{-C-4}$ ), 139.1 (s,  $\text{Ar}^3\text{-C-1}$ ), 132.4 (d,  $\text{Ar}^1\text{-C-3,5}$ ), 132.1 (d,  $\text{Ar}^3\text{-C-2,6}$ ), 131.0 (d,  $\text{Ar}^2\text{-C-2,6}$ ), 127.4 (d,  $\text{Ar}^2\text{-C-3,5}$ ), 125.8 (d,  $\text{Ar}^2\text{-C-4}$ ), 114.1 (d,  $\text{Ar}^1\text{-C-2,6}$ ), 113.1 (d,  $\text{Ar}^3\text{-C-3,5}$ ), 67.6 (t,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{Br}$ ), 63.6 (s,  $\text{C}(\text{Ar})_4$ ), 33.8 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br}$ ), 32.7 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 29.1 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ ), 27.9 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ), 25.3 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ ) ppm.

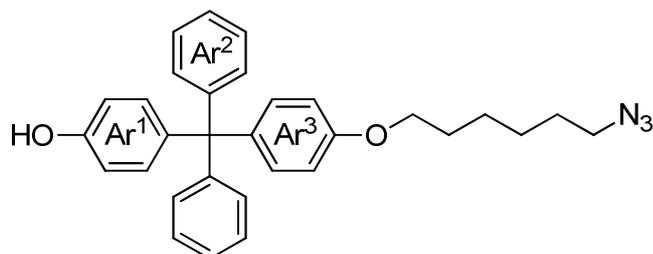
**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 516, 514 (54, 54)  $[\text{M}]^{+}$ , 439, 437 (100, 94)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ .

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 517, 515 (38, 14)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 259 (100)  $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrO}]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3376 (O–H-Valenz.), 3029 (arom. C–H-Valenz.), 2933, 2859 (aliph. C–H-Valenz.), 1606, 1506 (C=C-Valenz.), 1243, 1178 (C–O-Valenz.), 823 (1,4-disubst. Aromat), 727, 701 (monosubst. Aromat), 584 (C–Br-Valenz.)  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>Elementaranalyse:</b> C <sub>31</sub> H <sub>31</sub> BrO <sub>2</sub> (515.48)	ber. C 72.23	H 6.06
C <sub>31</sub> H <sub>31</sub> BrO <sub>2</sub> • 0.6 H <sub>2</sub> O (526.29)	ber. C 70.75	H 6.17
	gef. C 70.61	H 5.92

### 7.7.6 4-({4-[(6-Azidohexyl)oxy]phenyl}diphenylmethyl)phenol (**64**)



Zu einer Lösung aus 600 mg (1.17 mmol) 4-({4-[(6-Bromhexyl)oxy]phenyl}diphenylmethyl)phenol (**63**) in 40 mL *N,N*-Dimethylformamid wurden 378 mg (5.82 mmol) Natriumazid gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde für 22 h auf 80 °C erwärmt. Anschließend wurden 30 mL demin. Wasser und 40 mL Ethylacetat dazugegeben, und nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase mit 40 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit je 40 mL demin. Wasser und ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Chloroform,  $R_f = 0.12$ ) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 527 mg (1.10 mmol, 94 %).

**Schmelzpunkt:** 129 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.25 - 7.20$  (m, 4 H, Ar<sup>2</sup>-H-3,5), 7.20 – 7.15 (m, 6 H, Ar<sup>2</sup>-H-2,4,6), 7.07 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, 2 H, Ar<sup>3</sup>-H-2,6), 7.04 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, 2 H, Ar<sup>1</sup>-H-3,5), 6.76 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, 2 H, Ar<sup>3</sup>-H-3,5), 6.70 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, 2 H, Ar<sup>1</sup>-H-2,6), 4.68 (s, 1 H, OH), 3.93 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>N<sub>3</sub>), 3.27 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 1.78 (m<sub>c</sub>, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sub>3</sub>), 1.63 (quint., <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 2 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 1.53 – 1.40 (m, 4 H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 157.0$  (s, Ar<sup>3</sup>-C-4), 153.4 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 147.3 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 139.5 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 139.1 (s, Ar<sup>3</sup>-C-1), 132.4 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 132.1 (d, Ar<sup>3</sup>-C-2,6), 131.0 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 127.4 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 125.8 (d, Ar<sup>2</sup>-C-4), 114.2 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 113.2 (d, Ar<sup>3</sup>-C-3,5), 67.6 (t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>N<sub>3</sub>), 63.6 (s, C(Ar)<sub>4</sub>), 51.4 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 29.2 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sub>3</sub>), 28.8 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 26.5 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 25.7 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) ppm.

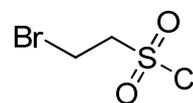
**MS (MALDI, CI-CCA):**  $m/z = 478 [M+H]^+$ ,  $450 [M-N_2+H]^+$ .

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3314$  (O–H-Valenz.),  $3029$  (arom. C–H-Valenz.),  $45$   $2857$  (aliph. C–H-Valenz.),  $2090$  (Azid),  $1602$ ,  $1507$  (C=C-Valenz.),  $1489$  (C–H-Deform.),  $1243$ ,  $1183$  (C–O-Valenz.),  $823$  (1,4-disubst. Aromat),  $751$ ,  $701$  (monosubst. Aromat)  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>Elementaranalyse:</b> $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$ (477.60)	ber. C 77.94	H 6.54	N 8.80
$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ (481.20)	ber. C 77.38	H 6.58	N 8.73
	gef. C 77.11	H 6.63	N 8.73

### 7.7.7 2-Bromethan-1-sulfonylchlorid (66)

Ein Gemisch aus 6.34 g (30.0 mmol) Natrium-2-bromethan-1-sulfonat (**65**) und 6.25 g (30.0 mmol) Phosphorpentachlorid wurde 5 min bei Raumtemp. gerührt, so dass ein gelber Schlamm entstand. Anschließend wurde für 30 min auf  $130\text{ }^\circ\text{C}$  und dann 30 min auf  $70\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden unter Rühren 70 mL eiskaltes demin. Wasser hinzugegeben und es wurde viermal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 100 mL demin. Wasser, zweimal mit je 50 mL ges., wässr. Natriumcarbonatlösung und mit 50 mL demin. Wasser gewaschen. Anschließend wurde die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Destillation i. Vak. wurde das Produkt als klare Flüssigkeit erhalten.



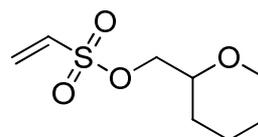
**Ausbeute:** 4.87 g (23.7 mmol, 79 %) Lit.<sup>[88]</sup>: 78 %.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 4.11$  ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ ),  $3.78$  ( $m_c$ , 2 H,  $\text{BrCH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 65.8$  (t,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ ),  $19.9$  (t,  $\text{BrCH}_2$ ) ppm.

### 7.7.8 [(Tetrahydropyran-2-yl)methyl]-ethen-1-sulfonat (77)

Zu einem Gemisch aus 2.39 g (11.6 mmol) 2-Bromethan-1-sulfonylchlorid (**66**) und 1.37 g (11.6 mmol) 2-Hydroxymethyltetrahydropyran (**76**) in 15 mL wasserfreiem Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.63 g (14.5 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), gelöst in 5 mL wasserfreiem Dichlormethan, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend wurden 3 mL 1 M Natronlauge dazugegeben. Nach Zugabe von 100 mL Ethylacetat wurden die Phasen



getrennt und die org. Phase wurde dreimal mit je 50 mL 5 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung, dreimal mit je 50 mL 0.1 M Salzsäure und einmal mit 25 mL ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 4:1,  $R_f = 0.15$ ) wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 1.16 g (5.63 mmol, 49 %).

