

**Synthese von vierfach  
*ortho*-formylierten Triptycenen  
und deren Verwendung zum  
Aufbau neuartiger Käfigmoleküle**

**Christine Bourguignon**

**Dissertation**

Heidelberg

2021



# Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Christine Bourguignon, M.Sc.  
aus Idar-Oberstein

Juni 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 30.07.2021





**Synthese von vierfach  
*ortho*-formylierten Triptycenen  
und deren Verwendung zum  
Aufbau neuartiger Käfigmoleküle**

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz

Jun.-Prof. Dr. Eva Blasco



Die hier vorliegende Arbeit wurde von Juli 2017 bis Juni 2021 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Mastalerz an der Ruprechts-Karl-Universität zu Heidelberg angefertigt.

**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

C. Bourguignon, D. Schindler, G. Zhou, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Chem. Front.* **2021**, Advance Article: „**Cucurbitimines – Imine Cages with Concave Walls**“.



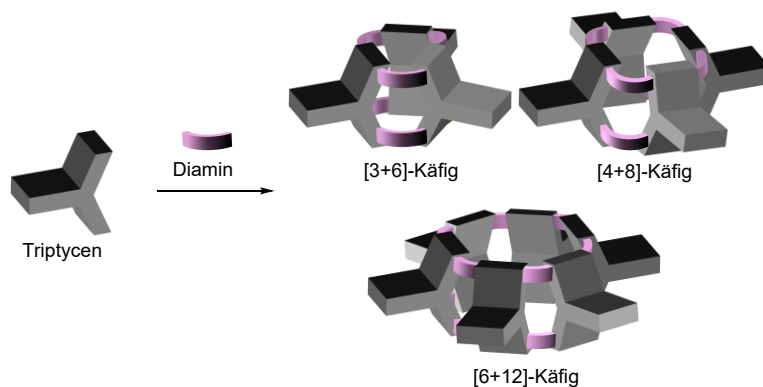
---

## Kurzzusammenfassung

Triptycen eignet sich aufgrund seiner inhärenten Rigidität und der vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten als Baustein für die Synthese kovalent organischer Käfigverbindungen. Aufgrund des „*fused ortho effects*“ sind Substitutionen an den *ortho*-Positionen zu den Brückenköpfen des Triptycens allerdings stark erschwert.

In der vorliegenden Arbeit wurden durch einen mehrstufigen Syntheseweg solche vierfach in *ortho*-Position formylierten Triptycene synthetisiert. Hierfür erfolgte zuerst der Einbau einer elektronenziehenden Chinoxalineinheit in einen der Triptycencarme, wodurch das benötigte Substitutionsmuster in die zwei restlichen Triptycencarme eingebracht werden konnte.

Während die ursprünglich angestrebte kuboktaedrische [12+24]-Salphen-Käfigverbindung nicht erhalten werden konnte, gelang es im Gegensatz dazu neue Käfigverbindungen zu synthetisieren, die eine strukturelle Ähnlichkeit zu Cucurbiturilen aufweisen; die „Cucurbitimine“. Diese Cucurbitimine konnten in unterschiedlicher Größe hergestellt werden. Somit besteht die Möglichkeit der Synthese von Käfigverbindungen, welche optimal in Größe und Form ihrer Kavität angepasst werden können.



Erste Wirt-Gast-Versuche zeigten, dass die Cucurbitimine, ähnlich wie ihre strukturverwandten Cucurbiturile, die Fähigkeit zur Komplexierung unterschiedlicher Substanzen in der Kavität besitzen. Hierbei wurde im Käfig befindliches THF gegen Toluol ausgetauscht. Im Gegensatz zu Cucurbiturilen haben die Cucurbitimine eine ausgezeichnete Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, chirale Gruppen in die Cucurbitimine einzubringen. Diese Eigenschaften machen die Cucurbitimine zu einer vielversprechenden Klasse an Käfigmolekülen.

---



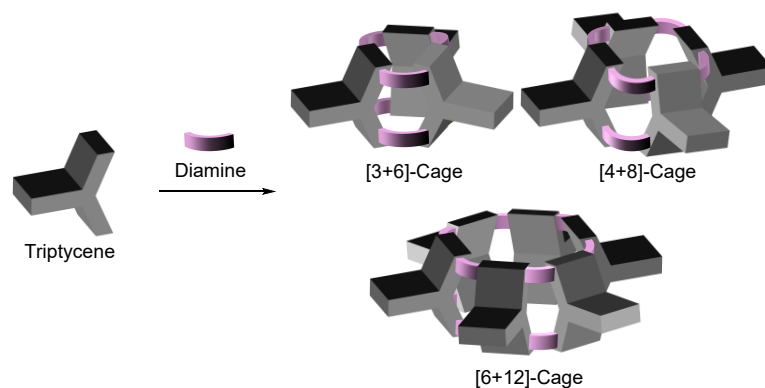
---

## Abstract

Triptycene is suitable as a building block for the synthesis of covalent organic cages due to its inherent rigidity and diverse scope of substitution. Due to the "fused *ortho* effect" substitutions in *ortho*-position to the bridgeheads are hampered.

In this thesis such fourfold in *ortho*-position formylated triptycenes are synthesized by a multistep synthetic route. For this purpose, the incorporation of an electron-withdrawing chinoxalin unit was first conducted in one of the triptycene arms, and as a result the required substitution pattern could be introduced into the two remaining triptycene arms.

While the originally intended cuboctahedral [12+24]-salphene-cage compound could not be obtained, it was possible to synthesize new cage compounds that exhibit a structural resemblance to the cucurbiturils; the „cucurbitimines“. These cucurbitimines could be obtained in different sizes. Therefore it should be possible to synthesize cage compounds, which can be optimally adapted in size and shape of their cavity.



First host-guest experiments showed that the cucurbitimines, similar to the structurally related cucurbiturils, possess the ability to complex various substances in the cavity. In this case, THF contained in the cage was exchanged for toluene. In contrast to cucurbiturils, cucurbitimines show excellent solubility in organic solvents. Additionally there is the possibility of introducing chiral groups into the cucurbitimines. These properties make the cucurbitimines a promising class of cage molecules.

---





---

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>THEORETISCHER TEIL</b> .....	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1.	Supramolekulare Chemie .....	1
1.2.	Supramolekulare Verbindungen.....	2
1.2.1.	Makrozyklen .....	3
1.2.2.	Organische Käfigverbindungen .....	7
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>19</b>
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>20</b>
3.1.	Auf Triptycen basierende tetrapropische Bausteine für die Käfigsynthese .....	20
3.1.1.	Synthese des Triptycen-Grundkörpers.....	20
3.1.2.	Substitution des Triptycenbausteins durch Formylierung .....	24
3.1.3.	Substitution des Triptycenbausteins durch Halomethylierung .....	31
3.1.4.	Substitution am Anthracen.....	36
3.1.5.	Substitution an einem deaktivierten Triptycen .....	40
3.1.6.	Zusammenfassung .....	52
3.2.	Synthese von Käfigverbindungen .....	53
3.2.1.	Synthese von Modellverbindungen .....	54
3.2.2.	Käfigverbindungen mit aliphatischen Diaminen .....	57
3.2.2.1.	Synthese von Käfigverbindungen mit aliphatischen Diaminen .....	57
3.2.2.2.	Wirt-Gast Versuche mit dem [3+6]-Käfig <b>163</b> .....	71
3.2.3.	Käfigverbindungen mit aromatischen Diaminen .....	77
3.2.3.1.	Käfigverbindungen mit einkernigen aromatischen Diaminen .....	77
3.2.3.2.	Käfigverbindungen mit mehrkernigen aromatischen Diaminen .....	85
3.2.4.	Zusammenfassung .....	94
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>95</b>
<b>II</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL / EXPERIMENTAL SECTION</b> .....	<b>99</b>
<b>1.</b>	<b>General Remarks</b> .....	<b>99</b>
1.1.	Solvents .....	101
1.2.	Chemicals and Reagents .....	102
<b>2.</b>	<b>Syntheses</b> .....	<b>105</b>
2.1.	Compounds of Chapter 3.1 .....	105
2.1.1.	Triptycene ( <b>78</b> ) <sup>[78]</sup> .....	105
2.1.2.	2,3,6,7,14,15-Hexabromotriptycene ( <b>90</b> ) <sup>[80-81]</sup> .....	106
2.1.3.	2,3,6,7,14,15-Hexamethoxytriptycene ( <b>91</b> ) <sup>[82]</sup> .....	107
2.1.4.	2,3,6,7-Tetramethoxytriptycene-14,15-dione ( <b>92</b> ) <sup>[83]</sup> .....	107

---

2.1.5.	2,3-Di(hex-1-yn-1-yl)-6,7,14,15-tetramethoxytriptycene ( <b>93</b> ) <sup>[77]</sup> .....	108
2.1.6.	2,3-Dihexyl-6,7,14,15-tetramethoxytriptycene ( <b>94</b> ) <sup>[77]</sup> .....	109
2.1.7.	14,15-Dihexyltriptycene-2,3,6,7-tetraol ( <b>95</b> ) <sup>[77]</sup> .....	109
2.1.8.	1,4,5,8-Tetrabromo-14,15-dihexyltriptycene-2,3,6,7-tetraone ( <b>113</b> ) <sup>[77]</sup> .....	110
2.1.9.	1,4,5,8-Tetrabromo-14,15-dihexyl-2,3,6,7-tetramethoxytriptycene ( <b>96</b> ) <sup>[77]</sup> .....	111
2.1.10.	1,5-Diformyl-14,15-dihexyl-2,3,6,7-tetramethoxytriptycene ( <b>110</b> ).....	111
2.1.11.	1,4-Bis(bromomethyl)-2,3-dimethoxynaphthalene ( <b>120</b> ) <sup>[86b]</sup> .....	115
2.1.12.	1,4-Bis(hydroxymethyl)-2,3-dimethoxynaphthalene ( <b>121</b> ) <sup>[86b]</sup> .....	115
2.1.13.	1,4-Diformyl-2,3-dimethoxynaphthalene ( <b>122</b> ) <sup>[86a]</sup> .....	116
2.1.14.	1,4-Diformyl-2,3-dihydroxynaphthalene ( <b>123</b> ) <sup>[86a]</sup> .....	116
2.1.15.	(9s,10s)-1,4,5,8,13-Pentakis(chloromethyl)-14,15-dihexyl-2,3,6,7- tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzenoanthracene ( <b>128</b> ).....	117
2.1.16.	2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dimethylanthracene ( <b>100</b> ) <sup>[92]</sup> .....	118
2.1.17.	1,2-Dibromo-4,5-dinitrobenzene ( <b>136</b> ) <sup>[93a]</sup> .....	119
2.1.18.	4,5-Di(hex-1-yl)-1,2-dinitrobenzene ( <b>137</b> ) <sup>[93b]</sup> .....	119
2.1.19.	1,2-Diamino-4,5-dihexylbenzene ( <b>134</b> ) <sup>[93b]</sup> .....	120
2.1.20.	(7s,12s)-9,10,18,19-Tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12- [1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine ( <b>141</b> ).....	120
2.1.21.	(7s,12s)-2,3-Dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12- [1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine ( <b>142</b> ).....	121
2.1.22.	(7 <i>S</i> ,12 <i>R</i> )-8,11,17-Tris(bromomethyl)-9,10,18,19-tetramethoxy-2- (trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine ( <b>144</b> ).....	123
2.1.23.	(7s,12s)-8,11,17,20-Tetrakis(chloromethyl)-9,10,18,19-tetramethoxy-2- (trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine ( <b>148</b> ).....	125
2.1.24.	(7s,12s)-8,11,17,20-Tetrakis(chloromethyl)-2,3-dihexyl-9,10,18,19- tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine ( <b>149</b> ).....	126
2.1.25.	((7s,12s)-9,10,18,19-Tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro- 7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine-8,11,17,20- tetrayl)tetramethanol ( <b>150</b> ).....	128
2.1.26.	((7s,12s)-2,3-Dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12- [1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine-8,11,17,20-tetrayl)tetramethanol ( <b>151</b> ).....	129
2.1.27.	(7s,12s)-9,10,18,19-Tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12- [1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine-8,11,17,20-tetracarbalddehyde ..... ( <b>152</b> ).....	130
2.1.28.	(7s,12s)-2,3-Dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12- [1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine-8,11,17,20-tetracarbalddehyde ( <b>153</b> ).....	132
2.1.29.	(7s,12s)-9,10,18,19-Tetrahydroxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12- [1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine-8,11,17,20-tetracarbalddehyde ( <b>154</b> ).....	133

---

---

2.1.30.	(7 <i>s</i> ,12 <i>s</i> )-2,3-Dihexyl-9,10,18,19-tetrahydro-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine-8,11,17,20-tetracarbaldehyde (155).....	134
2.2.	Compounds of Chapter 3.2 .....	135
2.2.1.	1,4-Bis(( <i>E</i> )-( <i>p</i> -tolylimino)methyl)naphthalene-2,3-diol (157) .....	135
2.2.2.	(7 <i>s</i> ,12 <i>s</i> )-2,3-Dihexyl-8,11,17,20-tetrakis( <i>E</i> -( <i>p</i> -tolylimino)-methyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine-9,10,18,19-tetraol (158).....	136
2.2.3.	(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i> ,1'' <i>E</i> ,1''' <i>E</i> )-1,1',1'',1'''-((7 <i>s</i> ,12 <i>s</i> )-2,3-dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine-8,11,17,20-tetrayl)tetrakis( <i>N</i> - <i>p</i> -tolylmethanimine) (159).....	137
2.2.4.	(7 <i>s</i> ,12 <i>s</i> )-2,3-dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy- <i>N</i> <sup>8</sup> , <i>N</i> <sup>11</sup> , <i>N</i> <sup>17</sup> , <i>N</i> <sup>20</sup> -tetra- <i>p</i> -tolyl-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3- <i>b</i> ]phenazine-8,11,17,20-tetracarboxamide (160) .....	139
2.2.5.	<i>R,R</i> -Cyclohexane Cages (163)+(164) and <i>S,S</i> -Cyclohexane Cages (165)+(166).....	140
2.2.6.	[3+6]-Biphenyl Cage (174).....	143
2.2.7.	3,6-Dibromo-9,10-phenanthredione (176) <sup>[113]</sup> .....	144
2.2.8.	3,6-Dibromo-11,12-dihexyldibenzo[ <i>a,c</i> ]phenazine (177) .....	145
2.2.9.	<i>N,N</i> '-(11,12-dihexyldibenzo[ <i>a,c</i> ]phenazine-3,6-diyl)bis(1,1-diphenylmethanimine) (179).....	146
2.2.10.	11,12-Dihexyldibenzo[ <i>a,c</i> ]phenazine-3,6-diamine (180).....	147
2.2.11.	2,9-Dibromo-1,10-phenanthroline-5,6-dione (182) <sup>[114]</sup> .....	148
2.2.12.	3,6-Dibromo-11,12-dihexyldipyrido-[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazine (183) ....	149
2.2.13.	11,12-Dihexyldipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazine-3,6-diamine (185).....	150
2.2.14.	[3+6]-Phenanthrene Cage (186).....	152
<b>III LITERATURVERZEICHNIS .....</b>		<b>154</b>
<b>IV ANHANG .....</b>		<b>161</b>
1.	<b>1D-NMR-Spektren .....</b>	<b>161</b>
2.	<b>2D-NMR-Spektren .....</b>	<b>186</b>
3.	<b>Massenspektren .....</b>	<b>229</b>
4.	<b>IR-Spektren .....</b>	<b>241</b>
5.	<b>Kristallstrukturdaten .....</b>	<b>251</b>
6.	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>257</b>
<b>Danksagung .....</b>		<b>262</b>

---



# I Theoretischer Teil

## 1. Einleitung

### 1.1. Supramolekulare Chemie

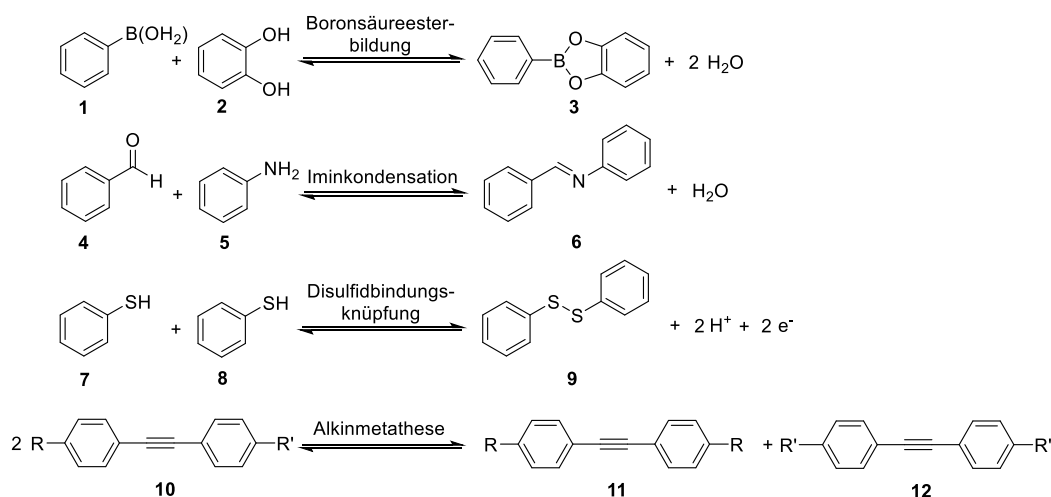
Die supramolekulare Chemie ist ein wichtiges Teilgebiet der Chemie. Bereits 1873 schlug Johannes Diderik van der Waals vor, dass es nicht nur Wechselwirkungen in einem Molekül, sondern auch zwischen Molekülen geben muss und entwickelte somit das Prinzip der intermolekularen Wechselwirkungen.<sup>[1]</sup> 1894 legte Fischer die Grundbausteine für die molekulare Erkennung und Wirt-Gast-Chemie indem er erkannte, dass die Wechselwirkungen zwischen Enzymen und Substraten denen eines Schlüssel-Schloss-Prinzips entsprechen.<sup>[2]</sup> Die nicht-kovalenten Wechselwirkungen blieben lange Zeit nicht wirklich greifbar, bis 1920 Latimer und Rodebusch die Wasserstoffbrückenbindung beschrieben.<sup>[3]</sup> Dies führte zu einem allgemein besseren Verständnis der nicht-kovalenten Bindungen und letztendlich zur Strukturaufklärung der DNA.<sup>[4]</sup>

Der Begriff des Übermoleküls bzw. Supermoleküls wurde erstmals von Karl Lothar Wolf *et. al.* 1937 eingeführt. Mit diesem Begriff wurden über Wasserstoffbrücken verbundene Essigsäuredimere beschrieben.<sup>[5]</sup>

Ausgehend davon entwickelte sich das Feld der supramolekularen Chemie. Im Allgemeinen beschreibt die supramolekulare Chemie das Forschungsgebiet der Chemie, welches sich mit Strukturen beschäftigt, die aus mehreren Molekülen bestehen und deren Zusammenwirken. Diese Moleküle können durch intermolekulare Wechselwirkungen wie elektrostatische Wechselwirkungen und van der Waals Wechselwirkungen miteinander verbunden sein.<sup>[6]</sup>

Als Jean-Marie Lehn 1999 das Prinzip der dynamisch kovalenten Chemie (DCC) beschrieb, veränderte dies die supramolekulare Chemie.<sup>[7]</sup> Traditionell überwogen kinetisch kontrollierte Reaktionen, welche in der Regel zu irreversiblen, kovalenten Bindungen und chemisch stabilen Produkten führten. Aufgrund der Irreversibilität der kinetisch kontrollierten Reaktionen sind keine Korrekturen des entstehenden Produktes möglich und die jeweiligen Edukte, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen müssen genau auf die Reaktion abgestimmt werden. Dies erforderte ein genaues Verständnis der

Reaktion und führte im Allgemeinen zu sehr niedrigen Ausbeuten. Mit der Einführung der DCC konnte dieses Problem umgangen werden. Hierbei werden kovalente Bindungen innerhalb eines Gleichgewichtssystems immer wieder gebildet und gebrochen, bis sich das thermodynamisch stabilste Produkt gebildet hat. Im Gegensatz zur irreversiblen Bindungsknüpfung ist in einer DCC Reaktion aufgrund der Reversibilität der Reaktion eine „Fehlerüberprüfung“ gegeben und unerwünschte Nebenprodukte können leicht in das gewünschte Produkt umgewandelt werden.<sup>[7]</sup> Für die DCC eignen sich eine Vielzahl an reversiblen, thermodynamisch kontrollierten Reaktionen. Beispiele hierfür sind die Borsäureesterbildung, Iminkondensation, Disulfidbindungsknüpfung oder Alkinmetathese (Schema 1).<sup>[7]</sup>



**Schema 1:** Beispiele für die DCC Reaktionen der Boronsäureesterbildung, Iminkondensation, Disulfidbindungs-knüpfung und Alkinmetathese.

## 1.2. Supramolekulare Verbindungen

Es gibt eine Vielzahl an Strukturen, die laut der in Kapitel 1.1 erläuterten Definition zum Teilgebiet der supramolekularen Chemie gehören. Hierbei handelt es sich nicht nur um Wirt-Gast-Komplexe und makrozyklische Verbindungen, sondern auch um molekulare Maschinen, Koordinationspolymere und vieles mehr.<sup>[6]</sup> Im Folgenden wird im Hinblick auf das Thema der Arbeit nur auf die Makrozyklen und Käfigverbindungen genauer eingegangen.

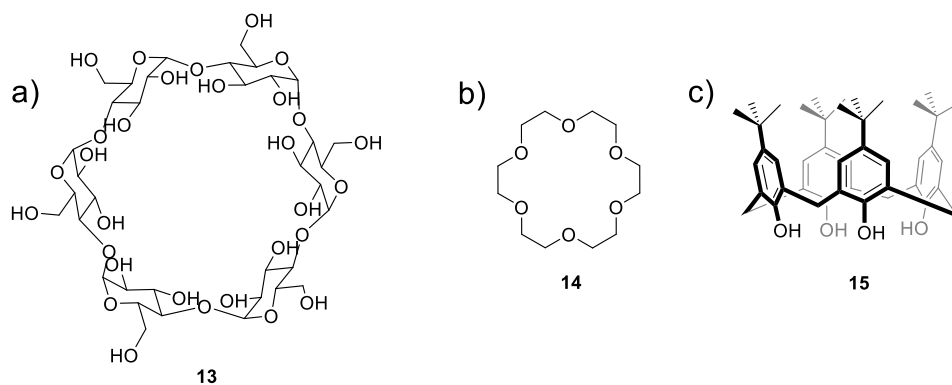
### 1.2.1. Makrozyklen

Laut IUPAC handelt es sich bei einem Makrozyklus um „ein zyklisches Makromolekül bzw. um einen makromolekularen zyklischen Teil eines Moleküls“.<sup>[8]</sup> Im Allgemeinen werden in der organischen Chemie alle Moleküle mit einem Ring aus sieben oder mehr Atomen als Makrozyklus bezeichnet.<sup>[9]</sup>

Das Interesse an Makrozyklen entwickelte sich 1891, als A. Villiers beim bakteriellen Abbau von Stärke kristalline Dextrine entdeckte, welche er „Cellulosine“ nannte.<sup>[10]</sup> 1903 gelang es Schardinger die zyklische Natur dieser Verbindungen zu bestimmen und er benannte diese Verbindungen Cyclodextrine (Abbildung 1a).<sup>[11]</sup> Aufgrund ihrer guten Eigenschaften in der Wirt-Gast-Chemie und Katalyse stieg das Interesse daran, Makrozyklen auch auf synthetischem Wege zu erhalten.<sup>[12]</sup>

1960 untersuchte Pedersen die Effekte von zwei- und mehrzähligen Phenolliganden auf die katalytischen Eigenschaften der Vanadylgruppe.<sup>[13]</sup> Bei der Synthese des mehrzähligen Phenolliganden und der späteren Aufarbeitung konnten 0.4% eines unbekanntes weißen kristallinen Feststoffs isoliert werden. Dieser unbekanntes Stoff besaß eine sehr gute Löslichkeit in Methanol und weiterhin besaß er die Fähigkeit, Alkalimetallionen zu binden. Nach spektroskopischer Charakterisierung der Verbindung stellte sich heraus, dass es sich bei dem Molekül um einen aus 18 Atomen aufgebauten Makrozyklus handelte. Pedersen benannte diese Verbindung [18]Krone-6 aufgrund ihrer kronenähnlichen Struktur (Abbildung 1b). Bis 1967 gelang es Pedersen 33 dieser sogenannten Kronenether zu synthetisieren.<sup>[12b,13]</sup> Aufgrund der Kronenetherbildung zugrunde liegenden irreversiblen Williamson-Ethersynthese wurden die Kronenether in der Regel in niedrigen Ausbeuten erhalten.

Leo Baekeland erhielt 1907 ein Harz aus einer Reaktion von Phenol und Formaldehyd, das sogenannte „Bakelit“.<sup>[14]</sup> Fast 40 Jahre später entwickelten Zinke und Mitarbeiter eine modifizierte Reaktion von *para*-substituierten Phenolen mit Aldehyden unter Säurekatalyse, welche zu zyklischen Tetrameren führte.<sup>[15]</sup> 1975 etablierte C. David Gutsche eine optimierte Synthese für diese Verbindungen und postulierte den Begriff der „Calixarene“ (Abbildung 1c).<sup>[16]</sup>



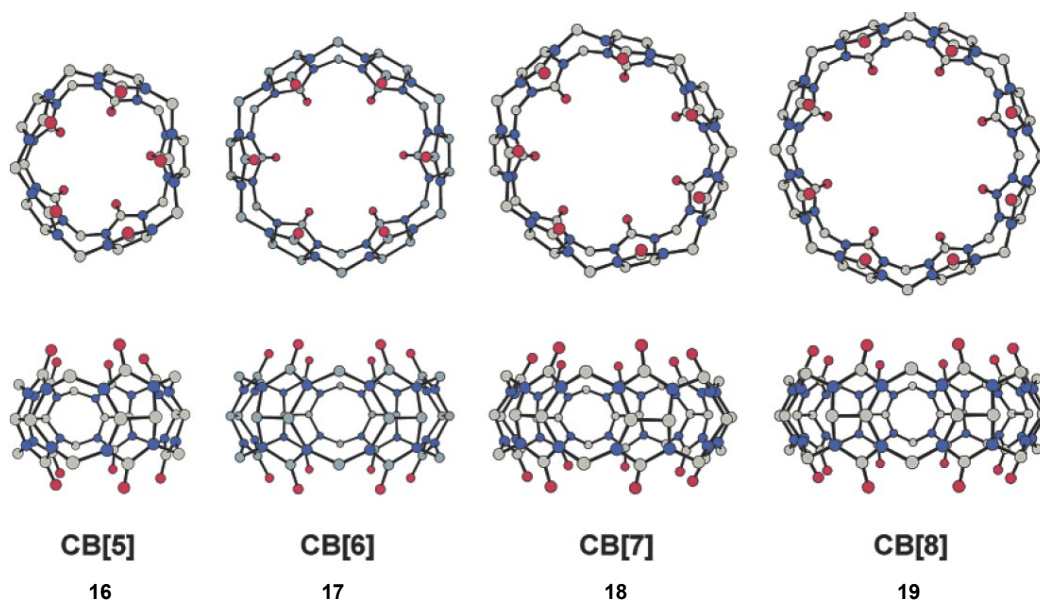
**Abbildung 1:** Strukturformeln der unterschiedlichen Makrozyklen. a) Cyclodextrin, b) [18]Krone-6, c) Calix[4]aren.

1905 führte Behrend säurekatalysierte Kondensationsreaktionen zwischen Glycoluril und Formaldehyd durch. Er erhielt einen weißen schwerlöslichen Feststoff, dessen Struktur zu diesem Zeitpunkt nicht aufgeklärt werden konnte.<sup>[17]</sup> Die Aufklärung der Struktur erfolgte schließlich 1981 von Mock und Mitarbeiter durch Synthese eines Calcium-Bisulfat-Komplexes, der geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse ausbildete. Bei der Verbindung handelte es sich um ein zyklisches Hexamer aus Dimethanoglycoluril-Einheiten. Mock gab der Substanz den Namen Cucurbituril aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit einem Kürbisgewächs (lat. cucurbitaceae).<sup>[12b,18]</sup> Dieses ursprüngliche Cucurbit[*n*]uril (*n* = Anzahl an Glycolurileinheiten) ist heute unter dem Namen CB[6] bekannt. Kim und Day konnten durch Optimieren der Reaktionsbedingungen (9 M Schwefelsäure, 75-90 °C, 24 h) ein Gemisch aus unterschiedlichen Cucurbiturilen (CB[*n*]) erhalten. In diesem Gemisch war CB[6] immer noch das Hauptprodukt, aber auch CB[5], CB[7] und CB[8] ließen sich in der Mischung nachweisen und mittels fraktionierter Kristallisation voneinander isolieren (Abbildung 2).<sup>[18b,19]</sup> 2002 berichtete Day von einem Cucurbit[10]uril CB[10], welches ein CB[5] umschließt.<sup>[20]</sup> Das größte bisher synthetisierte Cucurbituril ist das von Tao publizierte Cucurbit[14]uril.<sup>[21]</sup>

Die Cucurbiturile CB[5]-CB[8] besitzen eine einheitliche Höhe von 9.1 Å. Die anderen Strukturparameter dieser Verbindungen unterscheiden sich jedoch voneinander. So vergrößert sich der Durchmesser der Cucurbiturile von CB[5] bis CB[8] von 2.4 Å auf 8.8 Å und auch das Volumen der Kavität steigt von 82 Å<sup>3</sup> auf 479 Å<sup>3</sup> an. Weiterhin unterscheiden sich die Cucurbiturile in ihrer Löslichkeit. Während Cucurbiturile mit einer ungeraden Anzahl an Dimethanoglycoluril-Einheiten (*n* = 5,7) sehr gut in neutraler



wässriger Lösung löslich sind, sind es ihre Verwandten mit gerader Anzahl an Dimethanoglycoluril-Einheiten ( $n = 6,8,10$ ) nicht. Dafür zeigen alle Cucurbiturile eine gute Löslichkeit in sauren wässrigen Lösungen und Lösungen von Alkalimetallionen.<sup>[19c,22]</sup>

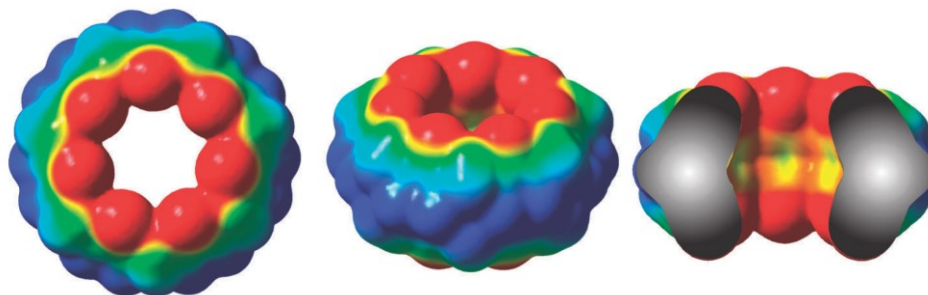


**Abbildung 2:** Röntgenkristallstrukturen der Verbindungen CB[ $n$ ] ( $n = 5-8$ ). Farbkodierung: Kohlenstoff = grau, Stickstoff = rot, Sauerstoff = blau. Abgebildet aus Referenz [19c] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society; Copyright 2003.

Cucurbiturile weisen außergewöhnliche Eigenschaften in der Wirt-Gast-Chemie auf. Mock und Mitarbeiter untersuchten als Erste die Wirt-Gast Eigenschaften von CB[6] und bewiesen, dass vor allem Alkyl- und Arylammoniumionen bevorzugt Komplexe mit Cucurbiturilen eingehen.<sup>[23]</sup> Die hohe Affinität der Cucurbiturile für Alkylammoniumionen lässt sich auf ein Zusammenspiel des hydrophoben Effektes und der Ionen-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Ammoniumkationen und den Carbonylgruppen des Cucurbiturils zurückführen.<sup>[22-23]</sup>

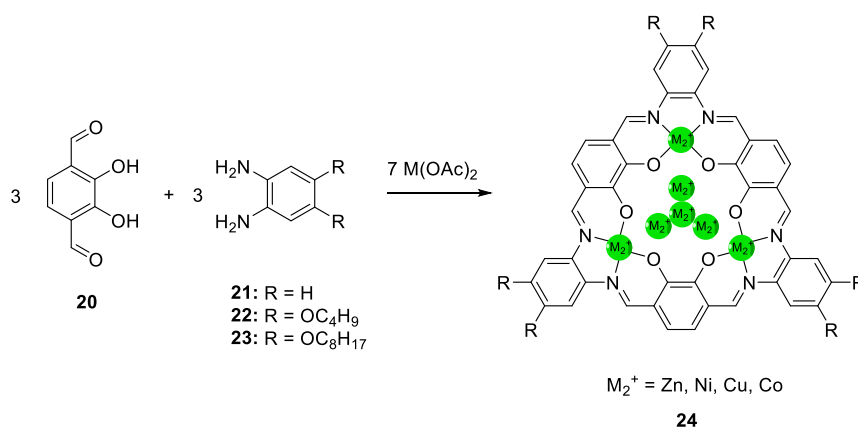
2003 berichteten Kim und Kaifer über das elektrostatische Oberflächenpotential von CB[7] (Abbildung 3).<sup>[19c,24]</sup> Anhand dessen ist der Grund für die guten Rezeptoreigenschaften der Cucurbiturile zu erkennen. Die Carbonyleinheiten am äußeren Rand des Cucurbiturils besitzen ein hohes negatives elektrostatisches Oberflächenpotential und wechselwirken aufgrund dessen bevorzugt mit den positiv geladenen Ammoniumkationen, um sie dann in der hydrophoben Kavität festzuhalten.<sup>[12b,18b,19c]</sup> Aufgrund dieser bemerkenswerten Rezeptoreigenschaften werden Cucurbiturile inzwischen auch in der Medizin für den Medikamententransport<sup>[25]</sup> und in

der supramolekularen Katalyse<sup>[26]</sup> verwendet.



**Abbildung 3:** Karte des elektrostatischen Oberflächenpotentials von CB[7]. Abgebildet mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry; Copyright 2015 aus Referenz [18b]. Farbkodierung: rot = negatives elektrostatisches Oberflächenpotential, grün = neutrales Oberflächenpotential, blau = positives elektrostatisches Oberflächenpotential, grau = Schnittfläche.

Die bisher diskutierten Makrozyklen sind teilweise nur in niedrigen Ausbeuten zugänglich. Dies liegt in einigen Fällen an der unzureichenden Dynamik der Reaktion, aber auch die Entstehung von Produktmischungen spielt eine Rolle. Iminbindungen können hier durch ihre hohe Reversibilität und einfache Reaktionsführung einen großen Vorteil bringen. 1970 synthetisierten Robson und Pilkington den ersten Makrozyklus basierend auf einer Schiff'sche Base-Reaktion und eröffneten somit einen simplen Syntheseweg für Makrozyklen.<sup>[27]</sup> Die wahrscheinlich am meisten untersuchten makrozyklischen Systeme basierend auf Iminbindungen sind die [3+3]-Makrozyklen, welche ausführlich von Nabeshima und McLachlan untersucht wurden.<sup>[28]</sup> 2001 synthetisierten Nabeshima *et al.* den [3+3]-Makrozyklus **24** (Schema 2) aus 3,6-Diformylcatechol **20** und *o*-Phenyldiamin **21**. Dieser besaß die Fähigkeit, in seinem Inneren aufgrund der inhärenten Salphenheiten bis zu sieben Zinkatome aufzunehmen.<sup>[29]</sup>



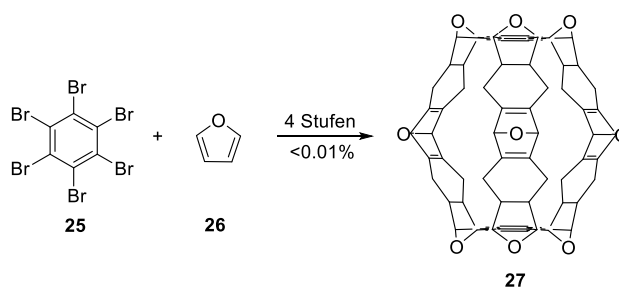
**Schema 2:** Synthese des [3+3]-Makrozyklus **24** mit inkorporierten Metallionen. Reproduziert aus der Referenz [29]. Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd.; Copyright 2007.

## 1.2.2. Organische Käfigverbindungen

Ein weiteres stark expandierendes Gebiet der supramolekularen Chemie sind die organischen Käfigverbindungen. Nach der von der IUPAC festgelegten Definition sind Käfigverbindungen als „polyzyklische Verbindungen in der Form eines Käfigs“ zu verstehen.<sup>[30]</sup> Die per Definition erste synthetisierte Käfigverbindung ist das von Eaton und Cole 1964 hergestellte Cuban.<sup>[31]</sup> 20 Jahre später folgte das von unterschiedlichen Arbeitsgruppen erhaltene Dodecahedran.<sup>[32]</sup>

1967 gelang es Charles Pederson, den vormals zweidimensionalen Kronenether in die dritte Dimension zu erweitern. Er nannte diese Verbindungen Cryptanden, angelehnt an das lateinische Wort crypta (dt.: Gewölbe).<sup>[33]</sup> Ausgehend davon folgte die Synthese von organischen Käfigbindungen durch irreversible Bindungsbildung.<sup>[34]</sup>

1989 fand in einer vierstufigen Synthese, basierend auf Hexabrombenzol **25** und Furan **26**, die Synthese von Trinacren **27** in einer Ausbeute von <0.01% statt (Schema 3).<sup>[35]</sup> Auch Vögtle<sup>[36]</sup> und Wennerström<sup>[37]</sup> stellten Käfigverbindungen mittels irreversibler Bindungsbildung her.



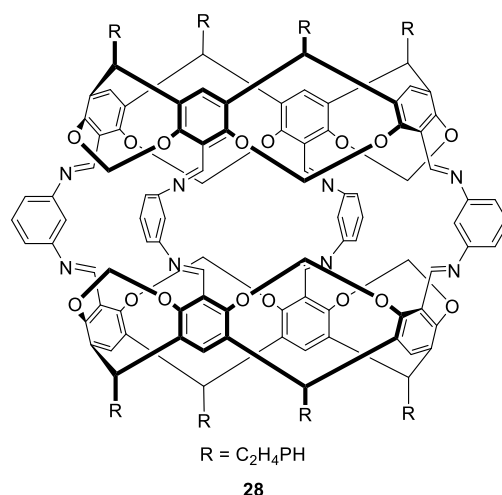
**Schema 3:** Synthese von Trinacren.<sup>[35a]</sup>

Die Synthese dieser durch irreversible Bindungen aufgebauten Käfige birgt gewisse Nachteile. Zum Einen wäre da der hohe Aufwand durch mehrstufige Synthesewege zu nennen. Des Weiteren werden diese Käfige im Allgemeinen in einer sehr niedrigen Gesamtausbeute erhalten.<sup>[38]</sup> Nichtsdestotrotz herrscht ein reges Interesse an diesen Verbindungen. Sie weisen zum Beispiel ein hohes Potential als Wirtmoleküle und Rezeptoren auf.<sup>[39]</sup> So wurde zum Beispiel ein Bicyclooxacalixaren synthetisiert, welches in der Lage war selektiv Fluoridionen zu binden.<sup>[39g]</sup> Zusätzlich sind Käfigmoleküle bekannt die als selektive Kohlenhydrat-Rezeptoren fungieren.<sup>[39b,39c]</sup>

Durch die Einführung der DCC 1999 wurde die Möglichkeit eröffnet, Käfige in nur wenigen Schritten (Eintopfsynthese) und mit hohen Ausbeuten zu synthetisieren.<sup>[7,38a,38b]</sup>

Von den möglichen reversiblen Bindungsbildungen ist die Iminbildung wahrscheinlich die am häufigsten verwendete Methode,<sup>[40]</sup> aber auch Käfige durch Boronsäureesterbildung,<sup>[41]</sup> Disulfidbindungen<sup>[42]</sup> und Alkinmetathesen<sup>[43]</sup> sind ausreichend bekannt.

Auch vor der Einführung der DCC konnten Käfigverbindungen durch Iminbildung hergestellt werden. Ein Beispiel hierfür ist der von Cram und Quan 1991 publizierte Hemicarcerand **28** (Abbildung 4).<sup>[44]</sup>

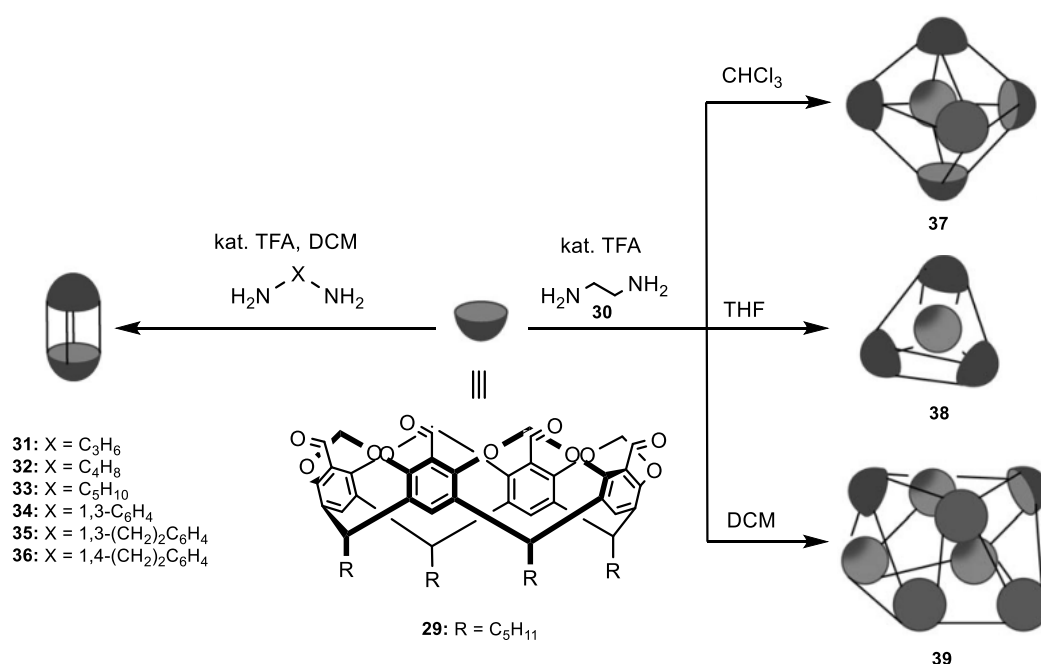


**Abbildung 4:** Der von Cram und Quan synthetisierte Hemicarcerand.<sup>[44]</sup>

Durch das Verwenden der DCC in der Käfigsynthese konnten viele unterschiedliche Käfiggeometrien und -größen erschlossen werden. So ist es zum Beispiel unter anderem möglich [2+3]-Prismen,<sup>[45]</sup> [3+6]-Röhrchen,<sup>[46]</sup> [4+6]-Tetraeder<sup>[47]</sup> und unterschiedlich große Würfel<sup>[41b,48]</sup> herzustellen.

Eine Aussage die Brunner 1981 machte, trifft auch auf die Bildung von Käfigmolekülen zu, nämlich das die „Synthese neuer Strukturen nicht nur chemische Fertigkeiten voraussetzt, sondern auch ein Wissen über die prinzipiellen topologischen Möglichkeiten“.<sup>[49]</sup> Um also ein Käfigmolekül einer bestimmten Geometrie zu erhalten, sollten die verwendeten molekularen Bausteine genau auf diese Geometrie abgestimmt werden. Hierbei ist sowohl die Geometrie des Bausteins an sich, als auch die Anordnung und Ausrichtung der im Baustein enthaltenen funktionellen Gruppen wichtig. Zum Beispiel erfordert die Synthese eines Würfels einen tritopischen Baustein mit funktionellen Gruppen im 90° Winkel und einen ditopischen Baustein mit funktionellen Gruppen im 180° Winkel. Mit unterschiedlichen molekularen Bausteinen sind somit viele verschiedene Käfiggeometrien möglich.<sup>[50]</sup>

Desweiteren nimmt das Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Geometrie und die Ausbeute der Käfigreaktion. 2006 berichtete die Gruppe um Warmuth von einem [6+12] oktaedrischen Käfig. Hierfür verwendeten sie ein formyliertes Resorcinaren **29** und erhielten bei der Umsetzung mit 1,2-Diaminoethan in Chloroform unter katalytischen Mengen TFA den Käfig **37** in 82% Ausbeute (Schema 4). Wurde die Reaktion mit längerkettigen Diaminen (1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan oder 1,5-Diaminopentan) oder mit aromatischen Diaminen (1,3-Diaminobenzol oder Phenylendimethylaminen) durchgeführt, führte dies zur Ausbildung des [2+4]-Hemicarceranden.<sup>[38b,51]</sup>

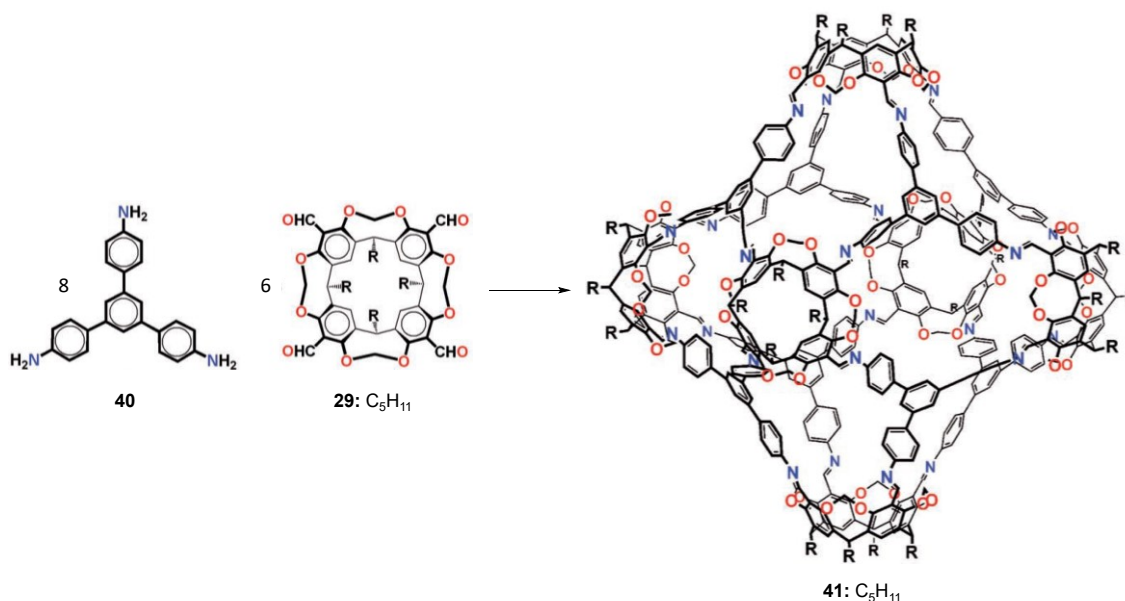


**Schema 4:** Synthese der Käfigverbindungen **37**, **38** und **39** durch Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und Bildung der [2+4]-Hemicarceranden **31-36** mit unterschiedlichen Diaminen. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons wiedergegeben aus Referenz [38b], Copyright 2010.

Aus Interesse, welchen Einfluss das verwendete Solvens auf die Bildung des Käfigs haben könnte, führte die Gruppe die Käfigsynthese in unterschiedlichen Lösungsmitteln durch. Es stellte sich heraus, dass das verwendete Lösungsmittel einen immensen Einfluss auf die Geometrie des sich bildenden Käfigs ausübt. Anstatt eines oktaedrischen [6+12]-Käfigs entstand in THF ein tetraedischer [4+8]-Käfig **38** und in DCM ein antiprismatischer [8+16]-Käfig **39**.<sup>[38b,52]</sup>

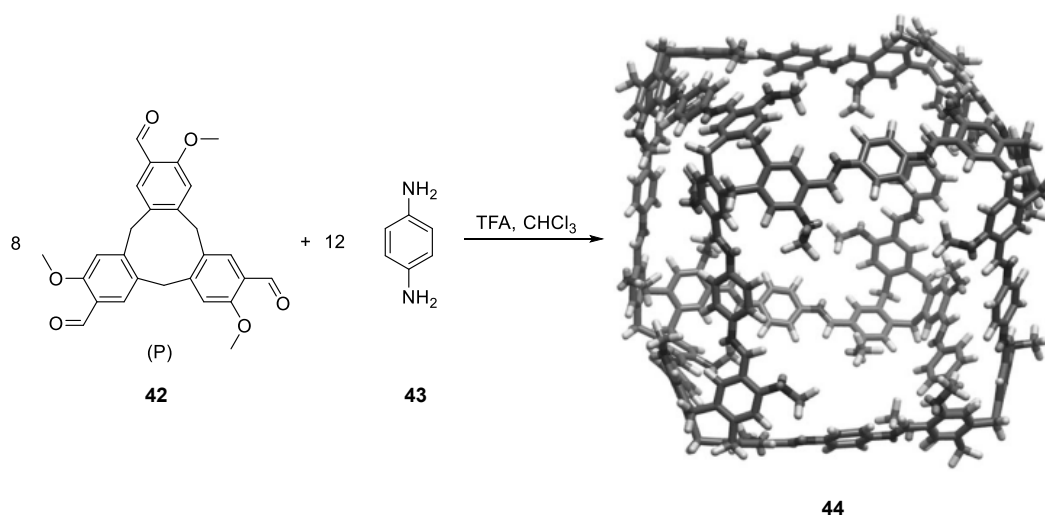
Durch Umsetzung des Resorcinarens **29** mit 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol **40** gelang es Liu *et al.* durch eine [6+8]-Kondensation eine rhombenkuboktaedrische Nanokapsel **41** in bis zu 70% Ausbeute herzustellen (Schema 5). Dieser Käfig besitzt

einen Durchmesser von 3.9 nm und ein geschätztes Hohlraumvolumen von 4700 Å<sup>3</sup>.<sup>[53]</sup>



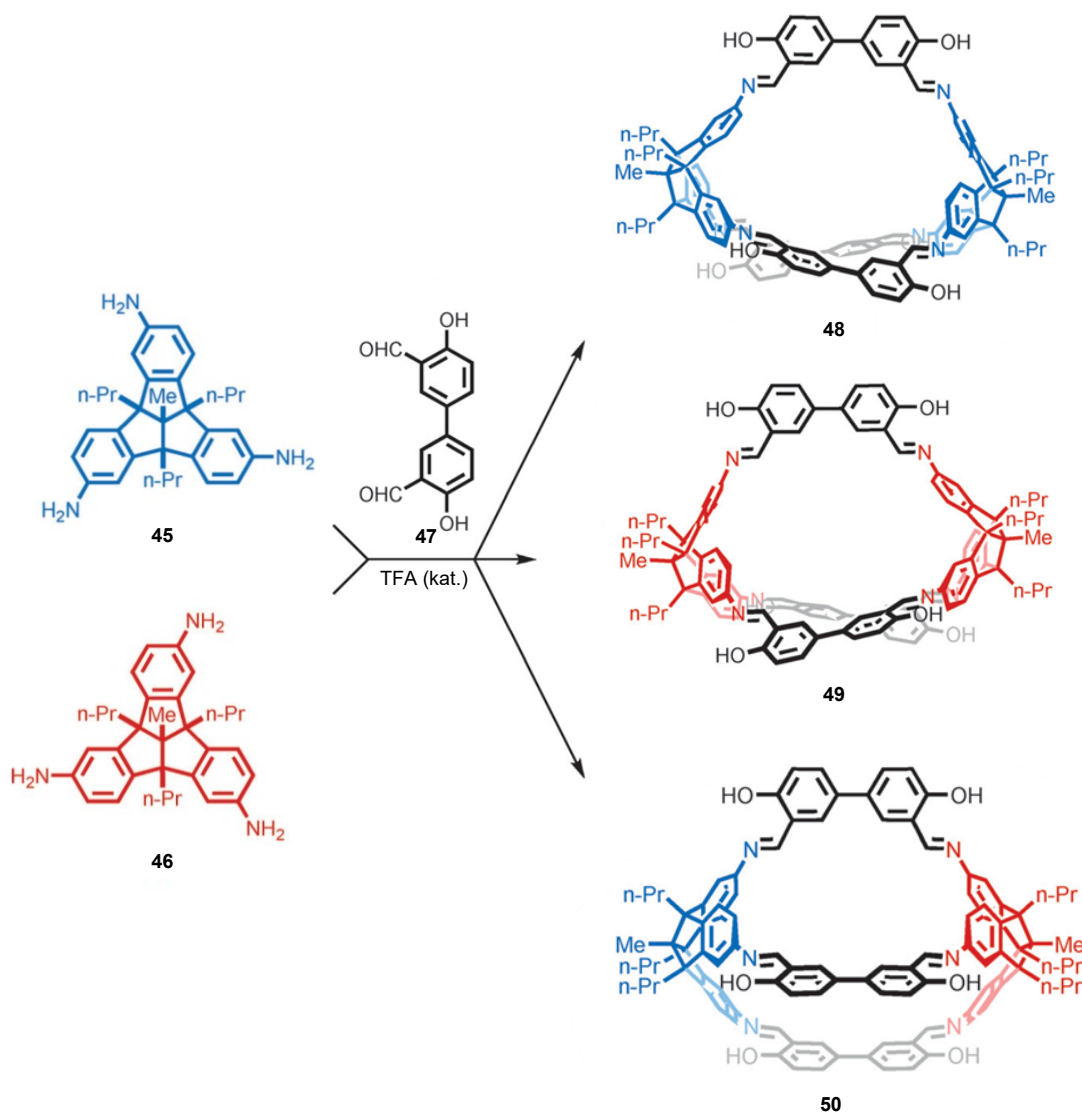
**Schema 5:** Synthese der rhombenkuboktaedrischen [6+8]-Nanokapsel **41**. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons wiedergegeben aus Referenz [53], Copyright 2007.

Durch das Verwenden chiraler Bausteine in der Käfigsynthese können chirale Eigenschaften in den entstehenden Käfigverbindungen induziert werden. 2008 berichteten Warmuth und Xu von der Synthese eines chiralen Nanowürfels **44** durch die [8+12]-Kondensation eines chiralen (*P*)-Cyclotrimeratrylens (CTV) **42** und 1,4-Diaminobenzol **43** (Schema 6).<sup>[38b,48a]</sup> Hierzu wurde das CTV **42** mit dem Diamin **43** in Chloroform mit einer katalytischen Menge TFA und 4 Å Molekularsieb umgesetzt und der Nanowürfel **44** in >90% Ausbeute erhalten.



**Schema 6:** Synthese des chiralen Nanowürfels **44** aus **42** und 1,4-Diaminobenzol **43**. Nachgebildet mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons aus Referenz [38b], Copyright 2010.

Wird ein chiraler Baustein in racemischer Form für die Käfigsynthese eingesetzt, so kann es zur chiralen Selbstsortierung kommen. Ein Beispiel hierfür ist die durch die Gruppe um Mastalerz beschriebene chirale Selbstsortierung von [2+3]-Iminkäfigen (Schema 7).<sup>[54]</sup>

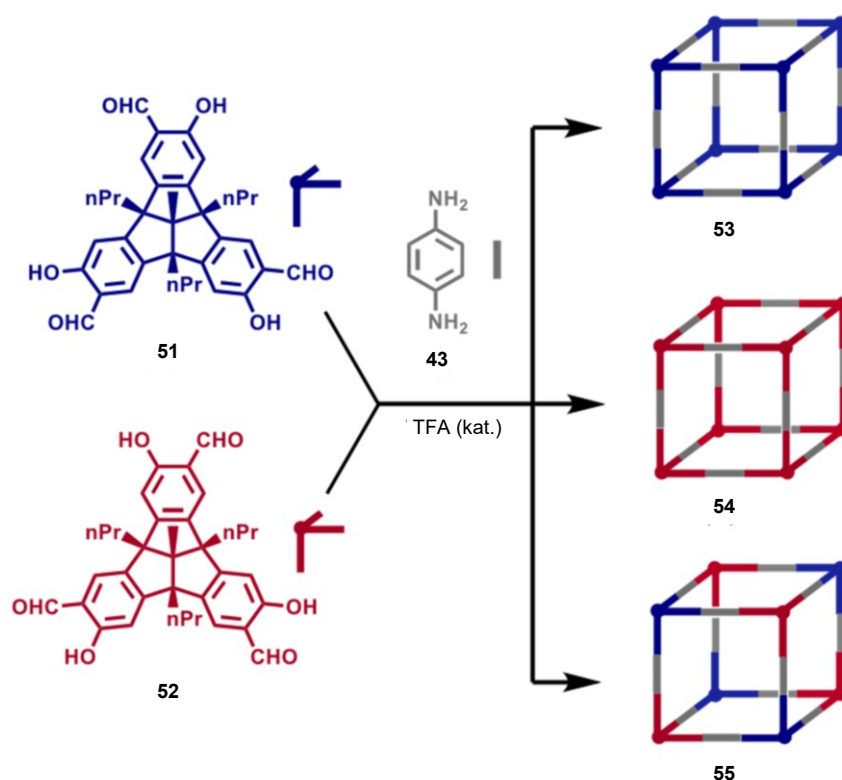


**Schema 7:** Kondensationsreaktion zwischen der racemischen Mischung aus **45** und **46** und dem Disalicylaldehyd **47** zu den narzisstischen und sozialen Käfigen **48**, **49**, und **50**. Abbildung entnommen aus Referenz [54] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2017.

Hierbei wurden zwei chirale Triamino-TBTQ-Derivate **45** und **46** mit dem Disalicylaldehyd **47** umgesetzt. In der erhaltenen Reaktionsmischung konnten sowohl die durch narzisstische Selbstsortierung gebildeten Käfige **48** und **49** als auch der durch soziale Selbstsortierung gebildete Käfig **50** nachgewiesen werden. Durch die Nutzung unterschiedlicher Lösungsmittel konnte die Reaktion gezielt zur narzisstischen bzw.



sozialen Selbstsortierung geführt werden. Bei der Verwendung von 1,4-Dioxan entsprach das Verhältnis der narzisstischen zur sozialen Selbstsortierung 86:14, wohingegen in Ethylacetat das Verhältnis 8:92 entsprach. Durch Filtration und Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel konnte in den jeweiligen Reaktionsansätzen gezielt entweder das narzisstische bzw. soziale Produkt erhalten werden.<sup>[54]</sup> Analog dazu untersuchten Wagner *et al.* die chirale Selbstsortierung der kubischen [8+12]-Käfige **53**, **54** und **55** bei Verwendung einer racemischen Mischung aus C<sub>3</sub>-TBTQ-tris(salicylaldehyden) **51** und **52** und *p*-Phenylendiamin **43**. Auch hierbei konnten wieder narzisstische und soziale Selbstsortierung beobachtet werden. Durch das Ausnutzen der schlechten Löslichkeit des durch soziale Selbstsortierung entstehenden *meso*-Käfigs **55**, konnte dieser durch Filtration und einem Waschschriff mit *n*-Pentan in 83% Ausbeute von der racemischen narzisstischen Käfigmischung aus **53** und **54** getrennt werden (Schema 8).<sup>[55]</sup>

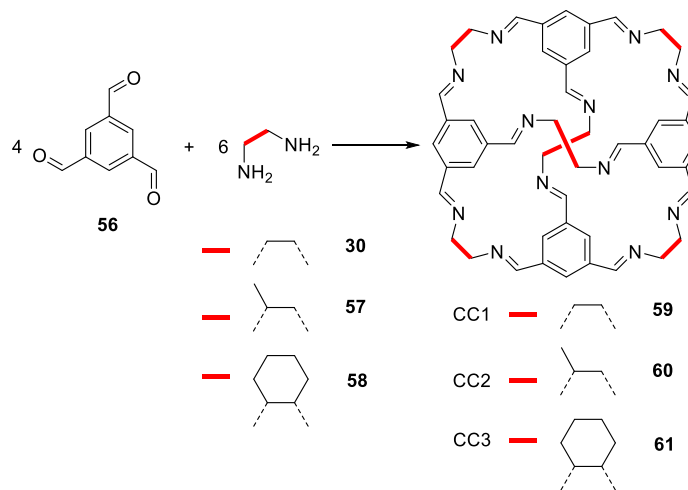


**Schema 8:** Kondensationsreaktion zwischen der racemischen Mischung aus **51** und **52** und dem Diamin **43** zu den narzisstischen und sozialen Käfigen **53**, **54**, und **55**. Abbildung entnommen aus Referenz [55] mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons, Copyright 2021.

2009 berichtete die Gruppe um Cooper von der Synthese einer Serie von [4+6]-Käfigen mit Tetraederstruktur.<sup>[47a]</sup> Durch eine Kondensationsreaktion von 1,3,5-Triformylbenzol **56** mit 1,2-Diethylendiamin, 1,2-Propylendiamin oder (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan



konnten die jeweiligen Käfige **59** (Covalent cage 1, CC1), **60** (CC2) und **61** (CC3, erstmals 2008 von Skowonek und Gawronski synthetisiert<sup>[47b]</sup>) erhalten werden (Schema 9).

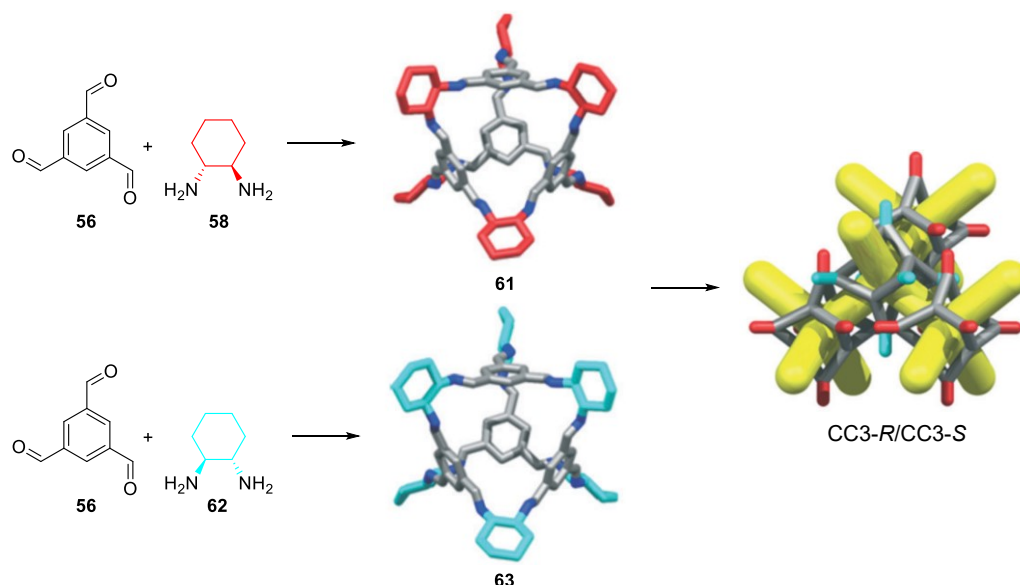


**Schema 9:** Synthese der tetraedrischen [4+6]-Käfige **59**, **60** und **61**. Nachgebildet mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry; Copyright 2017 aus Referenz [56].

Während der Untersuchung der aus Ethylacetat erhaltenen Kristalle der Käfige stellte sich heraus, dass die exo-ständigen Gruppen der eingebauten Diamine (H-, Methyl- oder Cyclohexangruppe) einen großen Einfluss auf die Porosität und die kristallographische Packung der Käfige besitzen. Käfig **59** besitzt eine dichte Fenster-Aren-Packung und ist somit nicht porös. Die Käfigverbindung **60** weist eine ähnliche Fenster-Aren-Packung auf. Die zusätzlichen endständigen Methylgruppen sorgen jedoch für eine nicht ganz so dichte Packung und führen damit zur Ausbildung einer eindimensionalen (1D) Pore. Im Gegensatz zu den Käfigen mit den endständigen Alkylgruppen besitzt der Käfig **61** eine Fenster-zu-Fenster Packung und bildet eine dreidimensionale (3D) diamantgitterartige Pore aus. Die gemessenen spezifischen Oberflächen der Moleküle ( $S_{\text{BET}}$ , engl. *specific surface area*, nach BET-Modell) stiegen von  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  für den Käfig **59** auf  $624 \text{ m}^2/\text{g}$  für den Käfig **61** an.<sup>[47a]</sup>

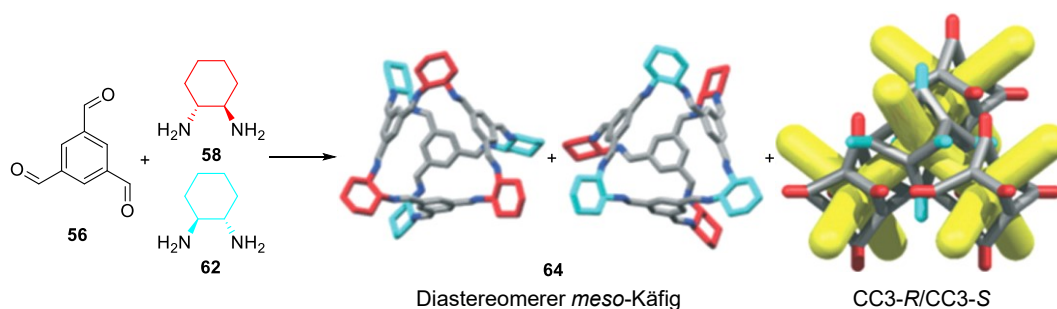
Darauf aufbauend führten Hassel *et al.* Versuche zur chiralen Erkennung und Selbstsortierung von Käfigmolekülen durch. Hierzu mischten sie die aus Triformylbenzol **56** und den Diaminen **58** bzw. **62** erhaltenen enantiomerenreinen Käfige **61** und **63** äquimolar in DCM oder Chloroform bei Raumtemperatur (Schema 10). Es kam sofort zur Ausbildung eines Niederschlags, bei dem es sich um den racemischen Cokristall CC3-*R*/CC3-*S* handelte. Dieser Cokristall besaß eine viel schlechtere Löslichkeit als die enantiomerenreinen Käfige und konnte abgetrennt werden. Der Gruppe war es zudem

möglich, die Partikelgröße der Cokristalle durch Veränderung der Temperatur oder der Rührgeschwindigkeit in einem Bereich zwischen 30 nm bis 1  $\mu\text{m}$  zu kontrollieren.<sup>[57]</sup>



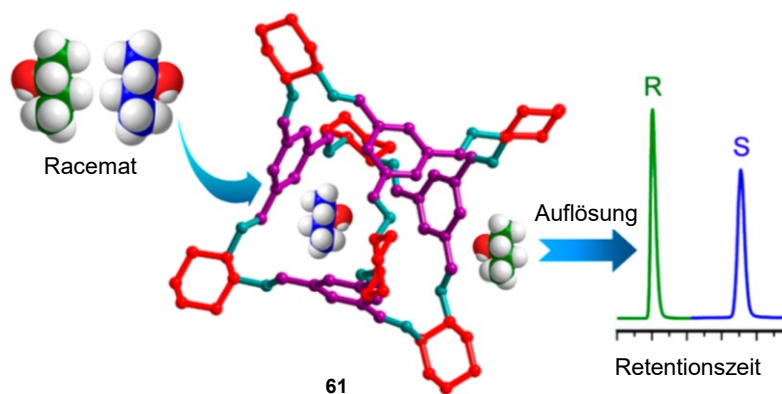
**Schema 10:** Reaktion zwischen **56** und den Diaminen **58** bzw. **62** zu den enantiomerenreinen Käfigen **61** und **63** und der Umsetzung zu dem Cokristall **CC3-R/CC3-S**. Zur besseren Kenntlichkeit werden die Cyclohexangruppen des *R,R*-DACH rot und die des *S,S*-DACH hellblau dargestellt. Andere Farben sind: grau für Kohlenstoff, blau für Stickstoff und gelb zur Darstellung der Pore. Die Wasserstoffatome wurden für eine bessere Deutlichkeit nicht eingezeichnet. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry; Copyright 2018 wiedergegeben aus Referenz [57b].

Wurde anstatt der enantiomerenreinen Diaminocyclohexane **58** und **62** eine racemische Mischung der beiden verwendet, kam es sowohl zur Ausbildung des racemischen Cokristalls **CC3-R/CC3-S** als auch zu einer neuen diastereomeren Käfigverbindung **64** (Schema 11). Die diastereomere Käfigverbindung **64** war deutlich löslicher als der racemische Cokristall, was eine einfache Trennung ermöglichte.<sup>[57b]</sup>



**Schema 11:** Reaktion zwischen **56** und den Diaminen **58** und **62** zu dem diastereomeren Käfig **64** und dem Cokristall **CC3-R/CC3-S**. Zur besseren Kenntlichkeit werden die Cyclohexangruppen des *R,R*-DACH rot und die des *S,S*-DACH hellblau dargestellt. Andere Farben sind: grau für Kohlenstoff, blau für Stickstoff und gelb zur Darstellung der Pore. Die Wasserstoffatome wurden für eine bessere Deutlichkeit nicht eingezeichnet. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry; Copyright 2018 wiedergegeben aus Referenz [57b].

Chiralität und molekulare Erkennung spielen eine große Rolle in der Anwendung von Käfigverbindungen. Yuan *et al.* verwendeten den Käfig **61** als stationäre Phase für hochauflösende Gaschromatographie (Abbildung 5).<sup>[58]</sup> Sie verdünnten **61** mit dem Polysiloxan OV-1701 und beschichteten eine Kapillarsäule für die Gaschromatographie damit. Diese eigenst hergestellte Säule war dazu in der Lage, racemische Mischungen chiraler Alkohole, Amine, Ester, Ketone, Kohlenwasserstoffe und weiterer Verbindungen voneinander zu trennen. Des Weiteren zeigte die Säule, verglichen mit den käuflichen chiralen Säulen Chirasil-L-Val und  $\beta$ -DEX 120, eine insgesamt bessere Auftrennung der Enantiomere und darüber hinaus eine hohe Stabilität und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf.



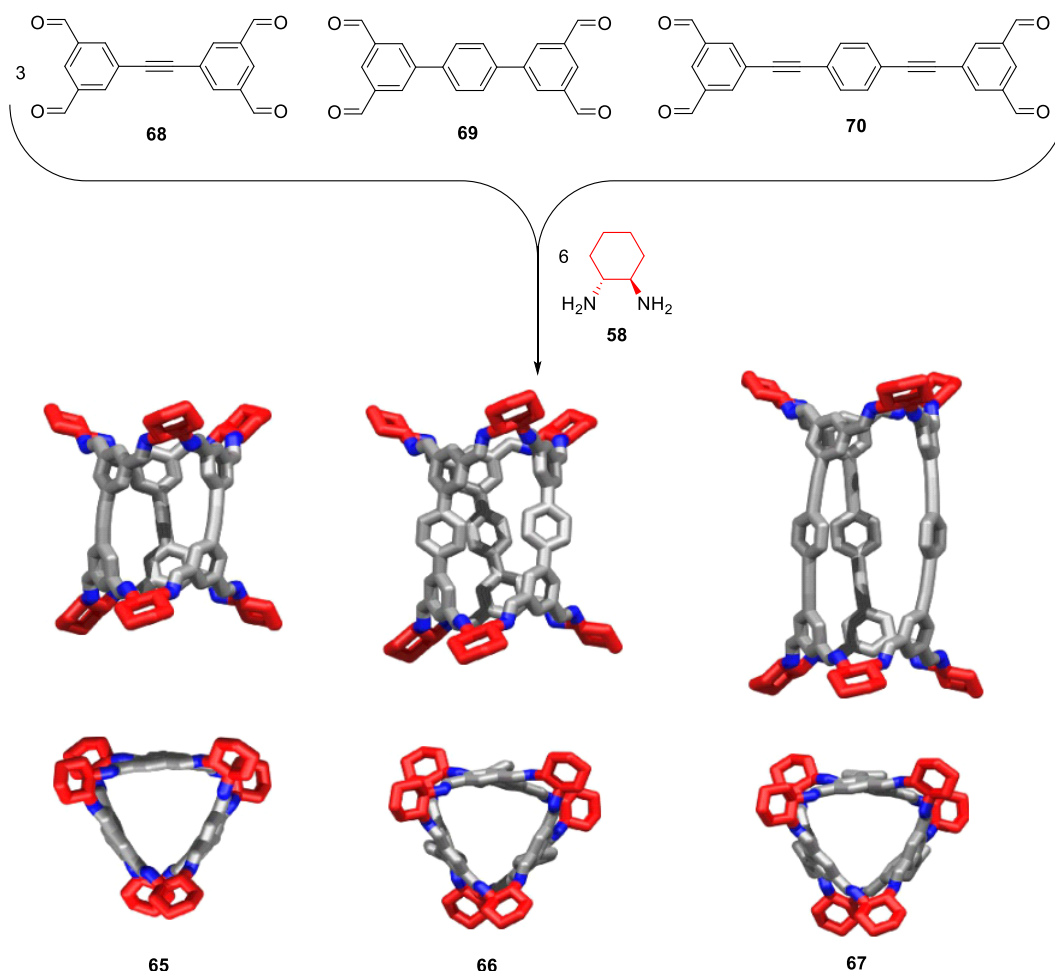
**Abbildung 5:** Selektive Trennung von Racematen mittels Käfig **61**. Abbildung entnommen aus Referenz [58] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society; Copyright 2015.

Basierend auf den Fähigkeiten des Käfigs **61** zur chiralen Erkennung von Substanzen entwickelten Cooper und Mitarbeiter drei tubulare chirale [3+6]-Käfigsysteme TCC1 (engl. *tubular covalent cage*) **65**, TTC2 **66** und TCC3 **67**. Hierfür stellten sie die linearen tetratopischen Präkursoren **68**, **69** und **70** her und setzten diese jeweils mit *R,R*-DACH **61** oder *S,S*-DACH **63** zu den entsprechenden Käfigen um (Schema 12).<sup>[46b]</sup>

Bei der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens stellte sich heraus, dass enantiomerenreine Lösungen der jeweiligen Kristalle nicht zu einer Fenster-Fenster-Packung wie im Falle des tetragonalen Käfigs **61** führen. Wurden allerdings Lösungen der *R*- und *S*-Enantiomere der jeweiligen Käfige gemischt, führte dies zur Ausbildung heterochiraler *R/S*-Paare mit einer Fenster-Fenster-Packung und somit zur Ausbildung einer 1D nanoröhrchenartigen Struktur.<sup>[46b]</sup>

Der Käfig **65** ist dazu in der Lage, durch eine Lösungsmittel vermittelte

Gleichgewichtsreaktion von seiner dreieckig prismatischen [3+6]-Röhrchenstruktur in einen [6+12]-Tetraederstumpf überzugehen. Dieses Verhalten wurde für keinen der beiden anderen Käfige (**66** und **67**) beobachtet. Während sich der dreieckig prismatische [3+6]-Käfig bei Raumtemperatur unter Säurekatalyse bildet, bevorzugt der [6+12]-Tetraederstumpf höhere Temperaturen ohne Säureeinfluss.<sup>[59]</sup>

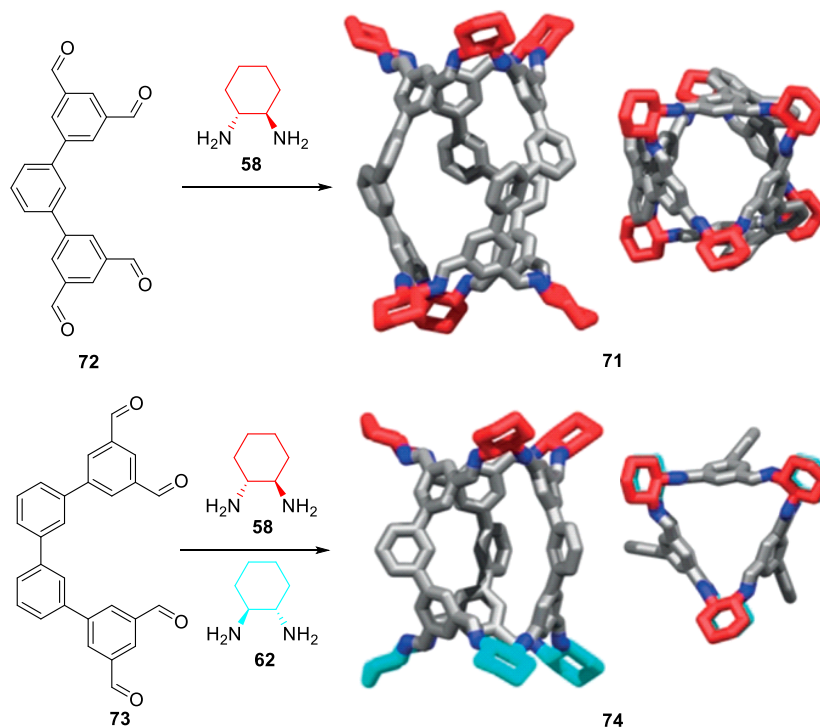


**Schema 12:** Synthese der tubularen [3+6]-Käfige **65**, **66** und **67** durch Kondensation der tetratopischen Formyl-Präkursoren **68**, **69** oder **70** mit *R,R*-DACH **58**. Die Käfige sind jeweils in der Seitenansicht und der Draufsicht gezeigt. Die Cyclohexangruppen des *R,R*-DACH werden rot dargestellt. Andere Farben sind: grau für Kohlenstoff und blau für Stickstoff. Die Wasserstoffatome wurden für eine bessere Deutlichkeit nicht eingezeichnet. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature reproduziert aus Referenz [46b], Copyright 2016.

Durch Verwendung geknickter, nicht-linearer Tetraformylbausteine in der Käfigsynthese gelang es Abet *et al.* außerdem, anstatt geradlinigen röhrchenähnlichen Käfigen geknickte cucurbiturilartige Käfige auszubilden (Schema 13). Der Käfig **71** wurde hierbei durch die Kondensation zwischen dem tetratopischen Baustein **72** und *R,R*-DACH **58** synthetisiert. Durch Kondensation von **73** und enantiomerenreinem *R,R*-DACH **58** bzw. *S,S*-DACH **62** konnte kein Käfig erhalten werden. Wurde jedoch statt enantiomerenreinem DACH eine

Mischung aus *R,R*-DACH und *S,S*-DACH verwendet, bildete sich der Käfig **74**.<sup>[60]</sup>

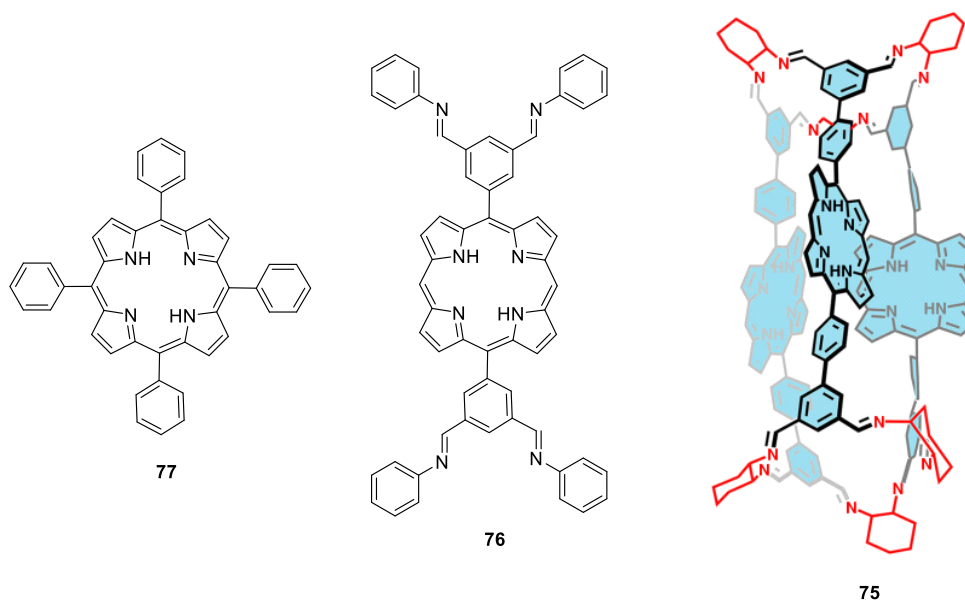
Angeregt dadurch führten Abet *et al.* Versuche durch, in denen verschiedene der linearen und geknickten tetratopischen Bausteine gemischt und zusammen mit *R,R*-DACH **58** umgesetzt wurden. Dadurch erhielten sie unterschiedliche gemischte Käfige niedriger Symmetrie, welche durch soziale Selbstsortierung gebildet wurden.<sup>[60]</sup>



**Schema 13:** Synthese zweier geknickter [3+6]-Käfige (**71** und **74**) durch Kondensation der gekrümmten Präkursormoleküle **72** oder **73** mit *R,R*-DACH **58** bzw. *S,S*-DACH **62**. Die Käfige sind jeweils in der Seitenansicht und der Draufsicht gezeigt. Zur besseren Kenntlichkeit werden die Cyclohexangruppen des *R,R*-DACH rot und die des *S,S*-DACH hellblau dargestellt. Andere Farben sind: grau für Kohlenstoff und blau für Stickstoff. Die Wasserstoffatome wurden für eine bessere Deutlichkeit nicht eingezeichnet. Mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben von John Wiley and Sons; Copyright 2020 aus Referenz [60].

Liu *et al.* synthetisierten 2020 einen tubularen [3+6]-Käfig **75** auf Basis von Porphyrin (Abbildung 6). Die Verbindung wurde auf ihre Fähigkeit untersucht, homogene und heterogene lichtinduzierte oxidative Kupplungsreaktionen durchzuführen, um unterschiedliche Benzylamine in ihre *N*-Benzylidenbenzylamine zu überführen. Unter Verwendung von **75** verkürzte sich die Reaktionszeit der homogenen Katalyse, verglichen mit dem synthetisierten Monomer **76** und dem käuflichen Porphyrin **77**, deutlich. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Reaktion unter Käfigkatalyse auch an der Luft funktioniert. Auch in der Heterogenkatalyse führte der Käfig zu einem hohen Umsatz bei der Reaktion unterschiedlich substituierter Benzylamine. Mit unsubstituiertem Benzylamin wurden Umsätze von >99% bereits nach 60 min erzielt. Für die

Vergleichssubstanzen wurden jeweils 180, 120 oder sogar 300 min benötigt.<sup>[61]</sup>



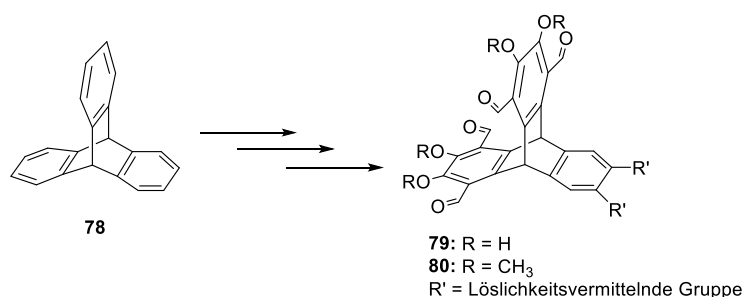
**Abbildung 6:** Strukturen des Porphyrins **77**, des Monomers **76** und des [3+6]-Käfigs **75**. Mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben von Springer Nature; Copyright 2020 aus Referenz [61].

Käfigverbindungen besitzen großes Potential in den Bereichen der Gasadsorption<sup>[38c,48b,62]</sup>, der molekularen Erkennung und Trennung<sup>[43a,58,63]</sup> und der Katalyse<sup>[61,64]</sup>. Ein Vorteil der Käfigverbindungen ist hierbei, dass sie im Gegensatz zu anderen hierfür verwendeten Materialien wie MOFs (engl. *metal organic frameworks*) oder COFs (engl. *covalent organic frameworks*) in organischen Lösungsmitteln löslich sind und deswegen auch für organische Legierungen<sup>[65]</sup>, Membranen<sup>[66]</sup> oder als Säulenmaterial<sup>[63d,67]</sup> verwendet werden können.

Der reversible Charakter der dynamisch kovalenten Chemie ermöglicht die Synthese komplexer Moleküle in hohen Ausbeuten, jedoch besitzen die entstehenden Iminbindungen eine geringe energetische Stabilität und können leicht von Nucleophilen angegriffen werden. Dies schränkt die Anwendungen sowie die Möglichkeiten weiterer synthetischer Umsetzungen von Iminkäfigen stark ein.<sup>[38c,68]</sup> Eine Lösung hierfür bietet die Postfunktionalisierung der labilen Iminbindungen zu stabileren Bindungen. Hierfür sind einige Beispiele in der Literatur bekannt. So ist es zum Beispiel möglich, die Iminbindungen in Amidbindungen<sup>[69]</sup>, Chinolingruppen<sup>[70]</sup> bzw. Kohlenstoffbindungen<sup>[71]</sup> umzuwandeln. Dadurch werden neue Reaktionswege und Anwendungen eröffnet, welche vorher aufgrund der geringen Stabilität nicht möglich waren.

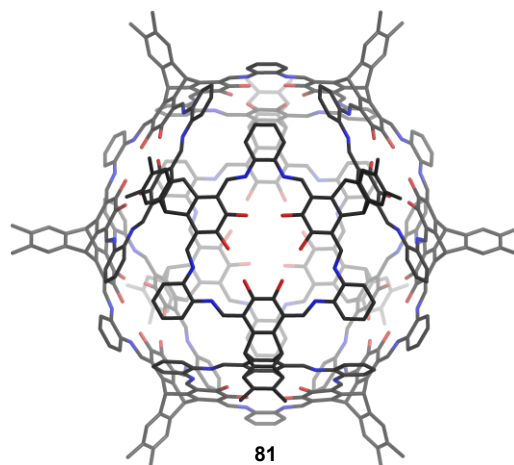
## 2. Zielsetzung

In der Arbeitsgruppe von Mastalerz *et. al* haben sich Triptycene als rigide Bausteine in der Käfigsynthese bewährt.<sup>[38c]</sup> Ein Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung tetratopischer Triptycenausteine, die später in der Synthese von Käfigverbindungen verwendet werden. Diese Bausteine sollen an einem der drei Triptycencarme löslichkeitsvermittelnde Gruppen und an den restlichen zwei Triptycencarmen jeweils zwei Aldehydgruppen in *ortho*-Position zu den Brückenköpfen besitzen (Schema 14).



**Schema 14:** Zielbaustein ausgehend von Triptycen.

Ein weiteres Bestreben dieser Arbeit ist die Synthese neuartiger Käfigmoleküle mit den synthetisierten Triptycenausteinen **79** und **80**. Unter anderem sollte hierbei versucht werden, den kuboktaedrischen [12+24]-Salphen-Käfig **81** zu erhalten (Abbildung 7). Dieser könnte aufgrund der enthaltenen Salphen-Einheiten eine Anwendung in der Komplexierung von Metallen und in der Katalyse ermöglichen.<sup>[72]</sup>



**Abbildung 7:** Vorgeschlagener kuboktaedrischer [12+24]-Salphen-Käfig. **81**

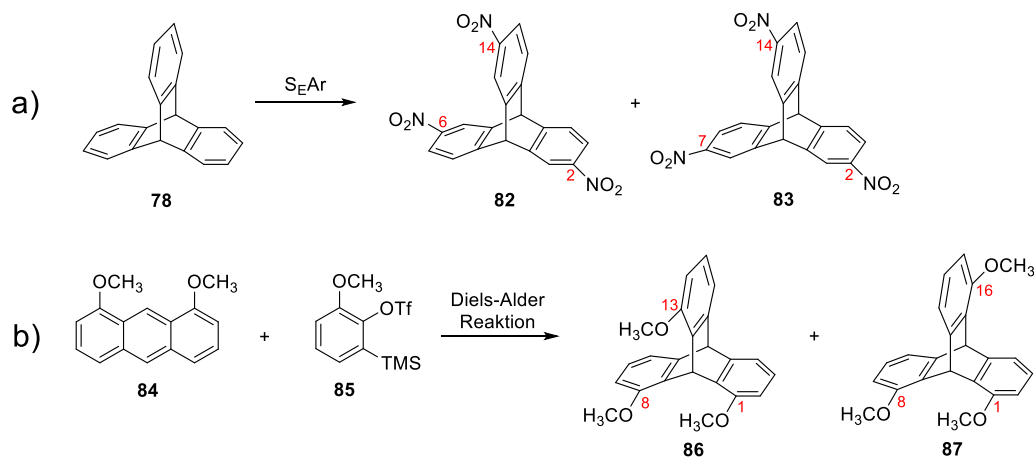


### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Auf Triptycen basierende tetratopische Bausteine für die Käfigsynthese

##### 3.1.1. Synthese des Triptycen-Grundkörpers

Bei der Auswahl eines geeigneten Bausteins für die Käfigsynthese müssen einige Kriterien beachtet werden. Wünschenswert sind hierbei Präkursoren mit einer hohen Rigidität, da eine zu hohe Flexibilität der eingesetzten Bausteine meist zur Bildung von Polymeren und nicht zur Ausbildung eines Käfigs führt.<sup>[73]</sup> Triptycen eignet sich aufgrund seiner Dreidimensionalität und hohen Rigidität sehr gut als Baustein für organische Käfigverbindungen.<sup>[38]</sup> Desweiteren hält das Triptycenmolekül eine Vielzahl an Funktionalisierungsmöglichkeiten bereit.<sup>[28c,47c,74]</sup> Diese Möglichkeiten zur Funktionalisierung können entweder am Triptycen selbst oder in einer der Vorstufen wahrgenommen werden.<sup>[28c,47c,74-75]</sup> Elektrophile aromatische Substitutionen am Triptycen **78** führen bevorzugt zu Substitutionen in 2-, 2,6-, 2,7- 2,6,14- und 2,7,14-Positionen.<sup>[74]</sup> Ein Beispiel für eine derartige Funktionalisierung ist zum Beispiel die Synthese von Trinitrotriptycen (Schema 15a).<sup>[74a]</sup>



**Schema 15:** a) Schematische Synthese des Trinitrotriptycens durch elektrophile aromatische Substitution,<sup>[74a]</sup> b) Schematische Synthese des Trimethoxytriptycens durch Diels-Alder-Reaktion.<sup>[48b]</sup>

Substitutionen an den Positionen 1,8,13 und 16 sind in der Literatur bekannt<sup>[28c,47c]</sup>, jedoch ist die Bindungsbildung in *ortho*-Position zu den Brückenköpfen aufgrund des „*fused ortho effects*“<sup>[76]</sup> sterisch stark gehindert und nicht für jedes Triptycenderivat wird

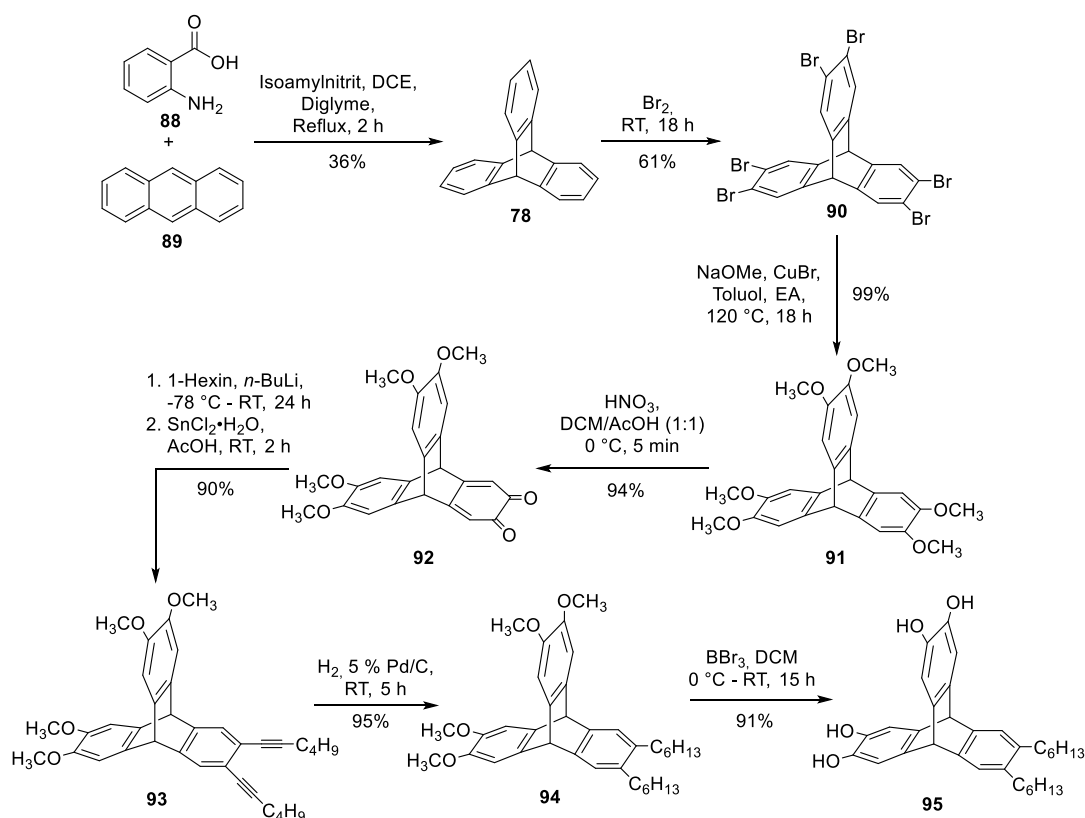


---

eine Umsetzung erreicht. In diesen Positionen werden unterschiedliche Substituenten daher bevorzugt durch die Funktionalisierung der Edukte des Triptycens und anschließender Diels-Alder-Reaktion eingeführt.<sup>[75]</sup> Ein Beispiel hierfür stellt zum Beispiel die Synthese von 1,8,13-Trimethoxytriptycen durch Diels-Alder-Reaktion zwischen Trimethylsilylphenyltriflat **85** und 1,8-Dimethoxyanthracen **84** dar (Schema 15b).<sup>[48b]</sup>

Das Thema dieses Kapitels ist die Synthese von vierfach formylierten Triptycenderivaten. Da die vierfache Formylierung jedoch an den durch den „*fused ortho effect*“ sterisch stark gehinderten Positionen des Triptycens stattfinden soll, muss wohl überlegt sein, über welche Route die Synthese dieser Moleküle überhaupt möglich ist. Ein weiteres Kriterium ist die Löslichkeit des später entstehenden Käfigs. Um zu vermeiden, dass der entstehende Käfig keine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzt, bzw. sich im schlimmsten Fall aufgrund der Löslichkeitsprobleme gar nicht erst formt, sollten löslichkeitsvermittelnde Gruppen bereits in die Peripherie des Triptycenbausteins eingeführt werden. Vor dem Einbau der Formylgruppen wurden daher zuerst die Triptycengrundbausteine **94** und **95** mit Methoxybenzaldehyd- bzw. Salicylaldehydmotiven und peripheren Hexanketten synthetisiert (Schema 16). Diese Bausteine wurden bereits von Dorothee Schindler im Laufe ihrer Masterarbeit<sup>[77]</sup> hergestellt. Sie führte auch erste Versuche zur vierfachen Formylierung dieser Bausteine durch, welche aber nicht zum gewünschten Produkt führten. Auf Basis dieser Untersuchungen sollte nun weitergeforscht und anschließend die vierfach formylierten Zielmoleküle erhalten werden. Die Syntheseroute (Schema 16) begann mit der Herstellung von Triptycen **78** nach Logullo und Friedman.<sup>[78]</sup> Dieses wird durch die Reaktion von Anthranilsäure **88** und Anthracen **89** über eine Arin-Zwischenstufe<sup>[79]</sup> gebildet. Danach folgte die Umsetzung zum Hexabromotriptycen **90**. Die Synthesemethode nach Hilton *et al.*<sup>[80]</sup> führt aufgrund des eingesetzten Eisens als Katalysator leicht zu einer Überbromierung, weswegen nach einer modifizierten Darstellungsweise gearbeitet wurde, bei der das Brom ohne Katalysator zum pulverisierten Triptycen zugegeben und über Nacht gerührt wird.<sup>[81]</sup> Ausgehend von Hexabromotriptycen **90** wurde Hexamethoxytriptycen **91** nach Ghanem *et al.* synthetisiert.<sup>[82]</sup> Hierbei handelt es sich um eine kupferkatalysierte Kupplungsreaktion mit Natriummethanolat. Um selektiv an einem der aromatischen Ringe des Triptycens

löslichkeitsvermittelnde Alkylketten einzuführen, wurde Hexamethoxytriptycen **91** zum Mono-Chinon **92** umgesetzt. Nach Zhao *et al.* kann die Oxidation von Hexamethoxytriptycen durch die Konzentration der verwendeten Salpetersäure und die Reaktionszeit gesteuert werden.<sup>[83]</sup> Bei Verwendung von 68%-iger Salpetersäure und einer Reaktionszeit von 5 min wird selektiv nur ein Ring oxidiert und es entsteht das Mono-Chinon **92**. Bei längeren Reaktionszeiten (30 min) werden auch die anderen Ringe des Triptycens oxidiert. Obwohl nach den Vorschriften von Zhao *et al.* gearbeitet wurde (68%-ige Salpetersäure, 5 min), entstand ein Gemisch aus unterschiedlich oxidierten Triptycenen. Erst die Herabsenkung der Reaktionstemperatur auf 0 °C führte ausschließlich zur Entstehung des Mono-Chinons **92**.

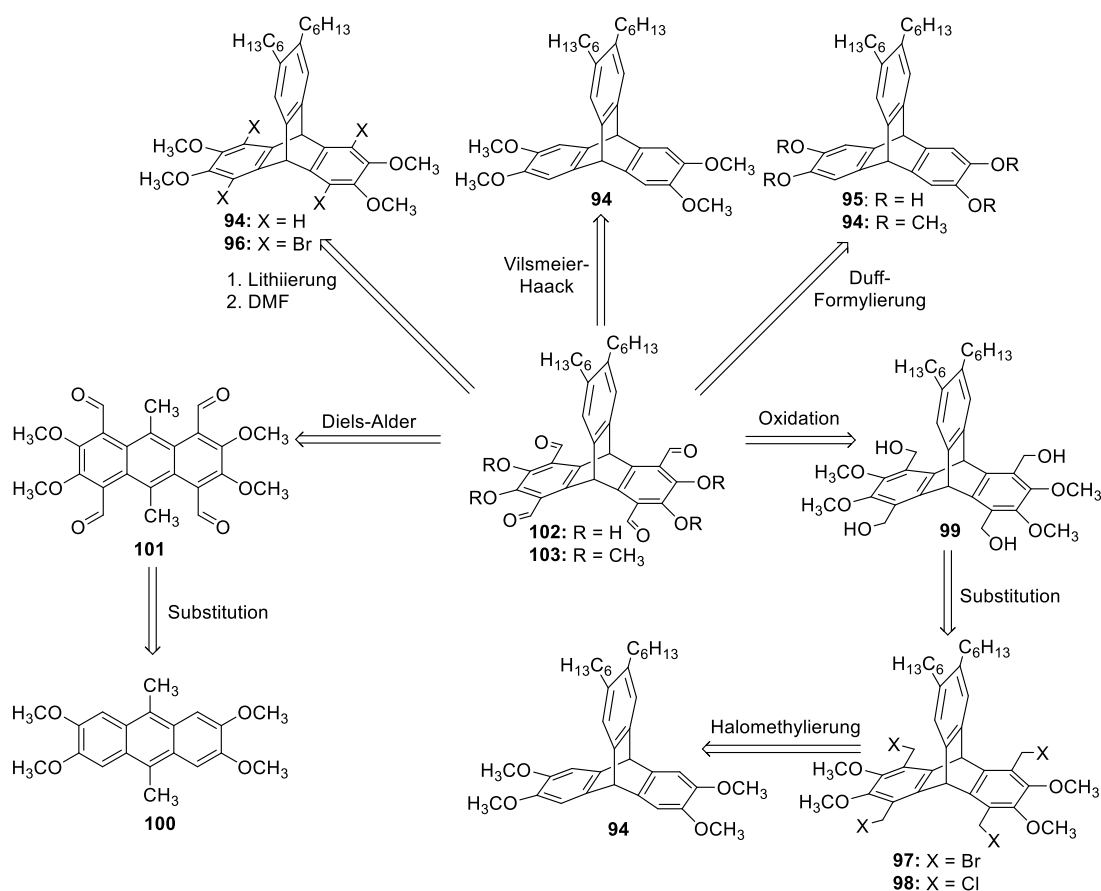


**Scheme 16:** Syntheseroute zum Tetraoltriptycen **95**.<sup>[77]</sup>

Der Einbau der löslichkeitsvermittelnden Gruppen geschah durch eine zweistufige Reaktion. Im ersten Schritt wurde Hexin durch Reaktion mit *n*-Butyllithium deprotoniert und an die Chinoneinheit des Mono-Chinons **92** addiert. Danach fand unter Zugabe von Zinn(II)chlorid die reduktive Rearomatisierung zu dem Alkin **93** statt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das Produkt in 90% Ausbeute erhalten.<sup>[77]</sup> Im nächsten Schritt wurden die Hexingruppen zu Hexangruppen reduziert.

Dies geschah durch eine Hydrierung von **93** mit Palladium auf Aktivkohle unter Wasserstoffatmosphäre.<sup>[77]</sup> Somit konnte das Tetramethoxytriptycen **94** als Triptycenderivat mit löslichkeitsvermittelnden Gruppen synthetisiert werden. Im letzten Schritt wurde das Tetramethoxytriptycem **94** mit Bromtribromid entschützt, wobei eine *o*-Demethylierung der Methoxygruppen zu Hydroxygruppen erfolgte.<sup>[77]</sup>

Nach Erhalt des Tetramethoxytriptycens **94** und des Tetraoltriptycens **95** muss nun überlegt werden, wie sich eine vierfache Formylierung dieser Verbindungen verwirklichen lässt. Es gibt eine Reihe unterschiedlicher Syntheserouten zum Einbau von Formylgruppen, welche in Schema 17 gezeigt sind.



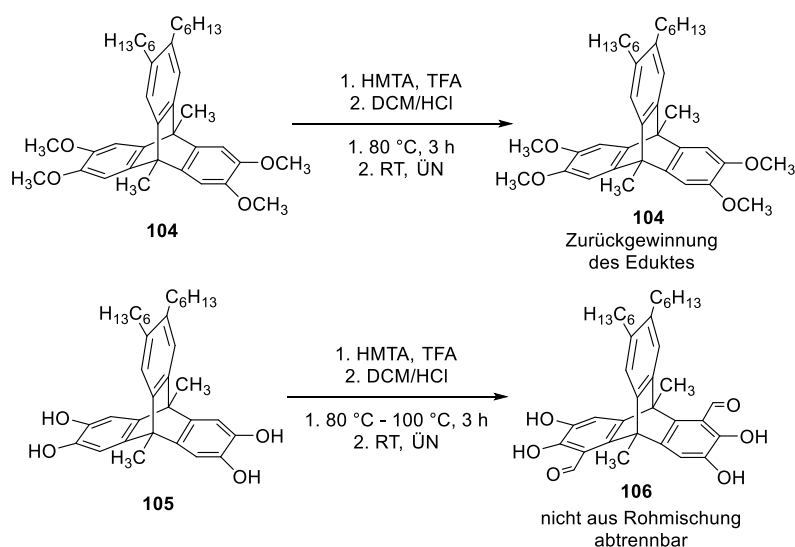
**Schema 17:** Retrosynthetische Darstellung verschiedener Syntheserouten zu den vierfach formylierten Triptycenausteilen **102** und **103**.

Zum einen wäre hierbei der direkte Einbau von Formylgruppen zu nennen. Dies kann durch eine Duff-Formylierung,<sup>[48b,84]</sup> Vilsmeier-Haack-Reaktion<sup>[85]</sup> oder eine Lithiierung mit anschließendem Abfangen der lithiierten Spezies mittels DMF geschehen.<sup>[28c]</sup> Der Einbau von Formylgruppen ist aber auch durch mehrstufige Synthesewege möglich. So lassen sich zum Beispiel zuerst Halomethylgruppen in das Triptycenen einbauen, welche

daraufliegend durch Hydroxygruppen ersetzt und zu Formylgruppen oxidiert werden können.<sup>[86]</sup> Die Substitution (Halomethylierung bzw. Formylierung) ist aber auch auf der Stufe des Anthracens denkbar und dieses substituierte Anthracen kann danach durch Diels-Alder-Reaktion<sup>[78]</sup> mit einem Arin zu einem Triptycenen umgesetzt werden. Diese unterschiedlichen Synthesemöglichkeiten sind Thema der nachfolgenden Kapitel.

### 3.1.2. Substitution des Triptycenenbausteins durch Formylierung

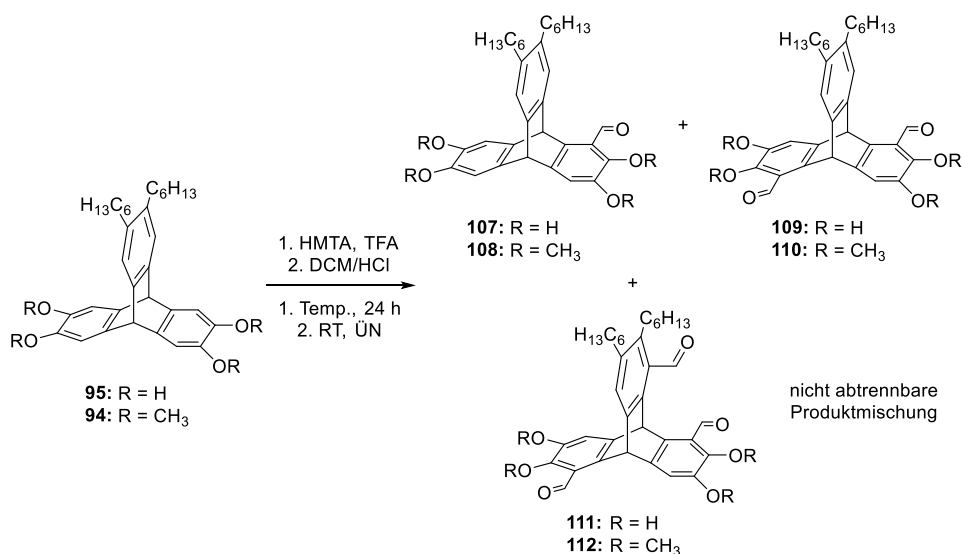
Der kürzeste Weg, eine vierfache Formylierung in den Triptycenenbaustein einzubringen, ist eine direkte Formylierung. Die Duff-Reaktion ist hierbei eine der meist genutzten Methoden zum Einführen von *ortho*-Formylierungen in elektronenreiche aromatische Verbindungen.<sup>[84]</sup> Diese Reaktion ist auch an Triptycenen gut anwendbar. So verwendeten zum Beispiel Mastalerz und Mitarbeiter eine dreifache Duff-Formylierung zur Synthese eines triptycenenbasierten Tris-Salicylaldehyds aus 1,8,13-Trihydroxytriptycenen.<sup>[48b]</sup> Dabei wurde mit einem leichten Überschuss an Hexamethylen-tetramin (HMTA, 1.3 Äquivalente pro Position) gearbeitet und bei 70 °C für 16 h gerührt. In der Literatur sind auch doppelte Formylierungen an einem Benzolring bekannt. So gelang zum Beispiel Shopsowitz *et al.* eine zweifache Formylierung verschiedener Brenzcatechine mittels HMTA unter Rückfluss.<sup>[28b]</sup> Bereits Dorothee Schindler versuchte im Rahmen ihrer Masterarbeit Tetraformyltriptycene mittels Duff-Formylierung zu erhalten. Hierbei verwendete sie die strukturell ähnlichen Triptycenderivate **104** und **105**, welche eine Methylsubstitution an den Brückenköpfen besaßen (Schema 18).<sup>[77]</sup>



**Schema 18:** Von Dorothee Schindler getestete Duff-Formylierung der an den Brückenköpfen methylierten Triptycenenbausteine **104** und **105**.<sup>[77]</sup>

Mit unterschiedlichen Äquivalenten an HMTA, Reaktionszeiten und Temperaturen wurde bei Verwendung von Tetramethoxytriptycen **104** als Reaktant nur Edukt zurückerhalten und mit Tetraoltriptycen **105** entstand nur das zweifach formylierte Triptycenen **106**. **106** konnte jedoch weder säulenchromatographisch noch durch Verwendung einer HPLC von den in der Reaktion entstehenden Neben- und Zersetzungsprodukten abgetrennt werden.

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden nun die an den Brückenköpfen unsubstituierten Triptycene **94** und **95** umgesetzt. (Schema 19).



**Schema 19:** Duff-Formylierung der Triptycene **94** und **95**.

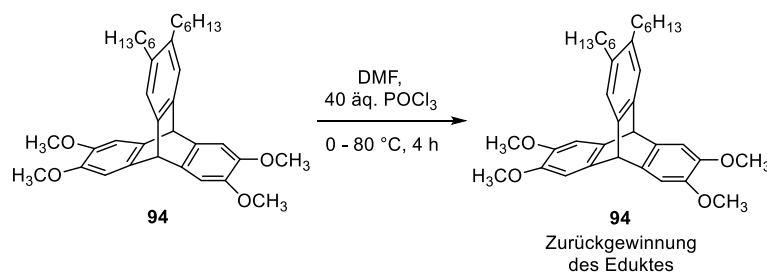
Hierbei wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 1). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der erhaltenen Rohmischungen wiesen Signale bei einer chemischen Verschiebung um  $\delta = 10.64$  ppm auf, welche im charakteristischen Bereich für Aldehydprotonen lagen. Die Signale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ließen sich nicht eindeutig zuordnen und deuteten weiterhin auf das Entstehen von Produktmischungen hin, was mittels DART-Massenspektrometrie bestätigt werden konnte (Tabelle 1). Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, konnte ähnlich wie bei den Versuchen von Dorothee Schindler keine vierfach formylierte Spezies nachgewiesen werden. Dafür wurde die Existenz sowohl einfach, zweifach und dreifach formylierter Triptycene bestätigt. Aufgrund der elektronischen Beugünstigung der Zweitformylierung an einem bereits formylierten Triptycenenring liegt die Vermutung nahe, dass die Formylierung jeweils einmal an allen drei aromatischen Ringen des Triptycens stattgefunden hat. Es wurde erfolglos versucht, die erhaltenen Produktgemische mittels Säulenchromatographie bzw. rHPLC

voneinander zu trennen.

**Tabelle 1:** Reaktionsbedingungen der Duff-Formylierung der Triptycene **94** und **95** (Schema 19). Die Ergebnisse wurden per DART-Massenspektrometrie erhalten.

Ansatz	HMTA	TFA	Temperatur	Ergebnis
a) R = OCH <sub>3</sub>	5.2 Äq	>50 Äq	80 °C	1+2-fach formyliert
b) R = OCH <sub>3</sub>	5.2 Äq	>50 Äq	120 °C	1+2-fach formyliert
c) R = OCH <sub>3</sub>	5.2 Äq	>50 Äq	160 °C	2+3-fach formyliert
d) R = OH	5.2 Äq	>50 Äq	80 °C	2+3-fach formyliert
e) R = OH	5.2 Äq	>50 Äq	120 °C	1-3-fach formyliert

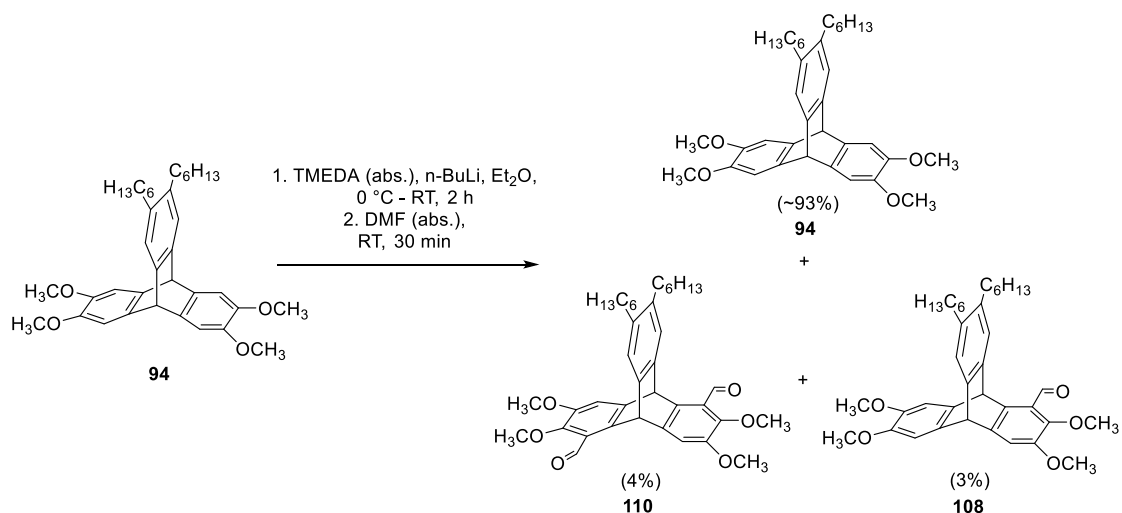
Neben der Duff-Formylierung wird auch die Vilsmeier-Haack-Reaktion zur Formylierung von Aromaten angewendet.<sup>[85]</sup> Da durch Duff-Formylierung keine vierfache Substitution der Triptycenausteile erzielt werden konnte, wurde als nächstes diese Synthesemethode gewählt. Hierzu wurde das Tetramethoxytriptycens **94** unter Schlenkbedingungen in absolutem DMF gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit POCl<sub>3</sub> versetzt. Nach 30-minütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung auf 80 °C erhitzt und weitere vier Stunden lang gerührt (Schema 20). Nach Zugabe von NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und anschließender wässriger Aufarbeitung konnte allerdings nur das Edukt zurückgewonnen werden (nachgewiesen durch Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie).



**Schema 20:** Versuch der Formylierung des Tetramethoxytriptycens **94** durch Vilsmeier-Haack-Reaktion.

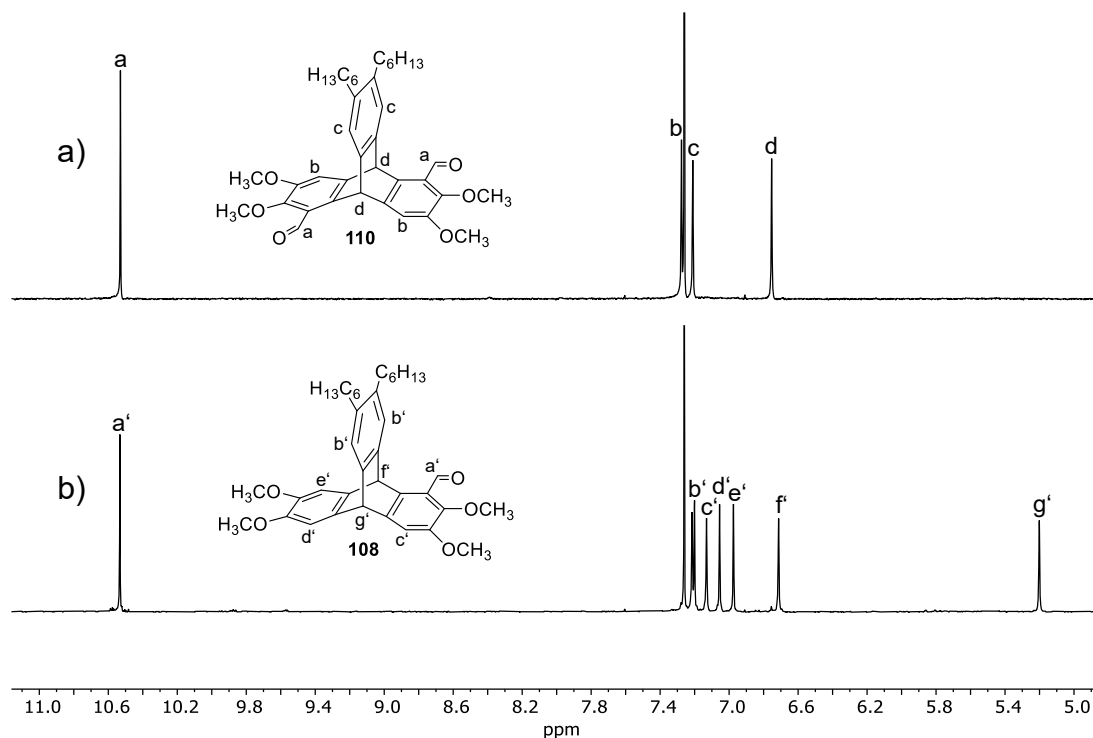
Eine weitere Möglichkeit zur Formylierung in *ortho*-Position ist die Lithiierung mittels *n*-BuLi und anschließender Formylierung durch DMF. Eine solche zweifache Formylierung eines Triptycensrings konnte von Hui *et al.* an 2,3-Dimethoxytriptycens gezeigt werden.<sup>[28c]</sup> Auch Dorothee Schindler verwendete diese Reaktionsbedingungen an dem in Brückenkopffosition substituierten Triptycens **104**, aber weder im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch durch UPLC-MS konnten formylierte Spezies nachgewiesen werden.<sup>[77]</sup> Von diesen Ergebnissen ausgehend wurde nun das Tetramethoxytriptycens **94** mit

TMEDA und *n*-BuLi in absolutem Diethylether umgesetzt. Danach erfolgte die Zugabe von trockenem DMF und die entstehende Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt (Schema 21). Mittels MALDI-Massenspektrometrie konnte eine Mischung aus Edukt sowie ein- und zweifach formylierten Produkten nachgewiesen werden. Diese Mischung wurde per HPLC (Hexan/EtOAc 4:1) aufgetrennt und das zweifach formylierte Produkt **110** konnte in 4% Ausbeute und das einfach formylierte Produkt **108** in 3% Ausbeute von der Produktmischung abgetrennt werden.



**Schema 21:** Synthese der formylierten Triptycenderivate **108** und **110** mittels Lithiierung.

In Abbildung 8 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden erhaltenen Produkte gezeigt. Der erfolgte Einbau der Formylgruppen ist eindeutig an dem entstehenden Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 10.53$  ppm zu erkennen, welches für das Diformyltriptycen **110** ein Integral von zwei und für das Monoformyltriptycen **108** ein Integral von eins besitzt. Durch die gleiche räumliche Nähe der aromatischen Protonen zu den Formylprotonen in Verbindung **110** ergeben diese nur ein einziges Signal für die aromatischen Protonen der substituierten Ringe H<sup>b</sup> bei  $\delta = 7.28$  ppm. Im Gegensatz dazu erzeugen die aromatischen Protonen des einfach formylierten Produkts **108** drei unterschiedliche Signale bei  $\delta = 7.13$  ppm (H<sup>c</sup>),  $\delta = 7.06$  ppm (H<sup>d</sup>) und  $\delta = 6.97$  ppm (H<sup>e</sup>). Auch die Brückenkopfprotonen der beiden Verbindungen unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Umgebung. Wo bei dem Diformyltriptycen **110** nur ein Singulett mit einem Integral von zwei bei  $\delta = 6.75$  ppm zu sehen ist, ist dieses bei dem Monoformyltriptycen **108** in zwei Singulett mit einem Integral von jeweils eins bei  $\delta = 6.71$  ppm und  $\delta = 5.20$  ppm aufgespalten.

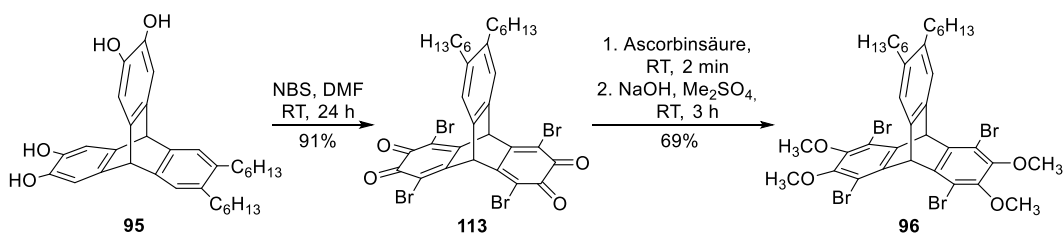


**Abbildung 8:** Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) a) des zweifach formylierten Derivats **110**, b) des einfach formylierten Derivats **108**.

Die Formylierung über eine Lithiierung mittels Deprotonierung an dem Tetramethoxytriptycen **94** führt also nur zur Ausbildung einfach und zweifach formylierter Verbindungen, aber nicht zum Erhalt der benötigten vierfach formylierten Spezies. Eine andere Möglichkeit, eine vierfache Formylierung des Triptycens zu erreichen, wäre über einen Halogen-Lithium-Austausch, welcher eine höhere Regioselektivität aufweist. Dieser Ansatz wurde bereits von Dorothee Schindler probeweise in ihrer Masterarbeit durchgeführt. Es kam zur Ausbildung einer Reaktionsmischung, in der die einfach bis vierfach formylierten Produkte nachgewiesen werden konnten. Eine Optimierung der Synthese und das Abtrennen der Produkte wurden allerdings aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt. Die dabei verwendeten Bedingungen sollten nun verbessert werden, um das vierfach formylierte Produkt zu erhalten. Hierbei musste zuerst das Tetrabromtriptycen **96** synthetisiert werden (Schema 22). Dies erfolgte durch eine gleichzeitige selektive Bromierung und Oxidation des Tetraoltriptycens **95** zum Bis-Chinon **113**. Dazu wurde das Tetraoltriptycen **95** in DMF gelöst und 24 h bei Raumtemperatur mit *N*-Bromsuccinimid gerührt. Nach Säulenchromatographie wurde ein roter Feststoff in 91% Ausbeute erhalten. Im nächsten Schritt wurde eine Lösung des Bis-Chinon **113** in einem entgastem THF/Wasser-Gemisch unter Argonatmosphäre mit

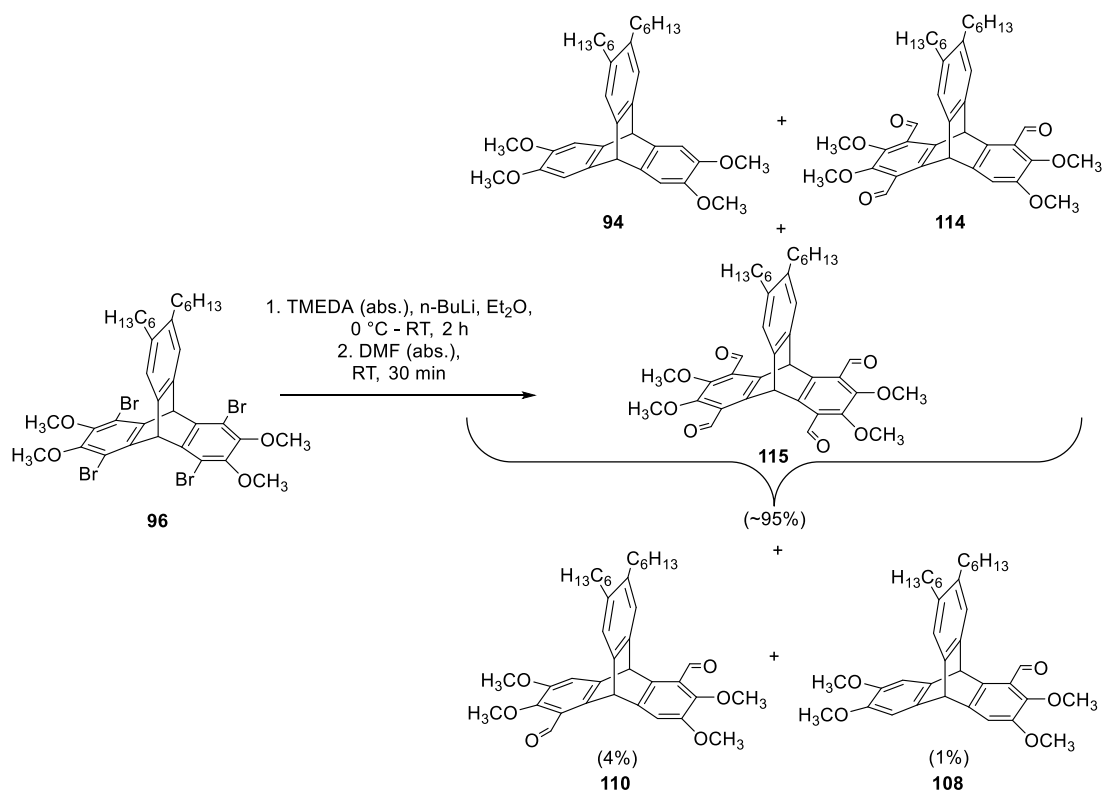


Ascorbinsäure reduziert. Danach fand die Zugabe von entgaster Natronlauge und Dimethylsulfat statt.<sup>[77]</sup>



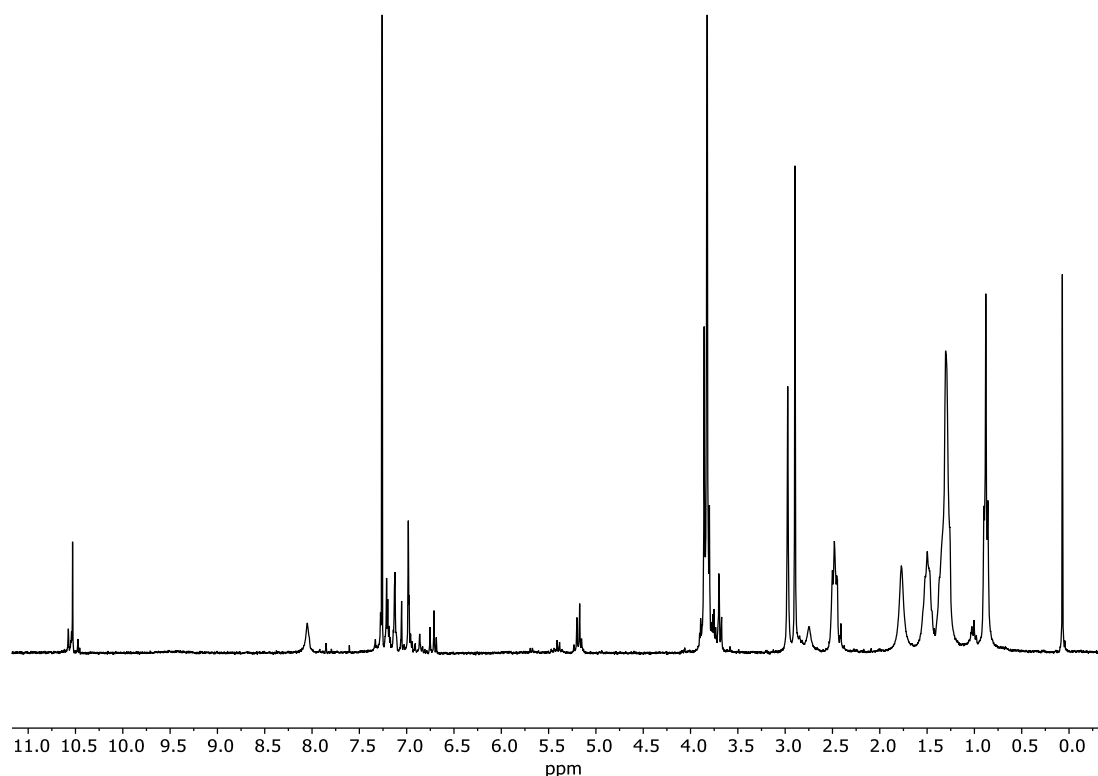
**Schema 22:** Syntheseweg zur vierfach bromierten Spezies **96**.

Anschließend erfolgte der Halogen-Lithium-Austausch am Tetrabromtriptycyl **96**. Dies geschah analog zur Formylierung des Tetramethoxytriptycyls **94** unter Verwendung von TMEDA, *n*-BuLi und DMF (Schema 23).



**Schema 23:** Halogen-Lithium-Austausch am Tetrabromtriptycyl **96**.

Die erhaltene Rohmischung wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 9). Die Signale bei  $\delta = 10.53$  ppm bestätigen eine stattgefundene Formylierung der Verbindung. Es sind mehrere Signale im aromatischen Bereich zu erkennen, welche auf eine Produktmischung unterschiedlich formylierter Produkte schließen lassen.

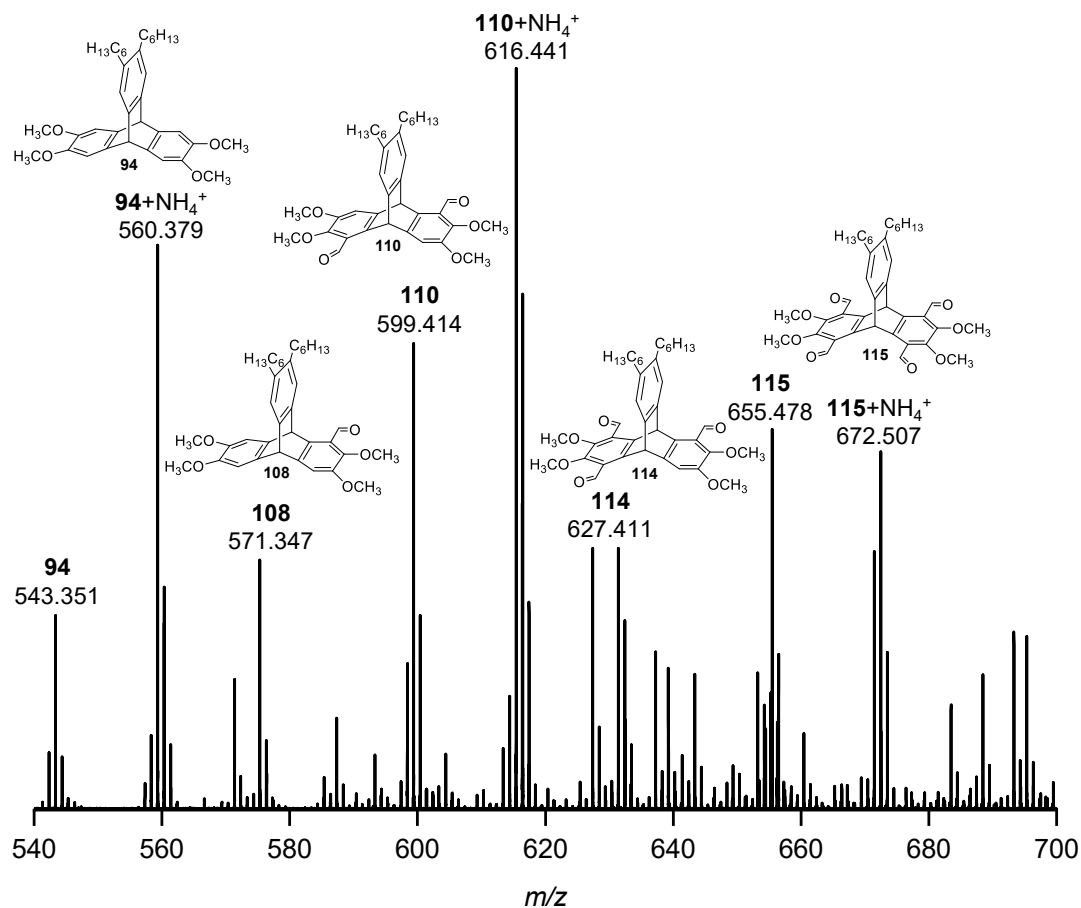


**Abbildung 9:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der Produktmischung des Halogen-Lithium-Austauschs von **96**.

Mittels DART-Massenspektrometrie konnte eine Mischung aus einfach, zweifach, dreifach und vierfach formyliertem Produkt nachgewiesen werden (Abbildung 10). Neben diesen unterschiedlich formylierten Produkten konnten auch weitere Signale bestimmt werden, die durch die Substitution der Bromatome durch ein Wasserstoffatom und nicht durch eine Aldehydgruppe entstanden sind. Da bereits ein hoher Überschuss an Reagenzien verwendet und unter Schlenkbedingungen mit frisch getrocknetem TMEDA und trockenem DMF gearbeitet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass auch mit weiteren Versuchen keine vollständige Umsetzung erzielt werden kann. Nach Aufreinigung durch HPLC (Hexan/EtOAc 4:1) konnte allerdings nur das zweifach formylierte Produkt **110** in 4% Ausbeute und das einfach formylierte Produkt **108** in 1% Ausbeute in genügender Reinheit abgetrennt werden.

Mit den in diesem Kapitel verwendeten direkten Formylierungsmethoden (Duff-Formylierung, Vilsmeier-Haack und Lithium-Austausch) konnte die gewünschte vierfache Substitution des Tetramethoxytriptycens **94** und des Tetraoltriptycens **95** nicht erreicht werden. Zwar war im Falle des versuchten Halogen-Lithium-Austauschs mit dem vierfach bromierten Triptycenbaustein **96** das gewünschte vierfach formylierte Produkt im erhaltenen Massenspektrum zu sehen, aber es konnte nicht von der Produktmischung

abgetrennt werden. Aus diesem Grund wird sich im nächsten Kapitel mit einer weiteren Methode beschäftigt, bei der zuerst eine Halomethylierung der Triptycene stattfinden soll und die Halomethylgruppen später zu Formylgruppen überführt werden können.



**Abbildung 10:** DART-Massenspektrum der Reaktionsmischung erhalten aus dem Halogen-Lithium-Austausch an dem vierfach bromierten Triptycenaustein **96** (Schema 23).

### 3.1.3. Substitution des Triptycenausteins durch Halomethylierung

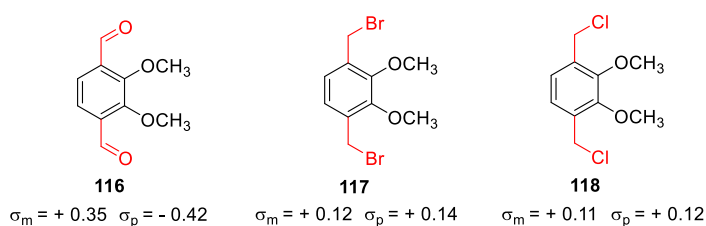
Die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten organischer Reaktionen können aus empirischen Korrelationen abgeleitet werden. Es handelt sich hierbei um lineare freie Enthalpie-Beziehungen. Hammett und Burkhardt gelang es eine Gleichung aufzustellen, mit der sich die Seitenkettenreaktivität substituierter Benzol-Derivate berechnen lässt.<sup>[87]</sup> Im Allgemeinen gibt es zwei Formen der Hammett-Gleichung:

$$\text{Für Geschwindigkeiten: } \lg k = \lg k_0 + \rho \cdot \sigma \quad (1)$$

$$\text{Für Gleichgewichte: } \lg K = \lg K_0 + \rho \cdot \sigma \quad (2)$$

Hierbei handelt es sich bei  $k_0$  bzw.  $K_0$  um die Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstante des jeweiligen unsubstituierten Benzol-Derivats und bei  $k$  bzw.

$K$  um die Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstante des jeweiligen substituierten Benzol-Derivats.  $\rho$  ist eine Reaktionskonstante, die von der Art der Reaktion und deren Versuchsbedingungen abhängt. Bei  $\sigma$  handelt es sich um die Substitutionskonstante, die ein Maß für den polaren Effekt des Erstsubstituenten in einer bestimmten Position ist.<sup>[87]</sup> Die Substitutionskonstante wird durch mesomere und induktive Effekte beeinflusst. Besitzt  $\sigma$  einen positiven Wert, bedeutet dies eine Aktivierung elektrophiler aromatischer Substitutionen am Benzolring. Negative Werte wirken sich deaktivierend auf die Reaktion aus. Die für diese Arbeit wichtigen  $\sigma$ -Werte sind in Abbildung 11 am Beispiel von Veratrol gezeigt.

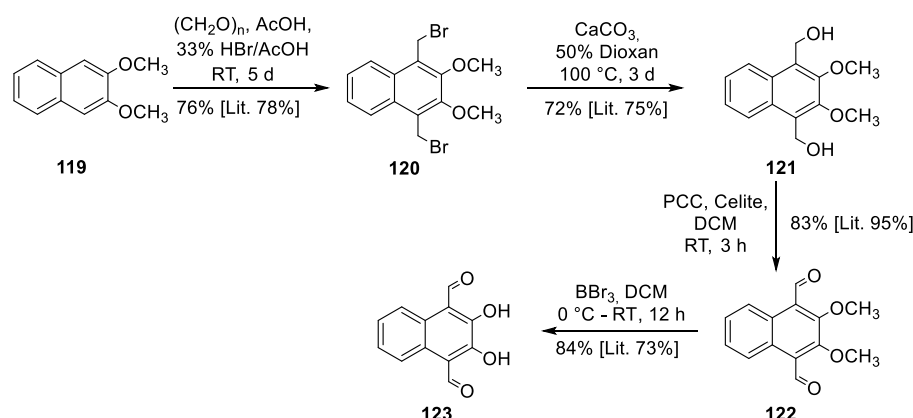


**Abbildung 11:** Werte der Substitutionskonstante  $\sigma$  für unterschiedliche Substituenten an Veratrol.<sup>[88]</sup>

Anhand dieser Werte ist die Problematik des direkten Einbaus der Formylgruppe sofort zu erkennen. Wo bei der Erstsubstitution des Benzolrings noch ein aktivierender Effekt vorliegt, übt die eingebaute Formylgruppe einen deaktivierenden Effekt auf die Zweitsubstitution aus und es kann keine weitere Formylgruppe eingebaut werden. Umgekehrt verhält es sich beim Einbau von Bromomethylgruppen. Hier wirkt, auch nachdem bereits eine Bromomethylgruppe am Benzolring substituiert wurde, ein aktivierender Effekt auf den Benzolring und es kann zu einer weiteren Substitution kommen. Um den deaktivierenden Effekt der Aldehydgruppe zu umgehen bestände also die Möglichkeit, zuerst Bromomethylgruppen in das Molekül einzubauen und diese anschließend in Aldehydgruppen zu überführen.<sup>[86]</sup>

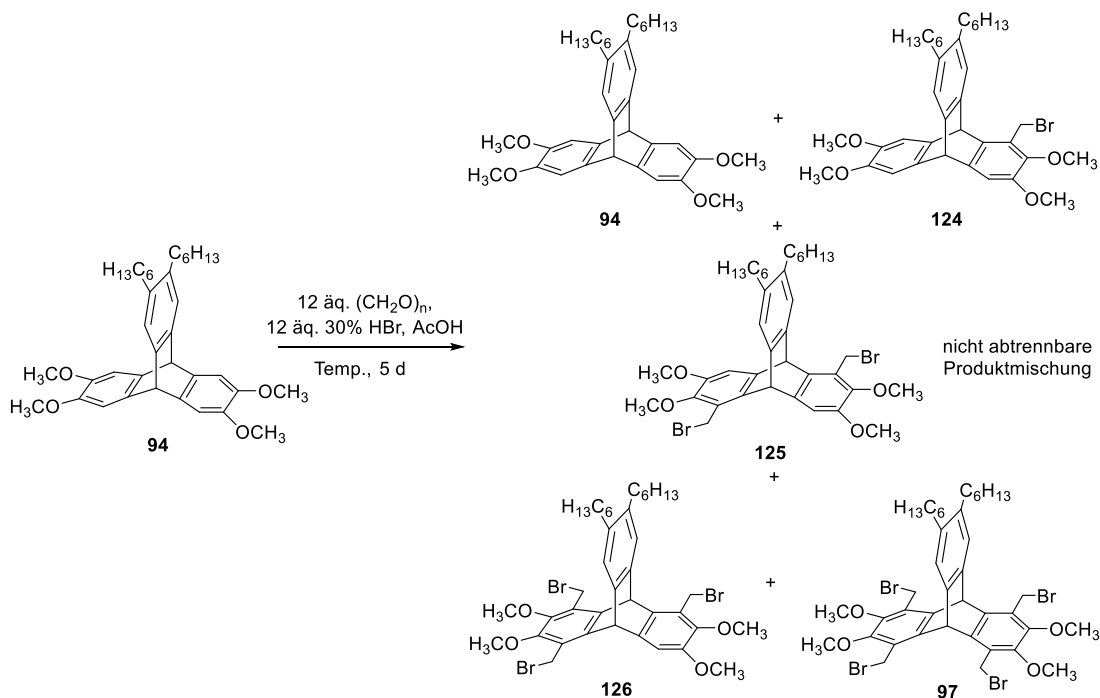
Die direkte Formylierung scheiterte auch im Falle von Tran *et al.*, bei denen die zweifache Formylierung von 1,2-Dihydroxynaphthalin nicht möglich war und deswegen eine alternative Syntheseroute verwendet wurde.<sup>[86a]</sup> 1,2-Dimethoxynaphthalin **119** wurde hierfür mittels Paraformaldehyd und 33%-iger Bromwasserstoffsäure zum bromomethylierten Derivat **120** überführt. Danach erfolgte der Austausch der Bromatome durch Hydroxygruppen unter Einwirkung von Calciumcarbonat und einer 50%-igen wässrigen Dioxanlösung. Eine anschließende Oxidation der Hydroxygruppen durch Pyridiniumchlorochromat (PCC) führte zum Aldehyd **122**. Danach erfolgte eine

Entschützung mit Bortribromid zum Diol **123** (Schema 24). Alle Reaktionsschritte konnten reproduziert und die Produkte in literaturnahen Ausbeuten erhalten werden.



**Schema 24:** Syntheseroute zum Naphthalindiol **123**.<sup>[86a]</sup>

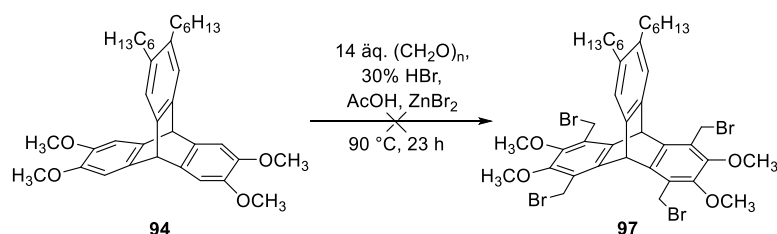
Aufgrund dieser Ergebnisse wurde sich dafür entschieden, einen Umweg über die Halomethylierung am Tetramethoxytryptycen **94** zu gehen. Hierbei gibt es unterschiedliche Reaktionen und Bedingungen, auf die im weiteren Verlauf Bezug genommen wird. Als Erstes wurden verschiedene Bromomethylierungsvarianten ausgetestet, um die gewünschte vierfache Substitution zu erhalten. Hierzu wurde Tetramethoxytryptycen **94** mit 12 Äquivalenten Paraformaldehyd und 12 Äquivalenten 30%-iger HBr für 5 Tage bei Raumtemperatur bzw.  $50^\circ\text{C}$  gerührt (Schema 25).



**Schema 25:** Bromomethylierung von Tetramethoxytryptycen **94**.

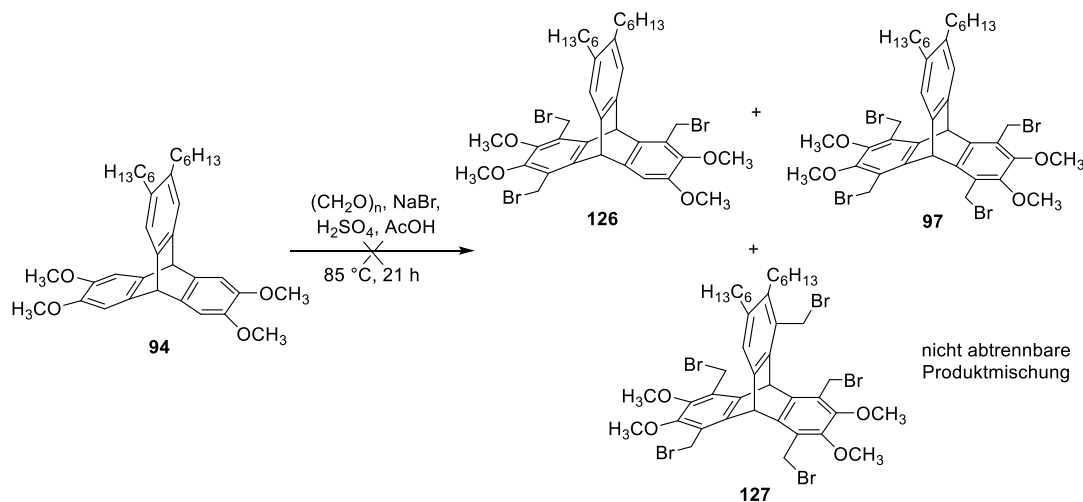
In beiden Fällen (Raumtemperatur bzw. 50 °C) wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eine Mischung unterschiedlicher Produkte nachgewiesen. Das Massenspektrum bestätigte die Präsenz von Edukt, einfach, zweifach, dreifach und vierfach substituiertem Produkt in der Reaktionsmischung, welche allerdings nicht durch Säulenchromatographie abgetrennt werden konnten.

Daraufhin wurde die Bromomethylierungsvariante mit Bromwasserstoffsäure und Zink(II)bromid getestet (Schema 26).<sup>[89]</sup> Es wurde ein schwerlöslicher Feststoff erhalten, der nicht mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte. Von dem erhaltenen DART-Massenspektrum ließen sich keine Rückschlüsse auf die stattgefundenene Reaktion ziehen.



**Schema 26:** Versuch der Bromomethylierung von **94** mittels Zink(II)bromid.

Desweiteren wurde die Bromomethylierung mit Natriumbromid und Schwefelsäure nach Kubiczek und Neugebauer angewandt (Schema 27).<sup>[90]</sup>

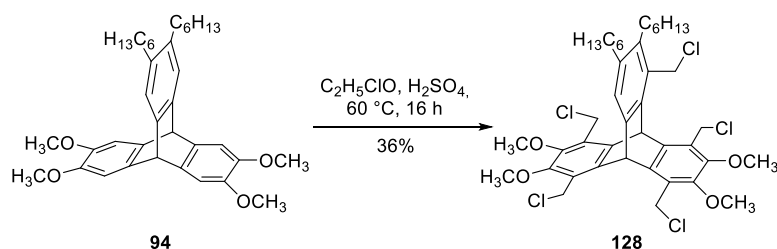


**Schema 27:** Bromomethylierung von Tetramethoxytryptycen **94** mittels NaBr und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Das MALDI-Massenspektrum ließ eine Mischung aus dreifach, vierfach und fünffach bromomethylierten Produkten erkennen, welche nicht vollständig durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten. Der Nachweis der fünffach bromomethylierten Spezies stellt ein Problem dar, da dies bedeutet, dass es zu einer

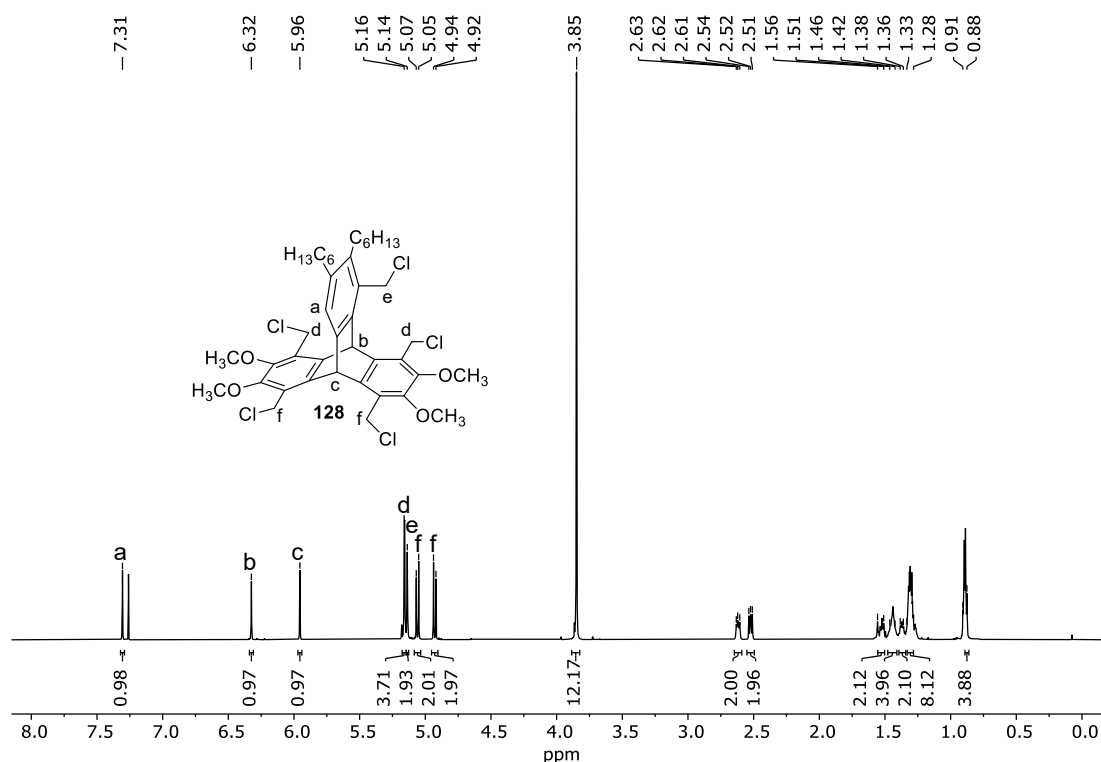
ungewollten Substitution der aromatischen Protonen neben den Hexylketten gekommen ist, welche die Optimierung der Synthese erschwert.

Daraufhin wurde sich für eine andere Variante der Halomethylierung entschieden. Hierbei handelte es sich um die Chloromethylierung nach Li *et al.*<sup>[91]</sup>, bei der das Edukt in Chloromethylmethylether gelöst, danach mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und für 16 h unter Rückfluss erhitzt wird (Schema 28). Allerdings wurde durch diese Methode ebenfalls eine Überreaktion erreicht und das fünffach chloromethylierte Produkt durch DART-Massenspektrometrie und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Nach Säulenchromatographie und rHPLC konnte das fünffach chloromethylierte Produkt **128** in 36% Ausbeute abgetrennt werden.



**Schema 28:** Chloromethylierung des Tetramethoxytryptecens **94** zu dem fünffach chloromethylierten Triptecenderivat **128**.

Aufgrund der fünffach stattgefundenen Substitution erscheint im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **128** (Abbildung 12) nur noch ein aromatisches Signal für das Proton H<sup>a</sup> bei  $\delta = 7.31$  ppm. Die Signale der zwei Brückenköpfe sind aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Nähe zu den Chloromethylgruppen in zwei Singulets aufgespalten, wobei das Signal bei  $\delta = 6.32$  ppm dem Brückenkopfproton H<sup>b</sup> und das Signal bei  $\delta = 5.96$  ppm dem Brückenkopfproton H<sup>c</sup> entspricht. Die Chloromethylgruppen bilden ein kompliziertes Muster. Das Signal H<sup>c</sup> der Chloromethylprotonen des einfach substituierten Triptecenrings führt zu einem Singulett bei  $\delta = 6.14$  ppm. Die Chloromethylprotonen H<sup>d</sup> ergeben ein Dublett bei  $\delta = 5.16$  ppm mit einer <sup>4</sup>J-Kopplung von 2.8 Hz, welches durch die Kopplung mit den Protonen H<sup>e</sup> und H<sup>f</sup> hervorgerufen wird. Dadurch werden die Protonen H<sup>f</sup> in zwei Dubletts bei  $\delta = 5.06$  ppm und  $\delta = 4.93$  ppm mit einer <sup>3</sup>J-Kopplung von 11.0 Hz aufgespalten. Die Methoxyprotonen führen aufgrund der Kopplung mit den Chloromethylgruppen H<sup>d</sup>, H<sup>e</sup> und H<sup>f</sup> zu einem Dublett bei  $\delta = 3.85$  ppm mit einer <sup>4</sup>J-Kopplung von 1.3 Hz.



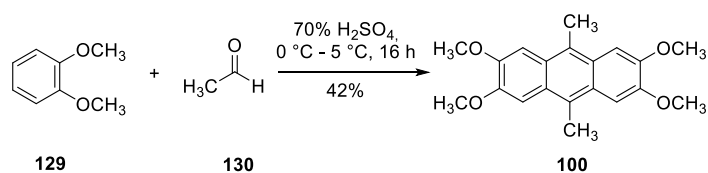
**Abbildung 12:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) des fünffach chloromethylierten Triptycens **128**. Die Halomethylierung stoppt also nicht auf der Stufe des vierfach substituierten Triptycens, sondern auch der Ring mit den Hexylketten wird substituiert. Dies macht die gezielte Synthese des vierfach substituierten Derivates schwierig. Um den benötigten vierfach formylierten Triptycenbaustein zu erhalten, muss also ein anderes Edukt verwendet werden als das Tetramethoxytriptycen **94**, da die aromatischen Positionen in Nachbarschaft zu den Hexylgruppen zu reaktiv sind und unerwünschte Substitutionsreaktionen eingehen. So könnte zum Beispiel anstatt in dem Triptycen selbst schon in der Vorstufe, dem Anthracen, eine Substitution durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Deaktivierung der aromatischen Positionen, an denen keine Substitution stattfinden soll. Dies kann zum Beispiel durch den Einbau elektronenziehender Gruppen in Nachbarschaft zu diesen Positionen erreicht werden.

### 3.1.4. Substitution am Anthracen

Aufgrund der in Kapitel 3.1.3 festgestellten Problematik der Übersubstitution des Triptycenbausteins wurde versucht, dies durch eine andere Synthesestrategie zu verhindern. Triptycene werden durch die Diels-Alder-Reaktion eines Anthracens und eines Arins erhalten.<sup>[78]</sup> Lässt sich das Triptycen selbst nicht an den gewünschten

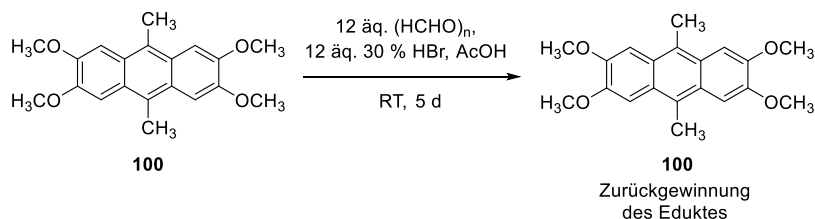


Positionen substituieren, kann es von Vorteil sein, das benötigte Substitutionsmuster im Anthracen einzuführen. Durch Reaktion mit einem geeigneten Arin wird somit ein Triptycen erhalten, welches die Substituenten an den geforderten Positionen besitzt. Infolge dieser Überlegungen sollte nun die Substitution auf der Stufe des Anthracens durchgeführt werden. Hierbei wurde sich für Tetramethoxyanthracen **100** als Ausgangsbaustein entschieden, welches durch Kondensation von Veratrol **129** mit Acetaldehyd **130** in 70%-iger Schwefelsäure hergestellt wird (Schema 29).<sup>[92]</sup>



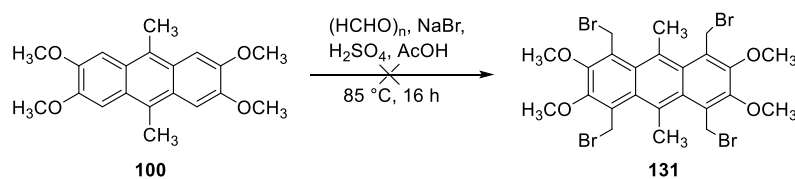
**Schema 29:** Synthese des Tetramethoxyanthracens **100** durch eine Kondensationsreaktion zwischen Veratrol **129** und Acetaldehyd **130**.

An dem Tetramethoxyanthracen **100** wurden nun unterschiedliche Bromomethylierungen ausgetestet, um eine vierfache Substitution zu erreichen. Aus der Reaktion mit 12 Äquivalenten Paraformaldehyd und 12 Äquivalenten 30%-iger HBr konnte nur das Edukt zurückgewonnen werden (Schema 30).



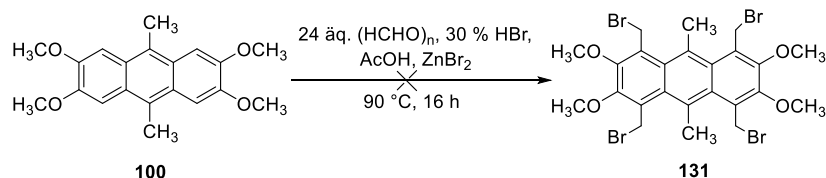
**Schema 30:** Versuch der Bromomethylierung am Anthracen **100** mit Paraformaldehyd und HBr.

Die Reaktion unter Verwendung von Natriumbromid und Schwefelsäure führte zu einem unlöslichen dunkelviolettten Feststoff (Schema 31).<sup>[90]</sup> Der Feststoff konnte aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nicht mittels NMR-Spektroskopie analysiert werden. Untersuchungen durch DART-Massenspektrometrie zeigten keine Hinweise auf eine stattgefundenene Bromomethylierung der Verbindung. Das DART-Massenspektrum lieferte weiterhin keine Aussage darüber, welche Reaktion stattgefunden haben könnte.



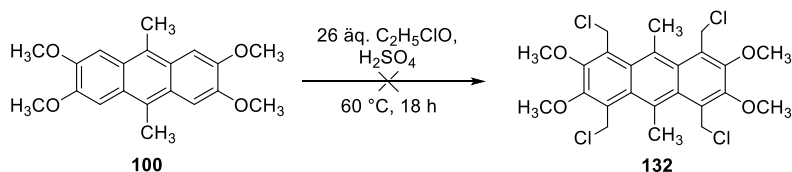
**Schema 31:** Versuch der Synthese des vierfach bromomethylierten Anthracens **131** durch Bromomethylierung mit Natriumbromid und Schwefelsäure.

Anschließend wurde die Bromomethylierungsvariante mit Zinkbromid verwendet (Schema 32).<sup>[89]</sup> Auch in diesem Fall entstand ein unlöslicher dunkelvioletter Feststoff, der sich nicht für die NMR-Spektroskopie eignete. Das Massenspektrum ähnelte dem aus der Methode von Kubiczek und Neugebauer.



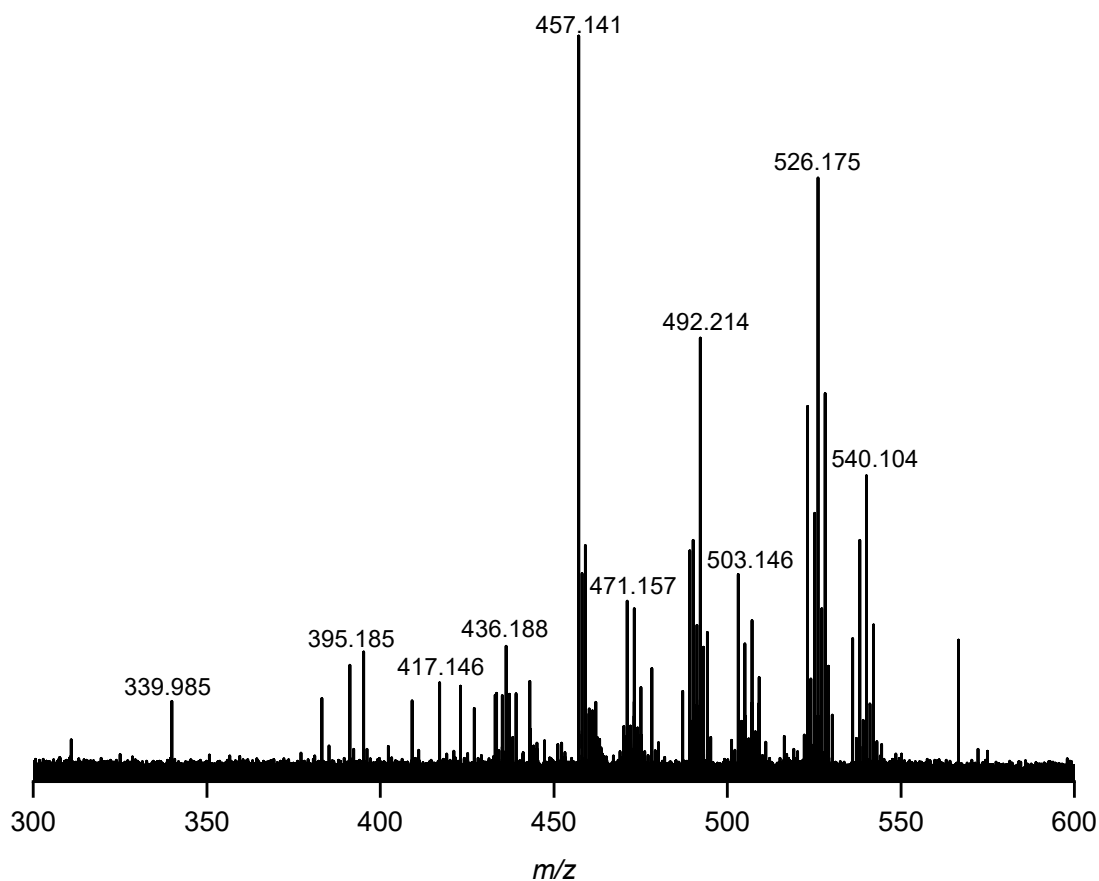
**Schema 32:** Versuch der Synthese des vierfach bromomethylierten Anthracens **131** durch Bromomethylierung mit Zinkbromid.

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass der Erhalt eines vierfach substituierten Anthracens mittels Bromomethylierung nicht möglich zu sein scheint. Darauffolgend wurde die Chloromethylierung mittels Chloromethylmethylether und Schwefelsäure als Katalysator am Tetramethoxyanthracen **100** getestet (Schema 33).<sup>[91]</sup>



**Schema 33:** Versuch der Synthese des vierfach chloromethylierten Anthracens **132**.

Nach Entfernen des Chloromethylmethylethers wurde ein unlöslicher dunkelvioletter Feststoff erhalten, der nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Das erhaltene DART-Massenspektrum ist in Abbildung 13 zu sehen. Werden die Signale des Massenspektrums mit den berechneten molaren Massen der unterschiedlich substituierten Anthracenderivate (Tabelle 2) verglichen, kann nur das Signal bei  $m/z = 471.1565$  zugeordnet werden, bei dem es sich um das dreifach substituierte Produkt handeln könnte. Die restlichen Signale lassen sich weder dem Edukt noch einem der substituierten Zwischenprodukte zuordnen. Durch die schlechte Löslichkeit des erhaltenen Feststoffs stellte sich die Trennung der Reaktionsmischung als schwierig heraus.



**Abbildung 13:** DART-Massenspektrum der Chloromethylierung des Tetramethoxyanthracens **100** (Schema 33).

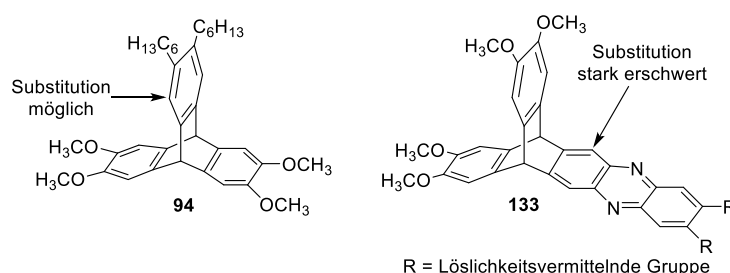
**Tabelle 2:** Molare Massen der unterschiedlichen Zwischenprodukte der Chloromethylierung des Tetramethoxyanthracens **100**. Ermittelt durch DART-Massenspektrometrie.

Stoff	Molare Masse [g/mol]
Edukt	326.392
1-fach	374.861
2-fach	423.330
3-fach	471.799
4-fach	520.268

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Einführung von Substituenten in *ortho*-Position auf der Stufe des Anthracens nicht möglich zu sein scheint. Um ein vierfach in *ortho*-Position substituiertes Triptycen zu erhalten, muss also ein anderer Weg eingeschlagen werden.

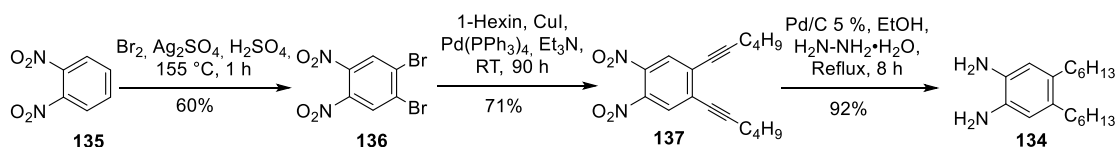
### 3.1.5. Substitution an einem deaktivierten Triptycens

Eine weitere Möglichkeit, die Übersubstitution des Triptycensbausteins (Kapitel 3.1.3) zu verhindern und die Reaktion gezielt zum vierfach substituierten Produkt zu führen, stellt die Deaktivierung der aromatischen Positionen neben den Hexylgruppen dar, sodass keine Substitution mehr an diesen stattfinden kann. Da sich an diesem Triptycensring allerdings auch die Hexylgruppen befinden, muss zusätzlich überlegt werden, wie dieser Ring trotz blockierter Positionen seine löslichkeitsvermittelnden Eigenschaften behält. Eine Möglichkeit wäre der Einbau einer Chinoxalin-Einheit in den Triptycensarm, an dem keine Substitution stattfinden soll. Die elektronenziehenden Stickstoffe des Chinoxalins sorgen für eine Deaktivierung des benachbarten aromatischen Triptycensrings, sodass Substitutionsreaktionen an diesen Positionen stark erschwert werden (Abbildung 14).



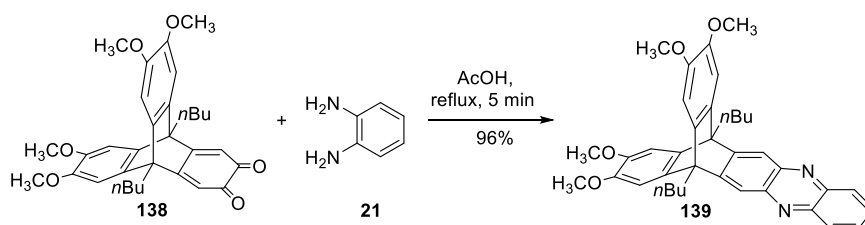
**Abbildung 14:** Vergleich der Substitutionsmöglichkeiten des Triptycens **94** und des elektronenarmen Triptycens **133**.

Die logische Syntheseführung zum Erhalt eines Triptycensbausteins, der diesen Anforderungen entspricht, wäre eine Kondensationsreaktion zwischen dem Mono-Chinon-Triptycens **92** und 1,2-Diamino-4,5-dihexylbenzol **134**. Die Synthese von **134** erfolgte nach Literaturvorschriften (Schema 34).<sup>[93]</sup> Ausgehend von 1,2-Dinitrobenzol **135** wurde mittels elementarem Brom, Silbersulfat und Schwefelsäure 1,2-Dibromo-4,5-dinitrobenzol **136** synthetisiert.<sup>[93a]</sup> Danach erfolgte eine Sonogashira-Kupplung mit 1-Hexin, CuI, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Triethylamin.<sup>[93b]</sup> Der letzte Schritt bestand aus einer Reduktion mittels Hydrazinhydrat und Palladium auf Kohlenstoff.<sup>[93b]</sup>



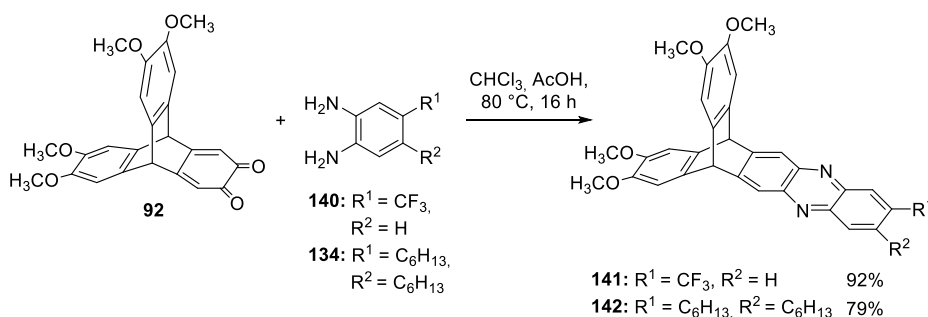
**Schema 34:** Synthese von 1,2-Diamino-4,5-dihexylbenzol **134** in drei Stufen, ausgehend von 1,2-Dinitrobenzol **135**.

Nun sollte die Kondensationsreaktion zwischen dem Diaminobenzol **134** und dem Mono-Chinon-Triptycenen **92** durchgeführt werden. Diese Art der Kondensationsreaktion zur Verlängerung eines Triptycenenarms wurde bereits von MacLachlan gezeigt.<sup>[94]</sup> Hierbei wurde Triptycenen-2,3-dion mit *o*-Phenylendiamin bzw. unterschiedlichen Triptycenenaminen in Ethanol zu den gewünschten verlängerten Triptycenen umgesetzt. Auch Kevin Baumgärtner zeigte an einem dem Mono-Chinon-Triptycenen **92** recht ähnlichen Baustein **138** eine Kondensationsreaktion zur Verlängerung der Triptycenenarme (Schema 35).<sup>[95]</sup> Anstatt Wasserstoffatomen besaß dieses Triptycenen Butylgruppen an den Brückenkopffositionen und wurde mit *o*-Phenylendiamin **21** umgesetzt. Dies geschah entweder in Eisessig oder 1:1 Mischungen aus DCM/AcOH bzw. CHCl<sub>3</sub>/AcOH.



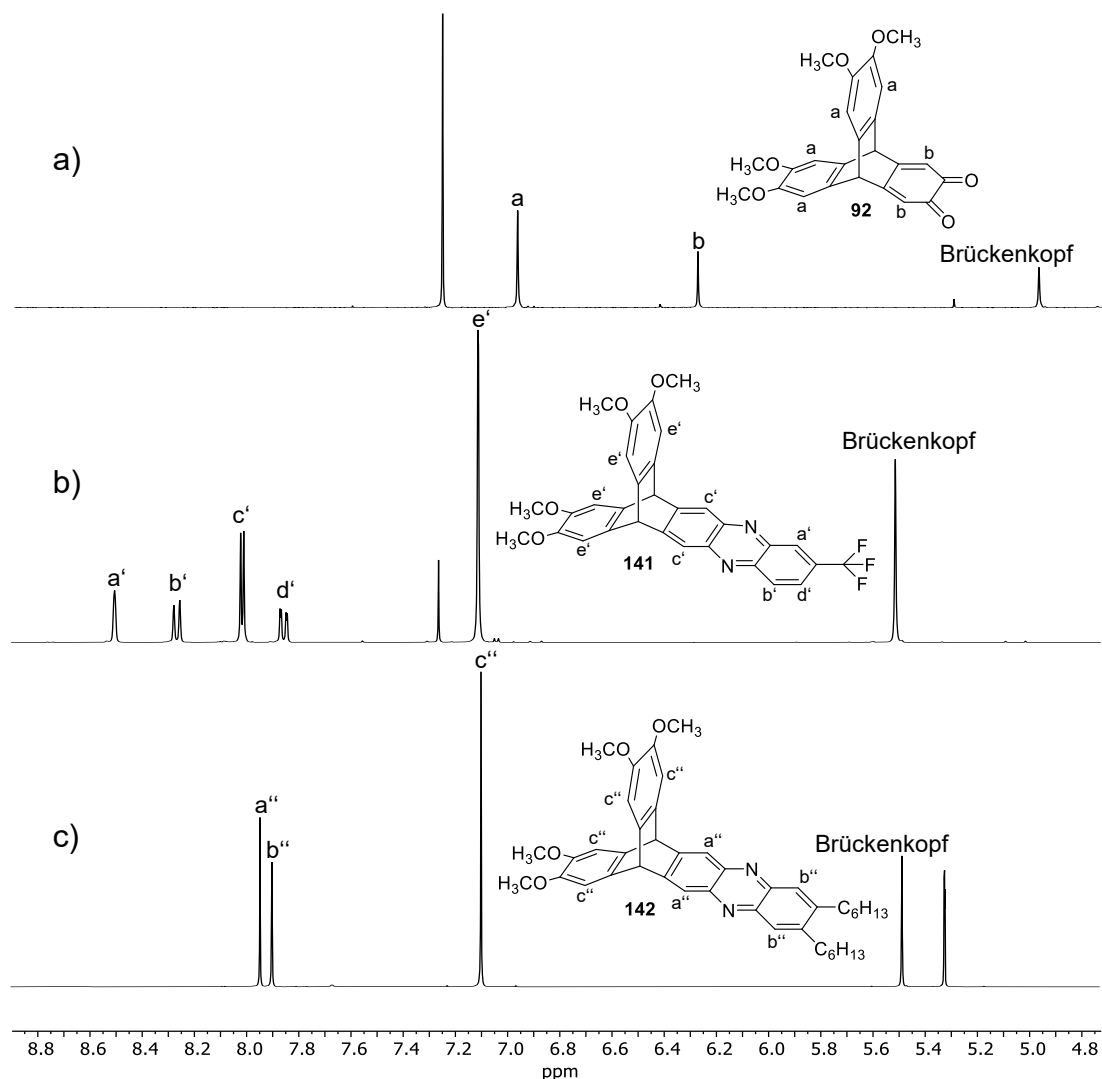
**Schema 35:** Synthese des kondensierten Triptycens **139**.<sup>[95]</sup>

Analog dazu wurde das Mono-Chinon-Triptycenen **92** mit dem synthetisierten Diaminobenzol **134** bzw. mit dem kommerziell erhältlichen Diaminobenzol **140** umgesetzt. Hierbei wurde als Lösungsmittel eine Mischung aus Chloroform und Eisessig (1:1) verwendet (Schema 36).



**Schema 36:** Kondensationsreaktionen zwischen dem Triptycendion **92** und den Benzoldiaminen **140** bzw. **134** zu den elektronenarmen Triptycenen **141** und **142**.

Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EtOAc 1:1) wurden intensiv orange (Trifluormethyltriptycenen **141**) bzw. gelbe (Hexantriptycenen **142**) Feststoffe in 92% (**141**) bzw. 79% (**142**) Ausbeute erhalten. Der Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der entstandenen Kondensationsprodukte **141** und **142** mit dem Edukt **92** liefert einen eindeutigen Beweis für die Entstehung der Produkte (Abbildung 15).

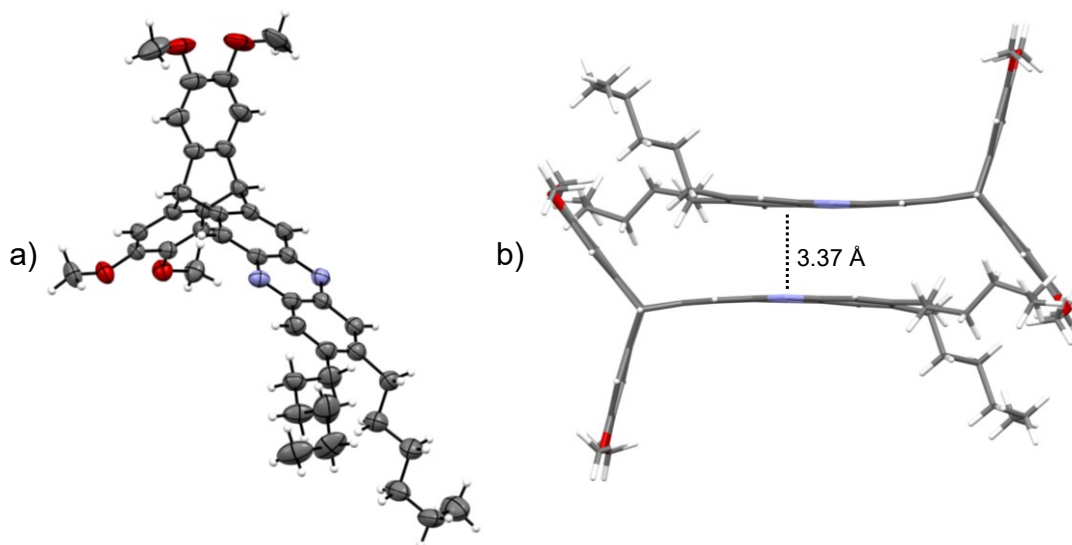


**Abbildung 15:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren a) des Eduktes **92** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), b) des Chinoxalintriptycens **141** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), c) des Chinoxalintriptycens **142** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 6.28$  ppm, welches den aromatischen Protonen der Chinoneinheit ( $H^b$ ) entspricht, ist im Mono-Chinon-Triptycen **92** zu sehen. In den Chinoxalintriptycenen **141** und **142** ist dieses Signal aufgrund der erfolgten Kondensationsreaktion nicht mehr vorhanden. Durch die in der Chinoxalineinheit vorhandenen unterschiedlichen peripheren Substituenten unterscheiden sich die aromatischen Signale der Chinoxalintriptycene **141** und **142** stark voneinander. Die aromatischen Signale  $H^{a'}$ ,  $H^{b'}$  und  $H^{d'}$  des Chinoxalintriptycens **141** besitzen alle eine unterschiedliche räumliche Umgebung und ergeben aus diesem Grund drei Signale bei den chemischen Verschiebungen  $\delta = 8.50$  ppm ( $H^{a'}$ ),  $\delta = 8.26$  ppm ( $H^{b'}$ ) und  $\delta = 7.85$  ppm ( $H^{d'}$ ). Im Chinoxalintriptycen **142** erzeugen die Protonen  $H^{b''}$  aufgrund des gleichen räumlichen Umfelds ein einziges Signal mit einem Integral von zwei bei

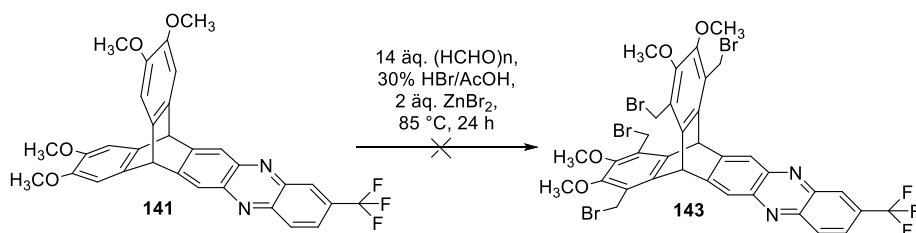
einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 7.90$  ppm.

Vom ChinoxalINTRIPTYCEN **142** konnten durch Lösen in heißem Methanol und langsamen Verdunsten des Lösungsmittels Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 16a). Die Verbindung kristallisiert in einem orthorombischen System in der Raumgruppe *Pbcn* und besitzt eine systematische Fehlordnung in den Hexylketten. Zwei um  $180^\circ$  gegensätzlich angeordnete Moleküle des ChinoxalINTRIPTYCENS **142** können durch Ausbildung von intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ( $d_{\pi-\pi} = 3.37$  Å) ein Dimer ausbilden (Abbildung 16b).



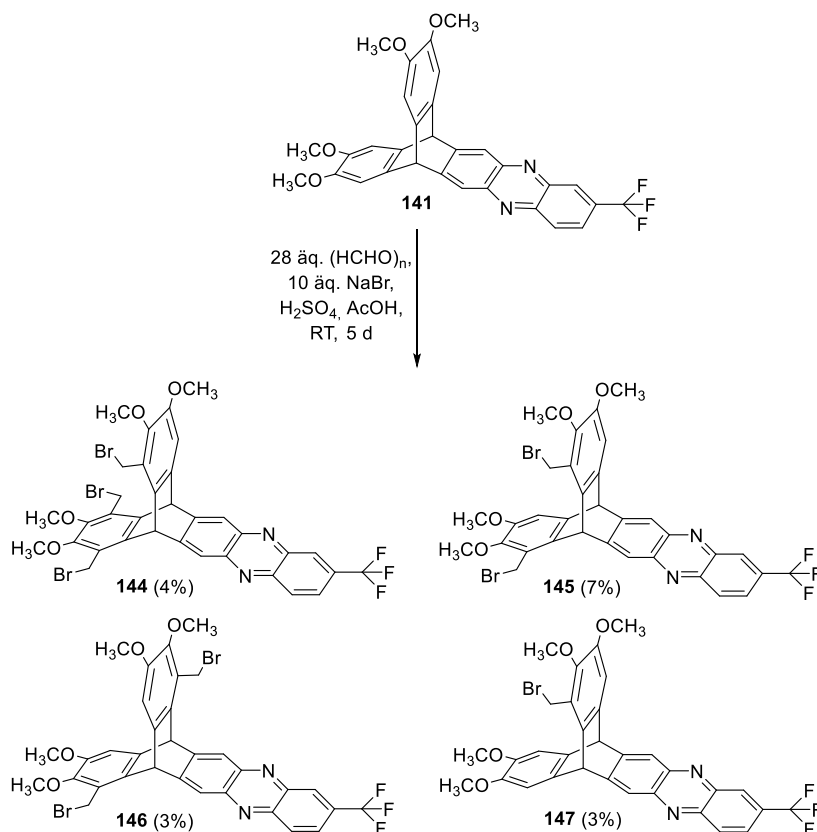
**Abbildung 16:** a) ORTEP-Darstellung des ChinoxalINTRIPTYCENS **142** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot, Stickstoff: blau, b) Packungsmotiv als Stabmodell.

Nach der erfolgreichen Synthese der ChinoxalINTRIPTYCENE **141** und **142** gilt es nun zu testen, ob der Einbau der Chinoxalineinheit die aromatischen Protonen des in Nachbarschaft befindlichen Triptycens rings soweit deaktiviert, dass diese nicht mehr an Substitutionsreaktionen teilnehmen können und die Problematik der Übersubstitution somit verhindert werden kann. Das ChinoxalINTRIPTYCEN **141** wurde hierfür mit 14 Äquivalenten Paraformaldehyd, 30%-iger HBr in AcOH und 2 Äquivalenten  $\text{ZnBr}_2$  umgesetzt (Schema 37).<sup>[89]</sup> Es bildete sich ein dunkelvioletter unlöslicher Feststoff. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte der Feststoff nicht mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden. Das erhaltene Massenspektrum wies nur Signale im niedrigen Bereich unter  $m/z = 400$  auf, was darauf schließen lässt, dass sich die Substanz zersetzt hat.



**Schema 37:** Versuchte Synthese des Tetrabromomethyltryptycens **143** mittels Zinkbromid.

Wird das Chinoxalintryptycen **141** mit Paraformaldehyd, NaBr und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in AcOH umgesetzt,<sup>[90]</sup> wird (nachgewiesen mittels DART-Massenspektrometrie) eine Mischung aus Edukt und ein-, zwei-, drei- und vierfach bromomethylierter Spezies erhalten. Nach Aufarbeitung durch rHPLC (Hexan/EtOAc 1:1) konnten allerdings nur ein dreifach bromomethyliertes Produkt, zwei zweifach bromomethylierte Derivate und ein einfach bromomethyliertes Produkt von der Reaktionsmischung abgetrennt werden (Schema 38).

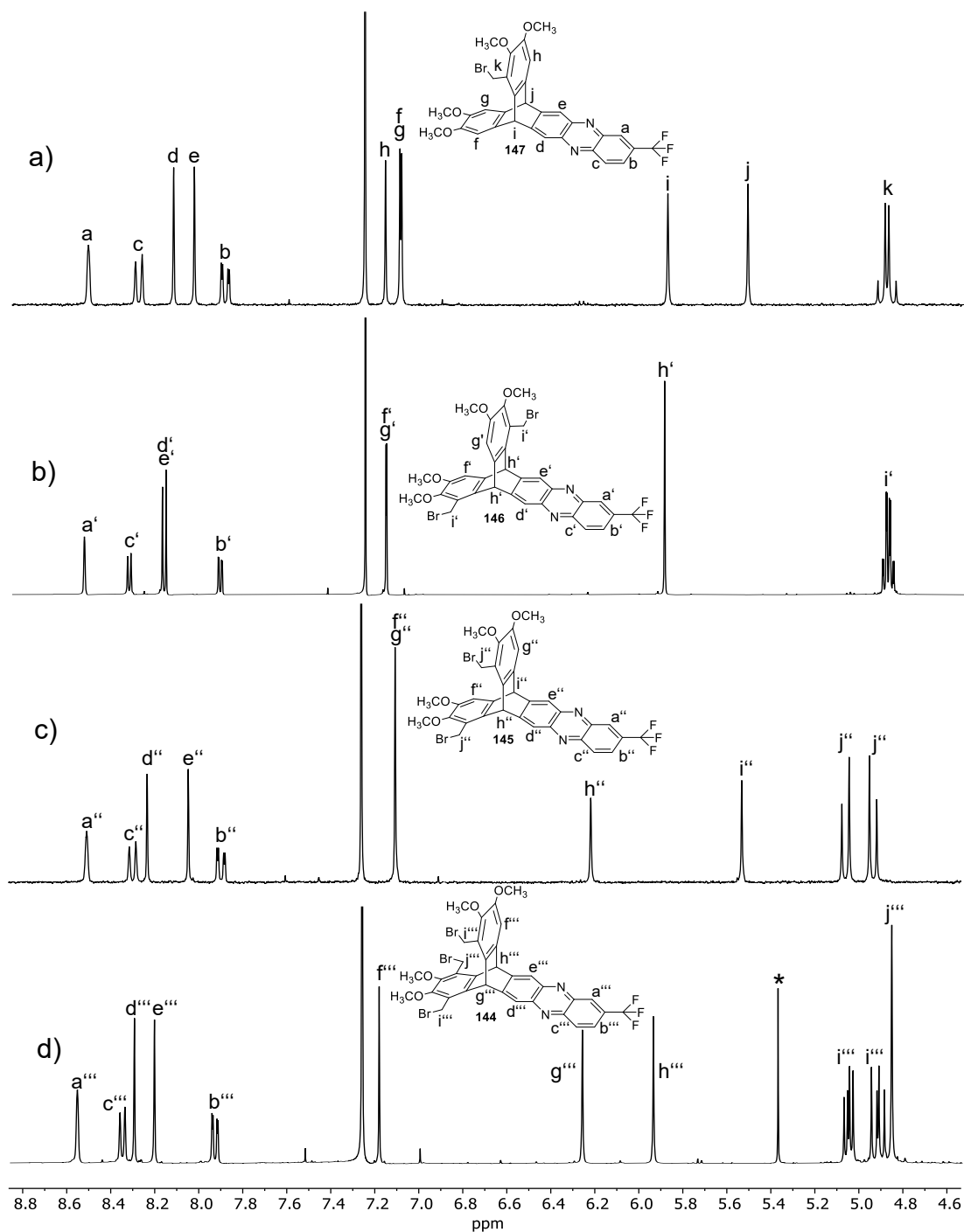


**Schema 38:** Synthese der bromomethylierten Tryptycenderivate **144-147**.

In Abbildung 17 sind Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für die bromomethylierten Tryptycenderivate **144-147** aufgelistet. Die Brückenkopfprotonen des einfach bromomethylierten Tryptycens **147** besitzen, aufgrund nur einer eingebauten Bromomethyleinheit, unterschiedliche räumliche Umgebungen und spalten sich in zwei



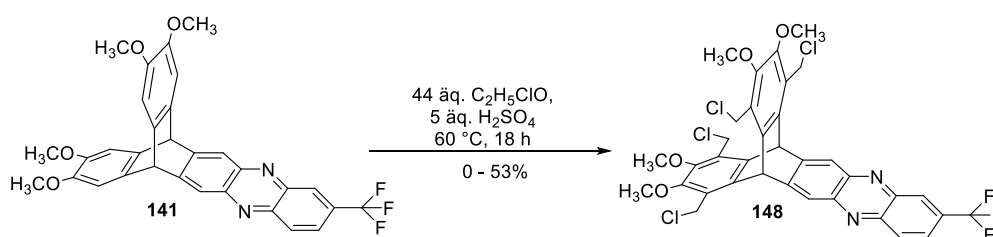
Singulettssignale bei  $\delta = 5.88$  ppm ( $H^i$ ) und  $\delta = 5.52$  ppm ( $H^j$ ) auf. Mittels 2D-NMR-Spektroskopie kann eine Kopplung der Bromomethylgruppe  $H^k$  mit dem Brückenkopfproton  $H^i$  beobachtet und somit die Position der Bromomethylgruppe im Molekül bestimmt werden. Die Protonen  $H^k$  treten als Multiplett mit einem Integral von eins zwischen  $\delta = 4.93 - 4.85$  ppm auf und bestätigen die einfach stattgefundene Bromomethylierung der Verbindung. Zwei der erhaltenen Produkte konnten mittels DART-Massenspektrometrie als zweifach bromomethylierte Triptycene identifiziert werden. Die Zuordnung, um welche Triptycenderivate es sich dabei handelt, erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Triptycens **146** ist nur ein Singulettssignal für die Brückenkopfprotonen  $H^h$  bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.90$  ppm zu erkennen, was auf die Entstehung eines symmetrisch substituierten Triptycenderivats schließen lässt und somit zum aufgeführten Strukturvorschlag führt. Triptycen **145** weist im Gegensatz dazu zwei Brückenkopfsignale bei  $\delta = 6.22$  ppm ( $H^{h''}$ ) und  $\delta = 5.53$  ppm ( $H^{i''}$ ) auf und deutet somit auf ein unsymmetrisches Triptycenderivat hin. Durch 2D-NMR-Spektroskopie kann eine Kopplung der Bromomethylgruppen mit dem Brückenkopfproton  $H^{h''}$  beobachtet und deren Lage im Molekül ermittelt werden. Die Bromomethylgruppen ( $H^{j''}$ ) verursachen zwei Dublett-Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.06$  ppm und  $\delta = 4.94$  ppm mit einer  $^3J$ -Kopplung von 10.0 Hz. Auch die Brückenkopfprotonen des dreifach bromomethylierten Triptycenderivats **144** erzeugen aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Umgebung zwei verschiedene Signale bei  $\delta = 6.26$  ppm ( $H^{g''''}$ ) und  $\delta = 5.94$  ppm ( $H^{h''''}$ ). Mittels 2D-NMR-Spektroskopie kann das Singulett-Signal bei  $\delta = 4.85$  ppm den Bromomethylprotonen  $H^{j''''}$  zugeordnet werden. Die Positionen der Bromomethylgruppen  $H^{i''''}$  ließen sich aufgrund ihrer Kopplung mit dem Brückenkopfproton  $H^{g''''}$  ermitteln. Wo im Triptycen **145** noch zwei Dubletts für die Bromomethylgruppen  $H^{i''}$  erscheinen, werden diese durch den Einbau einer weiteren Bromomethylgruppe im Triptycen **144** in zwei Dubletts von Dubletts  $H^{i''''}$  aufgespalten. Diese erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.05$  ppm ( $^3J = 10.0$  Hz,  $^4J = 6.4$  Hz) und  $\delta = 4.91$  ppm ( $^3J = 13.5$  Hz,  $^3J = 10.0$  Hz).



**Abbildung 17:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) a) des einfach bromomethylierten Derivats **147** (300 MHz), b) des zweifach bromomethylierten symmetrischen Derivats **146** (600 MHz), c) des zweifach bromomethylierten unsymmetrischen Derivats **145** (300 MHz), d) des dreifach bromomethylierten Derivats **144** (400 MHz). Signale von Lösungsmittelresten: \*: DCM

Obwohl bei der Bromomethylierung ein vierfach substituiertes Produkt mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte, war dessen Abtrennung nicht möglich. Die Auftrennung der einzelnen Produkte mittels HPLC nimmt viel Zeit in Anspruch und führt nur zu sehr geringen Ausbeuten. Eine Möglichkeit, die Reaktion zur

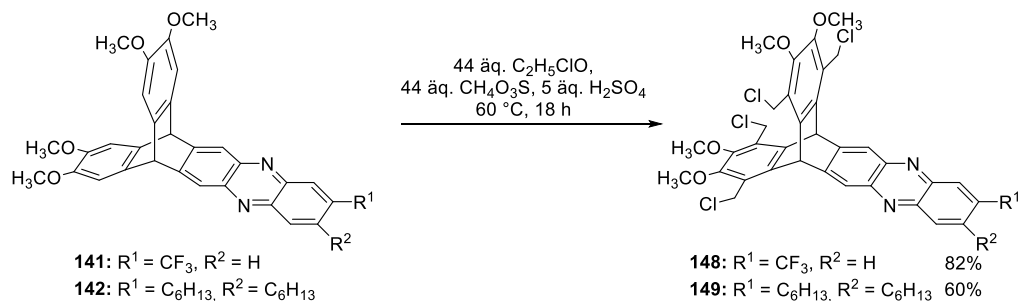
Ausbildung des vierfach substituierten Produktes zu animieren, wäre eine längere Reaktionszeit bzw. die Erhöhung der Temperatur. Es kann allerdings auch auf die Chloromethylierung zurückgegriffen werden, bei der im Falle des Tetramethoxytriptycens **94** bevorzugt das fünffach chloromethylierte Triptycen **128** entstand. Die deaktivierten Triptycenverbindungen **141** und **142** sollten aufgrund der geblockten Positionen zur Entstehung des vierfach chloromethylierten Produktes führen. Hierfür wurde nach der Methode von Li *et al.* das Chinoxalintriptycen **141** in Chloromethylmethylether gelöst und diese Mischung mit einer katalytischen Menge an konzentrierter Schwefelsäure versetzt (Schema 39).<sup>[91]</sup>



**Schema 39:** Synthese des Tetrachloromethyltriptycens **148** durch Chloromethylierung.

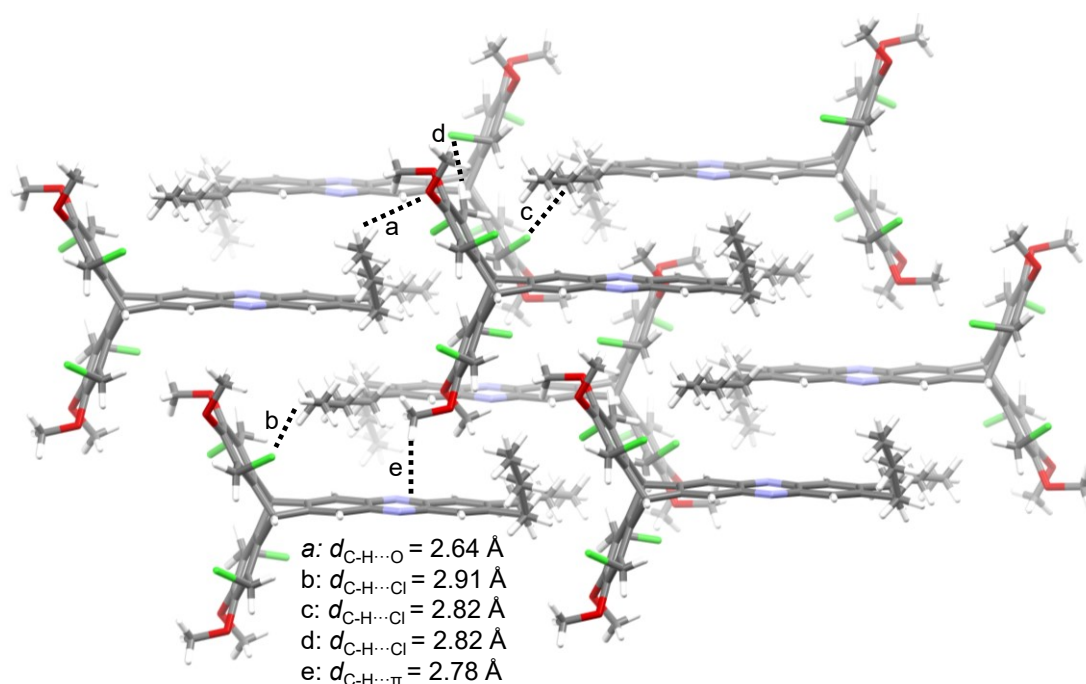
Tatsächlich führte diese Reaktion zum gewünschten vierfach chloromethylierten Produkt. Allerdings wurden starke Abweichungen in der Ausbeute erzielt. Im kleinen Maßstab (~50 - 200 mg) wurden 28 - 53% Ausbeute erreicht, wohingegen bei größeren Reaktionsansätzen (~300 mg) nur noch bis zu 12% Ausbeute oder nur ein unlöslicher dunkelroter Feststoff erhalten werden konnte. Da der entstehende unlösliche dunkelrote Feststoff auf zu harsche Reaktionsbedingungen bzw. eine Oxidation des Produktes durch die Schwefelsäure schließen lässt, wurde die Reaktion auch bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierbei entstand das gewünschte vierfach chloromethylierte Produkt in 37% Ausbeute. Mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie konnte neben dem vierfach chloromethylierten Derivat auch noch dreifach chloromethyliertes Produkt nachgewiesen werden, was auf eine unvollständige Reaktion schließen lässt und die niedrige Ausbeute erklärt. In der Reaktion fungiert der Chloromethylmethylether sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel. Die entstehende Reaktionsmischung ist jedoch sehr viskos und die Abweichung in der Ausbeute könnte sich durch eine zu schlechte Löslichkeit des Eduktes im Chloromethylmethylether erklären lassen. Aus diesem Grund wurde sich für die Verwendung von Methansulfonsäure als zusätzliches Lösungsmittel entschieden, welche bereits von Yan *et al.*<sup>[96]</sup> zur Chloromethylierung von Polyetheretherketon verwendet wurde. Auch mit dieser Methode konnte das vierfach

chloromethylierte Produkt nur in 30% Ausbeute erhalten werden. Schlussendlich stellte sich die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C als zielführend heraus (Schema 40).



**Schema 40:** Synthese der Tetrachloromethyltriptycene **148** und **149** durch Chloromethylierung mit Methansulfonsäure.

Von dem Tetrachloromethyltriptycenen **149** wurden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine Methanol-Lösung erhalten. **149** kristallisiert in einem triklinischen System in der Raumgruppe *P1* und weist ein regelmäßiges Packungsmotiv auf (Abbildung 18).

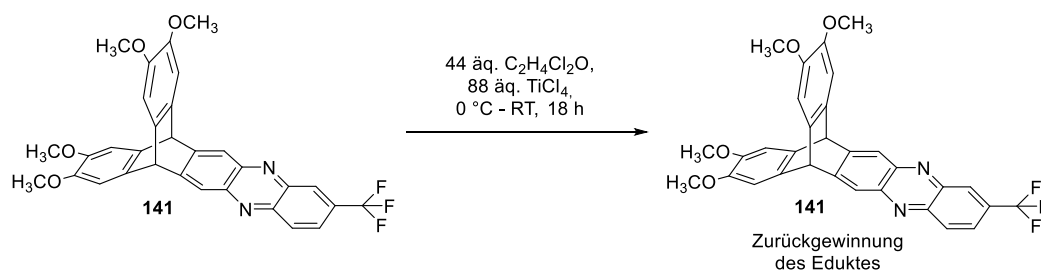


**Abbildung 18:** Packungsmotiv von **149** als Stabmodell. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot, Stickstoff: blau, Chlor: grün.

Durch die relativ große Verschiebung der Triptycenenmoleküle zueinander sind, im Gegensatz zum Edukt **142**, keine intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Pyrazin- und den Benzolringen mehr vorhanden. Dafür tritt eine C-H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Benzolring und der Methoxygruppe zweier um 180° gegensätzlich

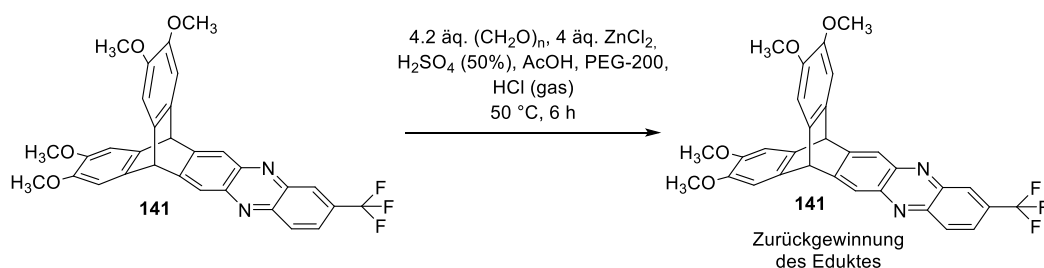
angeordneter Triptycene auf ( $d_{\text{C-H}\cdots\pi} = 2.78 \text{ \AA}$ ). Die schichtartige Struktur wird durch die C-H $\cdots$ O-Wechselwirkungen zwischen den endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen der Hexanketten und der Sauerstoffatome der Methoxygruppen und den C-H $\cdots$ Cl-Wechselwirkungen zwischen den Chloromethylgruppen unterschiedlicher Triptycenmoleküle bzw. zwischen den Chloromethylgruppen und den Hexanketten bestimmt.

Da Chloromethylmethylether als besonders gefährlicher krebserzeugender Stoff eingestuft ist, sollte er so wenig wie möglich verwendet werden. Eine weniger gesundheitsschädliche Alternative stellt die Rieche Formylierung mit dem nicht kanzerogenen Dichlormethylmethylether dar, die sofort zu einer Formylierung des Triptycens führen sollte.<sup>[97]</sup> Hierzu wurde das Triptycen **141** unter Schlenkbedingungen mit trockenem DCM versetzt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die tropfenweise Zugabe von TiCl<sub>4</sub>. Nach einer Stunde wurde Dichlormethylmethylether hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (Schema 41). Durch wässrige Aufarbeitung konnte allerdings nur das Edukt zurückgewonnen werden (nachgewiesen durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie).



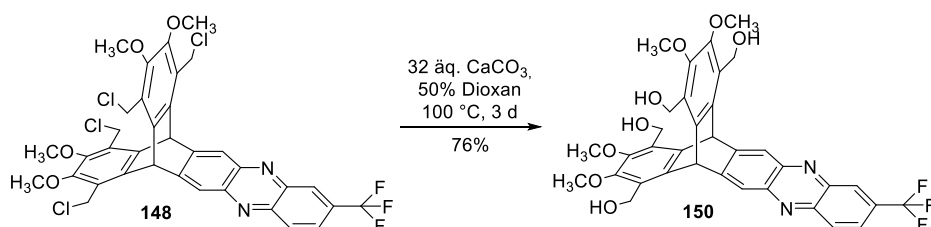
**Schema 41:** Versuch der Formylierung des Triptycens **141** durch Rieche Formylierung mit Dichlormethylmethylether.

Eine andere Methode der Chloromethylierung ist das Arbeiten mit HCl-Gas. Hierbei wurde das Triptycen **141** mit Paraformaldehyd und Zinnchlorid vorgelegt und mit Schwefelsäure, Eisessig und PEG-200 versetzt.<sup>[98]</sup> Danach wurde HCl-Gas durch die Reaktionsmischung geleitet und die Reaktion für 6 h bei 50 °C gerührt (Schema 42). Nach wässriger Aufarbeitung konnte allerdings auch hier nur das Edukt zurückgewonnen werden. Es scheint, als wäre die Chloromethylierung mit Chloromethylmethylether die einzige Synthesestrategie, die zum gewünschten vierfach chloromethylierten Produkt führt und wurde deswegen trotz der Gesundheitsschädlichkeit weiterverfolgt.



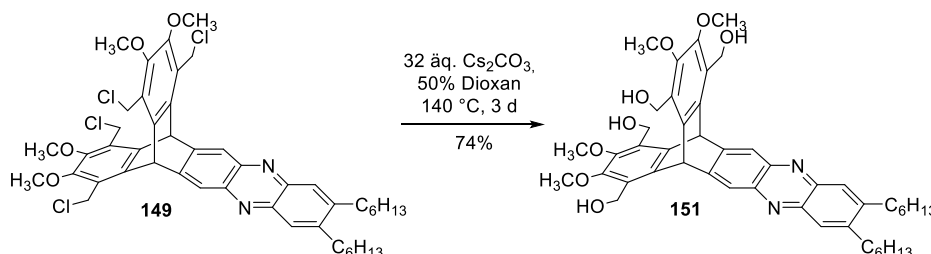
**Schema 42:** Versuch der Chloromethylierung von **141** mit HCl-Gas.