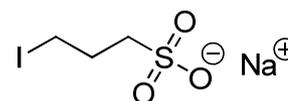
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 6.58$  (dd,  $^3J = 16.7$  Hz,  $^3J = 10.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSO}_3$ ), 6.41 (d,  $^3J = 16.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CHSO}_3$ ), 10.0 (d,  $^3J = 10.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_a\text{H}_b=\text{CHSO}_3$ ), 4.06 – 4.05 (m, 2 H,  $\text{SO}_3\text{CH}_2\text{THP}$ ), 4.00 (m<sub>c</sub>, 1 H, THP- $H_a$ -6), 3.60 (m<sub>c</sub>, 1 H, THP- $H$ -2), 3.44 (td,  $^3J = 11.5$  Hz,  $^2J = 2.7$  Hz, 1 H, THP- $H_b$ -6), 1.92 – 1.85 (m, 1 H, THP- $H_a$ -4), 1.62 – 1.46 (m, 4 H, THP- $H_b$ -4, THP- $H_a$ -3, THP- $H_aH_b$ -5), 1.34 (m<sub>c</sub>, 1 H, THP- $H_b$ -3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 132.6$  (d,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSO}_3$ ), 129.9 (t,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSO}_3$ ), 75.0 (d, THP-C-2), 72.9 (t,  $\text{SO}_3\text{CH}_2\text{THP}$ ), 68.4 (t, THP-C-6), 27.4 (t, THP-C-3), 25.5 (t, THP-C-5), 22.8 (t, THP-C-4) ppm.

**MS (CI, Isobutan):**  $m/z$  (%) = 207 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^{+}$ .

### 7.7.9 Natrium-3-iodpropan-1-sulfonat (81)

Zu einer Lösung aus 2.05 g (16.8 mmol) 1,3-Propansulton (**80**) in 30 mL wasserfreiem Aceton wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus 4.49 g (30.0 mmol) Natriumiodid in 60 mL wasserfreiem Aceton gegeben und das Reaktionsgemisch 21 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit 60 mL Aceton gewaschen. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 4.45 g (16.4 mmol, 98 %).

**Schmelzpunkt:** 265 °C Zersetzung

Lit.<sup>[100]</sup>: 267 °C Zersetzung.

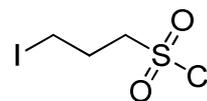
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta = 3.31$  (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{ICH}_2$ ), 2.98 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ), 2.19 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):**  $\delta = 51.6$  (t,  $\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ), 28.3 (t,  $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ), 4.7 (t,  $\text{ICH}_2$ ) ppm.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2951$  (aliph. C–H-Valenz.), 1187, 1052 ( $\text{SO}_3^-$ ), 519 (C–I)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.7.10 3-Iodpropan-1-sulfonylchlorid (**82**)

670 mg (2.46 mmol) Natrium-3-iodpropan-1-sulfonat (**81**) und 512 mg (2.46 mmol) Phosphorpentachlorid wurden 5 min bei Raumtemp. gerührt und dann 15 min auf 100 °C erwärmt. Anschließend wurden 7 mL eiskaltes demin. Wasser dazugegeben und das Gemisch wurde viermal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 10 mL ges., wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 10 mL eiskaltem demin. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als rote Flüssigkeit erhalten.



**Ausbeute:** 588 mg (2.19 mmol, 89 %) Lit.<sup>[101]</sup>: k. A.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 3.82 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl), 3.33 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2 H, ICH<sub>2</sub>), 2.59 – 2.51 (m, 2 H, ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 65.7 (t, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl), 27.9 (t, ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl), 0.69 (t, ICH<sub>2</sub>) ppm.

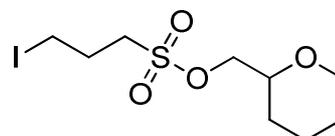
**MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 270, 268 (5, 15) [M]<sup>+</sup>, 233 (5) [M-Cl]<sup>+</sup>, 143, 141 (25, 100) [M-I]<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):** *m/z* (%) = 271, 269 (4, 7) [M+H]<sup>+</sup>, 233 (23) [M-Cl]<sup>+</sup>, 143, 141 (5, 14) [M-I]<sup>+</sup>, 107 (100) [M-Cl-I]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 2977, 2921 (aliph. C-H-Valenz.), 1367, 1160 (SO<sub>2</sub>), 519 (C-I) cm<sup>-1</sup>.

### 7.7.11 [(Tetrahydropyran-2-yl)methyl]-3-iodopropan-1-sulfonat (**83**)

Eine Lösung aus 455 mg (9.92 mmol) 2-Hydroxymethyl-tetrahydropyran (**76**), 650  $\mu$ L (475 mg, 4.69 mmol) wasserfreiem Triethylamin und 43.8 mg (358  $\mu$ mol) 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin in 35 mL wasserfreiem Dichlormethan wurde auf 0 °C gekühlt, und eine Lösung aus 1.21 g (4.50 mmol) 3-Iodpropan-1-sulfonylchlorid (**82**) in 5 mL wasserfreiem Dichlormethan wurde dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C und dann 17 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 30 mL demin. Wasser wurden die Phasen getrennt, und die wässr. Phase wurde dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 6:1, *R<sub>f</sub>* = 0.15) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 996 mg (2.86 mmol, 73 %).

**Schmelzpunkt:** 35 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 4.19 (dd, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, <sup>2</sup>J = 11 Hz, 1 H, SO<sub>3</sub>CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>THP), 4.17 (dd, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>2</sup>J = 11 Hz, 1 H, SO<sub>3</sub>CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>THP), 4.05 – 3.98 (m, 1 H, THP-*H*<sub>a</sub>-6), 3.63 – 3.57 (m, 1 H, THP-*H*-2), 3.45 (m<sub>c</sub>, 1 H, THP-*H*<sub>b</sub>-6), 3.33 – 3.37 (m, 4 H, ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.38 (quint., <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2 H, ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.87 (m, 1 H, THP-*H*<sub>a</sub>-4), 1.62 – 1.46 (m, 4 H, THP-*H*<sub>a</sub>-3, THP-*H*<sub>b</sub>-4, THP-*H*-5), 1.41 – 1.29 (m, 1 H, THP-*H*<sub>b</sub>-3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 75.2 (d, THP-C-2), 72.7 (t, SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>THP), 68.4 (t, THP-C-6), 51.0 (t, ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.3, 27.2 (2 t, ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, THP-C-3), 25.5 (t, THP-C-5), 22.8 (t, THP-C-4), 2.64 (t, ICH<sub>2</sub>) ppm.

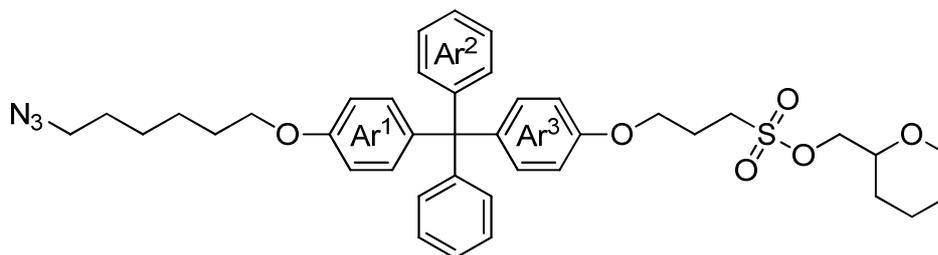
**MS (CI, Isobutan):** *m/z* (%) = 350, 349 (12, 100) [M+H]<sup>+</sup>, 221 (6) [M-I]<sup>+</sup>, 99 (63) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O]<sup>+</sup>.