Der nächste Schritt in der Syntheseroute ist der Austausch der Chloratome gegen Hydroxygruppen, welche später zu Formylgruppen oxidiert werden sollen. Hierfür wurde das Tetrachloromethyltriptycens **148** mit 32 Äquivalenten Calciumcarbonat in einer 50% Dioxan/Wasser-Mischung bei 100 °C innerhalb von drei Tagen umgesetzt (Schema 43).



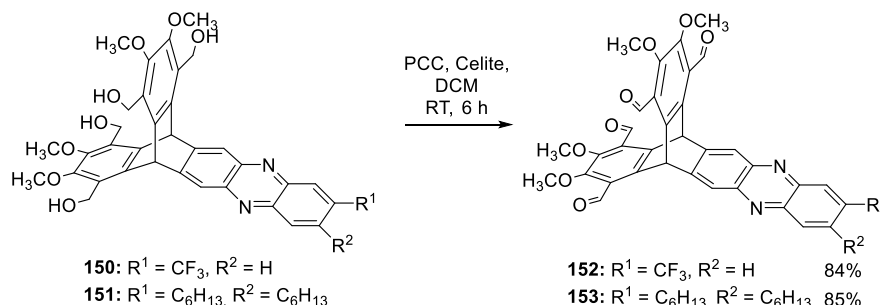
**Schema 43:** Synthese des Tetrahydroxymethyltriptycens **150** durch Austausch der Chloromethylgruppen gegen Hydroxymethylgruppen.

Wurde das Tetrachloromethyltriptycens **149** unter denselben Reaktionsbedingungen umgesetzt, konnte lediglich das Edukt in quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden. Da es sich um ein Problem mit der Löslichkeit handeln könnte, wurde anstatt Calciumcarbonat Cäsiumcarbonat verwendet, da dieses besser in organischen Lösungsmitteln dissoziiert sein sollte (Schema 44).<sup>[99]</sup> Mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 140 °C konnte eine komplette Umsetzung erreicht und das Tetrahydroxymethyltriptycens **151** in 74% Ausbeute erhalten werden. Wichtig ist hierbei zu erwähnen, dass die Reaktion nur in einer geschlossenen Apparatur komplett abläuft. Wird eine offene Apparatur verwendet, sinkt die Ausbeute auf ~7%.



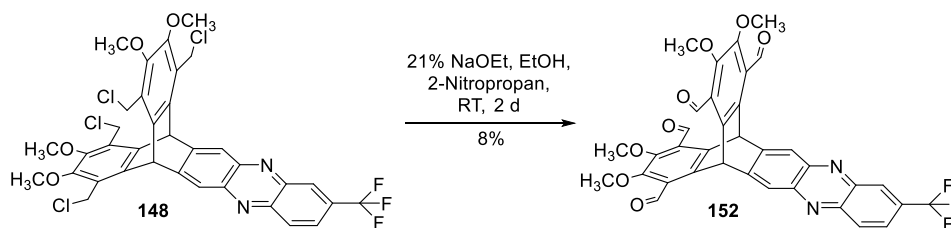
**Schema 44:** Synthese des Tetrahydroxymethyltriptycens **151** mittels  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .

Die Oxidation der Hydroxygruppen der Tetrahydroxymethyltriptycene **150** und **151** zu den Formylgruppen der Tetraformyltriptycene **152** und **153** erfolgte mittels PCC, Celite und DCM bei Raumtemperatur über 6 Stunden (Schema 45).<sup>[86a]</sup>



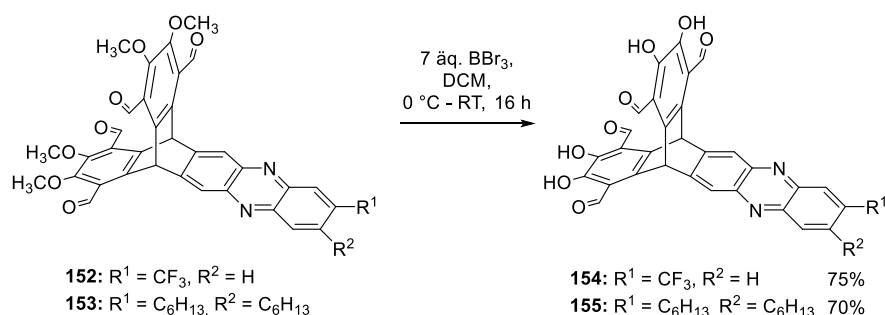
**Schema 45:** Oxidationen der Tetrahydroxymethyltriptycene **150** und **151** zu den Tetraformyltriptycenen **152** und **153**.

Ein anderer Weg, die Tetraformyltriptycene **152** und **153** zu synthetisieren, ist die direkte Umwandlung der Chloromethylgruppen der Tetrachloromethyltriptycene **148** und **149** zu Formylgruppen mittels Hass-Bender-Oxidation<sup>[100]</sup>, ohne den Umweg über die hydroxymethylierten Triptycene **150** und **151** nutzen zu müssen. Hierfür wurde das Tetrachloromethyltriptycen **148** mit Natriumethanolat und 2-Nitropropan umgesetzt (Schema 46). Nach wässriger Aufarbeitung und rHPLC (Hexan/EtOAc 2:1) wurde das Tetraformyltriptycen **152** in 8% Ausbeute erhalten. Die niedrige Ausbeute dieser Methode ist auf die nicht vollständige Umsetzung zurückzuführen, da mittels MALDI-Massenspektrometrie noch chloromethylierte Derivate nachgewiesen werden konnten. Aufgrund der höheren Ausbeute und einfachen Aufarbeitung ist die längere Syntheseroute über die hydroxymethylierten Triptycene **150** und **151** vorzuziehen.



**Schema 46:** Synthese des Tetraformyltriptycens **152** mittels Hass-Bender-Oxidation des Tetrachloromethyltriptycens **148**.

Danach erfolgte die Entschützung der Triptycene **152** und **153** zu den Tetraoltriptycenen **154** und **155** durch Bortribromid in DCM (Schema 47).<sup>[86a]</sup>



**Schema 47:** Entschützung der Triptycene **152** und **153** zu den Tetraoltriptycenen **154** und **155** mittels  $\text{BBr}_3$ .

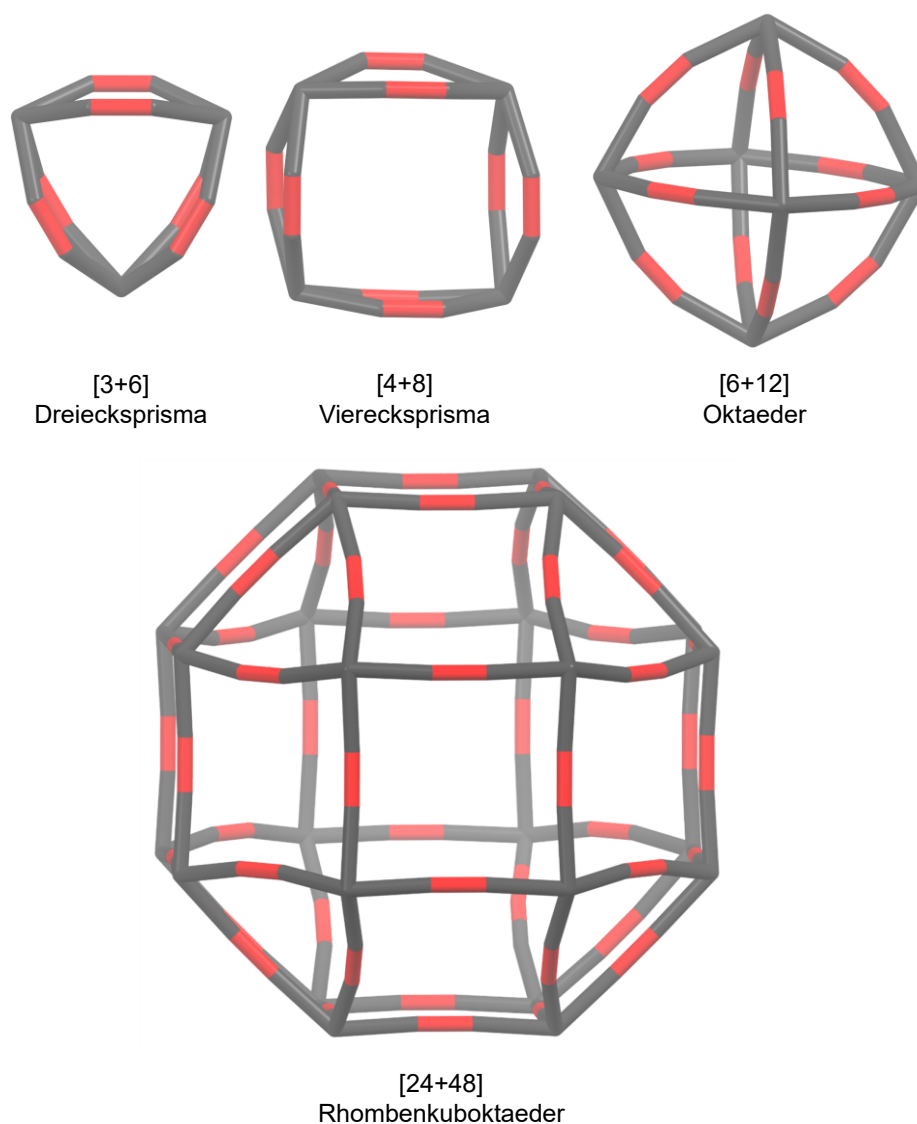
### 3.1.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel erfolgte die Synthese von Tetraformyltriptycenen als Bausteine für Käfigverbindungen. Hierbei wurde die vierfache Substitution an zwei unterschiedlichen Triptycen-Grundkörpern untersucht. Der Versuch der vierfachen Substitution an den Triptycenbausteinen **94** und **95**, bei denen die Hexanketten direkt am Triptycenkörper verankert sind, schlug fehl. Bei direkter Formylierung des Triptycens **94** konnten nur das einfach formylierte Derivat **108** und das zweifach formylierte Derivat **110** erhalten werden. Die Chloromethylierungsreaktion des Triptycens **94** führte zu einer Übersubstitution und das fünffach chloromethylierte Triptycen **128** entstand. Daraufhin wurden die Triptycenderivate **141** und **142** mit einer Chinoxalgruppe in der Peripherie eines Triptycenarms synthetisiert. Durch den deaktivierenden Effekt der Chinoxalgruppe auf die benachbarten Positionen kann keine Substitution mehr an diesen stattfinden und die Übersubstitution kann verhindert werden. Nach einigen Schritten konnten somit die Tetraformyltriptycene **152**, **153**, **154** und **155** erhalten werden.



### 3.2. Synthese von Käfigverbindungen

Iminkondensationen zwischen Aldehyd- und Iminverbindungen gehören aufgrund ihrer Reversibilität und einfachen Handhabung zu den meist genutzten Reaktionen zur Synthese organischer Käfigverbindungen.<sup>[38]</sup> Die in Kapitel 3.1 synthetisierten Tetraformyltriptycene **153** und **155** stellen neue, vielversprechende Aldehydkomponenten zur Synthese solcher Käfige dar. Bei der Umsetzung dieser Bausteine mit verschiedenen Diaminen sind eine Vielzahl an unterschiedlichen Käfiggeometrien möglich wie z.B. Dreiecksprismen<sup>[46b,46c]</sup>, Oktaeder<sup>[52]</sup> oder Rhombenkuboktaeder<sup>[50]</sup>. In Abbildung 19 sind einige dieser Geometrievarianten schematisch gezeigt.

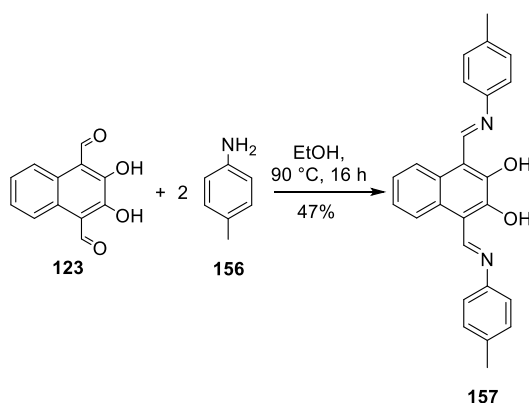


**Abbildung 19:** Mögliche Käfiggeometrien bei Verwendung eines tetratopischen Bausteins (grau) und eines ditopischen Bausteins (rot).

Da es diese vielen Geometriemöglichkeiten gibt ist es schwer vorauszusagen, welche Käfige sich bei der Verwendung unterschiedlicher Edukte ausbilden können. Ein Hauptaugenmerk dieses Kapitels liegt also darauf aufzuklären, welche Käfiggeometrien sich bei der Verwendung der Tetraformyltriptycene **153** und **155** bilden können, bzw. ob bestimmte Geometrien bevorzugt gebildet werden.

### 3.2.1. Synthese von Modellverbindungen

Vor der eigentlichen Käfigsynthese sollten zuerst Modellverbindungen untersucht werden, um eine Aussage über die generelle Durchführbarkeit der Iminkondensation an den Tetraformyltriptycenen **153** und **155** treffen zu können. Probeweise wurde hierfür zuerst das leicht zugängliche Naphthalindiol **123** mit *p*-Toluidin **156** als simpler Aminbaustein umgesetzt, um geeignete Bedingungen für die Iminkondensation zu finden (Schema 48).

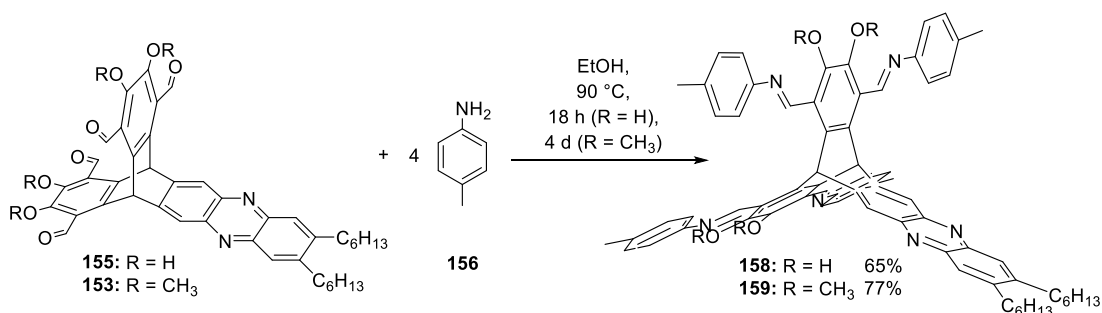


**Schema 48:** Kondensationsreaktion des Naphthalindiol **123** und *p*-Toluidin **156** zum Naphthalindiimin **157**.

Nach Suspensieren in kaltem Ethanol und anschließender Filtration wurde ein roter Feststoff in 47% Ausbeute erhalten. Die geringe Ausbeute lässt sich hierbei durch eine teilweise Löslichkeit des Naphthalindiimins **157** in Ethanol erklären.

Nachdem die Durchführbarkeit der Iminkondensation zwischen Naphthalindiol **123** und *p*-Toluidin **156** bestätigt werden konnte, wurden nun unter denselben Bedingungen (90 °C, EtOH) die Tetraformyltriptycene **153** und **155** in Kondensationsreaktionen zu den Modellverbindungen **158** und **159** umgesetzt (Schema 49). Tetraoltriptycen **158** konnte nach einer Reaktionszeit von 18 h als brauner Feststoff in 77% Ausbeute erhalten werden. Im Falle des Tetramethoxytriptycens **159** musste die Reaktionszeit auf 4 Tage verlängert werden, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen und einen gelben Feststoff in 65%

Ausbeute zu gewinnen.

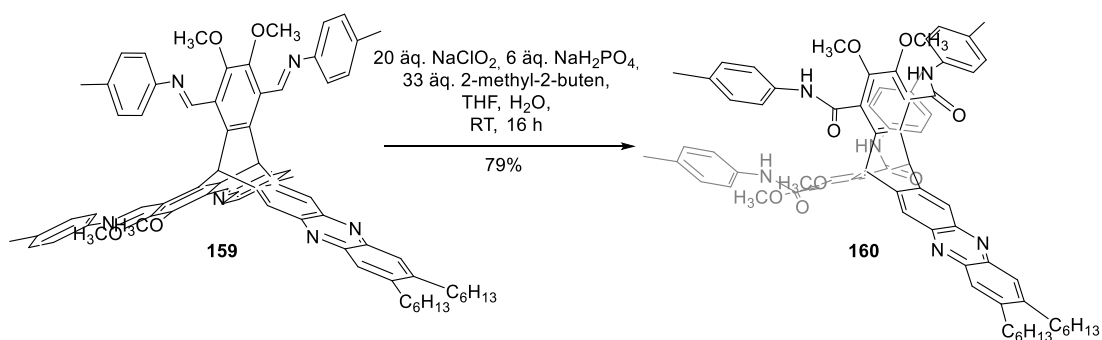


**Schema 49:** Kondensationsreaktionen der Tetraformyltriptycene **155** und **153** mit *p*-Toluidin **156** zu den Tetraiminotriptycenen **158** und **159**.

Im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen **153** und **155** sind die Produkte **158** und **159** nicht mehr in DMSO löslich. Tetraoltriptycen **158** und Tetramethoxytriptycen **159** weisen starke Löslichkeitsunterschiede auf. Während Tetramethoxytriptycen **159** sehr gut in DCM löslich ist, zeigt Tetraoltriptycen **158** eine viel schlechtere Löslichkeit in den getesteten organischen Lösungsmitteln (DCM, THF, *o*DCB, Toluol).

Da die in den Tetraiminotriptycenen **158** und **159** enthaltenen Imin-Gruppen, wie allgemein bekannt, eine geringe Stabilität gegen Hydrolyse aufweisen und somit die meisten Aufarbeitungsmethoden nicht angewandt werden können, wäre es von Vorteil die Imin-Gruppen mittels Pinnick-Oxidation<sup>[101]</sup> in die stabileren Amid-Gruppen zu transformieren. Die entstehende Verbindung besäße aufgrund ihrer höheren Stabilität die Möglichkeit, durch Säulenchromatographie aufgearbeitet zu werden. Desweiteren würde die erhöhte Stabilität der Verbindung eine Möglichkeit zur Postmodifikation eröffnen.

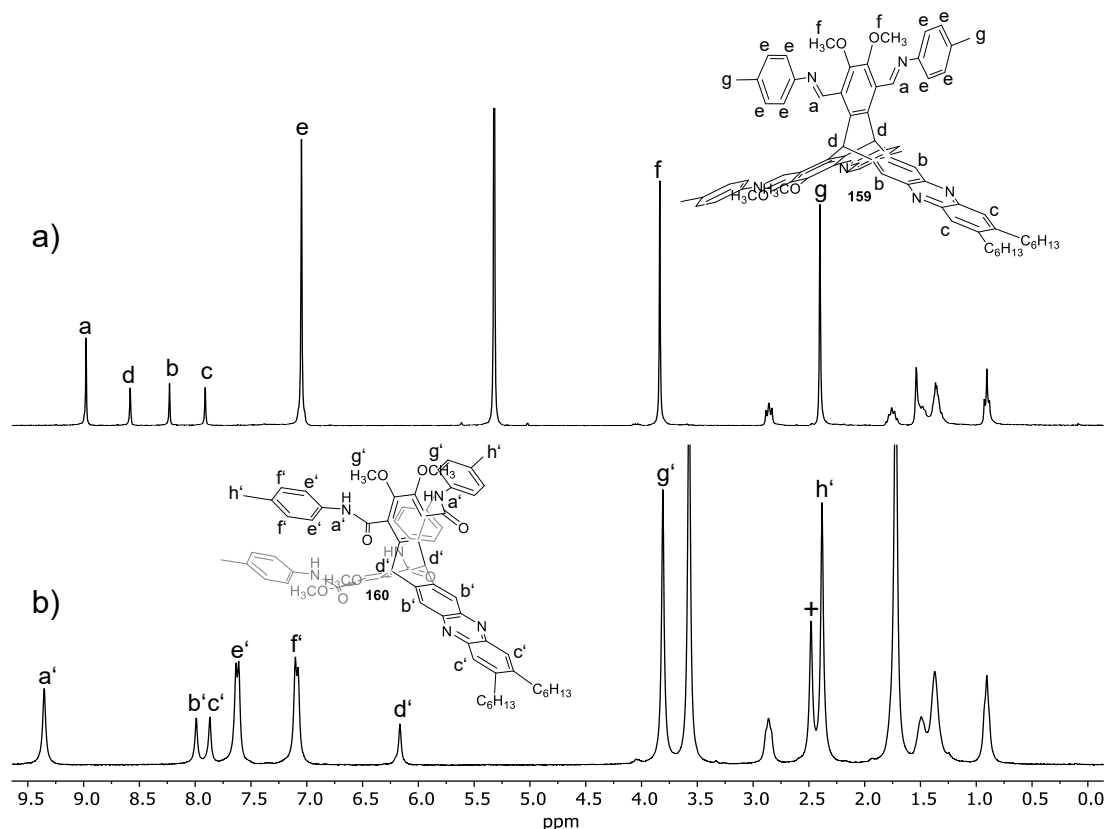
Die Transformation eines Imin-Käfigs in einen Amid-Käfig wurde bereits von Bhat *et al.* erfolgreich an einem [4+6]-Käfig angewandt und sollte theoretisch auch für andere Käfige möglich sein.<sup>[69]</sup> Die Durchführbarkeit der Reaktion wurde am Tetraiminotriptycen **159** getestet (Schema 50).



**Schema 50:** Pinnick Oxidation des Tetraiminotriptycens **159** zum Tetraamidtriptycen **160**.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, eingengt und nach 30-minütigem Rühren in Petrolether wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das Tetraamidtriptycen **160** konnte als hellgelber Feststoff in 79% Ausbeute erhalten werden.

In Abbildung 20 werden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Tetraimintriptycens **159** und des Tetraamidtriptycens **160** miteinander verglichen. Die vierfache Pinnick-Oxidation wird sofort daran erkennbar, dass das Iminsignal bei 8.98 ppm, welches in der Verbindung **159** vorhanden war, verschwindet und im Tetraamidtriptycen **160** durch ein Signal für die Amidprotonen bei 9.36 ppm ersetzt wird. Die Brückenkopfprotonen des Tetraamidtriptycens **160** erfahren eine Abschirmung und das dazugehörige Signal  $\text{H}^{\text{d}'}$  wird stark ins Hochfeld verschoben zu  $\delta = 6.17$  ppm. Die aromatischen Signale des Toluidinrestes werden durch die Amidgruppen in zwei Dubletts bei  $\delta = 7.63$  ppm und  $\delta = 7.10$  ppm mit einer  $^3J$ -Kopplung von 8.0 Hz aufgespalten.



**Abbildung 20:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren a) des Tetraimintriptycens **159** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), b) des Tetraamidtriptycens **160** (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ). Signale von Lösungsmittelresten: +:  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Synthese der Tetraimintriptycene **158** und **159** und die weiterführende Oxidation zum Tetraamidtriptycen **160** liefert erste vielversprechende Hinweise auf die Verwendbarkeit

---

der Tetraformyltriptycene **153** und **155** zum Aufbau von Käfigverbindungen.

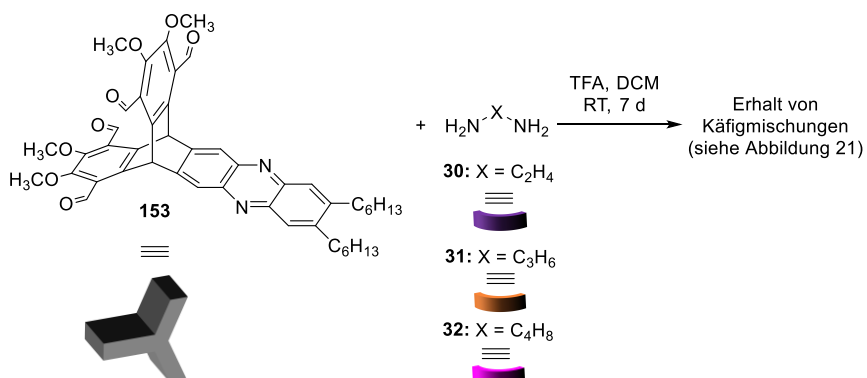
### 3.2.2. Käfigverbindungen mit aliphatischen Diaminen

#### 3.2.2.1. Synthese von Käfigverbindungen mit aliphatischen Diaminen

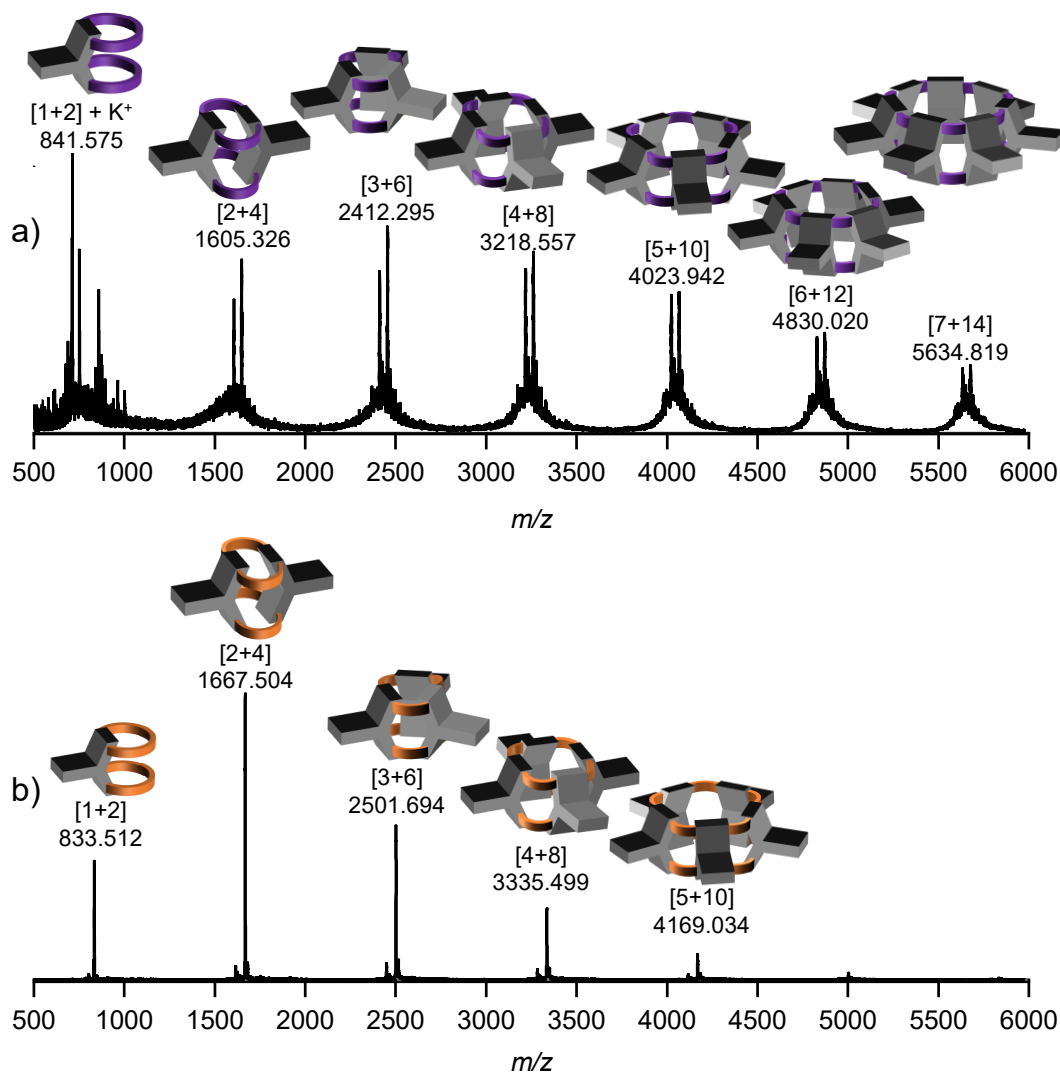
Es gibt eine Vielzahl an Diaminen mit unterschiedlichen Eigenschaften (aliphatisch, aromatisch, flexibel, rigide, etc.), mit denen sich ein Käfig ausbilden kann. Ethylendiamin ist der wohl einfachste und am besten verfügbare Diaminbaustein und wurde schon von mehreren Arbeitsgruppen zur Synthese von Käfigverbindungen genutzt.<sup>[47a,51-52,102]</sup> Aber auch Diamine mit längeren Alkylketten werden in der Synthese von Käfigverbindungen verwendet und können sich unterschiedlich auf die Eigenschaften des entstehenden Käfigs auswirken. So konnten zum Beispiel Cooper und Mitarbeiter bei der Käfigbildung zwischen 1,3,5-Triformylbenzol und unterschiedlichen Diaminen (Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan und 1,5-Diaminopentan) einen „*odd even effect*“ beobachten. Während Diamine mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen [4+6]-Käfige bildeten, ergab die Käfigsynthese mit Diaminen einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen bevorzugt [2+3]-Käfige.<sup>[102b]</sup> Auch Banerjee und Mitarbeiter konnten einen „*odd even effect*“ bei der Käfigsynthese von 1,3,5-Triformylphloroglucinol mit unterschiedlich langen Diaminen erkennen.<sup>[102a]</sup> Hierbei bildete sich in allen Fällen der propellerartige [2+3]-Käfig aus. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass sich die beiden Phloroglucinol-Einheiten im Käfig unterschiedlich anordnen. Wurden Diamine mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen verwendet, nahmen die Phloroglucinol-Einheiten eine *gauche*-Konformation zueinander an und wurden Diamine mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen benutzt, ordneten sich diese in einer ekliptischen Konformation an.

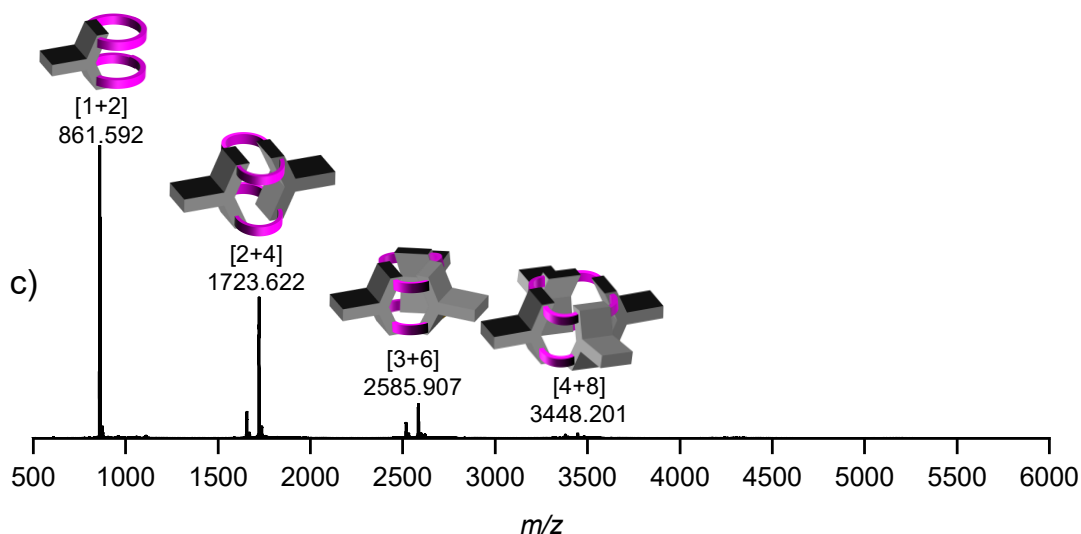
Zur Untersuchung der Käfigbildung zwischen den synthetisierten tetratopischen Triptycenbausteinen mit unterschiedlichen Alkyldiaminen wurde das Tetraformyltriptycen **153** mit Ethylendiamin **30**, 1,3-Diaminopropan **31** bzw. 1,4-Diaminobutan **32** umgesetzt (Schema 51). Hierbei wurde TFA als Katalysator verwendet, um eine bessere Reversibilität der Reaktion zu erreichen. Die erhaltenen Reaktionsmischungen wurden MALDI-TOF-massenspektrometrisch untersucht (Abbildung 21). Wie aus den Massenspektren deutlich wird, entsteht in allen Fällen eine Mischung aus Oligomeren. Diese lassen sich den [1+2]- bis [7+14]-

Kondensationsprodukten zuordnen. Eine bevorzugte Ausbildung eines bestimmten Kondensationsproduktes lässt sich nicht feststellen.



**Schema 51:** Käfigsynthese mit Tetraformyltriptycenen **153** und 1,2-Diaminoethan **30**, 1,3-Diaminopropan **31** bzw. 1,4-Diaminobutan **32**.

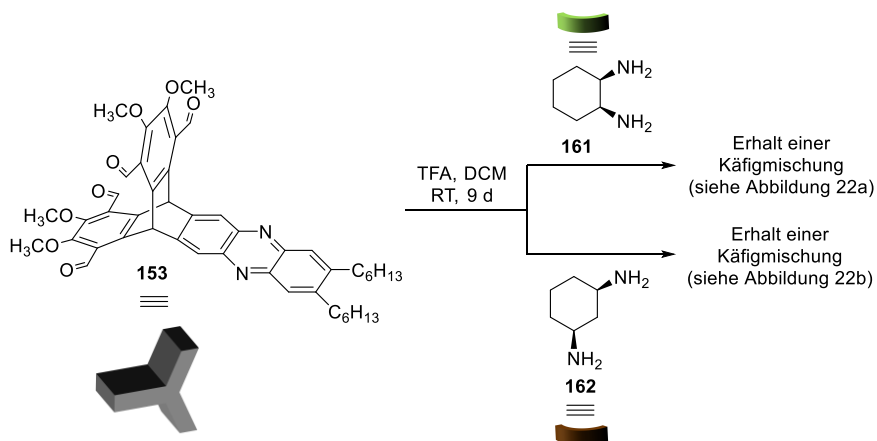




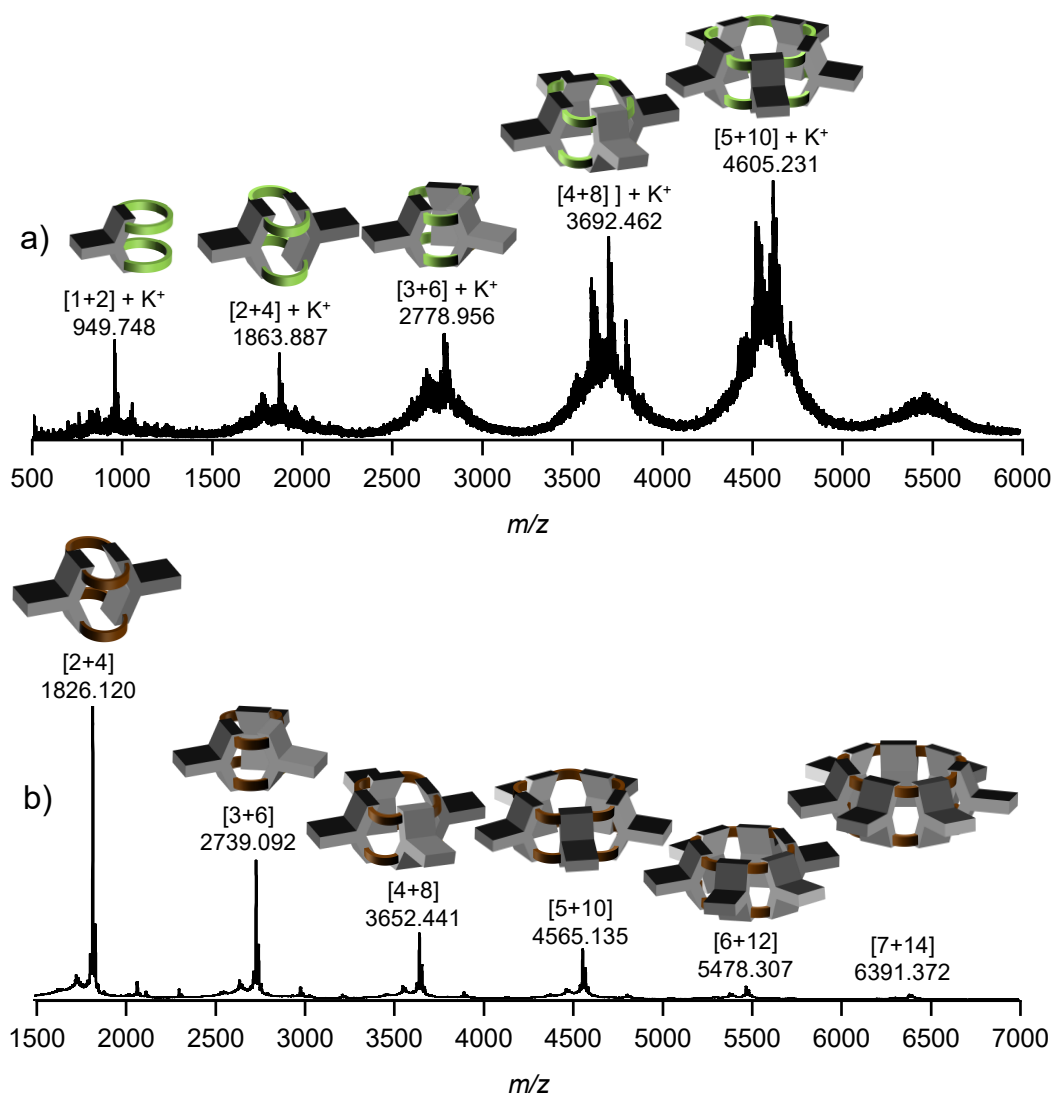
**Abbildung 21:** MALDI-TOF-Massenspektren (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) a) der Reaktion mit 1,2-Diaminoethan, b) der Reaktion mit 1,3-Diaminopropan, c) der Reaktion mit 1,4-Diaminobutan.

Aufgrund der geringen Stabilität der Iminbindungen kam eine Trennung der Reaktionsmischungen durch Säulenchromatographie nicht in Frage. Die Produktmischungen könnten durch Verwendung einer Gelpermeationschromatographie (GPC) aufgetrennt werden. Allerdings wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit keine Versuche zur Auftrennung der Oligomermischung durchgeführt. Durch Optimierung der Synthese und Separierung der einzelnen Produkte aus den Reaktionsmischungen aus Schema 51, sollte es möglich sein, Käfige mit maßgeschneiderten Eigenschaften (Löslichkeit, Größe der Kavität) zu erhalten. Die durchgeführten Untersuchungen liefern einen guten Ansatzpunkt für weitere Projekte.

Ein Grund für Entstehung von Reaktionsmischungen im Gegensatz zu einem definierten Käfig könnte die Verwendung der flexiblen Alkyldiamine sein. Zu flexible Bausteine in der Käfigsynthese wirken sich negativ auf die Käfigbildung aus und fördern die Entstehung von Nebenprodukten bzw. führen zum Kollaps der dreidimensionalen Struktur des Käfigs.<sup>[73]</sup> Um dem entgegen zu wirken, erfolgte als nächstes die Verwendung rigider, aliphatischer Diamine in der Käfigsynthese. Wurden die *cis*-Cylohexandiamine **161** und **162** mit dem Tetraformyltritypycen **153** umgesetzt, kam es genau wie bei der Verwendung der Alkyldiamine **30-32** nicht zur Ausbildung eines bestimmten Käfigs (Schema 52). Es konnten mittels MALDI-TOF-massenspektrometrischen Methoden wieder Mischungen verschiedener Kondensationsprodukte detektiert werden (Abbildung 22).



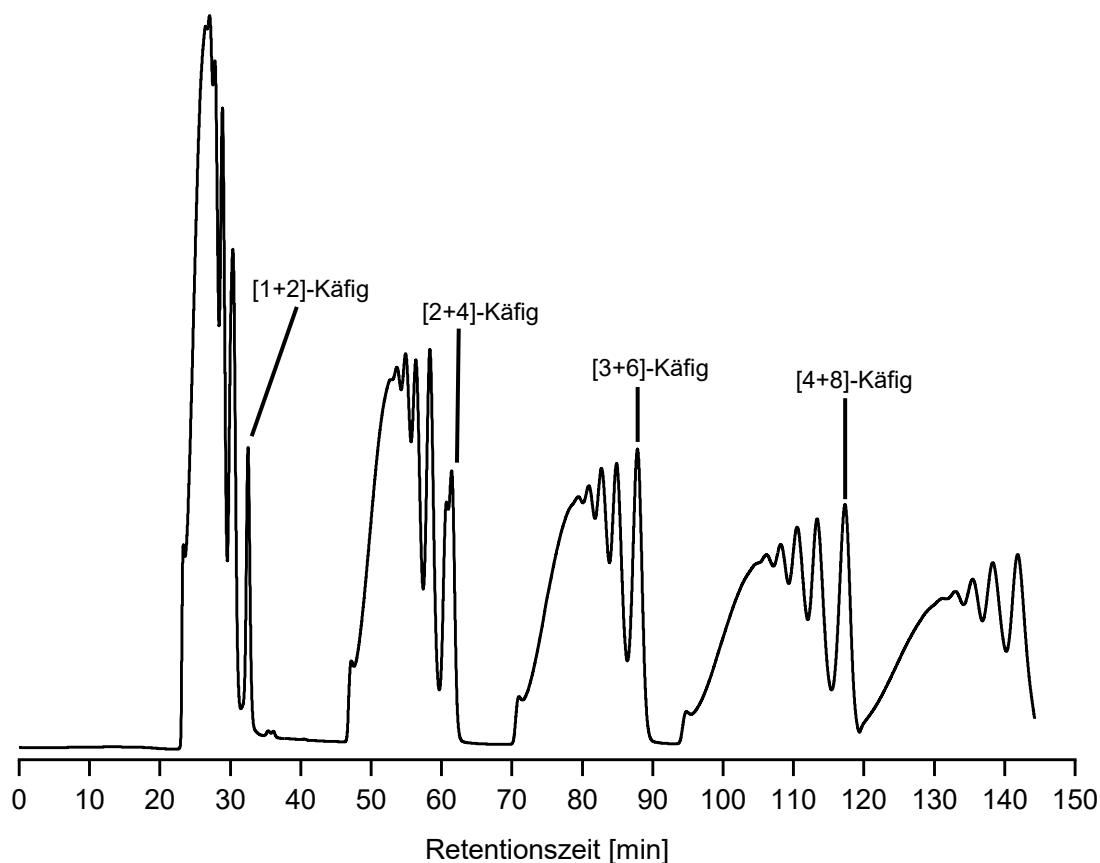
**Schema 52:** Übersicht der Käfigreaktionen zwischen dem Tetraformyltritypycen **153** und den rigiden, aliphatischen Diaminen **161** und **162**.



**Abbildung 22:** MALDI-TOF-Massenspektren (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) a) der Reaktion mit *cis*-1,2-Diaminocyclohexan **161**, b) der Reaktion mit *cis*-1,3-Diaminocyclohexan **162**.



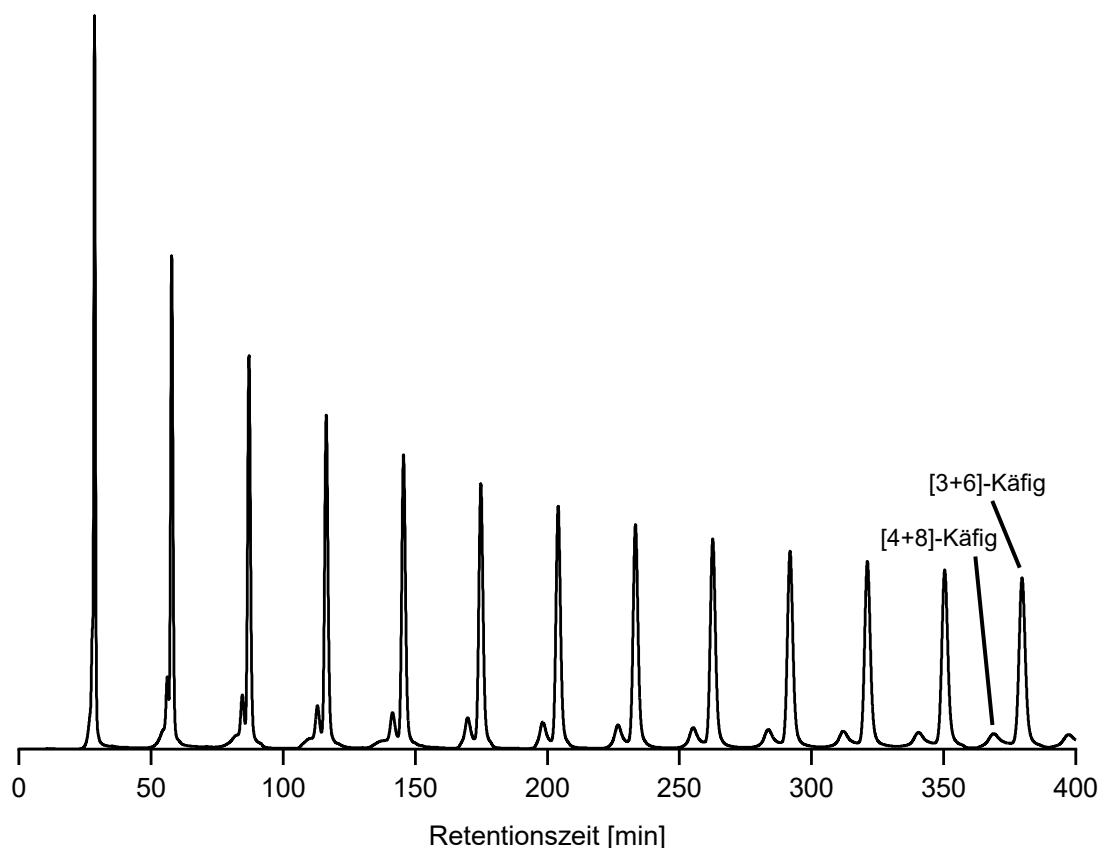
Erste Untersuchungen der Reaktionsmischung mit Diamin **162** mittels GPC zeigten eine breite Verteilung von Signalen im Chromatogramm (Abbildung 23). Die Retentionszeiten der Käfige liegen relativ dicht beieinander. Daher wurden zuerst einzelne Fraktionen abgetrennt, um ein Ineinanderlaufen der Signalberge zu verhindern. Die MALDI-Massenspektren dieser vorgetrennten Fraktionen zeigten eine Abtrennung der [1+2]-, [2+4]-, [3+6]- und [4+8]-Käfigverbindungen. Jedoch konnten diese nicht komplett sauber erhalten werden. Zusätzlich war die erhaltene Produktmenge zu gering für eine Analyse mittels NMR-Spektroskopie. Eine Auftrennung der größeren Käfigverbindungen, welche sich bei einer Retentionszeit von 120-145 min befinden, konnte nicht durchgeführt werden.



**Abbildung 23:** Chromatogramm der Käfigmischung der Reaktion mit Diamin **162** (SDV Säule, 100 Å, 5 mL/min, 254 nm).

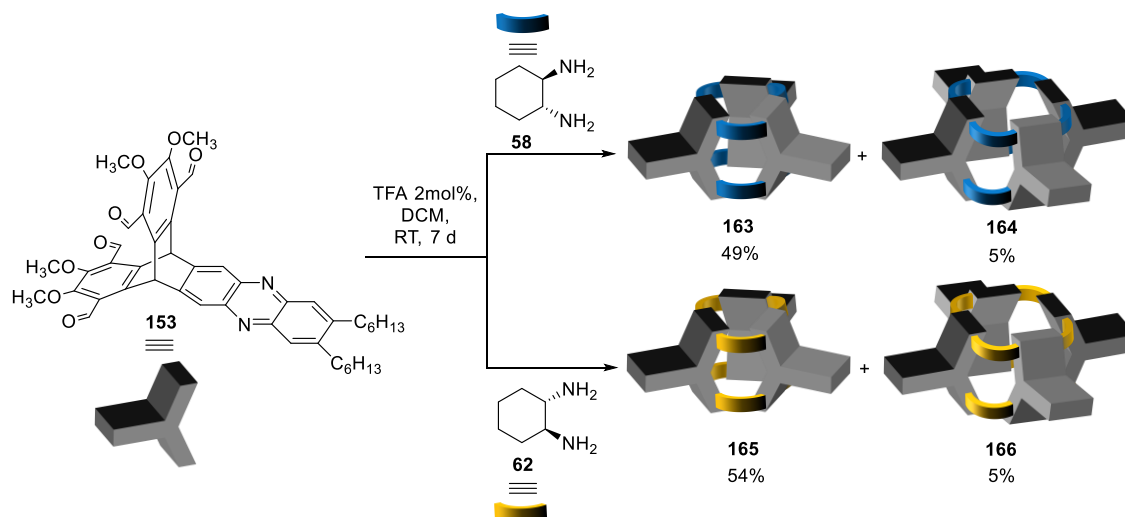
In dieser Arbeit wurden keine weiteren Aufreinigungsversuche der Käfigmischung durchgeführt. In zukünftigen Projekten könnte jedoch mehr Arbeit investiert werden, um die Reaktionsmischungen weiter aufzutrennen und die unterschiedlichen Käfige zu erhalten.

Die Reaktionen zwischen dem Tetraoltriptycen **155** und den trans-Diaminen **58** und **62** führten zu unlöslichen Feststoffen, bei denen weder mittels massenspektrometrischer Untersuchungen noch mittels Verwendung von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eine Käfigbildung bzw. die Entstehung unterschiedlicher Kondensationsprodukte nachgewiesen werden konnte. Wurde stattdessen Tetramethoxytriptycen **153** als Baustein verwendet, konnte sowohl bei Umsetzung mit dem Diamin **58** als auch mit dem Diamin **62** die Bildung eines [3+6]-Käfigs durch MALDI-TOF Massenspektrometrie nachgewiesen werden ( $m/z = 2739$ ). Die Bildung des Käfigs wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln (MeOH, MeCN, DCM, THF, Toluol oder  $\text{CHCl}_3$ ) unter Einwirkung von TFA bei Raumtemperatur und unter Rückfluss untersucht. Unter allen verwendeten Bedingungen konnte mittels MALDI-Massenspektrometrie der [3+6]-Käfig nachgewiesen werden.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der erhaltenen Reaktionsmischungen zeigte, dass die Verwendung von DCM zu den reinsten Rohprodukten führte und die Aufarbeitung des Käfigs erleichtert. Die besten Ausbeuten für die Käfigsynthese wurden mit einer Methode erzielt, bei der Lösungen der verschiedenen Reaktanten übereinander geschichtet wurden. Ohne Rühren können die Reaktanten somit langsam ineinander diffundieren. Diese Methode wurde bereits von Cooper *et. al* zur Synthese unterschiedlicher Käfigverbindungen verwendet.<sup>[47a,57a,103]</sup> Anders als bei den Käfigverbindungen von Cooper und Mitarbeitern,<sup>[47a,57a]</sup> welche aus der Reaktionslösung auskristallisieren und durch Filtration abgetrennt werden können, kam es im Fall dieses Käfigs nicht zur Ausbildung von Kristallen, sondern die Reaktionslösung blieb klar. Als gute Aufarbeitungsmethode erwies sich die chromatographische Aufreinigung mittels GPC (Laufmittel THF). Das erhaltene Chromatogramm (Abbildung 24) ist nicht so komplex wie das der Reaktionsmischung der Käfigbildung mit Diamin **162** und zeigt nur zwei definierte Peaks. Die Auftrennung der Produkte ist somit stark erleichtert und es konnten zwei Fraktionen gesammelt werden. Bei der Fraktion mit einer Retentionszeit von 380 min handelt es sich um den bereits nachgewiesenen [3+6]-Käfig. Die Fraktion mit einer Retentionszeit von 368 min konnte mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie ( $m/z = 3653$ ) dem [4+8]-Käfig zugeordnet werden. Allerdings konnte diese Fraktion auch durch mehrmalige Aufreinigungsversuche mittels GPC nicht komplett rein erhalten werden.



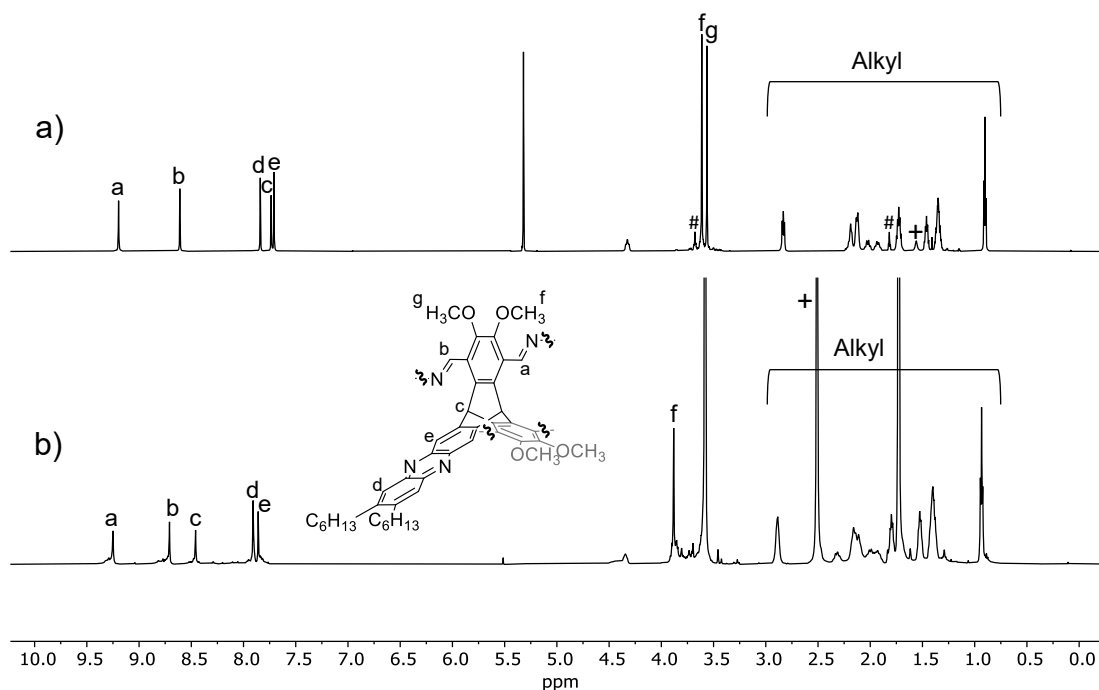
**Abbildung 24:** Chromatogramm der Käfigmischung mit *trans*-Cyclohexandiamin (SDV Säule, 100 Å, 5 mL/min, 254 nm).

Durch Screening-Versuche konnte festgestellt werden, dass eine Reaktionszeit von sieben Tagen zur besten Ausbeute führt. Somit konnten der [3+6]-*R,R*-Cyclohexan-Käfig **163** in 49%, der [4+8]-*R,R*-Cyclohexan-Käfig **164** in 5%, der [3+6]-*S,S*-Cyclohexan-Käfig **165** in 54% und der [4+8]-*S,S*-Cyclohexan-Käfig **166** in 5% Ausbeute als hellgelbe Feststoffe erhalten werden (Schema 53). Bei den Käfigen **163** und **165** bzw. **164** und **166** handelt es sich jeweils um enantiomere Verbindungen. Die Käfigreaktionen bildeten immer bevorzugt den [3+6]-Käfig und nur zu einem marginalen Anteil den [4+8]-Käfig, egal welches Lösungsmittelgemisch bzw. welche Temperatur bei der Reaktion verwendet wurde. Auch Templatesynthesen mit  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{C}_{60}$ , Adamantan und HMTA führten nur zum gleichen Ergebnis. Die bevorzugte Entstehung des [3+6]-Käfigs im Gegensatz zur Entstehung des [4+8]-Käfigs lässt sich wahrscheinlich auf entropische Faktoren zurückführen.<sup>[104]</sup> Desweiteren besitzen die Käfigmoleküle eine außergewöhnlich gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie DCM, THF, Toluol und *o*-DCB.



**Schema 53:** Synthese der Cyclohexan-Käfigverbindungen **163-166** aus dem Tetramethoxytryptycen **153** und den zwei unterschiedlichen Diaminocyclohexanen **58** und **62**.

In Abbildung 25 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs und des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs zu sehen. Die NMR-Spektren sind für die *R,R*- sowie die *S,S*-Enantiomere der jeweiligen Käfige identisch.

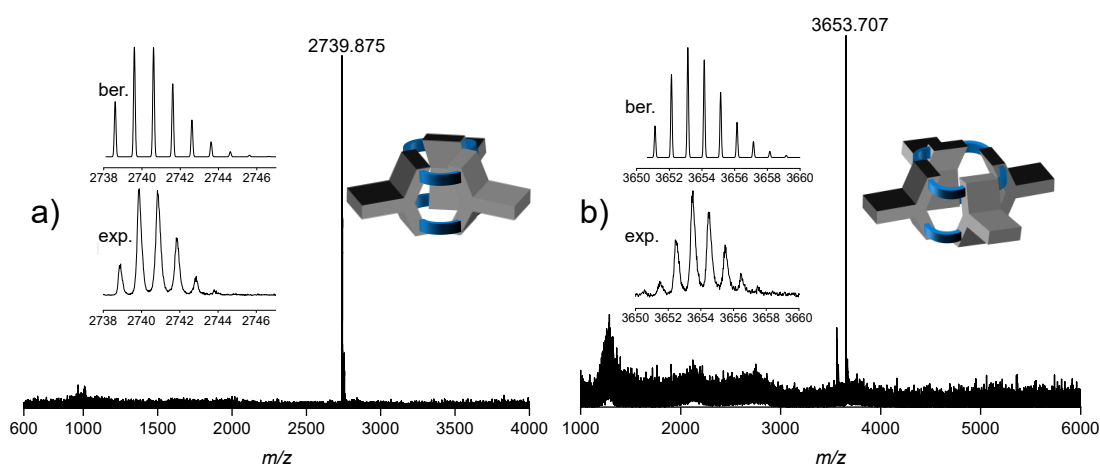


**Abbildung 25:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren a) des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs (700 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), b) des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs (400 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ). Signale von Lösungsmittelresten: +:  $\text{H}_2\text{O}$ , #: THF.

Das Entstehen der Käfige ist ganz klar am Fehlen der Formylgruppen des Eduktes bei  $\delta = 10.63$  ppm und den dafür entstandenen zwei Signalen für die Iminprotonen zu erkennen, welche eine starke chemische Verschiebung besitzen und sich bei  $\delta = 9.20$  ppm

(H<sup>a</sup>) und  $\delta = 8.61$  ppm (H<sup>b</sup>) für den [3+6]-Cyclohexan-Käfig und bei  $\delta = 9.25$  ppm (H<sup>a</sup>) und  $\delta = 8.71$  ppm (H<sup>b</sup>) für den [4+8]-Cyclohexan-Käfig befinden.

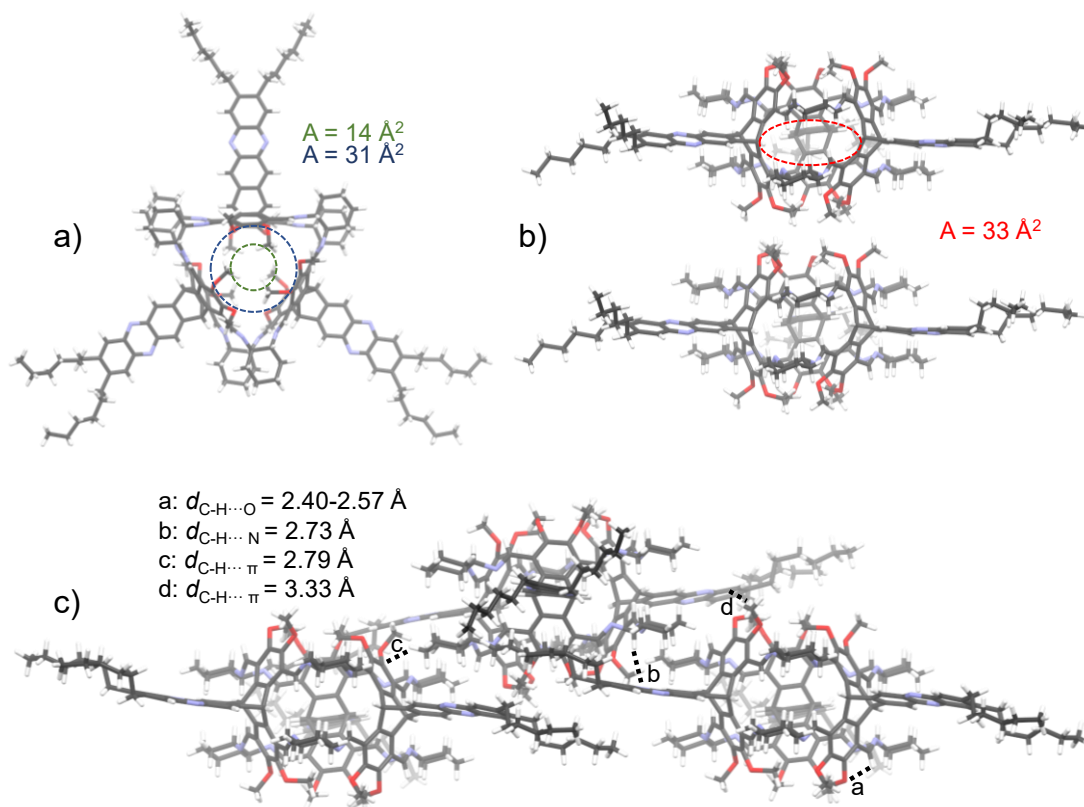
Auch durch MALDI-TOF massenspektrometrische Experimente konnten die Käfige verifiziert werden. Es wurde ein Signal bei  $m/z = 2739.875$  (Abbildung 26a) für den [3+6]-Cyclohexan-Käfig gemessen, welches dem protonierten Molekülion  $[M+H]^+$  (berechnet für  $C_{174}H_{205}N_{18}O_{12}^+$ :  $m/z = 2739.875$ ) entspricht und ein Signal bei  $m/z = 3653.707$  (Abbildung 26b), welches dem protonierten Molekülion  $[M+H]^+$  (berechnet für  $C_{232}H_{273}N_{24}O_{16}^+$ :  $m/z = 3653.135$ ) des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs zuzuordnen ist. Die experimentellen und berechneten Isotopenmuster stimmen überein.



**Abbildung 26:** MALDI-TOF-Massenspektren (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) a) des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs, b) des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs.

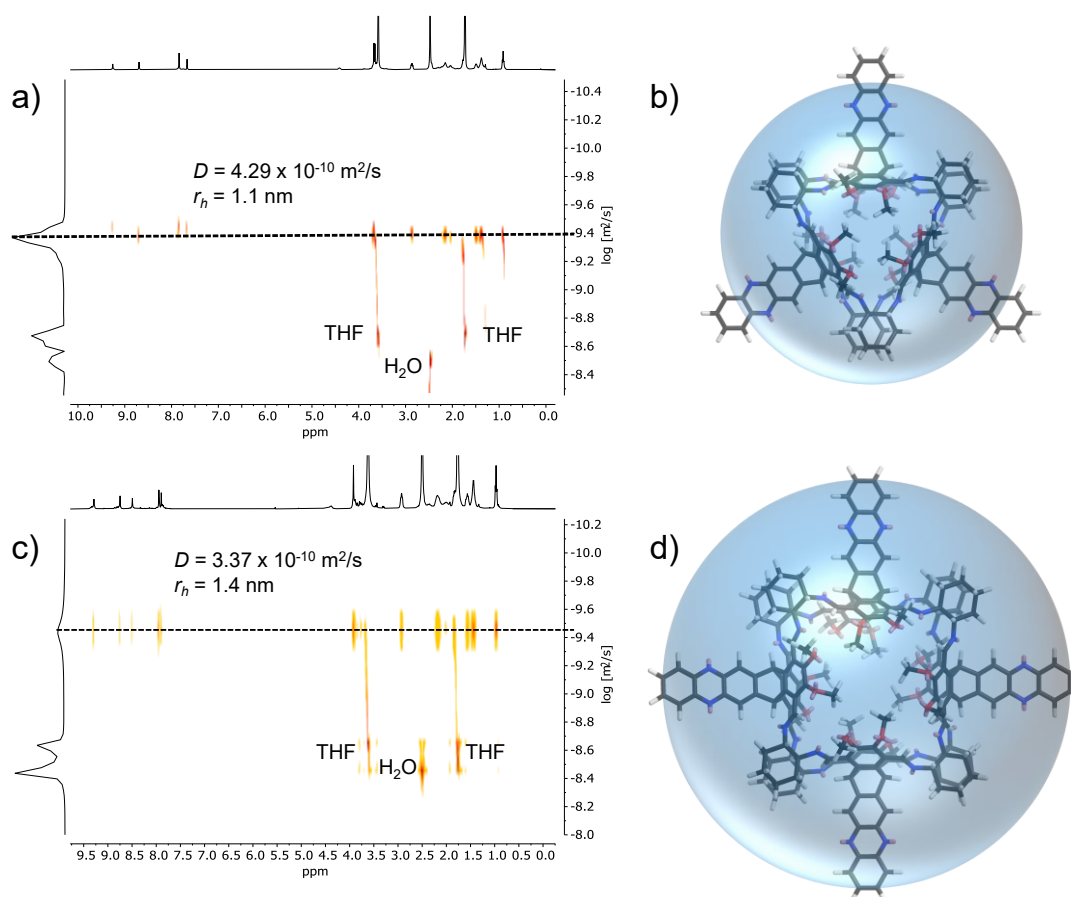
Der finale Strukturbeweis der Entstehung des [3+6]-Käfigs konnte, neben den NMR-Spektren und den massenspektroskopischen Daten, durch eine Kristallstrukturanalyse erbracht werden. Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung des *R,R*-[3+6]-Cyclohexan-Käfigs **163** wurden geeignete Kristalle des [3+6]-Käfigs für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 27). Die Verbindung kristallisiert in einem orthorombischen System in der Raumgruppe  $P2_12_12$  und weist pro Elementarzelle zusätzlich ein DCM Molekül im und acht Moleküle DCM um den Käfig auf, welche mit der SQUEEZE Routine in PLATON entfernt wurden. Aus den Modellen lässt sich entnehmen, dass der Käfig eine triangular prismatische Konfiguration besitzt. Der [3+6]-Käfig weist eine inhärente geknickte Struktur auf, welche durch den  $120^\circ$  Winkel der Triptycencarme zustande kommt und dem Molekül ein cucurbiturilartiges Aussehen verleiht. Aufgrund dieser strukturellen Ähnlichkeit werden diesen Käfigstrukturen der Name Cucurbitimine zugeordnet. Auch Cooper und Mitarbeitern war

es möglich, geknickte [3+6]-Iminkäfige zu synthetisieren.<sup>[60]</sup> Allerdings beruht in diesem Fall die Strukturgegebenheit auf 1,3-verknüpften Ter- bzw. Quarterphenyl-Einheiten. Der Käfig besitzt insgesamt fünf Fenster, wobei zwei dieser Fenster eine triangulare Form und die restlichen drei Fenster die Form eines abgerundeten Dreiecks aufweisen. Das triangularförmige Fenster lässt sich gut in der Draufsicht des Moleküls erkennen (Abbildung 27a). Da die Hälfte der Methoxygruppen in das Fenster hineinzeigen, ist der Durchschnitt des Fensters (grüner, gestrichelter Kreis, berechnet nach der kürzesten Distanz zwischen den Kohlenstoffatomen) recht klein und beträgt nur  $A = 14 \text{ \AA}^2$  ( $3.7 \text{ \AA} \cdot 3.7 \text{ \AA}$ ). Weil Methoxygruppen recht flexibel sind liegt es nahe, dass diese nicht an der Position im Käfig fixiert sind, sondern sich frei bewegen. Dies würde ihnen zum Beispiel ermöglichen, das Fenster auf  $A = 31 \text{ \AA}^2$  ( $5.6 \text{ \AA} \cdot 5.6 \text{ \AA}$ ) zu erweitern (blaue, gestrichelte Linie). Die rechteckigen Fenster sind in der Seitenansicht (Abbildung 27b) erkennbar und besitzen eine Fläche von  $A = 33 \text{ \AA}^2$  ( $4.3 \text{ \AA} \cdot 7.7 \text{ \AA}$ ). Die Käfige arrangieren sich in einer „Fenster zu Fenster Packung“, in der die Käfige mit ihren Fenstern übereinander angeordnet sind. Hierbei besitzen die nächstgelegendsten zwei Methoxy-Einheiten der beiden Käfige einen Abstand von  $d(\text{C-OCH}_3) = 3.47 \text{ \AA}$ . Dies ist ein Indiz für schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Keesom-Wechselwirkungen), wie sie auch schon in Methoxy-substituierten Heteroacenen mit erweitertem  $\pi$ -System vorhanden sind.<sup>[105]</sup> Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den nach innen gerichteten Methoxygruppen und den Wasserstoffatomen der Iminbindungen mit einem Abstand von  $d_{\text{C-H}\cdots\text{O}} = 2.40 - 2.57 \text{ \AA}$ . Durch die Wechselwirkungen der Cyclohexyl- und Phenazineinheiten kommt es zu einem weiteren Packungsmotiv, welches in Abbildung 27c zu sehen ist. Neben der C-H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkung ( $d_{\text{C-H}\cdots\pi} = 3.33 \text{ \AA}$ ) zwischen dem Benzolring der Phenazineinheit und einer Methoxygruppe, welches auch schon im Tetrachloromethyltryptycen **149** nachgewiesen werden konnte, sind zusätzlich Wechselwirkungen zwischen den Phenazineinheiten und den Cyclohexyleinheiten zu erkennen. Hierbei handelt es sich um eine C-H $\cdots$ N-Wechselwirkung zwischen einem Cyclohexanring und einem Stickstoffatom der Phenazineinheit ( $d_{\text{C-H}\cdots\text{N}} = 2.73 \text{ \AA}$ ) sowie einer C-H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkung ( $d_{\text{C-H}\cdots\pi} = 2.79 \text{ \AA}$ ) zwischen einem Cyclohexanring und einem Benzolring einer Triptyceneinheit.



**Abbildung 27:** a) Festkörperstruktur des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs (Draufsicht), b) Fenster zu Fenster Packung, c) Packung durch die Interaktionen der Phenazin- und Cyclohexyleinheiten.

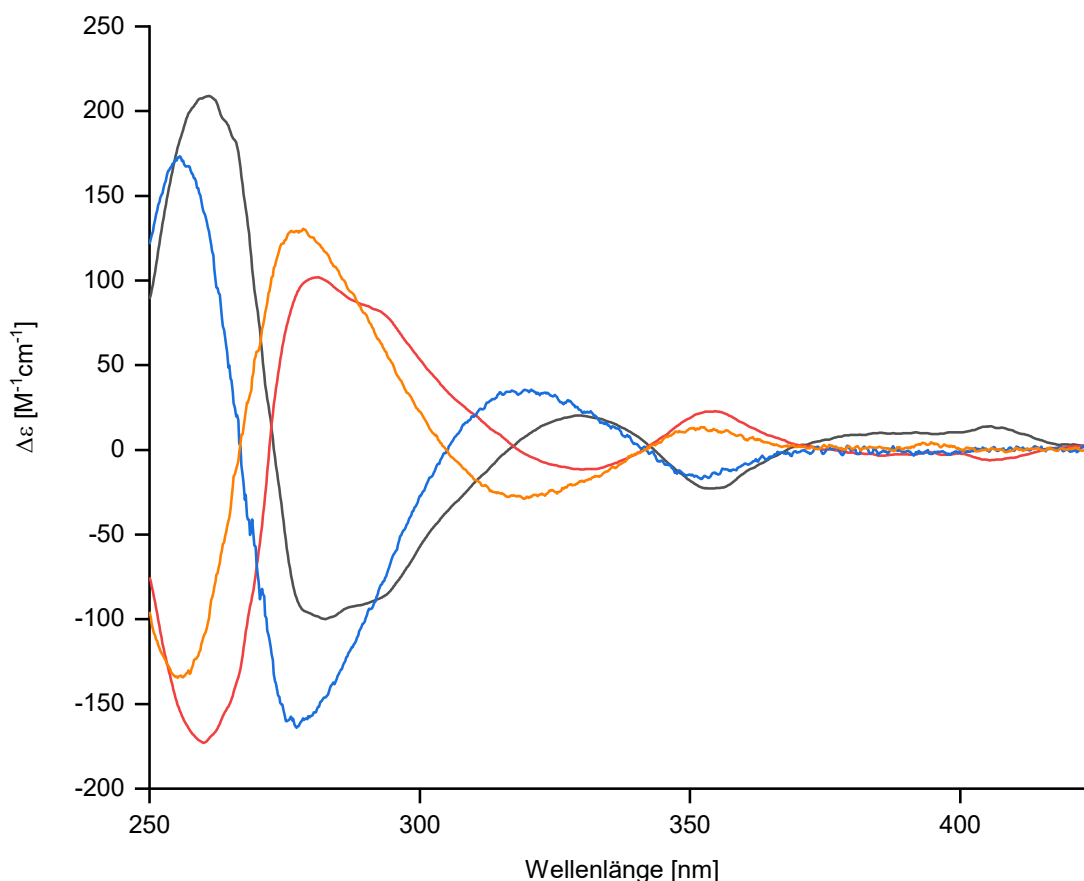
Durch DOSY-NMR-Experimente konnten die Diffusionskoeffizienten  $D$  und hydrodynamischen Radii  $r_h$  der [3+6]- und [4+8]-Cyclohexan-Käfige bestimmt werden (Abbildung 28a und 28c). Für den [3+6]-Cyclohexan-Käfig wurde ein Diffusionskoeffizient von  $D = 4.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und ein solvodynamischer Radius von  $r_h = 1.1 \text{ nm}$  und für den [4+8]-Cyclohexan-Käfig ein Diffusionskoeffizient von  $D = 3.37 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und ein solvodynamischer Radius von  $r_h = 1.4 \text{ nm}$  ermittelt. Werden Kugeln mit den Dimensionen der berechneten solvodynamischen Radii über die PM3-optimierten Modelle der Käfige gelegt, lässt sich eine gute Übereinstimmung erkennen (Abbildung 28b und 28d).



**Abbildung 28:**  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren (THF- $d_8$ , 400 MHz) des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs (a) und des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs (c), sowie die PM3-optimierten Stabmodelle des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs (b) und des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs (d) mit hypothetischen Kugeln, die den Radien der ermittelten hydrodynamischen Radien  $r_h$  entsprechen.

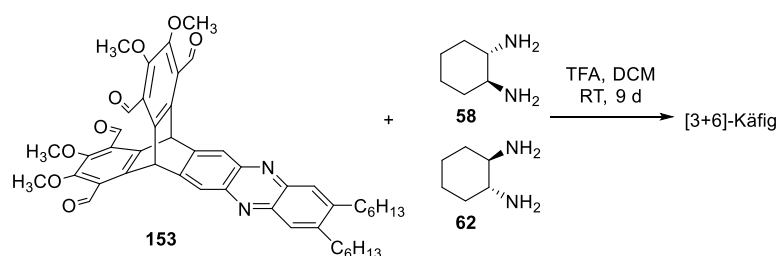
NMR-Spektroskopie, Massen-Spektrometrie sowie alle anderen besprochenen analytischen Ergebnisse der  $R,R$ - sowie  $S,S$ -Enantiomere der Käfige sind identisch. Ein eindeutiger Unterschied ist jedoch am Circular dichroismus der Verbindungen erkennbar (Abbildung 29). Hier verhalten sich die jeweiligen Käfigenantiomere wie Bild und Spiegelbild zueinander und sind einfach voneinander zu unterscheiden. Für den [3+6]-Cyclohexan-Käfig konnte eine maximale molare Extinktion von  $209 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  mit asymmetrischen Faktoren von  $g_{\text{abs}} = 1.49 \cdot 10^{-3}$  (295 nm),  $g_{\text{abs}} = 0.74 \cdot 10^{-3}$  (329 nm) und  $g_{\text{abs}} = 0.67 \cdot 10^{-3}$  (353 nm) bestimmt werden. Im Falle des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs beträgt die maximale molare Extinktion  $173 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und die asymmetrischen Faktoren besitzen einen Wert von  $g_{\text{abs}} = 1.38 \cdot 10^{-3}$  (290 nm),  $g_{\text{abs}} = 1.32 \cdot 10^{-3}$  (319 nm) und  $g_{\text{abs}} = 0.56 \cdot 10^{-3}$  (352 nm).





**Abbildung 29:** CD-Spektren des *R,R*-[3+6]-Cyclohexan-Käfigs **163** (schwarze Linie,  $c = 6.09 \cdot 10^{-6}$  mol/L), des *S,S*-[3+6]-Cyclohexan-Käfigs **165** (rote Linie,  $c = 5.98 \cdot 10^{-6}$  mol/L), des *R,R*-[4+8]-Cyclohexan-Käfigs **164** (blaue Linie,  $c = 6.00 \cdot 10^{-6}$  mol/L) und des *S,S*-[4+8]-Cyclohexan-Käfigs **166** (orange Linie,  $c = 6.00 \cdot 10^{-6}$  mol/L) in DCM bei 20 °C. Abgebildet aus Referenz [106] mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry im Namen der European Society for Photobiology, der European Photochemistry Association und RSC, Copyright 2021.

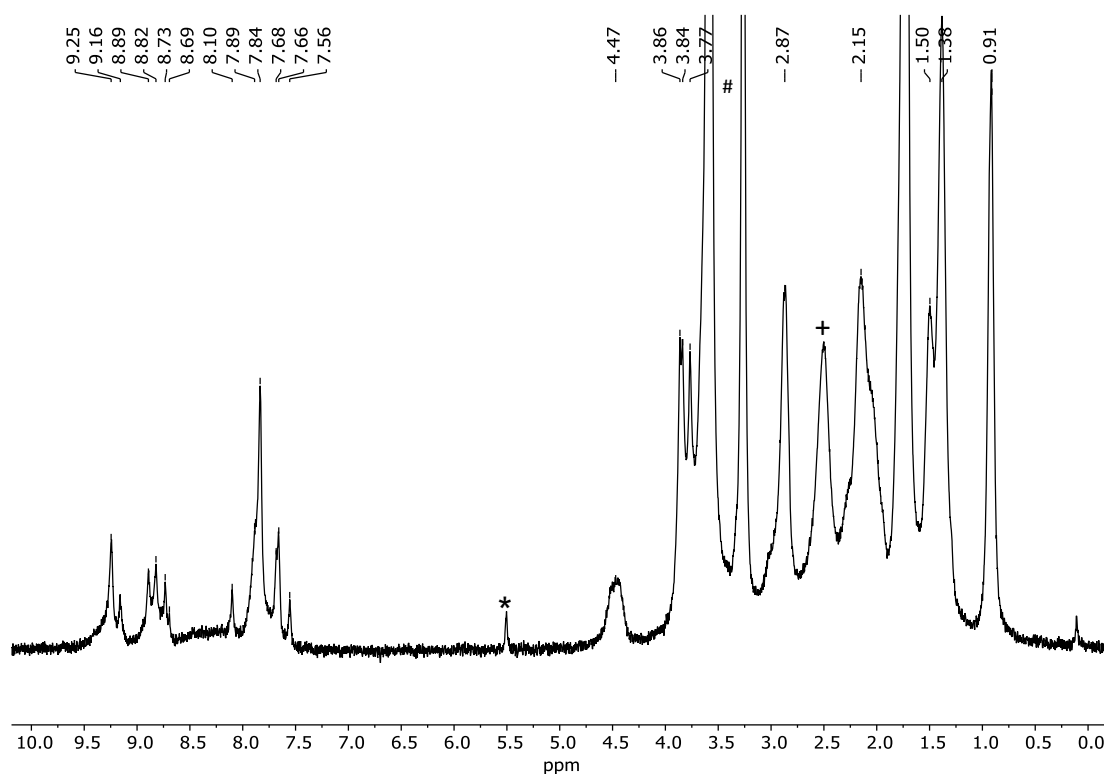
Die bisher durchgeführten Käfigsynthesen mit den enantiomerenreinen *trans*-Cyclohexandiaminen **58** und **62** führten zu den Cyclohexan-Käfigen **163-166**. Wurde eine Mischung der *trans*-Diaminocyclohexane verwendet (Schema 54) führte dies, verifiziert durch MALDI-Massenspektrometrie ( $m/z = 2739$ ), wieder zur Entstehung eines [3+6]-Käfigs.



**Schema 54:** Käfigsynthese zwischen dem Tetraformyltritypycen **153** und einer *trans*-Diaminocyclohexan-Mischung.

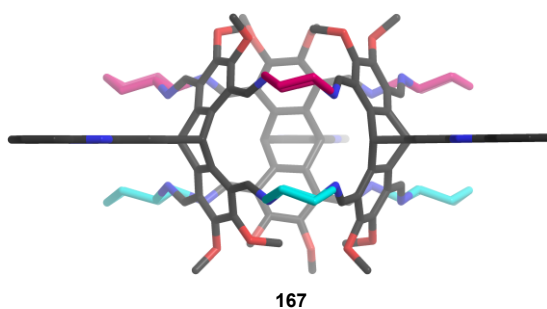
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 30) zeigt jedoch außer den charakteristischen vier Signalen des enantiomerenreinen Käfigs (**163** bzw. **165**) bei  $\delta = 9.25$  ppm,  $\delta = 8.69$  ppm,

$\delta = 7.84$  ppm und  $\delta = 7.66$  ppm noch zusätzlich acht Signale im tiefen Feld ab 7.5 ppm an, sodass insgesamt zwölf Signale vorhanden sind.



**Abbildung 30:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ) der Käfigmischung. Signale von Lösungsmitteln: \*: DCM, #: MeOH, +:  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die acht zusätzlichen Signale im Tieffeld lassen sich auf die Entstehung einer diastereomeren Käfigverbindung **167** mit jeweils drei Einheiten **58** und drei Einheiten **62** zurückführen (Abbildung 31).



**Abbildung 31:** PM3-Modell der diastereomeren Käfigverbindung **167**. Zur besseren Kenntlichkeit sind die Cyclohexangruppen des *R,R*-DACH rosa und die des *S,S*-DACH hellblau dargestellt. Andere Farben sind: grau für Kohlenstoff, blau für Stickstoff und rot für Sauerstoff. Die Hexangruppen und Wasserstoffatome wurden für eine bessere Deutlichkeit nicht eingezeichnet.

Auch Hasell *et al.* erhielten bei der Verwendung einer racemischen *trans*-Mischung des Diaminocyclohexans bei der Käfigsynthese mit 1,3,5-Triformylbenzol eine Käfigmischung.<sup>[57b]</sup> Neben den enantiomerenreinen Käfigen CC3-*R* **61** und CC3-*S* **63**

kam es zusätzlich zur Ausbildung der diastereomeren Käfigverbindung CC3-*R,S* **64**. Hierbei besaß die diastereomere Käfigverbindung eine deutlich bessere Löslichkeit als die enantiomeren Käfige. Durch einfache Filtration konnte die Mischung der enantiomeren Käfige **61** und **63** von dem diastereomeren Käfig **64** getrennt werden. Allerdings besaßen die in dieser Arbeit synthetisierten enantiomeren Käfige **163** und **165** eine zu ähnliche Löslichkeit zu der diastereomeren Käfigverbindung **167** und konnten, anders als bei Hasell *et al.*, nicht durch einfache Filtration voneinander getrennt werden. Auch die versuchte Auftrennung durch unterschiedliche Aufreinigungsmethoden (HPLC, GPC, chirale HPLC) blieb erfolglos.

### 3.2.2.2. Wirt-Gast Versuche mit dem [3+6]-Käfig 163

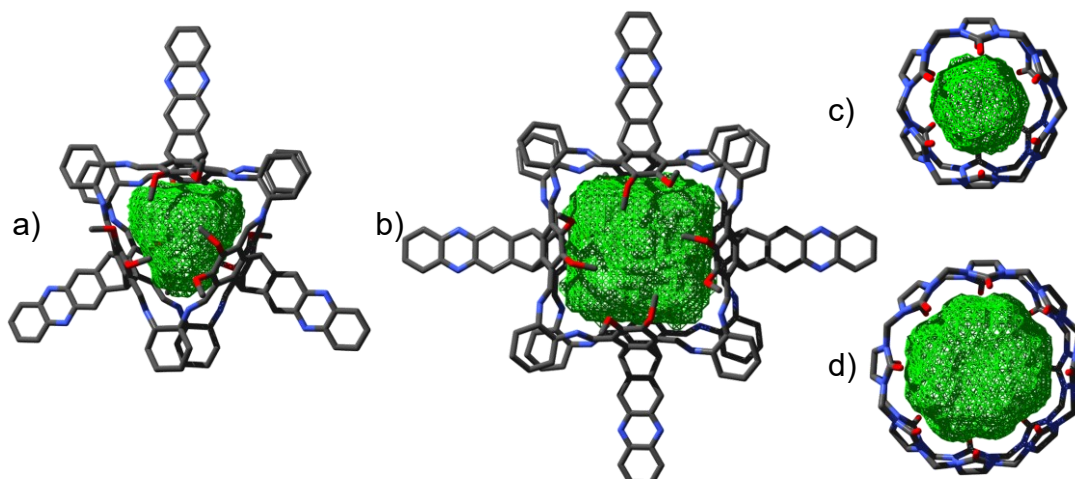
Anhand der durch Kristallstrukturanalyse erhaltenen Festkörperstruktur des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs (Abbildung 27) ist eine strukturelle Ähnlichkeit mit der Klasse der Cucurbiturile erkennbar. Die bemerkenswerten Eigenschaften der Cucurbiturile in der Wirt-Gast-Chemie wurden bereits in Kapitel 1.2.1 erläutert und vor allem die hohe Affinität dieser Substanzklasse gegenüber Alkylammoniumionen ist eines der Hauptmotive für das rege Interesse an diesen Verbindungen.<sup>[19c,23,107]</sup> Ein Nachteil von Cucurbiturilen ist ihre schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, weswegen im sauren wässrigen Milieu gearbeitet werden muss.<sup>[19c,23a,23c,23d]</sup> Im Gegensatz dazu sind die in dieser Arbeit synthetisierten Käfige sehr gut in organischen Lösungsmitteln löslich und besitzen zudem aufgrund ihrer Chiralität die Voraussetzung zur Interaktion mit chiralen Substanzen und ihrer Trennung. Um eine Aussage über das voraussichtliche Verhalten der [3+6]- und [4+8]-Cyclohexan-Käfige in der Wirt-Gast-Chemie treffen zu können, ist es wichtig die Käfige mit den Cucurbiturilen CB[6] und CB[8] in Bezug auf ihre strukturellen Eigenschaften zu vergleichen (Tabelle 3). Hierbei entspricht  $d(O)$  dem Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der Veratroleinheiten des Käfigs bzw. im Falle der Cucurbiturile wird damit der Abstand benachbarter Sauerstoffatome des äußeren Rings beschrieben. Der Wert  $d(C)$  ist definiert als der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen benachbarter Brückenköpfe der Käfigverbindungen bzw. zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen der Cucurbiturile. Während der [3+6]-Cyclohexan-Käfig einen ähnlichen Abstand  $d(O)$  besitzt wie CB[6], ist dieser Wert für den [4+8]-Cyclohexan-Käfig größer als für CB[8]. Im Falle des Abstandes  $d(C)$  besitzen

beide Käfigverbindungen größere Werte als ihre Cucurbituril Gegenstücke. Die Höhen sind sowohl für die unterschiedlichen Käfigverbindungen als auch für die Cucurbiturile gleich.

**Tabelle 3:** Werte für die Abstände  $d$ , Höhen  $h$  und Volumina  $V$  des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs und [4+8]-Cyclohexan-Käfigs und der Cucurbiturile CB[6] und CB[8]. <sup>a</sup> Entnommen aus Referenz [19a].  
<sup>b</sup> Entnommen aus Referenz [19a,108].

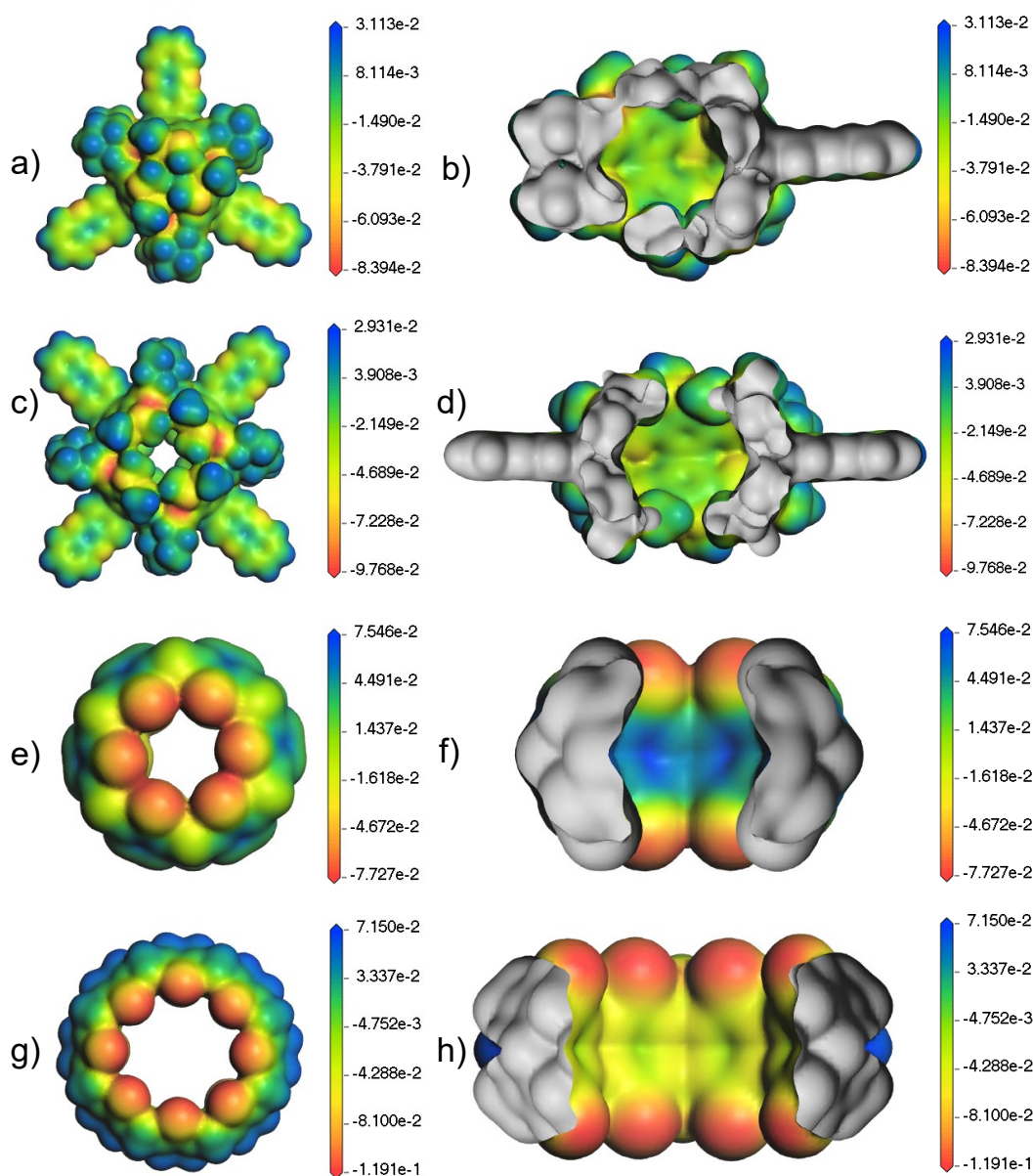
Substanz	$d(\text{O})$ [Å]	$d(\text{C})$ [Å]	$h$ [Å]	$V$ (PDB) [Å <sup>3</sup> ]	$V$ (Lit.) [Å <sup>3</sup> ]
[3+6]-Käfig	3.8 - 4.6	7.6	9.0 - 9.2	177	/
[4+8]-Käfig	9.0	12.0	9.0	368	/
CB[6] <sup>a</sup>	3.9	5.8	9.1	115	164
CB[8] <sup>b</sup>	6.9	8.8	9.1	351	479

Mittels SwissPdbViewer<sup>[109]</sup> wurden die Volumina der inneren Kavitäten der Käfige und Cucurbiturile berechnet (Abbildung 32). Für die Berechnungen wurden die Festkörperstrukturen der Kristallstrukturanalyse des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs und der Cucurbiturile aus der Literatur verwendet. Im Falle des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs, für den keine Kristallstruktur erhalten werden konnte, wurden die Berechnungen mit dem PM3 optimierten Modell durchgeführt. Um zu verhindern, dass die Messsonde (1.4 Å) aus dem zu messenden Bereich für das Volumen „fällt“, wurden Platzhalteratome vor den Öffnungen platziert (nicht eingezeichnet). Im Falle der zwei Käfige und des CB[6] reichten hierbei jeweils ein Platzhalteratom auf jeder der beiden Seiten aus. Für das CB[8] musste an beiden Öffnungen ein Achtring aus Platzhalteratomen platziert werden, um eine Berechnung durchführen zu können.



**Abbildung 32:** PM3 optimierte Modelle mit eingezeichnetem Kavitätswolumen, berechnet mittels SwissPdbViewer<sup>[109]</sup> für a) den [3+6]-Cyclohexan-Käfig, b) den [4+8]-Cyclohexan-Käfig, c) CB[6] und d) CB[8]. Die Hexangruppen wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht eingezeichnet. Messsonde 1.4 Å. Nachgebildet mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry im Namen der European Society for Photobiology, der European Photochemistry Association und RSC; Copyright 2021 aus Referenz [106].

Für den [3+6]-Cyclohexan-Käfig wurde ein Volumen von  $177 \text{ \AA}^3$  berechnet. Dieser Wert ist größer als der mit dem SwissPdbViewer berechneten Wert für CB[6] mit  $115 \text{ \AA}^3$ , aber vergleichbar mit dem in der Literatur beschriebenen Wert von  $164 \text{ \AA}^3$ . Im Falle des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs beträgt das berechnete Volumen  $368 \text{ \AA}^3$  und ähnelt somit dem berechneten Volumen des CB[8] mit  $351 \text{ \AA}^3$ . Der in der Literatur angegebene Wert von  $479 \text{ \AA}^3$  ist jedoch um einiges größer. Werden die Elektronendichteverteilungen (berechnet mittels Material Studios von Gangxiang Zhou, Arbeitskreis Mastalerz, Universität Heidelberg) der Käfige und der Cucurbiturile miteinander verglichen (Abbildung 33) wird deutlich, dass die beiden Substanzklassen einen ähnlichen Trend aufweisen. Die Elektronendichte ist an den äußeren Rändern hoch und niedrig in der inneren Kavität. Allerdings ist dieser Effekt im Falle der Cucurbiturile deutlich stärker ausgeprägt. Die Carbonylsauerstoffe besitzen eine deutlich höhere Elektronendichte und sind ein Hauptgrund für die guten Akzeptoreigenschaften für kationische Gäste der Cucurbiturile.<sup>[23a,107]</sup> Dahingegen besitzen die Käfigmoleküle ein geringeres Gefälle in ihrer Elektronendichteverteilung als die Cucurbiturile.



**Abbildung 33:** Elektronendichteverteilung und Ausschnitt des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs (a und b), des [4+8]-Cyclohexan-Käfigs (c und d), des CB[6] (e und f) und des CB[8] (g und h). Nachgebildet mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry im Namen der European Society for Photobiology, der European Photochemistry Association und RSC; Copyright 2021 aus Referenz [106].

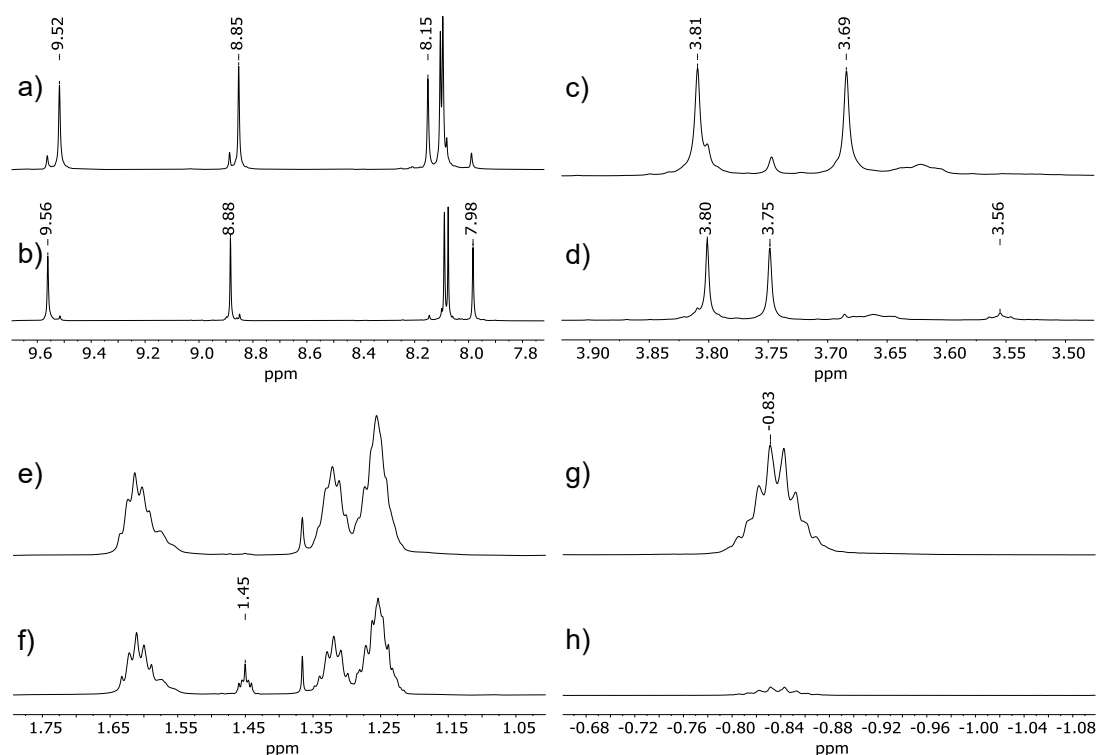
Nichtsdestrotrotz sollten die Käfige und Cucurbiturile ähnliche Wirt-Gast-Eigenschaften aufweisen. Zu diesem Zweck wurde die Wirt-Gast-Chemie des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs **163** mit unterschiedlichen Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (Tabelle 4).

**Tabelle 4:** Verwendete Gastmoleküle und Lösungsmittel zur Untersuchung der Wirt-Gast-Chemie des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs **163**.

Gast	Lösungsmittel
NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	THF
NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	DCM
NH <sub>4</sub> Br	THF
NH <sub>4</sub> Br	DCM
NMe <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	THF
NMe <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	DCM
NEt <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	THF
NEt <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	DCM
NMe <sub>4</sub> I	Toluol
NEt <sub>4</sub> I	Toluol
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> BrN	THF
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> BrN	DCM
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> BrN	THF
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> BrN	DCM
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> BrN	Toluol
HMTA	DCM
Adamantan	DCM

Mit keinem der verwendeten Ammoniumsalze und neutralen Gastmolekülen konnte eine Wirt-Gast-Wechselwirkung nachgewiesen werden. Auch längere Reaktionszeiten oder das Erhitzen unter Rückfluss führten zu keiner Inkorporation der Ammoniumsalze in den Käfig. Es konnte aber festgestellt werden, dass es unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel zu einer Wirt-Gast-Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen kommt. Wie bereits mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt, befindet sich ein Molekül DCM im Käfig. Durch Verwendung der THF recycling GPC wird dieses DCM Molekül gegen ein THF Molekül ausgetauscht. Wird schlussendlich ein NMR in Toluol-d<sub>8</sub> aufgenommen, wird dieses THF Molekül gegen ein Toluol Molekül ausgetauscht. Dieser Austausch ist sehr langsam bei Raumtemperatur (~3 Tage) und sehr schnell bei 100 °C (5 min) und lässt sich sehr gut mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie beobachten (Abbildung

34).



**Abbildung 34:** Verschiedene Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des [3+6]-Cyclohexan-Käfigs mit inkorporiertem THF bzw. Toluol (700 MHz, Toluol- $d_8$ ). a) Aromatischer Bereich des THF-Käfigs, b) aromatischer Bereich des Toluol-Käfigs, c) Methoxy-Bereich des THF-Käfigs, d) Methoxy-Bereich des Toluol-Käfigs, e) Alkyl-Bereich des THF-Käfigs, f) Alkyl-Bereich des Toluol-Käfigs, g) negativer Bereich des THF-Käfigs und h) negativer Bereich des Toluol-Käfigs.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des THF-Käfigs ist das eingebaute THF bei  $\delta = -0.83$  ppm (Abbildung 34g) zu erkennen. Dieses ist bei dem Toluol-Käfig (Abbildung 34h) nur noch sehr schwach zu erkennen, dafür entstehen Signale für frei gewordenes THF bei  $\delta = 1.45$  ppm und  $\delta = 3.56$  ppm (Abbildung 34f und d). Ein weiteres Indiz für den Lösungsmittelaustausch liefert die Verschiebung der Methoxyprotonen. Während diese im THF-Käfig bei  $\delta = 3.81$  ppm und  $\delta = 3.69$  ppm liegen, sind sie im Toluol-Käfig zu  $\delta = 3.80$  ppm und  $\delta = 3.75$  ppm verschoben. Eine Verschiebung ist auch im tiefen Feld zu erkennen. Hier liegen die Signale des THF-Käfigs bei  $\delta = 9.52$  ppm,  $\delta = 8.85$  ppm und  $\delta = 8.15$  ppm und die des Toluol-Käfigs bei  $\delta = 9.56$  ppm,  $\delta = 8.88$  ppm und  $\delta = 7.98$  ppm.