**MS (ESI, CHCl<sub>3</sub>, MeOH):** *m/z* = 372, 371 [M+Na]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 2928, 2850 (aliph. C–H-Valenz.), 1329, 1168 (Sulfonat), 1073 (C–O-Valenz.), 516 (C–I) cm<sup>-1</sup>.

<b>Elementaranalyse:</b> C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> IO <sub>4</sub> S (348.20)	ber. C 31.04	H 4.92	S 9.21
C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> IO <sub>4</sub> S • 0.2 C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (365.03)	ber. C 33.56	H 5.36	S 8.78
	gef. C 33.67	H 5.28	S 9.28

#### 7.7.12 (Tetrahydropyran-2-yl)methyl-{{3-[4-{{4-{{6-azidohexyl}oxy}phenyl}diphenylmethyl}phenyloxy]propan}-1-sulfonat (84)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 251 mg (526 μmol) 4-{{4-{{6-Azidohexyl}oxy}phenyl}diphenylmethyl}phenol (**64**), 205 mg (589 μmol) [(Tetrahydropyran-2-yl)methyl]-3-iodpropan-1-sulfonat (**83**) und 113 mg (819 μmol) wasserfreies Kaliumcarbonat in 3 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid aufgenommen und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat i. Vak. eingengt, in 30 mL Dichlormethan aufgenommen und mit je 30 mL demin. Wasser und ges., wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat

getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 4:1,  $R_f = 0.17$ ) konnte das Produkt als farbloses Öl erhalten werden.

**Ausbeute:** 209 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 57 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.25 - 7.21$  (m, 4 H,  $\text{Ar}^2\text{-H}_{3,5}$ ),  $7.20 - 7.15$  (m, 6 H,  $\text{Ar}^2\text{-H}_{2,4,6}$ ),  $7.09$  (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H,  $\text{Ar}^3\text{-H}_{2,6}$ ),  $7.07$  (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H,  $\text{Ar}^1\text{-H}_{3,5}$ ),  $6.76$  (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H,  $\text{Ar}^1\text{-H}_{2,6}$ ),  $6.75$  (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 2 H,  $\text{Ar}^3\text{-H}_{3,5}$ ),  $4.18 - 4.15$  (m, 2 H,  $\text{SO}_3\text{CH}_2\text{THP}$ ),  $4.06$  (t,  $^3J = 5.9$  Hz, 2 H,  $\text{Ar}^3\text{OCH}_2$ ),  $4.00 - 3.95$  (m, 1 H,  $\text{THP-H}_a\text{-6}$ ),  $3.93$  (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2 H,  $\text{Ar}^1\text{OCH}_2$ ),  $3.58$  ( $m_c$ , 1 H,  $\text{THP-H}_2$ ),  $3.44 - 3.35$  (m, 3 H,  $\text{THP-H}_b\text{-6}$ ,  $\text{Ar}^3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ),  $3.27$  (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 2 H,  $\text{N}_3\text{CH}_2$ ),  $2.33$  ( $m_c$ , 2 H,  $\text{Ar}^3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ),  $1.91 - 1.84$  (m, 1 H,  $\text{THP-H}_a\text{-4}$ ),  $1.78$  ( $m_c$ , 2 H,  $\text{Ar}^1\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $1.63$  (quint.,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $1.60 - 1.40$  (m, 8 H,  $\text{THP-H}_a\text{-3}$ ,  $\text{Ar}^1\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{THP-H}_b\text{-4}$ ,  $\text{THP-H}_5$ ),  $1.38 - 1.28$  (m, 1 H,  $\text{THP-H}_b\text{-3}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 157.0$  (s,  $\text{Ar}^1\text{-C-1}$ ),  $156.3$  (s,  $\text{Ar}^3\text{-C-4}$ ),  $147.2$  (s,  $\text{Ar}^2\text{-C-1}$ ),  $139.8$  (s,  $\text{Ar}^3\text{-C-1}$ ),  $139.0$  (s,  $\text{Ar}^1\text{-C-4}$ ),  $132.2$ ,  $132.1$  (2 d,  $\text{Ar}^1\text{-C-3,5}$ ,  $\text{Ar}^3\text{-C-2,6}$ ),  $131.0$  (d,  $\text{Ar}^2\text{-C-2,6}$ ),  $127.4$  (d,  $\text{Ar}^2\text{-C-3,5}$ ),  $125.8$  (d,  $\text{Ar}^2\text{-C-4}$ ),  $113.2$  (d,  $\text{Ar}^1\text{-C-2,6}$ ,  $\text{Ar}^3\text{-C-3,5}$ ),  $75.2$  (d,  $\text{THP-C-2}$ ),  $72.5$  (t,  $\text{SO}_3\text{CH}_2\text{THP}$ ),  $68.3$  (t,  $\text{THP-C-6}$ ),  $67.6$  (t,  $\text{Ar}^1\text{OCH}_2$ ),  $65.1$  (t,  $\text{Ar}^3\text{OCH}_2$ ),  $63.6$  (s,  $\text{C}(\text{Ar})_4$ ),  $51.4$  (t,  $\text{N}_3\text{CH}_2$ ),  $47.5$  (t,  $\text{Ar}^3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ),  $29.2$  (t,  $\text{Ar}^1\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $28.8$  (t,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $27.3$  (t,  $\text{THP-C-3}$ ),  $26.5$  (t,  $\text{N}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ),  $25.7$  (t,  $\text{Ar}^1\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ )\*,  $25.5$  (t,  $\text{THP-C-5}$ )\*,  $23.9$  (t,  $\text{Ar}^3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ),  $22.8$  (t,  $\text{THP-C-4}$ ) ppm. \* Die Zuordnung kann vertauscht sein.

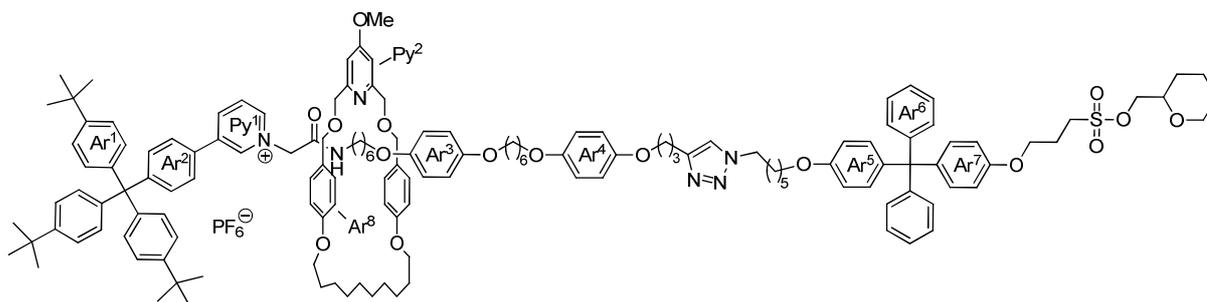
**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 698$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>,  $670$  [ $\text{M}-\text{N}_2+\text{H}$ ]<sup>+</sup>.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2937$ ,  $2861$  (aliph. C-H),  $2093$  (Azid),  $1607$ ,  $1582$ ,  $1506$  (C=C-Valenz.),  $1349$  (Sulfonat),  $1244$  (C-O-Valenz.),  $1173$  (Sulfonat),  $824$  (1,4-disubst. Aromat),  $756$ ,  $701$  (monosubst. Aromat)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$  (697.88) ber. C 68.84 H 6.79 N 6.02 S 4.59  
 $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_6\text{S} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  (706.89) ber. C 67.96 H 6.80 N 5.94 S 4.54  
gef. C 67.84 H 6.85 N 5.35 S 4.89

## 7.8 Synthese des Rotaxans mit Sulfonsäureeinheit **88**

### 7.8.1 [2]-{[1-(2-Oxo-2-{6-[4-(6-{4-[3-(1-{6-[4-(diphenyl{4-[3-({[tetrahydropyran-2-yl]-methyloxy)sulfonyl]propyloxy]phenyl)methyl]phenyloxy]hexyloxy}-1,2,3-triazol-4-yl)propyloxy]phenyloxy]hexyloxy)phenyloxy]hexyl)aminoethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}pyridinium-hexafluorophosphat]-rotaxa-[5<sup>4</sup>-methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-heneicosaphan]} (**85**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Lösung aus 151 mg (124  $\mu\text{mol}$ ) Alkinstopper **51**, 85.4 mg (123  $\mu\text{mol}$ ) Azidstopper **84** und 63.9 mg (123  $\mu\text{mol}$ ) Makrozyklus **4** in 7 mL wasserfreiem Dichlormethan 45.8 mg (123  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)(tetrakisacetonitril)hexafluorophosphat gegeben. Die gelbe Lösung wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 6 mL Dichlormethan und 12 mL Methanol verdünnt. Eine Lösung aus 40.0 mg (615  $\mu\text{mol}$ ) Kaliumcyanid in 6 mL Methanol wurde hinzugefügt, und das Gemisch wurde 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 20 mL demin. Wasser gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrfach säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Methanol, 40:1,  $R_f = 0.15$ ). Das Rotaxan **85** wurde als gelblicher Feststoff erhalten. Als Nebenprodukt wurde die freie Achse **86** ebenfalls als gelblicher Feststoff isoliert.

#### Rotaxan **85**:

**Ausbeute:** 44.3 mg (18.2  $\mu\text{mol}$ , 15 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta = 8.56$  (s, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-2), 8.01 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-4), 7.71 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-C-6), 7.55 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-5), 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-3,5), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-H-3,5), 7.30 (s, 1 H, Triazol-H-5), 7.26 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-H-2,6), 7.23 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar<sup>6</sup>-H-3,5), 7.22 – 7.15 (m, 6 H, Ar<sup>6</sup>-H-

2,4,6), 7.14 – 7.07 (m, 7 H, Ar<sup>2</sup>-H-2,6, Ar<sup>7</sup>-H-2,6, Ar<sup>5</sup>-H-3,5, CONH), 6.86 – 6.82 (m, 6 H, Ar<sup>8</sup>-H-3,5, Py<sup>2</sup>-H-3,5), 6.80, 6.79 (2 s, 8 H, Ar<sup>3</sup>-H-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-H-2,3,5,6), 6.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>-H-3,5), 6.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2 H, Ar<sup>5</sup>-H-2,6), 6.30 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, Ar<sup>8</sup>-H-2,6), 4.97 (s, 2 H, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CONH), 4.41 (d, <sup>2</sup>J = 11.4 Hz, 2 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>8</sup>), 4.40 (d, <sup>2</sup>J = 10.5 Hz, 2 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>Ar<sup>8</sup>), 4.35 (m<sub>c</sub>, 4 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>OCH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>Ar<sup>8</sup>), 4.28 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>5</sup>), 4.17 – 4.10 (m, 2 H, SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>THP), 4.05 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>), 3.93 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 3.92 – 3.85 (m, 9 H, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>, THP-H<sub>a</sub>-6), 3.83 (s, 3 H, Py<sup>2</sup>OCH<sub>3</sub>), 3.69 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar<sup>8</sup>OCH<sub>2</sub>), 3.56 (m<sub>c</sub>, 1 H, THP-H-2), 3.40 (m<sub>c</sub>, 1 H, THP-H<sub>b</sub>-6), 3.36 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ar<sup>7</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 3.17 (q, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2 H, CONHCH<sub>2</sub>), 2.85 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 2.29 (quint., <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.10 (quint., <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 1.93 – 1.83 (m, 3 H, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>5</sup>, THP-H<sub>4</sub>), 1.81 – 1.69 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 1.65 (quint., <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 4 H, Ar<sup>8</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56 – 1.44 (m, 14 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>, THP-H<sub>a</sub>-3, THP-H<sub>b</sub>-4, THP-H-5), 1.43 – 1.24 (m, 17 H, Ar<sup>8</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAr<sup>5</sup>, THP-H<sub>b</sub>-3), 1.31 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 167.7 (s, Py<sup>2</sup>-C-4), 163.1 (s, CONH), 159.3 (s, Py<sup>2</sup>-C-2,6), 158.9 (s, Ar<sup>8</sup>-C-1), 157.5 (s, Ar<sup>5</sup>-C-1), 156.9 (s, Ar<sup>7</sup>-C-4), 153.7, 153.6, 153.6, 153.5 (4 s, Ar<sup>3</sup>-C-1,4, Ar<sup>4</sup>-C-1,4), 151.0 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 149.3 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 147.8 (s, Ar<sup>6</sup>-C-1), 147.5 (s, Triazol-C-4), 144.8 (d, Py<sup>1</sup>-C-2), 144.2 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 142.6 (d, Py<sup>1</sup>-C-6), 141.3 (d, Py<sup>1</sup>-C-4), 140.1 (s, Py<sup>1</sup>-C-3), 139.4 (s, Ar<sup>5</sup>-C-4, Ar<sup>7</sup>-C-1), 132.4, 132.3 (d, Ar<sup>5</sup>-C-3,5, Ar<sup>7</sup>-C-2,6), 132.0 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 131.3 (d, Ar<sup>6</sup>-C-2,6), 130.7 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 130.5 (d, Ar<sup>8</sup>-C-3,5), 129.5 (d, Ar<sup>2</sup>-C-1), 129.4 (s, Ar<sup>8</sup>-C-4), 127.8 (d, Ar<sup>6</sup>-C-3,5), 126.7 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 126.3 (d, Py<sup>1</sup>-C-5), 126.2 (d, Ar<sup>6</sup>-C-4), 125.1 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 121.2 (d, Triazol-C-5), 115.7 (d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-C-2,3,5,6), 114.4 (d, Ar<sup>8</sup>-C-2,6), 113.6, 113.6 (2 d, Ar<sup>5</sup>-C-2,6, Ar<sup>7</sup>-C-3,5), 108.3 (d, Py<sup>2</sup>-C-3,5), 75.5 (d, THP-C-2), 73.5, 73.3, 73.3 (3 t, SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>THP, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>8</sup>), 68.8, 68.7, 68.0 (3 t, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>)\*, 68.6 (t, THP-C-6), 67.9 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol)\*, 67.6 (t, Ar<sup>8</sup>OCH<sub>2</sub>), 65.6 (t, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>), 64.3 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>), 64.0 (s, C(Ar<sup>6</sup>)<sub>2</sub>), 62.0 (t, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CONH), 55.9 (q, Py<sup>2</sup>OCH<sub>3</sub>), 50.4 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>5</sup>), 47.6 (t, Ar<sup>7</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 40.5 (t, CONHCH<sub>2</sub>), 34.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.6 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>5</sup>), 29.8 (t, Ar<sup>8</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)\*, 29.7, 29.5 (2 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)\*, 29.5 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 29.0 (t, Ar<sup>8</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.7 (t, THP-C-3), 27.1 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.7 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAr<sup>5</sup>), 26.3 (t, Ar<sup>8</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)\*, 26.2, 26.0 (2 t, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>)\*, 25.9 (t, THP-C-5)\*, 24.3 (t,

Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 23.2 (t, THP-C-4), 22.5 (t, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol) ppm. \*Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit der freien Achse **86** und dem freien Makrozyklus **4**.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 2292$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

**HRMS (FT-ICR):** C<sub>145</sub>H<sub>178</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub>S<sup>2+</sup> [M-PF<sub>6</sub>+H]<sup>2+</sup>:  $m/z =$  ber. 1145.650  
gef. 1145.651 ( $\Delta$  1 ppm)

#### Achse **86**:

**Ausbeute:** 35.0 mg (18.3  $\mu$ mol, 15 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta =$  8.86 (s, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-2), 8.63 – 8.59 (m, 2 H, Py<sup>1</sup>-H-4,6), 8.01 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-5), 7.56 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-2,6), 7.54 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-3,5), 7.30 (m<sub>c</sub>, 7 H, Ar<sup>1</sup>-H-3,5, Triazol-H-5), 7.25 – 7.16 (m, 16 H, Ar<sup>6</sup>-H-3,5, Ar<sup>1</sup>-H-2,6, Ar<sup>6</sup>-H-2,4,6), 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>-H-2,6), 7.09 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2 H, Ar<sup>5</sup>-H-3,5), 6.97 (m<sub>c</sub>, 1 H, NH), 6.79, 6.78 (2 s, Ar<sup>3</sup>-H-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-H-2,3,5,6), 6.77 – 6.73 (m, 4 H, Ar<sup>7</sup>-H-3,5, Ar<sup>5</sup>-H-2,6), 5.34 (s, 2 H, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CONH), 4.29 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>5</sup>), 4.14 – 4.12 (m, 2 H, SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>THP), 4.05 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>), 3.97 – 3.96 (m, 1 H, THP-H<sub>a</sub>-6), 3.93 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 3.89 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 3.56 (m<sub>c</sub>, 1 H, THP-H-2), 3.43 – 3.34 (m, 3 H, THP-H<sub>b</sub>-6, Ar<sup>7</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 3.29 (m<sub>c</sub>, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 2.86 (t, 2 H, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 2.29 (quint., <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.10 (quint., <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 1.92 – 1.82 (m, 3 H, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>5</sup>, THP-H<sub>a</sub>-4), 1.80 – 1.70 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 1.68 – 1.44 (m, 14 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>, THP-H<sub>b</sub>-4, THP-H-5, THP-H<sub>a</sub>-3), 1.43 – 1.25 (m, 5 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAr<sup>3</sup>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAr<sup>5</sup>, THP-H<sub>b</sub>-3), 1.31 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta =$  162.8 (s, CONH), 157.5 (s, Ar<sup>5</sup>-C-1), 156.9 (s, Ar<sup>7</sup>-C-4), 153.7, 153.6, 153.5 (3 s, Ar<sup>3</sup>-C-1,4, Ar<sup>4</sup>-C-1,4), 151.3 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 149.3 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 147.8 (s, Ar<sup>6</sup>-C-1), 147.5 (s, Triazol-C-4), 143.9 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 143.7, 143.5, 143.3 (3 d, Py<sup>1</sup>-C-2,4,6), 142.0 (s, Py<sup>1</sup>-C-3), 140.1 (s, Ar<sup>7</sup>-C-1), 139.4 (s, Ar<sup>5</sup>-C-4), 132.8 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 132.4, 132.3 (2 d, Ar<sup>5</sup>-C-3,5, Ar<sup>7</sup>-C-2,6), 131.3 (d, Ar<sup>6</sup>-C-2,6), 130.8 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 130.1 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 128.2 (d, Py<sup>1</sup>-C-5), 127.8 (d, Ar<sup>6</sup>-C-3,5), 126.9 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 126.2 (d, Ar<sup>6</sup>-C-4), 125.0 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 121.2 (d, Triazol-C-5), 115.7 (d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-C-2,3,5,6), 113.6, 113.6 (2 d, Ar<sup>5</sup>-C-2,6, Ar<sup>7</sup>-C-3,5), 75.5 (d, THP-C-2), 73.3 (t, SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>THP), 68.8, 68.0 (2 t, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 68.6 (t, THP-C-6), 67.9 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 65.6 (t, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>), 64.2 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>), 64.0 (s, C(Ar<sup>6</sup>)<sub>2</sub>), 62.9 (t, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CONH), 50.4 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>5</sup>), 47.6 (t, Ar<sup>7</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 40.8 (t, CONHCH<sub>2</sub>), 34.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (q,

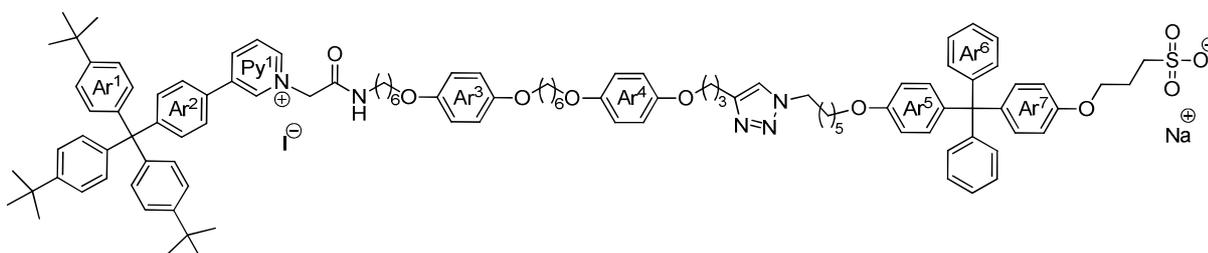
C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 30.6 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>5</sup>), 29.7, 29.6, 29.5, 29.5 (4 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 29.3 (t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.7 (t, THP-C-3), 26.9 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.7 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAr<sup>5</sup>), 26.2, 26.0 (2 t, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 25.9 (t, THP-C-5), 24.3 (t, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 23.2 (t, THP-C-4), 22.5 (t, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z = 1773$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

**HRMS (FT-ICR):** C<sub>113</sub>H<sub>137</sub>N<sub>5</sub>O<sub>11</sub>S<sup>2+</sup> [M-PF<sub>6</sub>+H]<sup>2+</sup>:  $m/z =$  ber. 886.001

gef. 886.004 (Δ 3 ppm)

**7.8.2 1-(2-Oxo-2-{6-[4-(6-{4-[3-(1-{6-[4-(diphenyl{4-[3-(sulfonato)propyloxy]phenyl}-methyl)phenoxy]hexyloxy}-1,2,3-triazol-4-yl)propyloxy]phenoxy}hexyloxy)-phenoxy]hexyl}aminoethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]phenyl}-pyridinium • Natriumiodid (87)**