Es konnte also bewiesen werden, dass unterschiedliche Lösungsmittel in der Kavität des Käfigs ausgetauscht werden können. Demnach sollten Wirt-Gast-Wechselwirkungen auch mit Ammoniumsalzen und neutralen Molekülen möglich sein. Die in Tabelle 4 verwendeten Gastmoleküle waren dazu aber nicht in der Lage. Durch



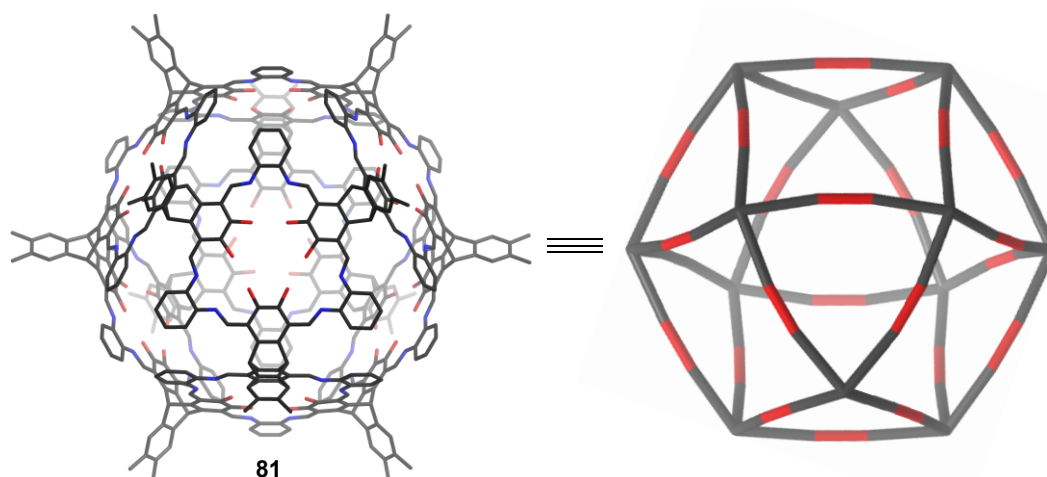
das Verwenden anderer Gäste bzw. des [4+8]-Käfigs als Wirt, sollten aber auch Wirt-Gast-Wechselwirkungen nicht nur mit Lösungsmittelmolekülen möglich sein, was in zukünftigen Projekten untersucht werden könnte.

### 3.2.3. Käfigverbindungen mit aromatischen Diaminen

#### 3.2.3.1. Käfigverbindungen mit einkernigen aromatischen Diaminen

Neben den in Kapitel 3.2.2 verwendeten aliphatischen Diaminen können auch aromatische Diamine zur Synthese von Käfigverbindungen verwendet werden. Von großem Vorteil ist hierbei die höhere Rigidität des aromatischen Systems, welches sich schon bei mehreren Arbeitsgruppen positiv auf die Käfigbildung ausgewirkt hat.<sup>[38a,38c,73]</sup>

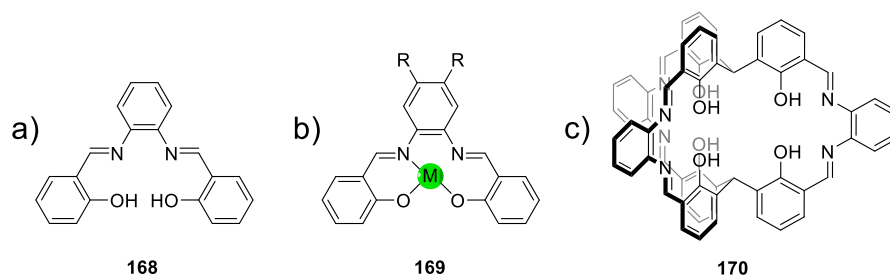
Eine der Zielverbindungen dieser Arbeit ist die in Abbildung 35 gezeigte kuboktaedrische Käfigverbindung **81**. Diese sollte durch eine 48-fache Kondensationsreaktion zwischen dem Tetraoltritycen **155** und *o*-Phenylendiamin **21** zugänglich sein.



**Abbildung 35:** Stabmodell und vereinfachte geometrische Darstellung der kuboktaedrischen Käfigverbindung **81**. Die Chinoxalineinheit mit den Hexylgruppen wurde zur besseren Übersicht als Methylgruppe dargestellt.

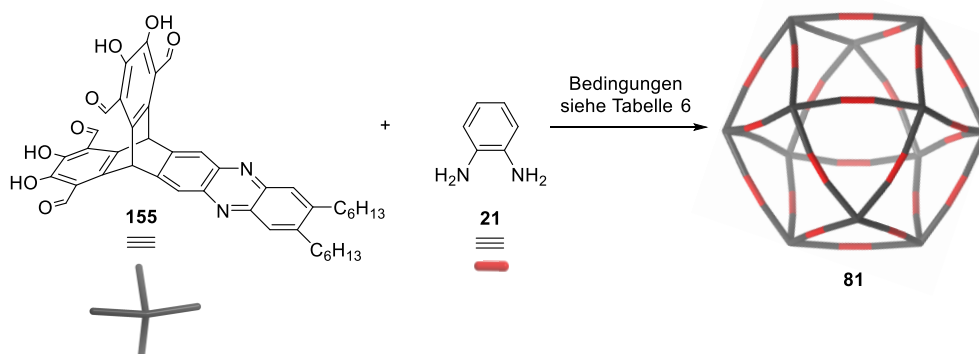
Käfig **81** würde einen geschlossenen Charakter besitzen und sich somit hervorragend als Wirtmolekül eignen.<sup>[38a]</sup> Desweiteren besitzt Käfig **81** mehrere Salpheneinheiten **168** (Abbildung 36a). Hierbei handelt es sich um  $N_2O_2$ -Chelatliganden mit quadratisch planarer Anordnung, welche in der Lage sind stabile Komplexe **169** mit unterschiedlichen Metallen zu bilden (Abbildung 36b).<sup>[72a,72b,110]</sup> So synthetisierten Akine und Nabeshima einen dreidimensionalen käfigähnlichen Salphencryptanden **170** (Abbildung 36c), welcher durch Reaktion mit Zinkacetat einen trinuklearen Metallkomplex bilden kann.<sup>[72c]</sup> Darüberhinaus war **170** in der Lage Alkalimetallkationen ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  und

Cs+) zu erkennen und einzuschließen. Neben der Wirt-Gast-Chemie werden Salphenverbindungen auch für die Katalyse verschiedener Reaktionen verwendet.<sup>[72a,72b,72d,72e]</sup>



**Abbildung 36:** a) Salphen **168**, b) Salphen-Metall-Komplex **169** und c) käfigartiger Salphen cryptand **170**.<sup>[72c]</sup>

Diese Fähigkeiten der Salphenverbindungen zur Metallkomplexierung und Katalyse machen den Käfig **81** zu einer gefragten Zielverbindung. Um die kuboktaedrische Käfigverbindung **81** zu erhalten wurde Tetraoltriptycyn **155** und *o*-Phenyldiamin **21** mit den Reaktionsbedingungen aus Tabelle 5 umgesetzt (Schema 55).



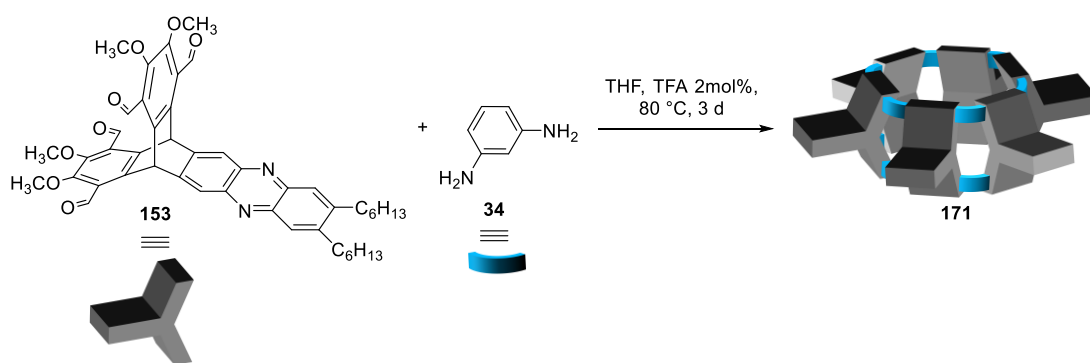
**Schema 55:** Versuch der Synthese des Käfigs **81**. Bedingungen siehe Tabelle 5.

**Tabelle 5:** Reaktionsbedingungen für die Synthese der kuboktaedrischen Käfigverbindung **81**.

Lösungsmittel	TFA	Temperatur	Zeit
DCM	X	RT	5
DCM	✓	RT	5
CHCl <sub>3</sub>	X	RT	5
CHCl <sub>3</sub>	✓	RT	5
MeOH	X	RT	5
DMSO	✓	100	5
THF	✓	80	5
DMF	✓	120	3

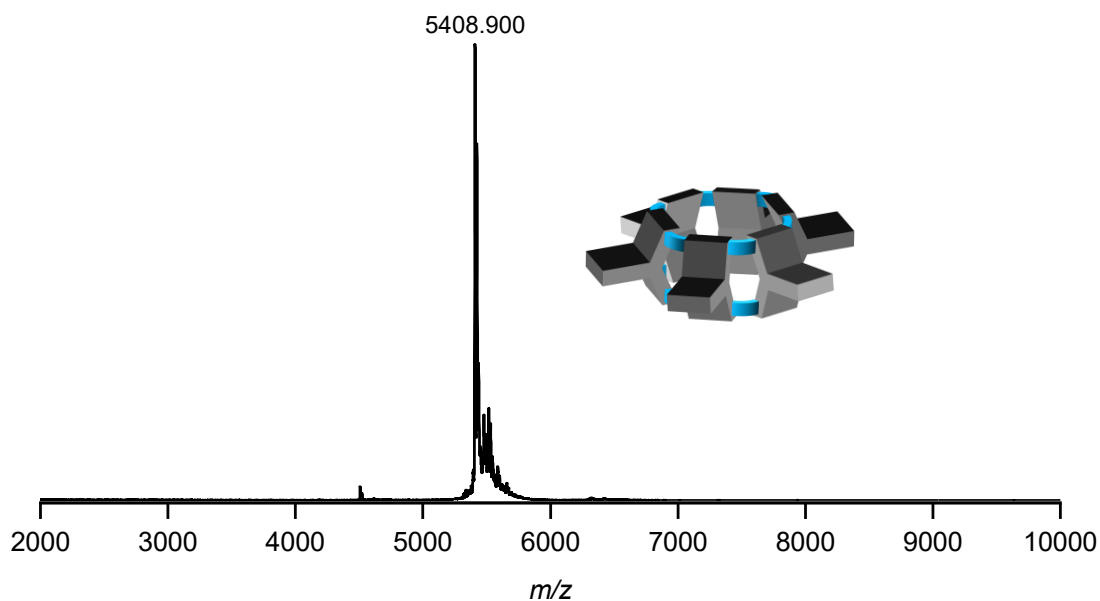
Das Ergebnis der durchgeführten Reaktionen war jedesmal ein unlöslicher schwarzer Feststoff, dessen Analyse mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich war. Wurden die Feststoffe mittels MALDI-Massenspektrometrie untersucht, konnten weder der [12+24]-Käfig **81**, noch andere Oligomere nachgewiesen werden. Es ist bekannt, dass es bei der Entstehung von Salphenen zu Problemen aufgrund von stattfindender Hydrolyse des Produktes kommen kann.<sup>[72b]</sup> Eine Lösung hierfür ist die Verwendung von Metallen, da diese als Template fungieren und die stabileren Salphen-Metall-Komplexe gebildet werden. Aus diesem Grund erfolgte die Zugabe von 24 Äquivalenten Nickelacetat zur Reaktionsmischung. Allerdings wurde auch hier bei keiner der in Tabelle 5 verwendeten Bedingungen eine Bildung von Käfigen nachgewiesen. Auch die Umsetzung des Tetraoltriptycens **155** mit *m*- bzw. *p*-Phenylendiamin führte nicht zur Ausbildung von Käfigverbindungen. Somit konnte im Laufe dieser Arbeit die gewünschte Zielverbindung **81** nicht erhalten werden.

Nachdem die Käfigbildung mit unterschiedlichen Phenylendiaminen und Tetraoltriptycen **155** erfolglos blieb, wurde nun untersucht, ob die Käfigbildung zwischen dem Tetramethoxytriptycen **153** und den unterschiedlichen Phenylendiaminen (*ortho*, *meta* und *para*) möglich ist. Hierbei führte einzig die Reaktion zwischen Tetramethoxytriptycen **153** und *m*-Phenylendiamin **34** zur Ausbildung eines Käfigs (in Schema 56 unter Verwendung von THF als Lösungsmittel gezeigt).



**Schema 56:** Synthese des [6+12]-Käfigs **171** mit dem Triptycenaustein **153** und *m*-Phenylendiamin **34**.

Durch MALDI-Massenspektrometrie konnte die Entstehung eines [6+12]-Käfigs nachgewiesen werden. In Abbildung 37 ist das zugehörige MALDI-Massenspektrum gezeigt, wobei der definierte Peak bei  $m/z = 5408.900$  dem [6+12]-Käfig mit einem berechneten Wert von  $m/z = 5406.744$  entspricht.



**Abbildung 37:** MALDI-Massenspektrum der Rohmischung der [6+12]-Käfigreaktion in THF mit der Matrix DCTB.

Durch die Änderung des Diaminbausteins von *trans*-Diaminocyclohexan zu *m*-Phenylendiamin verdoppelt sich also die Größe des Käfigs von einem [3+6]-Käfig auf einen [6+12]-Käfig. Dies lässt sich durch die Änderung der Bindungswinkel der Diaminbausteine von  $120^\circ$  auf  $150^\circ$  erklären. Dass geringe Änderungen des Bindungswinkels der reaktiven Funktionalitäten der Käfigbausteine eine Auswirkung auf die Größe bzw. Geometrie des entstehenden Käfigs haben, wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen festgestellt.<sup>[103,111]</sup>

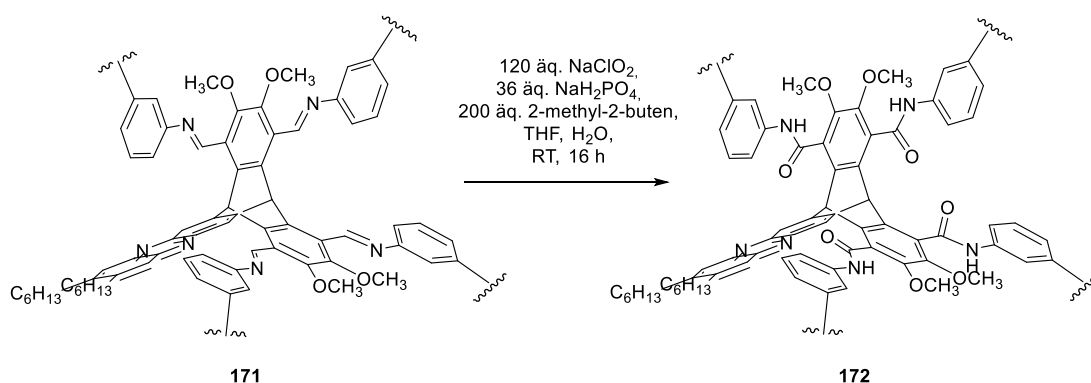
Neben dem Bindungswinkel können auch Lösungsmittel und Temperatur einen großen Einfluss auf die gebildete Käfiggeometrie und Größe haben. Aus diesem Grund wurde die Käfigsynthese mit *m*-Phenylendiamin mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Temperaturen durchgeführt (Tabelle 6). Als Kontrolle für die Bildung des gewünschten Produktes wurde hierbei MALDI-Massenspektrometrie verwendet. Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen, konnte nur in THF, DMF und *o*-DCB eine Käfigbildung beobachtet werden. Bei dem gebildeten Käfig handelte es sich hierbei immer um den [6+12]-Käfig. Die Reaktion in DMF und *o*-DCB zeigten Anteile oligomerer Nebenprodukte, weswegen die Synthese darauffolgend nur noch in THF durchgeführt wurde, wobei ausschließlich **171** entstand.

**Tabelle 6:** Getestete Reaktionsbedingungen der Käfigsynthese zwischen dem Tetramethoxytriptycen **153** und *m*-Phenylendiamin. Die Käfigbildung wurde mittels MALDI-Massenspektrometrie nachgewiesen.

Lösungsmittel	TFA [%]	Temperatur [°C]	Zeit [Tage]	Käfigbildung
THF	2	80	3	✓
DMF	2	120	3	✓
<i>o</i> -DCB	2	120	7	✓
DCM	2	RT	7	X
DCM/MeOH 1:1	X	70	5	X

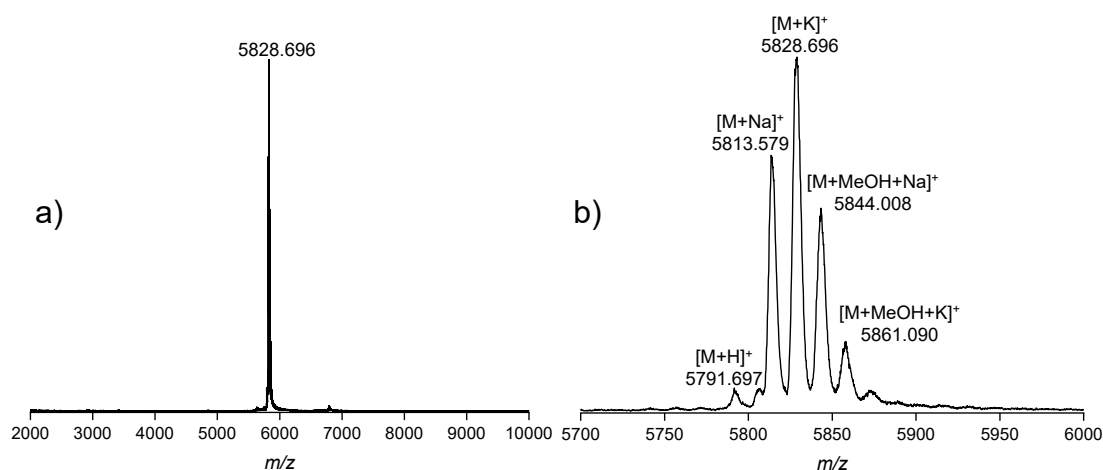
Durch zeitabhängige Screening-Versuche konnte festgestellt werden, dass die Reaktion schon nach einer Reaktionszeit von 30 min vollständig erfolgt ist. Löslichkeitsuntersuchungen des Makrozyklus ergaben, dass dieser sobald das Lösungsmittel entfernt wurde, nicht mehr in gängigen Lösungsmitteln löslich ist. Hierzu wurden DCM, CHCl<sub>3</sub>, EtOAc, MeOH, Toluol, *o*-DCB, DMSO, DMF und DCE ausgetestet. In keinem dieser Lösungsmittel konnte das Molekül gelöst werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit war die Aufnahme eines NMR-Spektrums nicht möglich.

Die in Käfig **171** enthaltenen Imingruppen besitzen eine geringe Stabilität gegen Hydrolyse.<sup>[38c,68]</sup> Die meisten Aufarbeitungsmethoden können deswegen nicht angewendet werden. Aus diesem Grund wurde eine Pinnick Oxidation durchgeführt, da das daraus erhaltene Produkt löslicher sein und aufgrund höherer Stabilität mehr Möglichkeiten zur Aufarbeitung bieten sollte. Die Pinnick Oxidation hatte sich am Tetraamintriptycen **159** schon als durchführbar erwiesen. Deswegen wurde die erhaltene Reaktionsmischung der Käfigsynthese von **171** sofort weiter unter den Reaktionsbedingungen von Bhat *et al.* umgesetzt (Schema 57).<sup>[69]</sup>



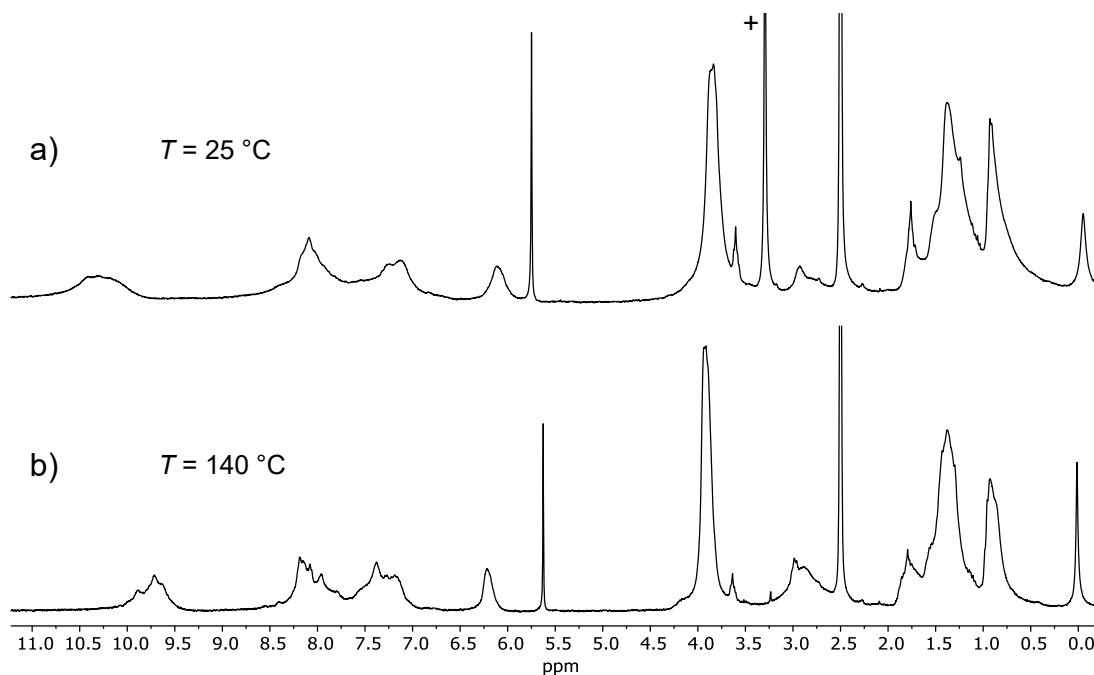
**Schema 57:** Pinnick Oxidation des [6+12]-Iminkäfigs **171** zu dem [6+12]-Amidkäfig **172**.

Die Aufarbeitung der erhaltenen Reaktionsmischung erfolgte mittels HPLC in 10% MeOH in DCM. Hierbei ist es wichtig, dass die Mischung gelöst in THF auf die HPLC aufgetragen wird, da die Löslichkeit ansonsten zu gering ist und sich die Trennleistung verschlechtert. Untersuchungen mittels MALDI-Massenspektrometrie (Abbildung 38) bestätigten die stattgefundenen 24-fache Oxidation des [6+12]-Imin-Käfigs zum [6+12]-Amid-Käfig. Hierbei kann das Signal mit einem Maximum bei  $m/z = 5828.696$  dem [6+12]-Amid-Käfig +  $K^+$  zugeordnet werden.



**Abbildung 38:** MALDI-Massenspektrum des [6+12]-Amid-Käfigs **172** nach HPLC (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: THF) a) komplettes Massenspektrum, b) vergrößerter Ausschnitt der Massenpeaks.

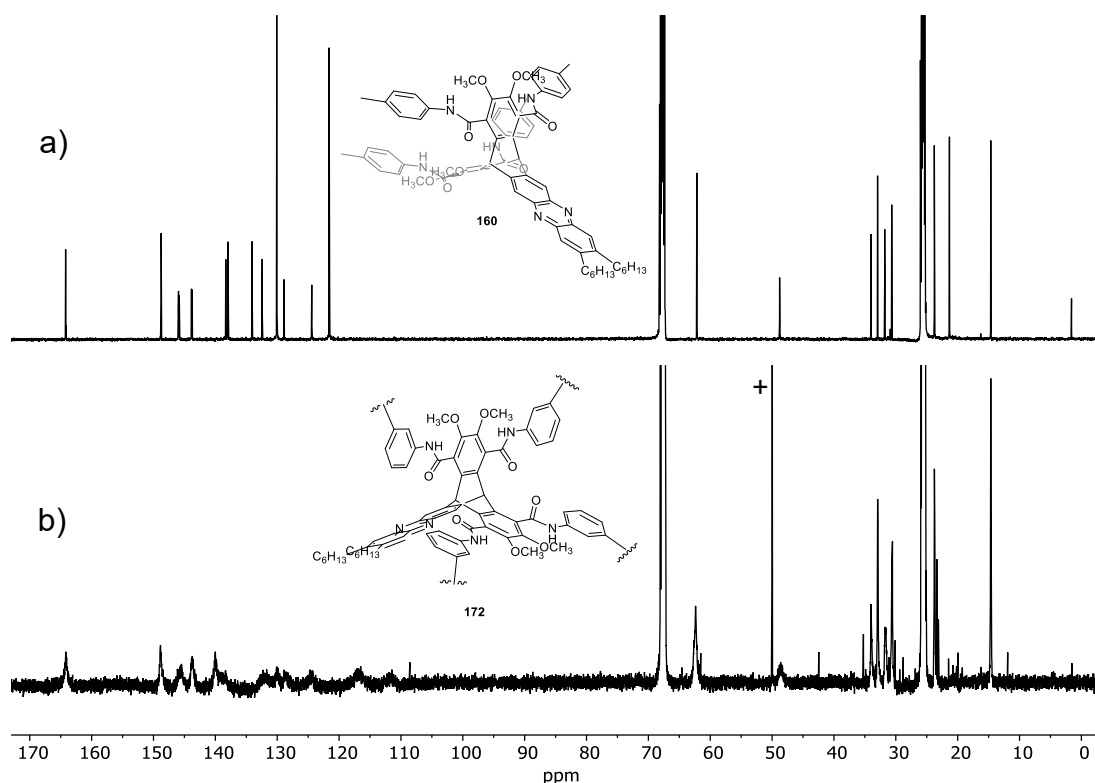
Die Auswertung des  $^1H$ -NMR-Spektrums (Abbildung 39) erwies sich als schwierig.



**Abbildung 39:**  $^1H$ -NMR-Spektren (DMSO- $d_6$ , 300 MHz) des Amidkäfigs **172** a) bei 25 °, b) bei 140 °C. Signale von Lösungsmittelresten: +:  $H_2O$ .

Die Protonen der Verbindung erzeugen breite Signalberge und sind nicht eindeutig zuzuordnen. Wird die Temperatur bei der NMR-Messung herabgesetzt, führt dies zu einer Verschlechterung der Signalqualität. Eine Erhöhung der Messtemperatur auf bis zu 140 °C führt zu einer geringen Verbesserung der Signalqualität. Ein Beweis für die Entstehung der Käfigstruktur kann jedoch damit nicht erbracht werden.

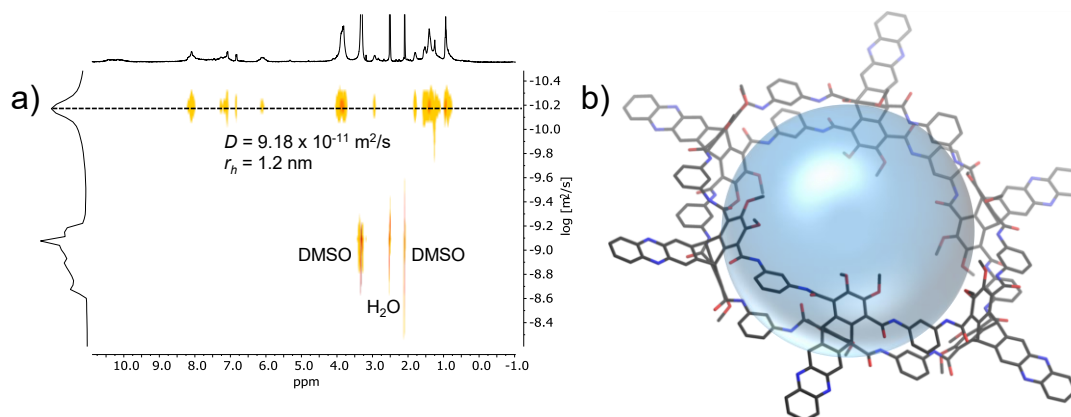
Die Bildung des Käfigs kann durch den Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Amidkäfigs **172** und der Modellverbindung **160** belegt werden (Abbildung 40). Charakteristisch für die Verbindungen ist das Signal der Amidfunktion, welches sich für die Modellverbindung **160** bei  $\delta = 165.2$  ppm und für den Amidkäfig **172** bei  $\delta = 165.0$  ppm befindet. Beide Verbindungen zeigen Signale im Bereich für aromatische Kohlenstoffkerne zwischen  $\delta = 112$  ppm und  $\delta = 50$  ppm. Desweiteren stimmen die Signale der Methoxygruppen (**160**:  $\delta = 62.1$  ppm, **172**:  $\delta = 62.4$  ppm) und der Brückenkopf-atome (**160**:  $\delta = 48.7$  ppm, **172**:  $\delta = 47.8$  ppm) überein.



**Abbildung 40:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (THF- $d_8$ , 150 MHz) a) der Modellverbindung **160**, b) des Amidkäfigs **172**. Signale von Lösungsmittelresten: +: MeOH

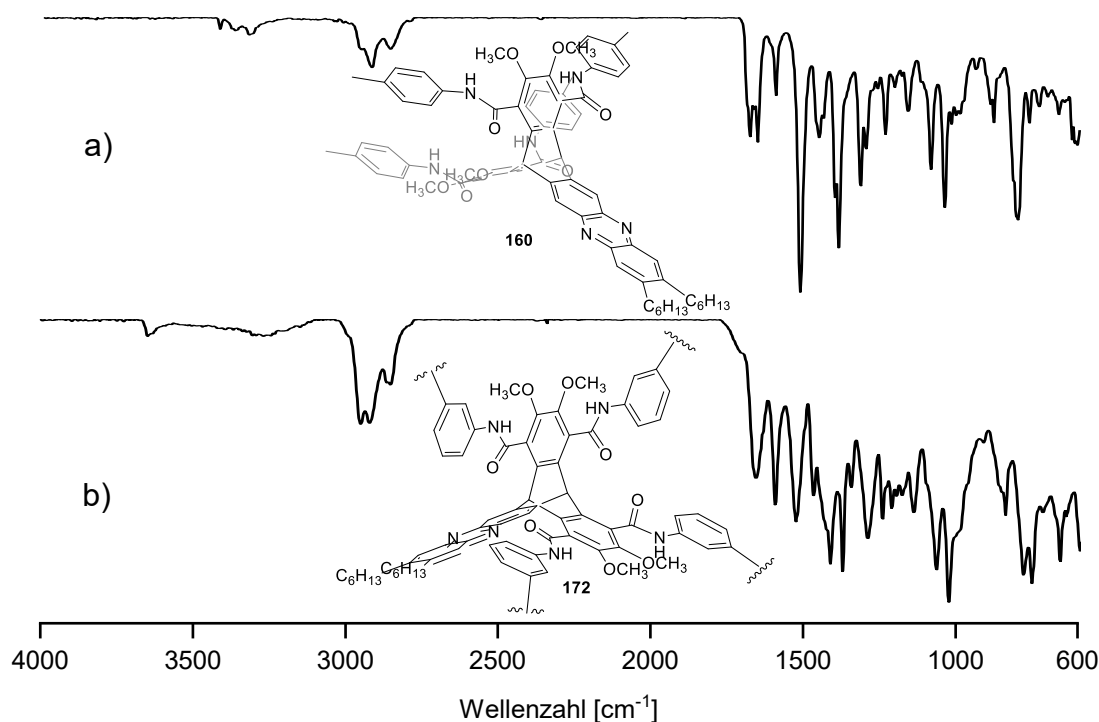
Ein indirekter Strukturbeweis für den Käfig **172** konnte durch DOSY-NMR-Experimente erbracht werden (Abbildung 41a). Das DOSY-NMR-Spektrum weist eine definierte Signalspur für den Käfig auf. Hieraus kann ein Diffusionskoeffizient von

$D = 9.18 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden, was einem solvodynamischen Radius von  $r_h = 1.2 \text{ nm}$  entspricht. Wird eine hypothetische Kugel mit dem ermittelnden solvodynamischen Radius gebildet, passt diese perfekt in die von den Triptyceneinheiten aufgespannte Kavität des PM6-optimierten Käfigmodells (Abbildung 41b) und bestätigt somit den Strukturvorschlag.



**Abbildung 41:** a) <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) des Amidkäfigs **172**, b) PM6-optimiertes Stabmodell des Amidkäfigs **172** mit hypothetischer Kugel, die dem Radius des ermittelten hydrodynamischen Radius  $r_h$  entspricht.

Aus dem Vergleich der IR-Spektren der Modellverbindung **160** mit dem Amidkäfig **172** (Abbildung 42) kann ein weiterer Beweis für die Entstehung des Käfigs **172** erbracht werden.



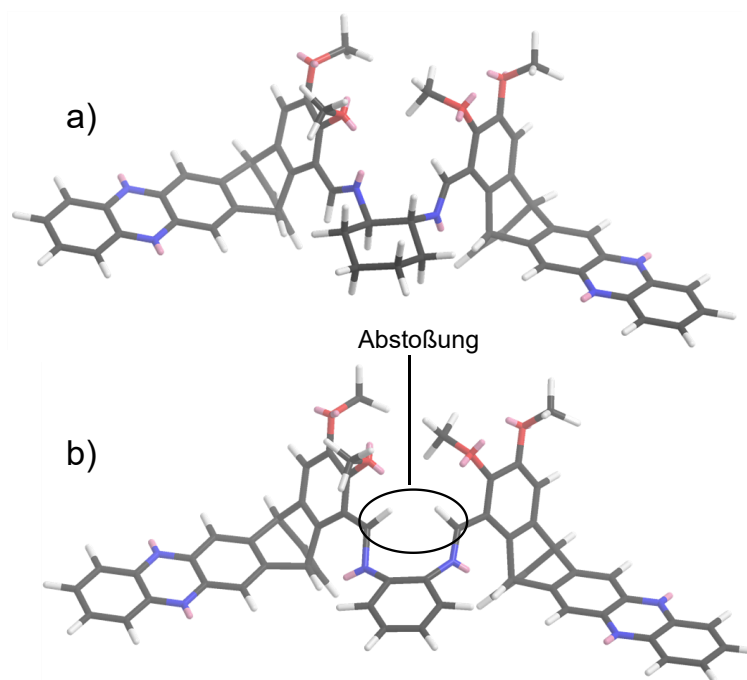
**Abbildung 42:** IR-Spektren (ATR) a) der Modellverbindung **160**, b) des Amidkäfigs **172**.



Die Modellverbindung **160** zeigt bei  $\tilde{\nu} = 3417 \text{ cm}^{-1}$  ein Signal für die N-H-Streckschwingung. Amidkäfig **172** besitzt im Bereich von  $\tilde{\nu} = 3647 - 3267 \text{ cm}^{-1}$  mehrere breite Banden, die auch der N-H-Streckschwingung zugeordnet werden können. Für die C=O-Streckschwingung der Amidfunktion und die C=N-Streckschwingung sind Signale bei  $\tilde{\nu} = 1681 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 1655 \text{ cm}^{-1}$  (Modellverbindung **160**) und eine breite Bande bei  $\tilde{\nu} = 1671 \text{ cm}^{-1}$  (Amidkäfig **172**) zu sehen.

### 3.2.3.2. Käfigverbindungen mit mehrkernigen aromatischen Diaminen

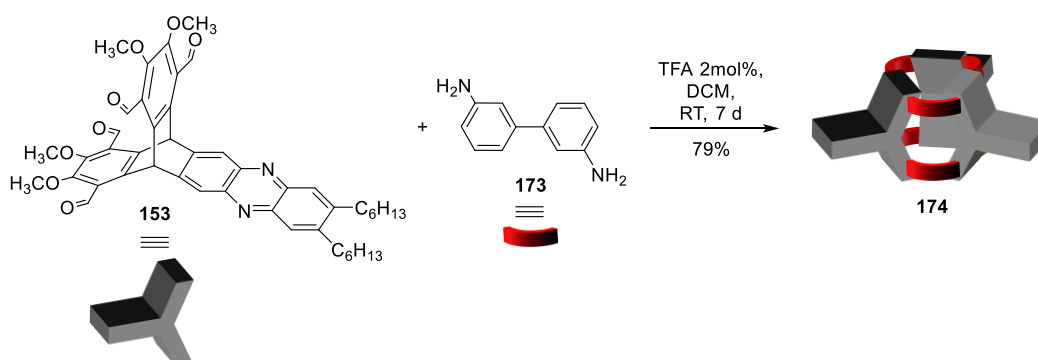
In Kapitel 3.2.3.1 konnte beobachtet werden, dass es zu einer Käfigbildung mit dem *m*-Phenylendiamin **34** kommt, welches einen Bindungswinkel von  $150^\circ$  besitzt, aber nicht zu einer Käfigbildung mit dem *o*-Phenylendiamin **21**, welches genau wie die *trans*-Diaminocyclohexane einen Bindungswinkel von  $120^\circ$  besitzt und somit eigentlich analog diesen zur Ausbildung eines [3+6]-Käfigs führen sollte. Ein Grund dafür kann die geringe Größe des Käfigs sein. Im Käfig beträgt der Abstand zweier benachbarter Triptycencarme lediglich  $4.16 \text{ \AA}$ . Das in Sesselkonformation vorliegende Diaminocyclohexan mit den in *trans*-Position stehenden Wasserstoffatomen kann sich in diesem kleinen Bereich zwischen den zwei Triptycenen perfekt anordnen, sodass es zu keiner Abstoßung der Wasserstoffatome der Iminbindung kommen kann (Abbildung 43a).



**Abbildung 43:** Ausschnitte von [3+6]-Käfigmodellen a) mit *trans*-Cyclohexandiamin, b) mit *o*-Phenylendiamin.

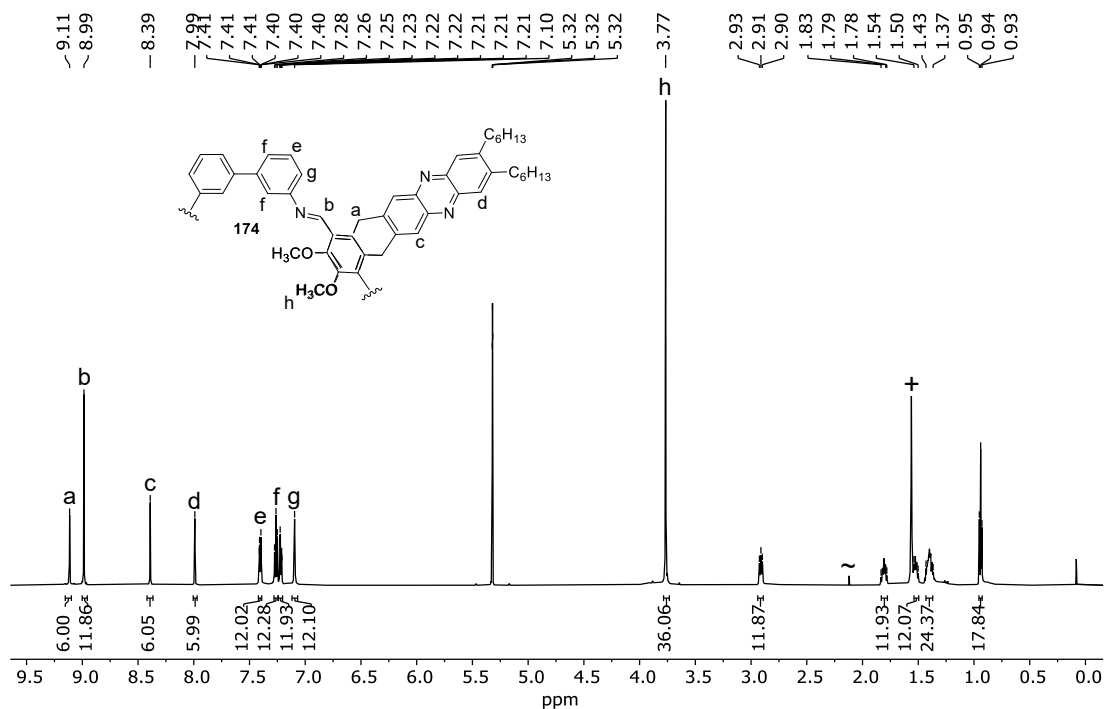
Im *o*-Phenylendiamin ist dies durch das starre, planare aromatische  $\pi$ -System nicht möglich und die Wasserstoffatome der Iminbindung würden sich voneinander abstoßen, was eine Bildung des Käfigs verhindert (Abbildung 43b).

Eine Lösung für dieses Problem wäre die Verwendung von größeren, ausgedehnten aromatischen Diaminen, welche den Abstand zwischen den Armen der benachbarten Triptycene vergrößert und so mehr Spielraum für die Anordnung des aromatischen Systems im Käfig lässt. Ein Diaminbaustein, der diesen Anforderungen entspricht, ist das kommerziell erhältliche [1,1'-Biphenyl]-3,3'-diamin **173**. Tatsächlich konnte bei der Reaktion (Schema 58) zwischen dem Tetraformyltriptycenen **153** mit Diamin **173** in DCM als Lösungsmittel unter Verwendung von 2mol% TFA nach 7 Tagen der [3+6]-Biphenyl-Käfig **174** in 79% Ausbeute erhalten werden.



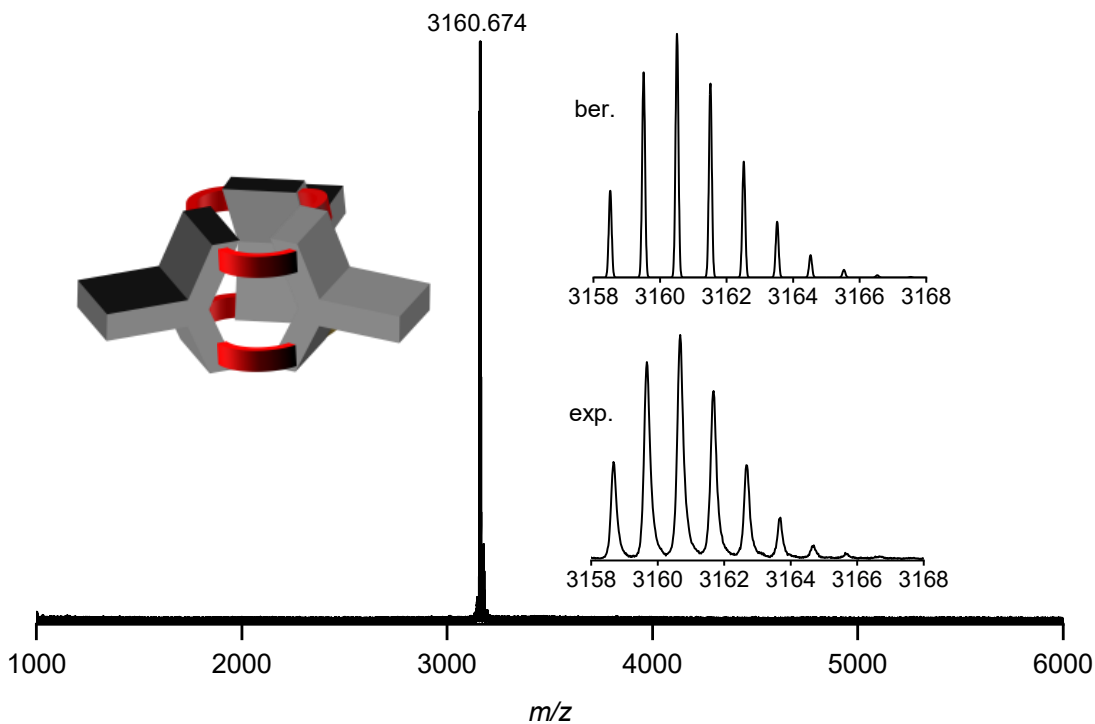
**Schema 58:** Synthese des Käfigs **174** aus dem Tetraformyltriptycenen **153** und dem Diamin **173**.

Im Gegensatz zu den mit Diaminocyclohexan erhaltenen Käfigen, musste dieser Käfig keiner Aufarbeitung durch GPC unterzogen werden, sondern konnte durch Suspendieren der Reaktionsmischung in Methanol und anschließendem Filtrieren in hoher Reinheit erhalten werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Biphenyl-Käfigs **174** (Abbildung 44) ist das Singulett-Signal der Brückenkopfprotonen aufgrund der in Nachbarschaft befindlichen  $\pi$ -Systeme sehr weit ins Tieffeld verschoben worden und befindet sich bei  $\delta = 9.11$  ppm. Im Vergleich zu den Cyclohexan-Käfigen **163** und **165** besitzt der Biphenyl-Käfig **174** eine höhere Symmetrie und somit erzeugen die Iminprotonen ein einziges Signal bei  $\delta = 8.99$  ppm. Die Signale der Biphenyleinheiten befinden sich zwischen  $\delta = 7.41$  und  $\delta = 5.32$  ppm.



**Abbildung 44:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Biphenyl-Käfigs **174**. Signale von Lösungsmittelresten: ~: Aceton, +:  $\text{H}_2\text{O}$ .

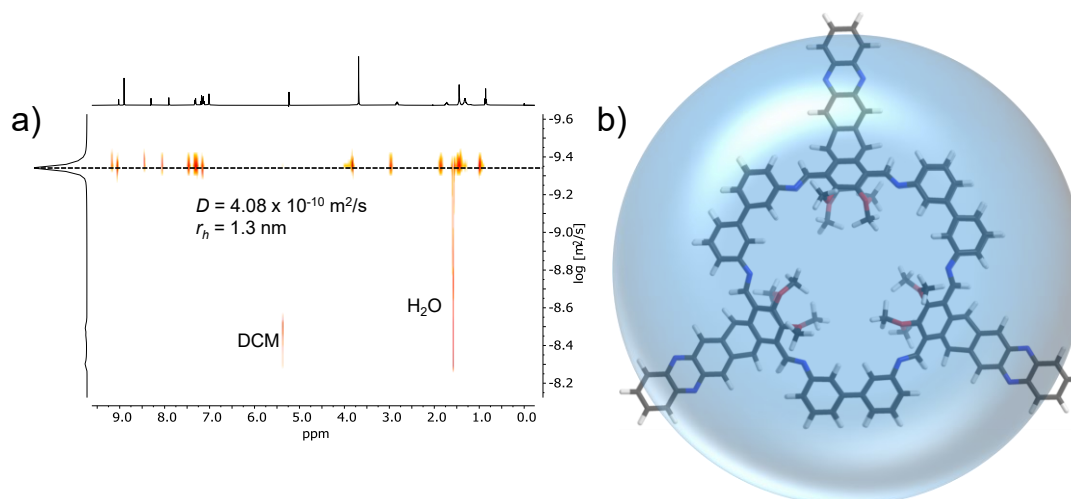
Die Entstehung der Verbindung konnte weiterhin mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen werden (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) des Biphenyl-Käfigs **174**.

Die Abbildung zeigt ein Signal mit  $m/z = 3160.674$ , welches dem protonierten Molekülion  $[M+H]^+$  (berechnet für  $C_{210}H_{129}N_{18}O_{12}^+$ :  $m/z = 3160.551$ ) entspricht. Das experimentelle und berechnete Isotopenmuster stimmen überein.

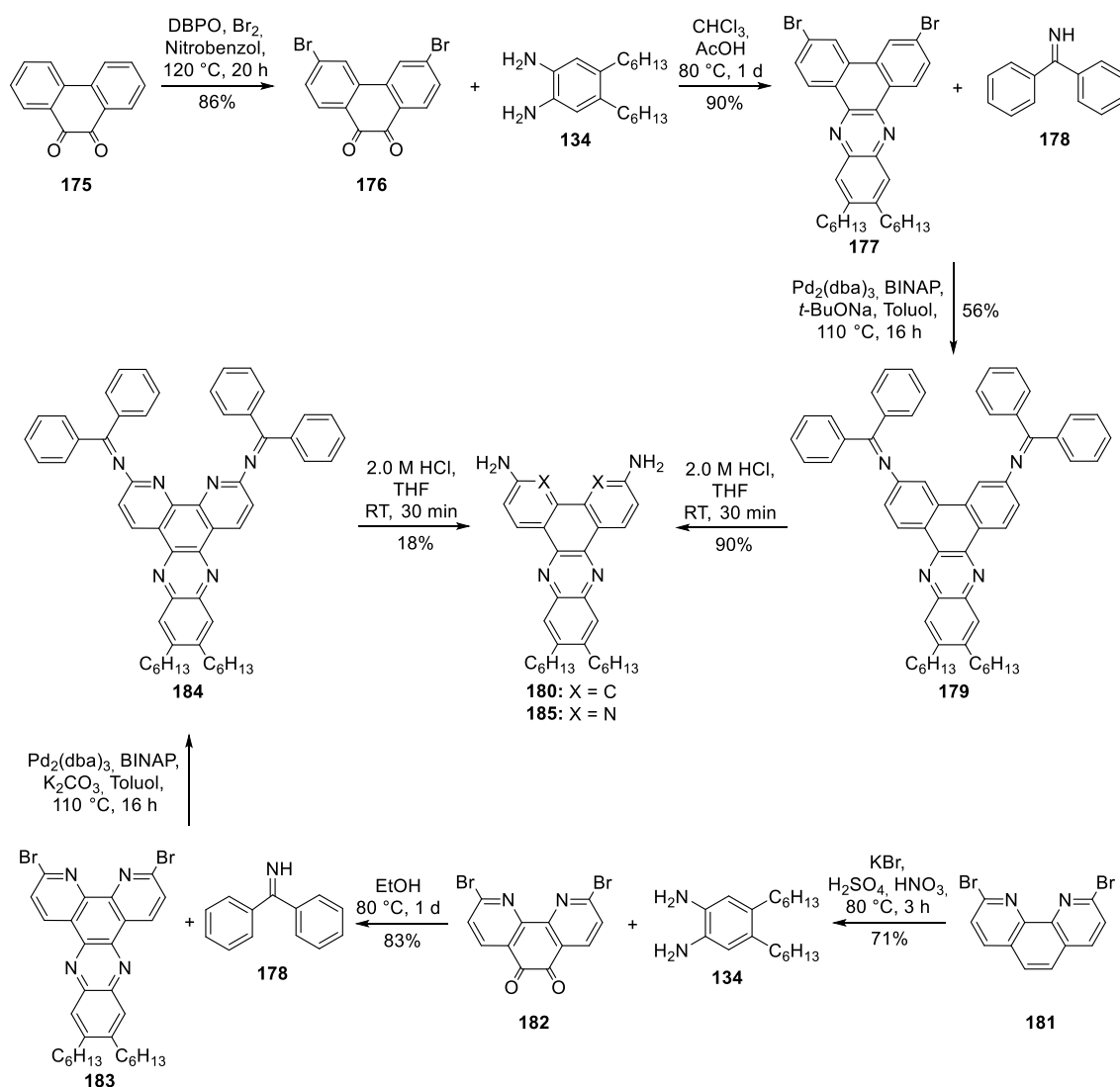
Über  $^1H$ -DOSY-NMR-Experimente (Abbildung 46a) konnte ein Diffusionskoeffizient von  $D = 4.08 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$  für den Käfig **174** ermittelt werden, welcher einem solvodynamischen Radius von  $r_h = 1.3$  nm entspricht, was mit dem PM3-optimierten Modell übereinstimmt (Abbildung 46b).



**Abbildung 46:** a)  $^1H$ -DOSY-Spektrum ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz) des Biphenyl-Käfigs **174**, b) PM3-optimiertes Stabmodell des Biphenyl-Käfigs **174** (Hexylgruppen wurden aus Übersichtsgründen nicht eingezeichnet) mit hypothetischer Kugel, die dem Radius des ermittelten hydrodynamischen Radius  $r_h$  entspricht.

Da die Bildung des Biphenyl-Käfigs **174** mit Diamin **173** mit hohen Ausbeuten und einfachen Aufarbeitungsmethoden gelang, sollten andere Diaminbausteine mit gleichem Bindungswinkel und gleicher Länge von Vorteil für die Käfigbildung sein. Phenanthrendiamine sind in diesen Eigenschaften analog zu dem Diamin **173** und besitzen zudem eine höhere Rigidität und die Möglichkeit zur Funktionalisierung in 9,10-Position. Desweiteren stellen die strukturähnlichen Phenanthrolindiamine interessante Bausteine dar, da sie aufgrund der Stickstoffatome im aromatischen System Metallkationen des d- und f-Blocks des Periodensystems komplexieren können.<sup>[112]</sup> In Schema 59 sind die Syntheserouten zu den Diaminophenanthren- und Phenanthrolinbausteinen **180** und **185** gezeigt. Für den Phenanthrenbaustein wurde 9,10-Phenanthrenchinon **175** durch eine Bromierung nach Brunner *et al.*<sup>[113]</sup> in 3,6-Position bromiert und dann säurekatalysiert mit dem Diaminobenzol **134** kondensiert. Durch eine Buchwald-Hartwig-Kupplung mit Benzophenonimin **178** und anschließender

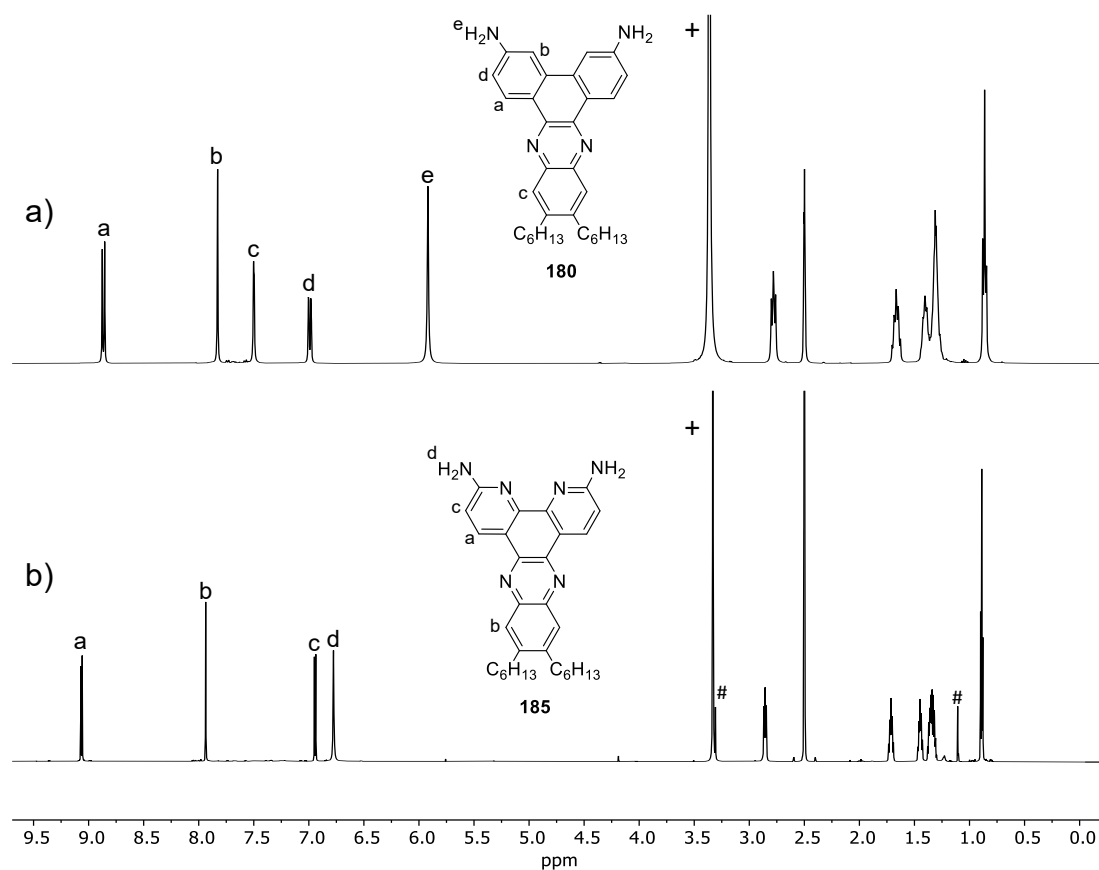
Aufarbeitung mit 2.0 M HCl wurde das Diaminophenanthren **185** erhalten. Zur Synthese des Diaminophenanthrolins **185** wurde 2,9-Dibromo-1,10-phenanthrolin **181** nach der Vorschrift von Mataka und Mitarbeitern zu dem Phenanthrolindion **182** oxidiert.<sup>[114]</sup> Wurden anschließend bei der Kondensationsreaktion zwischen **182** und dem Diaminobenzol **134** die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese des Phenanthren **177** verwendet (Lösungsmittel: CHCl<sub>3</sub>/AcOH), konnte das Produkt aufgrund von auftretenden Nebenprodukten nicht durch Filtration aufgereinigt werden, sondern musste einer Säulenchromatographie (PE/EtOAc 2:1) unterzogen werden, was zu einer niedrigen Ausbeute von 41% führte. Bei Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel konnte nach einfacher Filtration das Produkt in 83% Ausbeute erhalten werden.



**Schema 59:** Syntheserouten zu den Diaminophenanthren- und Phenanthrolinbausteinen **180** und **185**.

Wurde die Buchwald-Hartwig-Kupplung zwischen Phenanthrolin **183** und Benzophenonimin **178** zu dem Phenanthrolin **184** unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie für das Phenanthren **179** durchgeführt, kam es zu keiner Produktbildung von **184**. Erst durch das Wechseln der Base von *t*-BuONa auf  $K_2CO_3$  konnte das Produkt **184** erhalten werden. Trotz mehrerer Versuche, die Verbindung durch Säulenchromatographie aufzureinigen, konnte **184** nie in zufriedenstellender Reinheit erhalten werden und wurde deswegen ohne komplette Aufarbeitung weiter zum Diaminophenanthrolin **185** umgesetzt. Die Gesamtausbeute über zwei Stufen betrug hierbei 18%. Im Gegensatz zum Diaminophenanthren **180**, welches eine gute Löslichkeit in DMSO zeigt, ist das Diaminophenanthrolin **185** sowohl in DMSO, als auch in DCM,  $CHCl_3$ , THF, Aceton, Toluol und *o*-DCB nur sehr schlecht löslich.

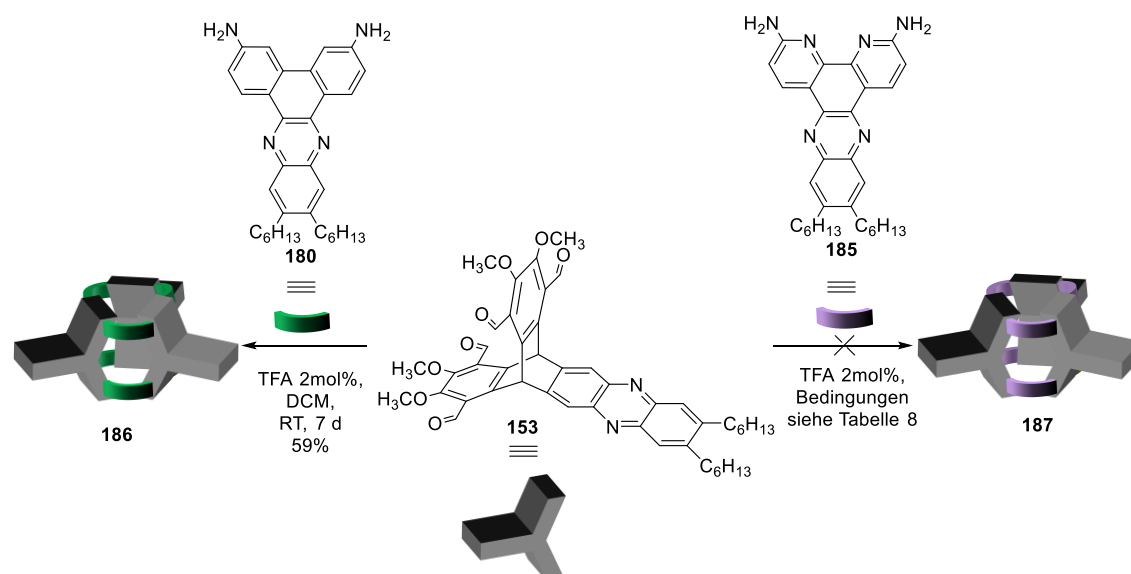
In den erhaltenen  $^1H$ -NMR-Spektren (Abbildung 47) ist eindeutig die Entstehung der Produkte an den Singulettsignalen der Aminprotonen zu erkennen.



**Abbildung 47:**  $^1H$ -NMR-Spektren des a) Diaminophenanthrens **180** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ), b) des Diaminophenanthrolins **185** (700 MHz, DMSO- $d_6$ ). Signale von Lösungsmittelresten: #:  $Et_2O$ , +:  $H_2O$ .

Diese befinden sich für das Diaminophenanthren **180** bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.92$  ppm und für das Diaminophenanthrolin **185** deutlich tieffeldverschoben bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 6.78$  ppm.

Die Käfigbildungsreaktionen zwischen den zwei neu synthetisierten Diaminophenanthren- und Phenanthrolinbausteinen **180** und **185** und dem Tetraformyltriptycen **153** führte nur unter Verwendung des Diaminophenanthrens **180** zur Ausbildung des Phenanthren-Käfigs **186** (Schema 60).



**Schema 60:** Synthese der Phenanthren-Käfigverbindung **186** und Versuch der Synthese der Phenanthrolin-Käfigverbindung **187**.

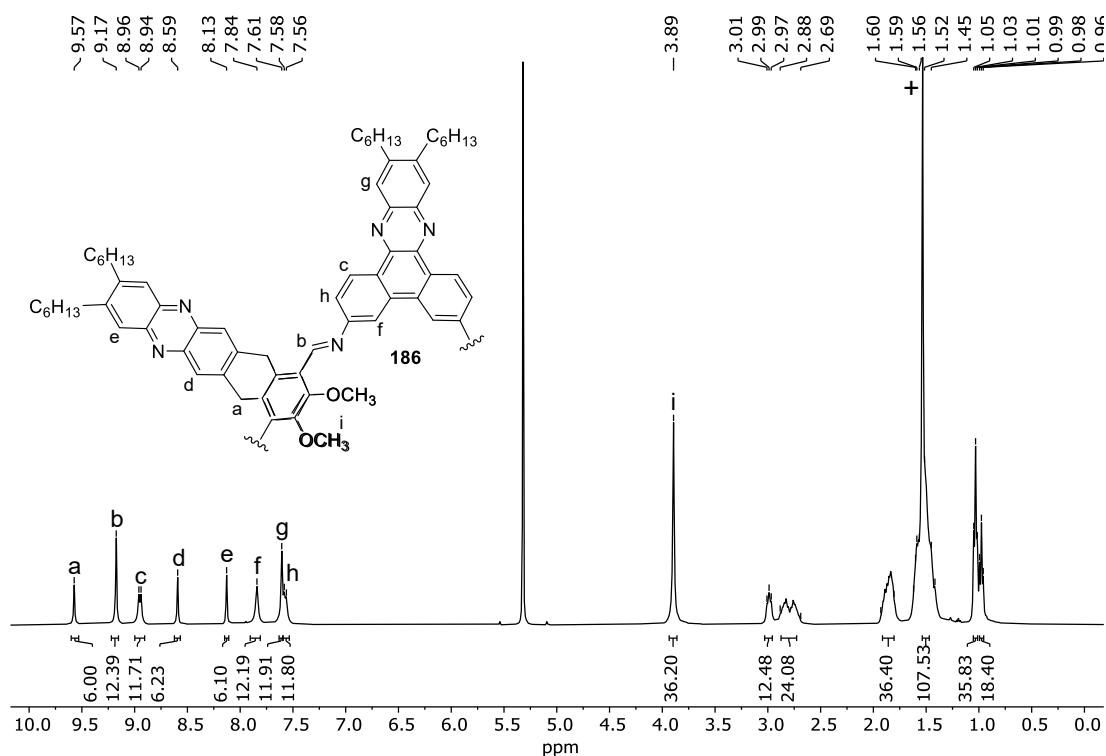
Eine Käfigbildung zwischen dem Tetraformyltriptycen **153** und dem Diaminophenanthrolin **185** wurde unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen untersucht (Tabelle 7), aber unter keiner der Bedingungen konnte mittels MALDI-Massenspektrometrie die Bildung eines Käfigs nachgewiesen werden. Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigte nur die Präsenz des Eduktes an.

**Tabelle 7:** Synthesebedingungen der versuchten Synthese der Phenanthrolin-Käfigverbindung **187** aus dem Tetraformyltriptycen **153** und dem Diaminophenanthrolin **185**.

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Zeit [Tage]
DCM	rt	6
DCM	rt	20
THF	85	5
<i>o</i> -DCB	120	5

Der Phenanthren-Käfig **186** besitzt im Gegensatz zu den bisher synthetisierten Käfigverbindungen **163**, **165** und **174** eine mäßige Löslichkeit in DCM, THF, Toluol und *o*-DCB. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung kam keine Aufarbeitung mittels GPC in Frage. Letztendlich entstand durch das Zugeben von THF zur Reaktionslösung ein sehr feiner Niederschlag. Nach Behandlung im Ultraschallbad für 30 min wurde dieser Niederschlag vorsichtig über einen Polyamidfilter filtriert und mit Methanol gewaschen. Der Phenanthren-Käfig **186** konnte dadurch in 59% Ausbeute erhalten werden.

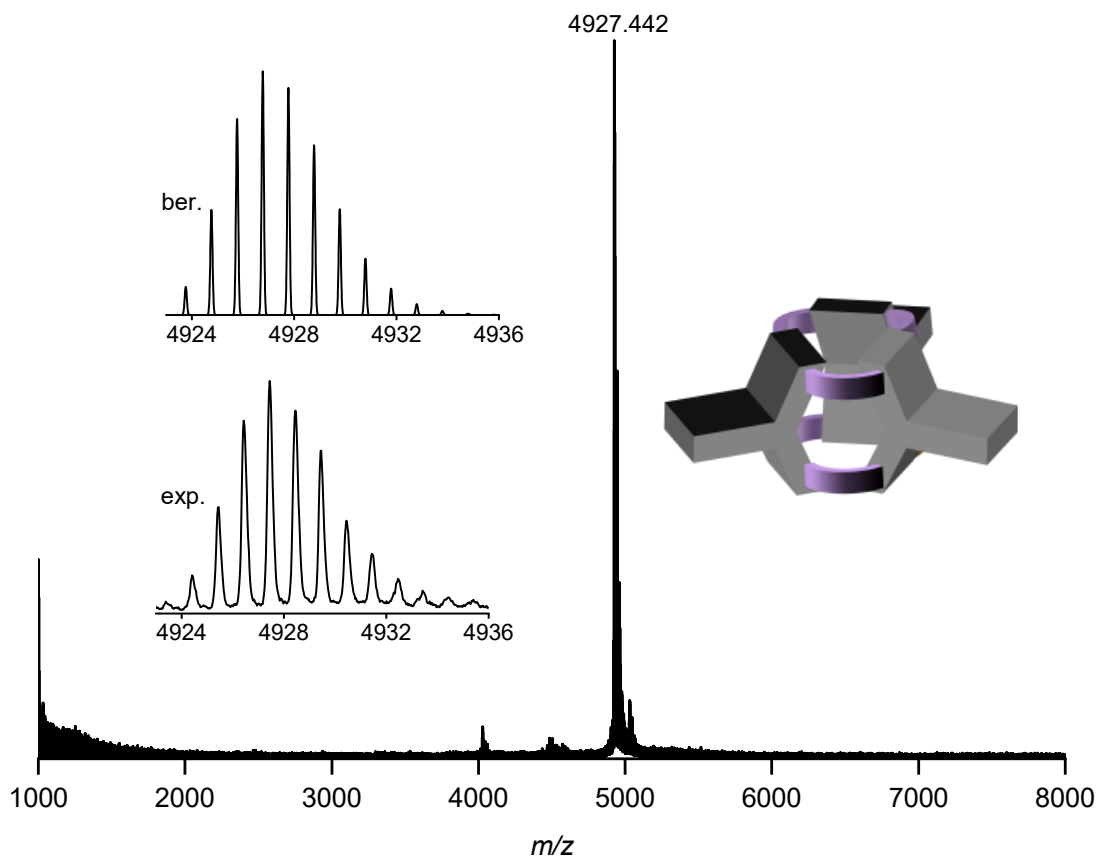
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des [3+6]-Phenanthren-Käfigs **186** ist in Abbildung 48 zu sehen. Die Brückenkopfprotonen sind noch weiter ins Tieffeld verschoben als im Falle des Biphenyl-Käfigs **174** und liegen nun bei  $\delta = 9.57$  ppm. Die Iminprotonen sind bei  $\delta = 9.17$  ppm zu erkennen. Die Protonen der Phenanthreneinheiten befinden sich bei  $\delta = 8.95$  ppm,  $\delta = 7.84$  ppm,  $\delta = 7.61$  ppm und  $\delta = 5.67$  ppm. Die Protonen der Triptyceneinheiten erscheinen bei  $\delta = 8.59$  ppm und  $\delta = 8.13$  ppm. Die Zuordnung der Signale erfolgte über Auswertung der  $^{13}\text{C}$ - und 2D-NMR-Spektren.



**Abbildung 48:** H-NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des Phenanthren-Käfigs **186**. Signale von Lösungsmittelresten: +:  $\text{H}_2\text{O}$ .

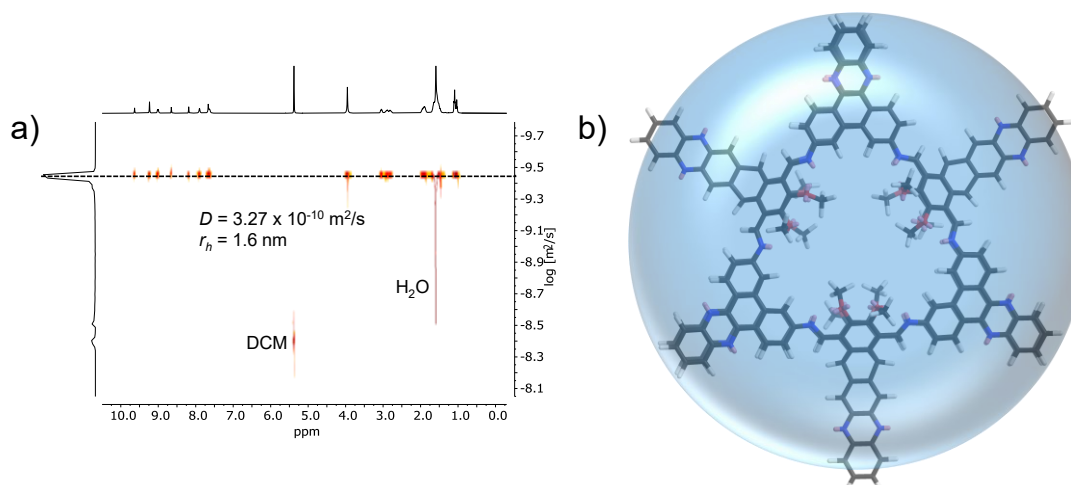


Durch MALDI-TOF-massenspektroskopische Methoden (Abbildung 49) wurde ein Spektrum erhalten, welches ein Signal bei  $m/z = 4927.442$  zeigt. Das protonierte Molekülion  $[M+H]^+$  besitzt einen Wert von  $m/z = 4926.772$  (berechnet für  $C_{330}H_{349}N_{30}O_{12}$ ). Die Abweichung im  $m/z$ -Wert lässt sich durch die Ungenauigkeit des Massenspektrometers im höheren  $m/z$ -Bereich erklären. Das experimentelle und berechnete Isotopenmuster stimmen überein.



**Abbildung 49:** MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) des Phenanthren-Käfigs **186**.

Das DOSY-NMR-Spektrum des Phenanthren-Käfigs **186** ist in Abbildung 50 zu sehen. Aus dem DOSY-Spektrum lässt sich ein Diffusionskoeffizient von  $D = 3.27 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  herleiten, welcher einem solvodynamischen Radius von  $r_h = 1.6 \text{ nm}$  entspricht und mit dem erhaltenen Werten aus dem PM3-optimierten Modell von  $d = 3.2 \text{ nm}$  übereinstimmt.



**Abbildung 50:** <sup>1</sup>H-DOSY-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz) des Phenanthren-Käfigs **186** (Hexylgruppen wurden aus Übersichtsgründen nicht eingezeichnet) mit hypothetischer Kugel, die dem Radius des ermittelten hydrodynamischen Radius  $r_h$  entspricht.

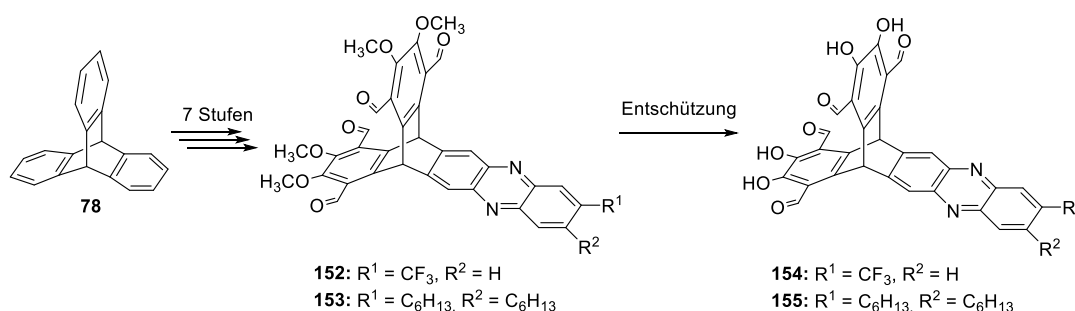
### 3.2.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Käfigbildung zwischen den Tetraformyltriptycenen **153** und **155** mit unterschiedlichen Diaminen untersucht. Hierzu wurden zuerst die beiden Modellverbindungen **158** und **159** aus den Tetraformyltriptycenen **153** bzw. **155** und *p*-Toluidin synthetisiert. Die ursprüngliche Zielverbindung, der kuboktaedrische [12+24]-Käfig **81**, konnte nicht erhalten werden. Stattdessen gelang die Synthese der [3+6]-Käfige **163**, **165**, **174**, **186**, der [4+8]-Käfige **164** und **166** und des [6+12]-Käfigs **171**. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu der Stoffklasse der Cucurbiturile wurde diesen Verbindungen der Name „Cucurbitimine“ zugeordnet. Analog zu den Cucurbiturilen weisen die Cucurbitimine Fähigkeiten zur Gast-Komplexierung auf. So wurde in der Kavität der Käfigverbindung **163** eingeschlossenes THF gegen Toluol ausgetauscht. Ein großer Vorteil der hier synthetisierten Käfigverbindungen im Gegensatz zu den Cucurbiturilen ist ihre bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Zusätzlich können, anhand der enantiomeren Käfigverbindungen **163**, **164**, **165** und **166** gezeigt, chirale Käfigverbindungen synthetisiert werden, welche zur Trennung chiraler Substanzen nützlich sind. Mit unterschiedlichen Diaminen und Reaktionsbedingungen können Cucurbitimine verschiedener Größen und Eigenschaften erhalten werden. Sie stellen somit einen Weg zur Synthese von Käfigverbindungen mit maßgeschneiderten Eigenschaften dar.

## 4. Zusammenfassung

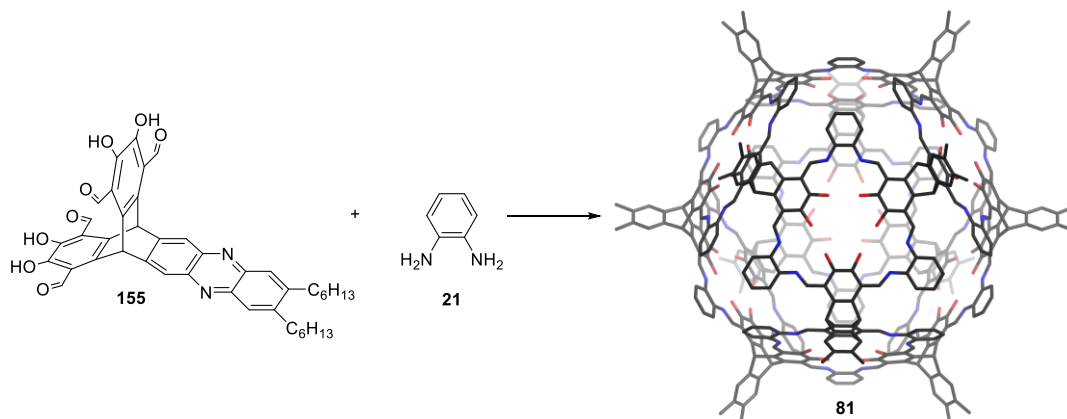
Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese neuer tetratopischer Triptycena-Bausteine und der Untersuchung der Käfigbildung mit diesen neu synthetisierten Bausteinen und unterschiedlichen Diaminen.

Eine große Herausforderung bei der Synthese der tetratopischen Triptycena-Bausteine stellte die vierfache Formylierung des Triptycens dar. In anfänglichen Versuchen kam es zu einer Übersubstitution des Triptycens und der vierfach formylierte Baustein konnte nicht erhalten werden. Erst der Einbau einer elektronenziehenden Chinoxalineinheit in einen der Triptycena-Arme ermöglichte eine gezielte vierfache Formylierung der restlichen Triptycena-Arme. Somit konnten die angestrebten Triptycena-Bausteine **152** und **153** über einen siebenstufigen Syntheseweg (Synthese des Diaminobenzol **134** nicht einberechnet) ausgehend von Triptycena **78** erhalten werden. Durch eine einfache Entschützungs-Reaktion entstanden die Triptycena-Bausteine **154** und **155** (Schema 61).



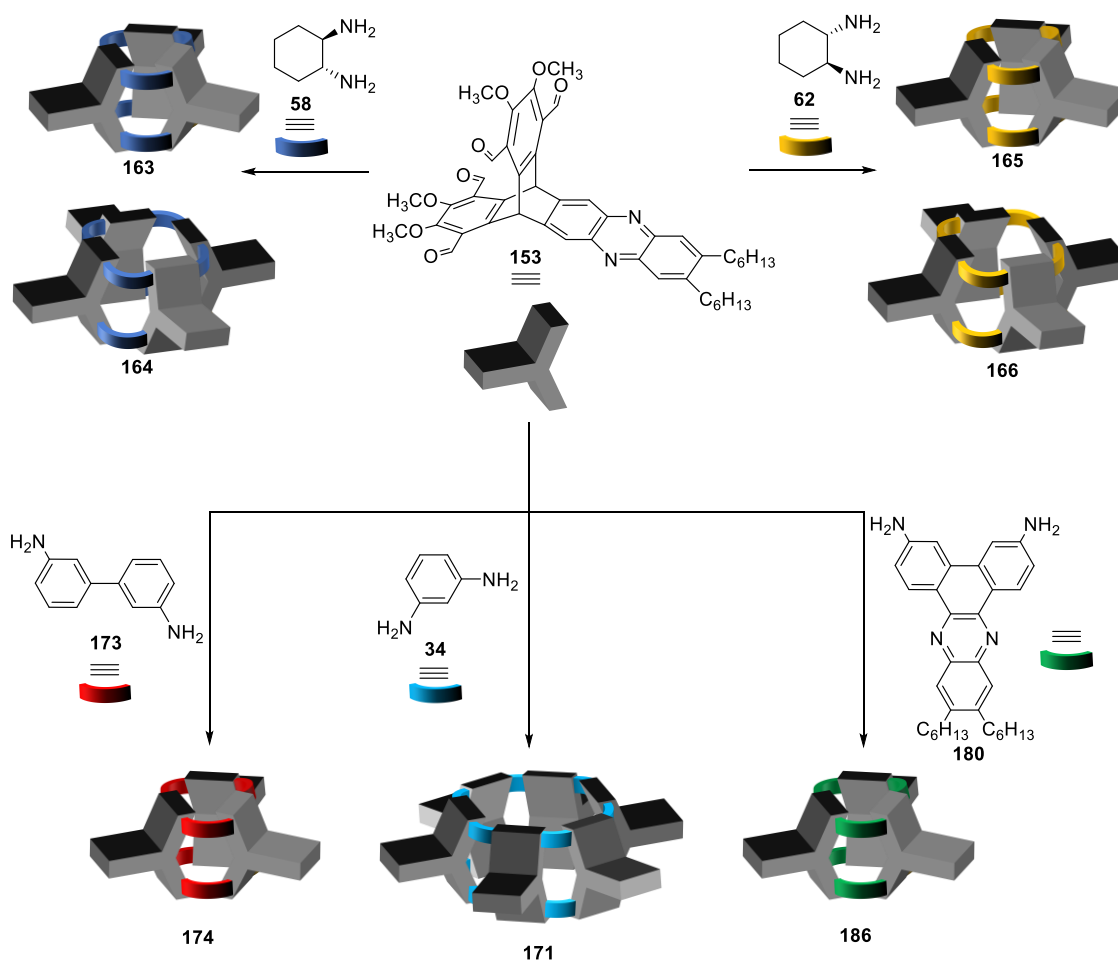
**Schema 61:** Synthese der Triptycena-Bausteine **154** und **155** ausgehend von Triptycena **78**.

Die synthetisierten Triptycene sind vielversprechende Bausteine für Käfigmoleküle. Aufgrund der in den Bausteinen **154** und **155** enthaltenen Salicylaldehydmotiven kommt es bei der Umsetzung mit einer Aminverbindung zur Ausbildung von Salpheneinheiten. Diese besitzen die Fähigkeit zur Komplexbildung von Metallen und zur Katalyse.<sup>[72]</sup> Ein aus diesen Einheiten aufgebauter Käfig stellt demnach ein attraktives Zielmolekül mit einem breiten Anwendungsgebiet dar. Aus diesem Grund sollte die kuboktaedrische [12+24]-Käfigverbindung **81** synthetisiert werden (Schema 62). Es wurden mehrere Versuche durchgeführt, die Käfigverbindung **81** zu synthetisieren, jedoch konnte in keinem dieser Versuche die Bildung des Käfigs mittels Massenspektrometrie oder NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.



**Schema 62:** Vorgeschlagene Synthese des kuboktaedrischen [12+24]-Käfigs **81**.

Stattdessen konnten bei der Umsetzung des Triptycenausteins **153** mit verschiedenen Diaminen andere unterschiedlich große Käfigverbindungen synthetisiert werden (Schema 63).



**Schema 63:** Übersicht der Synthesewege zu den Käfigverbindungen **163**, **164**, **165**, **166**, **171**, **174** und **186**.

Mit den Cyclohexandiaminen **58** und **62** konnten die chiralen [3+6]-Käfige **163** und **165** und [4+8]-Käfige **164** und **166** erhalten werden. Die Umsetzung mit den mehrkernigen aromatischen Diaminen **173** und **180** führte zu den [3+6]-Käfigen **174** und **186**. Schlussendlich bildete sich mit *m*-Phenylendiamin **34** die [6+12]-Käfigverbindung **171**.

Aufgrund des 120° Winkels der Triptycenarme erhalten die synthetisierten Käfigverbindungen eine cucurbiturilähnliche Struktur, weswegen diese „Cucurbitimine“ benannt wurden. Die strukturelle Ähnlichkeit mit den Cucurbiturilen lässt Rückschlüsse darauf zu, dass die Cucurbitimine analoge Eigenschaften zu diesen besitzen. Da die Cucurbiturile außergewöhnlich gute Gastmoleküle für Ammoniumkationen darstellen, wurden aus diesem Grund Wirt-Gast-Versuche mit der Käfigverbindung **163** und unterschiedlichen Ammoniumkationen durchgeführt. Obwohl mit keinem der getesteten Wirtmoleküle eine Wirt-Gast-Komplexierung festgestellt werden konnte, zeigte sich, dass der Käfig **163** in der Lage ist, einen Lösungsmittelaustausch einzugehen. Hierbei wurde das im Käfig eingeschlossene THF gegen Toluol ausgetauscht. Dieser Austausch verlief sehr langsam bei Raumtemperatur (~3 Tage), konnte aber durch Erhitzen zum Rückfluss stark beschleunigt werden (5 min).

Cucurbiturile weisen im Allgemeinen eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf und können deswegen meist nur im sauren wässrigen Milieu verwendet werden.<sup>[19c,23a,23c,23d]</sup> Im Gegensatz dazu besitzen die hier synthetisierten Cucurbitimine den Vorteil einer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie z.B. DCM, CHCl<sub>3</sub>, Toluol, oder THF. Desweiteren handelt es sich bei den Käfigen **163**, **164**, **165** und **166** um chirale Verbindungen. Folglich können diese Käfige dafür verwendet werden, chirale Wirtmoleküle zu erkennen, zu binden und von ihren Enantiomeren zu trennen.

Es wurden weiterhin Käfigreaktionen zwischen dem Triptycenbaustein **153** und den Alkyldiaminen **30**, **31** und **32** und den *cis*-Cyclohexandiaminen **161** und **162** durchgeführt. Dabei konnten nicht wie in den Versuchen aus Schema 63 definierte Käfigverbindungen erhalten werden, sondern es entstanden Mischungen unterschiedlicher Oligomere der Größe [1+2]-[7+14]. Diese Produkte wurden jedoch im Laufe dieser Arbeit nicht voneinander abgetrennt. Nichtsdestotrotz zeigen diese ersten Versuche, dass nicht nur die Bildung von [3+6]-, [4+8]- und [6+12]-Cucurbitiminen möglich ist, sondern auch von kleineren und größeren Varianten. Durch Wahl des

Diaminbausteins und der Reaktionsbedingungen sollte es somit möglich sein, gezielt Cucurbitimine mit individuellen Eigenschaften (Größe, Kavität, Löslichkeit) zu erhalten. In zukünftigen Projekten wäre es somit interessant, weitere Cucurbitimine unterschiedlicher Größe zu synthetisieren, abzutrennen und auf ihre Wirt-Gast-Eigenschaften zu untersuchen.

## II Experimenteller Teil / Experimental Section

### 1. General Remarks

If not specifically noted, all reactions were performed under ambient conditions. In case of a reaction under moisture and/or air exclusion, the glassware was dried with a heat-gun or drying oven and later on used under conditions of Schlenk techniques.<sup>[115]</sup> Anhydrous tetrahydrofuran, dichloromethane, diethyl ether and toluene were dispersed from a MB SPS-800 Solvent Purification System. Methanol, ethanol and ethyl acetate were desiccated by static drying over 3 Å molecular sieves.

#### **Thin Layer Chromatography:**

Thin layer chromatography was performed on fluorescent labeled silica coated aluminium plates (60 F<sub>254</sub>, Merck), which were examined using UV-light irradiation with  $\lambda_{ex} = 254$  nm and 366 nm.

#### **Flash Column Chromatography:**

For flash column chromatography silica gel with a particle size of 0.040 - 0.063 mm (Macherey-Nagel & Co. KG, Düren) was used. As solvents light petroleum ether, ethyl acetate, dichloromethane and methanol were employed.

**Recycling High Performance Liquid Chromatography (rHPLC):** Preparative rHPLC was performed on a Shimadzu LC-20A Prominence recycling HPLC-System equipped with a preparative pump unit, CBM-20A communication bus module, SPD-M20A diode array detector, FCV-20AH2 valve unit and a normal phase column (SiO<sub>2</sub>, 5 µm particle size) from Restek with a flow rate of 20 ml/min.

#### **Recycling Gel Permeations Chromatography (rGPC):**

Recycling gel permeation chromatography was performed with a Shimadzu system consisting of a DGU-20A<sub>3R</sub> degassing unit, LC-20AD pump unit, SIL-20A HT autosampler, CBM-20A communication bus module, CTO-20AC column oven, FCV-20AH<sub>2</sub> valve unit, SPD-M20A diode array detector, FRC-10A fraction collector, PSS SDV (20 x 50 mm) precolumn and three SDV 100 Å (20 x 300 mm) columns connected in series.

#### **Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR):**

All shown NMR spectra were recorded on the following instruments: Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400

(400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz), Bruker Avance III 600 (600 MHz) or Bruker Avance III 700 (700 MHz). Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in parts per million (ppm) and the coupling constants in Hertz (Hz). The spectra were calibrated relative to the traces of  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta_H = 7.26$  ppm,  $\delta_C = 77.2$  ppm),<sup>[116]</sup>  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta_H = 5.32$  ppm,  $\delta_C = 53.8$  ppm),<sup>[116]</sup>  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta_H = 2.50$  ppm,  $\delta_C = 39.5$  ppm)<sup>[116]</sup> and  $\text{THF-d}_8$  ( $\delta_H = 3.58, 1.72$  ppm,  $\delta_C = 67.2, 52.3$  ppm).<sup>[116]</sup>

#### **Melting Points (M.p.):**

The melting points (not corrected) were determined using a Büchi Melting Point B-545. Open glass capillaries were used for this.

#### **Mass Spectrometry (MS):**

Mass spectrometry experiments were carried out on a Bruker AutoFlex Speed time-of-flight spectrometer (MALDI-MS), a JEOL AccuTOF GCx time-of-flight spectrometer (EI-MS) and on a Bruker ApexQe hybrid 9.4T FT-ICR spectrometer (ESI, DART-, MALDI-MS). DCTB (trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylpropylidene]-malononitrile) was used as matrix in MALDI-MS experiments.

#### **Infrared Spectroscopy:**

IR spectra were measured on a Bruker Tensor 27 spectrometer equipped with a ZnSe ATR crystal. The absorption intensity was described by the following abbreviations: w (weak), m (medium), s (strong).

#### **Elemental Analysis (EA):**

Elemental analysis was conducted by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using a Vario EL Element Analyzer.

#### **UV/VIS and Fluorescence Spectroscopy:**

UV/VIS spectra were measured on a Jasco V-730 spectrometer and fluorescence spectra on a FP-8300 spectrometer.

#### **Circular Dichroism (CD) Spectroscopy:**

CD spectra were recorded on a Jasco J-1500 CD spectrometer.

#### **X-Ray Crystal Structure Analysis:**

Crystal structure analysis was performed on a Stoe Stadivari diffractometer using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54186$  Å). Intensity corrections for Lorentz and polarization effects were applied. Absorption correction was carried out using X-Area LANA 1.83.8.0<sup>[117]</sup>, based on the Laue symmetry of the reciprocal space ( $\mu$ ,  $T_{min}$ ,  $T_{max}$ ). Resolving of the structures



was performed with SHELXT-2014 (Sheldrick 2014)<sup>[118]</sup> and they were refined against F2 with a full-matrix least squares algorithm using SHELXL-2018/1.<sup>[119]</sup>

**Calculations:**

Geometry optimizations were performed using PM3 semi empirical method<sup>[120]</sup> in Spartan '14, Version 1.1.8 by Wavefunction, Inc. The electron density maps were calculated by Gangxiang Zhou, Mastalerz group, University of Heidelberg using the DMol3 module of Material Studios© with DND basis set. The volumes of the cavities were calculated using SwissPdbViewer<sup>[109]</sup> with a probe size of 1.4 Å. The pictures were rendered using POV-Ray.

**Software:**

Microsoft Word 2016 was used writing this thesis. Chemical structures were drawn using ChemDraw Ultra 16.0, 18.0 and 20.0 by PerkinElmer Informatics, Inc. Graphs were processed with Origin®Pro 2017, 2018G and 2020 by OriginLab Corp respectively. NMR spectra were integrated and processed using MestReNova 9.0.1 and 14.0.1 by MestreLab Research S.L. IR and MS spectra were processed using ACD/Spectrum Processor (S40S41) by Advanced Chemistry Development, Inc. and plotted using OriginPro. Crystal structure visualization and analysis was performed using Mercury (v3.10.3) by the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Endnote™ X7 by Thomson Reuters was used for reference managing.

## 1.1. Solvents

All solvents have been used directly without further purification or drying unless otherwise noted.

Acetone	Sigma-Aldrich ≥ 99.5%
Acetonitrile	Sigma-Aldrich ≥ 99.9%
Chloroform	Sigma-Aldrich > 99%
Chloroform-d	Sigma-Aldrich 99.8%
1,2-Dichloroethane	Sigma-Aldrich ≥ 99%
Dichloromethane	VWR Chemicals stab. with 0.2% of ethanol
Dichloromethane-d <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich 99.5%

Diethyl ether	Honeywell $\geq 99.5\%$
Dimethylformamide	Fisher Scientific $\geq 99\%$
Dimethyl sulfoxide-d <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich 99.9%
1,4-Dioxane	Honeywell puriss.
Ethanol	Honeywell $\geq 99.8\%$
Ethyl acetate	Honeywell $\geq 99\%$
Methanol	Fisher Scientific $\geq 99\%$
Pentane	Sigma-Aldrich 98%
Petroleum ether (40-60 °C)	Honeywell puriss.
Tetrahydrofuran	Fisher Scientific $\geq 99.5\%$
Tetrahydrofuran	Fisher Scientific Chromatography GPC grade stab. with 250 ppm BHT
Tetrahydrofuran-d <sub>8</sub>	Sigma-Aldrich $> 99.5\%$
Toluene	Honeywell $\geq 99.3\%$
Toluene-d <sub>8</sub>	Acros Organics 99+%
Water	deionized

## 1.2. Chemicals and Reagents

Acetaldehyde	Fluka $\geq 99.5\%$
Acetic acid	Honeywell $\geq 99\%$
Adamantan	Acros Organics 99+%
Ammonium chloride	Honeywell 99.5%
Ammonium bromide	Laboratory Inventory
Ammonium hexafluorophosphate	Acros Organics 99%, pure
Anthracene	Acros Organics 99%
Anthranilic acid	Merck
Benzophenone imine	Abcr GmbH 97%
Benzylammonium bromide	Sigma Aldrich $\geq 98\%$
2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'- binaphthyl	Acros Organics 98%

[1,1'-Biphenyl]-3,3'-diamine	SynthoniX >98%
[1,3-Bis(diphenylphosphino)propane]- dichloronickel (II)	Sigma Aldrich
Boron tribromide	Sigma-Aldrich $\geq 99\%$
Boron tribromid solution 1.0 M in methylene chloride	Sigma Aldrich
Bromine	Acros Organics 99.6%
Caesium carbonate	Acros Organics 99.5%
Calcium carbonate	Grüssing 99% precipitated
Chloromethyl methyl ether	Sigma Aldrich technical grade
Copper(I) bromide	Acros Organics 98%
Copper(I) iodide	Sigma-Aldrich $\geq 99.5\%$
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-(-)-1,2-Diaminocyclohexane	Acros Organics 99%
(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-(+)-1,2-Diaminocyclohexane	Acros Organics 98%
Diatomaceous earth powder	Honeywell
2,9-Dibromo-1,10-phenanthroline	ChemPur 96%
1,2-Dimethoxybenzene	Sigma-Aldrich 99%
Dimethyl sulfate	Sigma-Aldrich $\geq 99.8\%$
1,2-Dinitrobenzene	Sigma-Aldrich $\geq 99\%$
Ethylene glycol monomethyl ether	Acros Organics 99%
Hexamethylenetetramine	Grüssing 99%
1-Hexyne	Acros Organics 98%
Hydrazinium hydroxide	Merck about 100%
Hydrochloric acid	Honeywell 37%
Hydrogen bromide, pure, 33 wt% in glacial acetic acid	Acros Organics
Isoamyl nitrite	TCI > 95.0%
<i>L</i> -Ascorbic acid	Sigma aldrich reagent grade
Luperox® A75, Benzoyl peroxide	Sigma Aldrich 75%, remainder water
Magnesium sulfate anhydrous	Honeywell $\geq 99.5\%$

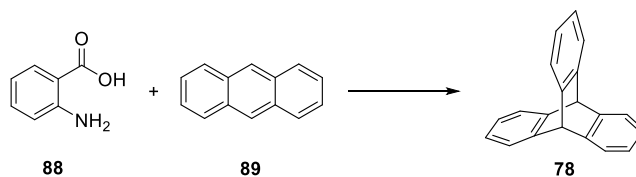
Maleic anhydride	VWR Chemicals
Methanesulfonic acid	Acros Organics 99%
2-Methyl-2-butene	Sigma Aldrich 99.0%
Molecular sieve 3 Å	Carl Roth
<i>N</i> -Bromosuccinimide	Sigma-Aldrich 99%
<i>n</i> -Butylammonium bromide	Sigma Aldrich ≥ 98%
Nitric acid	Sigma-Aldrich 64-66%
Nitrobenzene	Merck for synthesis
2-Nitropropane	Sigma-Aldrich ≥96%
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylenediamine	Sigma-Aldrich 99%
Octylmagnesium bromide solution 2 M in diethyl ether	Acros Organics
Palladium on carbon 5 wt%	Sigma-Aldrich
Paraformaldehyde	Sigma-Aldrich 95%
9,10-Phenanthrenequinone	Alfa Aesar 95%
Potassium bromide	Grüssing 99.5%
Potassium carbonate	Grüssing 99%
<i>p</i> -Toluidine	Sigma-Aldrich 99%
Pyridinium chlorochromate	Acros Organics 98%
Sand	Fisher Scientific
Silver sulfate	Fisher Scientific
Sodium	Laboratory Inventory
Sodium bromide	Grüssing 99.5%
Sodium chloride	Honeywell
Sodium chlorite	Sigma-Aldrich puriss.
Sodium dihydrogen phosphate monohydrate	AppliChem
Sodium hydrogen carbonate	Grüssing 99%
Sodium hydroxide	Merck
Sodium metabisulfite	Honeywell 97-100.5%

Sodium <i>tert</i> -butylate	Merck for synthesis
Sodium thiosulfate x 5 H <sub>2</sub> O	Grüssing 99%
Sulfuric acid	Honeywell 95-97%
Tetrabutylammonium hexafluorophosphate	Sigma Aldrich 98%
Tetraethylammonium hexafluorophosphate	Carbolution 98%
Tetraethylammonium iodide	Sigma Aldrich 98%
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)	Sigma Aldrich 99%
Tetramethylammonium hexafluorophosphate	Sigma Aldrich ≥ 98.0% (gravimetric)
Tetramethylammonium iodide	Sigma Aldrich 99%
Tin(II) chloride dihydrate	Grüssing 99%
Triethylamine	Sigma-Aldrich 99.5%
Trifluoroacetic acid	Acros Organics 99%
	Laboratory Inventory
Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (0)	Acros Organics 97%

## 2. Syntheses

### 2.1. Compounds of Chapter 3.1

#### 2.1.1. Triptycene (78)<sup>[78]</sup>



Anthracene **89** (42.2 g, 0.24 mol, 0.96 eq.) and isoamyl nitrite (26.6 mL, 0.20 mol, 0.80 eq.) were dissolved in 1,2-dichloroethane (750 mL) and heated to 95 °C. Anthranilic acid **88** (33.74 g, 0.25 mol, 1.00 eq.), dissolved in diethylene glycol dimethyl ether (170 mL), was added dropwise over a period of 2 h. After complete addition the reaction mixture was stirred for another 20 min at 95 °C. The 1,2-dichloroethane was removed from the reaction solution by distillation up to 160 °C. Maleic anhydride (27.5 g,

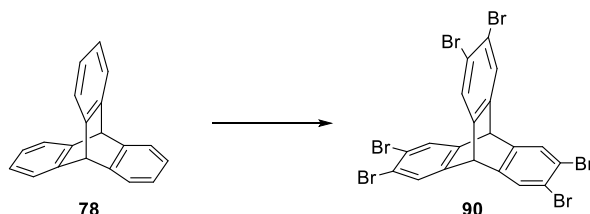
0.28 mol, 1.12 eq.) was added and the reaction mixture was refluxed for another 20 min. The solution was cooled down to 0 °C and water (280 mL), methanol (560 mL) and KOH (67 mg, 1.19 mol, 4.76 eq.) were added. The precipitate was filtered off and washed with water (2 x 100 mL) and methanol (1 x 100 mL). After recrystallization from acetone, **78** was obtained as a colorless solid (21.9 g, 0.09 mol, 36%) [Lit. 59%].<sup>[78]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.2 Hz, 6H, Ar-*H*), 6.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.2 Hz, 6H, Ar-*H*), 5.42 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10).

**Mp:** 254 °C [Lit. 253-254 °C].<sup>[78]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[78]</sup>

### 2.1.2. 2,3,6,7,14,15-Hexabromotriptycene (**90**)<sup>[80-81]</sup>

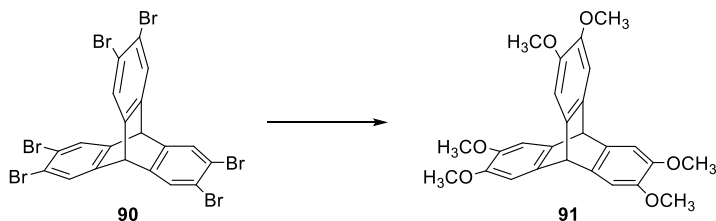


To triptycene **78** (4.00 g, 15.7 mmol, 1.00 eq.), bromine (16.0 mL, 310 mmol, 20.0 eq.) was added dropwise and the resulting solution was stirred for 18 h at room temperature. Dichloromethane (40 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 20 min at -78 °C. The precipitate was filtered off and washed with methanol. The crude product was recrystallized from acetone to give **90** as a colorless solid (7.77 g, 10.7 mmol, 68%) [Lit. 61%].<sup>[80-81]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.62 (s, 6H, Ar-*H*), 5.23 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10).