Unter Stickstoffatmosphäre wurde ein Gemisch aus 26.0 mg (13.6 μmol) Achse **86** und 51.5 mg (343 μmol) Natriumiodid in 3 mL wasserfreiem Aceton 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Methanol, 9:1,  $R_f = 0.26$ ). Das Produkt wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 13.0 mg (7.14 μmol, 53 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 9.43 (s, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-2), 9.13 (m<sub>c</sub>, 1 H, CONH), 9.06 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-6), 8.53 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-4), 7.94 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-5), 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-2,6), 7.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-3,5), 7.28 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-H-3,5), 7.23 (s, 1 H, Triazol-H-5), 7.22 – 7.13 (m, 16 H, Ar<sup>6</sup>-H-2,3,4,5,6, Ar<sup>1</sup>-H-2,6), 7.06 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>-H-2,6)\*, 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ar<sup>5</sup>-H-3,5)\*, 6.79 – 6.73 (m, 8 H, Ar<sup>3</sup>-H-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-H-2,3,5,6), 6.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>-H-3,5), 6.70 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ar<sup>5</sup>-H-2,6), 5.63 (s, 2 H, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CONH), 4.27 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>5</sup>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>), 3.90 – 3.81 (m, 10 H,

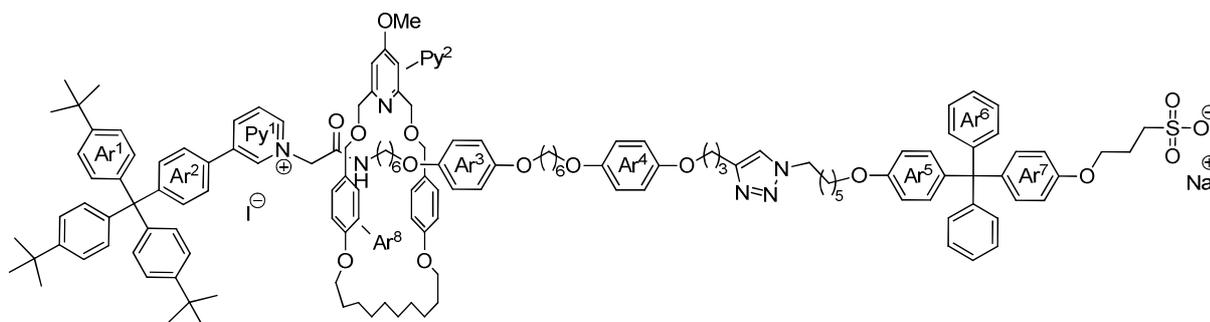
$\text{CH}_2\text{OAr}^3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OAr}^4\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OAr}^5$ ), 3.22 (m<sub>c</sub>, 2 H, CONHCH<sub>2</sub>), 2.95 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.86 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 2.23 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.09 (quint., <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 1.83 (quint., <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>5</sup>), 1.78 – 1.65 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 1.62 – 1.51 (m, 2 H, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.25 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 1.29 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. \* Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit dem Edukt **86**.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 163.5 (s, CONH), 157.4 (s, Ar<sup>5</sup>-C-1, Ar<sup>7</sup>-C-4), 153.6, 153.6, 153.5, 153.4 (4 s, Ar<sup>3</sup>-C-1,4, Ar<sup>4</sup>-C-1,4), 151.3 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 149.2 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 147.8 (s, Ar<sup>6</sup>-C-1), 147.1 (s, Triazol-C-4), 144.0 (d, Py<sup>1</sup>-C-2), 143.9 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 143.7 (d, Py<sup>1</sup>-C-6), 142.7 (d, Py<sup>1</sup>-C-4), 141.5 (s, Py<sup>1</sup>-C-3), 139.5 (s, Ar<sup>5</sup>-C-4, Ar<sup>7</sup>-C-1), 132.7 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 132.4, 132.3 (2 d, Ar<sup>5</sup>-C-3,5, Ar<sup>7</sup>-C-2,6), 131.3 (d, Ar<sup>6</sup>-C-2,6), 130.8 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 130.2 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1), 127.9 (d, Py<sup>1</sup>-C-5), 127.8 (d, Ar<sup>6</sup>-C-3,5), 126.9 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 126.1 (d, Ar<sup>6</sup>-C-4), 125.0 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 121.5 (d, Triazol-C-5), 115.8, 115.7 (2 d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-C-2,3,5,6), 113.6, 113.5 (2 d, Ar<sup>5</sup>-C-2,6, Ar<sup>7</sup>-C-3,5), 68.8, 68.7, 68.0 (3 t, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 67.5 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 67.1 (t, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 64.2 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>), 64.0 (s, C(Ar<sup>6</sup>)<sub>2</sub>), 62.5 (t, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CONH), 50.3 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>5</sup>), 49.9 (t, Ar<sup>7</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 40.5 (t, CONHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>3</sup>), 34.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.6 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>5</sup>), 29.6, 29.5, 29.4 (3 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 29.2 (t, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.0 (t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 27.0 (t, CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.6 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAr<sup>5</sup>), 26.0 (t, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 25.9 (t, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 22.1 (t, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol) ppm.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):** *m/z* = 1696 [M-I]<sup>+</sup>, 1674 [M-I-Na+H]<sup>+</sup>.

**HRMS (FT-ICR):** C<sub>107</sub>H<sub>127</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>S<sup>2+</sup> [M-I-Na+2 H]<sup>2+</sup>: *m/z* = ber. 836.964  
gef. 836.965 (Δ 1 ppm)

**7.8.3 [2]-{[1-(2-Oxo-2-{6-[4-(6-{4-[3-(1-{6-[4-(diphenyl{4-[3-(sulfonato)propyloxy]-phenyl)-methyl)phenyloxy]hexyloxy}-1,2,3-triazol-4-yl)propyloxy]phenyloxy)-hexyloxy]phenyloxy]hexyl)aminoethyl)-3-{4-[tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-phenyl]pyridinium]-rotaxa-[5<sup>4</sup>-methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-heneicosaphan]} • Natriumiodid (88)**



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 14.0 mg (5.75  $\mu\text{mol}$ ) Rotaxan **85** und 113 mg (756  $\mu\text{mol}$ ) Natriumiodid in 3 mL wasserfreiem Aceton gelöst und 4 d unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Methanol, 9:1,  $R_f = 0.36$ ). Das Produkt wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 10.0 mg (4.27  $\mu\text{mol}$ , 74 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta = 9.12$  (s, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-2), 8.91 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 1 H, CONH), 8.59 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-6), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-4), 7.58 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, Py<sup>1</sup>-H-5), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 6 H, Ar<sup>1</sup>-H-3,5), 7.30 – 7.13 (m, 19 H, Ar<sup>1</sup>-H-2,6, Triazol-H-5, Ar<sup>2</sup>-H-3,5, Ar<sup>6</sup>-H-2,3,4,5,6), 7.07, 7.06 (2 d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4 H, Ar<sup>5</sup>-H-3,5, Ar<sup>7</sup>-H-2,6), 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, Ar<sup>2</sup>-H-2,6), 6.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, Ar<sup>8</sup>-H-3,5), 6.79 (s, 2 H, Py<sup>2</sup>-H-3,5), 6.77 – 6.73 (m, 10 H, Ar<sup>3</sup>-H-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-H-2,3,5,6, Ar<sup>5</sup>-H-2,6 oder Ar<sup>7</sup>-H-3,5), 6.71 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2 H, Ar<sup>5</sup>-H-2,6 oder Ar<sup>7</sup>-H-3,5), 6.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, Ar<sup>8</sup>-H-2,6), 5.56 (s, 1 H, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CONH), 4.46 (d, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, 2 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>a</sub>HA<sup>8</sup>), 4.35 – 3.29 (m, 4 H, Py<sup>2</sup>CH<sub>a</sub>HOCHH<sub>b</sub>Ar<sup>8</sup>), 4.24 – 4.18 (m, 4 H, Py<sup>2</sup>CHH<sub>b</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>8</sup>, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>5</sup>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2 H, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 3.89 – 3.80 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.70 – 3.62 (m, 4 H, Ar<sup>8</sup>OCH<sub>2</sub>), 3.16 (m<sub>c</sub>, 2 H, CONHCH<sub>2</sub>), 2.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.84 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 2.26 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.08 (quint., <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2 H, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 1.76 (quint., <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>5</sup>), 1.73 – 1.61 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>, Ar<sup>8</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.51 (quint., <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2 H, CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47 – 1.21 (m, 24 H, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>, Ar<sup>8</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 27 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  = 167.3 (s, Py<sup>2</sup>-C-4), 164.0 (s, CONH), 159.8 (s, Py<sup>2</sup>-C-2,6), 158.8 (s, Ar<sup>8</sup>-C-1), 157.4 (s, Ar<sup>5</sup>-C-1, Ar<sup>7</sup>-C-4), 153.6, 153.6, 153.5, 153.5 (4 s, Ar<sup>3</sup>-C-1,4, Ar<sup>4</sup>-C-1,4), 150.5 (s, Ar<sup>2</sup>-C-4), 149.2 (s, Ar<sup>1</sup>-C-4), 147.9 (s, Ar<sup>6</sup>-C-1), 147.1 (s, Triazol-C-4), 145.5 (d, Py<sup>1</sup>-C-2), 144.2 (s, Ar<sup>1</sup>-C-1), 142.7 (d, Py<sup>1</sup>-C-6), 141.2 (d, Py<sup>1</sup>-C-4), 139.9 (s, Py<sup>1</sup>-C-3), 139.5 (s, Ar<sup>5</sup>-C-4, Ar<sup>7</sup>-C-1), 132.3 (d, Ar<sup>5</sup>-C-3,5, Ar<sup>7</sup>-C-2,6), 131.7 (d, Ar<sup>2</sup>-C-3,5), 131.3 (d, Ar<sup>6</sup>-C-2,6), 130.7 (d, Ar<sup>1</sup>-C-2,6), 130.3 (d, Ar<sup>8</sup>-C-3,5), 129.8 (s, Ar<sup>2</sup>-C-1, Ar<sup>8</sup>-C-4), 127.8 (d, Ar<sup>6</sup>-C-3,5), 126.7 (d, Ar<sup>2</sup>-C-2,6), 126.5 (d, Py<sup>1</sup>-C-5), 126.1 (d, Ar<sup>6</sup>-C-4), 125.0 (d, Ar<sup>1</sup>-C-3,5), 121.4 (d, Triazol-C-5), 115.7, 115.7 (2 d, Ar<sup>3</sup>-C-2,3,5,6, Ar<sup>4</sup>-C-2,3,5,6), 114.1 (d, Ar<sup>8</sup>-C-2,6), 113.7, 113.6 (2 d, Ar<sup>5</sup>-C-2,6, Ar<sup>7</sup>-C-3,5), 106.6 (d, Py<sup>2</sup>-C-3,5), 72.9 (t, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>8</sup>), 72.2 (t, Py<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ar<sup>8</sup>), 68.8, 68.7, 67.9 (3 t, CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>), 67.5, 67.5 (2 t, Ar<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol, Ar<sup>8</sup>OCH<sub>2</sub>), 67.3 (t, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>), 64.2 (s, C(Ar<sup>1</sup>)<sub>3</sub>), 64.0 (s, C(Ar<sup>6</sup>)<sub>2</sub>), 62.4 (t, Py<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CONH), 55.7 (q, Py<sup>2</sup>OCH<sub>3</sub>), 50.3 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OAr<sup>5</sup>), 49.0 (t, Ar<sup>7</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 40.3 (t, CONHCH<sub>2</sub>), 34.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.5 (t, Triazol-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAr<sup>5</sup>), 29.8 (t, Ar<sup>8</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)\*, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1 (5 t, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>, Ar<sup>8</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)\*, 27.1 (t, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.6 (t, Triazol-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAr<sup>5</sup>), 26.2 (t, Ar<sup>8</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)\*, 26.1, 26.1, 26.0, 25.9 (4 t, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>3</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr<sup>5</sup>, Ar<sup>7</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)\*, 22.2 (t, Ar<sup>4</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol) ppm. \* Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit dem Edukt **85**.

**MS (MALDI-TOF, CI-CCA):**  $m/z$  = 2216 [M-I]<sup>+</sup>, 2194 [M-I-Na+H]<sup>+</sup>.

**HRMS (FT-ICR):** C<sub>139</sub>H<sub>168</sub>N<sub>6</sub>O<sub>15</sub>S<sup>2+</sup> [M-I-Na+2 H]<sup>2+</sup>:  $m/z$  = ber. 1096.613  
gef. 1096.617 ( $\Delta$  3 ppm)

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [2] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484-3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391.
- [3] S. Subramaniam, R. Henderson, *Nature* **2000**, *406*, 653-657.
- [4] J. Baudry, E. Tajkhorshid, F. Molnar, J. Phillips, K. Schulten, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 905-918.
- [5] W. Kühlbrandt, *Nature* **2000**, *406*, 569-570.
- [6] G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239-241.
- [7] G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1998**, *392*, 479-482.
- [8] C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465-476.
- [9] S. Durot, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10557-10570.
- [10] J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845-1849.
- [11] B. Lewandowski, G. D. Bo, J. W. Ward, M. Pappmeyer, S. Kuschel, M. J. Aldegunde, P. M. E. Gramlich, D. Heckmann, S. M. Goldup, D. M. D'Souza, A. E. Fernandes, D. A. Leigh, *Science* **2013**, *339*, 189-193.
- [12] G. Schill, H. Zollenkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53-74.
- [13] I. Schomburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4719-4738.
- [14] A. Yerin, *Pure. Appl. Chem.* **2008**, *80*, 2041-2068.
- [15] X. Ma, H. Tian, in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, (Hrsg.: P. A. Gale, J. W. Steed), John Wiley & Sons, Chichester, **2012**, *5*, 2311-2329.
- [16] I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723-5724.
- [17] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095-5098.
- [18] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404-1408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1396-1399.
- [19] J. E. Beves, B. A. Blight, C. J. Campbell, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9428-9499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9260-9327.
- [20] J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1802-1820.
- [21] P. R. Ashton, M. Belohradský, D. Philip, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1269-1274.