**Mp:** >410 °C [Lit. >350 °C].<sup>[80]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[80]</sup>

**2.1.3. 2,3,6,7,14,15-Hexamethoxytryptycene (91)**<sup>[82]</sup>

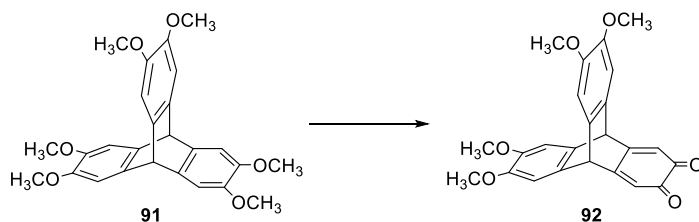
Under argon atmosphere, hexabromotryptycene **90** (1.38 g, 1.88 mmol, 1.00 eq.) and copper(I) bromide (167 mg, 1.16 mmol, 0.62 eq.) were dissolved in freshly prepared sodium methoxide in methanol (25 w%, 14 mL, abs.), ethyl acetate (1.70 mL, anhydrous) and toluene (14 mL, abs.) and refluxed at 120 °C for 18 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was quenched by the addition of water (17 mL). The organic and aqueous layers were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3 x 35 mL). The combined organic phases were washed with brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After the solvent was removed *in vacuo* **91** was obtained as a colorless solid (812 mg, 1.86 mmol, 99%) [Lit. 93%].<sup>[82]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.00 (s, 6H, Ar-H), 5.18 (s, 2H, bridgehead-H-9,10), 3.84 (s, 18H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

HR-MS (DART): [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd. for (C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>)<sup>+</sup>: 434.1729, found 434.1721.

Mp: 253 °C [Lit. 250-253 °C].<sup>[82]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[82]</sup>

**2.1.4. 2,3,6,7-Tetramethoxytryptycene-14,15-dione (92)**<sup>[83]</sup>

Hexamethoxytryptycene **91** (1.97 g, 4.52 mmol) was dissolved in DCM/acetic acid (26 mL, 1:1, v:v) and nitric acid (66%, 845  $\mu$ L) was added dropwise at 0 °C. The solution was stirred for 5 min at 0 °C and then poured into ice-water (170 mL). The organic and aqueous layers were separated and the aqueous layer was extracted with DCM (3 x 100 mL). The organic phases were washed with sodium bicarbonate solution (30%, 20 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed *in vacuo*. After

column chromatography (SiO<sub>2</sub>, PE/EtOAc, 1:1, R<sub>f</sub> = 0.16) **92** was gained as a dark red solid (1.72 g, 4.52 mmol, 94%) [Lit. 90%].<sup>[83]</sup>

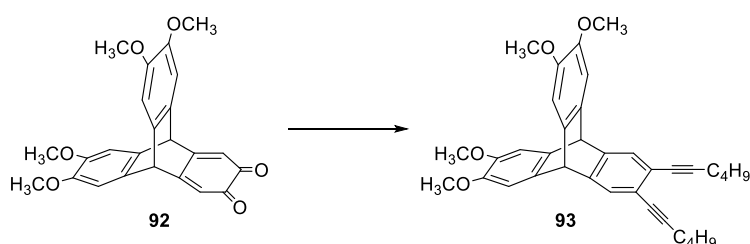
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 6.98 (s, 4H, Ar-*H*), 6.28 (s, 2H, Ar-*H*), 4.98 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 3.89 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

**HR-MS (EI):** [M]<sup>+</sup>: *m/z* calcd. for (C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>)<sup>+</sup>: 404.1260, found 404.1270.

**Mp:** 238 °C [Lit. 238-239 °C].<sup>[83]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[83]</sup>

### 2.1.5. 2,3-Di(hex-1-yn-1-yl)-6,7,14,15-tetramethoxytriptycene (**93**)<sup>[77]</sup>



Under argon atmosphere, 1-hexyne (568  $\mu$ L, 4.95 mmol, 4.00 eq.) in THF (10 mL) was cooled down to -78 °C and *n*-butyllithium (1.6 M in hexane, 3.09 mL, 4.95 mmol, 4.00 eq.) was added dropwise. After stirring for 30 min at -78 °C, dione **92** (500 mg, 1.24 mmol, 1.00 eq.), dissolved in THF (5 mL), was added dropwise. The solution was stirred for 22 h at room temperature. Water (7 mL), SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (1.40 g, 6.20 mmol, 5.00 eq.) and acetic acid (9 mL) were added and the reaction mixture was stirred for 4 h at room temperature. DCM (20 mL) was added and the organic phase was separated. The aqueous phase was extracted with DCM (2 x 20 mL). The combined organic phases were washed with sat. NaCl-solution (20 mL) and water (20 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed *in vacuo*. After column chromatography (SiO<sub>2</sub>, PE/EtOAc, 2:1, R<sub>f</sub> = 0.48) **93** was gained as a yellow oil (594 mg, 1.11 mmol, 90%) [Lit. 72%].<sup>[77]</sup>

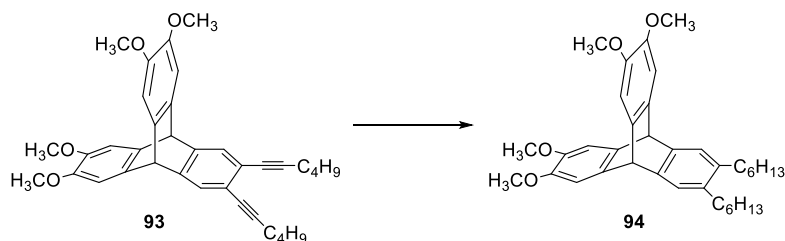
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.34 (s, 2H, Ar-*H*), 6.97 (s, 4H, Ar-*H*), 5.18 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 3.83 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.41 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 4H, C $\equiv$ C-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.57-1.54 (m, 4H, C $\equiv$ C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.50-1.46 (m, 4H, C $\equiv$ C-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 6H, C $\equiv$ C-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (EI):** [M]<sup>+</sup>: *m/z* calcd. for (C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup>: 534.2765, found 534.2764.

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[77]</sup>



### 2.1.6. 2,3-Dihexyl-6,7,14,15-tetramethoxytriptycene (**94**)<sup>[77]</sup>



Hexynyltriptycene **93** (1.13 g, 1.93 mmol) and palladium on carbon (5 m%, 337 mg) were suspended in diethyl ether (8 mL) and stirred for 5 h at room temperature under hydrogen atmosphere. After filtration over celite and removal of the solvent *in vacuo* **94** (998 mg, 1.84 mmol, 95%) was obtained as a yellow solid [Lit. 98%].<sup>[77]</sup>

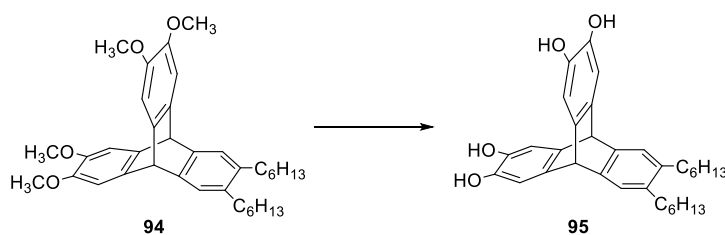
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.12 (s, 2H, Ar-*H*), 6.98 (s, 4H, Ar-*H*), 5.17 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 3.83 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.50-2.46 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.52-1.46 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.33-1.26 (m, 12H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90-0.88 (m, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

HR-MS (EI): [M]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd. for (C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>): 542.3391, found 542.3396.

Mp: 150 °C (decomposition) [Lit. 152 °C (decomposition)].<sup>[77]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[77]</sup>

### 2.1.7. 14,15-Dihexyltriptycene-2,3,6,7-tetraol (**95**)<sup>[77]</sup>



Hexyltriptycene **94** (986 mg, 1.82 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in abs. DCM (18 mL) under argon atmosphere and cooled to 0 °C. At 0 °C boron tribromide (1.23 mL, 12.7 mmol, 7.00 eq.) was added. After stirring for 12 h at room temperature the reaction was quenched by addition of water (20 mL) and stirred for 30 min. The organic phase was separated and the aqueous layer was extracted with DCM (3 x 10 mL). The combined organic phases were washed with sat. NaCl (10 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed *in vacuo*. After washing with pentane **95** (807 mg, 1.65 mmol, 91%) was obtained as a light grey solid [Lit. 98%].<sup>[77]</sup>

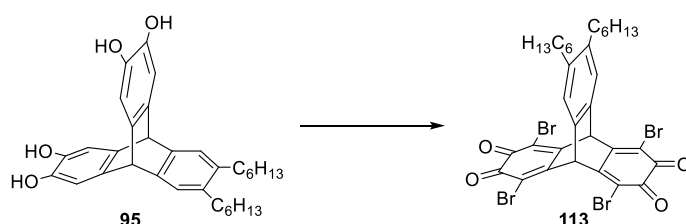
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.46 (s, 4H, Ar-OH), 7.03 (s, 2H, Ar-*H*),

6.74 (s, 4H, Ar-*H*), 5.02 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 2.43 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_4$ - $\text{CH}_3$ ), 1.49-1.36 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_3$ - $\text{CH}_3$ ), 1.30-1.20 (m, 12H, Ar- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_3$ - $\text{CH}_3$ ), 0.85 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, Ar- $(\text{CH}_2)_5$ - $\text{CH}_3$ ).

**Mp:** 192 °C (decomposition) [Lit. 192 °C (decomposition)].<sup>[77]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[77]</sup>

### 2.1.8. 1,4,5,8-Tetrabromo-14,15-dihexyltriptycene-2,3,6,7-tetraone (113)<sup>[77]</sup>



Tetraoltriptycene **95** (128 mg, 263  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) and *N*-bromosuccinimide (334 mg, 1.88 mmol, 7.00 eq.) were dissolved in DMF (2.5 mL) and the resulting solution was stirred for 24 h at 40 °C. After addition of water (15 mL) the reaction mixture was extracted with ethyl acetate (5 x 10 mL). The organic phase was washed with water (10 mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the solvent was removed *in vacuo*. Purification with column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , PE/EtOAc, 3:1,  $R_f = 0.38$ ) yielded **113** (190 mg, 238  $\mu\text{mol}$ , 91%) as a red solid [Lit. 99%].<sup>[77]</sup>

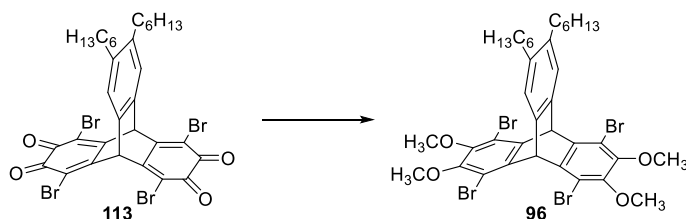
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.33 (s, 2H, Ar-*H*), 6.11 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 2.66-2.64 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_4$ - $\text{CH}_3$ ), 1.60-1.56 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_3$ - $\text{CH}_3$ ), 1.42-1.38 (m, 4H, Ar- $(\text{CH}_2)_2$ - $\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.34-1.31 (m, 8H, Ar- $(\text{CH}_2)_3$ - $(\text{CH}_2)_2$ - $\text{CH}_3$ ), 0.91-0.89 (m, 6H, Ar- $(\text{CH}_2)_5$ - $\text{CH}_3$ ).

**HR-MS (DART):**  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ :  $m/z$  calcd. for  $(\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{NO}_4)^+$ : 815.9180, found 815.9175.

**Mp:** 84 °C [Lit. 84 °C].<sup>[77]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[77]</sup>

### 2.1.9. 1,4,5,8-Tetrabromo-14,15-dihexyl-2,3,6,7-tetramethoxy-triptycene (**96**)<sup>[77]</sup>



Under argon atmosphere a solution of **113** (178 mg, 223  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) diluted in degassed THF/water (4:1) (5 mL) was mixed with ascorbic acid (188 mg, 0.88 mmol, 4.00 eq.) and stirred for 2 min at room temperature. A degassed sodium hydroxide solution (2 M, 2.50 mL) and dimethyl sulfate (217  $\mu\text{L}$ , 2.27 mmol, 10.0 eq.) were added and the reaction mixture was stirred for another 3 h at room temperature. The mixture was diluted with DCM (25 mL) and washed with water (25 mL) and sat. NaCl solution (25 mL). The organic layer was dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed *in vacuo*. Column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , DCM) yielded **96** (132 mg, 154  $\mu\text{mol}$ , 69%) as a colorless solid [Lit. 62%].<sup>[77]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.31 (s, 2H, Ar-*H*), 6.37 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 3.81 (s, 12H, Ar- $\text{OCH}_3$ ), 2.57-2.51 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>- $\text{CH}_3$ ), 1.57-1.28 (m, 16H, Ar- $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>- $\text{CH}_3$ ), 0.91-0.87 (m, 6H, Ar-( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>- $\text{CH}_3$ ).

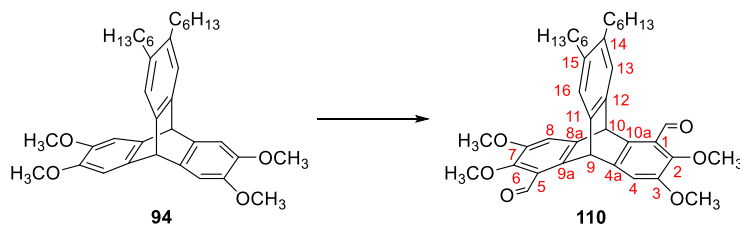
**HR-MS (DART):**  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ :  $m/z$  calcd. for  $(\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{NO}_4)^+$ : 876.0114, found 876.0124.

**Mp:** 64 °C.

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[77]</sup>

### 2.1.10. 1,5-Diformyl-14,15-dihexyl-2,3,6,7-tetramethoxytriptycene (**110**)

**Method A:**



**94** (200 mg, 368  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was dissolved in abs. diethyl ether (4 mL) and anhydrous

TMEDA (9.10 mL, 73.6 mmol, 200 eq.) was added under argon atmosphere. The yellow solution was cooled to 0 °C and *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 3.68 mL, 73.6 mmol, 200 eq.) was added over a period of 30 min. The yellow solution was stirred for 2 h at room temperature. Dry DMF (10.5 mL, 0.15 mol, 400 eq.) was added at 0 °C and the solution was stirred for 30 min at room temperature. The reaction was quenched by the addition of water (2 mL) and HCl (3 M, 1 mL). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (20 mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed *in vacuo*. HPLC with the solvent mixture hexane/EtOAc 4:1 was used for separation of the products. Fraction 1 yielded 9.30 mg (15.5 μmol, 4%) **110** as a colorless to light yellow solid.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):** δ (ppm) = 10.53 (s, 2H, Ar-CH=O), 7.28 (s, 2H, Ar-*H*-4,8), 7.21 (s, 2H, Ar-*H*-13,16), 6.75 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 3.86 (s, 6H, Ar-C-3,7-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 6H, Ar-C-2,6-OCH<sub>3</sub>), 2.51-2.45 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49-1.47 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.30-1.26 (m, 12H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):** δ (ppm) = 193.0 (Ar-CH=O), 149.8 (Ar-C-3,7), 149.7 (Ar-C-2,6), 143.5 (Ar-C-4a,8a), 142.4 (Ar-C-11,12), 139.1 (Ar-C-9a,10a), 137.8 (Ar-C-14,15), 125.1 (Ar-C-1,5), 124.9 (Ar-C-13,16), 115.2 (Ar-C-4,8), 62.4 (Ar-C-2,6-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (Ar-C-3,7-OCH<sub>3</sub>), 47.9 (bridgehead-C-9,10), 32.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.4 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.7 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.7 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (MALDI):** [M]<sup>+</sup>: *m/z* calcd. for (C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>)<sup>+</sup>: 598.3294, found 598.3276.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) calcd. C 74.00, H 7.84, found C 74.32, H 7.92.

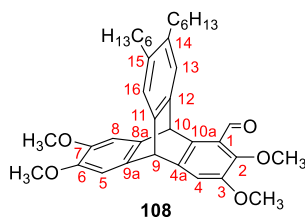
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955 (w), 2927 (w), 2856 (w), 1685 (s), 1578 (w), 1464 (s), 1385 (m), 1243 (s), 1174 (m), 1099 (m), 1039 (s), 1024 (s), 964 (s), 872 (w), 810 (w), 720 (m), 630 (w).

**Mp:** 71 °C.

**UV/Vis (DCM):** λ [nm] (log ε) = 355 (3.74), 297 (3.48), 250 (4.01).

**Fluorescence (DCM):** λ<sub>em</sub> [nm] (λ<sub>ex</sub>) = 527 (sh., 355), 455 (355).

**1-Formyl-14,15-dihexyl-2,3,6,7-tetramethoxytryptcene (108)** was obtained in fraction 2 as a white to light yellow solid (5.50 mg, 9.60 μmol, 3%).



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 10.53 (s, 1H, Ar-CH=O), 7.21 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 2H, Ar-*H*-13,16), 7.13 (s, 1H, Ar-*H*-4), 7.06 (s, 1H, Ar-*H*-5), 6.97 (s, 1H, Ar-*H*-8), 6.71 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.20 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 3.86 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 9H, -OCH<sub>3</sub>), 2.50-2.45 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.54-1.46 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37-1.28 (m, 12H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89-0.86 (m, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

*Due to lack of coupling in the 2-dimensional NMR measurement, the hydrogens of the methoxy groups could not be further assigned.*

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 192.9 (Ar-CH=O), 149.5 (Ar-C-OCH<sub>3</sub>), 149.4 (Ar-C-OCH<sub>3</sub>), 146.1 (Ar-C-6,7-OCH<sub>3</sub>), 144.2 (Ar-C-1), 143.0 (Ar-C-12), 142.8 (Ar-C-11), 139.9 (Ar-C-4a), 138.3 (Ar-C-8a,9a), 137.5 (Ar-C-14), 137.3 (Ar-C-15), 125.2 (Ar-C-10a), 125.0 (Ar-C-16), 123.9 (Ar-C-13), 114.6 (Ar-C-4), 109.2 (Ar-C-5), 108.5 (Ar-C-8), 62.4 (Ar-C-2-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (Ar-C-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (Ar-C-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (Ar-C-OCH<sub>3</sub>), 53.6 (bridgehead-C-10-H), 47.6 (bridgehead-C-9-H), 32.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.9 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.5 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.4 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

*Due to lack of coupling in the 2-dimensional NMR measurement, the carbons of the hexyl groups, methoxy groups and the aromatic carbons near the methoxy groups could not be further assigned.*

**HR-MS (MALDI):**  $[\text{M}]^+$ :  $m/z$  calcd. for (C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>): 570.3345, found 570.3360.

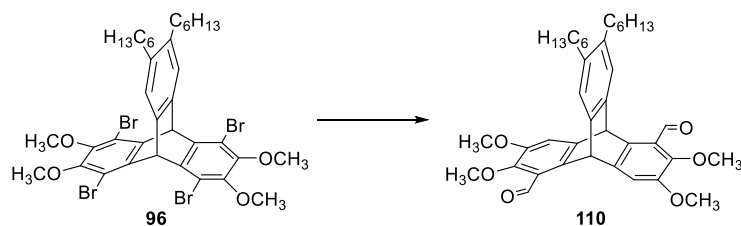
**Elemental Analysis (%):** (C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>· $\frac{1}{3}$ H<sub>2</sub>O) calcd. C 74.73, H 8.23, found C 74.84, H 8.25.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955 (w), 2927 (w), 2857 (w), 1650 (s), 1580 (w), 1463 (s), 1385 (m), 1245 (s), 1222 (m), 1175 (m), 1037 (s), 966 (s), 868 (w), 723 (m), 618 (w).

**Mp:** 66 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 341 (3.34), 295 (3.79), 266 (sh., 3.71).

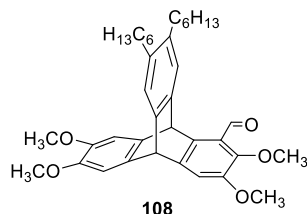
**Fluorescence (DCM):**  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 527 (sh., 341), 455 (341).

**Method B:**


**96** (200 mg, 232  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was dissolved in abs. diethyl ether (4 mL) and anhydrous TMEDA (5.80 mL, 46.4 mmol, 200 eq.) was added under argon atmosphere. The cloudy solution was cooled to 0 °C and *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 2.32 mL, 46.4 mmol, 200 eq.) was added over a period of 30 min. The yellow solution was stirred for 2 h at room temperature. Dry DMF (6.60 mL, 92.8 mmol, 400 eq.) was added at 0 °C and the solution was stirred for 30 min at room temperature. The reaction was quenched by the addition of water (2 mL) and HCl (3 M, 1 mL). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (25 mL). The combined organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed *in vacuo*. HPLC with the solvent mixture hexane/EtOAc 4:1 was used for separation of the products. Fraction 1 yielded 5.50 mg (9.10  $\mu\text{mol}$ , 4%) **110** as a colorless to light yellow solid.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 10.53 (s, 2H, Ar-CH=O), 7.28 (s, 2H, Ar-*H*-4,8), 7.21 (s, 2H, Ar-*H*-13,16), 6.75 (s, 2H, bridgehead-*H*-9,10), 3.86 (s, 6H, Ar-C-3,7-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 6H, Ar-C-2,6-OCH<sub>3</sub>), 2.51-2.45 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49-1.47 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.30-1.26 (m, 12H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

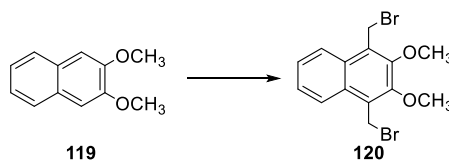
**1-Formyl-14,15-dihexyl-2,3,6,7-tetramethoxytriptycene (108)** was obtained in fraction 2 as a white to light yellow solid (1.70 mg, 2.98  $\mu\text{mol}$ , 1%).



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 10.53 (s, 1H, Ar-CH=O), 7.21 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 2H, Ar-*H*-13,16), 7.13 (s, 1H, Ar-*H*-4), 7.06 (s, 1H, Ar-*H*-5), 6.97 (s, 1H, Ar-*H*-8), 6.71 (s, 1H, bridgehead-*H*-10), 5.20 (s, 1H, bridgehead-*H*-9), 3.86 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 9H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.50-2.45 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.54-1.46 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-

$\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$ ), 1.37-1.28 (m, 12H, Ar-( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>-( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>- $\text{CH}_3$ ), 0.89-0.86 (m, 6H, Ar-( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>- $\text{CH}_3$ ).

### 2.1.11. 1,4-Bis(bromomethyl)-2,3-dimethoxynaphthalene (**120**)<sup>[86b]</sup>

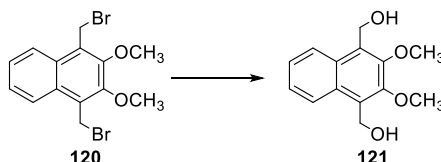


2,3-Dimethoxynaphthalene **119** (500 mg, 2.66 mmol, 1.00 eq.) and paraformaldehyde (490 mg, 15.38 mmol, 5.78 eq.) were suspended in glacial acetic acid (23 mL). A solution of 33% HBr in acetic acid (3.10 mL, 15.38 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 5 d. The reaction mixture was poured into cold water (65 mL) and the resulting precipitate was filtered. The residue was dissolved in ethyl acetate (60 mL) and washed with water (2 x 20 mL) and a 5%  $\text{NaHCO}_3$ -solution (2 x 20 mL), until the washings were neutral to pH-paper. After drying over  $\text{MgSO}_4$  and filtration, the crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/PE, 10:90,  $R_f = 0.54$ ), resulting in a colorless solid (763 mg, 2.04 mmol, 76%) [Lit. 78%].<sup>[86b]</sup>  
<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.07 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.2$  Hz, 2H, Ar-H), 5.04 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 4.05 (s, 6H, Ar- $\text{OCH}_3$ ).

**Mp:** 187 °C [Lit. 189 °C (decomposition)].<sup>[86b]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[86b]</sup>

### 2.1.12. 1,4-Bis(hydroxymethyl)-2,3-dimethoxynaphthalene (**121**)<sup>[86b]</sup>



Bisbromomethylnaphthalene **120** (1.75 g, 4.68 mmol, 1.00 eq.) and  $\text{CaCO}_3$  (7.44 g, 74.50 mmol, 15.92 eq.) were suspended in a dioxane/water mixture (100 mL, 1:1, v:v) and stirred under reflux for 3 d. After the evaporation of the solvent under reduced pressure the residue was dissolved in HCl (6 M, 10 mL) and extracted with ethyl acetate (3 x 100 mL). The organic phase was washed with water (20 mL) and dried over  $\text{MgSO}_4$ . Column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , PE/EtOAc, 4:6,  $R_f = 0.42$ ) yielded **121** (900 mg,

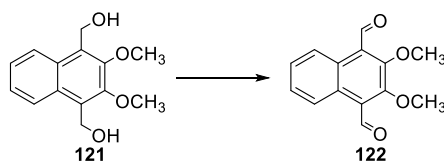
3.62 mmol, 77%) as a colorless powder [Lit. 75%].<sup>[86b]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.16 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.4$  Hz, 2H, Ar-*H*), 7.47 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.3$  Hz, 2H, Ar-*H*), 5.06 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$  Hz, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-OH), 4.92 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$  Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-OH), 3.86 (s, 6H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

**Mp:** 180-182 °C [Lit. 180-181 °C].<sup>[86b]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[86b]</sup>

### 2.1.13. 1,4-Diformyl-2,3-dimethoxynaphthalene (**122**)<sup>[86a]</sup>



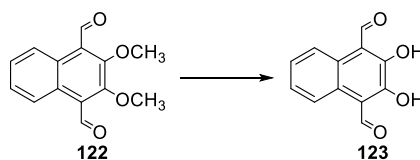
Bishydroxymethylnaphthalene **121** (245 mg, 0.99 mmol, 1.00 eq.) was suspended in DCM (65 mL), to which diatomaceous earth (874 mg) and PCC (930 mg, 1.86 mmol, 1.88 eq.) were added. The suspension was stirred for 4 h at room temperature. After a short filtration over diatomaceous earth **122** was obtained after column chromatography (SiO<sub>2</sub>, PE/EtOAc, 5:1, R<sub>f</sub> = 0.33) as a yellow solid (201 mg, 0.88 mmol, 83%) [Lit. 92%].<sup>[86a]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 10.84 (s, 2H, Ar-CH=O), 9.03 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.4$  Hz, 2H, Ar-*H*), 7.61 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.4$  Hz, 2H, Ar-*H*), 4.11 (s, 6H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

**Mp:** 98 °C [Lit. 101-112 °C].<sup>[86a]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[86a]</sup>

### 2.1.14. 1,4-Diformyl-2,3-dihydroxynaphthalene (**123**)<sup>[86a]</sup>



Diformylnaphthalene **122** (50.0 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in abs. DCM (2 mL) and BBr<sub>3</sub> (0.08 mL, 0.80 mmol, 4.00 eq.) was added dropwise at 0 °C. The suspension was stirred overnight at room temperature. At 0 °C HCl (1 M, 4 mL) was added and the suspension was stirred for 30 min. The reaction mixture was extracted with DCM (3 x 3 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and filtrated. The solvent was concentrated and



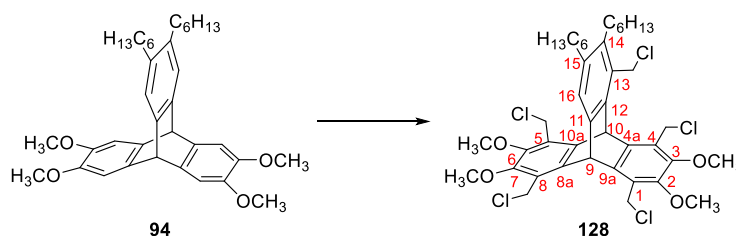
precipitated in *n*-pentane to give **123** as a yellow solid (36.4 mg, 0.17 mmol, 84%) after filtration [Lit. 73%].<sup>[86a]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 13.98 (s, 2H, Ar-OH), 10.89 (s, 2H, Ar-CH=O), 8.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.3 Hz, 2H, Ar-H).

**Mp:** 205 °C (decomposition) [Lit. >180 °C (decomposition)].<sup>[28a]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[86a]</sup>

### 2.1.15. (9s,10s)-1,4,5,8,13-Pentakis(chloromethyl)-14,15-dihexyl-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzenoanthracene (**128**)



**94** (50.0 mg, 92.1  $\mu$ mol, 1.00 eq.) was dissolved in chloromethyl methyl ether (28.0  $\mu$ L, 0.37 mmol, 4.00 eq.). To this solution conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20.0  $\mu$ L, 0.37 mmol, 4.00 eq.) was added dropwise. The resulting solution was stirred for 16 h at 60 °C. The solvent was removed from the reaction mixture by reduced pressure and collected into a cooling trap. The residue was taken up in DCM (15 mL), washed with water (10 mL), sat. NaHCO<sub>3</sub> (10 mL) and brine (10 mL) and dried over MgSO<sub>4</sub>. After column chromatography (SiO<sub>2</sub>, PE/DCM, 1:1, R<sub>f</sub> = 0.44) and HPLC with PE/EtOAc 1:1 the product **128** was obtained as a colorless solid (24.1 mg, 32.7  $\mu$ mol, 36%).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.31 (s, 1H, Ar-H-16), 6.32 (s, 1H, bridgehead-H-10), 5.96 (s, 1H, bridgehead-H-9), 5.16 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.8 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Cl-4,5), 5.14 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-Cl-13), 5.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.0 Hz, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-Cl), 4.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.0 Hz, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-Cl), 3.85 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.3 Hz, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.63-2.61 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-14), 2.54-2.51 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-15), 1.56-1.51 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-15), 1.46-1.42 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-14), 1.38-1.46 (m, 2H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-15), 1.33-1.28 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.91-0.88 (m, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 148.5 (Ar-C-OCH<sub>3</sub>), 148.4 (Ar-C-OCH<sub>3</sub>),

142.4 (Ar-C-13), 141.7 (Ar-C-11), 141.3 (Ar-C-1,4,5,8), 140.3 (Ar-C-CH<sub>2</sub>-Cl), 139.1 (Ar-C-14), 136.9 (Ar-C-15), 130.4 (Ar-C-12), 128.0 (Ar-C-4a,10a), 127.6 (Ar-C-8a,9a), 126.1 (Ar-C-16), 61.3 (Ar-C-OCH<sub>3</sub>), 46.9 (bridgehead-C-9), 43.2 (bridgehead-C-10), 40.5 (Ar-13-CH<sub>2</sub>-Cl), 37.2 (Ar-CH<sub>2</sub>-Cl), 37.1 (Ar-CH<sub>2</sub>-Cl), 33.3 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-15), 31.8 (Alkyl-C), 31.8 (Alkyl-C), 31.7 (Alkyl-C), 31.7 (Alkyl-C), 31.5 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-15), 30.1 (Alkyl-C), 29.7 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-15), 29.2 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-14), 22.8 (Alkyl-C), 14.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).  
*Because of the lack of resolution in 2D-NMR the hexyl chains could not be further assigned.*

**HR-MS (DART):** [M+H]<sup>+</sup>: *m/z* calcd. for (C<sub>41</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>): 785.2279, found 785.2345; [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* calcd. for (C<sub>41</sub>H<sub>55</sub>Cl<sub>5</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>): 802.2544, found 802.2607.

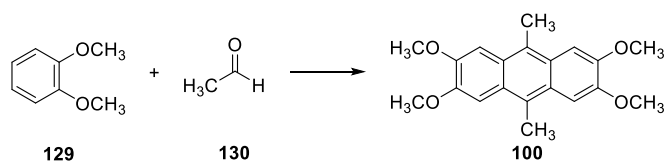
**Elemental Analysis (%):** (C<sub>41</sub>H<sub>51</sub>Cl<sub>5</sub>O<sub>4</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O) calcd. C 60.65, H 6.70, found C 60.78, H 6.67.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954 (m), 2928 (m), 285 (w), 1450 (s), 1402 (s), 1317 (m), 1284 (m), 1265 (w), 1198 (w), 1151 (w), 1087 (s), 1011 (s), 982 (m), 947 (w), 933 (w), 916 (w), 760 (w), 741 (w), 648 (m).

**Mp:** 91-94 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 307 (3.98).

### 2.1.16. 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dimethylantracene (**100**)<sup>[92]</sup>



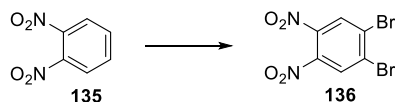
1,2-Dimethoxybenzene **129** (9.25 mL, 72.38 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in sulfuric acid (70%, 20 mL) and cooled to 0 °C. Acetaldehyde **130** (7.00 mL, 125 mmol, 1.70 eq.) was added over a period of 2 h and the dark purple mixture was left at 5 °C to crystallize over night. Ethanol (200 mL) was added and the precipitate was filtered, washed with ethanol (2 x 200 mL), water (100 mL) and hot acetone (200 mL). The resulting colorless solid was dried under reduced pressure yielding (4.90 g, 15.02 mmol, 42%) **100** [Lit. 59%].<sup>[92]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.40 (s, 4H, Ar-H), 4.08 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.95 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>).

**Mp:** 316 °C (decomposition) [Lit. 316 °C].<sup>[92]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[92]</sup>

### 2.1.17. 1,2-Dibromo-4,5-dinitrobenzene (**136**)<sup>[93a]</sup>



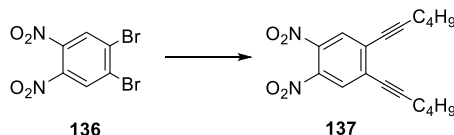
A suspension of 1,2-dinitrobenzene **135** (3.00 g, 17.9 mmol, 1.00 eq.), Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (11.2 g, 35.7 mmol, 2.00 eq.), conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 mL) and bromine (2.74 mL, 53.5 mmol, 2.99 eq.) was heated to 155 °C over a period of 30 min and then maintained at that temperature for another 30 min. After cooling down to room temperature the mixture was poured slowly into an excess of crushed ice, filtered and the filtrate was washed with water. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/PE, 5:95, R<sub>f</sub> = 0.12) to give **136** as a colorless solid (3.49 g, 10.7 mmol, 60%) [Lit. 53%].<sup>[93a]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.18 (s, 2H, Ar-*H*).

**Mp:** 98 °C.

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[93a]</sup>

### 2.1.18. 4,5-Di(hex-1-yl)-1,2-dinitrobenzene (**137**)<sup>[93b]</sup>



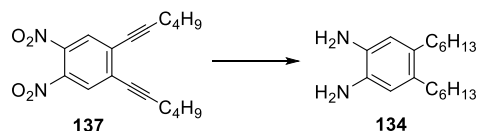
Under Schlenk conditions **136** (2.00 g, 6.14 mmol, 1.00 eq.), CuI (120 mg, 0.62 mmol, 0.10 eq.) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (360 mg, 0.34 mmol, 0.06 eq.) were dissolved in abs. THF (80 mL). Dry Et<sub>3</sub>N (4.40 mL, 30.2 mmol, 4.93 eq.) and 1-hexyne (1.60 mL, 12.9 mmol, 2.10 eq.) were added and the resulting dark red solution stirred for 90 h at room temperature. The solution was filtered, the precipitate washed with Et<sub>2</sub>O (3 x 20 mL) and the filtrate was concentrated under reduced pressure. Purification by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/PE, 10:90, R<sub>f</sub> = 0.54) yielded a dark yellow oil (1.44 g, 4.37 mmol, 71%) [Lit. 72%].<sup>[93b]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.84 (s, 2H, Ar-*H*), 2.51 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 4H, C $\equiv$ C-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.66-1.47 (m, 8H, C $\equiv$ C-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 6H, C $\equiv$ C-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (EI):**  $[M]^+$ :  $m/z$  calcd. for  $(C_{18}H_{20}N_2O_4^+)$ : 328.1423, found 328.1400.

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[93b]</sup>

### 2.1.19. 1,2-Diamino-4,5-dihexylbenzene (134)<sup>[93b]</sup>



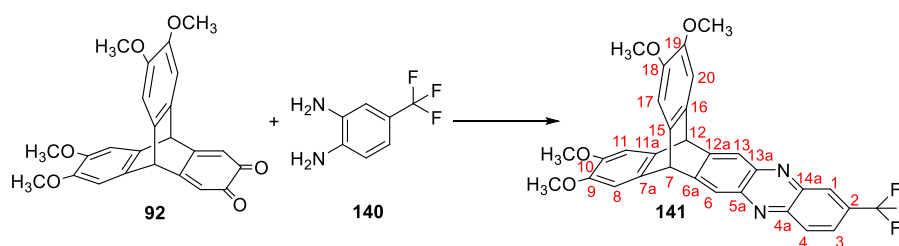
Under an argon atmosphere palladium on carbon (5 m%, 1.40 g) and **137** (1.33 g, 4.04 mmol) were suspended in abs. EtOH (37 mL). To this suspension hydrazine hydrate (26.3 mL, 0.82 mol) was added and the suspension was stirred for 8 h at reflux. After cooling to room temperature, the suspension was filtered and the filtrate was concentrated under reduced pressure. Following column chromatography ( $SiO_2$ , PE/EtOAc, 1:1,  $R_f = 0.17$ ) an orange oil was obtained (1.03 g, 3.72 mmol, 92%) [Lit. 90%].<sup>[93b]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 6.50 (s, 2H, Ar-*H*), 3.25 (bs, 4H, Ar-NH<sub>2</sub>), 2.47-2.42 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.53-1.46 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37-1.28 (m, 12H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (EI):**  $[M]^+$ :  $m/z$  calcd. for  $(C_{18}H_{32}N_2^+)$ : 276.2565, found 276.2550.

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[93b]</sup>

### 2.1.20. (7*s*,12*s*)-9,10,18,19-Tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine (141)



**92** (1.00 g, 2.28 mmol, 1.00 eq.) and 4-(trifluoromethyl)benzene-1,2-diamine **140** (674 mg, 3.72 mmol, 1.50 eq.) were dissolved in  $CHCl_3$  (10 mL) and glacial acetic acid (10 mL). The solution was stirred for 16 h at 80 °C. After cooling down to room temperature DCM (80 mL) was added, the organic phase was washed with water (30 mL) and  $NaHCO_3$  (30%, 30 mL), and dried over  $MgSO_4$ . Column chromatography ( $SiO_2$ , PE/EtOAc, 1:1,  $R_f = 0.38$ ) yielded **141** (1.25 g, 2.29 mmol, 92%) as a bright orange solid.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.50 (s, 1H, Ar-*H*-1), 8.26 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 1H, Ar-*H*-4), 8.02 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 4.7 Hz, 2H, Ar-*H*-6,13), 7.85 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 7.11 (s, 4H, Ar-*H*-8,11,17,20), 5.51 (s, 2H, bridgehead-*H*-7,12), 3.88 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 149.4 (Ar-C-6a/12a), 148.7 (Ar-C-6a/12a), 147.4 (Ar-C-9,10,18,19), 144.1 (Ar-C-5a/13a), 143.8 (Ar-C-5a/13a), 142.7 (Ar-C-14a), 141.5 (Ar-C-4a), 135.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 8.1 Hz, Ar-C-7a,11a,15,16), 131.5 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 32.9 Hz, Ar-C-2), 130.4 (Ar-C-4), 127.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 4.7 Hz, Ar-C-1), 125.4 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 3.0 Hz, Ar-C-3), 123.8 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 273 Hz, Ar-CF<sub>3</sub>), 121.5 (Ar-C-6/13), 121.0 (Ar-C-6/13), 108.7 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 3.0 Hz, Ar-C-8,11,17,20), 56.4 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 52.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 8.1 Hz, bridgehead-C-7,12).

**<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 283 MHz):**  $\delta$  (ppm) = -63.0.

**HR-MS (MALDI):** [M]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>): 544.1610, found 544.1689.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) calcd. C 68.38, H 4.26, N 5.14, found C 68.09, H 4.53, N 5.16.

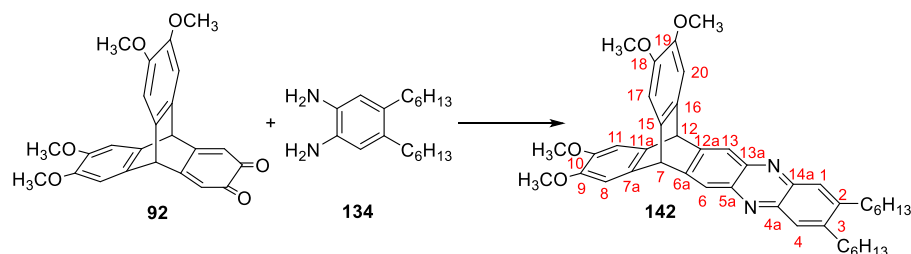
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2957 (w), 2832 (w), 1736 (w), 1608 (w), 1488 (s), 1464 (m), 1427 (s), 1337 (m), 1314 (m), 1286 (s), 1260 (m), 1225 (m), 1186 (m), 1155 (s), 1127 (s), 1097 (s), 1086 (s), 1050 (m), 987 (w), 944 (w), 889 (m), 834 (m), 792 (w), 753 (m), 735 (m), 650 (w), 621 (w), 611 (m).

**Mp:** 165 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 414 (4.09), 353 (3.87), 290 (sh., 4.02), 259 (5.05).

**Fluorescence (DCM):**  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) = 599 (414).

### 2.1.21. (7*s*,12*s*)-2,3-Dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine (142)



**92** (997 mg, 2.47 mmol, 1.00 eq.) and **134** (1.02 g, 3.70 mmol, 1.05 eq.) were dissolved in CHCl<sub>3</sub> (9 mL) and glacial acetic acid (9 mL). After stirring the solution for 7 h at 80 °C,

DCM (80 mL) was added, the organic phase was washed with water (30 mL) and NaHCO<sub>3</sub> (30%, 30 mL) and dried over MgSO<sub>4</sub>. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>, PE/EtOAc, 1:1, R<sub>f</sub> = 0.34) yielded **142** (1.25 g, 1.94 mmol, 79%) as a yellow solid.

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.95 (s, 2H, Ar-*H*-6,13), 7.90 (s, 2H, Ar-*H*-1,4), 7.10 (s, 4H, Ar-*H*-8,11,17,20), 5.48 (s, 2H, bridgehead-*H*-7,12), 3.82 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.86-2.84 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.75 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.48 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.44-1.33 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 147.5 (Ar-C-9,10,18,19), 146.9 (Ar-C-6a,12a), 145.4 (Ar-C-2,3), 143.0 (Ar-C-5a,13a), 142.8 (Ar-C-4a,14a), 137.1 (Ar-C-7a,11a,15,16), 127.6 (Ar-C-1,4), 121.9 (Ar-C-6,13), 109.4 (Ar-C-8,11,17,20), 56.7 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 53.1 (bridgehead-C-7,12), 33.4 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (MALDI):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>42</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>): 645.3692, found 645.3697.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ·  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O) calcd. C 77.17, H 7.55, N 4.29, found C 77.19, H 7.72, N 4.06.

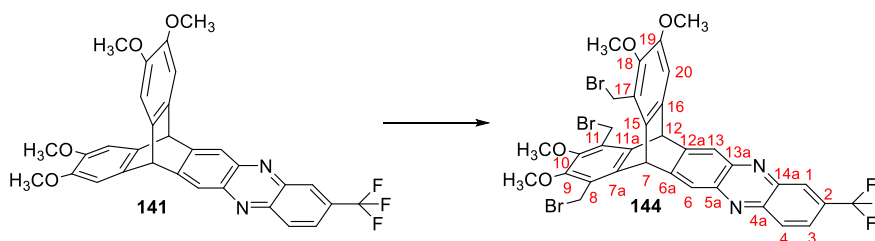
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2953 (w), 2926 (w), 2856 (w), 1738 (w), 1650 (w), 1610 (w), 1554 (w), 1490 (m), 1462 (m), 1427 (m), 1366 (s), 1287 (s), 1225 (s), 1199 (m), 1183 (m), 1161 (m), 1120 (s), 1037 (w), 990 (m), 980 (m), 880 (m), 738 (m), 652 (w), 622 (w), 609 (s), 571 (w), 550 (w), 536 (w).

**Mp:** 185 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 406 (4.26), 295 (3.93), 264 (4.96).

**Fluorescence (DCM):**  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\lambda_{ex}$ ) = 559 (406).

**2.1.22. (7*S*,12*R*)-8,11,17-Tris(bromomethyl)-9,10,18,19-tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine (144)**

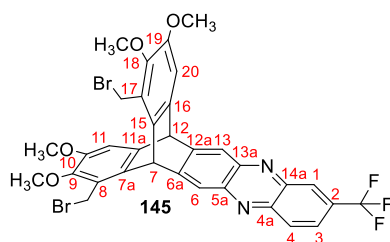


**141** (50.0 mg, 92.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.), paraformaldehyde (78.0 mg, 2.58 mmol, 28.0 eq.) and NaBr (94.0 mg, 0.92 mmol, 10.0 eq.) were suspended in AcOH (0.4 mL). At 0 °C a  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AcOH}$  mixture (1 mL/1.8 mL) was added dropwise over a period of 1 h. The dark violet reaction mixture was stirred for 5 d at room temperature. The reaction was quenched with cold water (0 °C, 5 mL) and the mixture was extracted with DCM (3 x 2 mL). The combined organic phases were washed with sat.  $\text{NaHCO}_3$  solution (2 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) and sat. NaCl solution (2 mL) and dried over  $\text{MgSO}_4$ . After column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , PE/EtOAc, 1:1) and HPLC (hexane/EtOAc, 1:1) **144** was obtained as a yellow solid (3.00 mg, 3.64  $\mu\text{mol}$ , 4%).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.55 (s, 1H, Ar-*H*-1), 8.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$  Hz, 1H, Ar-*H*-4), 8.30 (s, 1H, Ar-*H*-6), 8.20 (s, 1H, Ar-*H*-13), 7.93 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 1H, Ar-*H*-3), 7.18 (s, 1H, Ar-*H*-20), 6.26 (s, 1H, bridgehead-*H*-7), 5.94 (s, 1H, bridgehead-*H*-12), 5.05 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 2H, Ar- $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 4.91 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz, 2H, Ar- $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 4.85 (s, 2H, Ar-11- $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 3.87 (dd,  $^4J_{\text{H-H}} = 4.4$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.2$  Hz, 12H, Ar- $\text{OCH}_3$ ).

**HR-MS (DART):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $m/z$  calcd. for  $(\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{Br}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4)^+$ : 822.9453, found 822.9447.

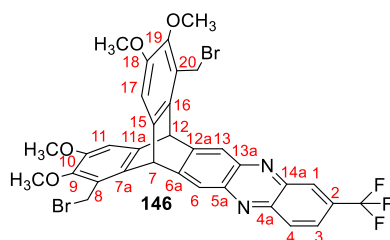
**(7*S*,12*S*)-8,17-Bis(bromomethyl)-9,10,18,19-tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine 145** was obtained as a yellow solid (4.60 mg, 6.30  $\mu\text{mol}$ , 7%).



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.51 (s, 1H, Ar-*H*-1), 8.30 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, 1H, Ar-*H*-4), 8.23 (s, 1H, Ar-*H*-6), 8.05 (s, 1H, Ar-*H*-13), 7.90 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 7.11 (s, 2H, Ar-*H*-11,20), 6.22 (s, 1H, bridgehead-*H*-7), 5.53 (s, 1H, bridgehead-*H*-12), 5.06 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 10.0 Hz, 2H, Ar-*CH*<sub>2</sub>-Br), 4.94 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.9 Hz, 2H, Ar-*CH*<sub>2</sub>-Br), 3.86 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 12H, Ar-*OCH*<sub>3</sub>).

**HR-MS (DART):** [M+H]<sup>+</sup>: *m/z* calcd. for (C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup>: 731.0191, found 731.0203.

**(7*S*,12*S*)-8,20-Bis(bromomethyl)-9,10,18,19-tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine 146** was obtained as a yellow solid (2.10 mg, 2.88  $\mu$ mol, 3%).

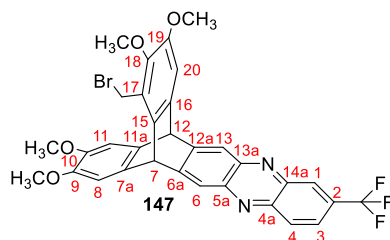


**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.54 (s, 1H, Ar-*H*-1), 8.34 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, 1H, Ar-*H*-4), 8.18 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 10.0 Hz, 2H, Ar-*H*-6,13), 7.92 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 7.17 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 2H, Ar-*H*-11,17), 5.90 (s, 2H, bridgehead-*H*-7,12), 4.88 (qd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.7 Hz, 4H, Ar-*CH*<sub>2</sub>-Br), 3.86 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 15.8 Hz, 12H, Ar-*OCH*<sub>3</sub>).

**HR-MS (DART):** [M+H]<sup>+</sup>: *m/z* calcd. for (C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup>: 731.0191, found 731.0194.

**(7*R*,12*S*)-17-(Bromomethyl)-9,10,18,19-tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine 147** was obtained as a yellow solid (1.70 mg, 2.67  $\mu$ mol, 3%).



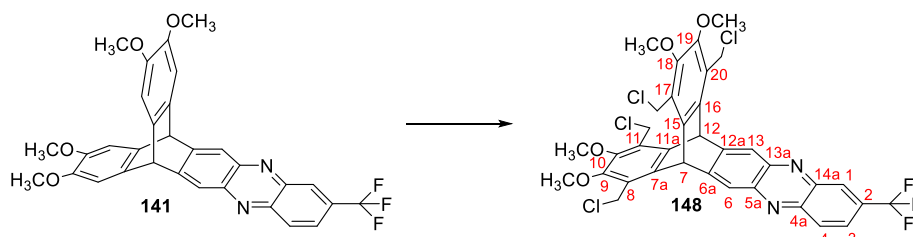


**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.52 (s, 1H, Ar-*H*-1), 8.30 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$  Hz, 1H, Ar-*H*-4), 8.13 (s, 1H, Ar-*H*-6), 8.04 (s, 1H, Ar-*H*-13), 7.91 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 1H, Ar-*H*-3), 7.17 (s, 1H, Ar-*H*-20), 7.10 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 2H, Ar-*H*-8,11), 5.88 (s, 1H, bridgehead-*H*-7), 5.52 (s, 1H, bridgehead-*H*-12), 4.93-4.85 (m, 2H, Ar- $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 3.89 – 3.84 (m, 12H, Ar- $\text{OCH}_3$ ).

**HR-MS (DART):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$ :  $m/z$  calcd. for  $(\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_4)^+$ : 639.0929, found 639.0923.

*Due to the low yield and the fact that the target product was the 4-fold product, the reaction was carried out only once and so there was not enough substance for further analyzation methods.*

### 2.1.23. (7*s*,12*s*)-8,11,17,20-Tetrakis(chloromethyl)-9,10,18,19-tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine (148)



**141** (130 mg, 0.24 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in chloromethyl methyl ether (0.84 mL, 10.56 mmol, 44.0 eq.). To this solution methanesulfonic acid (0.70 mL, 10.56 mmol, 44.0 eq.) and conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.06 mL, 1.20 mmol, 5.00 eq.) were added dropwise. The dark blue solution was stirred for 18 h at 60 °C. The solvent was removed from the reaction mixture by reduced pressure and collected into a cooling trap. The residue was taken up in DCM (50 mL), washed with water (20 mL), sat.  $\text{NaHCO}_3$  (20 mL) and brine (20 mL) and dried over  $\text{MgSO}_4$ . After column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , DCM,  $R_f = 0.38$ ) **148** (146 mg, 0.20 mmol, 82%) was obtained as an orange solid.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.52 (s, 1H, Ar-*H*-1), 8.30 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, 1H, Ar-*H*-4), 8.22 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.8 Hz, 2H, Ar-*H*-6,13), 7.91 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.9 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 6.30 (s, 2H, bridgehead-*H*-7,12), 5.12 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 11.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 3.6 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Cl), 5.00 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 11.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.5 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Cl), 3.86 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 149.5 (Ar-C-9,10,18,19), 146.4 (Ar-C-6a/12a), 146.0 (Ar-C-6a/12a), 144.2 (Ar-C-5a/13a), 144.0 (Ar-C-5a/13a), 143.5 (Ar-C-14a), 141.8 (Ar-C-4a), 138.7 (<sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 7.5 Hz, Ar-C-7a,11a,15,16), 131.7 (m, Ar-C-2), 131.0 (Ar-C-4), 128.4 (Ar-C-8,11,17,20), 127.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 4.7 Hz, Ar-C-1), 125.4 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 3.1 Hz, Ar-C-3), 124.3 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 272 Hz, Ar-CF<sub>3</sub>), 123.3 (Ar-C-6/13), 123.2 (Ar-C-6/13), 61.5 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 46.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 8.1 Hz, bridgehead-C-7,12), 36.9 (Ar-CH<sub>2</sub>-Cl).

**<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 283 MHz):**  $\delta$  (ppm) = -63.1.

**HR-MS (MALDI):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup>: 739.0726, found 739.0752.

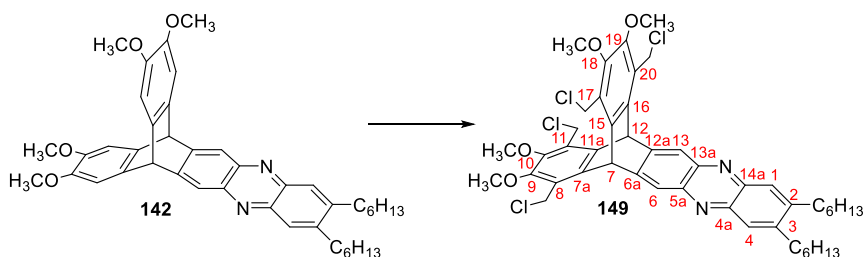
**Elemental Analysis (%):** (C<sub>35</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O): calcd. C 55.58, H 3.86, N 3.70, found: C 55.74, H 4.12, N 3.45.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2942 (w), 2839 (w), 1711 (w), 1599 (w), 1530 (w), 1452 (s), 1356 (s), 1335 (s), 1316 (s), 1289 (s), 1257 (m), 1206 (m), 1184 (m), 1153 (m), 1130 (s), 1087 (s), 1050 (m), 1013 (s), 983 (m), 955 (s), 918 (s), 835 (m), 796 (s), 772 (m), 743 (m), 652 (s).

**Mp:** 178 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 389 (4.17), 309 (3.84), 260 (4.96).

### 2.1.24. (7*s*,12*s*)-8,11,17,20-Tetrakis(chloromethyl)-2,3-dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine (149)



**142** (200 mg, 0.31 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in chloromethyl methyl ether (1.07 mL,

13.6 mmol, 44.0 eq.). To this solution methanesulfonic acid (0.90 mL, 13.6 mmol, 44.0 eq.) and conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.08 mL, 1.55 mmol, 5.00 eq.) were added dropwise. The dark green solution was stirred for 16 h at 60 °C. The solvent was removed from the reaction mixture by reduced pressure and collected into a cooling trap. The residue was taken up in DCM (50 mL), washed with water (20 mL), sat. NaHCO<sub>3</sub> (20 mL) and brine (20 mL) and dried over MgSO<sub>4</sub>. After column chromatography (SiO<sub>2</sub>, DCM, R<sub>f</sub> = 0.23) **149** (157 mg, 0.19 mmol, 60%) was obtained as a yellow solid.

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.14 (s, 2H, Ar-*H*-6,13), 7.91 (s, 2H, Ar-*H*-1,4), 6.28 (s, 2H, bridgehead-*H*-7,12), 5.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.0 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Cl), 5.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.0 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Cl), 3.85 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.88-2.84 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.75 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.48 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.39-1.34 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 149.6 (Ar-C-9,10,18,19), 146.0 (Ar-C-2,3), 144.3 (Ar-C-6a,12a), 143.0 (Ar-C-5a,13a), 142.8 (Ar-C-4a,14a), 139.5 (Ar-C-7a,11a,15,16), 128.7 (Ar-C-8,11,17,20), 127.6 (Ar-C-1,4), 123.6 (Ar-C-6,13), 61.7 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 46.6 (bridgehead-C-7,12), 37.3 (Ar-CH<sub>2</sub>-Cl), 33.4 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (DART):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>46</sub>H<sub>53</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>): 839.2730, found 839.2737.

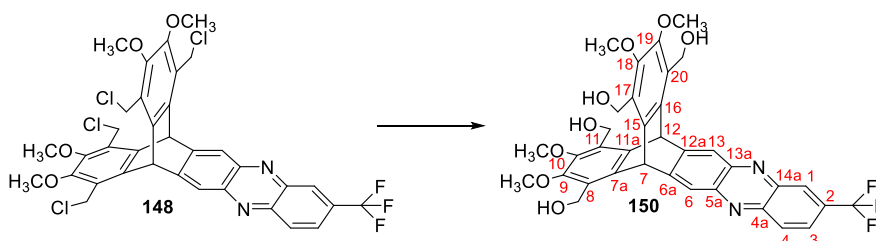
**Elemental Analysis (%):** (C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): calcd. C 75.87, H 6.25, N 3.34, found C 75.72, H 6.52, N 3.07.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2953 (w), 2925 (w), 2855 (w), 1710 (w), 1650 (w), 1591 (w), 1554 (w), 1512 (w), 1453 (s), 1407 (s), 1358 (w), 1318 (s), 1281 (m), 1210 (w), 1258 (w), 1087 (s), 1050 (m), 1013 (s), 983 (m), 954 (w), 888 (w), 803 (w), 738 (m), 647 (s).

**Mp:** 224 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 393 (4.25), 383 (sh., 4.14), 309 (3.80), 267 (4.84).

**2.1.25. ((7*s*,12*s*)-9,10,18,19-Tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-8,11,17,20-tetrayl)tetramethanol (150)**



**148** (100 mg, 0.14 mmol, 1.00 eq.) and  $\text{CaCO}_3$  (435 mg, 4.33 mmol, 32 eq.) were suspended in a dioxane/water mixture (3 mL, 1:1, v:v) and stirred under reflux for 3 d. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the residue was dissolved in HCl (6 M, 0.6 mL) and extracted with ethyl acetate (3 x 5 mL). The organic phase was washed with water (8 mL) and dried over  $\text{MgSO}_4$ . Column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc) yielded **150** as a yellow solid (71.0 mg, 0.11 mmol, 76%).

**$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.58 (s, 1H, Ar-*H*-1), 8.40 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 1H, Ar-*H*-4), 8.22 (s, 2H, Ar-*H*-6,13), 8.08 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.1$  Hz, 1H, Ar-*H*-3), 6.61 (s, 2H, bridgehead-*H*-7,12), 5.24 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ -OH), 4.84 (h,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$  Hz, 8H, Ar- $\text{CH}_2$ -OH), 3.70 (s, 12H, Ar- $\text{OCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 148.9 (Ar-C-6a/12a), 148.4 (Ar-C-6a/12a), 148.3 (Ar-C-9,10,18,19), 143.8 (Ar-C-5a/13a), 143.4 (Ar-C-5a/13a), 142.9 (Ar-C-14a), 140.8 (Ar-C-4a), 139.1 ( $^3J_{\text{C-F}} = 4.1$  Hz, Ar-C-7a,11a,15,16), 131.3 (Ar-C-4), 130.6 (Ar-C-8,11,17,20), 129.6 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.4$  Hz, Ar-C-2), 127.5 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 4.4$  Hz, Ar-C-1), 125.1 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.1$  Hz, Ar-C-3), 123.8 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 273$  Hz, Ar- $\text{CF}_3$ ), 121.9 (Ar-C-6,13), 61.3 (Ar- $\text{OCH}_3$ ), 54.0 (Ar- $\text{CH}_2$ -OH), 45.3 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 6.4$  Hz, bridgehead-C-7,12).

**$^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 283 MHz):**  $\delta$  (ppm) = -61.4.

**HR-MS (MALDI):**  $[\text{M}]^+ m/z$  calcd. for  $(\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_8)^+$ : 665.2090, found: 665.2110.

**Elemental Analysis (%):**  $(\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ : calcd. C 60.53, H 4.99, N 4.03, found C 60.51, H 4.99, N 3.75.

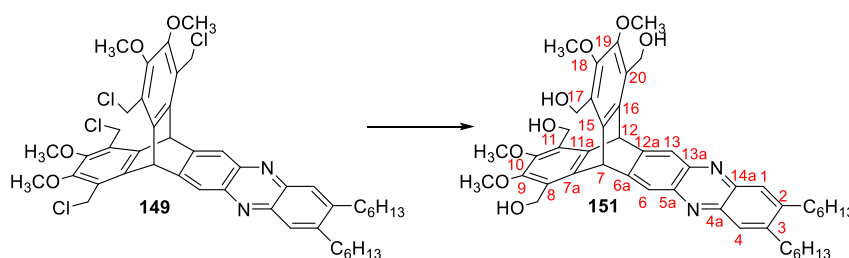
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3330 (w), 2962 (w), 1719 (w), 1626 (w), 1531 (m), 1450 (m), 1405 (m), 1357 (w), 1337 (m), 1316 (m), 1262 (m), 1184 (w), 1156 (m), 1126 (m), 1090 (m), 1050 (m), 1027 (m), 997 (w), 944 (w), 932 (w), 888 (w), 872 (w), 834 (w), 798 (m), 773

(m), 733 (w), 631 (w).

**Mp:** 161 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 393 (4.27), 296 (3.83), 260 (5.08).

**2.1.26. ((7*s*,12*s*)-2,3-Dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-8,11,17,20-tetrayl)tetramethanol (151)**



A reaction tube with rotating lid was charged with **149** (1.61 g, 1.92 mmol, 1.00 eq.) and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (20.0 g, 61.4 mmol, 32.0 eq.). A dioxane/water mixture (38 mL, 1:1, v:v) was added and the reaction mixture was stirred vigorously for 3 d at 140 °C. After cooling down to room temperature HCl (6 M, 30 mL) was added and the solution was extracted with ethyl acetate (3 x 75 mL), washed with water (20 mL) and dried over  $\text{MgSO}_4$ . After column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , DCM/MeOH, 20:1,  $R_f = 0.11$ ) **151** was obtained as a yellow solid (1.14 g, 1.49 mmol, 77%).

**$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.10 (s, 2H, Ar-*H*-6,13), 7.88 (s, 2H, Ar-*H*-1,4), 6.54 (s, 2H, bridgehead-*H*-7,12), 5.23 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.82 (qd,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$  Hz, 8H, Ar- $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.68 (s, 12H, Ar- $\text{OCH}_3$ ), 2.80 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$ ), 1.66 (p,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$ ), 1.41 (p,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 4H, Ar- $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ ), 1.33-1.26 (m, 8H, Ar- $\text{(CH}_2\text{)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ ), 0.58 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 6H, Ar- $\text{(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 148.2 (Ar-*C*-9,10,18,19), 146.7 (Ar-*C*-2,3), 144.6 (Ar-*C*-6a,12a), 142.0 (Ar-*C*-5a,13a), 141.5 (Ar-*C*-4a,14a), 139.6 (Ar-*C*-7a,11a,15,16), 130.5 (Ar-*C*-8,11,17,20), 126.9 (Ar-*C*-1,4), 121.9 (Ar-*C*-6,13), 61.3 (Ar- $\text{OCH}_3$ ), 54.1 (Ar- $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 45.3 (bridgehead-*C*-7,12), 32.1 (Ar- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$ ), 31.1 (Ar- $\text{(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 29.9 (Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$ ), 28.8 (Ar- $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ ), 22.1 (Ar- $\text{(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 14.0 (Ar- $\text{(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$ ).

**HR-MS (MALDI):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$   $m/z$  calcd. for  $(\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}_8^+)$ : 765.4115, found 765.4117.

**Elemental Analysis (%)**: (C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · ½H<sub>2</sub>O): calcd. C 71.45, H 7.42, N 3.54, found C 71.38, H 7.50, N 3.67.

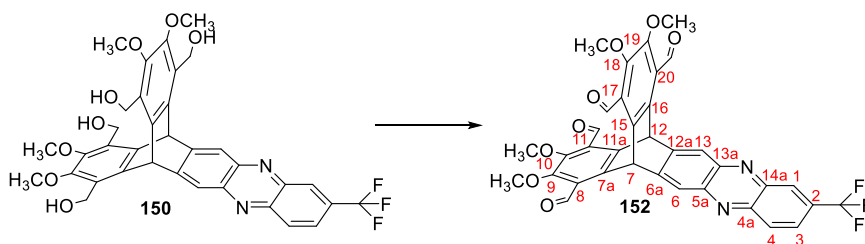
**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3322 (w), 2955 (m), 2927 (m), 2854 (m), 1683 (w), 1589 (w), 1514 (s), 1441 (s), 1406 (m), 1360 (m), 1312 (m), 1257 (m), 1219 (w), 1191 (w), 1164 (w), 1082 (s), 1027 (s), 999 (s), 936 (w), 880 (w), 803 (w), 758 (w), 727 (w), 702 (w), 686 (w), 632 (w).

**Mp**: 279 °C.

**UV/Vis (DCM)**:  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 395 (4.45), 384 (sh., 4.35), 310 (3.64), 266 (5.08).

### 2.1.27. (7*s*,12*s*)-9,10,18,19-Tetramethoxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-8,11,17,20-tetracarbaldehyde (**152**)

#### Method A:



Diatomaceous earth (20 mg) and **150** (15.0 mg, 23.0  $\mu$ mol, 1.00 eq.) were suspended in DCM (2 mL) and PCC (82.0 mg, 0.38 mmol, 16.5 eq.) was added in portions. The suspension was stirred for 6 h at room temperature. After a short filtration over silica gel (eluent: EtOAc) **152** was obtained as a light yellow solid (12.5 mg, 19.04  $\mu$ mol, 84%).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)**:  $\delta$  (ppm) = 10.64 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.1 Hz, 4H, Ar-CH=O) 8.52 (s, 1H, Ar-*H*-1), 8.32 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, 1H, Ar-*H*-4), 8.28 (s, 2H, Ar-*H*-6,13), 8.17 (s, 2H, bridgehead-*H*-7,12), 7.91 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 3.93 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz)**:  $\delta$  (ppm) = 190.9 (Ar-CH=O), 154.2 (Ar-C-9,10,18,19), 146.0 (Ar-C-6a/12a), 145.5 (Ar-C-6a/12a), 144.2 (Ar-C-5a/13a), 143.9 (Ar-C-5a/13a), 143.7 (Ar-C-14a), 141.9 (Ar-C-4a), 140.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 4.1 Hz, Ar-C-7a,11a,15,16), 131.6 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 32.9 Hz, Ar-C-2), 131.1 (Ar-C-4), 130.3 (Ar-C-8,11,17,20), 128.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 4.7 Hz, Ar-C-1), 125.4 (Ar-C-3), 124.6 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 12.7 Hz, Ar-C-6,13), 123.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 273 Hz, Ar-CF<sub>3</sub>), 62.5 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 41.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 4.6 Hz, bridgehead-C-7,12).

Due to lack of resolution the signal for C-3 is a singlet instead of a doublet. The same applies to the signals of C-2 and CF<sub>3</sub> which are doublets instead of quadruplets.

**<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 283 MHz):**  $\delta$  (ppm) = -63.1.

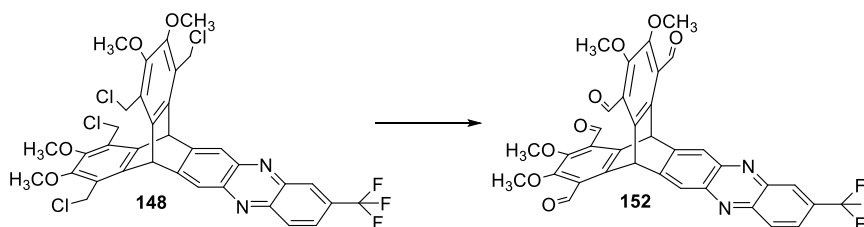
**HR-MS (MALDI):** [M+H]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd. for (C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>+</sup>): 657.1485, found 657.1460.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2951 (w), 2926 (w), 2856 (w), 2360 (w), 2340 (w), 1697 (s), 1573 (w), 1455 (w), 1417 (w), 1380 (s), 1338 (m), 1317 (m), 1296 (m), 1264 (s), 1189 (m), 1159 (w), 1132 (s), 1088 (m), 1070 (m), 1051 (m), 1022 (s), 977 (m), 949 (m), 940 (m), 899 (w), 872 (w), 834 (m), 797 (m), 770 (m), 746 (w), 730 (w), 660 (w), 638 (w).

**Mp:** 169 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 390 (4.47), 373 (sh., 4.43), 261 (5.09).

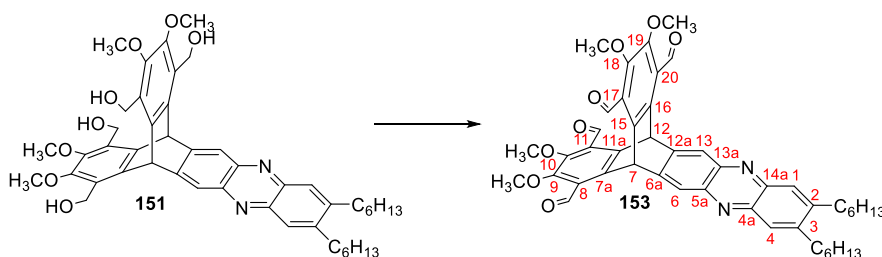
#### Method B:



A freshly prepared NaOEt solution (21% in EtOH, 0.12 mL) was diluted with abs. EtOH (0.6 mL) under an argon atmosphere. 2-Nitropropane (0.05 mL, 0.40 mmol, 10.0 eq.) was added and the solution was stirred for 5 min. **148** (30 mg, 0.04 mmol, 1.00 eq.) was added and the mixture was stirred for 2 d at room temperature. The mixture was diluted with DCM (10 mL) and washed with water (7 mL), NaOH solution (30%, 7 mL) and water (7 mL). The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and filtered. After column chromatography (SiO<sub>2</sub>, PE/EtOAc, 2:1, R<sub>f</sub> = 0.19) and further purification via HPLC (hexane/EtOAc 2:1) **152** was obtained as a light yellow solid (2.10 mg, 3.20  $\mu$ mol, 8%).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 10.64 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.1 Hz, 4H, Ar-CH=O) 8.52 (s, 1H, Ar-*H*-1), 8.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, 1H, Ar-*H*-4), 8.28 (s, 2H, Ar-*H*-6,13), 8.17 (s, 2H, bridgehead-*H*-7,12), 7.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*-3), 3.93 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>).

**2.1.28. (7*s*,12*s*)-2,3-Dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-8,11,17,20-tetracarbaldehyde (**153**)**



Diatomaceous earth (33 mg) and **151** (28.6 mg, 37.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) were suspended in DCM (4 mL) and PCC (136 mg, 0.63 mmol, 16.8 eq.) was added in portions. The suspension was stirred for 6 h at room temperature. After a short filtration over silica gel (eluent: EtOAc) **153** was obtained as a yellow solid (24.1 mg, 31.9  $\mu\text{mol}$ , 85%).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 10.63 (s, 4H, Ar-CH=O), 8.20 (s, 2H, Ar-*H*-6,13), 8.10 (s, 2H, bridgehead-*H*), 7.92 (s, 2H, Ar-*H*-1,4), 3.92 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.84-2.82 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.78-1.72 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49-1.44 (m, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37-1.33 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 190.8 (Ar-CH=O), 153.7 (Ar-C-9,10,18,19), 145.4 (Ar-C-2,3), 143.4 (Ar-C-6a,12a), 142.4 (Ar-C-5a,13a), 142.4 (Ar-C-4a,14a), 141.0 (Ar-C-7a,11a,15,16), 130.0 (Ar-C-8,11,17,20), 127.1 (Ar-C-1,4), 124.2 (Ar-C-6,13), 62.2 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 41.7 (bridgehead-C-7,12), 32.9 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.7 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.1 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.5 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (MALDI):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$   $m/z$  calcd. for (C<sub>46</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>+</sup>): 757.3489, found 757.3502.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>): calcd. C 73.00, H 6.39, N 3.70, found C 72.86, H 6.64, N 3.45.

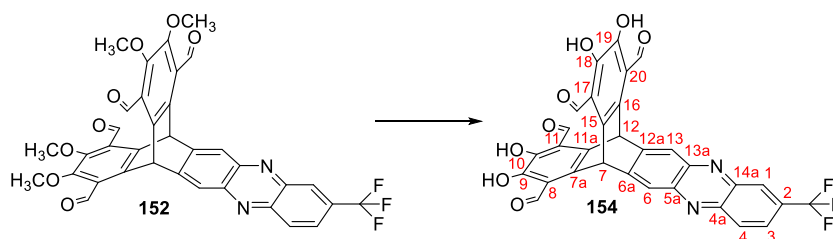
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3030 (w), 2930 (m), 2954 (m), 2749 (w), 1695 (s), 1572 (m), 1513 (w), 1448 (m), 1441 (m), 1419 (s), 1379 (s), 1295 (m), 1264 (m), 1195 (m), 1159 (w), 1080 (s), 1067 (s), 1022 (s), 977 (w), 945 (m), 894 (w), 872 (w), 794 (w), 777 (w), 743 (s), 691 (w), 615 (w).

**Mp:** 123 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 396 (4.41), 382 (sh., 4.32), 268 (4.91).



**2.1.29. (7s,12s)-9,10,18,19-Tetrahydroxy-2-(trifluoromethyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-b]phenazine-8,11,17,20-tetracarbaldehyde (154)**



**152** (30.0 mg, 45.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was dissolved in abs. DCM (0.8 mL) and  $\text{BBr}_3$  (34.0  $\mu\text{L}$ , 320  $\mu\text{mol}$ , 7.00 eq.) was added dropwise at 0 °C. The suspension was stirred for 16 h at room temperature. The reaction was quenched with water (0.5 mL) and stirred for another 30 min. After diluting the mixture with DCM (5 mL), the phases were separated and the aqueous layer was extracted with DCM (2 x 2 mL) and ethyl acetate (2 mL). The combined organic phases were washed with brine and dried over  $\text{MgSO}_4$ . After washing with pentane, **154** was obtained as a yellow solid (20.6 mg, 34.3  $\mu\text{mol}$ , 75%).

**$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 10.97 (bs, 4H, Ar-OH), 10.72 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.1$  Hz, 4H, Ar-CH=O) 8.60 (s, 1H, Ar-H-1), 8.41 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz, 1H, Ar-H-4), 8.24 (s, 2H, Ar-H-6,13), 8.07 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz, 1H, Ar-H-3), 7.73 (s, 2H, bridgehead-H-7,12).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 194.2 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.1$  Hz, Ar-CH=O), 147.8 (Ar-C-9,10,18,19), 147.1 (Ar-C-6a/12a), 146.7 (Ar-C-6a/12a), 143.7 (Ar-C-5a/13a), 143.3 (Ar-C-5a/13a), 143.1 (Ar-C-14a), 141.1 (Ar-C-4a), 136.1 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 5.7$  Hz, Ar-C-7a,11a,15.16), 131.3 (Ar-C-4), 129.8 (d,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.5$  Hz, Ar-C-2), 127.5 (Ar-C-1), 124.9 (Ar-C-3), 123.8 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 273$  Hz, Ar-CF $_3$ ), 122.8 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.7$  Hz, Ar-C-6,13), 121.2 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.9$  Hz, Ar-C-8,11,17,20).

*The signal for the bridgehead proton is located under the DMSO signal and therefore can't be seen in the NMR. Due to lack of resolution the signals for C-1 and C-3 are singlets instead of a doublet. The same applies to the signal of C-2, which is a doublet instead of a quadruplet.*

**$^{19}\text{F-NMR}$  (CDCl $_3$ , 283 MHz):**  $\delta$  (ppm) = -61.5.

**HR-MS (MALDI):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$   $m/z$  calcd. for (C $_{31}$ H $_{16}$ F $_3$ N $_2$ O $_8^+$ ): 601.0859, found 600.9270.

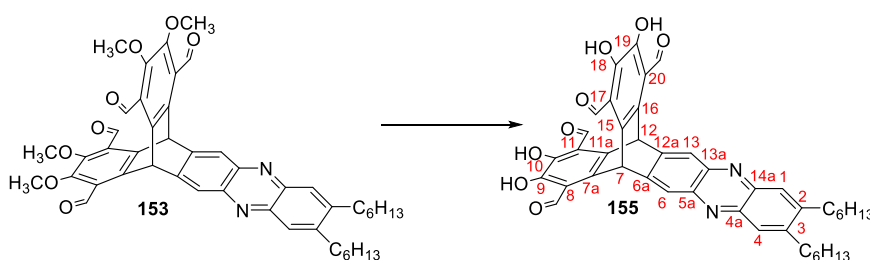
**Elemental Analysis (%)**: (C<sub>31</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O·EtOAc): calcd. C 59.50, H 3.57, N 3.96, found C 59.49, H 3.82, N 4.27.

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3629 (w), 3403 (w), 3055 (w), 2893 (w), 2340 (w), 1648 (s), 1482 (w), 1432 (m), 1408 (m), 1338 (w), 1259 (s), 1184 (s), 1157 (w), 1129 (s), 1071 (w), 1051 (w), 941 (m), 860 (m), 835 (w), 822 (w), 800 (w), 774 (m), 723 (m), 703 (m), 674 (w), 644 (m).

**Mp**: >300 °C (decomposition).

**UV/Vis (DCM)**:  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 408 (3.90), 284 (4.18), 258 (4.71).

**2.1.30. (7s,12s)-2,3-Dihexyl-9,10,18,19-tetrahydro-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-8,11,17,20-tetracarbaldehyde (155)**



**153** (50.0 mg, 66.1  $\mu$ mol, 1.00 eq.) was dissolved in abs. DCM (1 mL) and BBr<sub>3</sub> (0.46 mmol, 0.46 mL, 7.00 eq.) was added dropwise at 0 °C. The suspension was stirred for 5 h at room temperature. The reaction solution was cooled down to 0 °C, quenched with HCl (1 M, 1.5 mL) and the resulting suspension was stirred for 30 min. The suspension was extracted with DCM (3 x 3 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. The resulting black solid was suspended in toluene (20 mL) and heated to reflux. The hot suspension was filtered and washed excessively with toluene. The solvent of the filtrate was evaporated to yield **155** as a brown solid (32.5 mg, 46.4  $\mu$ mol, 70%).

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)**:  $\delta$  (ppm) = 10.88 (bs, 4H, Ar-OH), 10.65 (s, 4H, Ar-CH=O) 8.07 (s, 2H, Ar-H-6,13), 7.78 (s, 2H, Ar-H-1,4), 7.61 (s, 2H, bridgehead-H), 2.67 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.22-1.18 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 151 MHz)**:  $\delta$  (ppm) = 194.4 (Ar-CH=O), 147.6 (Ar-C-9,10,18,19), 145.0 (Ar-C-2,3/6a,12a), 145.0 (Ar-C-2,3/6a,12a), 141.9 (Ar-C-5a,13a),

141.7 (Ar-C-4a,14a), 136.6 (Ar-C-7a,11a,15,16), 126.9 (Ar-C-1,4), 122.8 (Ar-C-6,13), 121.2 (Ar-C-8,11,17,20), 32.1 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.1 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 28.7 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.1 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

The signal for the bridgehead is located under the DMSO signal and therefore can't be seen in the NMR.

**HR-MS (MALDI):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>42</sub>H<sub>41</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>+</sup>): 701.2863, found 701.2879.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O): calcd. C 68.46, H 6.02, N 3.80, found C 68.31, H 5.83, N 3.64.

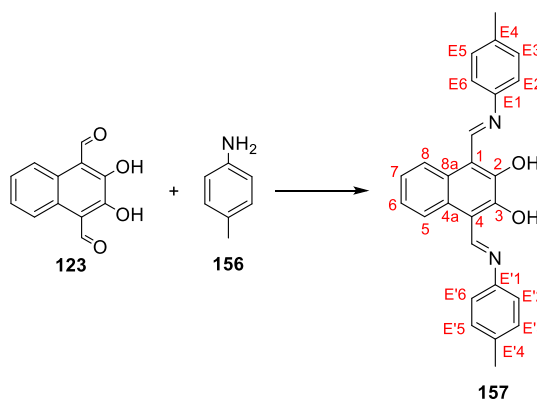
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3532 (w), 2953 (w), 2931 (w), 2920 (w), 2898 (w), 2873 (w), 2856 (w), 1679 (m), 1650 (m), 1435 (m), 1408 (m), 1357 (m), 1277 (m), 1213 (m), 1188 (m), 1109 (m), 1075 (m), 1009 (m), 865 (m), 818 (m), 759 (m), 721 (m), 702 (m), 628 (m), 703 (m), 674 (m), 644 (m).

**Mp:** >300 °C (decomposition).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 403 (4.39), 300 (sh., 4.44), 266 (5.20).

## 2.2. Compounds of Chapter 3.2

### 2.2.1. 1,4-Bis((*E*)-(p-tolylimino)methyl)naphthalene-2,3-diol (**157**)



**123** (15.0 mg, 69.4  $\mu$ mol, 1.00 eq.) was dissolved in EtOH (7.5 mL). To the yellow solution *p*-toluidine **156** (15.0 mg, 139  $\mu$ mol, 2 eq.) was added turning the solution into an orange suspension. The suspension was heated to 90 °C and the resulting red solution was stirred for 16 h. The solvent was evaporated and the residue was suspended in cold ethanol (3 mL) and filtered yielding (13.0 mg, 33.0  $\mu$ mol, 47%) **157** as a red solid.

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 15.35 (s, 2H, Ar-OH), 9.02 (s, 2H, Ar-CH=N),

7.83 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.2$  Hz,  $^4J_{H-H} = 3.3$  Hz, 2H, Ar-*H*-5,8), 7.32-7.26 (m, 10H, Ar-*H*-6,7,E2,E'2,E3,E'3,E5,E'5,E6,E'6), 2.39 (s, 6H, Ar-*CH*<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.2 (Ar-C-OH-2,3), 151.3 (Ar-CH=N), 139.9 (Ar-C-E1,E'1), 137.2 (Ar-C-E4,E'4), 130.8 (Ar-C-E3,E'3,E5,E'5), 127.1 (Ar-C-4a,8a), 125.0 (Ar-C-6,7), 119.8 (Ar-C-5,8), 119.7 (Ar-C-E2,E'2,E6,E'6), 110.3 (Ar-C-1,4), 21.1 (Ar-CH<sub>3</sub>).

HR-MS (EI<sup>+</sup>): [M]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>: 394.1681, found 394.1681.

Elemental Analysis (%): (C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ·  $\frac{1}{2}$ DCM): calcd. C 73.41, H 5.91, N 6.47, found C 73.08, H 5.64, N 6.28.

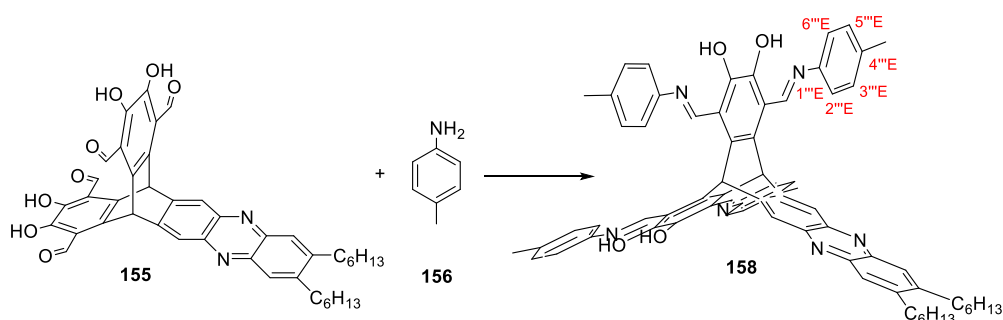
IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3664 (w), 3538 (w), 3427 (w), 2982 (w), 2913 (w), 1621 (s), 1601 (s), 1540 (s), 1515 (s), 1470 (w), 1404 (w), 1365 (m), 1317 (s), 1194 (s), 1169 (m), 1121 (w), 1016 (w), 1001 (w), 959 (w), 899 (w), 816 (s), 797 (m), 750 (s), 704 (w), 674 (w).

Mp: 203 °C.

UV/Vis (DCM):  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 462 (4.40), 366 (sh., 4.05), 307 (4.23).

Fluorescence (DCM):  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\lambda_{ex}$ ) = 562 (462).

### 2.2.2. (7*s*,12*s*)-2,3-Dihexyl-8,11,17,20-tetrakis(*E*-(*p*-tolylimino)-methyl)-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-9,10,18,19-tetraol (**158**)



**155** (22.0 mg, 31.4  $\mu$ mol, 1.00 eq.) was suspended in EtOH (3 mL). *p*-Toluidine **156** (16.0 mg, 151  $\mu$ mol, 4.40 eq.) was added leading to a formation of a brown suspension. The suspension was stirred at 90 °C for 16 h. The suspension was filtered and washed with EtOH (2 x 3 mL) to yield (25.6 mg, 24.2  $\mu$ mol, 77%) **158** as a brown solid.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 600 MHz):  $\delta$  (ppm) = 13.38 (s, 4H, Ar-OH), 9.44 (s, 4H, Ar-CH=N), 8.06 (s, 2H, Ar-*H*-6,13), 7.89 (s, 2H, Ar-*H*-1,4), 7.30 (s, 16H, Ar-*H*), 6.95 (s, 2H,

bridgehead-*H*), 2.83 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 12H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89 (s, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 151 MHz): δ (ppm) = 157.5 (Ar-CH=N), 148.5 (Ar-C-9,10,18,19), 146.3 (Ar-C-1E,1'E,1''E,1'''E), 145.9 (Ar-C-2,3), 144.9 (Ar-C-6a,12a), 142.9 (Ar-C-5a,13a), 142.7 (Ar-C-4a,14a), 138.3 (Ar-C-4E,4'E,4''E,4'''E), 135.5 (Ar-C-7a,11a,15,16), 130.6 (Ar-C-3E,3'E,3''E,3'''E,5E,5'E,5''E,5'''E), 127.6 (Ar-C-1,4), 122.7 (Ar-C-6,13), 121.5 (Ar-C-2E,2'E,2''E,2'''E,6E,6'E,6''E,6'''E), 116.9 (Ar-C-8,11,17,20), 42.6 (bridgehead-C-H-7,12), 33.3 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.1 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.7 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.3 (Ar-CH<sub>3</sub>), 14.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (MALDI):** [M]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>70</sub>H<sub>68</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup>: 1057.5380, found 1057.5438.

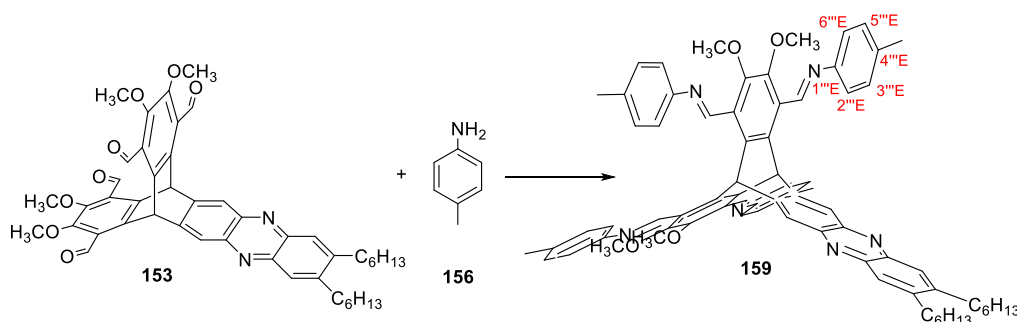
**Elemental Analysis (%)**: (C<sub>70</sub>H<sub>68</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·1½H<sub>2</sub>O): calcd. C 77.54, H 6.60, N 7.76, found C 77.75, H 6.27, N 7.53.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2951 (w), 2924 (m), 2856 (w), 1616 (m), 1591 (m), 1542 (w), 1506 (w), 1425 (s), 1362 (m), 1312 (s), 1201 (m), 1163 (m), 1109 (m), 1072 (m), 1014 (m), 937 (m), 852 (m), 818 (s), 710 (m), 611 (m), 586 (m), 527 (m).

**Mp:** Decomposes above 290 °C.

**UV/Vis (DCM):** λ [nm] (log ε) = 454 (sh., 3.98), 402 (sh., 4.54), 371 (4.66), 310 (sh., 4.33) 265 (4.87).

### 2.2.3. (1*E*,1'*E*,1''*E*,1'''*E*)-1,1',1'',1'''-((7*s*,12*s*)-2,3-dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-8,11,17,20-tetrayl)tetrakis(*N*-*p*-tolylmethanimine) (159)



**153** (41.0 mg, 54.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) and *p*-toluidine **156** (30.0 mg, 432  $\mu\text{mol}$ , 8.00 eq.) were suspended in EtOH (6 mL) and stirred at 90 °C for 4 d. After cooling to room temperature, the suspension was filtered and washed with EtOH (2 x 3 mL) to yield **159** (39.0 mg, 35.3  $\mu\text{mol}$ , 65%) as a light yellow solid.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.98 (s, 4H, Ar-CH=N), 8.58 (s, 2H, bridgehead-H), 8.23 (s, 2H, Ar-H-6,13), 7.91 (s, 2H, Ar-H-1,4), 7.05 (s, 16H, Ar-H), 3.84 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.86 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 12H, Ar-CH<sub>3</sub>) 1.78-1.71 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49-1.43 (m, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.39-1.31 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.91 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 155.9 (Ar-CH=N), 151.4 (Ar-C-9,10,18,19), 149.9 (Ar-C-1E,1'E,1''E,1'''E), 146.6 (Ar-C-6a,12a), 145.4 (Ar-C-2,3), 143.2 (Ar-C-5a,13a), 142.7 (Ar-C-4a,14a), 141.2 (Ar-C-7a,11a,15,16), 136.4 (Ar-C-4E,4'E,4''E,4'''E), 129.8 (3E,3'E,3''E,3'''E,5E,5'E,5''E,5'''E), 129.1 (Ar-C-8,11,17, 20), 127.6 (Ar-C-1,4), 123.7 (Ar-C-6,13), 121.4 (2E,2'E,2''E,2'''E,6E,6'E,6''E,6'''E), 61.9 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 44.6 (bridgehead-C-7,12), 33.3 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.1 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.2 (Ar-CH<sub>3</sub>), 14.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (MALDI):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$   $m/z$  calcd. for (C<sub>74</sub>H<sub>77</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>): 1113.6006, found 1113.6006.

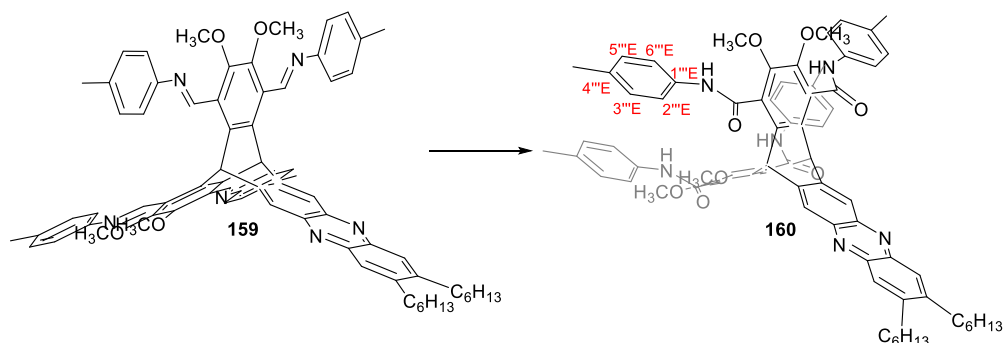
**Elemental Analysis (%):** (C<sub>74</sub>H<sub>76</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O): calcd. C 78.55, H 6.95, N 7.43, found C 78.71, H 7.04, N 7.46.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2957 (m), 2930 (m), 2859 (w), 1694 (w), 1624 (m), 1556 (m), 1504 (s), 1450 (m), 1396 (m), 1358 (s), 1312 (m), 1211 (m), 1188 (w), 1082 (s), 1026 (s), 984 (w), 957 (m), 902 (w), 866 (m), 813 (s), 767 (w), 711 (w), 694 (w), 668 (w), 603 (w).

**Mp:** 270 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 397 (4.63), 381 (4.62), 362 (4.63), 268 (5.03).

**2.2.4. (7s,12s)-2,3-dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy- $N^8,N^{11},N^{17},N^{20}$ -tetra-*p*-tolyl-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-8,11,17,20-tetracarboxamide (160)**



**159** (47.6 mg, 42.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) was suspended in THF (10 mL). 2-Methyl-2-butene (146  $\mu\text{L}$ , 1.41 mmol, 33.0 eq.) and sodium chlorite (77.6 mg, 879  $\mu\text{mol}$ , 20.0 eq.) were added. After that an aqueous solution of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (1 M, 260  $\mu\text{L}$ , 258  $\mu\text{mol}$ , 6.00 eq.) was added over 3 min. The reaction mixture was stirred overnight and then washed with brine (10 mL), dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Petroleum ether (12 mL) was added and the resulting yellow suspension was stirred for 30 min. The precipitate was filtered and washed with cold methanol (2 x 3 mL) to yield **160** as a light yellow solid (39.9 mg, 33.9  $\mu\text{mol}$ , 79%).

**$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ , 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.36 (s, 4H, -CO-NH-), 8.00 (s, 2H, Ar-*H*-6,13), 7.88 (s, 2H, Ar-*H*-1,4), 7.63 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, 8H, Ar-*H*-2E,2'E,2''E,2'''E, 6E,6'E,6''E,6'''E), 7.10 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 8H, Ar-*H*-3E,3'E,3''E,3'''E,5E,5'E,5''E, 5'''E), 6.17 (s, 2H, Ar-*H*-bridgehead), 3.82 (s, 12H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 2.87 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 12H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.57-1.45 (s, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.41-1.31 (s, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.93-0.89 (m, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

*The signal for Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> is located under the THF peak at 1.72 ppm.*

**$^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ , 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 164.0 (-CO-NH-), 148.6 (Ar-C-9,10,18,19), 145.8 (Ar-C-2,3), 145.6 (Ar-C-4a,14a), 143.7 (Ar-C-5a,13a), 143.6 (Ar-C-6a,12a), 138.1 (Ar-C-8,11,17,20), 137.8 (Ar-C-1E,1'E,1''E,1'''E), 133.9 (Ar-C-4E,4'E,4''E,4'''E), 132.3 (Ar-C-7a,11a,15,16), 129.9 (3E,3'E,3''E,3'''E,5E,5'E,5''E,5'''E), 128.7 (Ar-C-1,4), 124.3 (Ar-C-6,13), 121.5 (2E,2'E,2''E,2'''E,6E,6'E,6''E,6'''E), 62.1 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 48.7 (bridgehead-C-7,12), 33.9 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.9 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.7 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.6 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.7 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-

CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.3 (Ar-CH<sub>3</sub>), 14.6 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (MALDI):** [M]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>74</sub>H<sub>76</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>)<sup>+</sup>: 1177.5803, found 1177.5838.

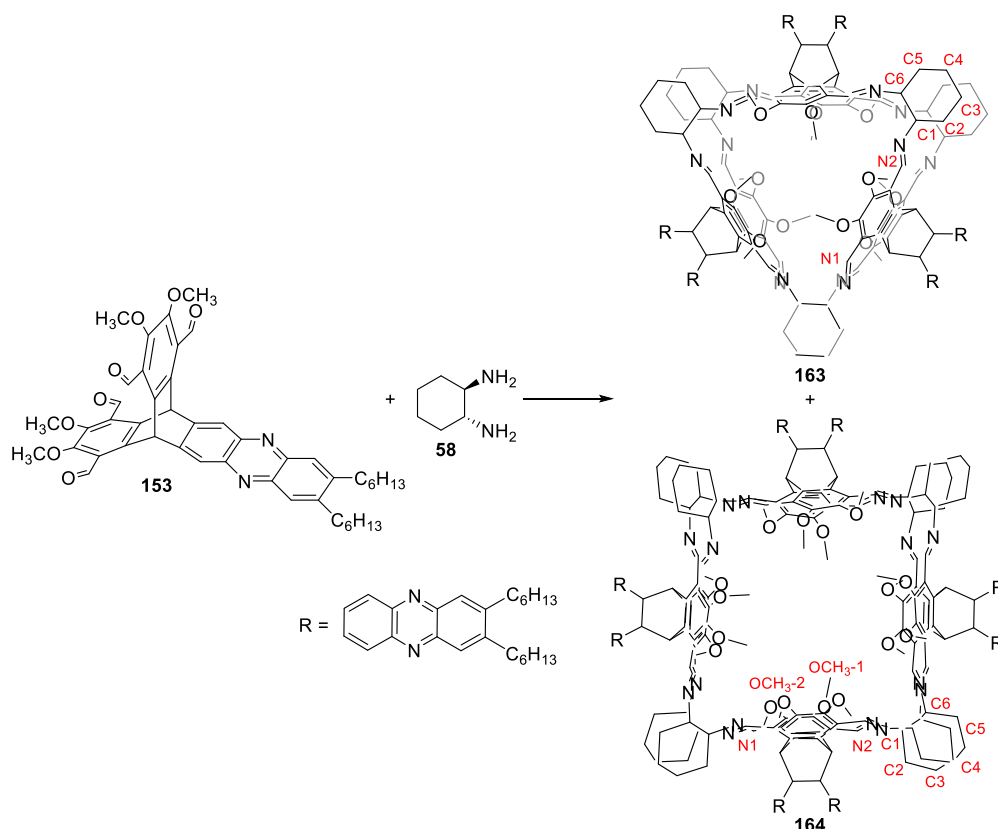
**Elemental Analysis (%):** (C<sub>74</sub>H<sub>76</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>·3 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O): calcd. C 71.65, H 6.75, N 6.78, found C 71.90, H 6.59, N 6.43.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3418 (w), 3368 (w), 3321 (w), 2953 (m), 2919 (m), 2858 (w), 1680 (m), 1655 (m), 1595 (m), 1516 (s), 1454 (m), 1390 (s), 1317 (s), 1236 (m), 1163 (m), 1087 (s), 1039 (s), 891 (w), 881 (w), 802 (s), 163 (w), 733 (w), 704 (w), 669 (w), 624 (m).

**Mp:** 304 °C (decomposition).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 391 (5.22), 380 (sh., 5.13), 300 (sh., 5.17), 268 (5.89).

### 2.2.5. *R,R*-Cyclohexane Cages (163)+(164) and *S,S*-Cyclohexane Cages (165)+(166)



**153** (91.2 mg, 120  $\mu$ mol, 3.00 eq.) was dissolved in DCM (1.8 mL) and TFA in DCM (0.1 M, 72.0  $\mu$ L, 2 mol%) was added. A solution of (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diaminocyclohexane **58** (27.6 mg, 240  $\mu$ mol, 6.00 eq.) dissolved in DCM (1.8 mL) was layered onto this. The



reaction mixture was left standing at room temperature without stirring for 7 d. The solvent was evaporated and the residue suspended in methanol (8 mL), filtered and washed with methanol (2 x 3 mL). The crude product was subjected to GPC (SDV column, THF, 5 mL/min, fraction 1: 368 min, fraction 2: 380 min). Fraction 2 was suspended in methanol (6 mL), filtered and washed with methanol (2 x 4 mL) to remove the BHT. **Cage compound 163** was gained as a light yellow solid (54.7 mg, 20.0  $\mu$ mol, 49%).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 700 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.20 (s, 6H, Ar-CH=N2), 8.61 (s, 6H, Ar-CH=N1), 7.84 (s, 6H, Ar-H-1,4), 7.74 (s, 6H, bridgehead-H-7,12), 7.71 (s, 2H, Ar-H-6,13), 4.34-4.31 (s, 6H, Ar-H-C1), 3.61 (s, 24H, Ar-OCH<sub>3</sub>-1, Ar-H-C6), 3.56 (s, 18H, Ar-OCH<sub>3</sub>-2), 2.84-2.82 (m, 12H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.21-2.17 (m, 12H, cyclohexane-H), 2.13-2.11 (m, 20H, cyclohexane-H), 2.05-2.00 (m, 8H, cyclohexane-H), 1.95-1.90 (m, 8H, cyclohexane-H), 1.74-1.72 (m, 12H, Ar-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.47-1.45 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 12H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37-1.33 (m, 24H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 18H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

*Because of the lack of resolution in 2D NMR the cyclohexane-H signals could not be further assigned.*

**$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-d<sub>8</sub>, 176 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 158.2 (Ar-CH=N1), 156.7 (Ar-CH=N2), 152.9 (Ar-C-9,18), 150.0 (Ar-C-10,19), 146.9 (Ar-C-6a,12a), 145.5 (Ar-C-2,3), 142.8 (Ar-C-5a,13a), 142.6 (Ar-C-4a,14a), 140.9 (Ar-C-11a,16), 138.2 (Ar-C-7a,15), 128.6 (Ar-C-11,20), 127.5 (Ar-C-1,4), 126.3 (Ar-C-8,17), 122.4 (Ar-C-6,13), 78.1 (Ar-C6), 76.6 (Ar-C1), 61.9 (Ar-OCH<sub>3</sub>-2), 61.9 (Ar-OCH<sub>3</sub>-1), 44.5 (bridgehead-C-7,12), 34.7 (cyclohexane-C-5), 33.8 (cyclohexane-C-2), 33.3 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.1 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.7 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.7 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 25.5 (cyclohexane-C), 25.1 (cyclohexane-C), 23.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

*Because of the lack of resolution in 2D-NMR the cyclohexane-C signals could not be further assigned*

**HR-MS (MALDI):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$   $m/z$  calcd. for (C<sub>174</sub>H<sub>205</sub>N<sub>18</sub>O<sub>12</sub><sup>+</sup>): 2739.6018, found 2739.8755.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>174</sub>H<sub>204</sub>N<sub>18</sub>O<sub>12</sub>·2DCM): calcd. C 72.66, H 7.21, N 8.67, found C 72.74, H 7.30, N 8.34.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2926 (m), 2855 (m), 1634 (m), 1448 (m), 1373 (s), 1298 (m), 1265 (w), 1199 (w), 1160 (w), 1146 (w), 1109 (w), 1083 (m), 1031 (m), 1015 (m), 994 (m), 956 (m), 936 (w), 899 (w), 877 (w), 747 (w), 681 (w), 669 (w), 650 (w).

**Mp:** <350 °C (decomposition).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 402 (5.07), 385 (sh., 4.87), 269 (5.68).

**Fluorescence (DCM):**  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\lambda_{ex}$ ) = 537 (402), 492 (402).

**CD (DCM):**  $\Delta\epsilon$  [nm] (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 354 (-22.7), 329 (20.4), 281 (-98.2), 261 (209.0).

Fraction 1 was subjected a second time to GPC (THF). Afterwards the fraction was suspended in methanol (3 mL), filtered and washed with methanol (2 x 2 mL) to remove the BHT. **Cage compound 164** was gained as a light yellow solid (6.50 mg, 1.78  $\mu$ mol, 5%).

**<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.25 (s, 8H, Ar-CH=N<sub>2</sub>), 8.71 (s, 8H, Ar-CH=N<sub>1</sub>), 8.46 (s, 8H, bridgehead-H-7,12), 7.91 (s, 8H, Ar-H-1,4), 7.86 (s, 8H, Ar-H-6,13), 4.34 (s, 8H, Ar-H-C1), 3.88 (s, 20H, Ar-OCH<sub>3</sub>-2), 2.88 (s, 16H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.16-1.93 (m, 64H, Ar-H-C2,C3,C4,C5), 1.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, 16H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.54-1.51 (m, 16H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.43-1.38 (m, 32H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 24H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

*The signals for Ar-H-C6 and Ar-OCH<sub>3</sub>-1 are located under the THF peak at 3.58 ppm.*

**<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 158.1 (Ar-CH=N<sub>1</sub>), 156.2 (Ar-CH=N<sub>2</sub>), 154.3 (Ar-C-9,18), 150.3 (Ar-C-10,19), 147.0 (Ar-C-6a,12a), 145.5 (Ar-C-2,3), 143.9 (Ar-C-5a,13a), 143.4 (Ar-C-4a,14a), 141.2 (Ar-C-11a,16), 140.6 (Ar-C-7a,15), 131.6 (Ar-C-11,20), 128.3 (Ar-C-1,4), 127.2 (Ar-C-8,17), 123.5 (Ar-C-6,13), 77.3 (Ar-C1), 76.6 (Ar-C6), 62.2 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 44.2 (bridgehead-C-7,12), 36.3 (cyclohexane-C), 34.6 (cyclohexane-C), 33.8 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.9 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.3 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.5 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 26.2 (cyclohexane-C), 26.0 (cyclohexane-C), 23.7 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.6 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

*Because of the lack of resolution in 2D-NMR the cyclohexane-C signals could not be further assigned*

**HR-MS (MALDI):** [M+H]<sup>+</sup>:  $m/z$  calcd. for (C<sub>232</sub>H<sub>273</sub>N<sub>24</sub>O<sub>16</sub><sup>+</sup>): 3653.1348, found 3653.7070.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 398 (4.94), 382 (sh., 4.79), 269 (5.55).

**Fluorescence (DCM):**  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\lambda_{ex}$ ) = 539 (398), 490 (398).

**CD (DCM):**  $\Delta\epsilon$  [nm] ( $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 352 (-17.2), 320 (35.0), 277 (-163.1), 256 (170.7).

**Cage compounds 165 and 166** were synthesized by the same procedure using (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-diaminocyclohexane **62** instead of (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diaminocyclohexane **58**. **Cage compound 148** was gained as a light yellow solid (60.1 mg, 21.9  $\mu$ mol, 54%).

The analytical data of NMR, UV/Vis, Fluorescence and MS are identical to **Cage compound 165**.

**Elemental Analysis (%)**: ( $C_{174}H_{204}N_{18}O_{12}\cdot 3H_2O$ ): calcd. C 74.81, H 7.58, N 9.02, found C 74.92, H 7.65, N 9.00.

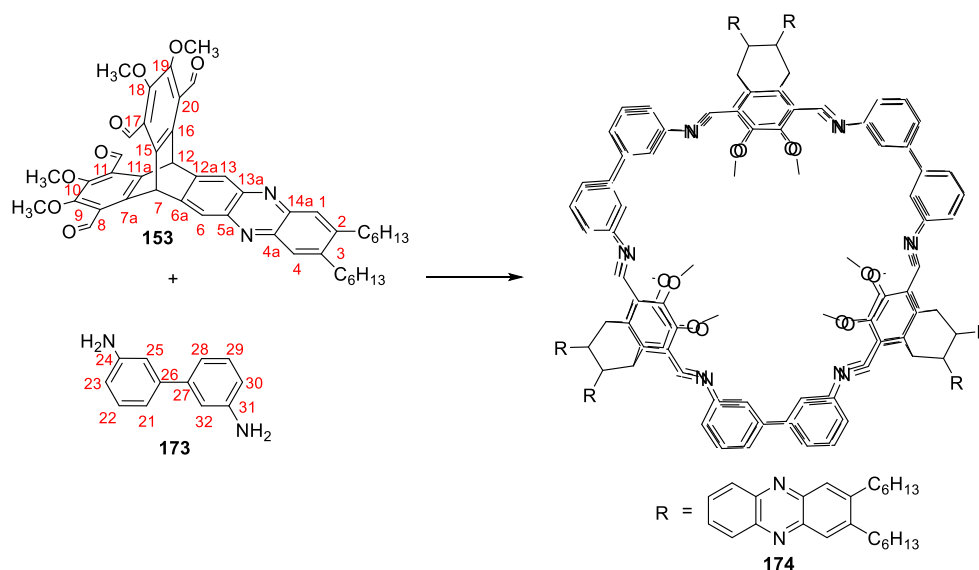
**CD (DCM):**  $\Delta\epsilon$  [nm] ( $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 354 (26.3), 329 (-13.1), 281 (118.9), 261 (-198.8).

**Cage compound 149** was gained as a light yellow solid (5.90 mg, 1.62  $\mu$ mol, 5%).

The analytical data of NMR, UV/Vis, Fluorescence and MS are identical to **Cage compound 166**.

**CD (DCM):**  $\Delta\epsilon$  [nm] ( $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 352 (15.4), 320 (-32.5), 277 (150.0), 256 (-155.8).

### 2.2.6. [3+6]-Biphenyl Cage (174)



**153** (7.60 mg, 10.0  $\mu$ mol, 3.00 eq.) and [1,1'-Biphenyl]-3,3'-diamine **173** (3.70 mg, 20.0  $\mu$ mol, 6.00 eq.) were suspended in DCM (0.6 mL) and TFA in DCM (0.1 M, 6.00  $\mu$ L, 2 mol%) was added. The resulting solution was stirred for 7 d at room temperature. MeOH (1 mL) was added and the resulting light yellow suspension was stirred for 30 min. The very fine precipitate was filtered through a 0.45  $\mu$ m polyamide filter and washed with methanol (2 x 2 mL). The light yellow solid was dried under

reduced pressure to yield **174** (8.40 mg, 2.66  $\mu\text{mol}$ , 79%).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.11 (s, 6H, bridgehead-*H*-7,12), 8.99 (s, 12H, Ar-*CH=N*), 8.39 (s, 6H, Ar-*H*-6,13), 7.99 (s, 6H, Ar-*H*-1,4), 7.40 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$  Hz, 12H, Ar-*H*-22,29), 7.26 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz, 12H, Ar-*H*-21,28), 7.22 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$  Hz, 12H, Ar-*H*-25,32), 7.10 (s, 12H, Ar-*H*-23,30), 3.77 (s, 36H, Ar-*OCH*<sub>3</sub>), 2.93-2.90 (m, 12H, Ar-*CH*<sub>2</sub>-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-*CH*<sub>3</sub>), 1.83-1.78 (m, 12H, Ar-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-*CH*<sub>3</sub>), 1.54-1.50 (m, 12H, Ar-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-*CH*<sub>3</sub>), 1.43-1.37 (m, 24H, Ar-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-*CH*<sub>3</sub>), 0.94 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 18H, Ar-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-*CH*<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 156.7 (Ar-*CH=N*), 152.7 (Ar-*C*-24,31), 151.5 (Ar-*C*-9,10,18,19), 146.9 (Ar-*C*-6a,12a), 145.6 (Ar-*C*-2,3), 143.3 (Ar-*C*-5a,13a), 142.8 (Ar-*C*-4a,14a), 141.5 (Ar-*C*-7a,11a,15,16), 141.2 (Ar-*C*-26,27), 129.2 (Ar-*C*-21,28), 128.9 (Ar-*C*-8,11,17,20), 127.7 (Ar-*C*-1,4), 125.2 (Ar-*C*-22,29), 123.8 (Ar-*C*-6,13), 122.8 (Ar-*C*-25,32), 116.8 (Ar-*C*-23,30), 61.8 (Ar-*OCH*<sub>3</sub>), 44.0 (bridgehead-*C*-7,12), 33.4 (Ar-*CH*<sub>2</sub>-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-*CH*<sub>3</sub>), 32.2 (Ar-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>3</sub>), 30.8 (Ar-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-*CH*<sub>3</sub>), 39.8 (Ar-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-*CH*<sub>3</sub>), 23.1 (Ar-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>3</sub>), 14.3 (Ar-(*CH*<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-*CH*<sub>3</sub>).

**HR-MS (MALDI):**  $[\text{M}+\text{H}]^+$   $m/z$  calcd. for ( $\text{C}_{210}\text{H}_{130}\text{N}_{18}\text{O}_{12}^+$ ): 3160.511, found 3160.674;  $[\text{M}+\text{H}_3\text{O}]^+$   $m/z$  calcd. for ( $\text{C}_{210}\text{H}_{132}\text{N}_{18}\text{O}_{13}^+$ ): 3177.518, found 3177.704.

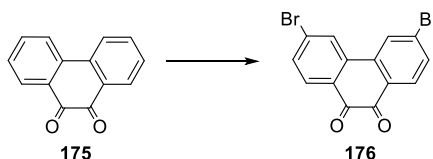
**Elemental Analysis (%):** ( $\text{C}_{210}\text{H}_{129}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ): calcd. C 77.18, H 6.29, N 7.71, found C 77.19, H 6.20, N 7.52.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2952 (w), 2928 (w), 2857 (w), 1623 (w), 1591 (m), 1565 (w), 1477 (w), 1441 (w), 1396 (m), 1359 (m), 1312 (w), 1163 (w), 1084 (s), 1026 (s), 985 (w), 960 (m), 876 (m), 839 (m), 785 (s), 696 (s), 619 (m).

**Mp:** > 390  $^\circ\text{C}$  (decomposition).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 398 (5.20), 378 (sh., 5.14), 360 (sh., 5.09), 296 (sh., 5.22), 270 (5.65).

### 2.2.7. 3,6-Dibromo-9,10-phenanthrenequinone (**176**)<sup>[113]</sup>



To phenanthrenequinone **175** (835 mg, 4.01 mmol, 1.00 eq.) and dibenzoyl peroxide

---

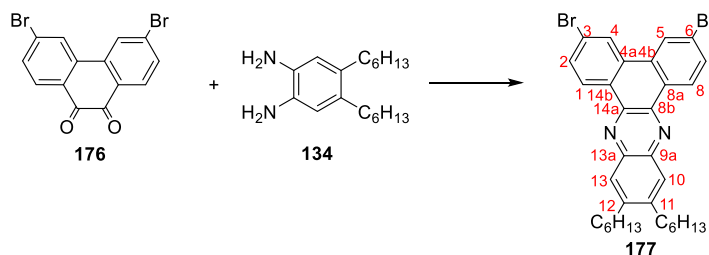
(80.0 mg, 0.33 mmol, 0.08 eq.) suspended in nitrobenzene (5 mL), bromine (0.42 mL, 8.14 mmol, 8.14 eq.) was added dropwise. After complete addition the mixture was stirred at 120 °C for 20 h. After cooling the mixture to room temperature, ethanol (5 mL) was added and the precipitate was filtered and washed excessively with ethanol until the washing solution became colorless. After drying under vacuum **176** was obtained as a yellow powder (1.27 g, 3.46 mmol, 86%) [Lit. 95%].<sup>[113]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.12 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 2H, Ar-*H*), 8.07 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$  Hz, 2H, Ar-*H*), 7.67 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$  Hz, 2H, Ar-*H*).

**Mp:** 280-283 °C (decomposition) [Lit. 279-282 °C].<sup>[113]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[113]</sup>

### 2.2.8. 3,6-Dibromo-11,12-dihexyldibenzo[*a,c*]phenazine (177)



**176** (1.22 g, 3.33 mmol, 1.00 eq.) and **134** (1.66 g, 6.00 mmol, 1.80 eq.) were suspended in CHCl<sub>3</sub> (12 mL) and AcOH (12 mL) and the suspension was stirred at 80 °C for 1 d. The suspension was cooled to room temperature and poured into cold methanol (100 mL). The yellow precipitate was collected on a Büchner funnel and washed with cold methanol (2 x 40 mL) and *n*-pentane (2 x 40 mL). After drying under vacuum **177** was obtained as a light yellow solid (1.83 g, 3.01 mmol, 90%).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.16 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$  Hz, 2H, Ar-*H*-1,8), 8.52 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$  Hz, 2H, Ar-*H*-4,5), 8.01 (s, 2H, Ar-*H*-10,13), 7.81 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 2H, Ar-*H*-2,7), 2.91-2.86 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.85-1.75 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.52-1.47 (m, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.42-1.37 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.96-0.91 (m, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 145.5 (Ar-C-11,12), 141.4 (Ar-C-9a,13a), 140.7 (Ar-C-8b,14a), 132.0 (Ar-C-1,8), 131.5 (Ar-C-2,7), 129.7 (Ar-C-3,6), 127.8 (Ar-C-8a,14b), 127.6 (Ar-C-10,13), 125.9 (Ar-C-4,5), 125.0 (Ar-C-4a,4b), 33.2 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.6 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-

CH<sub>3</sub>), 29.6 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (DART):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>): 607.1089, found 607.1142.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>): calcd. C 63.38, H 5.65, N 4.62, found C 63.30, H 5.70, N 4.50.

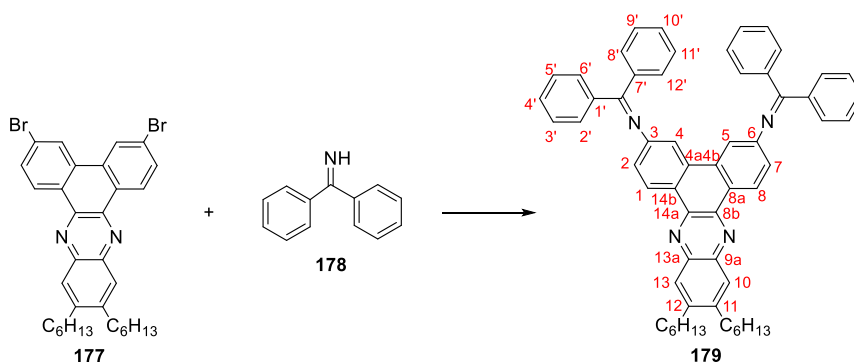
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954 (m), 2923 (m), 2849 (m), 1595 (m), 1562 (w), 1480 (m), 1463 (m), 1395 (w), 1358 (m), 1262 (w), 1233 (w), 1136 (m), 1098 (m), 1056 (m), 1026 (w), 970 (w), 874 (s), 858 (s), 819 (s), 772 (w), 759 (w), 724 (w), 627 (w), 617 (w).

**Mp:** 218 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 405 (4.62), 394 (sh., 4.31), 383 (4.43), 373 (sh., 4.17), 364 (sh., 4.09), 318 (sh., 3.94), 292 (4.85), 273 (4.94).

**Fluorescence (DCM):**  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\lambda_{ex}$ ) = 451 (sh., 405), 431(405), 410 (405), 404 (405).

### 2.2.9. *N,N'*-(11,12-dihexyldibenzo[*a,c*]phenazine-3,6-diyl)bis(1,1-diphenylmethanimine) (**179**)



A solution of Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (54.0 mg, 0.05 mmol, 0.07 eq.) and BINAP (71.0 mg, 0.13 mmol, 0.18 eq.) dissolved in abs. toluene (25 mL) was stirred at 110 °C for 30 min. The orange solution was cooled to room temperature and benzophenone imine **178** (0.98 mL, 5.68 mmol, 8.00 eq.), **177** (430 mg, 0.71 mmol, 1.00 eq.) and *t*-BuONa (548 mg, 5.68 mmol, 8.00 eq.) were added and the mixture was stirred at 110 °C for 16 h. The mixture was cooled down to room temperature, diluted with DCM (50 mL) and filtered through a pad of celite. The residue was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, PE/DCM, 1:1→DCM, R<sub>f</sub> = 0.38) to obtain **179** as a yellow solid (326 mg, 0.40 mmol, 56%).

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, 2H, Ar-*H*-1,8), 7.97 (s,

2H, Ar-*H*-10,13), 7.84 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 4H, Ar-*H*-8',12'), 7.73 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$  Hz, 4H, Ar-*H*-4,5), 7.53 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 2H, Ar-*H*-4'), 7.47 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, Ar-*H*-3',5'), 7.27-7.21 (m, 10H, Ar-*H*-2'6',9',10',11'), 7.03 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.9$  Hz, 2H, Ar-*H*-2,7), 2.91-2.87 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.79 (p,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.53-1.47 (m, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.42-1.35 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.93 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 169.3 (Ar-C=N), 153.7 (Ar-C-9a,13a), 144.9 (Ar-C-11,12), 141.9 (Ar-C-8a,14b), 141.3 (Ar-C-8b,14a), 139.8 (Ar-C-7'), 136.5 (Ar-C-1'), 132.7 (Ar-C-3,6), 131.4 (Ar-C-4'), 129.8 (Ar-C-8',9',11',12'), 129.2 (Ar-C-10'), 128.7 (Ar-C-3'5'), 128.4 (Ar-C-2',6'), 127.8 (Ar-C-10,13), 126.8 (Ar-C-1,8), 126.6 (Ar-C-4a,4b), 121.8 (Ar-C-2,7), 115.0 (Ar-C-4,5), 33.4 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.1 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.9 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.1 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (DART):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>58</sub>H<sub>55</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>): 807.4427, found 807.4420.

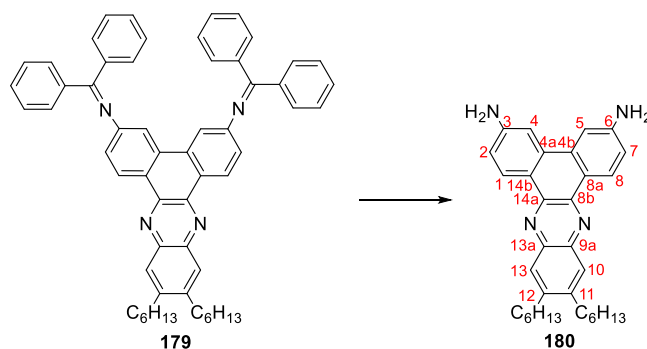
**Elemental Analysis (%):** (C<sub>58</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>): calcd. C 86.31, H 6.74, N 6.94, found C 86.27, H 6.71, N 7.03.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2925 (s), 2854 (s), 1738 (m), 1712 (m), 1593 (w), 1465 (m), 1361 (w), 1279 (w), 1229 (w), 1173 (w), 995 (w), 801 (w), 721 (w), 648 (w).

**Mp:** 63 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 425 (4.59), 406 (sh. 4.48), 285 (4.88).

### 2.2.10. 11,12-Dihexyldibenzo[*a,c*]phenazine-3,6-diamine (180)



**179** (267 mg, 0.38 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in THF (33 mL) and HCl (2.0 M, 0.51 mL, 0.94 mmol, 2.47 eq.) was added and the dark violet mixture was stirred at room temperature for 30 min. NaHCO<sub>3</sub> (2 M) was added until the mixture turned yellow. The mixture was separated and the aqueous phase washed with ethyl acetate (2 x 20 mL). The

combined organic phases were washed with water (20 mL) and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solution was concentrated and poured into cold pentane (30 mL). The precipitate was collected by filtration to obtain **180** as a yellow solid (143 mg, 0.30 mmol, 90%).

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):** δ (ppm) = 8.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 2H, Ar-*H*-1,8), 7.82 (s, 2H, Ar-*H*-10,13), 7.50 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 2H, Ar-*H*-4,5), 6.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 2H, Ar-*H*-2,7), 5.92 (s, 4H, Ar-NH<sub>2</sub>), 2.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.70-1.63 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.43-1.37 (m, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.35-1.27 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.88-0.85 (m, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 101 MHz):** δ (ppm) = 151.2 (Ar-C-8a,14b), 142.3 (Ar-C-11,12), 141.3 (Ar-C-8b,14a), 139.4 (Ar-C-9a,13a), 133.2 (Ar-C-3,6), 127.1 (Ar-C-1,8), 126.8 (Ar-C-10,13), 119.2 (Ar-C-4a,4b), 115.7 (Ar-C-2,7), 105.1 (Ar-C-4,5), 32.1 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.2 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 28.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.1 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (MALDI):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>32</sub>H<sub>39</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>): 479.3175, found 479.3176.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub> ·  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O): calcd. C 79.40, H 8.21, N 10.94, found C 79.39, H 7.94, N 11.25.

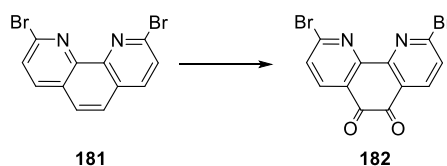
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3436 (m), 3398 (m), 3360 (m), 3312 (m), 3208 (m), 3068 (w), 2955 (m), 2921 (m), 2854 (m), 1919 (w), 1607 (s), 1573 (m), 1516 (m), 1492 (m), 1466 (m), 1433 (m), 1407 (m), 1363 (s), 1300 (m), 1277 (m), 1247 (m), 1189 (m), 1144 (m), 1058 (m), 959 (w), 875 (s), 849 (s), 837 (s), 821 (s), 800 (s), 752 (m), 723 (m), 700 (m), 660 (m), 629 (m).

**Mp:** 252 °C.

**UV/Vis (DCM):** λ [nm] (log ε) = 433 (4.32), 415 (sh., 4.24), 300 (sh., 4.58), 280 (4.72).

**Fluorescence (DCM):** λ<sub>em</sub> [nm] (λ<sub>ex</sub>) = 525 (sh., 433), 479 (433).

### 2.2.11. 2,9-Dibromo-1,10-phenanthroline-5,6-dione (**182**)<sup>[114]</sup>



2,9-Dibromo-1,10-phenanthroline **181** (250 mg, 0.74 mmol, 1.00 eq.) and KBr (2.08 g,

---



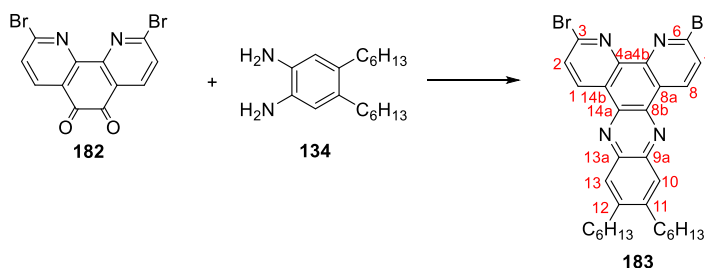
17.3 mmol, 23.4 eq.) were cooled to 0 °C and conc. sulfuric acid (3 mL) was added dropwise. After complete addition conc. nitric acid (68%, 1.5 mL) was added dropwise at 0 °C. The reaction mixture was stirred for 3 h at 80 °C. After cooling to 0 °C the reaction mixture was poured carefully onto ice water and neutralized with sat. NaHCO<sub>3</sub> solution. The precipitate was collected by filtration and washed with water (2 x 20 mL). Purification by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, DCM, R<sub>f</sub> = 0.04) gave a yellow solid (194 mg, 0.53 mmol, 71%) [Lit. 67%].<sup>[114]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 2H, Ar-*H*).

**Mp:** 220 °C (decomposition) [Lit. 252-254 °C].<sup>[114]</sup>

Analytical data is in accordance with the literature.<sup>[114]</sup>

### 2.2.12. 3,6-Dibromo-11,12-dihexyldipyrido-[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (183)



**182** (210 mg, 0.57 mmol, 1.00 eq.) and **134** (237 mg, 0.86 mmol, 1.50 eq.) were suspended in EtOH (7 mL) and stirred at 80 °C for 1d. The suspension was cooled to room temperature, filtered and washed with EtOH (2 x 4 mL) and Et<sub>2</sub>O (2 x 4 mL). After drying under vacuum **183** was obtained as a light yellow solid (290 mg, 0.48 mmol, 83%).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Ar-*H*-1,8), 7.96 (s, 2H, Ar-*H*-10,13), 7.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Ar-*H*-2,7), 2.92-2.86 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.53 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.44-1.37 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 147.2 (Ar-C-11,12), 146.9 (Ar-C-4a,4b), 145.3 (Ar-C-8b,14a), 141.6 (Ar-C-9a,13a), 139.2 (Ar-C-8a,14b), 135.9 (Ar-C-1,8), 129.5 (Ar-C-2,7), 127.4 (Ar-C-10,13), 127.3 (Ar-C-3,6), 33.2 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.9 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.4 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.6 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (DART):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>): 609.1046, found 609.1063; [2M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>60</sub>H<sub>35</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>8</sub><sup>+</sup>): 1217.2020, found 1217.2069; [3M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>90</sub>H<sub>97</sub>Br<sub>6</sub>N<sub>12</sub><sup>+</sup>): 1825.2993, found 1825.3102.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O): calcd. C 57.52, H 5.47, N 8.94, found C 57.23, H 5.25, N 8.68.

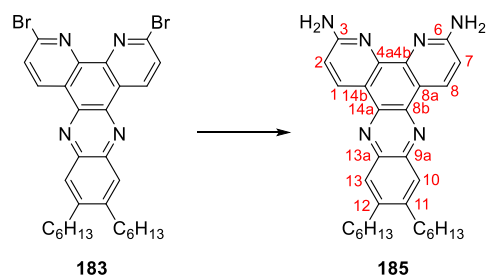
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2951 (m), 2922 (m), 2847 (w), 1576 (m), 1562 (s), 1474 (m), 1463 (m), 1428 (w), 1417 (w), 1361 (s), 1352 (s), 1237 (m), 1100 (s), 1068 (m), 870 (s), 827 (s), 766 (m), 748 (m), 727 (m), 625 (w), 615 (m).

**Mp:** 216-217 °C.

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 393 (4.40), 382 (4.16), 373 (4.24), 327 (sh., 4.11), 285 (4.83).

**Fluorescence (DCM):**  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\lambda_{ex}$ ) = 412 (393).

### 2.2.13. 11,12-Dihexyldipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine-3,6-diamine (185)



A solution of Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (6.40 mg, 6.34  $\mu$ mol, 0.08 eq.) and BINAP (8.30 mg, 15.2  $\mu$ mol, 0.18 eq.) dissolved in abs. toluene (5 mL) was stirred at 120 °C for 30 min. The orange solution was cooled to room temperature and benzophenone imine **178** (0.11 mL, 658  $\mu$ mol, 8.00 eq.), **183** (50.0 mg, 82.2  $\mu$ mol, 1.00 eq.) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (90.5 mg, 658  $\mu$ mol, 8.00 eq.) were added and the mixture was stirred at 110 °C for 16 h. The mixture was cooled down to room temperature, diluted with DCM (20 mL) and filtered through a pad of celite. The residue was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, DCM  $\rightarrow$  MeOH/DCM, 1:99, R<sub>f</sub> = 0.15) and the solvent evaporated under reduced pressure. The yellow solid was dissolved in THF (4 mL) and HCl (2 M, 0.06 mL, 0.11 mmol) was added and the orange mixture was stirred at room temperature for 30 min. NaHCO<sub>3</sub> (2 M, 1 mL) was added. The phases were separated and the aqueous phase washed with ethyl acetate (2 x 5 mL). The combined organic phases were washed

with water (5 mL) and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solution was concentrated and poured into cold pentane (10 mL). The precipitate was collected by filtration to obtain **185** as a yellow solid (7.40 mg, 15.4 μmol, 18%).

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 700 MHz):** δ (ppm) = 9.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Ar-*H*-1,8), 7.94 (s, 2H, Ar-*H*-10,13), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Ar-*H*-2,7), 6.78 (s, 4H, Ar-NH<sub>2</sub>), 2.87-2.84 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.71 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.45 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 4H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.38-1.31 (m, 8H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 6H, Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 176 MHz):** δ (ppm) = 160.7 (Ar-C-8a,14b), 148.1 (Ar-C-4a,4b), 143.1 (Ar-C-11,12), 139.8 (Ar-C-8b,14a), 139.6 (Ar-C-9a,13a), 134.0 (Ar-C-1,8), 127.0 (Ar-C-10,13), 117.6 (Ar-C-3,6), 110.8 (Ar-C-2,7), 32.1 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.2 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.2 (Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 28.8 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.1 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.0 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>).

**HR-MS (MALDI):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>N<sub>6</sub><sup>+</sup>): 481.3075, found 481.3072.

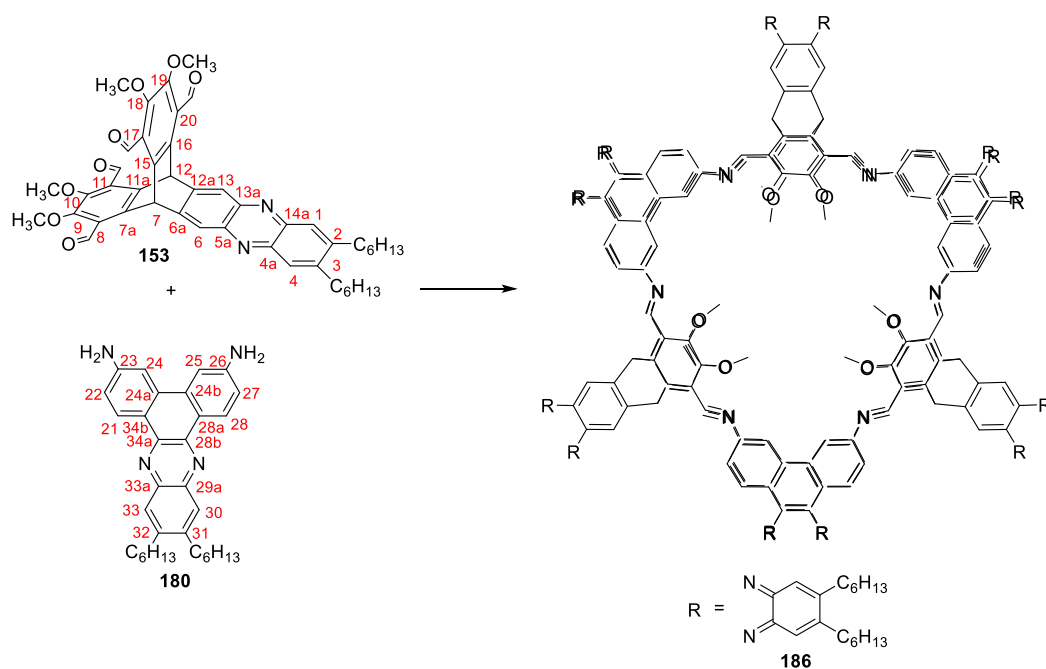
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3479 (w), 3331 (w), 3177 (w), 3312 (m), 2954 (m), 2924 (m), 2854 (m), 1632 (s), 1616 (s), 1506 (w), 1466 (m), 1379 (s), 1316 (s), 1096 (m), 1052 (m), 998 (m), 827 (m), 743 (m), 670 (m), 663 (m), 619 (m).

**Mp:** >174 °C (decomposition).

**UV/Vis (DCM):** λ [nm] (log ε) = 414 (4.42), 395 (sh., 4.30), 340 (4.21), 298 (sh., 4.69), 280 (4.74).

**Fluorescence (DCM):** λ<sub>em</sub> [nm] (λ<sub>ex</sub>) = 529 (sh., 414), 452 (414).

## 2.2.14. [3+6]-Phenanthrene Cage (186)



**153** (30.4 mg, 40.0  $\mu\text{mol}$ , 3.00 eq.) and **180** (38.4 mg, 80.0  $\mu\text{mol}$ , 6.00 eq.) were suspended in DCM (4.8 mL) and TFA in DCM (0.1 M, 24  $\mu\text{L}$ , 2 mol%) was added. The resulting red suspension was stirred for 7 d at room temperature. THF (5 mL) was added and the resulting yellow suspension was stirred for 30 min and subsequently sonicated for 30 min. The very fine precipitate was filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  polyamide filter and washed with methanol (2 x 4 mL). The yellow solid was dried under reduced pressure to yield **186** (38.9 mg, 7.90  $\mu\text{mol}$ , 59%).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.57 (s, 6H, bridgehead-*H*-7,12), 9.17 (s, 12H, Ar-*CH=N*), 8.95 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz, 12H, Ar-*H*-21,28), 8.59 (s, 6H, Ar-*H*-6,13), 8.13 (s, 6H, Ar-*H*-1,4), 7.84 (s, 12H, Ar-*H*-24,25), 7.61 (s, 12H, Ar-*H*-30,33), 7.57 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 12H, Ar-*H*-22,27), 3.89 (s, 36H, Ar- $\text{OCH}_3$ ), 2.99 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz, 12H, Ar- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$ -trip), 2.88-2.69 (m, 24H, Ar- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$ -diamine), 1.93-1.80 (m, 36H, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.62-1.42 (m, 108H, Ar- $\text{(CH}_2)_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1.03 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 36H, Ar- $\text{(CH}_2)_5\text{-CH}_3$ -diamine), 0.98 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 18H, Ar- $\text{(CH}_2)_5\text{-CH}_3$ -trip).

*Because of the lack of resolution in 2D-NMR the hexyl chains could not be further assigned.*

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 156.8 (Ar- $\text{CH=N}$ ), 153.4 (Ar-*C*-28a,34b),

152.0 (Ar-C-9,10,18,19), 147.1 (Ar-C-6a,12a), 145.8 (Ar-C-2,3), 144.1 (Ar-C-31,32), 143.5 (Ar-C-5a,13a), 143.0 (Ar-C-4a,14a), 142.3 (Ar-C-7a,11a,15,16), 141.0 (Ar-C-28b,29a,33a,34a), 132.3 (Ar-C-23,26), 129.2 (Ar-C-24a,24b), 128.6 (Ar-C-8,11,17,20), 127.8 (Ar-C-1,4), 127.1 (Ar-C-21,28), 126.6 (Ar-C-30,33), 124.3 (Ar-C-22,27), 124.1 (Ar-C-6,13), 111.6 (Ar-C-24,25), 62.1 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 43,2 (bridgehead-C-7,12), 33.5 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-trip), 33.3 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-diamine), 32.5 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-diamine), 32.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-trip), 30.9 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.3 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.9 (Ar-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-diamine), 23.1 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-trip), 14.4 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>-diamine), 14.3 (Ar-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>-trip).

*Due to the poor solubility of the product the signals of Ar-C-24,25 and the bridgehead-C-7,12 could only be assigned by 2D-NMR. Because of the lack of resolution in 2D-NMR the hexyl chains could not be further assigned.*

**HR-MS (MALDI):** [M+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>330</sub>H<sub>349</sub>N<sub>30</sub>O<sub>12</sub><sup>+</sup>): 4926.772, found 4927.442; [M+H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>330</sub>H<sub>351</sub>N<sub>30</sub>O<sub>13</sub><sup>+</sup>): 4944.782, found 4945.462; [M+MeOH+H]<sup>+</sup> *m/z* calcd. for (C<sub>331</sub>H<sub>353</sub>N<sub>30</sub>O<sub>13</sub><sup>+</sup>): 4958.798, found 4960.484.

**Elemental Analysis (%):** (C<sub>330</sub>H<sub>348</sub>N<sub>30</sub>O<sub>12</sub>·5H<sub>2</sub>O): calcd. C 79.01, H 7.19, N 8.38, found C 79.06, H 7.10, N 8.22.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2952 (m), 2928 (m), 2856 (m), 1701 (w), 1596 (m), 1560 (w), 1460 (m), 1396 (m), 1358 (s), 1263 (m), 1165 (m), 1083 (m), 1057 (m), 1028 (m), 959 (m), 878 (m), 862 (m), 831 (m), 767 (w), 731 (w), 665 (w), 613 (w).

**Mp:** >380 °C (decomposition).

**UV/Vis (DCM):**  $\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 432 (sh., 5.21), 403 (5.44), 369 (sh., 5.29), 300 (sh., 5.41), 280 (5.64).

**Fluorescence (DCM):**  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\lambda_{ex}$ ) = 534 (sh., 403), 481 (403).

---

### III Literaturverzeichnis

- [1] J. D. v. d. Waals, PhD thesis, Universiteit Leiden, **1873**.
- [2] E. Fischer, *Ber. d. Dt. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985-2993.
- [3] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1419-1433.
- [4] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737-738.
- [5] K. Wolf, H. Frahm, H. Harms, *Z. Phys. Chem. (B)* **1937**, 36, 237-287.
- [6] a) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie: Eine Einführung*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **1992**; b) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd (UK), **2009**; c) K. Ariga, T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry - Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag Heidelberg, **2006**.
- [7] a) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2455-2463; b) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 938-993; c) P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3652-3711.
- [8] *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (UK), **1997**.
- [9] D. W. Fitzpatrick, H. J. Ulrich, *Macrocyclic Chemistry: New Research Developments*, Nova Science Publishers, Inc. (New York) **2010**.
- [10] A. Villiers, *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris* **1891**, 112, 536.
- [11] F. Schardinger, *Z. Unters. Nahr. u. Genußm.* **1903**, 6, 865-880.
- [12] a) G. Schmid, *Trends Biotechnol.* **1989**, 7, 244-248; b) Z. Liu, S. K. M. Nalluri, J. F. Stoddart, *Chem Soc. Rev.* **2017**, 46, 2459-2478.
- [13] C. J. Pedersen, *Science* **1988**, 241, 536-540.
- [14] L. H. Baekeland, *Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde, US942699A*, **1909**.
- [15] A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie, K. Hössinger, G. Hoffmann, P. Weber, V. Ostwalden, E. Wiesenberger, M. Sobotka, R. Kretz, *Monatsh. Chem.* **1952**, 83, 1213-1227.
- [16] C. D. Gutsche, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 161-170.
- [17] R. Behrend, E. Meyer, F. Rusche, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1905**, 339, 1-37.
- [18] a) W. A. Freeman, W. L. Mock, N. Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7367-7368; b) K. I. Assaf, W. M. Nau, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 394-418.
- [19] a) J. Kim, I.-S. Jung, S.-Y. Kim, E. Lee, J.-K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 540-541; b) A. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch, B. Snushall, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8094-8100; c) J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 621-630.
- [20] A. I. Day, R. J. Blanch, A. P. Arnold, S. Lorenzo, G. R. Lewis, I. Dance, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 275-277.
- [21] X.-J. Cheng, L.-L. Liang, K. Chen, N.-N. Ji, X. Xiao, J.-X. Zhang, Y.-Q. Zhang, S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, X.-L. Ni, Z. Tao, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7393-7396.
- [22] L. Isaacs, *Chem. Commun.* **2009**, 619-629.
- [23] a) W. L. Mock, N. Y. Shih, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3618-3619; b) W. L. Mock, N. Y. Shih, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4440-4446; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4706-4710; d) *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2697-2699.
- [24] W. Ong, A. E. Kaifer, *Organometallics* **2003**, 22, 4181-4183.
- [25] N. J. Wheate, C. Limantoro, *Supramol. Chem.* **2016**, 28, 849-856.
-

- 
- [26] B. C. Pemberton, R. Raghunathan, S. Volla, J. Sivaguru, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12178-12190.
- [27] N. H. Pilkington, R. Robson, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 2225-2236.
- [28] a) A. J. Gallant, M. Yun, M. Sauer, C. S. Yeung, M. J. MacLachlan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4827-4830; b) K. E. Shopsowitz, D. Edwards, A. J. Gallant, M. J. MacLachlan, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8113-8119; c) J. K.-H. Hui, P. D. Frischmann, C.-H. Tso, C. A. Michal, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2453-2460.
- [29] T. Nabeshima, H. Miyazaki, A. Iwasaki, S. Akine, T. Saiki, C. Ikeda, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3328-3333.
- [30] P. Muller, *Pure & Appl. Chem. Soc. Rec.* **1994**, *66*, 1077-1184.
- [31] P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157-3158.
- [32] a) L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5446-5450; b) W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 451-452.
- [33] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2885-2888.
- [34] a) R. J. Pieters, J. Cuntze, M. Bonnet, F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1891-1900; b) Z. Wu, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8730-8732; c) C. Bucher, R. S. Zimmerman, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9716-9717.
- [35] a) P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, G. S. D'Alcontres, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1261-1263; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1269-1271; b) P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5422-5429.
- [36] a) W. Kiggen, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 714-715; b) F. Ebmeyer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 79-81; c) *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1725-1727; d) A. Wallon, J. Peter-Katalinića, U. Werner, W. M. Müller, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 375-379; e) F. Vögtle, J. Gross, C. Seel, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1069-1071.
- [37] H.-E. Högberg, B. Thulin, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 931-934.
- [38] a) G. Zhang, M. Mastalerz, *Chem Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1934-1947; b) M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 5042-5035; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164-5175; c) M. Mastalerz, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2411-2422.
- [39] a) F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, H.-W. Losensky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 901-903; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 930-932; b) A. P. Davis, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3629-3638; c) S. Kubik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1722-1725; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1750-1753; d) M. Yukito, H. Osamu, I. Toshihiro, H. Yoshio, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 497-500; e) A. P. Bisson, V. M. Lynch, M.-K. C. Monahan, E. V. Anslyn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2340-2342; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2435-2437; f) J. L. Katz, K. J. Selby, R. R. Conry, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3505-3507; g) C.-S. Zuo, J.-M. Quan, Y.-D. Wu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4219-4222.
- [40] a) D. MacDowell, J. Nelson, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 385-386; b) M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756-4758; c) S. Ro, S. J. Rowan, A. R. Pease, D. J. Cram, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2411-2414.
-

- 
- [41] a) G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516-1520; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1542-1546; b) S. Klotzbach, T. Scherpf, F. Beuerle, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12454-12457.
- [42] a) S.-W. Tam-Chang, J. S. Stehouwer, J. Hao, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 334-335; b) Y.-C. Horng, T.-L. Lin, C.-Y. Tu, T.-J. Sung, C.-C. Hsieh, C.-H. Hu, H. M. Lee, T.-S. Kuo, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1511-1514.
- [43] a) C. Zhang, Q. Wang, H. Long, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20995-21001; b) S. Lee, A. Yang, T. P. Money Penny, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2182-2185.
- [44] M. L. C. Quan, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2754-2755.
- [45] a) M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4156-4160; b) K. Acharyya, P. S. Mukherjee, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1646-1657.
- [46] a) V. Barba, I. Betanzos, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4903-4908; b) A. G. Slater, M. A. Little, A. Pulido, S. Y. Chong, D. Holden, L. Chen, C. Morgan, X. Wu, G. Cheng, R. Clowes, M. E. Briggs, T. Hasell, K. E. Jelfs, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 17-25; c) L. Zhang, L. Xiang, C. Hang, W. Liu, W. Huang, Y. Pan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7787-7791.
- [47] a) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973-978; b) P. Skowronek, J. Gawronski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4755-4758; c) S. M. Elbert, N. I. Regenauer, D. Schindler, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11438-11443.
- [48] a) D. Xu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7520-7521; b) S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16707-16720.
- [49] G. O. Brunner, *Z. Kristallogr.* **1981**, *156*, 295-303.
- [50] V. Santolini, M. Miklitz, E. Berardo, K. E. Jelfs, *Nanoscale* **2017**, *9*, 5280-5298.
- [51] X. Liu, Y. Liu, G. Li, R. Warmuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 901-904.
- [52] X. Liu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14120-14127.
- [53] Y. Liu, X. Liu, R. Warmuth, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8953-8959.
- [54] D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1244-1248.
- [55] P. Wagner, F. Rominger, W.-S. Zhang, J. H. Gross, S. M. Elbert, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8896-8904.
- [56] T. Hasell, M. A. Little, S. Y. Chong, M. Schmidtmann, M. E. Briggs, V. Santolini, K. E. Jelfs, A. I. Cooper, *Nanoscale* **2017**, *9*, 6783-6790.
- [57] a) T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588-598; b) A. G. Slater, M. A. Little, M. E. Briggs, K. E. Jelfs, A. I. Cooper, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2018**, *3*, 223-227.
- [58] J.-H. Zhang, S.-M. Xie, L. Chen, B.-J. Wang, P.-G. He, L.-M. Yuan, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 7817-7824.
- [59] C. J. Pugh, V. Santolini, R. L. Greenaway, M. A. Little, M. E. Briggs, K. E. Jelfs, A. I. Cooper, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 2759-2764.
- [60] V. Abet, F. T. Szczypiński, M. A. Little, V. Santolini, C. D. Jones, R. Evans, C. Wilson, X. Wu, M. F. Thorne, M. J. Bennison, P. Cui, A. I. Cooper, K. E. Jelfs, A. G. Slater, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16755-16763.
- [61] C. Liu, K. Liu, C. Wang, H. Liu, H. Wang, H. Su, X. Li, B. Chen, J. Jiang, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1047.
-



- 
- [62] a) T. Mitra, X. Wu, R. Clowes, J. T. A. Jones, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. Trewin, J. Bacsá, A. Steiner, A. I. Cooper, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10235-10240; b) R. D. Mukhopadhyay, Y. Kim, J. Koo, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2730-2738; c) T. Hasell, A. I. Cooper, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16053; d) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046-1051; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078-1083; e) A. Avellaneda, P. Valente, A. Burgun, J. D. Evans, A. W. Markwell-Heys, D. Rankine, D. J. Nielsen, M. R. Hill, C. J. Sumbly, C. J. Doonan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3746-3749; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3834-3837.
- [63] a) W. Xuan, M. Zhang, Y. Liu, Z. Chen, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6904-6907; b) C. Zhang, Z. Wang, L. Tan, T.-L. Zhai, S. Wang, B. Tan, Y.-S. Zheng, X.-L. Yang, H.-B. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9244-9248; c) T. Mitra, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, A. Ahmed, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 276-281; d) L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, A. I. Cooper, *Nat. Matter.* **2014**, *13*, 954-960; e) T. Hasell, M. Miklitz, A. Stephenson, M. A. Little, S. Y. Chong, R. Clowes, L. Chen, D. Holden, G. A. Tribello, K. E. Jelfs, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1653-1659.
- [64] a) T. M. Bräuer, Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7698-7701; b) L. Catti, K. Tiefenbacher, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 892-894; c) Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16213-16219; d) Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 197-202.
- [65] T. Hasell, S. Y. Chong, M. Schmidtman, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7154-7157; *Angew. Chem.* **2012**, *130*, 7266-7269.
- [66] Q. Song, S. Jiang, T. Hasell, M. Liu, S. Sun, A. K. Cheetham, E. Sivaniah, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2629-2637.
- [67] a) A. Kewley, A. Stephenson, L. Chen, M. E. Briggs, T. Hasell, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3207-3210; b) J.-H. Zhang, S.-M. Xie, B.-J. Wang, P.-G. He, L.-M. Yuan, *J. Chromatogr. A* **2015**, *1426*, 174-182.
- [68] T. Hasell, M. Schmidtman, C. A. Stone, M. W. Smith, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4689-4691.
- [69] A. S. Bhat, S. M. Elbert, W.-S. Zhang, F. Rominger, M. Dieckmann, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8819-8823.
- [70] P.-E. Alexandre, W.-S. Zhang, F. Rominger, S. M. Elbert, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19675-19679.
- [71] T. H. G. Schick, J. C. Lauer, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1768-1773.
- [72] a) C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij, *Chem Soc. Rev.* **2012**, *41*, 622-631; b) A. N. Srivastva, *Stability and Applications of Coordination Compounds*, IntechOpen, **2020**; c) S. Akine, S. Piao, M. Miyashita, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6541-6544; d) V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, H. Kargar, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *242*, 251-255; e) S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14367-14369.
- [73] M. E. Briggs, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 149-157.
-

- 
- [74] a) C. Zhang, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6626-6629; b) B. H. Klanderman, W. C. Perkins, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 630-633; c) J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1442-1444; d) M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić, I. M. Oppel, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6389-6393; e) P.-F. Li, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9250-9259; f) Y.-X. Ma, Z. Meng, C.-F. Chen, *Synlett* **2015**, *26*, 6-30.
- [75] a) M. E. Rogers, B. A. Averill, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3308-3314; b) M. Ikuko, K. Tadao, S. Yoshiteru, M. Soichi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1649-1652; c) J. Chmiel, I. Heesemann, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3897-3907.
- [76] a) H. Tanida, R. Muneyuki, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 2787-2790; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4794-4804; c) M. W. Galley, R. C. Hahn, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2006-2009.
- [77] D. Schindler, Master thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2015**.
- [78] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549-1549.
- [79] R. Huisgen, W. Mack, L. Möbius, *Tetrahedron* **1960**, *9*, 29-39.
- [80] C. L. Hilton, C. R. Jamison, H. K. Zane, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 405-407.
- [81] F. Raymond, PhD thesis, Université de Montréal (Montréal, Canada), Faculté des études supérieures, **2010**.
- [82] B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5287-5294.
- [83] J.-M. Zhao, H.-Y. Lu, J. Cao, Y. Jiang, C.-F. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 219-222.
- [84] N. Grimblat, A. M. Sarotti, T. S. Kaufman, S. O. Simonetti, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 10496-10501.
- [85] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. d. Dt. Chem. Ges. (A and B Series)* **1927**, *60*, 119-122.
- [86] a) H.-A. Tran, J. Collins, P. E. Georghiou, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1175-1182; b) A. H. Tran, D. O. Miller, P. E. Georghiou, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1115-1121.
- [87] a) L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103; b) J. Shorter, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 197-208.
- [88] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [89] A. Vacca, C. Nativi, M. Cacciarini, R. Pergoli, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16456-16465.
- [90] G. Kubiczek, L. Neugebauer, *Monatsh. Chem.* **1950**, *81*, 917-920.
- [91] C. Li, R. J. Angelici, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4235-4238.
- [92] A. Müller, M. Raltschewa, M. Papp, *Ber. d. Dt. Chem. Ges. (A and B Series)* **1942**, *75*, 692-703.
- [93] a) L. Ma, Q.-S. Hu, D. Vitharana, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 204-218; b) F. Zhang, S. Bai, G. P. A. Yap, V. Tarwade, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10590-10599.
- [94] J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8683-8690.
- [95] K. Baumgärtner, PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2018**.
- [96] X. Yan, X. Wu, G. He, S. Gu, X. Gong, J. Benziger, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*.
-

- 
- [97] I. Ramos-Tomillero, M. Paradís-Bas, I. de Pinho Ribeiro Moreira, J. M. Bofill, E. Nicolás, F. Albericio, *Molecules* **2015**, *20*, 5409-5422.
- [98] Y. U. Hu, M. Lu, Q. Ge, P. Wang, S. Zhang, T. Lu, *J. Chil. Chem. Soc.* **2010**, *55*, 97-102.
- [99] G. Dijkstra, W. H. Kruijzinga, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4230-4234.
- [100] H. B. Hass, M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1767-1769.
- [101] a) B. S. Bal, W. E. Childers, H. W. Pinnick, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2091-2096; b) M. A. Mohamed, K.-i. Yamada, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3436-3438.
- [102] a) S. Bera, A. Basu, S. Tothadi, B. Garai, S. Banerjee, K. Vanka, R. Banerjee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2123-2126; b) K. E. Jelfs, E. G. B. Eden, J. L. Culshaw, S. Shakespeare, E. O. Pyzer-Knapp, H. P. G. Thompson, J. Bacsá, G. M. Day, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9307-9310.
- [103] B. Teng, M. A. Little, T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, R. Clowes, M. E. Briggs, A. I. Cooper, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 3647-3651.
- [104] S.-K. Lin, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 367-376.
- [105] L. Ueberricke, D. Holub, J. Kranz, F. Rominger, M. Elstner, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11121-11134.
- [106] C. Bourguignon, D. Schindler, G. Zhou, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Chem. Front.* **2021**.
- [107] K. I. Assaf, W. M. Nau, *Chem Soc. Rev.* **2015**, *44*, 394-418.
- [108] Y.-M. Jeon, J. Kim, D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9790-9791.
- [109] N. Guex, M. C. Peitsch, *Electrophoresis* **1997**, *18*, 2714-2723.
- [110] a) P. G. Cozzi, *Chem Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421; b) R. M. Haak, S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2713-2723; c) R. M. Clarke, T. Storr, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9380-9391.
- [111] a) K. E. Jelfs, X. Wu, M. Schmidtman, J. T. A. Jones, J. E. Warren, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10653-10656; b) Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144-1147.
- [112] a) P. G. Sammes, G. Yahioğlu, *Chem Soc. Rev.* **1994**, *23*, 327-334; b) G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1690-1700; c) P. Alreja, N. Kaur, *RSC Advances* **2016**, *6*, 23169-23217.
- [113] K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035-6042.
- [114] T. Ishi-i, R. Hirashima, N. Tsutsumi, S. Amemori, S. Matsuki, Y. Teshima, R. Kuwahara, S. Mataka, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6858-6868.
- [115] T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 331-337.
- [116] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [117] *X-Area, software package for collecting single-crystal or multi-domain crystal data on STOE area-detector diffractometers, for image processing, for the correction and scaling of reflection intensities and for outlier rejection, version 1.90*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2020**.
- [118] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [119] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.
-

- [120] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220; b) *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221-264; c) *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 320-341; d) J. J. Stewart, *J. Mol. Model.* **2004**, *10*, 155-164.

## IV Anhang

Der nachfolgende Abschnitt beinhaltet die Spektren der nicht publizierten, während der Promotion synthetisierten Verbindungen. Sämtliche nicht aufgeführten Spektren wurden bereits veröffentlicht und sind in folgender Publikation zu finden:

-Spektren der Verbindungen **125**, **132**, **135**, **136**, **146**, **147**, **148** und **149** in Referenz [106].

### 1. 1D-NMR-Spektren

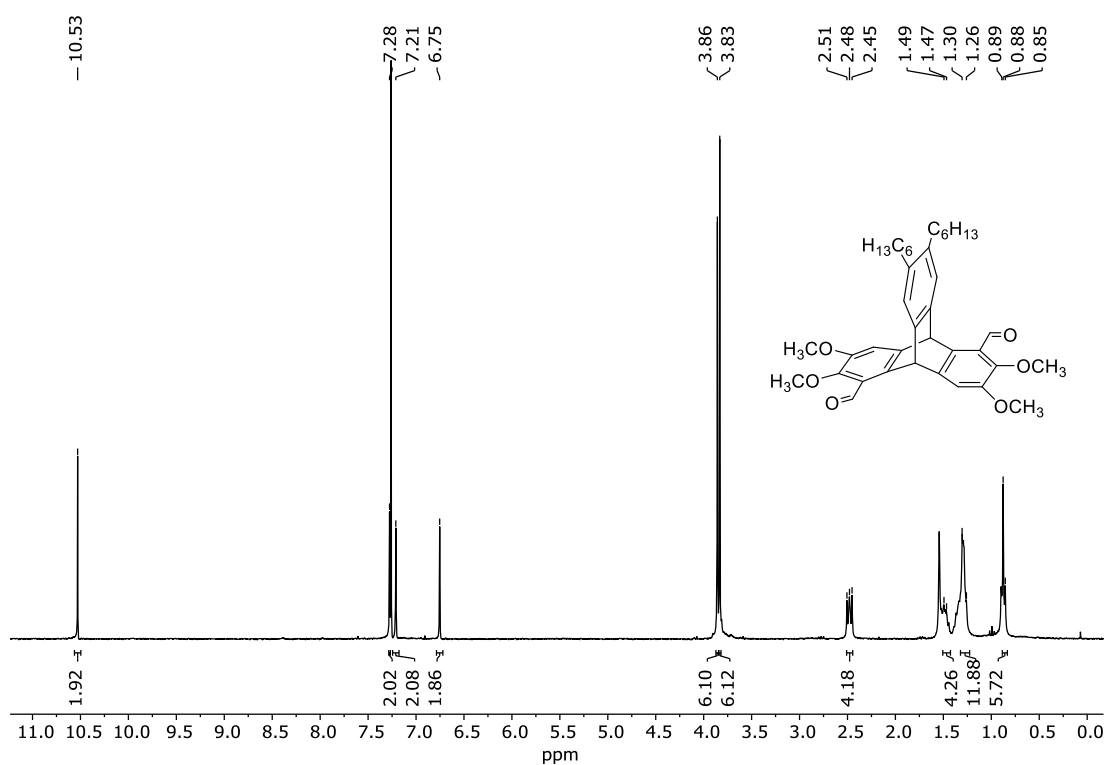
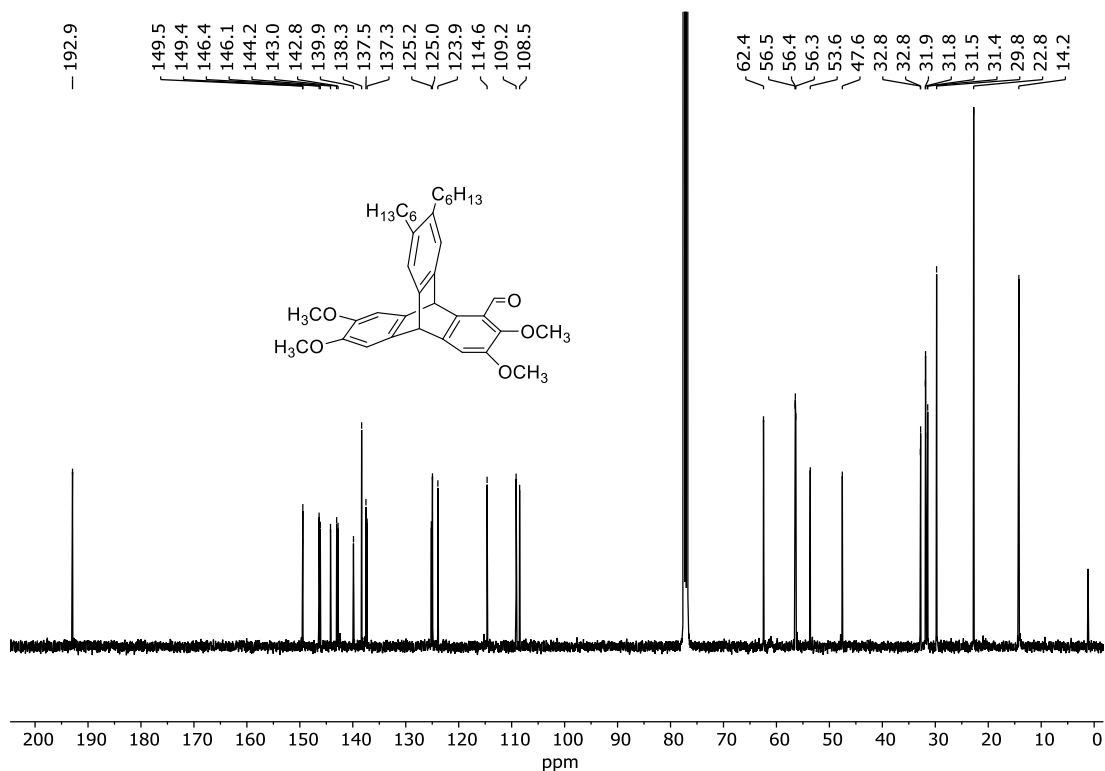
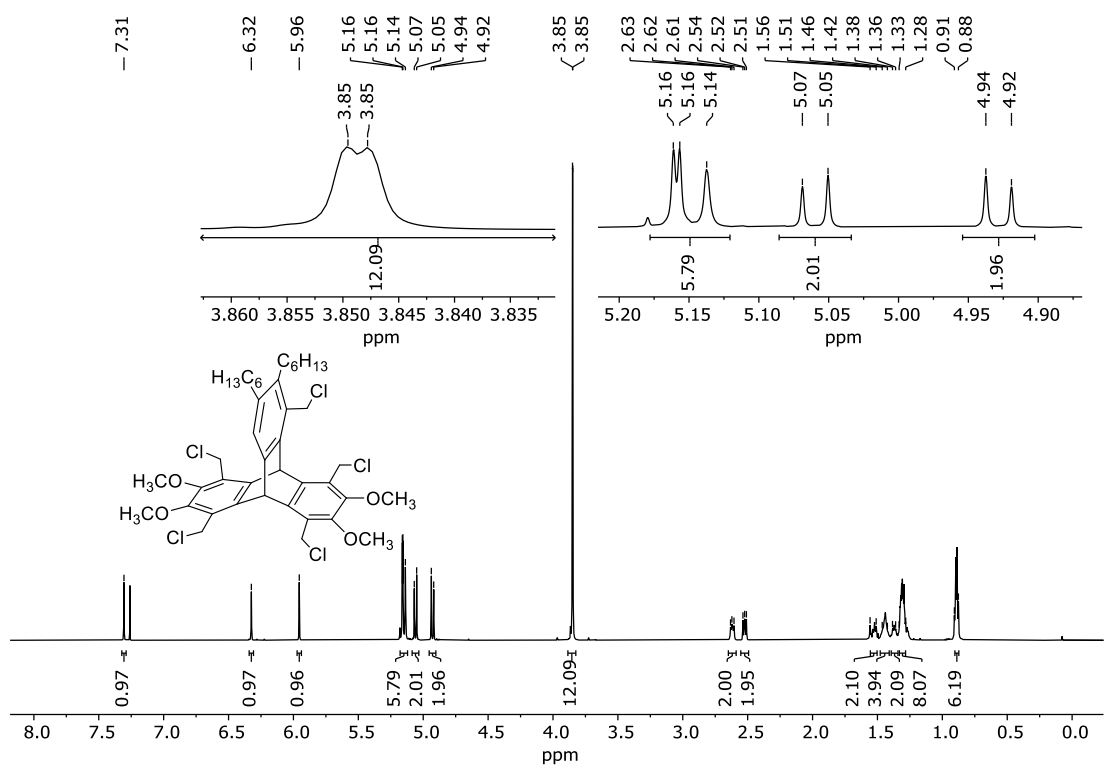


Abbildung 51:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) von **110**.



Abbildung 54:  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) von 108.Abbildung 55:  $^1H$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) von 128.

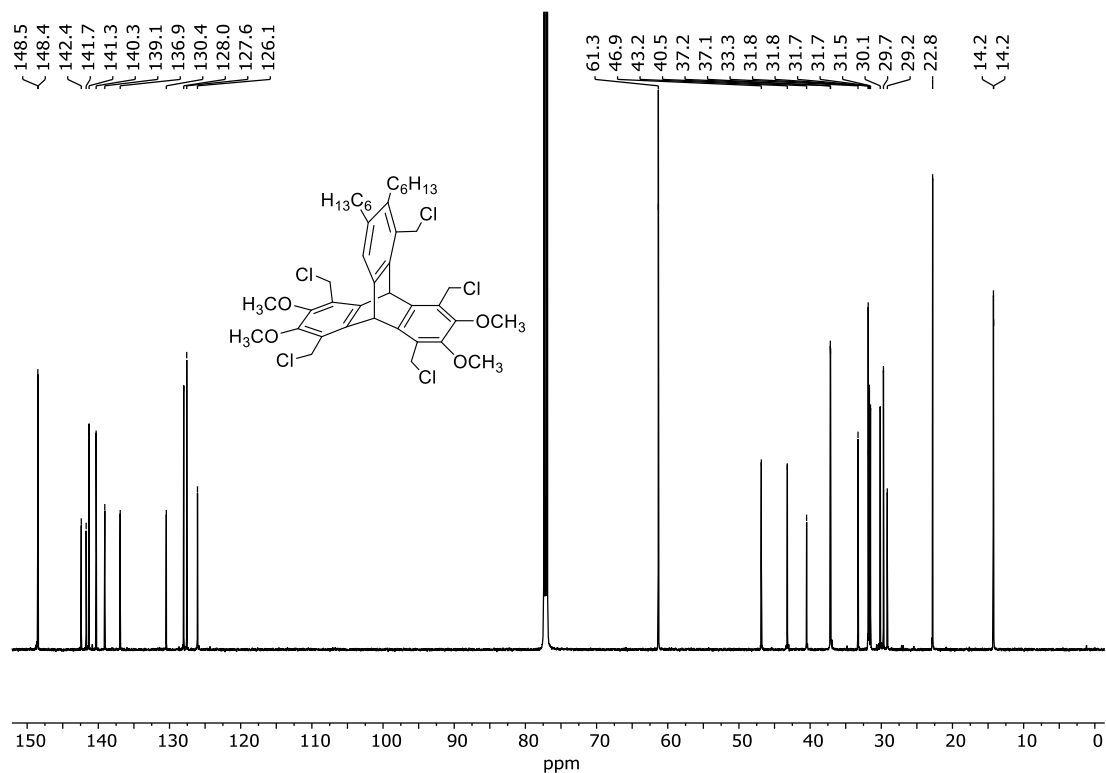


Abbildung 56:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 151 MHz) von 128.

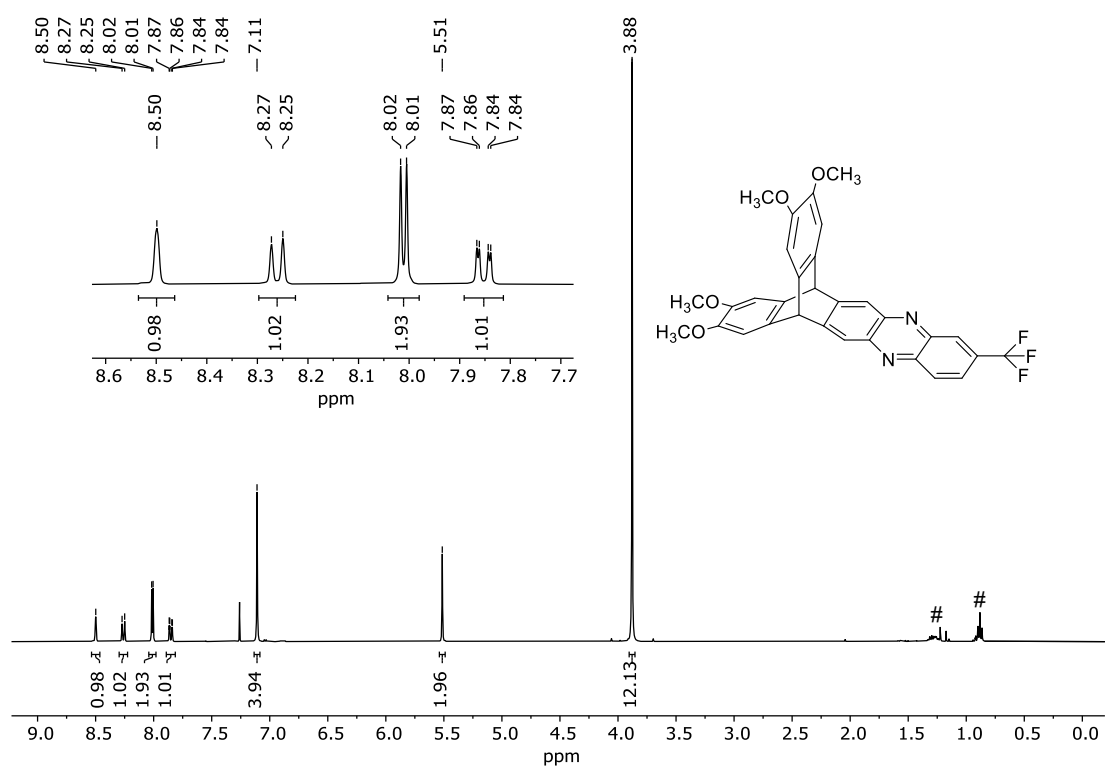
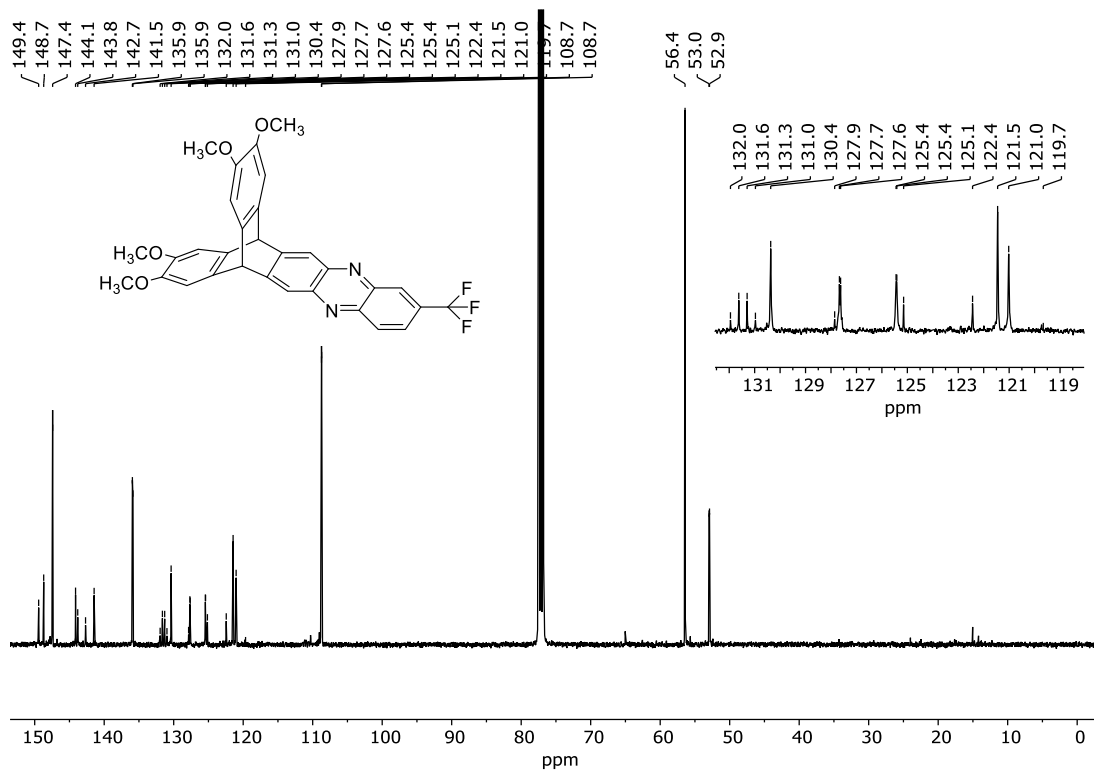
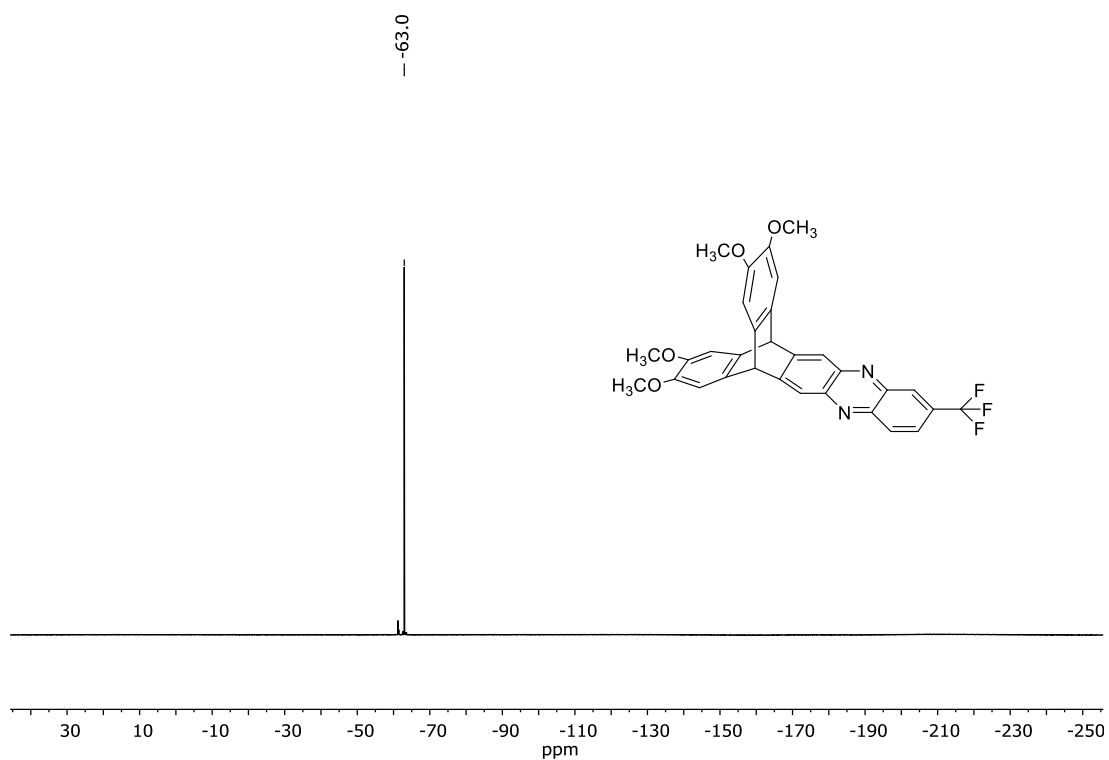
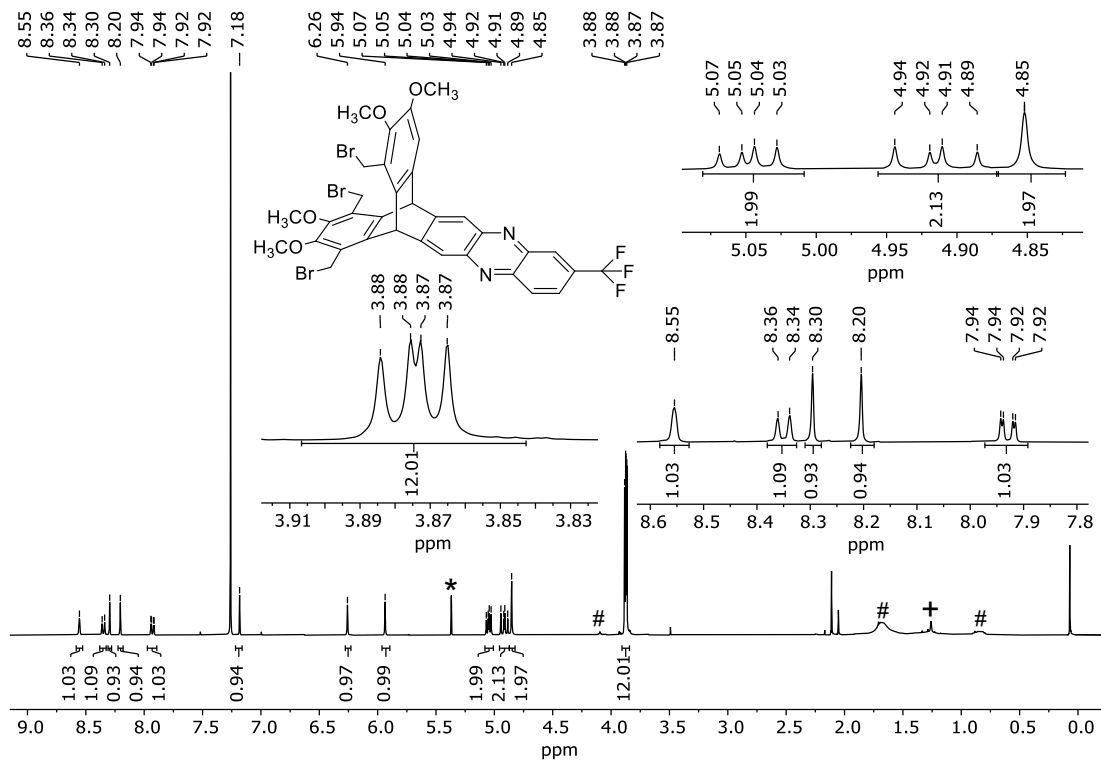


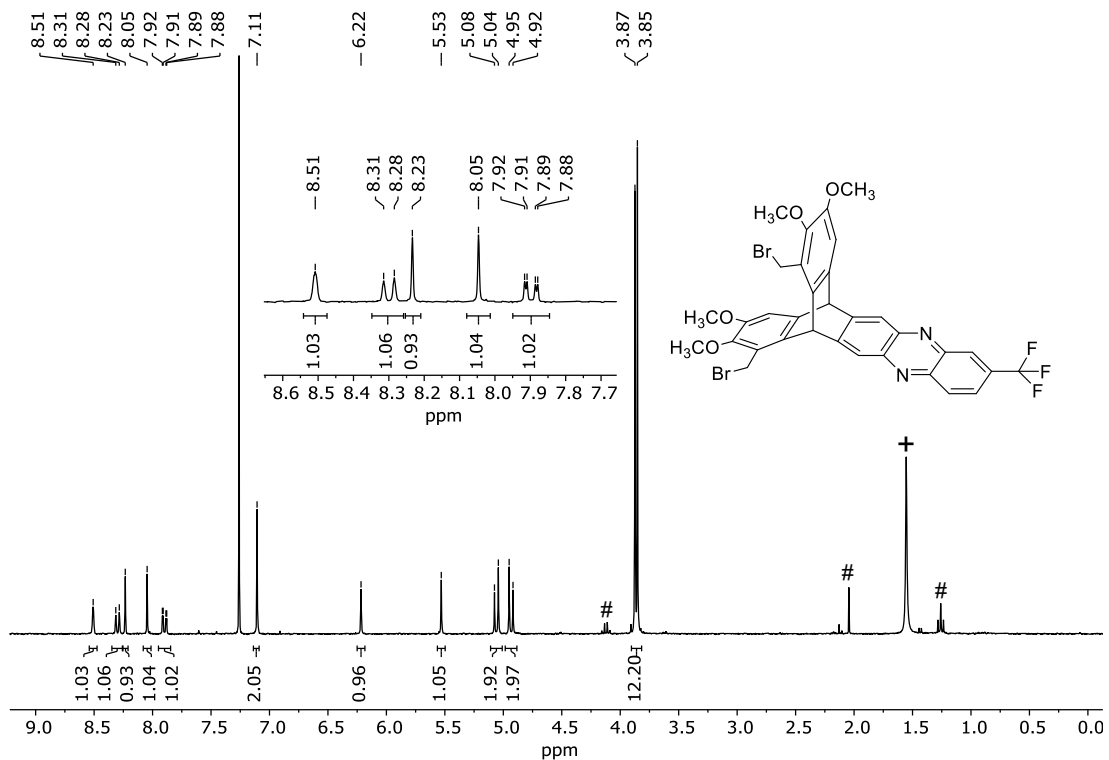
Abbildung 57:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von 141. Signale von Lösungsmittelresten: #: Pentan.



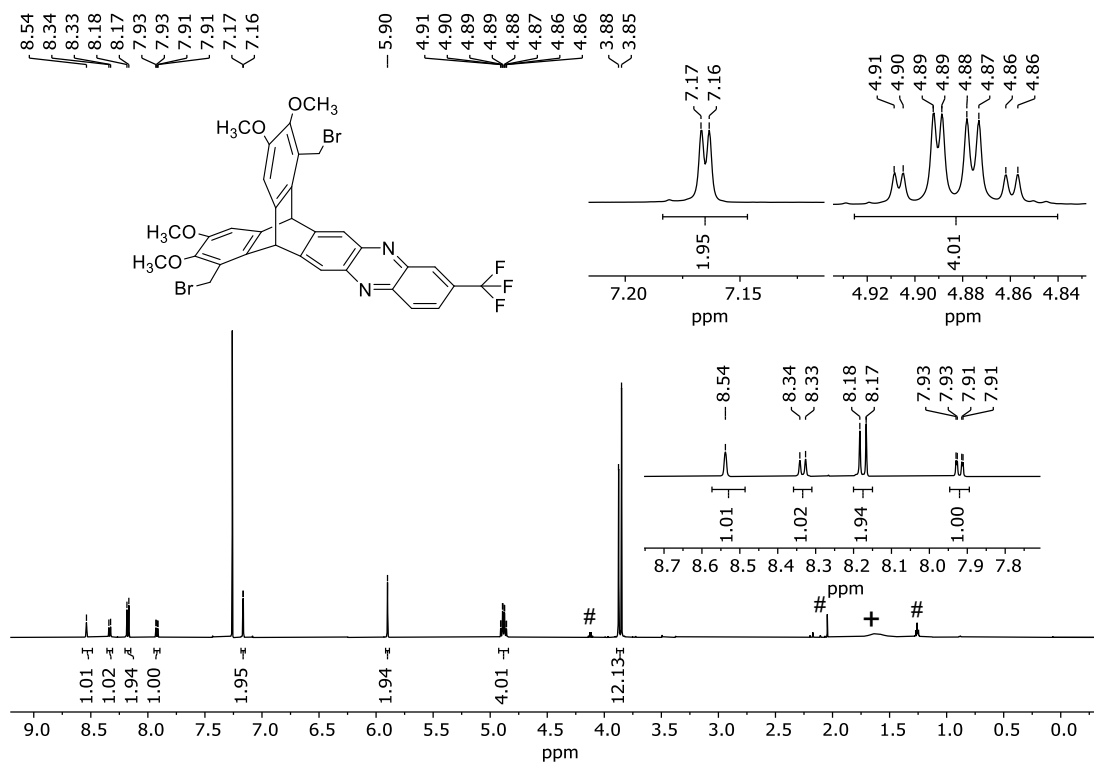
Abbildung 58:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz) von 141.Abbildung 59:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 283 MHz) von 141.



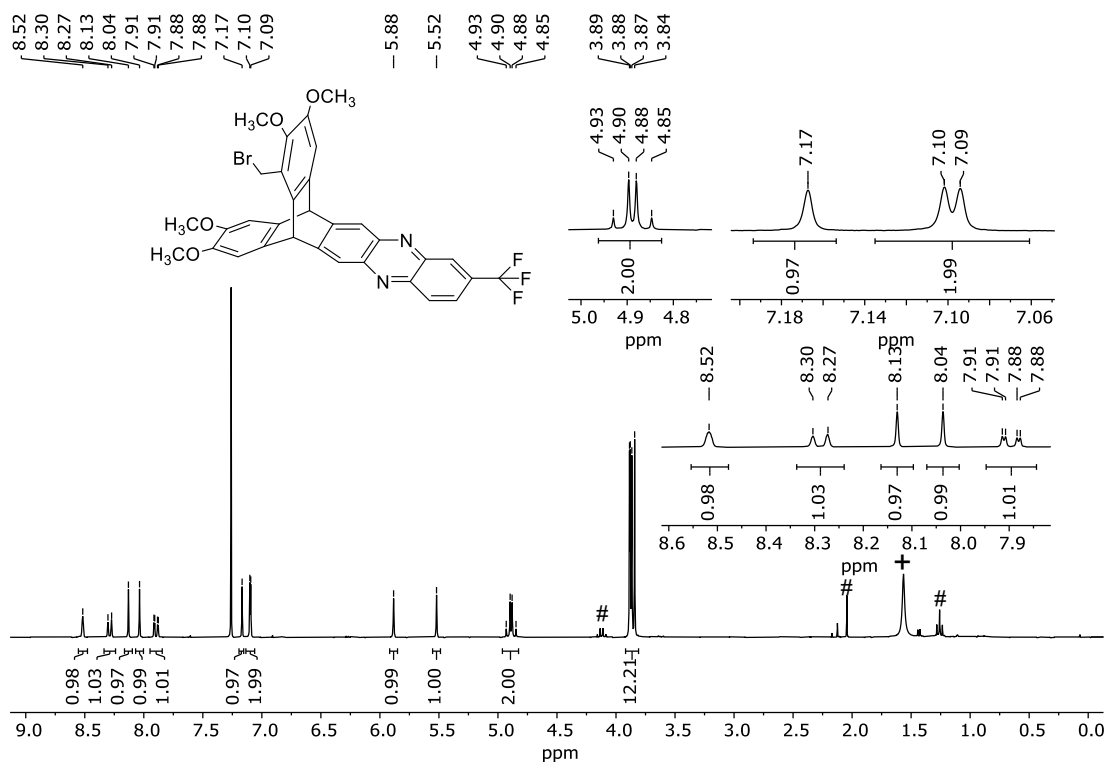
**Abbildung 60:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von **144**. Signale von Lösungsmittelresten: \*: DCM, #: EtOAc, +: H<sub>2</sub>O.



**Abbildung 61:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) von **145**. Signale von Lösungsmittelresten: #: EtOAc, +: H<sub>2</sub>O.



**Abbildung 62:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) von **146**. Signale von Lösungsmittelresten: #: EtOAc, +: H<sub>2</sub>O.



**Abbildung 63:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) von **147**. Signale von Lösungsmittelresten: #: EtOAc, +: H<sub>2</sub>O.

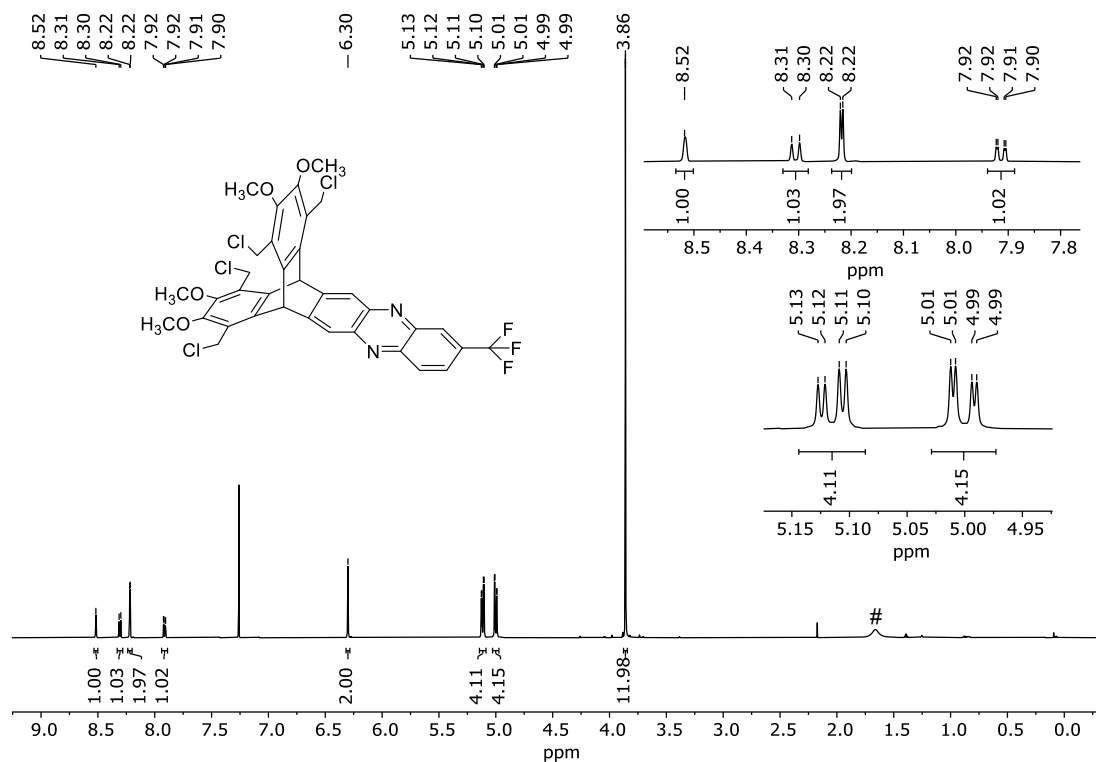


Abbildung 64: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) von **148**. Signale von Lösungsmittelresten: #: EtOAc.

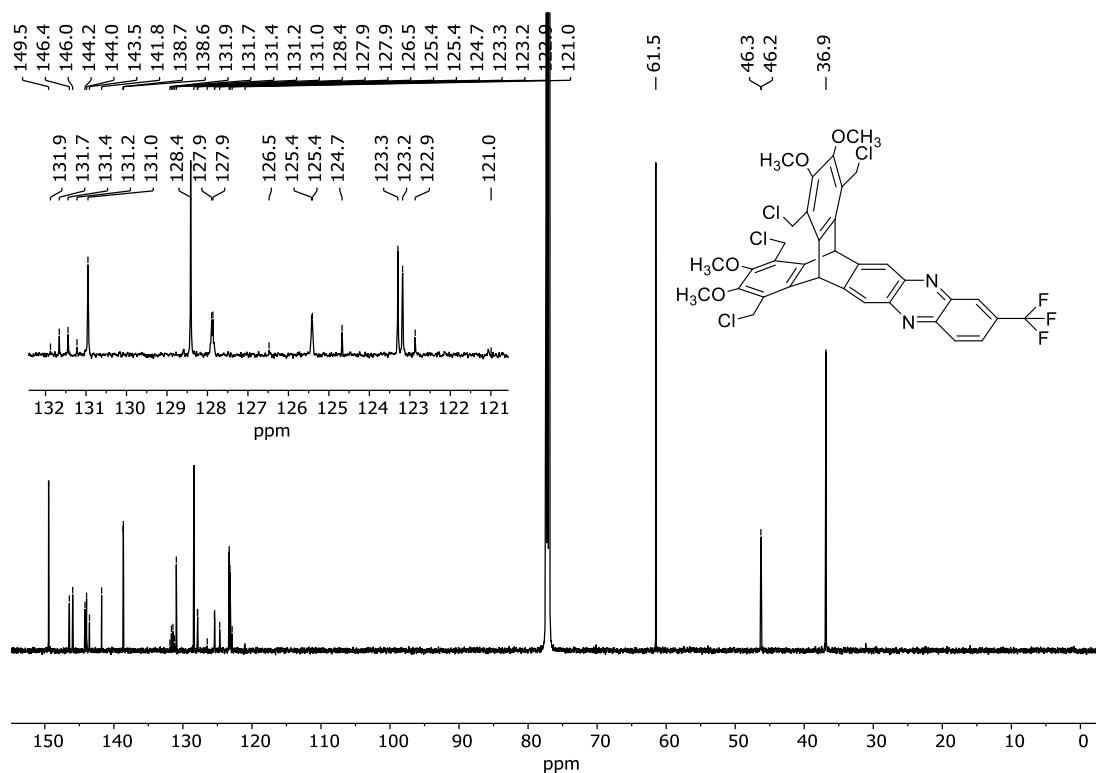


Abbildung 65: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz) von **148**.

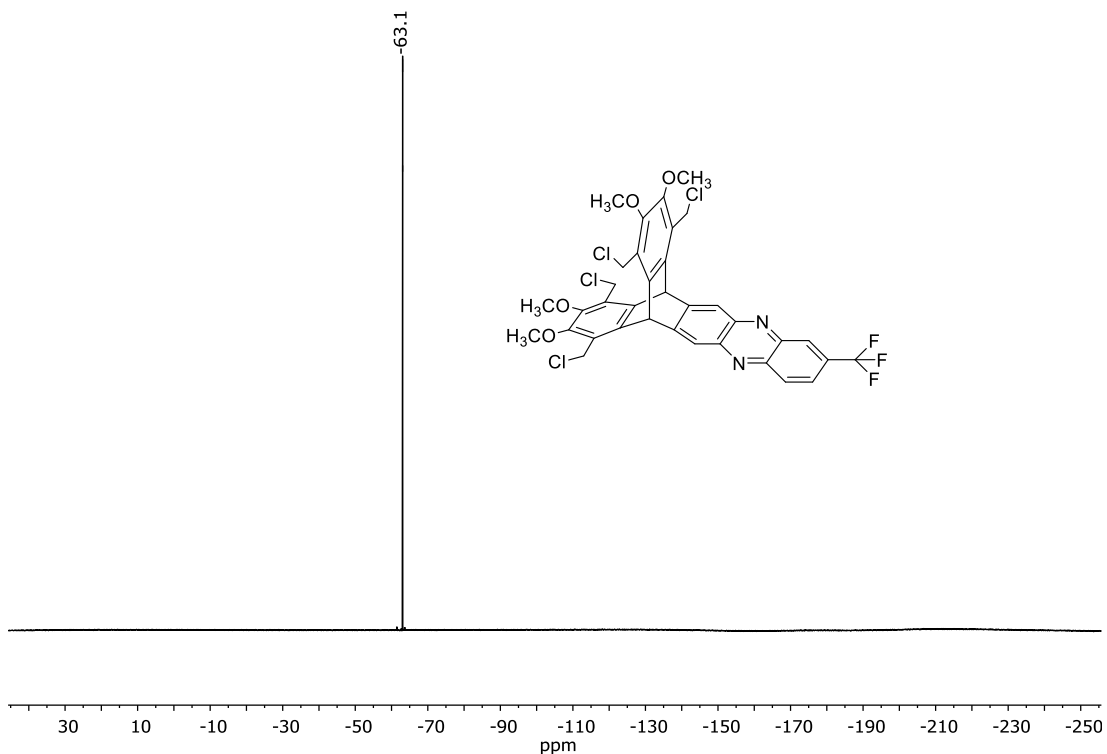


Abbildung 66:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 283 MHz) von **148**.

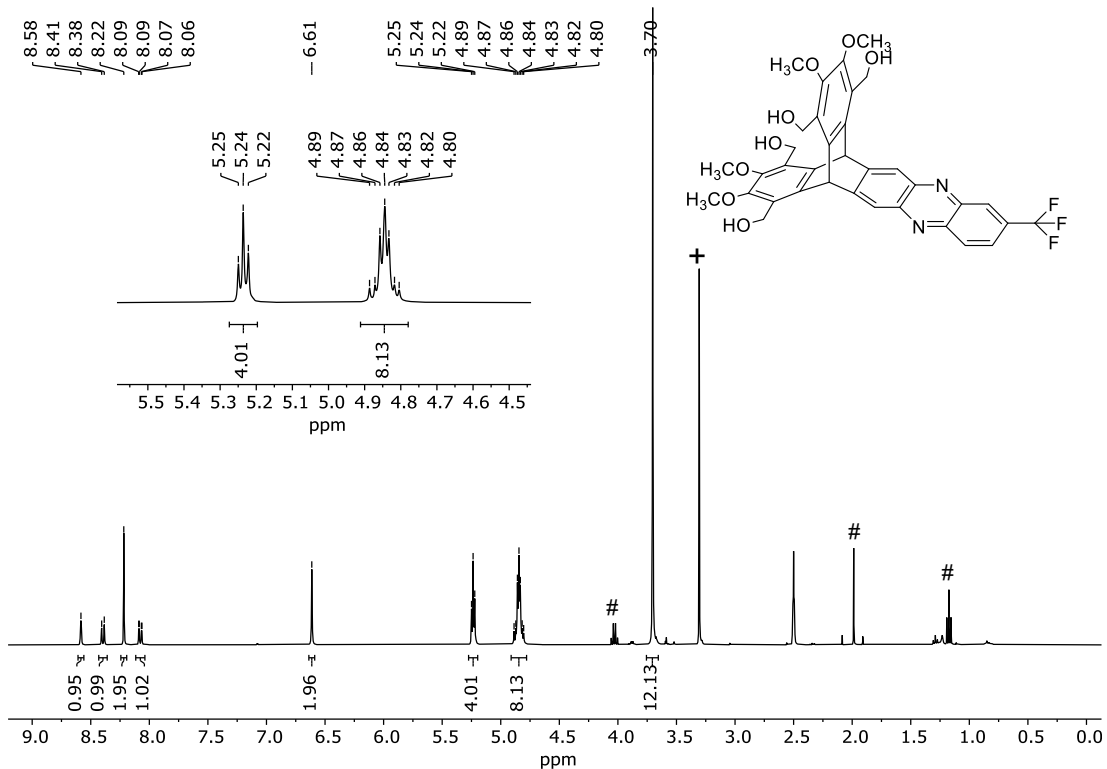
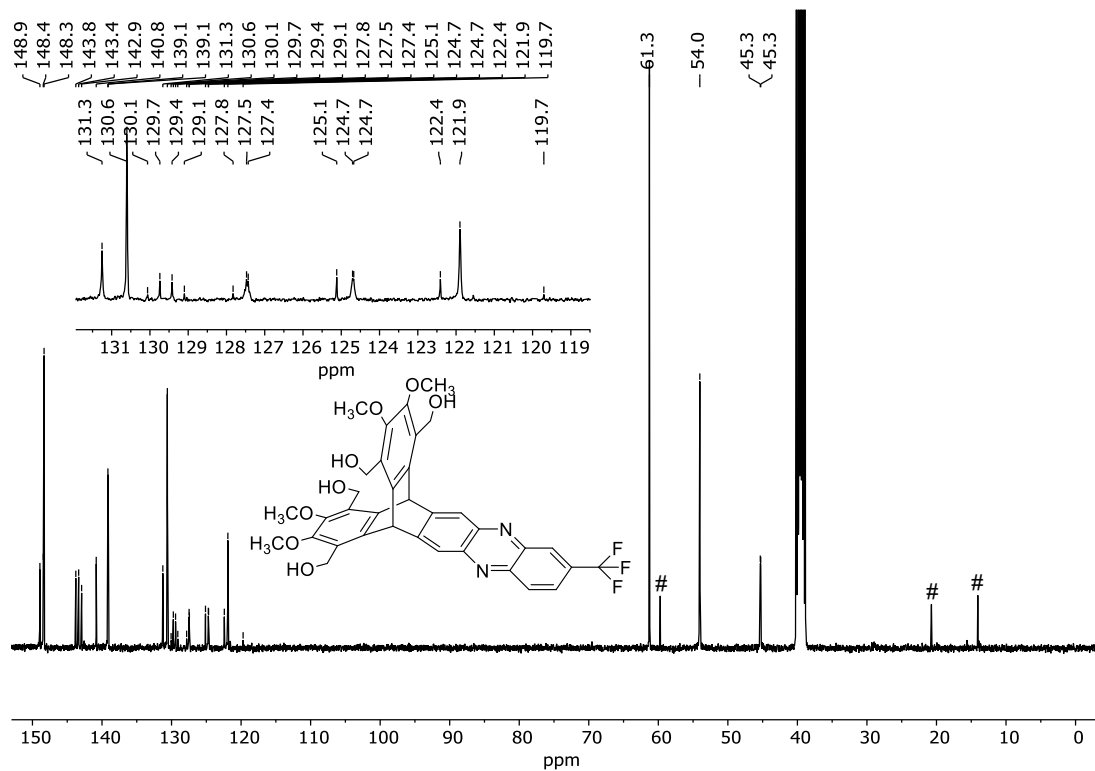
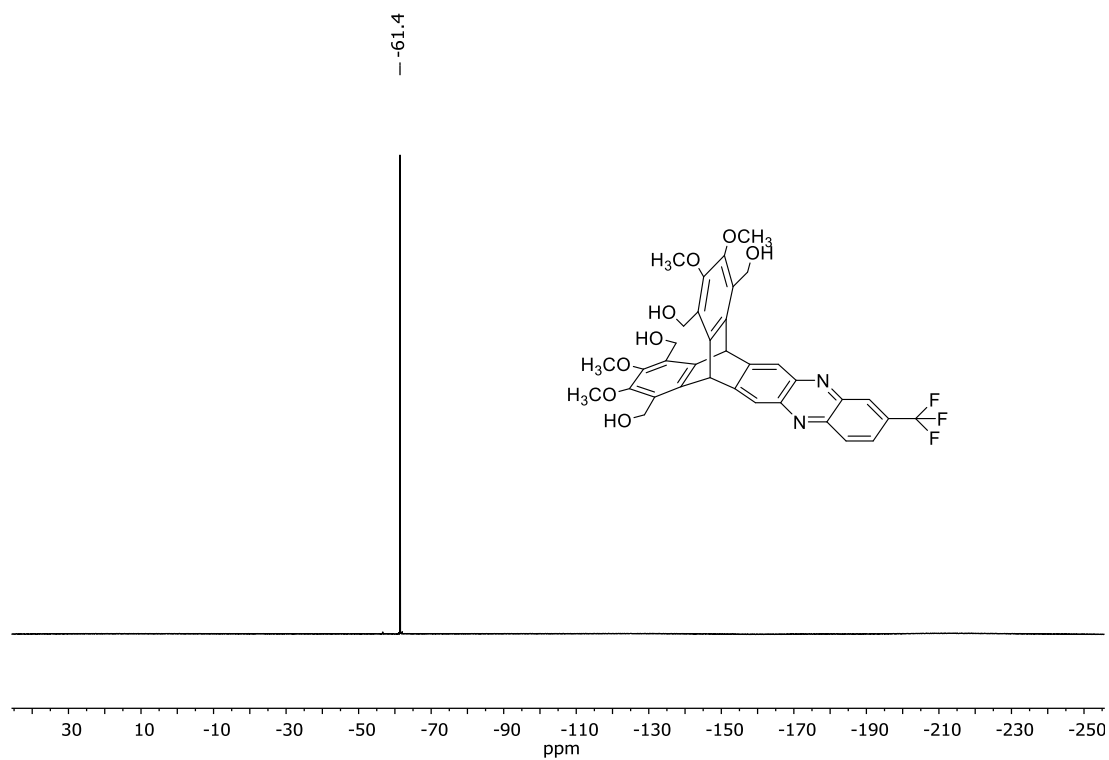


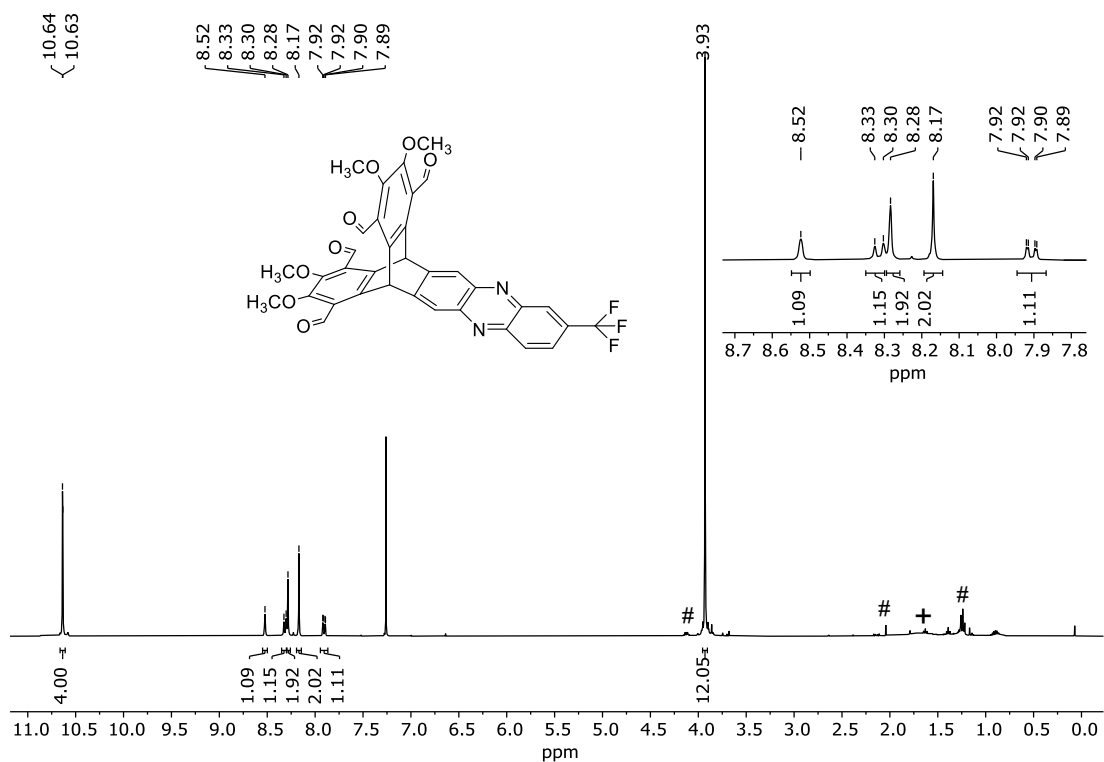
Abbildung 67:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz) von **150**. Signale von Lösungsmittelresten: #: EtOAc, +:  $\text{H}_2\text{O}$ .