- [22] P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1128-1131.
- [23] S. J. Cantrill, D. A. Fulton, M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3669-3672.
- [24] C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 21-24.
- [25] P. Linnartz, C. A. Schalley, in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, (Hrsg.: J. L. Atwood, J. W. Steed), **2004**, *2*, 1194-1200.
- [26] V. Balzani, M. Semeraro, M. Venturi, A. Credi, in *Molecular Switches*, (Hrsg.: B. L. Feringa, W. R. Browne), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, *2*, 597-627.
- [27] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131-5133.
- [28] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133-137.
- [29] P.-L. Anelli, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. A. Bissell, G. Clavier, R. Górski, A. E. Kaifer, S. J. Langford, G. Mattersteig, S. Menzer, D. Philip, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1113-1135.
- [30] M.-V. Martínez-Díaz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1991-1994.
- [31] Y.-C. You, M.-C. Tzeng, C.-C. Lai, S.-H. Chiu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1046-1049.
- [32] P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3521-3524.
- [33] N. Armaroli, V. Balzani, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397-4408.
- [34] E. M. Pérez, D. T. F. Dryden, D. A. Leigh, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12210-12211.
- [35] X. Xie, G. A. Crespo, G. Mistlberger, E. Bakker, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 202-207.
- [36] A. Frej, C. Goeschen, C. Näther, U. Lüning, R. Herges, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1093-1098.
- [37] A. Frej, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [38] M. Schwörer, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1441-1458.
- [39] G. Fayet, L. Joubert, P. Rotureau, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13621-13627.
- [40] A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi, S. W. Benewolenskaja, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 1580-1587.
- [41] C. Goeschen, R. Herges, J. Richter, B. Tokarczyk, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 1909-1921.
- [42] B. Hartkopf, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
- [43] M. Zindler, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
- [44] E. Mak, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2010**.

- [45] U. Lüning, E. Mak, M. Zindler, B. Hartkopf, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4932-4940.
- [46] V. Aucagne, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2186-2187.
- [47] J. D. Crowley, S. M. Goldup, A.-L. Lee, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1530-1541.
- [48] R. Berg, B. F. Straub, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2715-2750.
- [49] V. Aucagne, J. Berná, J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, A. Viterisi, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11950-11963.
- [50] O. S. Miljanic, W. R. Dichtel, I. Aprahamian, R. D. Rohde, H. D. Agnew, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 1165-1174.
- [51] K. D. Hänni, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1240-1251.
- [52] W. R. Dichtel, O. S. Miljanic, J. M. Spruell, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10388-10390.
- [53] J. Scheutjens, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [54] R. C. Weast, *CRS Handbook of Chemistry and Physics*, CRS Press, Boca Raton, Florida, **1986**, D-160.
- [55] U. Bips, H. Elias, M. Hauröder, G. Kleinhans, S. Pfeifer, K. J. Wannowius, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3862-3865.
- [56] H. P. Hopkins, D. V. Jahagirdar, P. S. Moulik, D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, M. D. Pedley, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4341-4348.
- [57] P. D. J. Grootenhuis, J. W. H. M. Uiterwijk, D. N. Reinhoudt, C. J. v. Staveren, E. J. R. Sudhölter, M. Bos, J. V. Eerden, W. T. Klooster, L. Kruijse, S. Harkema, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 780-788.
- [58] U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 129-143.
- [59] W. L. Spillane, G. Hogan, P. McGrath, J. King, C. Brack, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, *2*, 2099-2104.
- [60] D. Stoltenberg, U. Lüning, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 5109-5116.
- [61] T. Reimers, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1040-1046.
- [62] F. Vögtle, G. Brodesser, M. Nieger, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* **1993**, *112*, 325-329.
- [63] B. Hesseler, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2010**.
- [64] L. Reck, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2010**.
- [65] W. Zhang, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 286-287.
- [66] C. W. Lee, J. Y. Lee, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6457-6461.

- [67] W. Li, D. P. Nelson, M. S. Jensen, R. S. Hoerrner, D. Cai, R. D. Larsen, *Org. Synth.* **2005**, *81*, 89-97.
- [68] H.-R. Tsou, X. Liu, G. Birnberg, J. Kaplan, M. Otteng, T. Tran, K. Kutterer, Z. Tang, R. Suayan, A. Zask, M. Ravi, A. Bretz, M. Grillo, J. P. McGinnis, S. K. Rabindran, S. Ayril-Kaloustian, T. S. Mansour, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 2289-2310.
- [69] Y. Wang, M. Zhang, C. Moers, S. Chen, H. Xu, Z. Wang, X. Zhang, Z. Li, *Polymer* **2009**, *50*, 4821-4828.
- [70] S. E. Velu, L. Mou, C.-H. Luan, Z. W. Yang, L. J. DeLucas, C. G. Brouillette, W. J. Brouillette, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2612-2621.
- [71] M. I. Antczak, J.-L. Montchamp, *Synthesis* **2006**, *18*, 3080-3084.
- [72] E. S. Tan, M. Miyakawa, J. R. Bunzow, D. K. Grandy, T. S. Scanlan, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2787-2798.
- [73] H. E. Zimmerman, O. D. Mitkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12743-12749.
- [74] U. E. Hille, C. Zimmer, C. A. Vock, R. W. Hartmann, *ACS Med. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2-6.
- [75] J. P. Collman, S. E. Groh, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1391-1403.
- [76] S. Bhattacharya, J. Biswas, *Langmuir* **2011**, *27*, 1581-1591.
- [77] S. E. Denmark, *Topics in Stereochemistry*, Wiley-Interscience, **1999**, *23*, 152.
- [78] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, *7. Aufl.*, S. 109.
- [79] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, *4. Aufl.*, S. 295-309.
- [80] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524-560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520-554.
- [81] J. O. Jeppesen, J. Perkins, J. Becher, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3547-3550.
- [82] C. P. Collier, J. O. Jeppesen, Y. Luo, J. Perkins, E. W. Wong, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12632-12641.
- [83] S. C. Miller, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4632-4635.
- [84] M. Ebisawa, M. Ueno, Y. Oshima, Y. Kondo, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8918-8921.
- [85] T. Petchmanee, P. Ploypradith, S. Ruchirawat, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2892-2895.
- [86] G. Sagrera, G. Seoane, *Synthesis* **2009**, *24*, 4190-4202.
- [87] C. I. Manley-King, J. J. Bergh, J. P. Petzer, *Bioorg. Chem.* **2012**, *40*, 114-124.
- [88] F. Gao, X. Yan, O. Zahr, A. Larsen, K. Vong, K. Auclair, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 5518-5522.
- [89] H. Distler, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 291-302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 300-311.
- [90] S. Karsch, D. Freitag, P. Schwab, P. Metz, *Synthesis* **2004**, 1696-1712.

- 
- [91] R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2869-2886.
- [92] I. T. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 231-232.
- [93] H. Zheng, W. Zhou, J. Lv, X. Yin, Y. Li, H. Liu, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13253-13262.
- [94] B. J. Ravoo, in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, (Hrsg.: P. A. Gale, J. W. Steed), John Wiley & Sons, Chichester, **2012**, *2*, 501-516.
- [95] R. Quesada, in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, (Hrsg.: P. A. Gale, J. W. Steed), John Wiley & Sons, Chichester, **2012**, *4*, 1751-1769.
- [96] J. Han, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2709-2728.
- [97] I. Köhl, *aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [98] B. Hartke, *aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [99] H. W. Gibson, S.-H. Lee, P. T. Engen, P. Lecavalier, J. Sze, Y. X. Shen, M. Bheda, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3748-3756.
- [100] S. Pospert, M. Voges, A. Berkessel, S. P. J. Albracht, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *210*, 101-107.
- [101] J. H. Helberger, J. F. Sproviero, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *666*, 67-74.