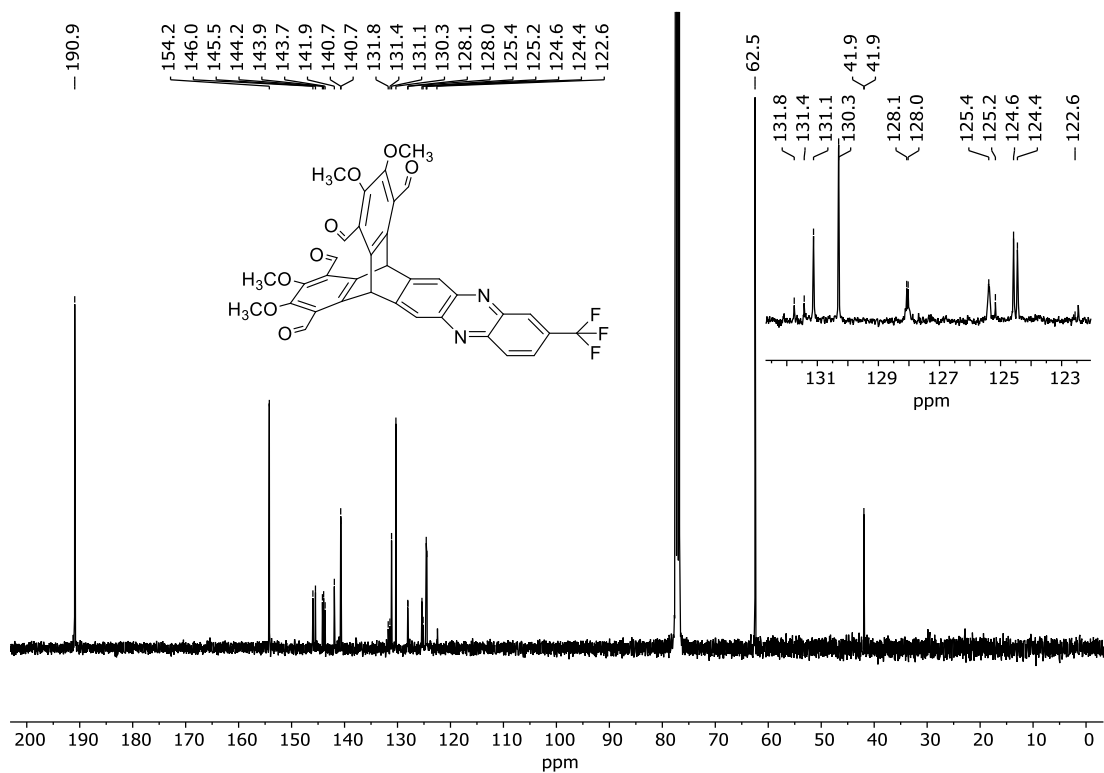
**Abbildung 68:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 101 MHz) von **150**. Signale von Lösungsmittelresten: #: EtOAc.



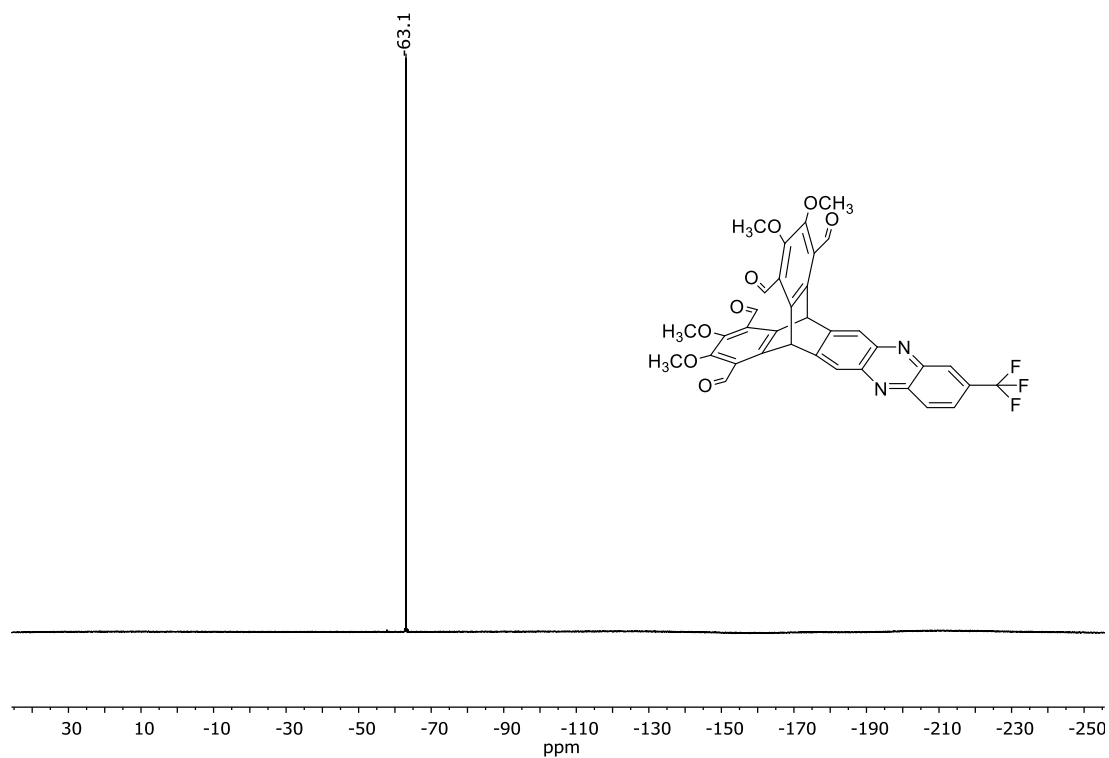
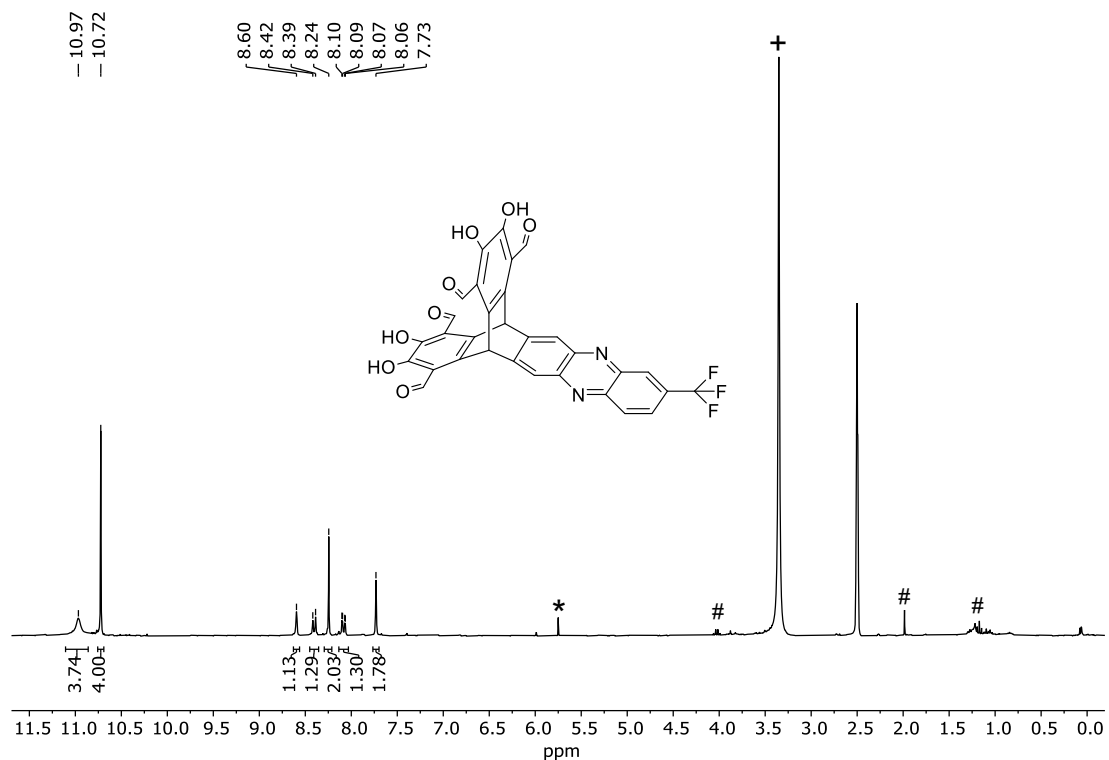
**Abbildung 69:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 283 MHz) von **150**.



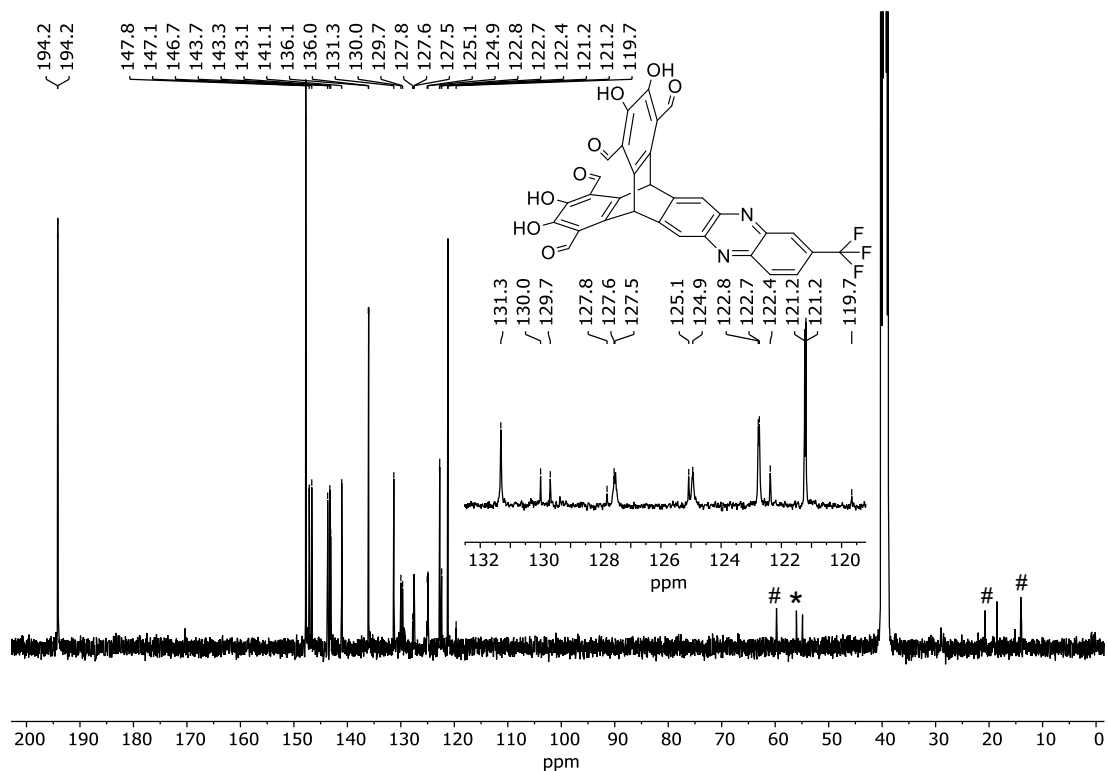
**Abbildung 70:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von **152**. Signale von Lösungsmittelresten: #: EtOAc, +: H<sub>2</sub>O.



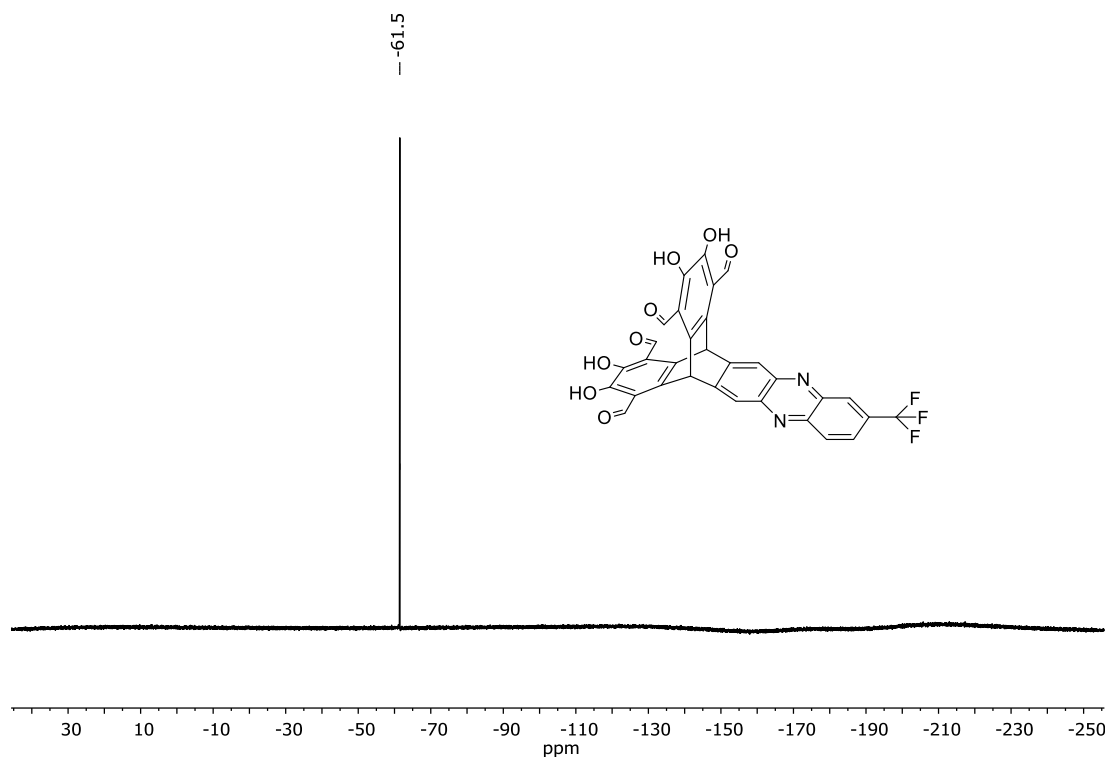
**Abbildung 71:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) von **152**.

Abbildung 72:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 283 MHz) von **152**.Abbildung 73:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) von **154**. Signale von Lösungsmittelresten: \*: DCM, #: EtOAc, +: H<sub>2</sub>O.

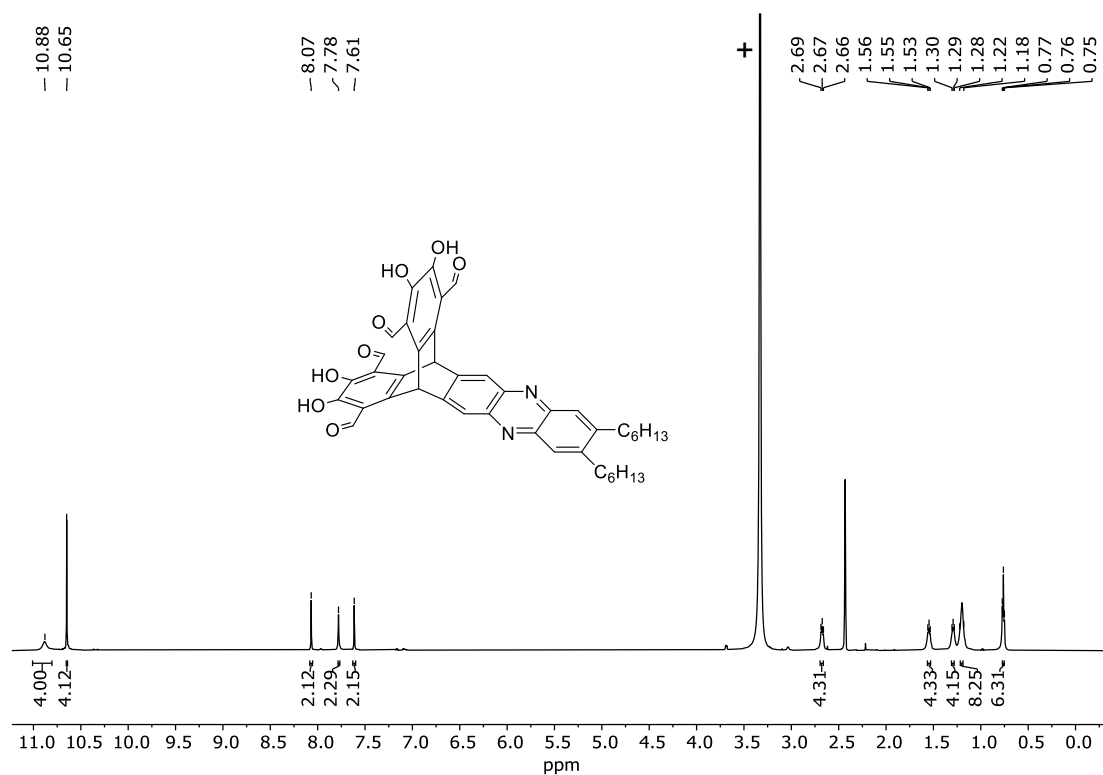




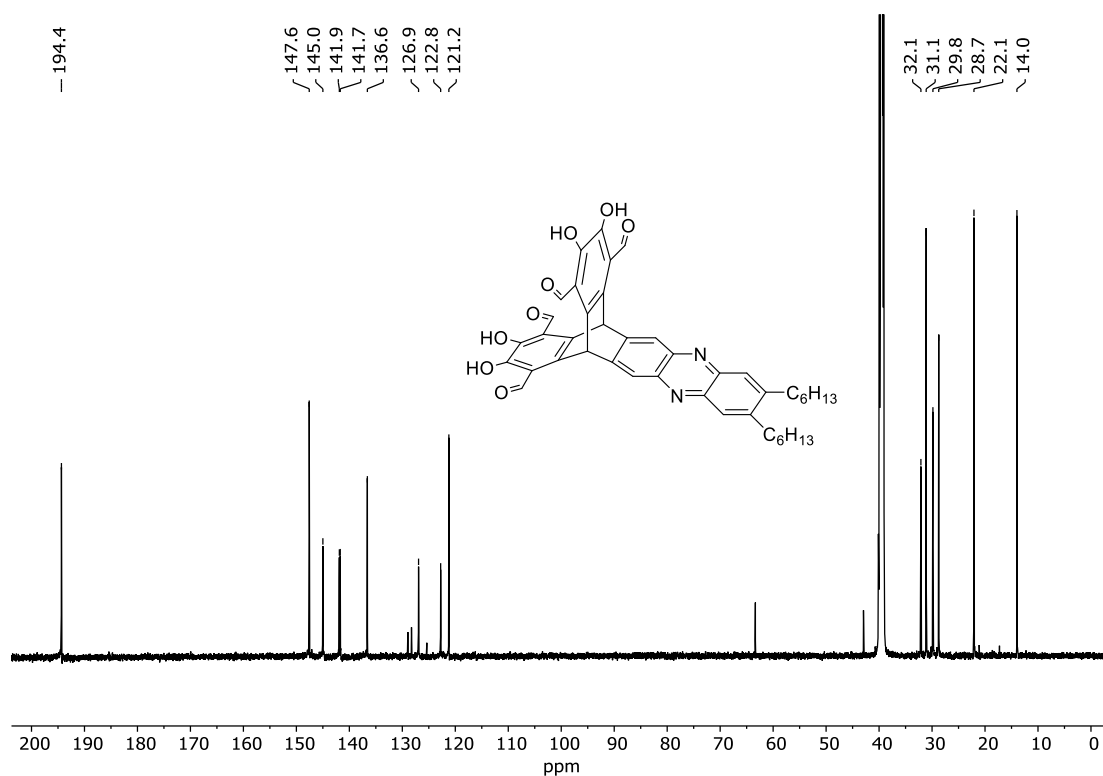
**Abbildung 74:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 101 MHz) von **154**. Signale von Lösungsmittelresten:  
\*: DCM, #: EtOAc.



**Abbildung 75:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 283 MHz) von **154**.



**Abbildung 76:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO- $d_6$ , 600 MHz) von **155**. Signale von Lösungsmittelresten: +:  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Abbildung 77:**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (DMSO- $d_6$ , 151 MHz) von **155**.

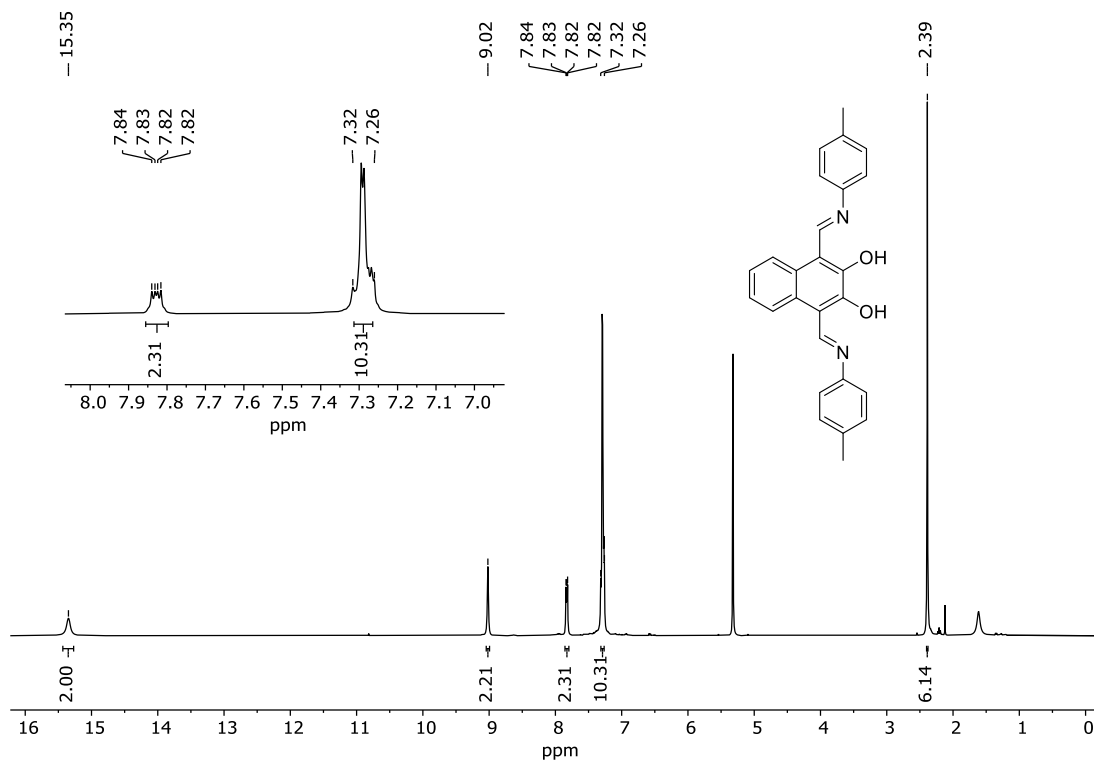


Abbildung 78:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz) von **157**.

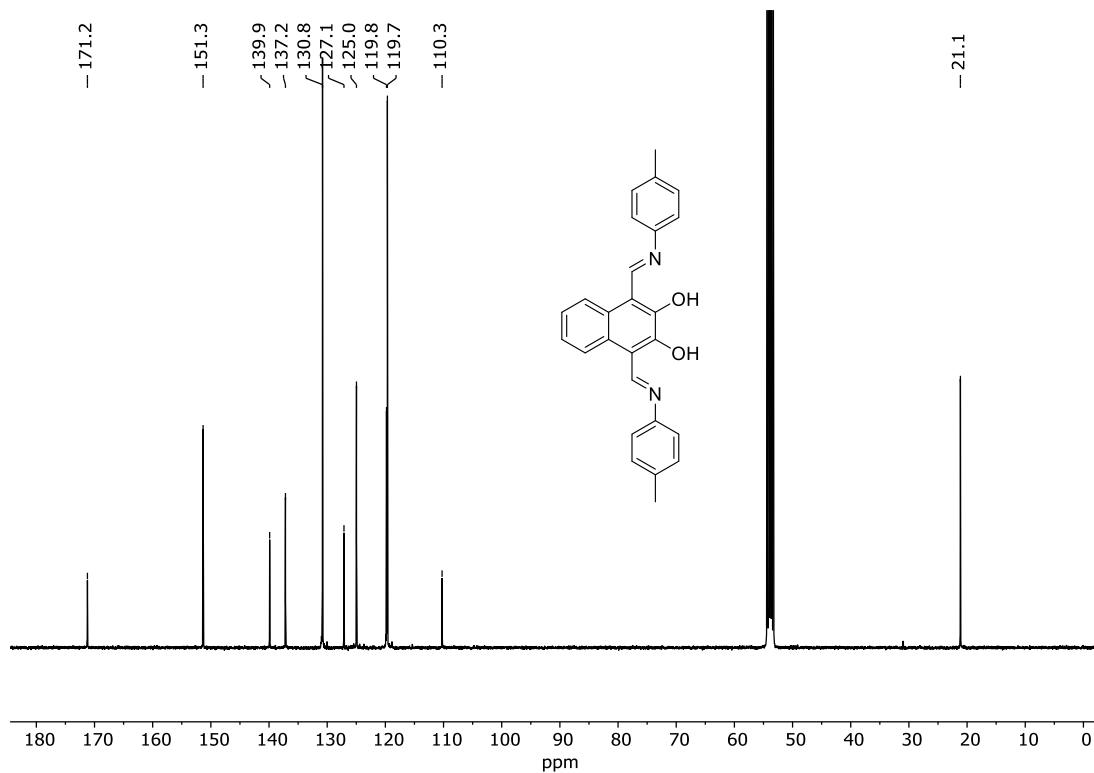
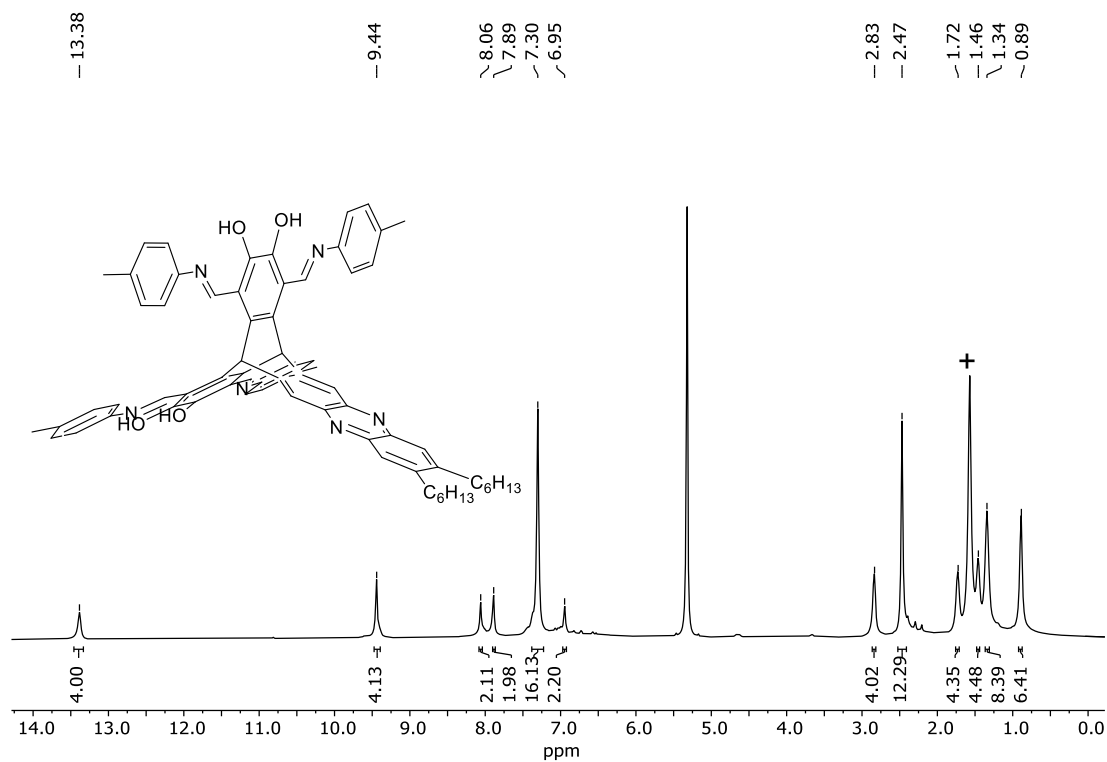
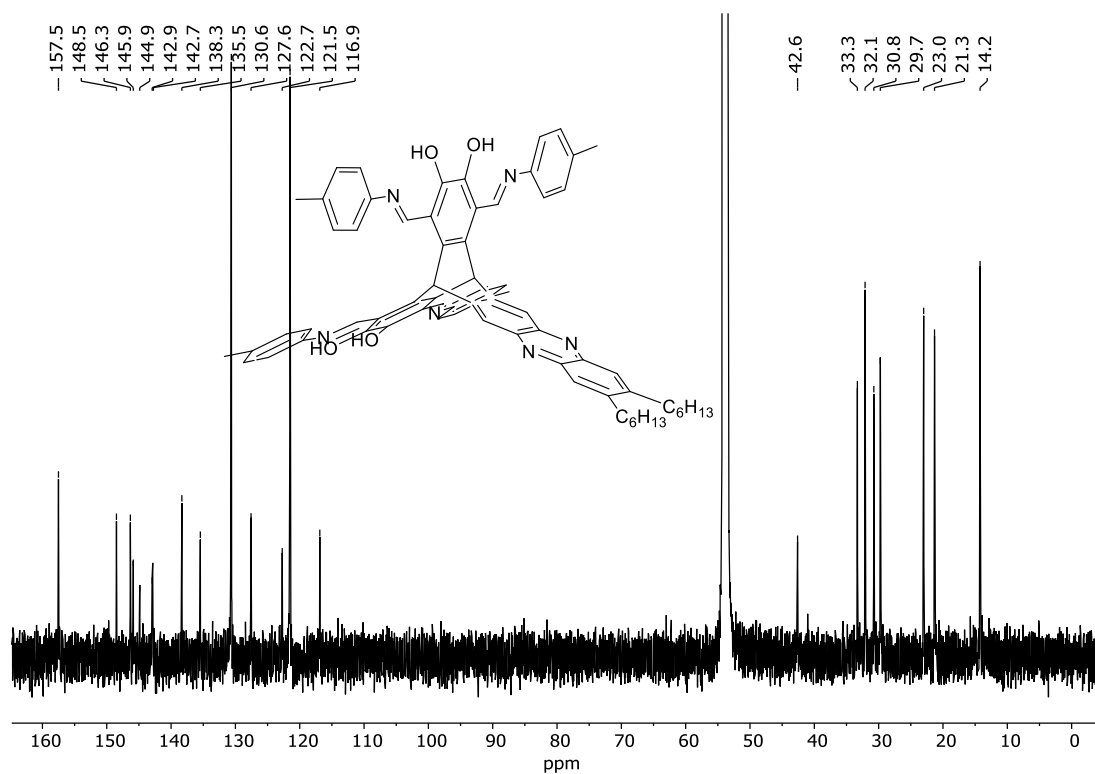


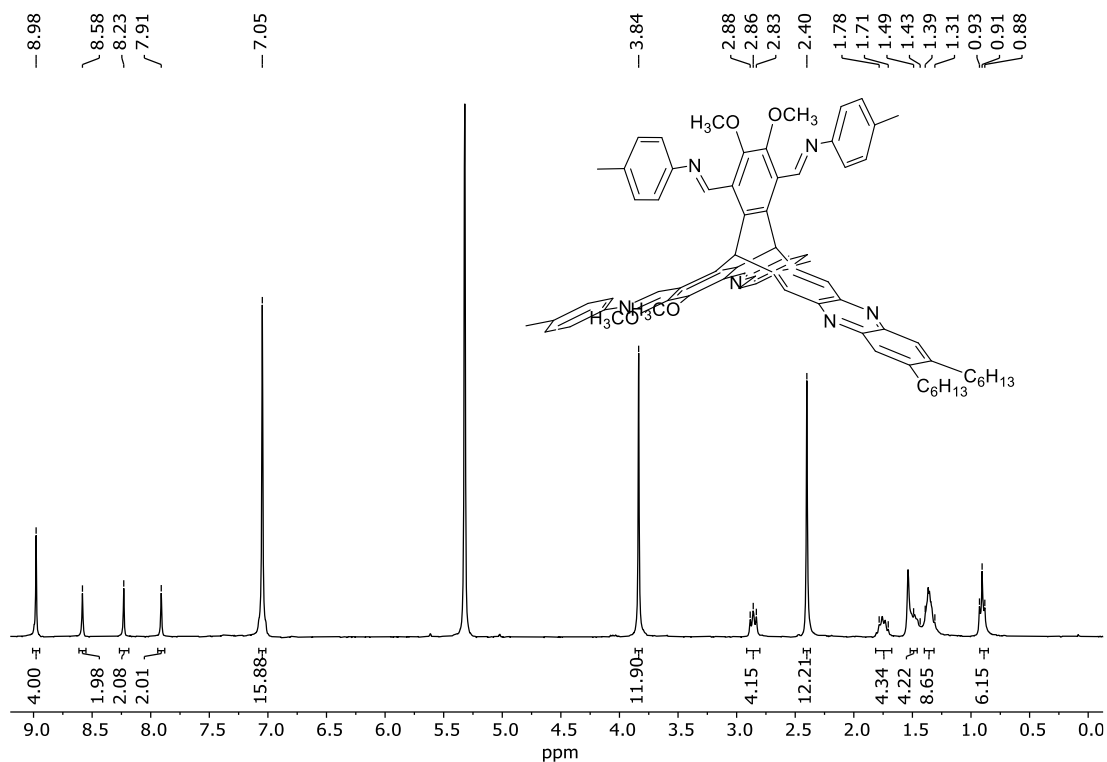
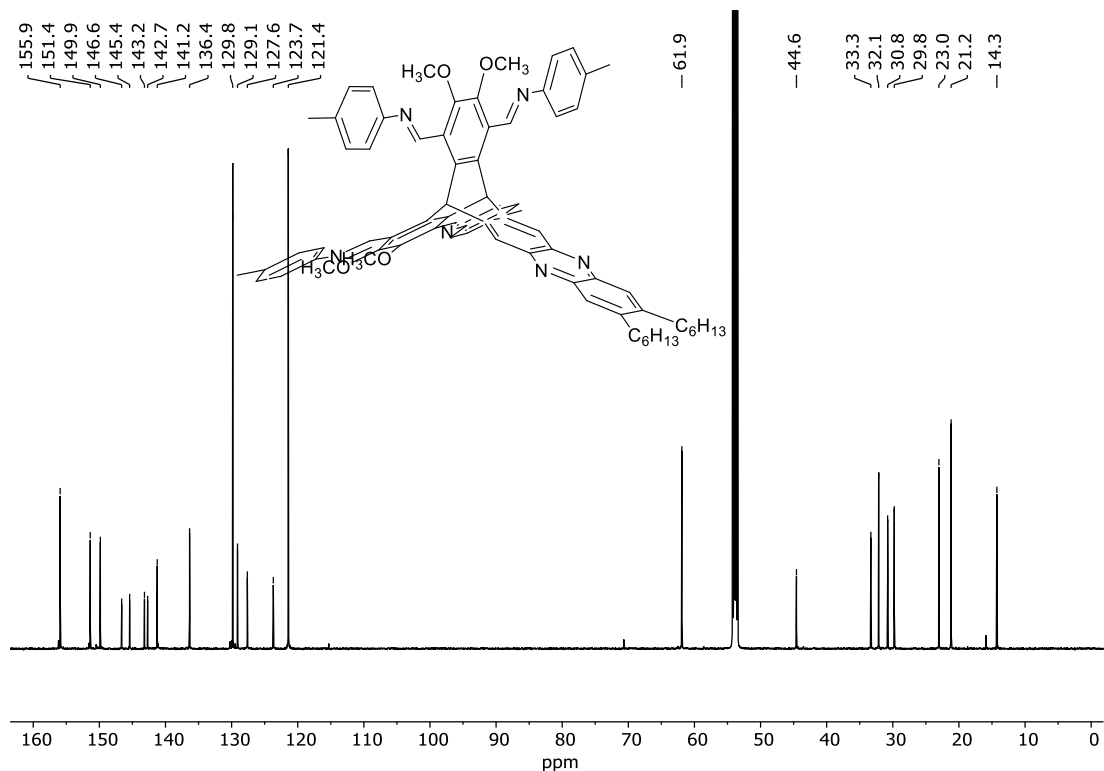
Abbildung 79:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz) von **157**.

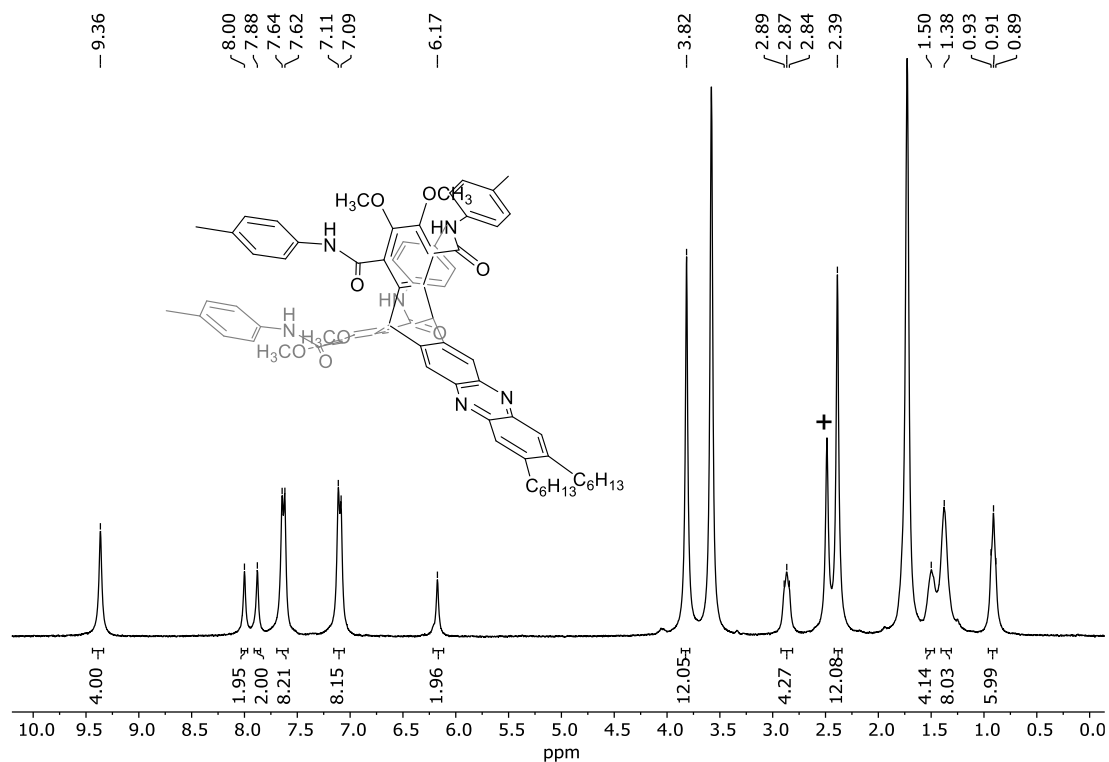


**Abbildung 80:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 600 MHz) von **158**. Signale von Lösungsmittelresten: +: H<sub>2</sub>O.

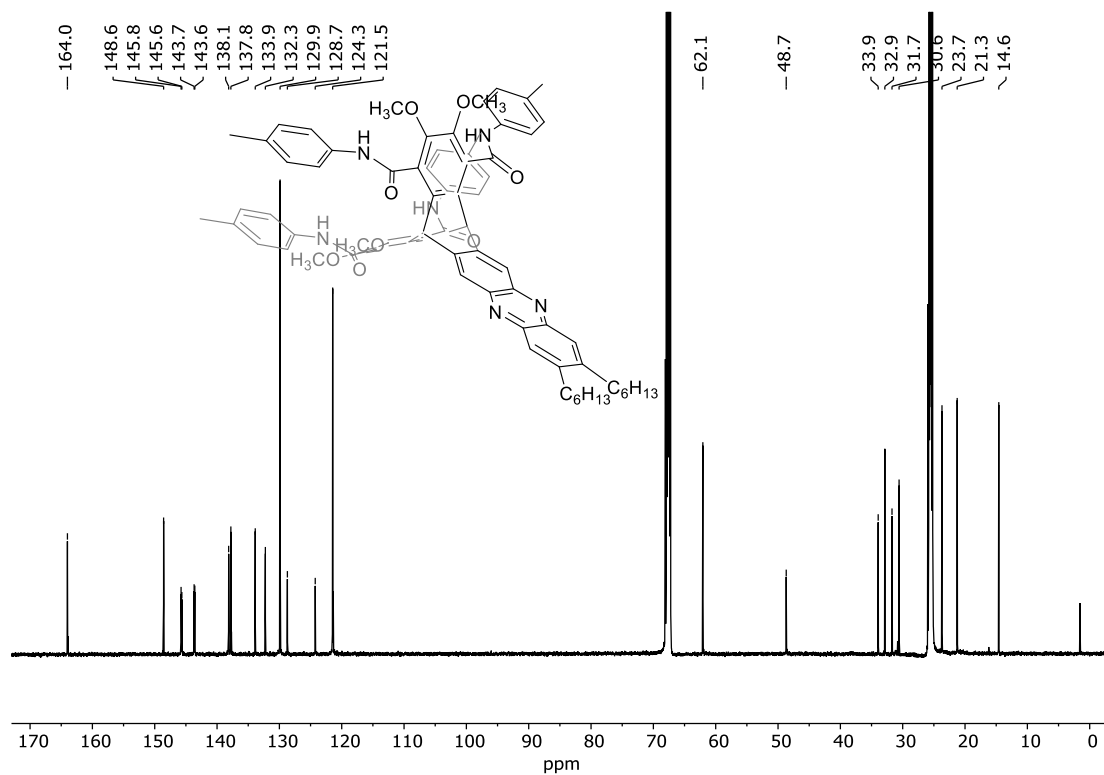


**Abbildung 81:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 151 MHz) von **158**.

Abbildung 82: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz) von 159.Abbildung 83: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 151 MHz) von 159.



**Abbildung 84:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz) von **160**. Signale von Lösungsmittelresten: +: H<sub>2</sub>O.



**Abbildung 85:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>, 101 MHz) von **160**.

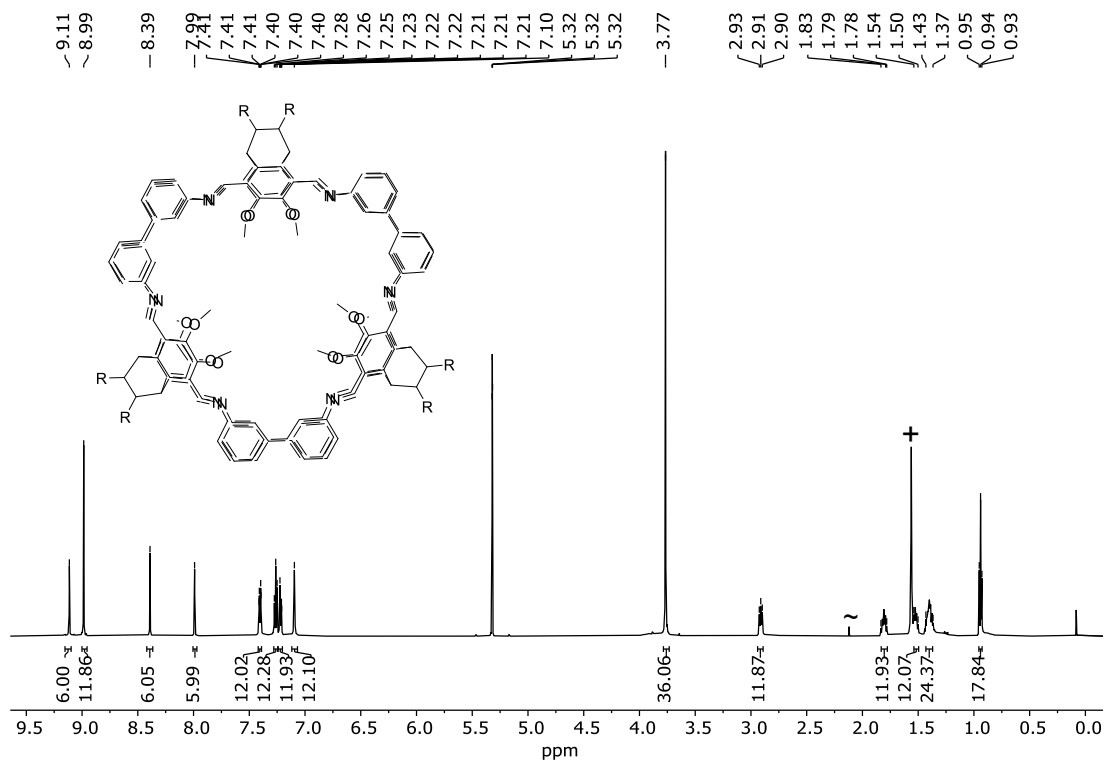


Abbildung 86:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 600 MHz) von 174. Signale von Lösungsmittelresten: ~: Aceton, +: H<sub>2</sub>O.

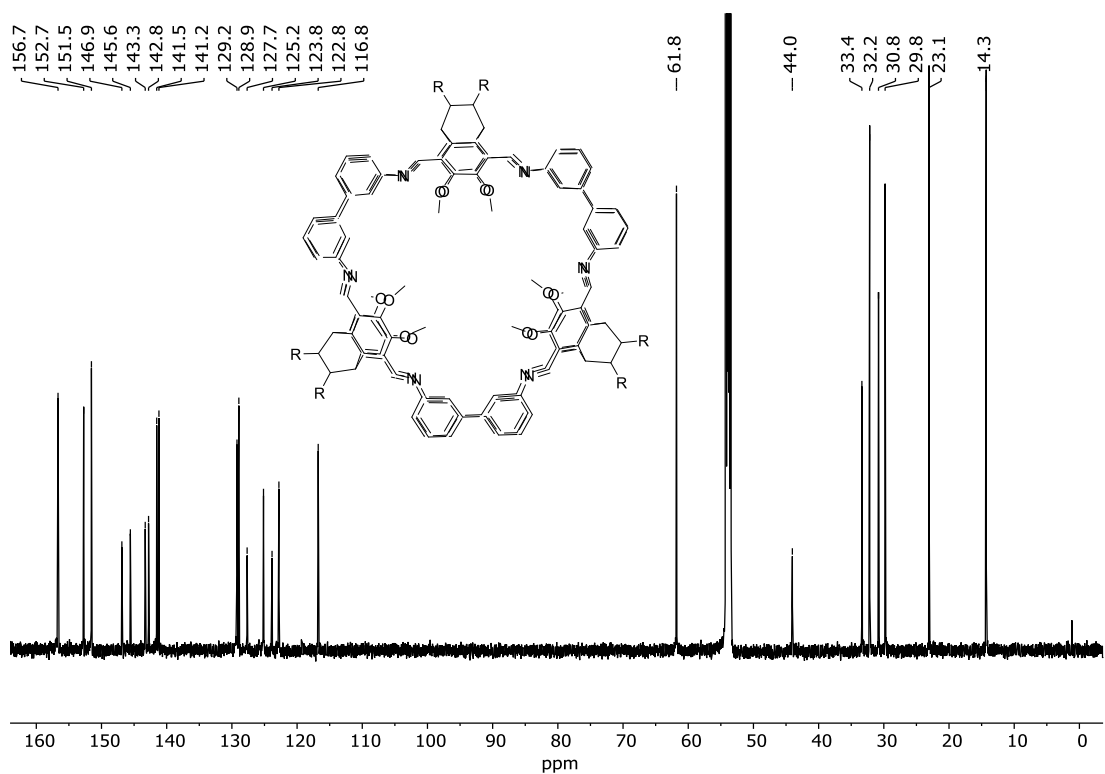


Abbildung 87:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 151 MHz) von 174.

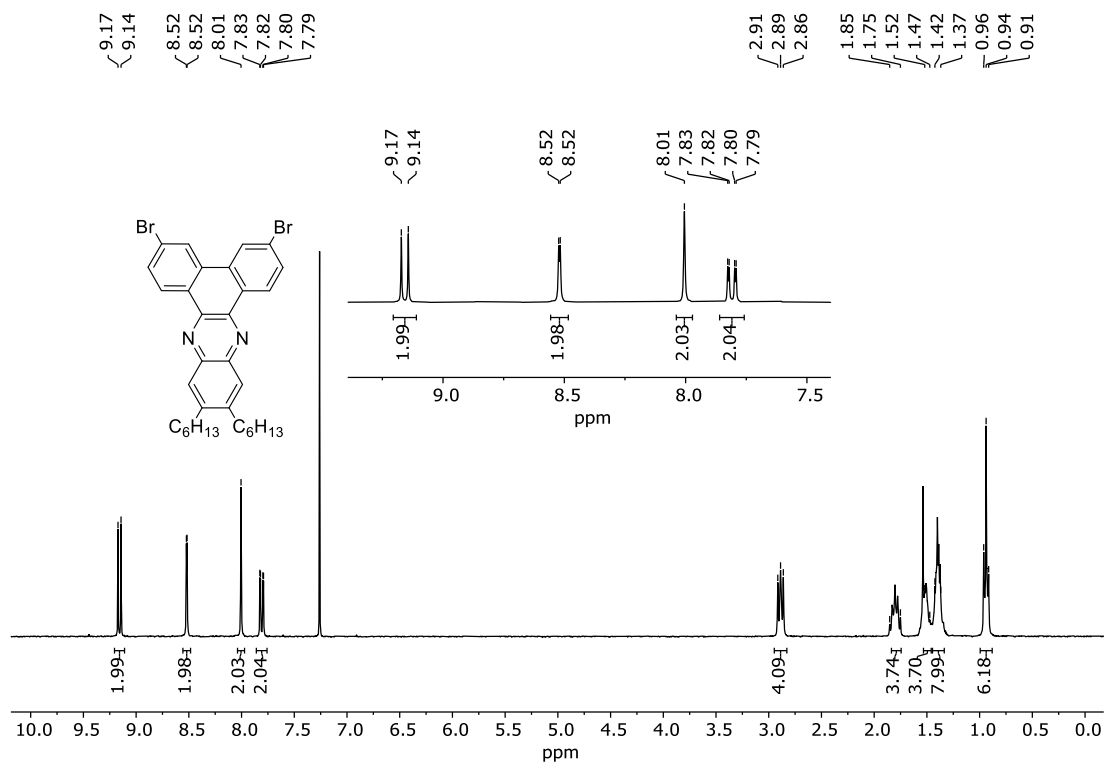


Abbildung 88:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) von 177.

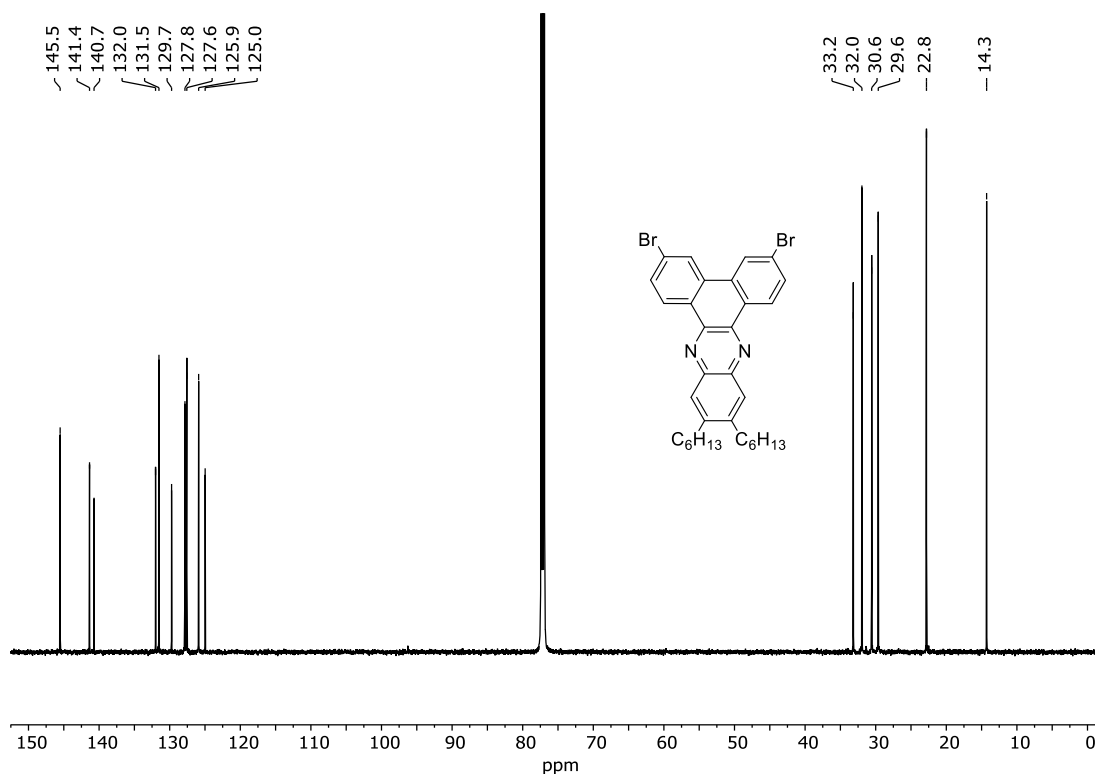
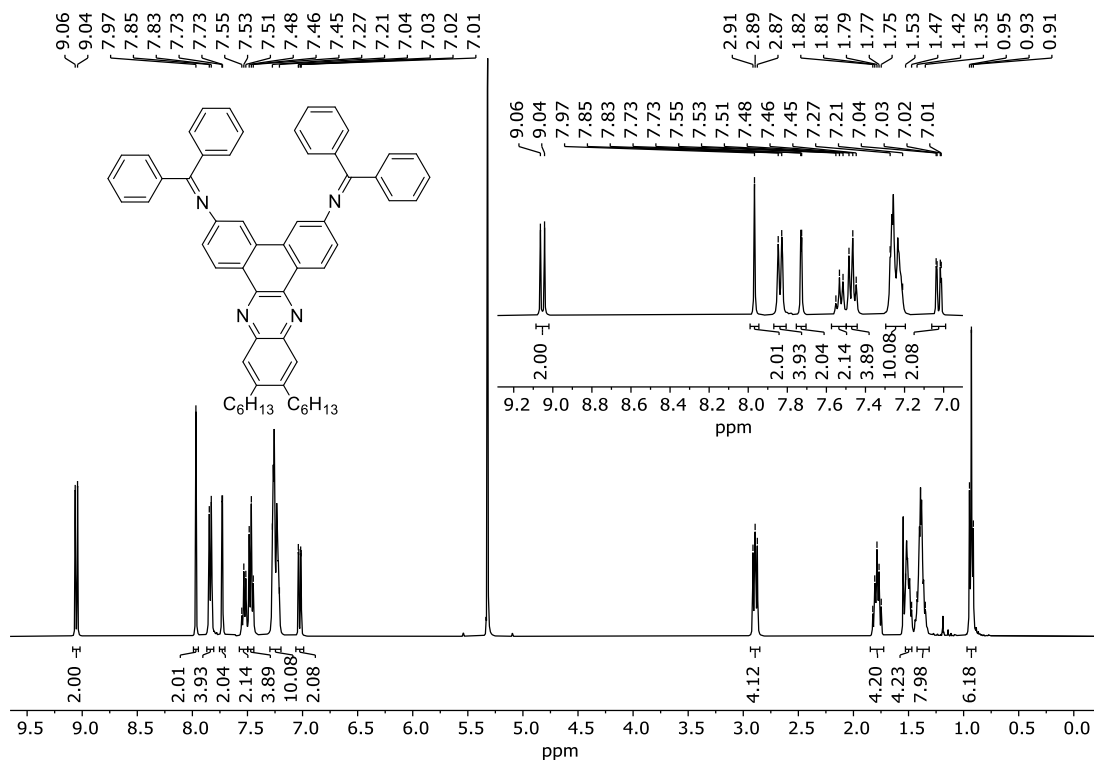
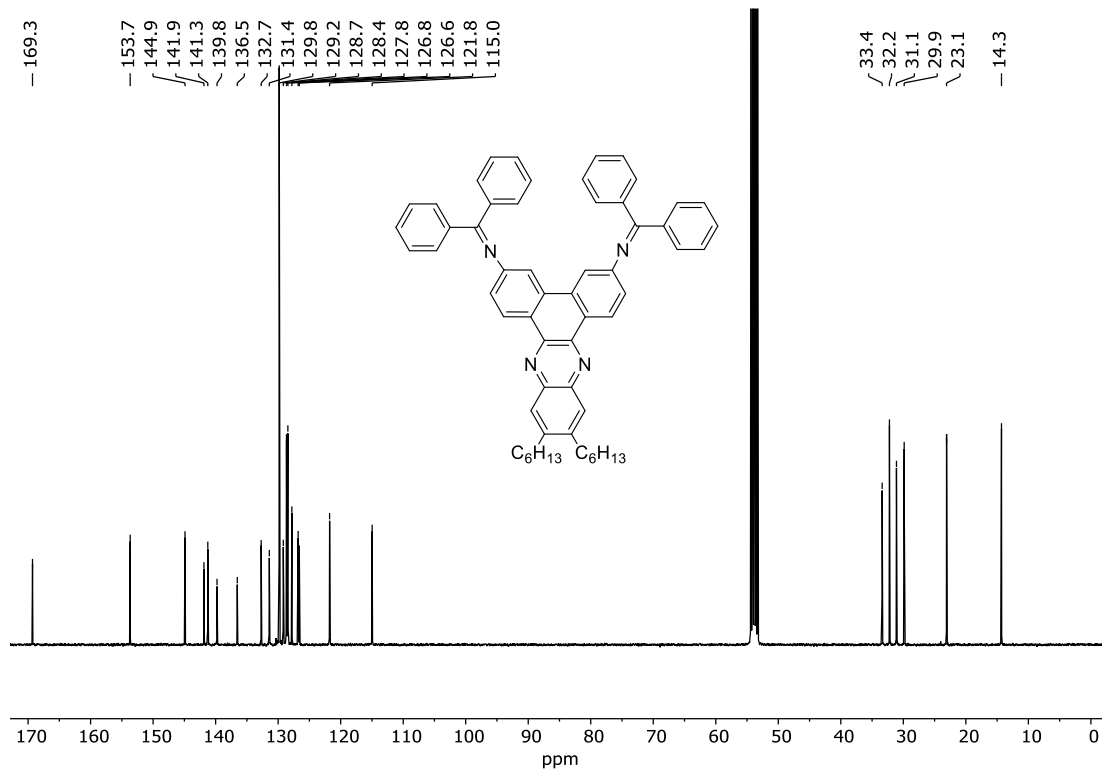
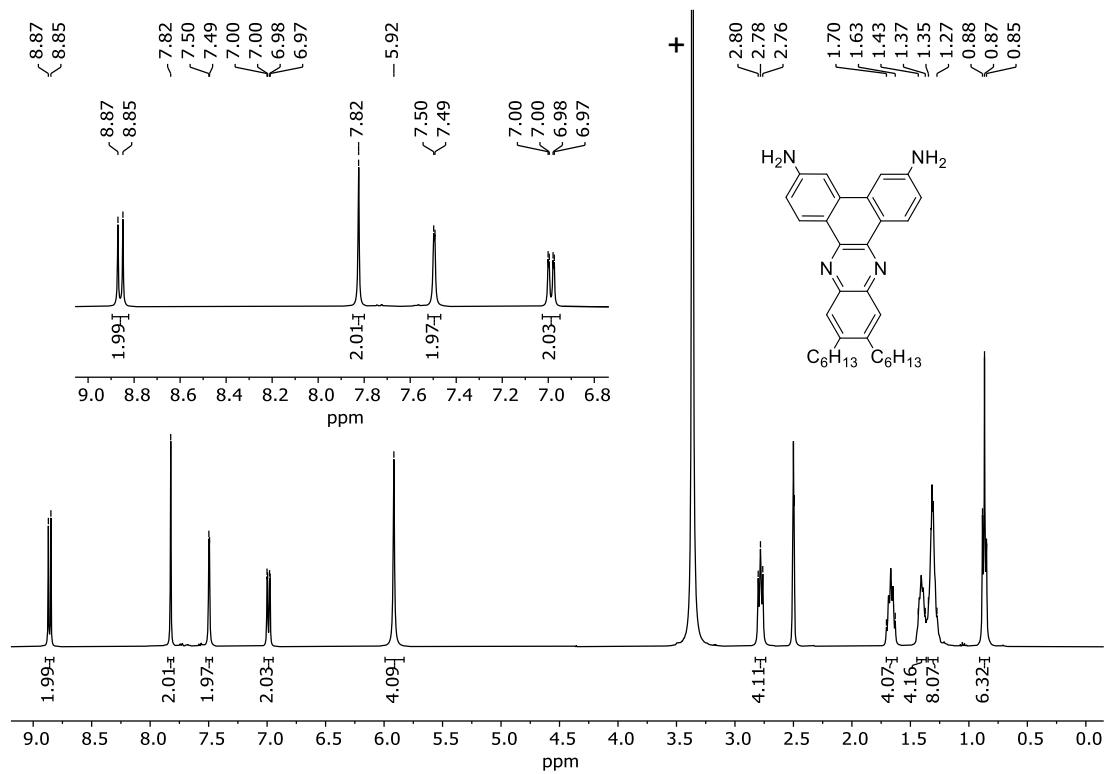


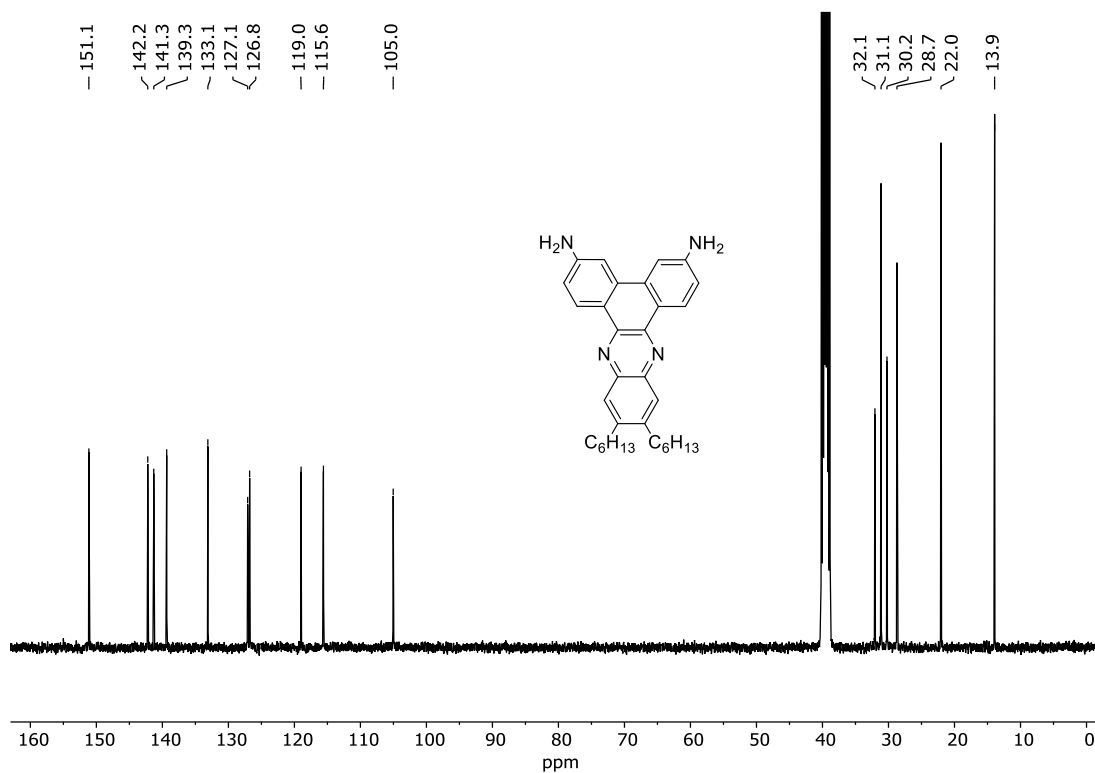
Abbildung 89:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz) von 177.



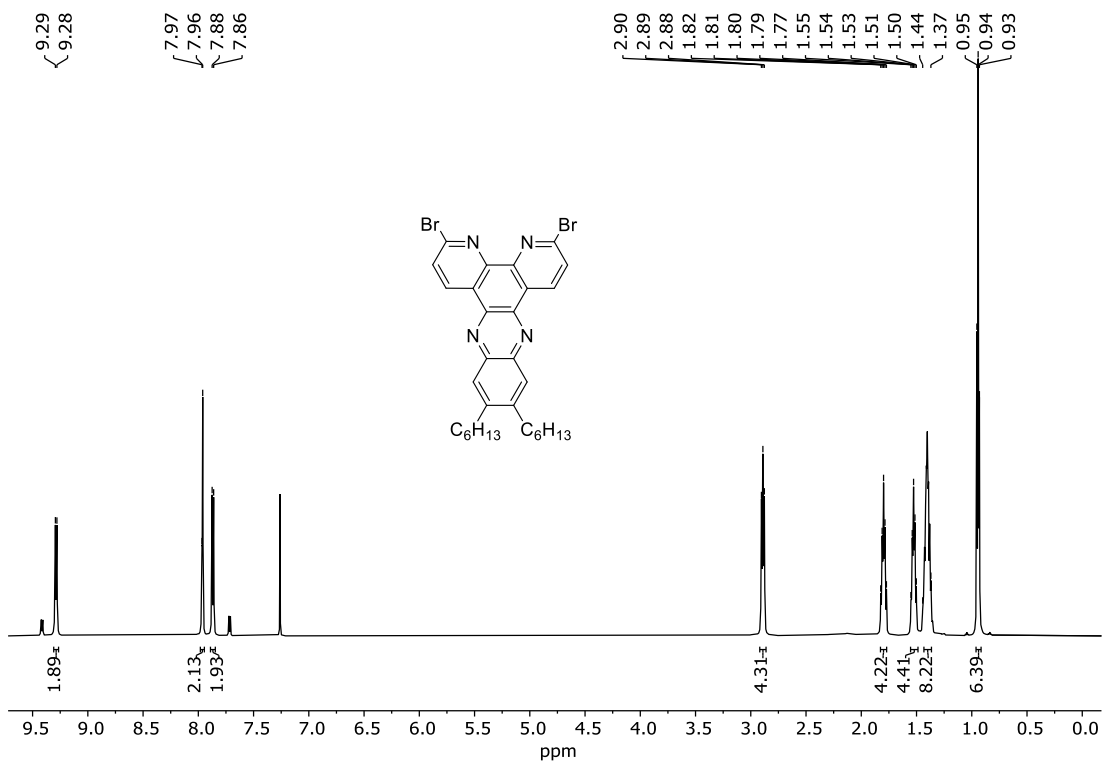
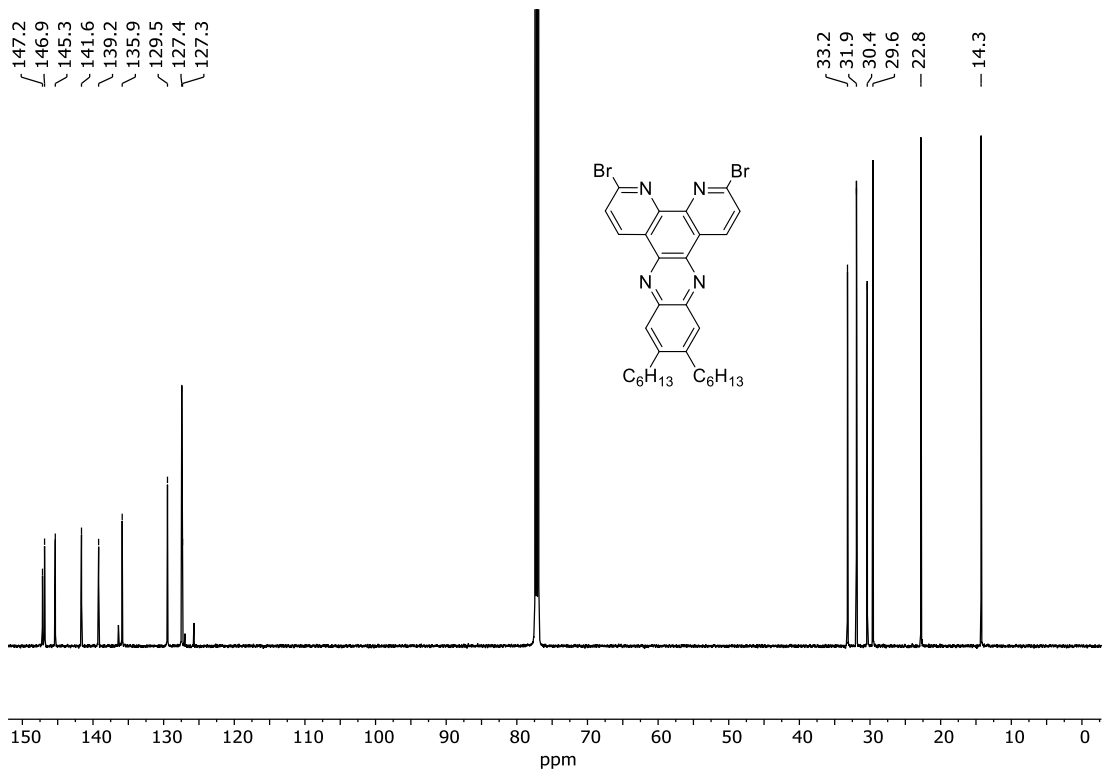
Abbildung 90: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz) von 179.Abbildung 91: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz) von 179.

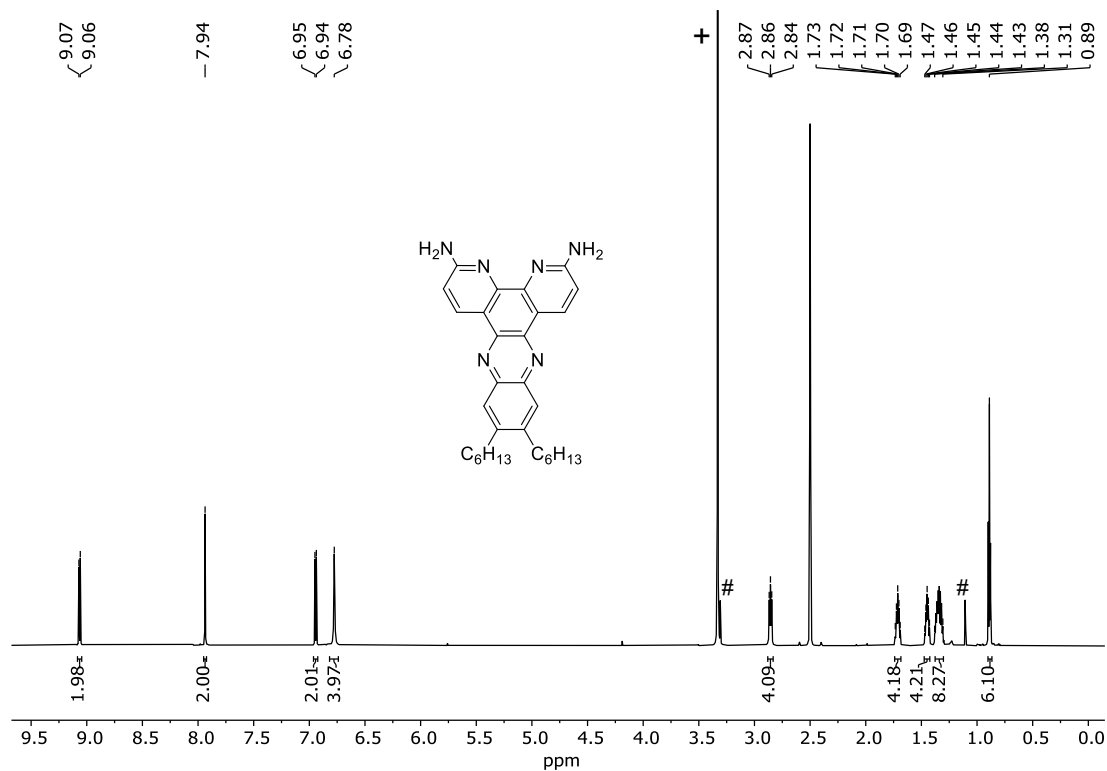


**Abbildung 92:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) von **180**. Signale von Lösungsmittelresten: +: H<sub>2</sub>O.

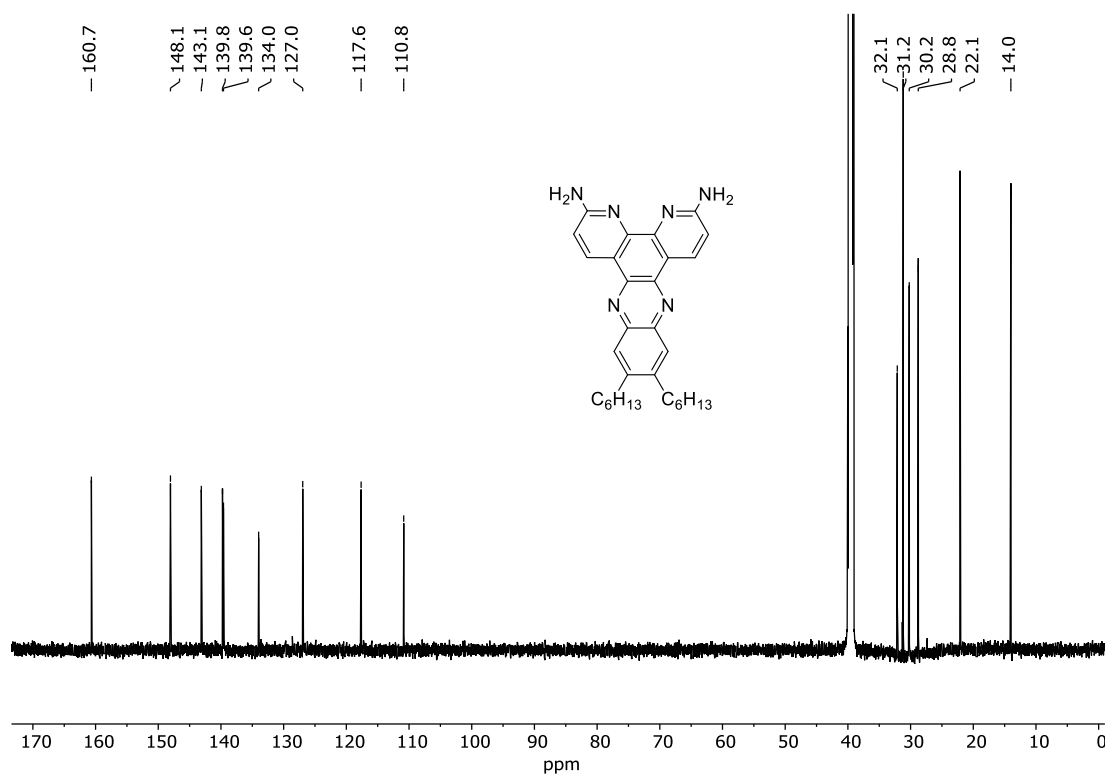


**Abbildung 93:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, 101 MHz) von **180**.

Abbildung 94: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) von **183**.Abbildung 95: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz) von **183**.



**Abbildung 96:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 700 MHz) von **185**. Signale von Lösungsmittelresten: #:  $\text{Et}_2\text{O}$ , +:  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Abbildung 97:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 176 MHz) von **185**.

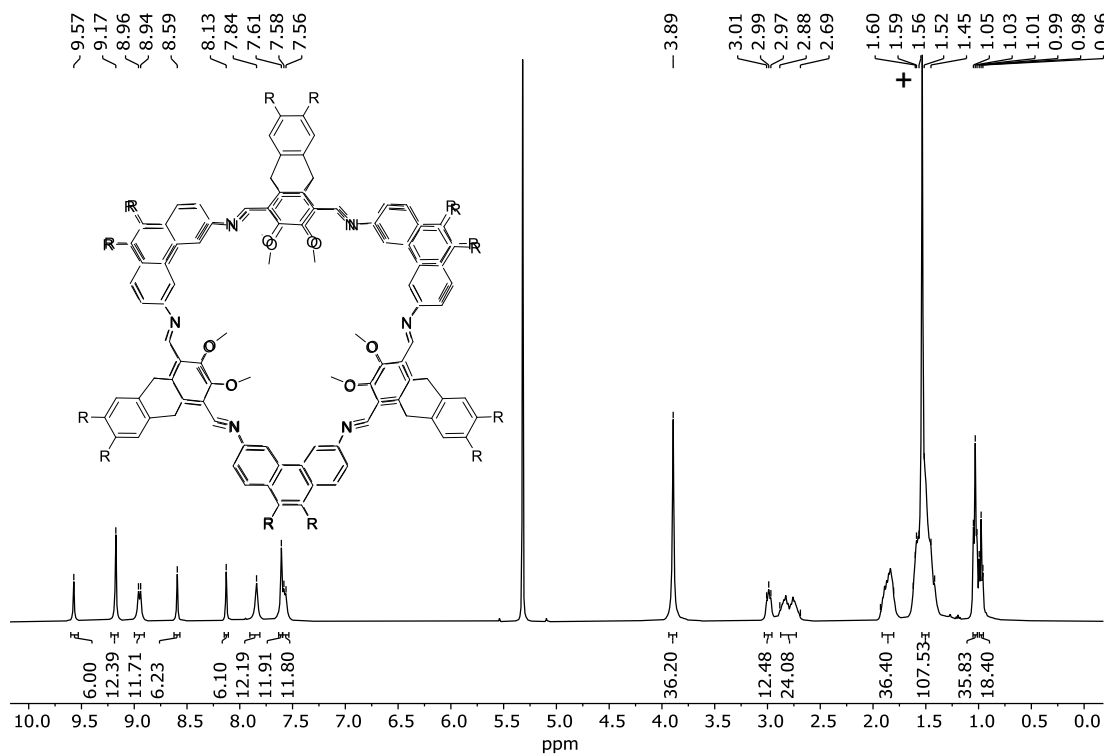


Abbildung 98: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz) von **186**. Signale von Lösungsmittelresten: +: H<sub>2</sub>O.

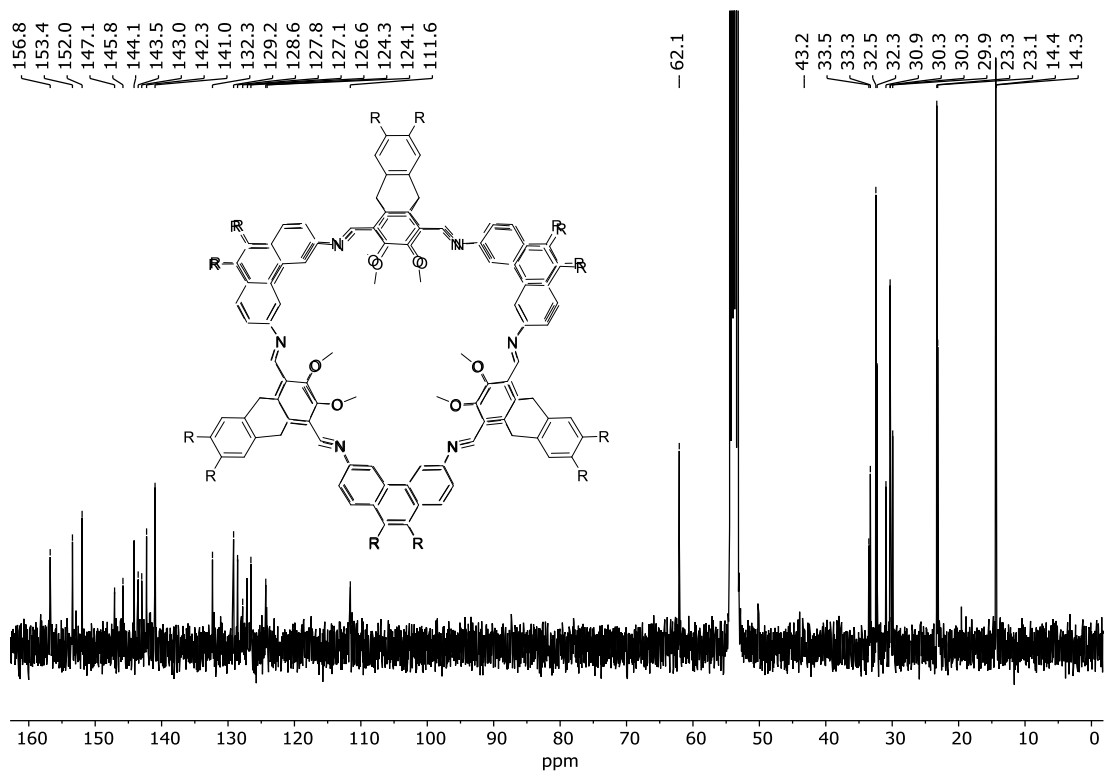


Abbildung 99: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz) von **186**.

## 2. 2D-NMR-Spektren

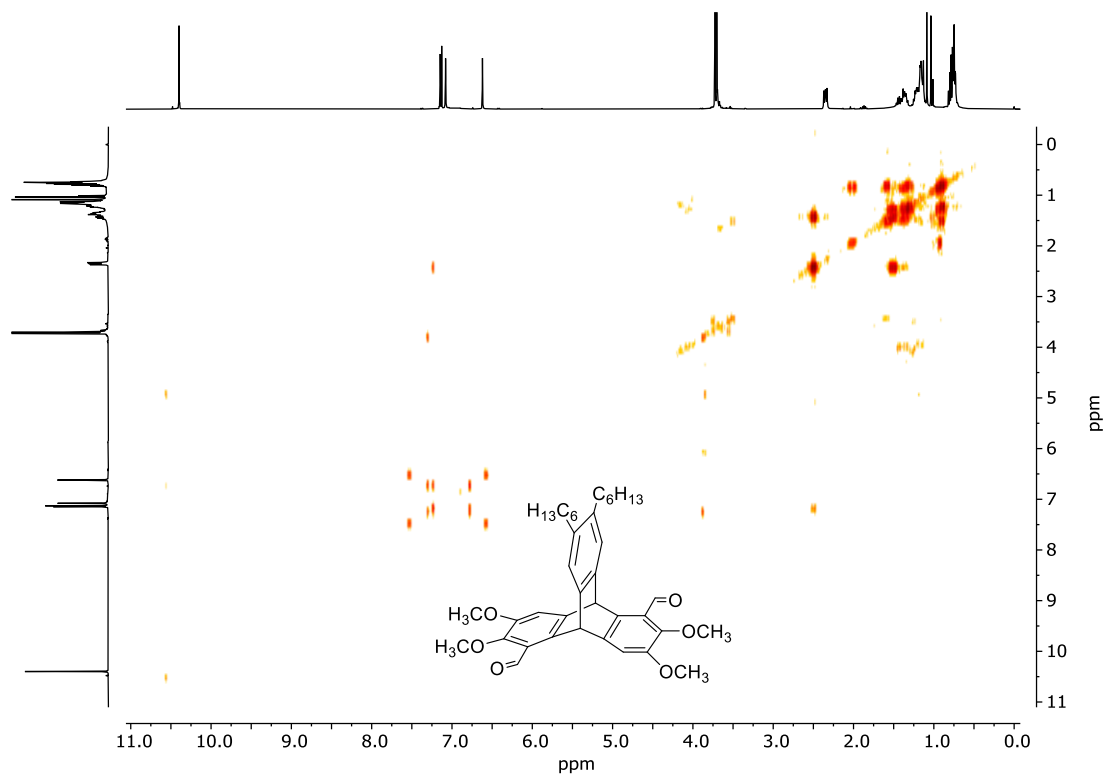


Abbildung 100:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **110**.

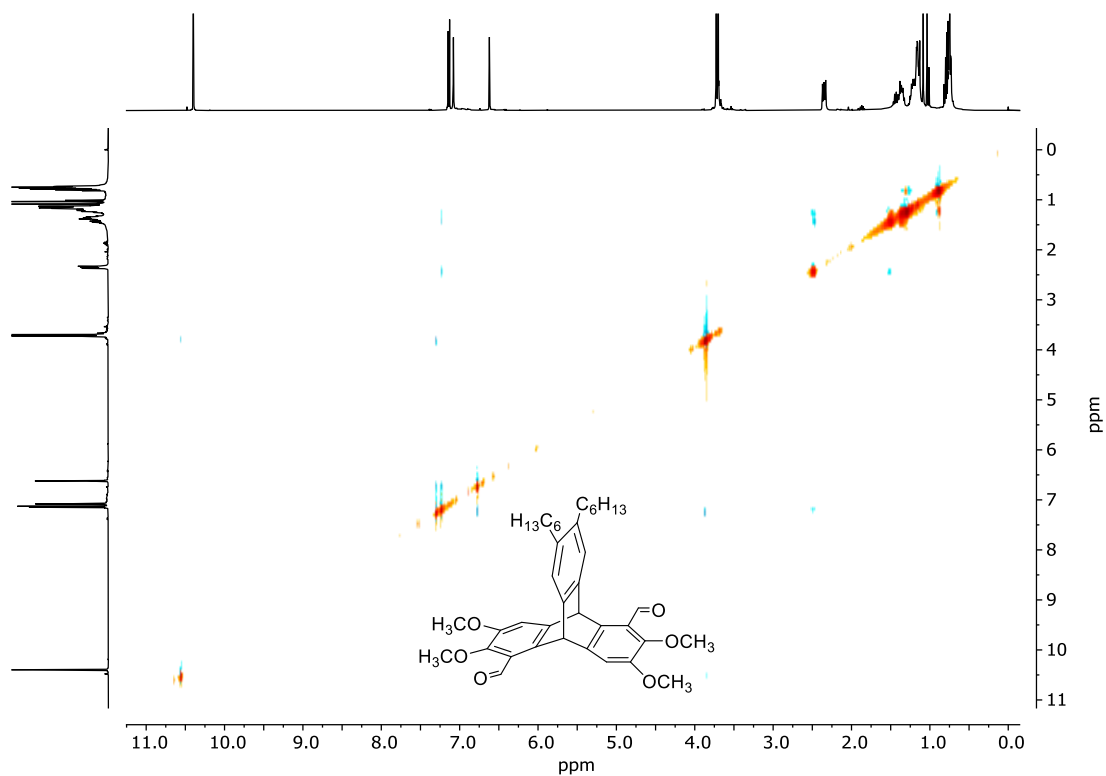


Abbildung 101:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **110**.

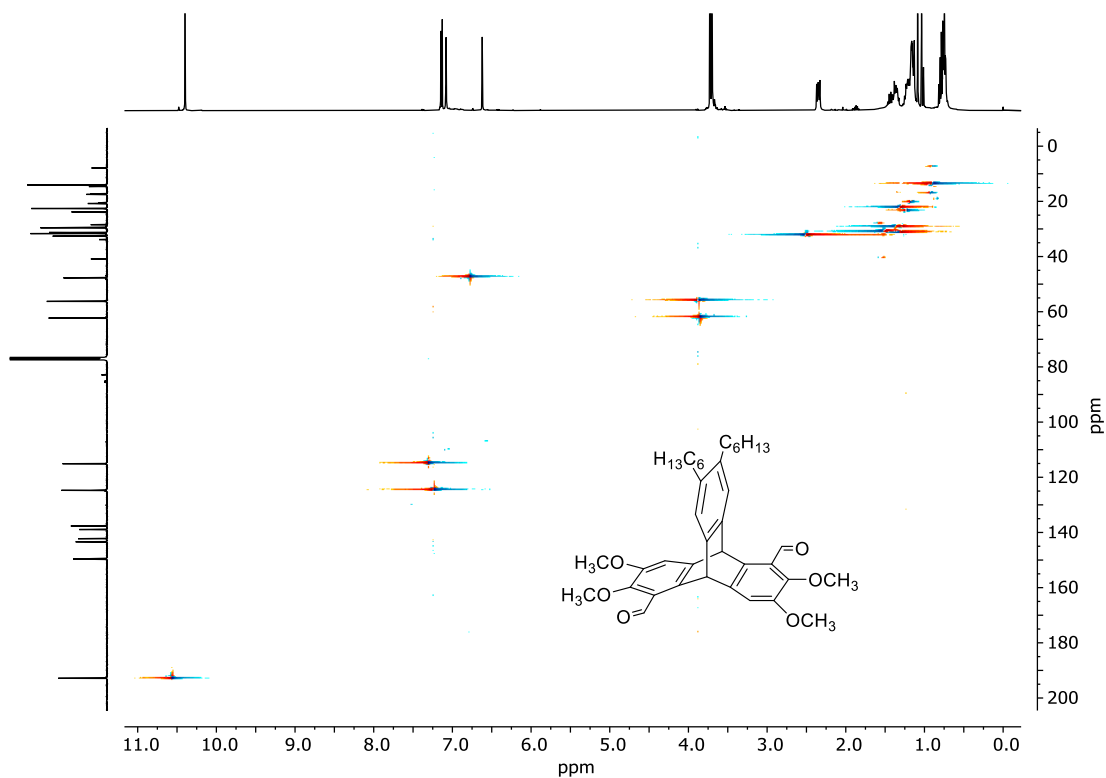


Abbildung 102:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von **110**.

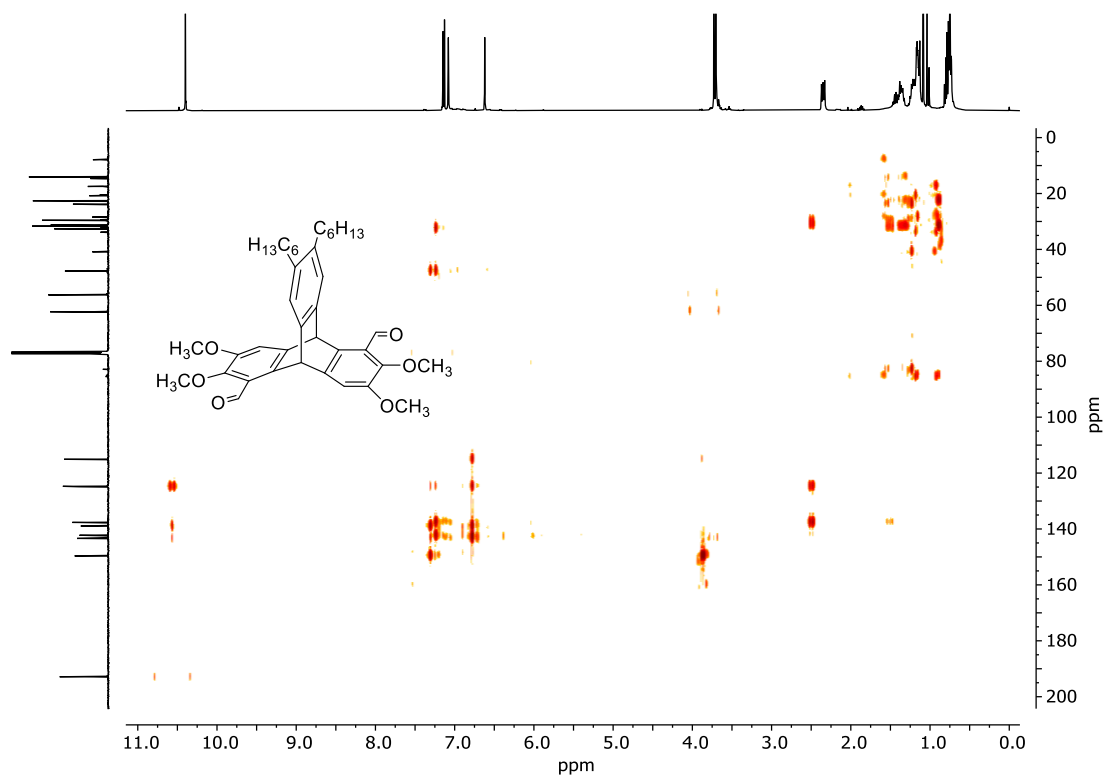


Abbildung 103:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von **110**.

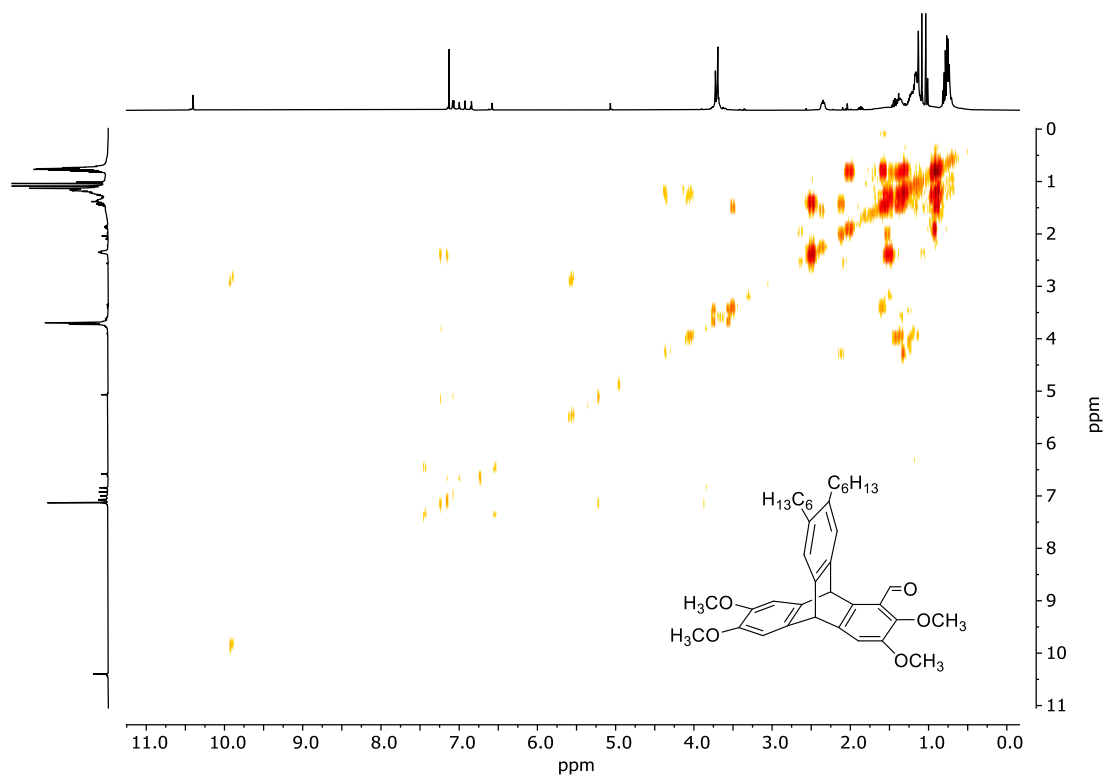


Abbildung 104:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **108**.

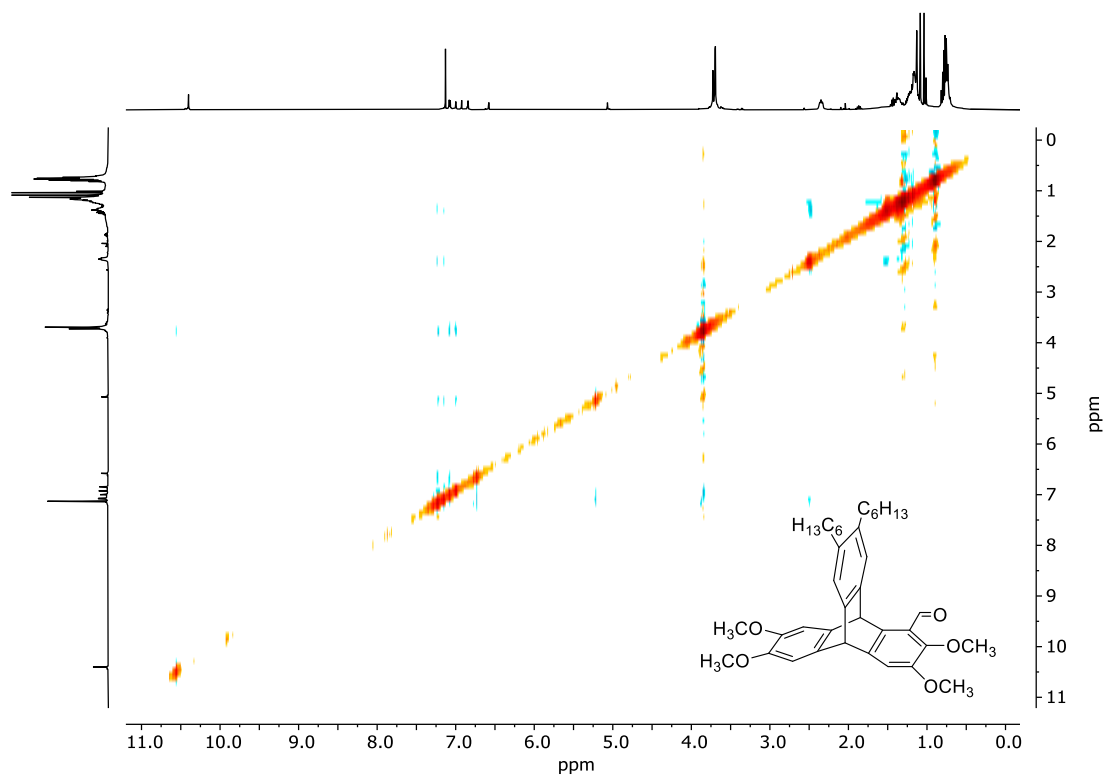


Abbildung 105:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **108**.



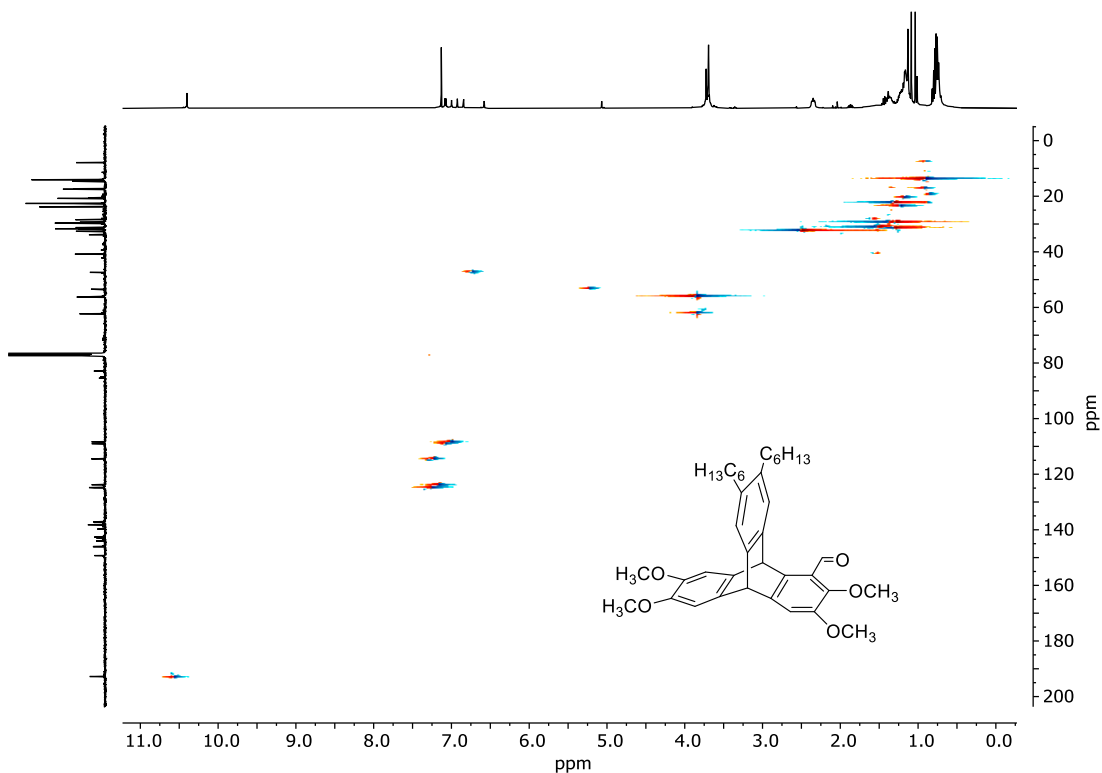


Abbildung 106:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von **108**.

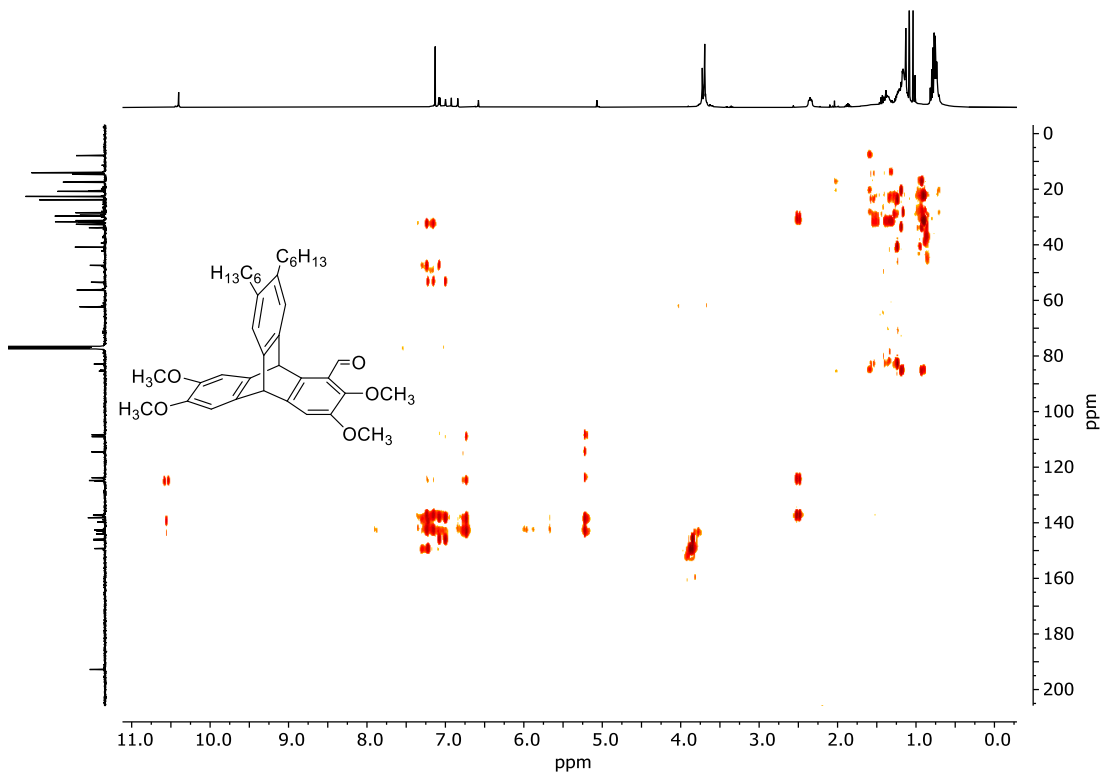


Abbildung 107:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von **108**.

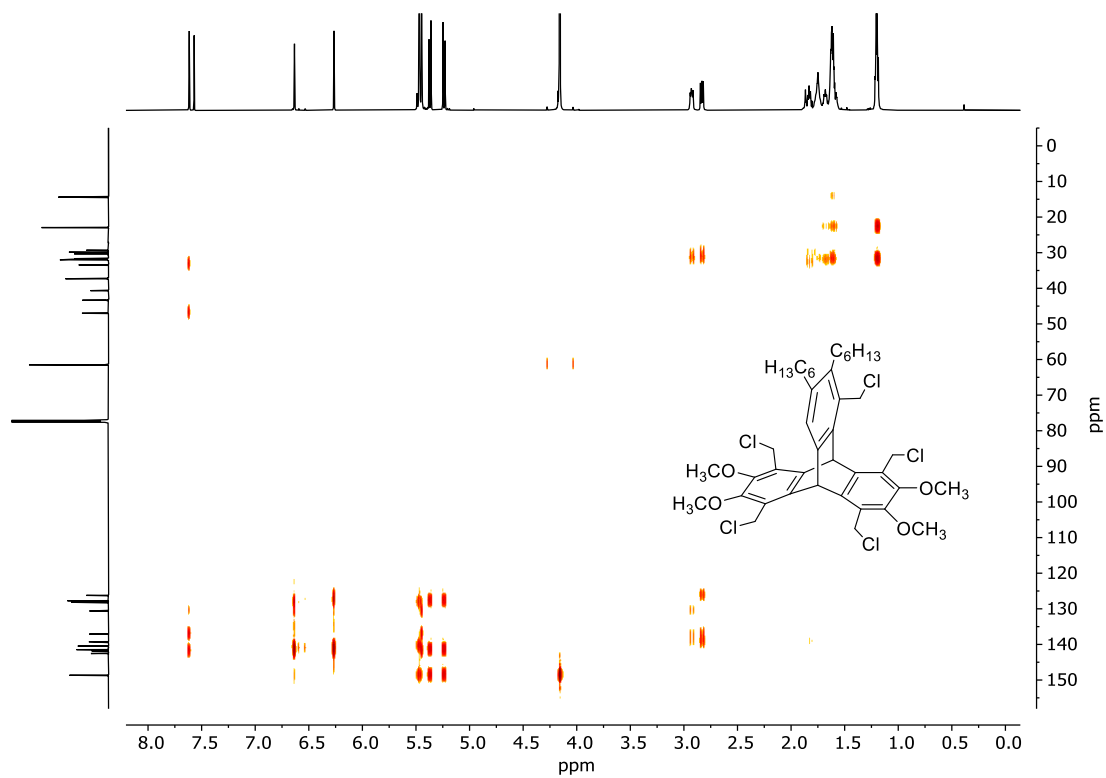


Abbildung 108:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) von **128**.

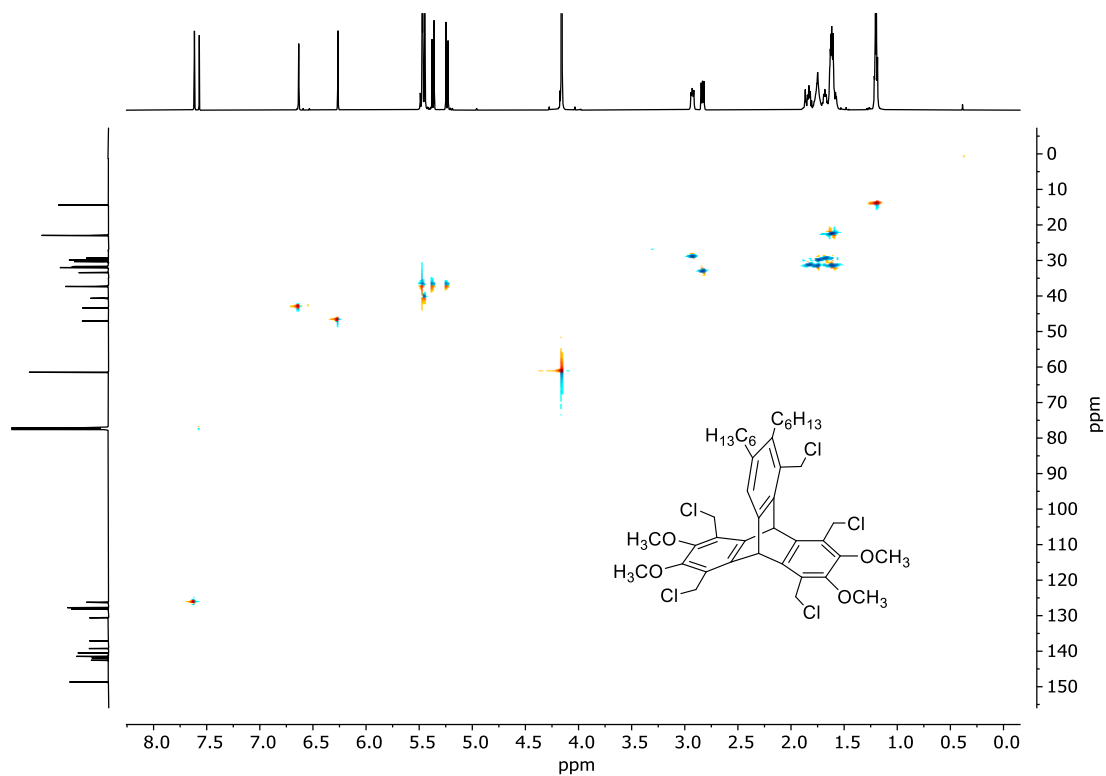


Abbildung 109:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) von **128**.

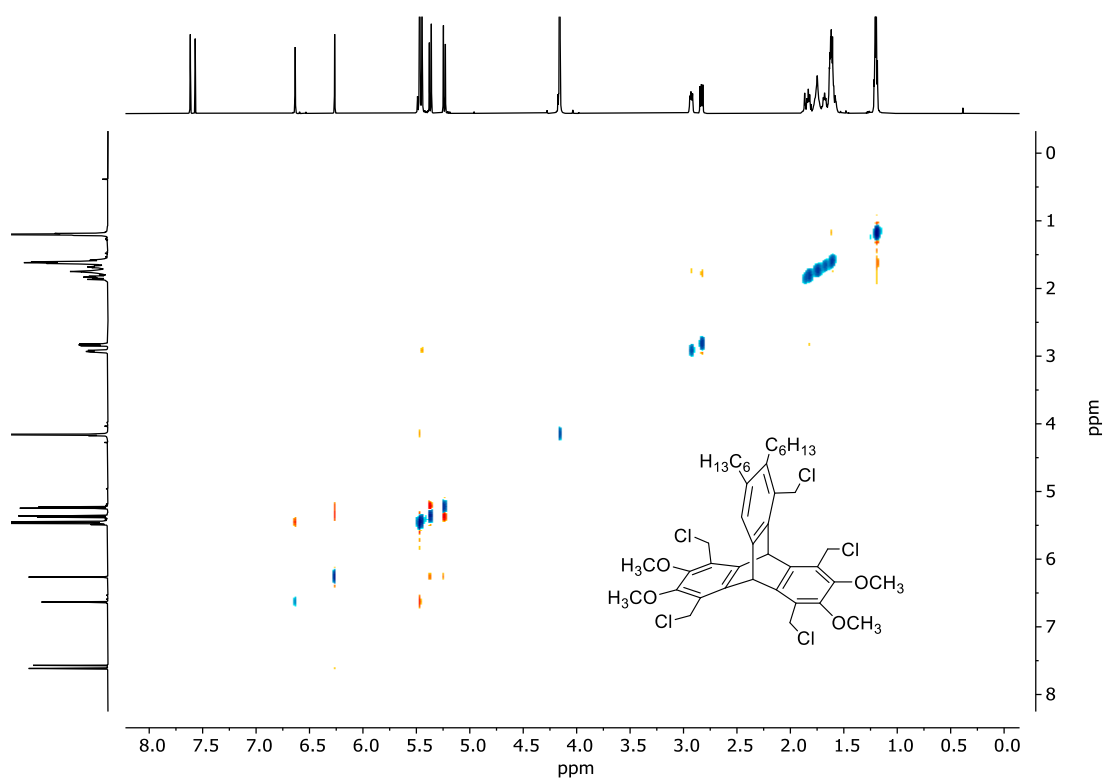


Abbildung 110:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, 151 MHz) von **128**.

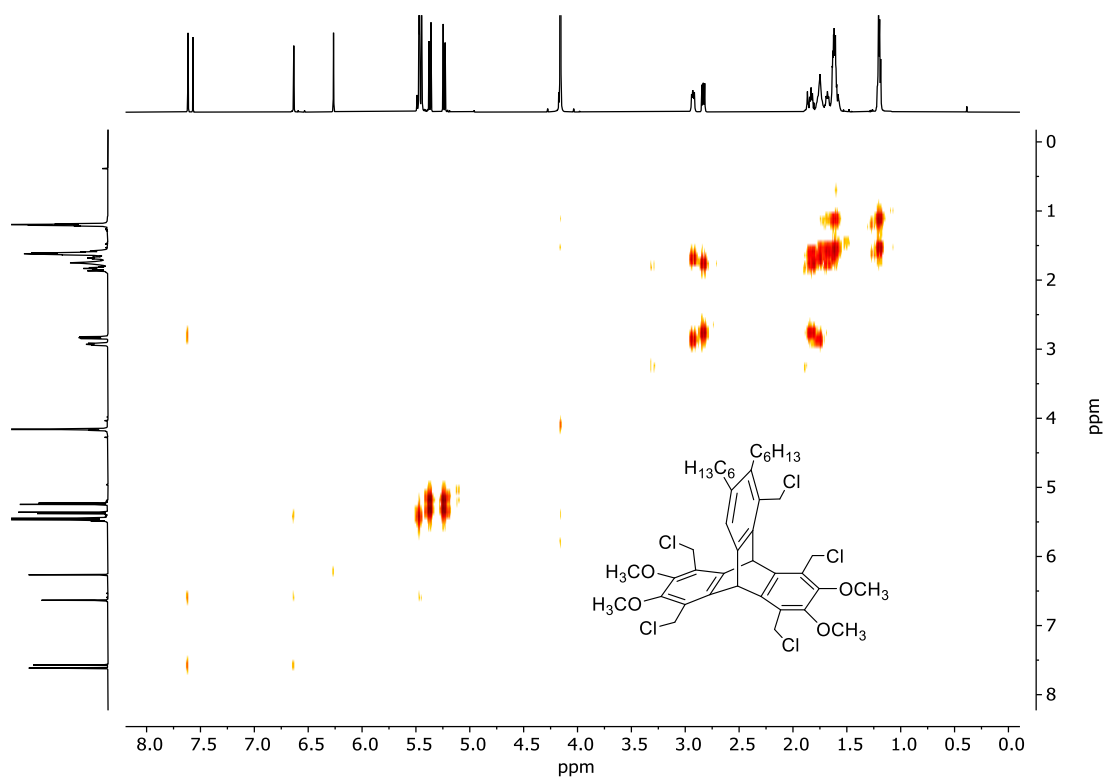


Abbildung 111:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, 151 MHz) von **128**.

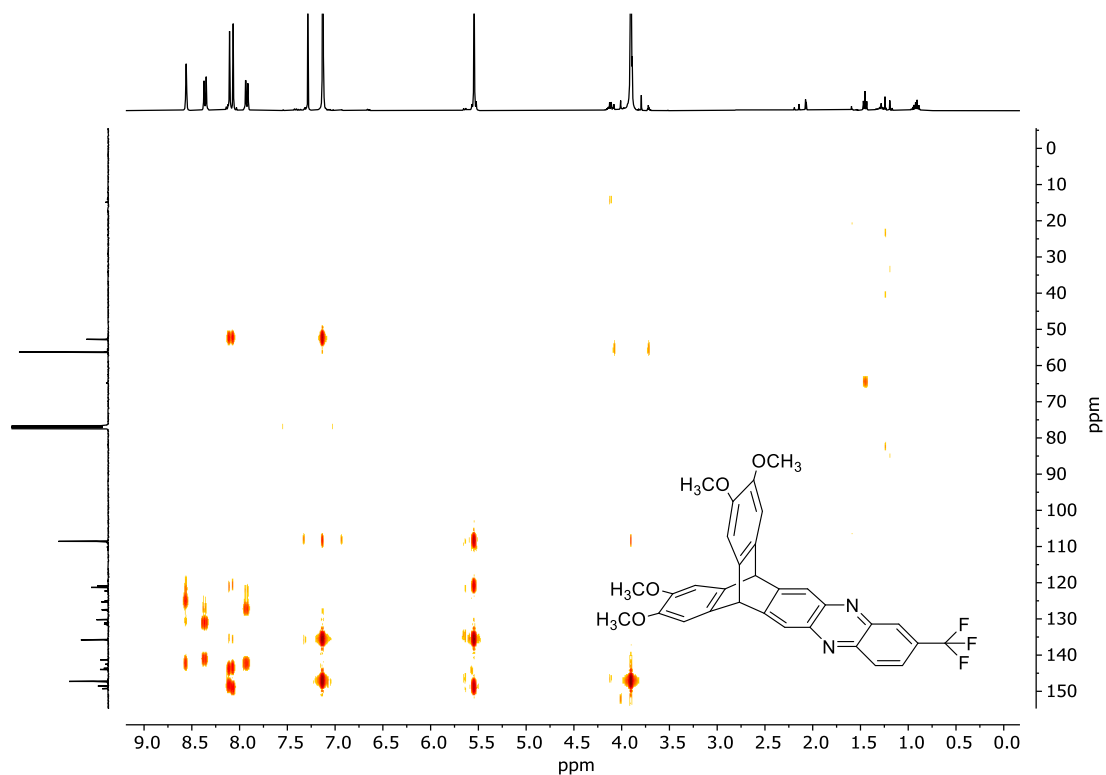


Abbildung 112:  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von 141.

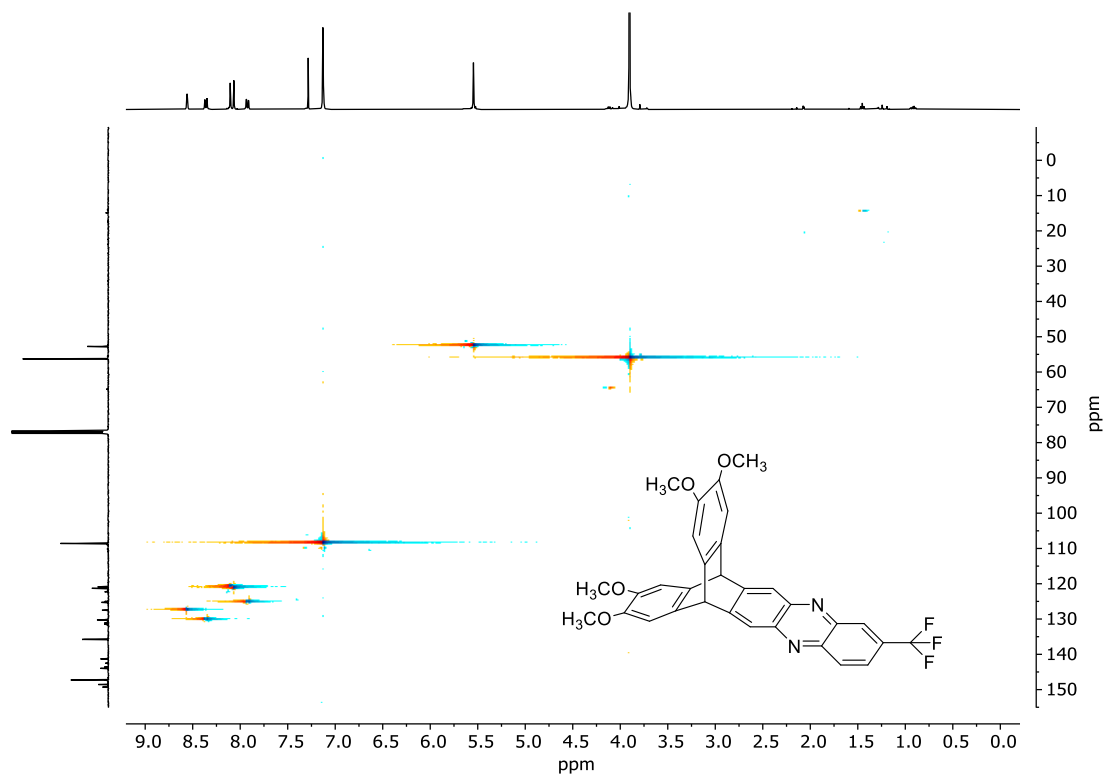


Abbildung 113:  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von 141.

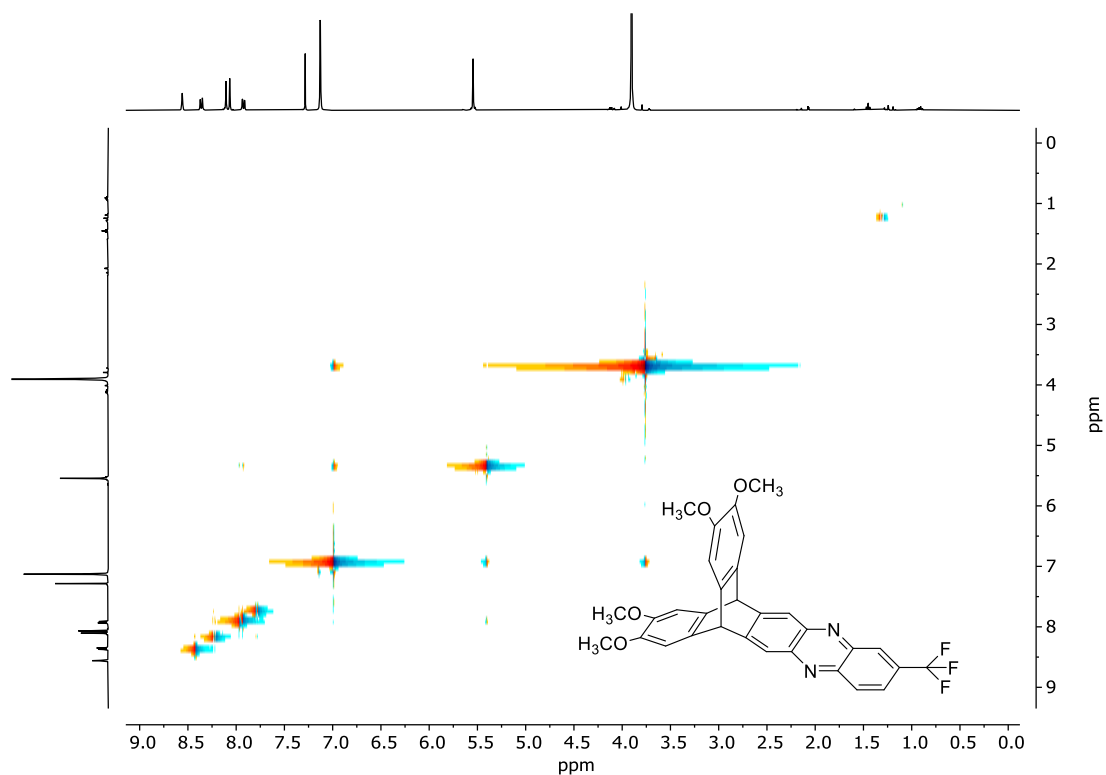


Abbildung 114:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von 141.

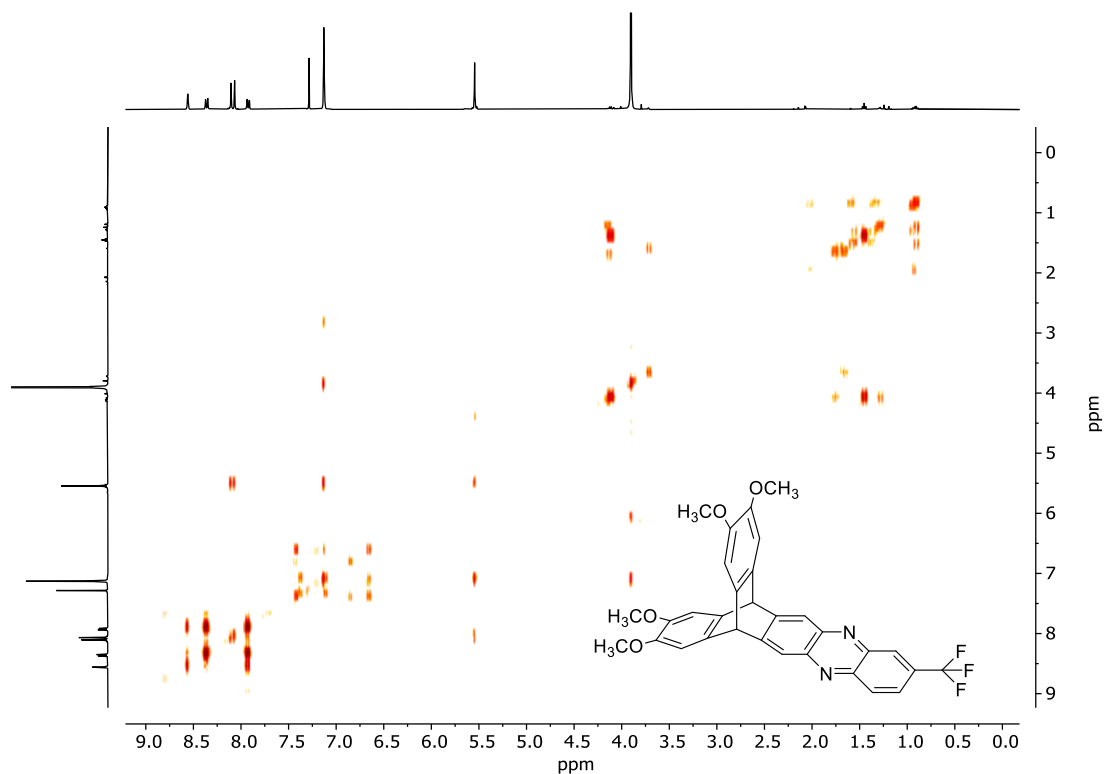


Abbildung 115:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von 141.

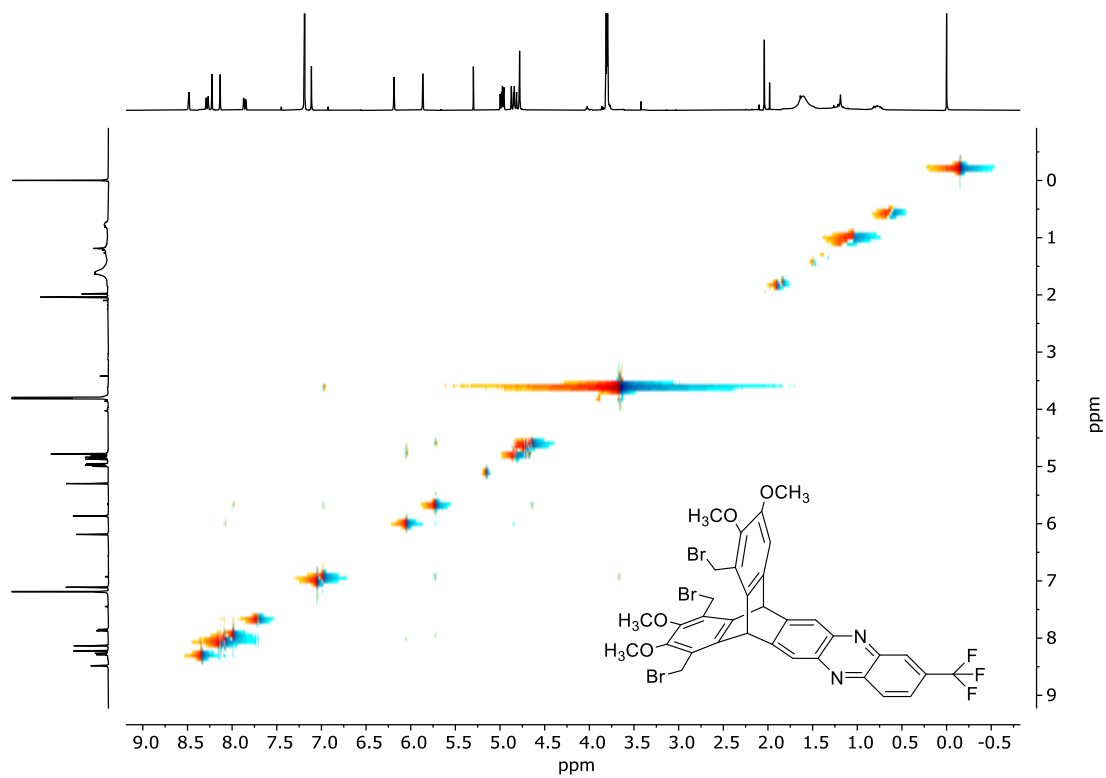


Abbildung 116:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **144**.

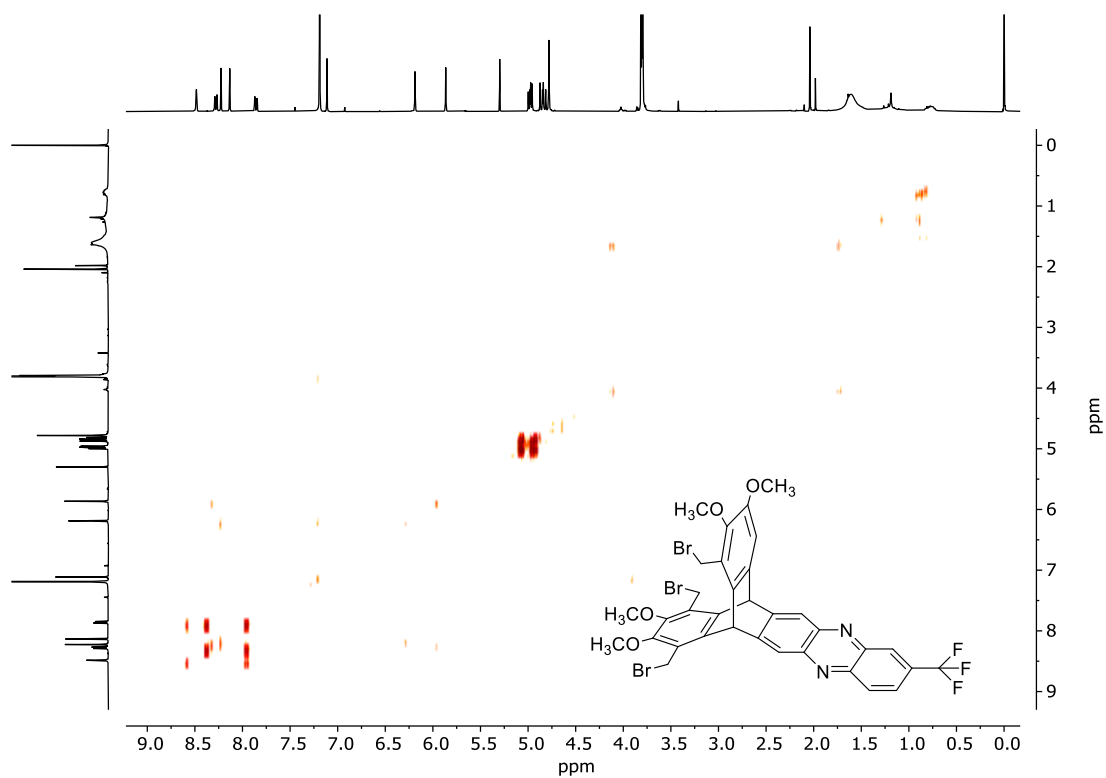


Abbildung 117:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **144**.

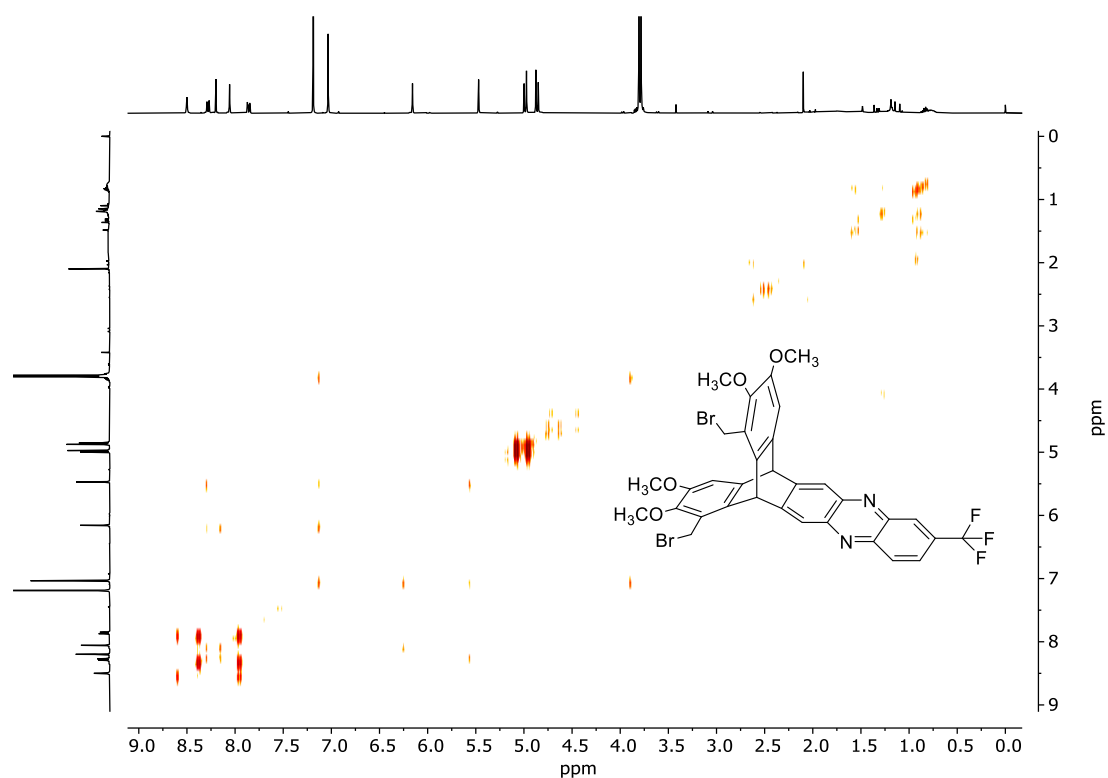


Abbildung 118:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von 145.

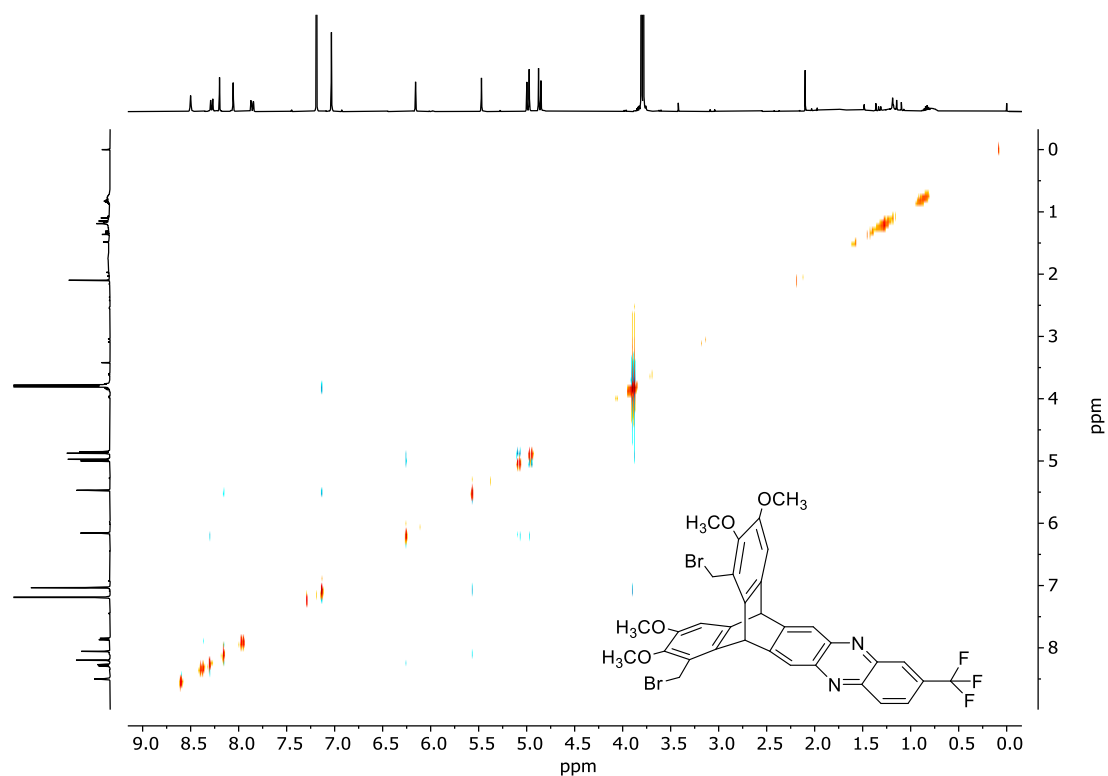


Abbildung 119:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von 145.

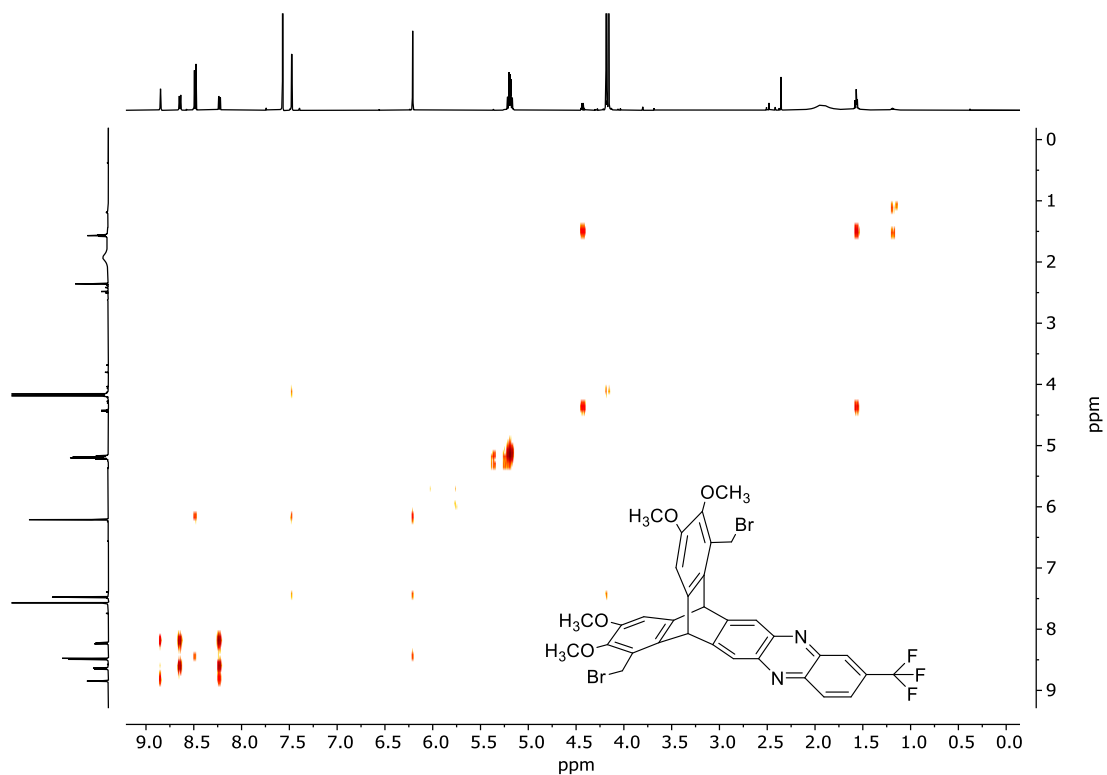


Abbildung 120:  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) von 146.

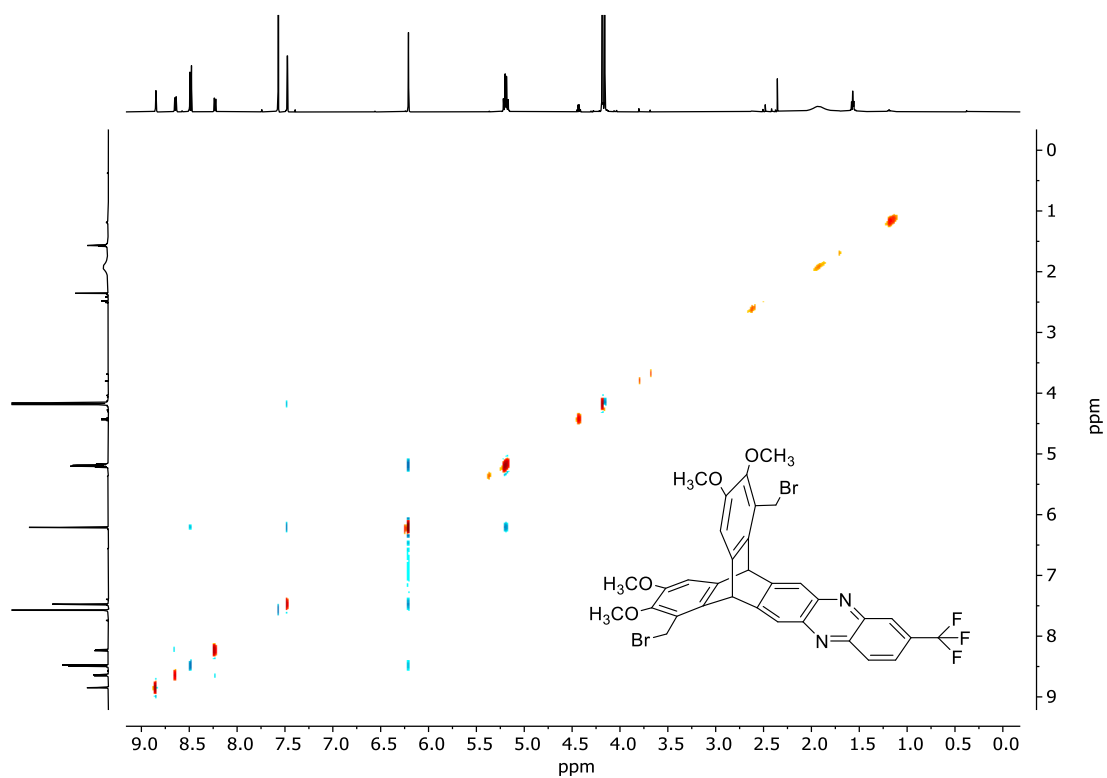


Abbildung 121:  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) von 146.



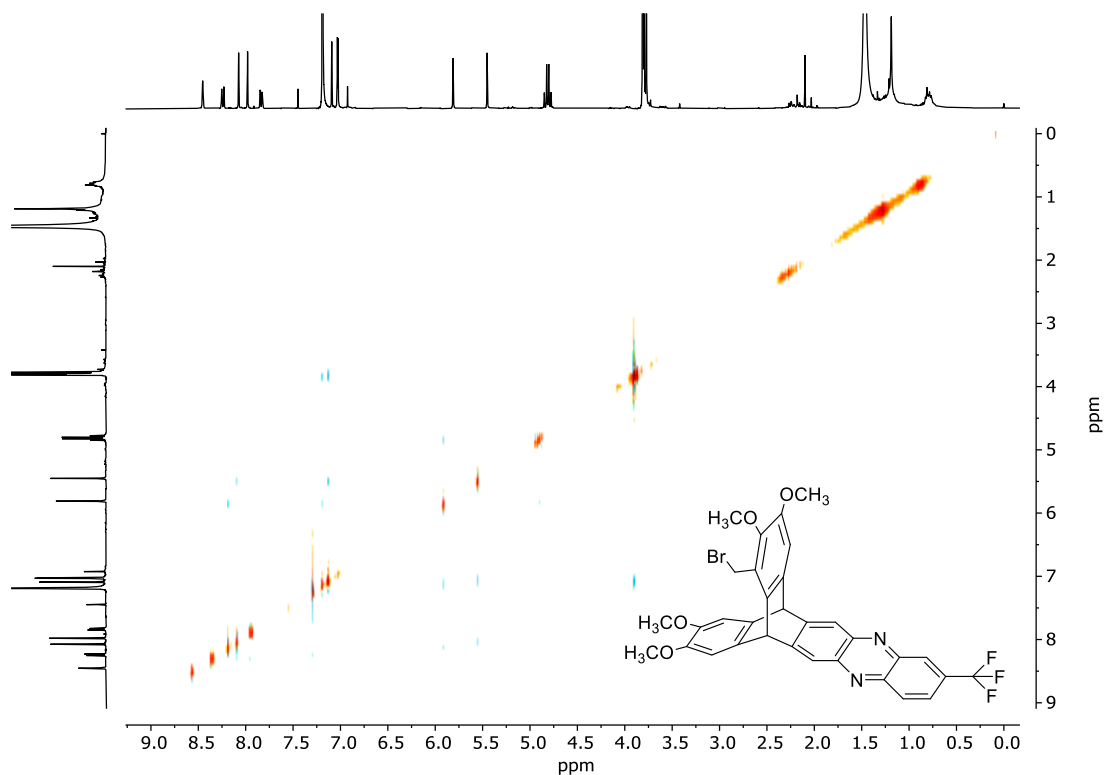


Abbildung 122:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von 147.

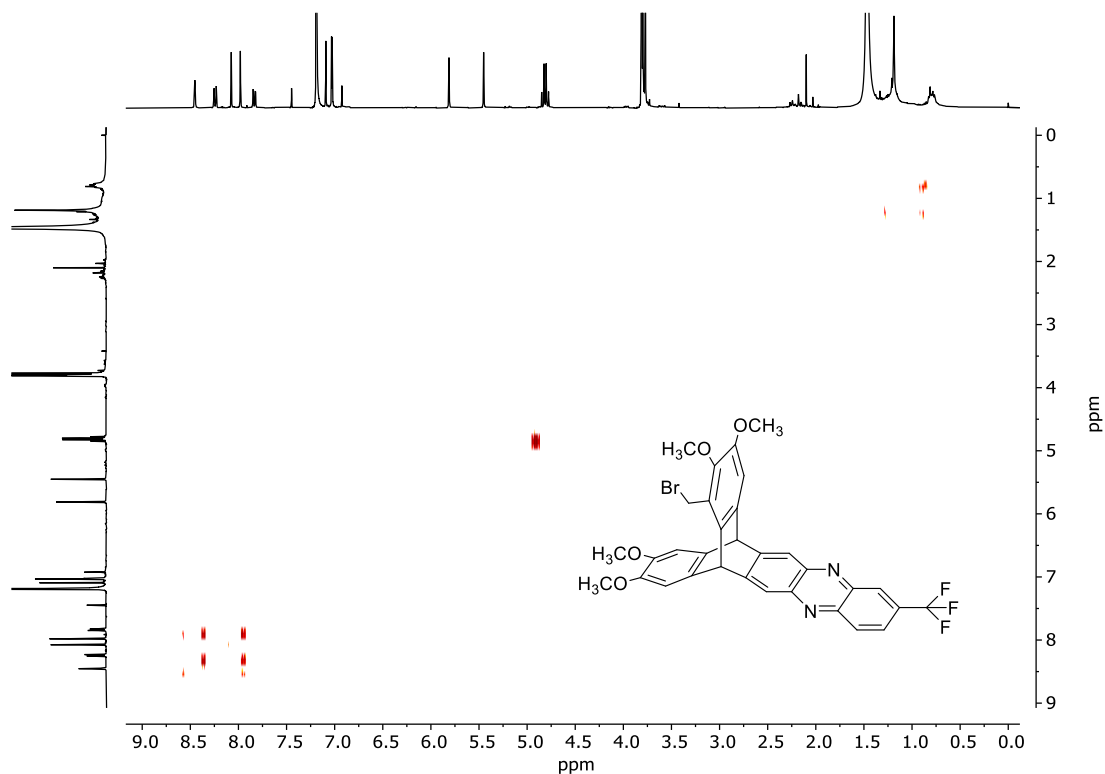


Abbildung 123:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von 147.

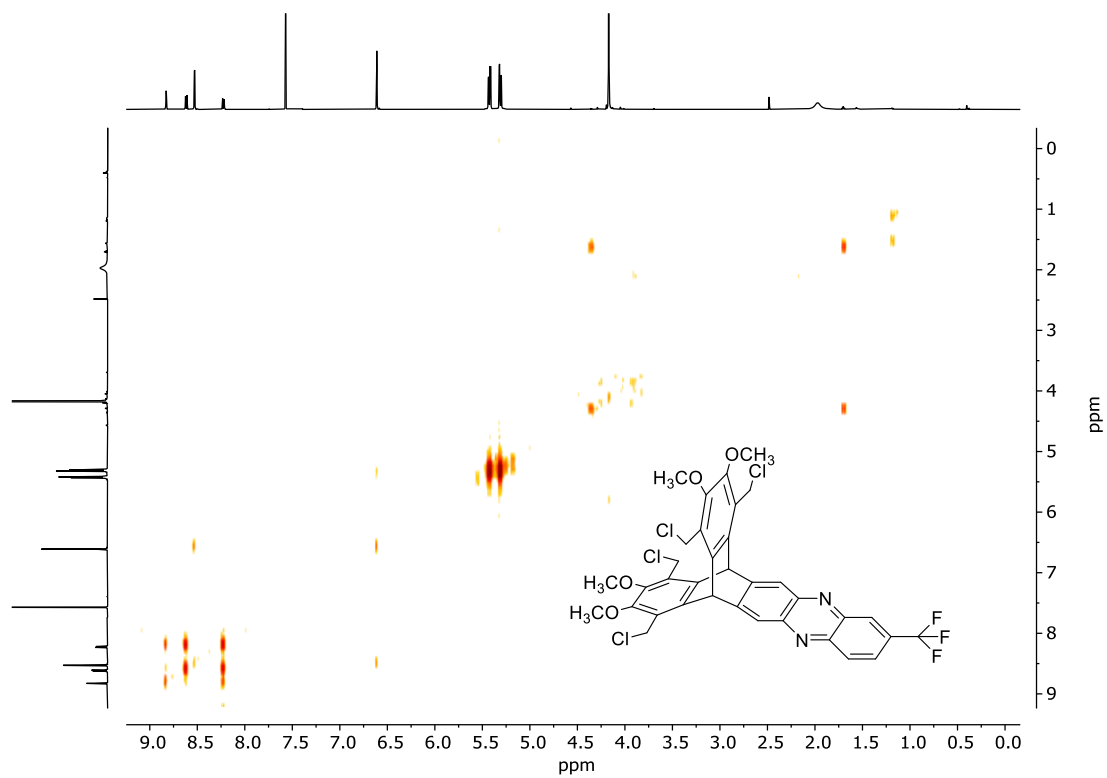


Abbildung 124:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) von **148**.

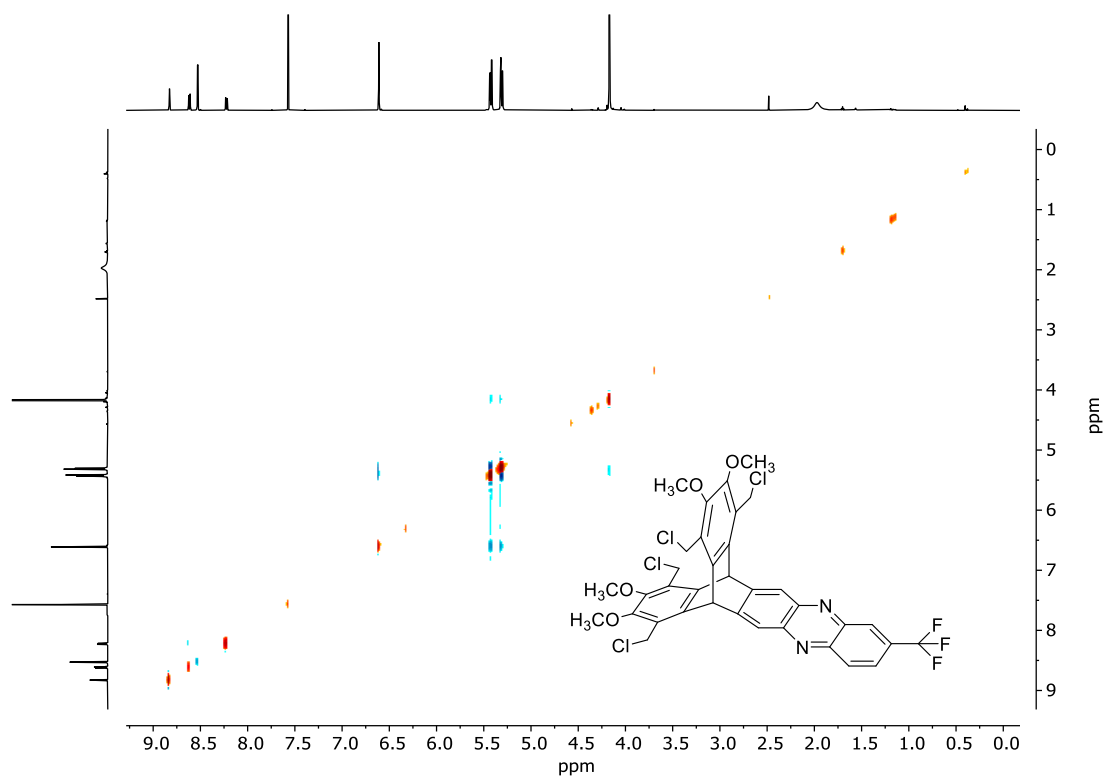


Abbildung 125:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) von **148**.

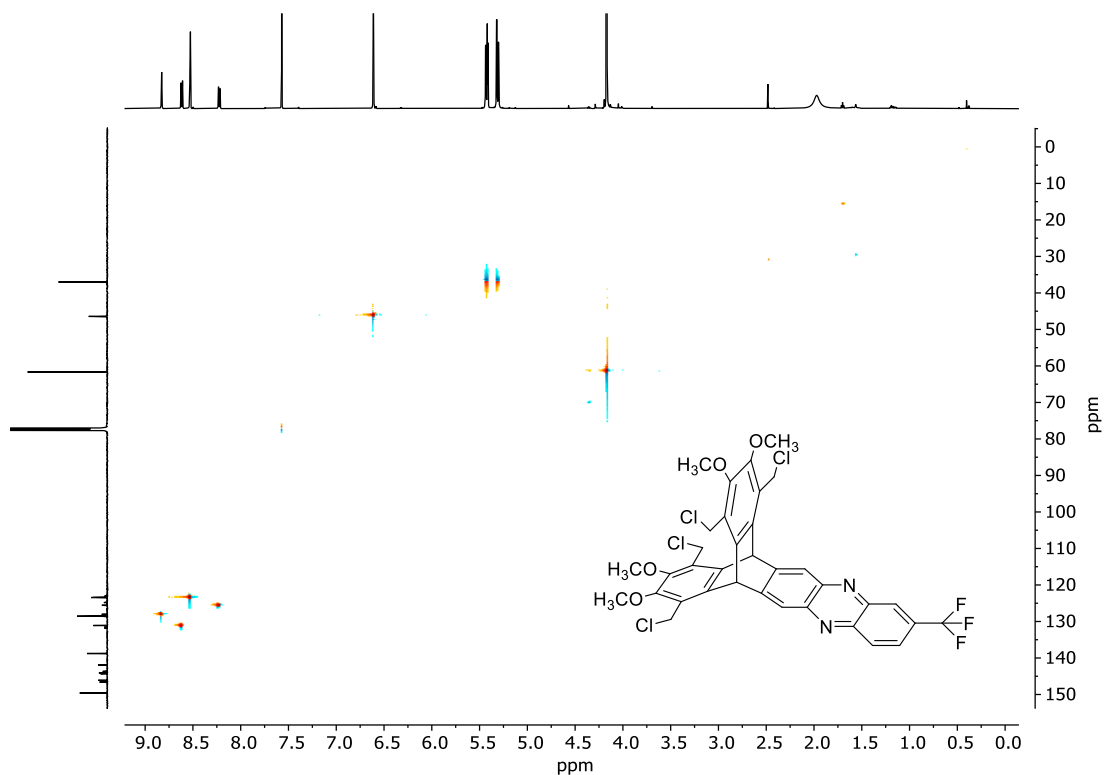


Abbildung 126:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, 151 MHz) von 148.

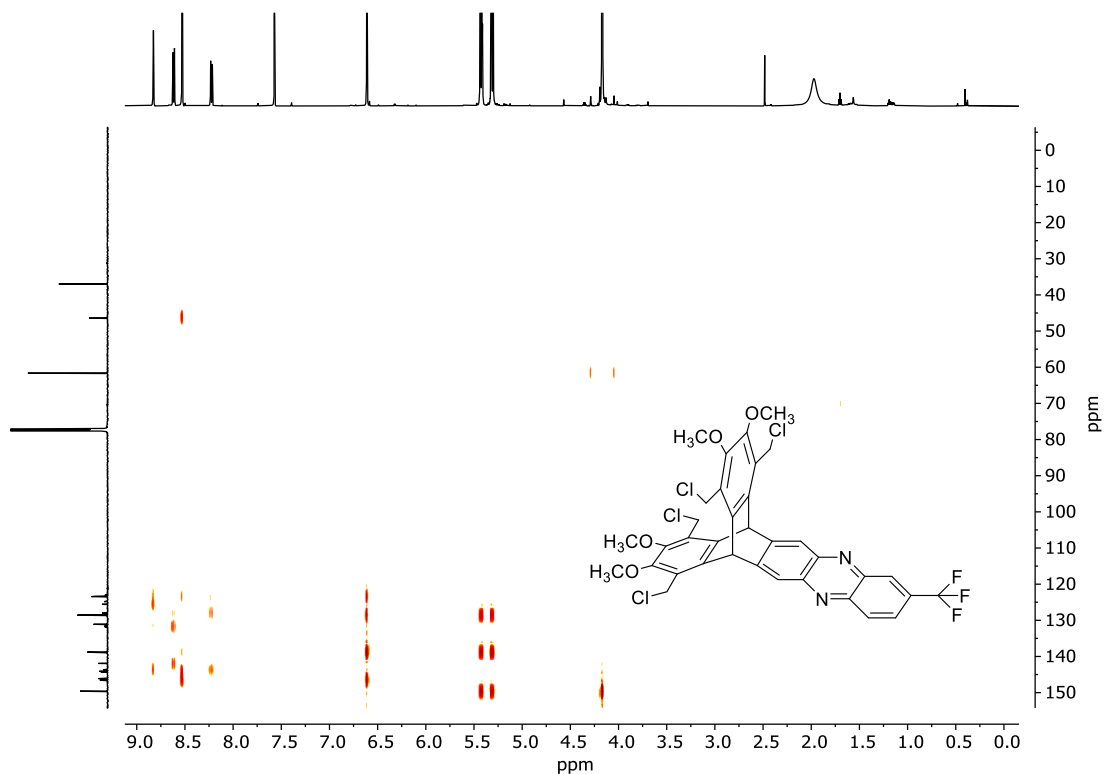


Abbildung 127:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, 151 MHz) von 148.

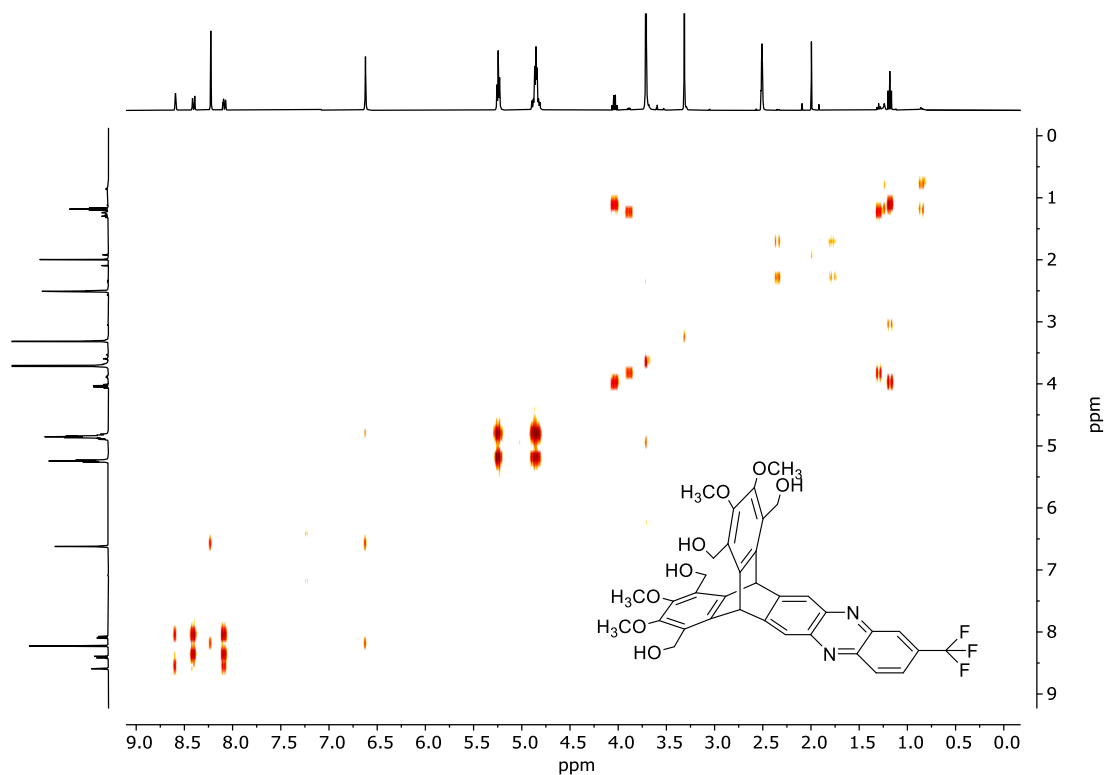


Abbildung 128:  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz) von **150**.

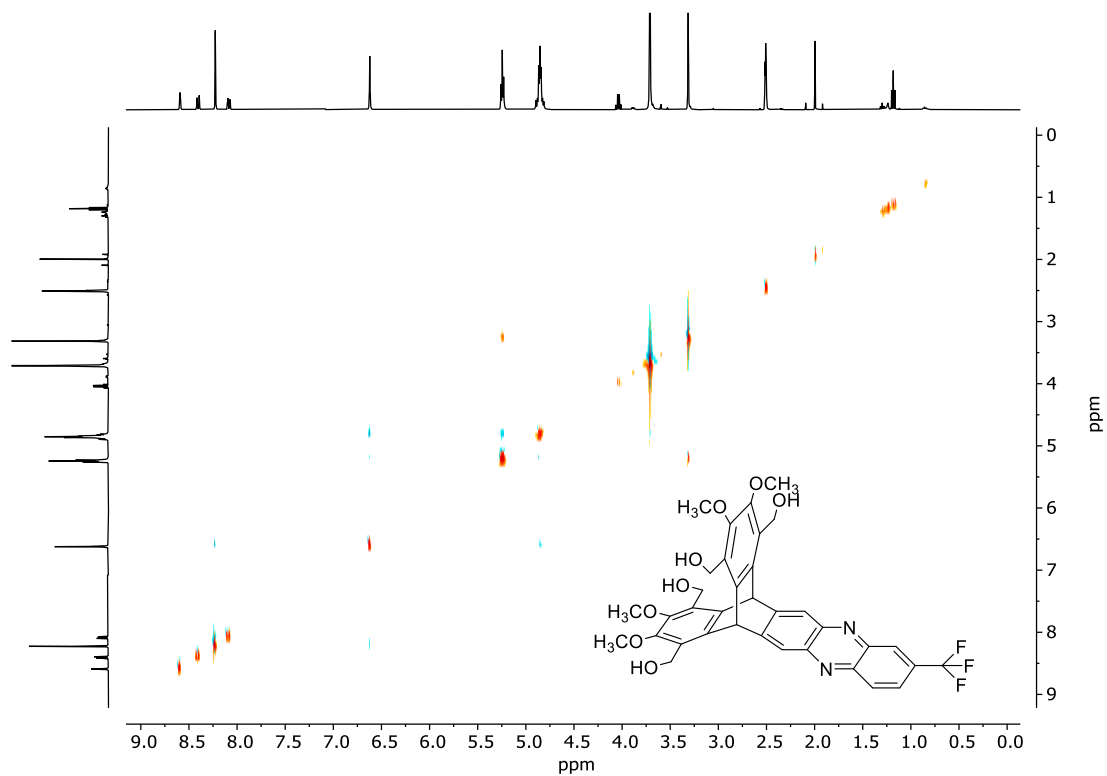


Abbildung 129:  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz) von **150**.

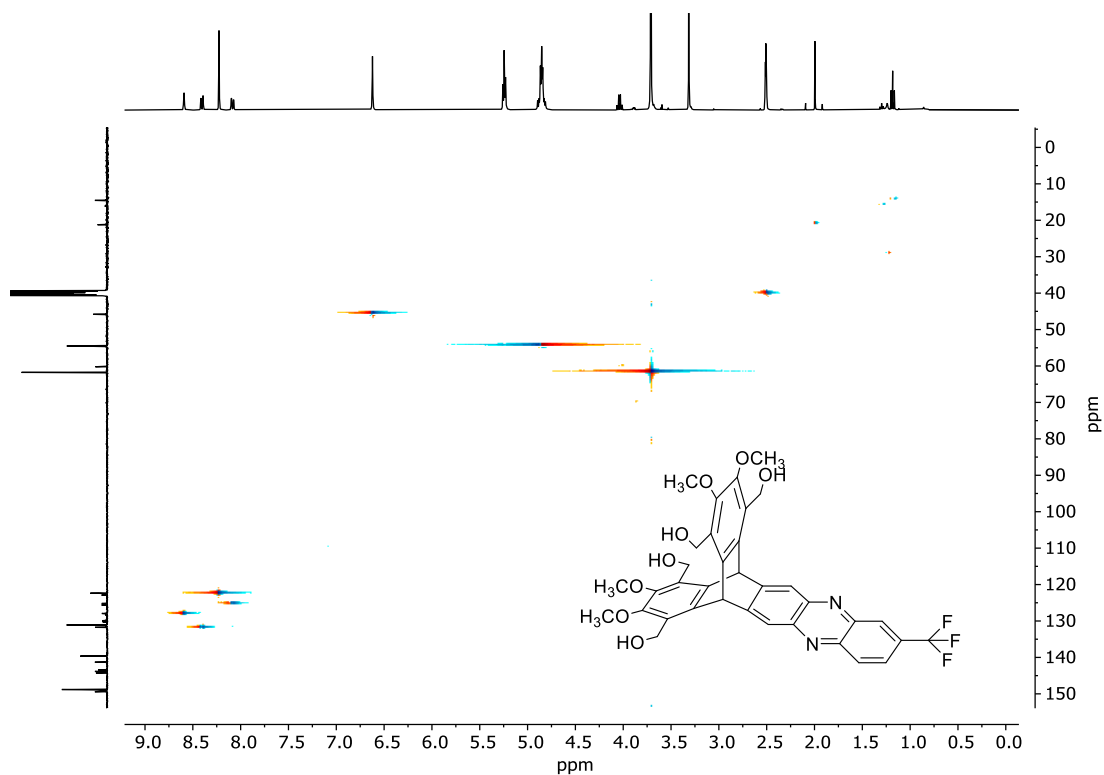


Abbildung 130:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz, 101 MHz) von **150**.

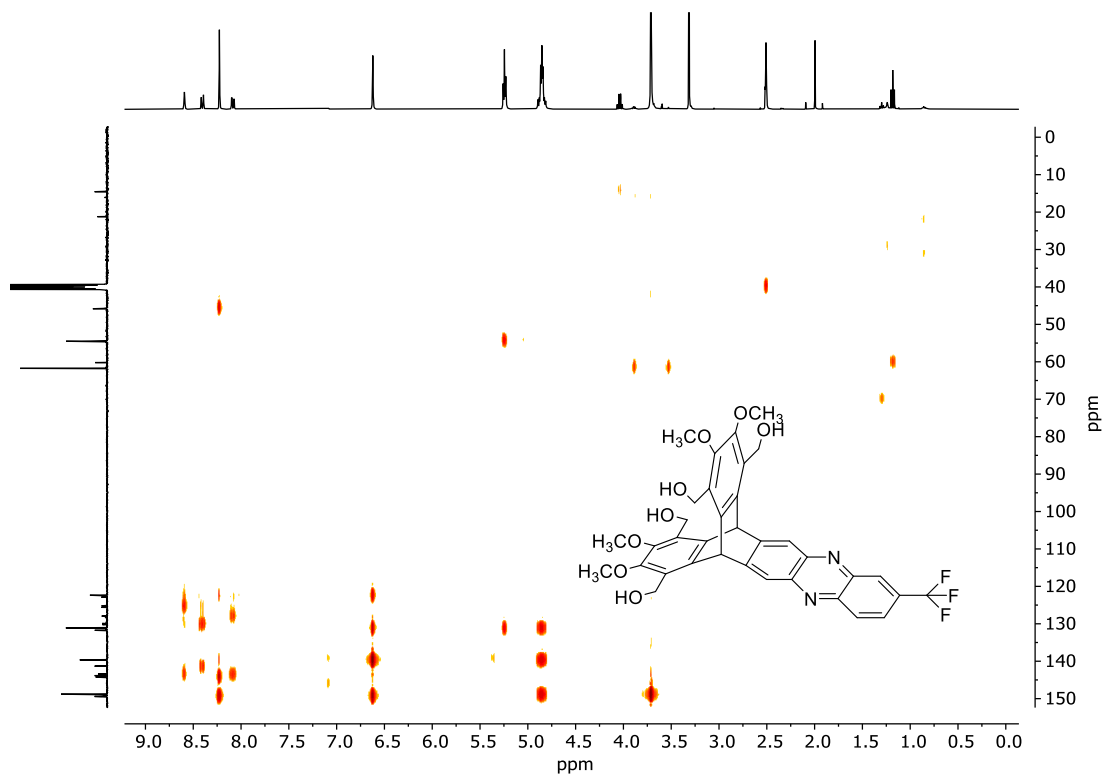


Abbildung 131:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz, 101 MHz) von **150**.

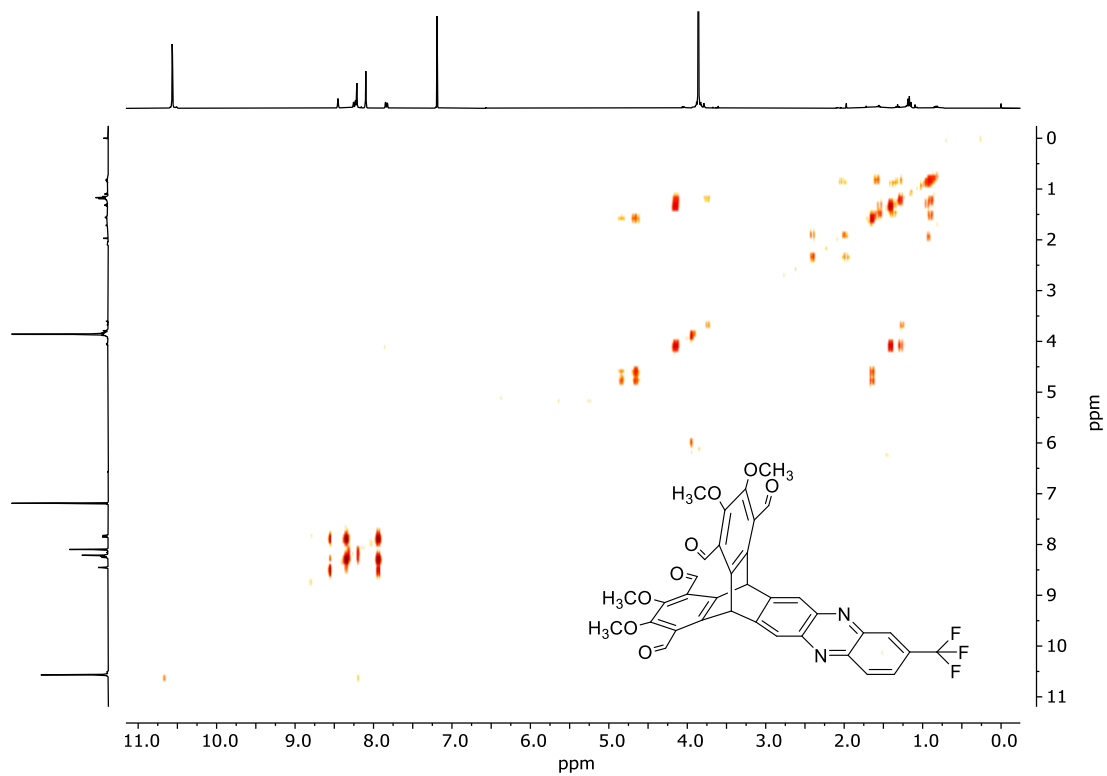


Abbildung 132:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **152**.

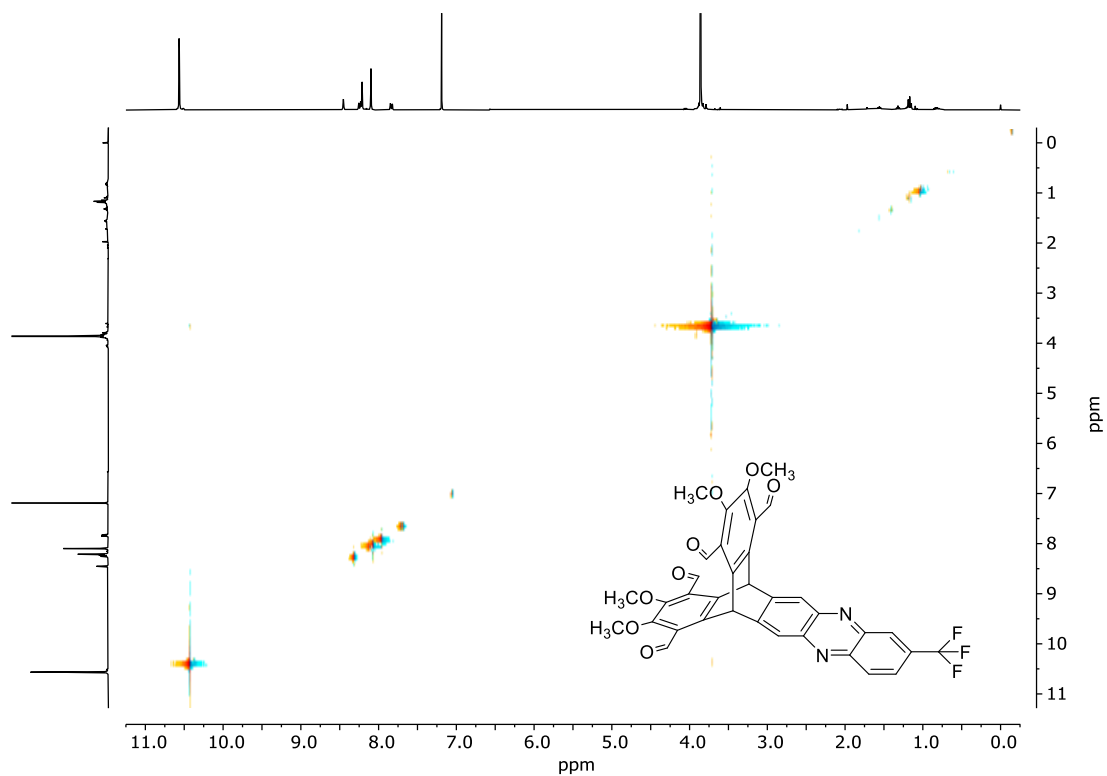


Abbildung 133:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von **152**.

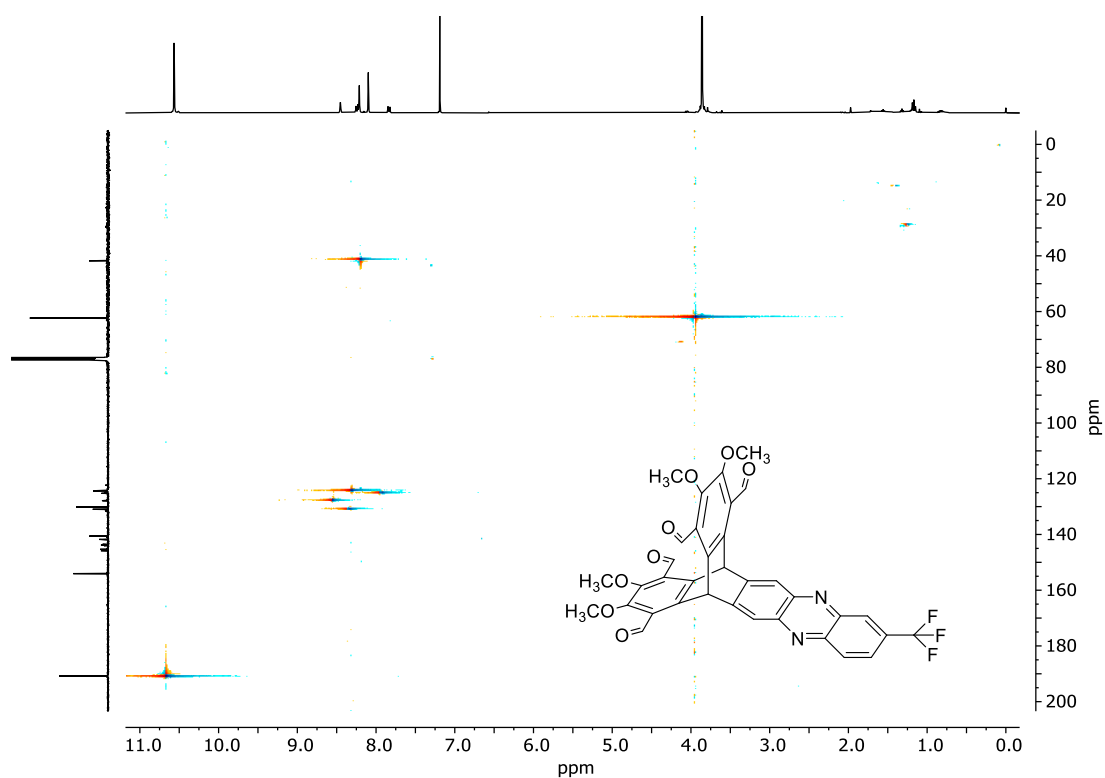


Abbildung 134:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von **152**.

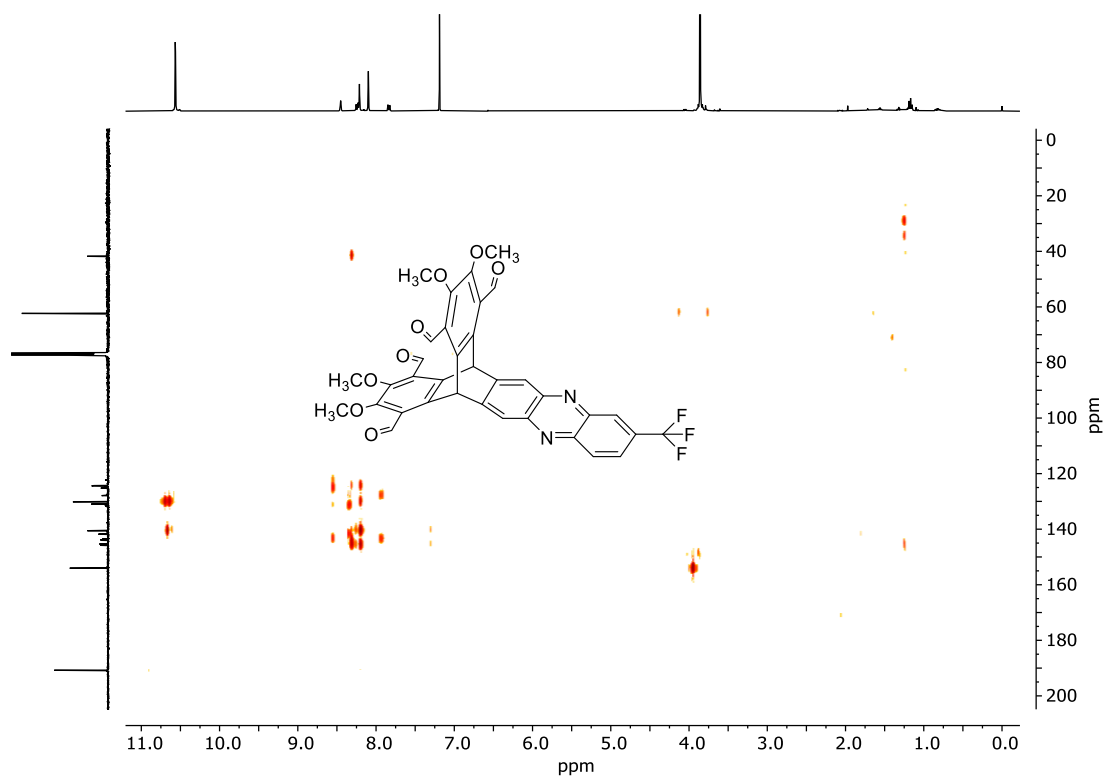


Abbildung 135:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von **152**.

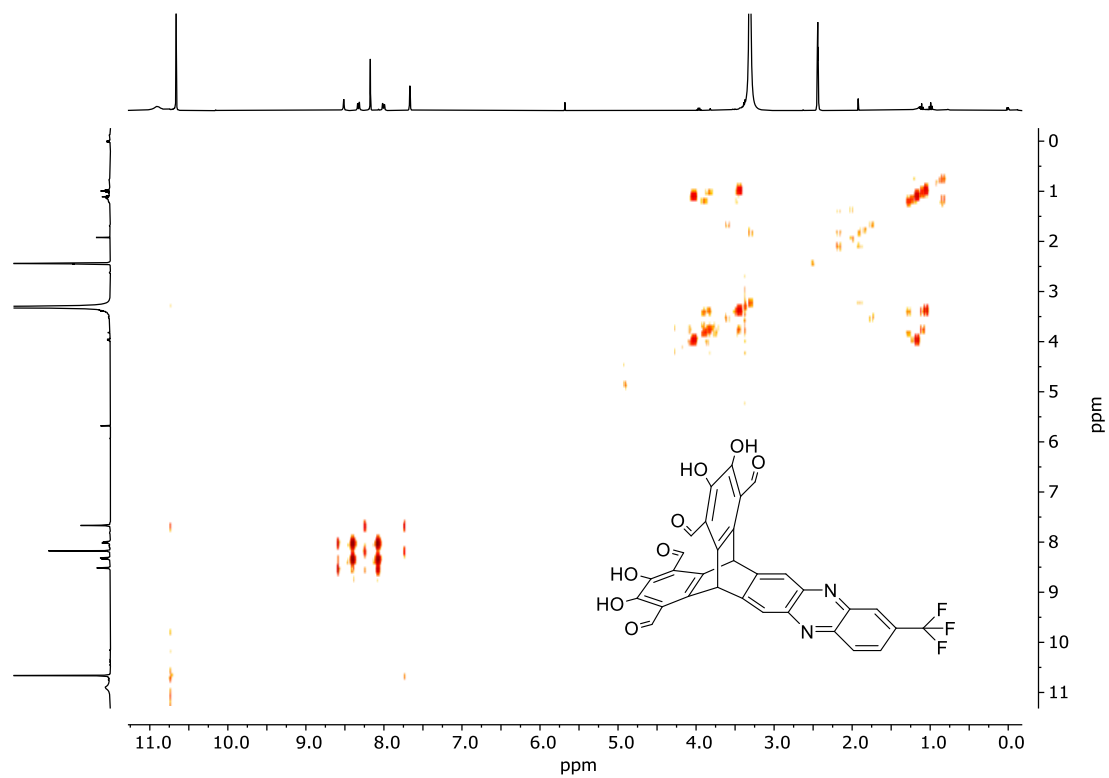


Abbildung 136:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) von 154.

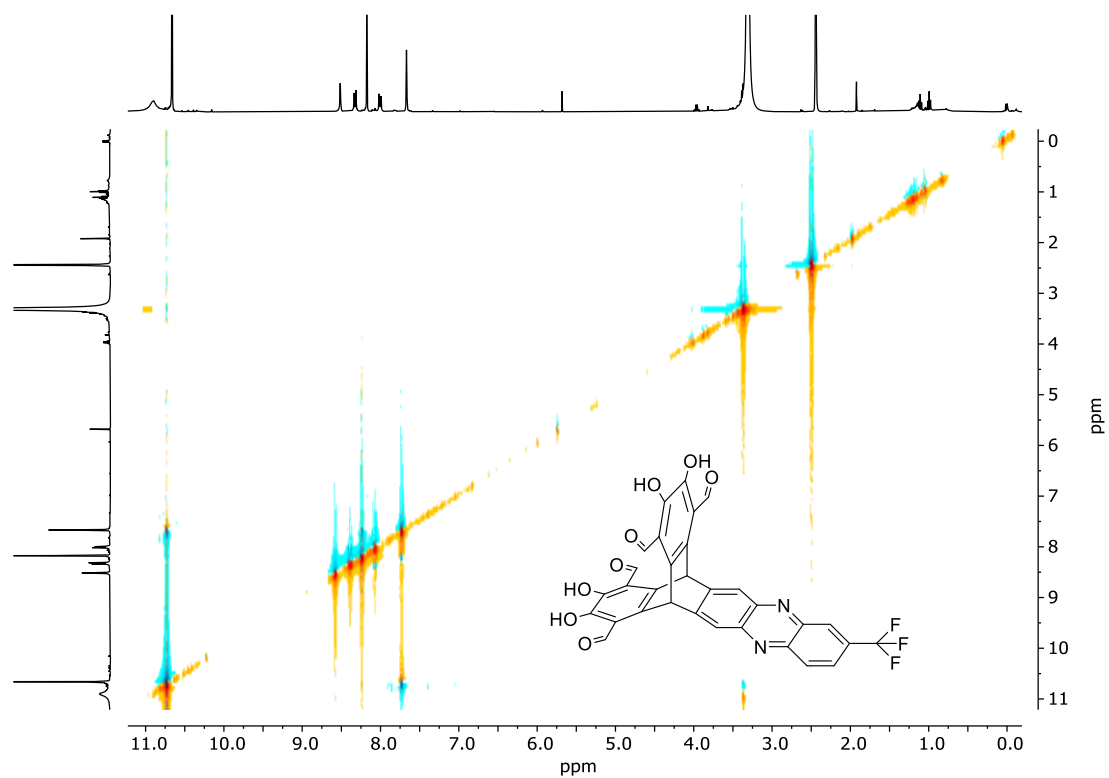


Abbildung 137:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) von 154.



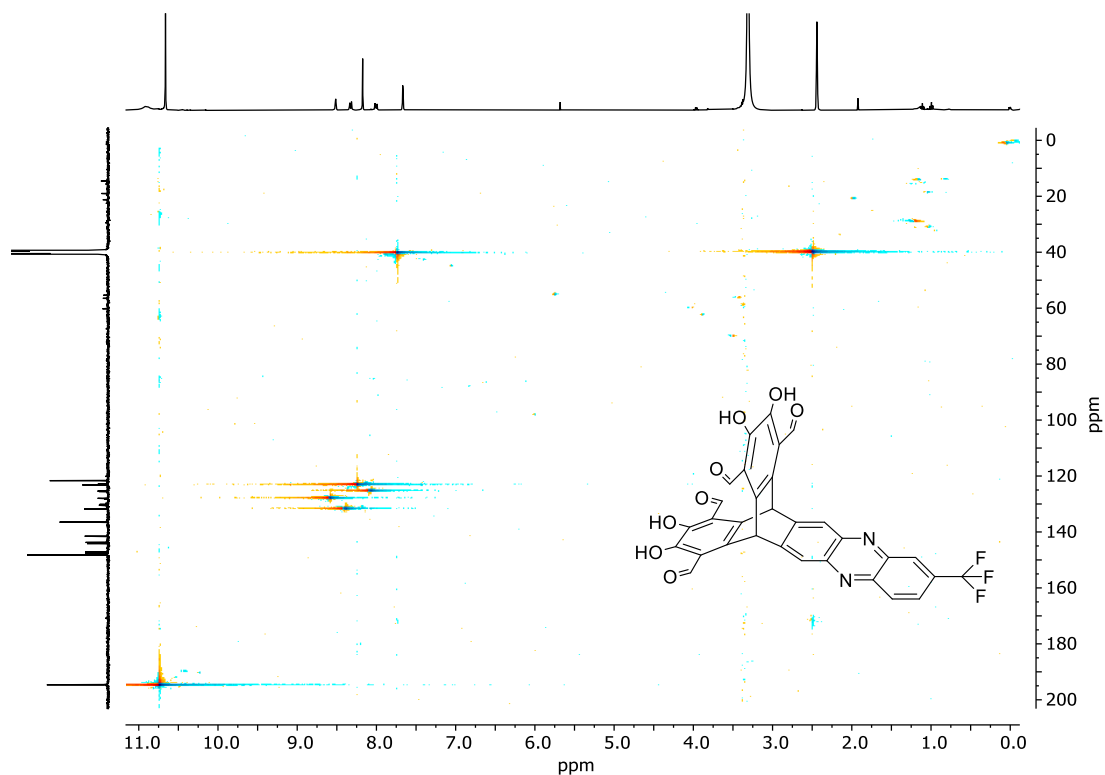


Abbildung 138:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, 101 MHz) von 154.

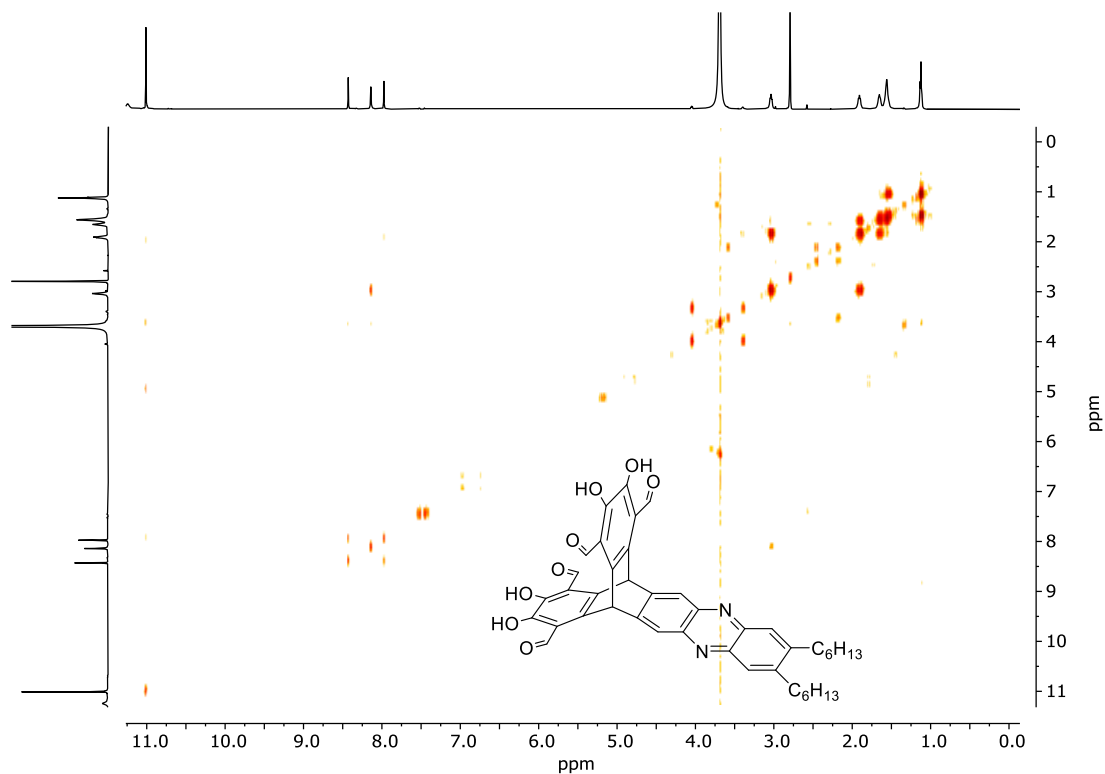


Abbildung 139:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) von 155.

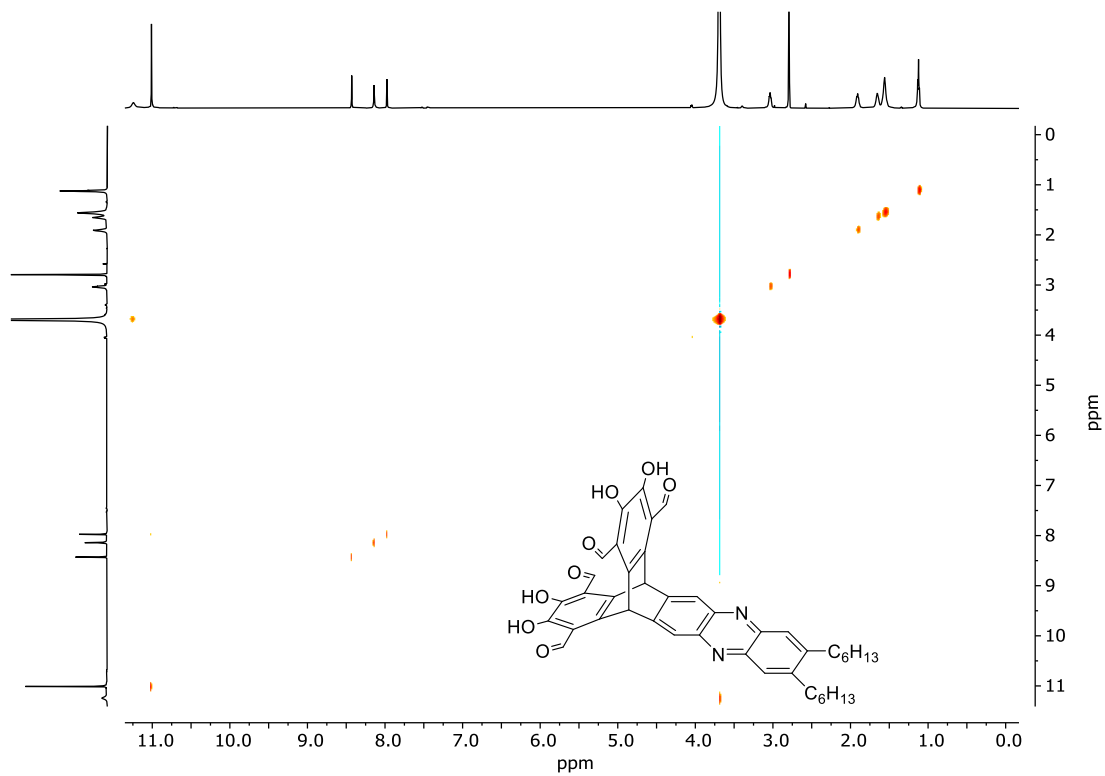


Abbildung 140:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) von 155.

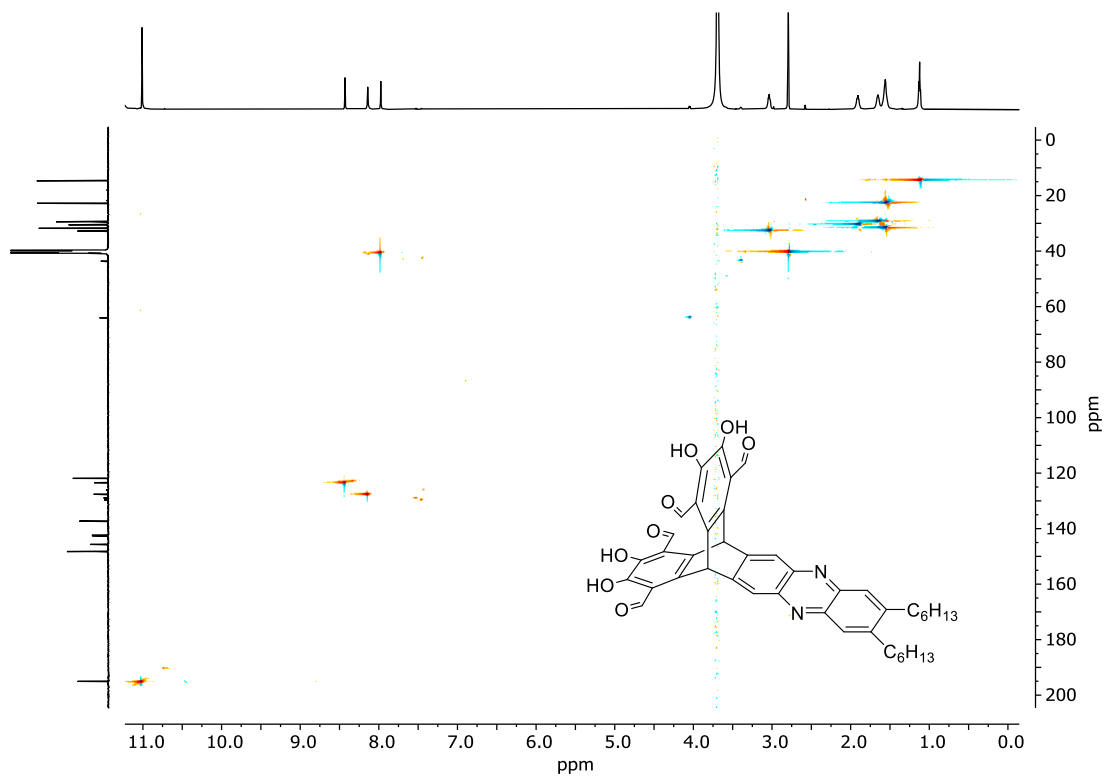


Abbildung 141:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, 101 MHz) von 155.

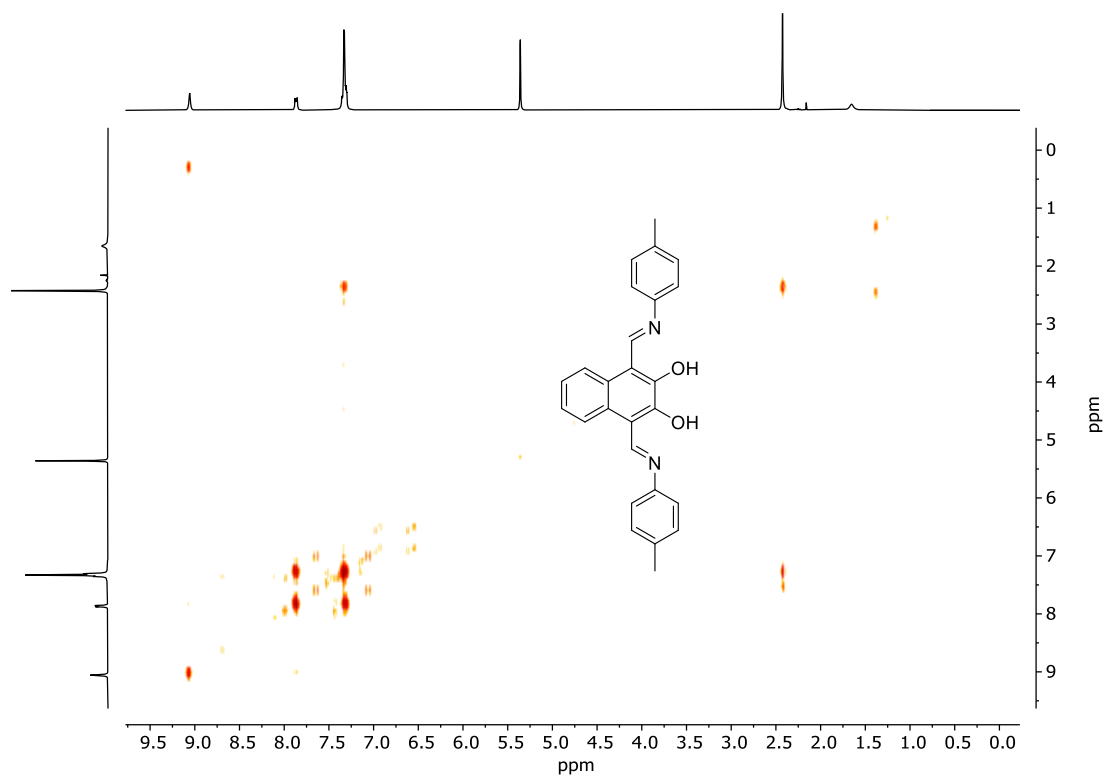


Abbildung 142:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) von **157**.

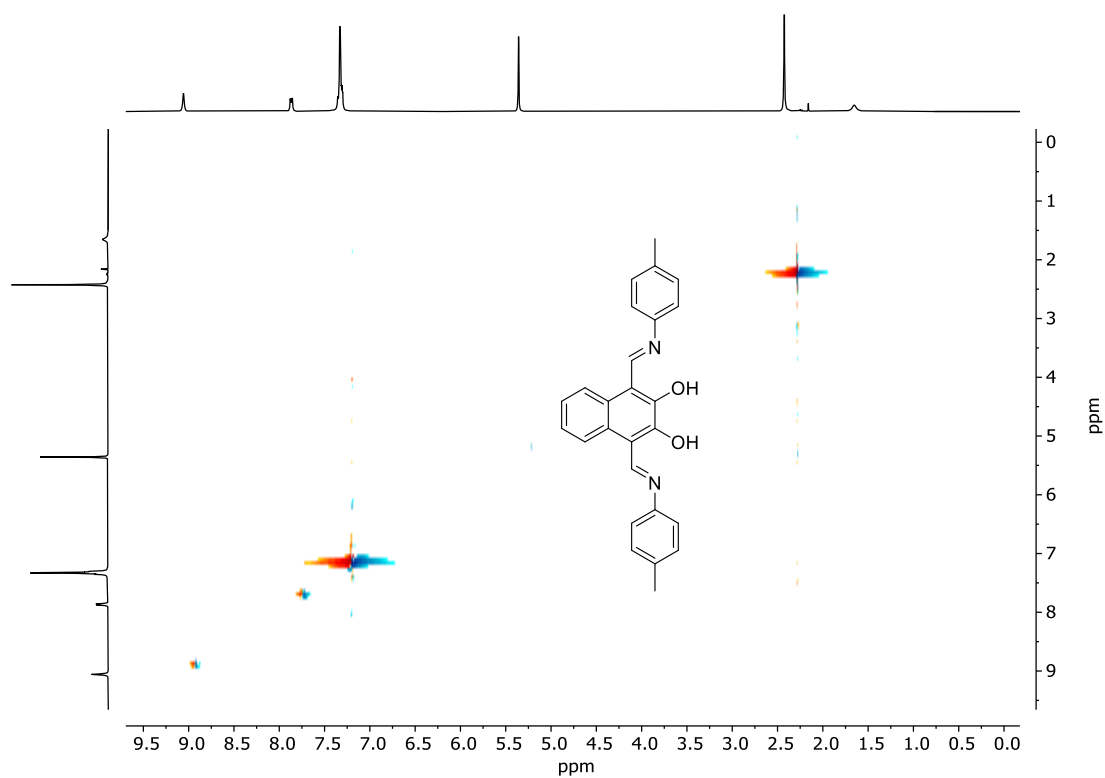


Abbildung 143:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) von **157**.

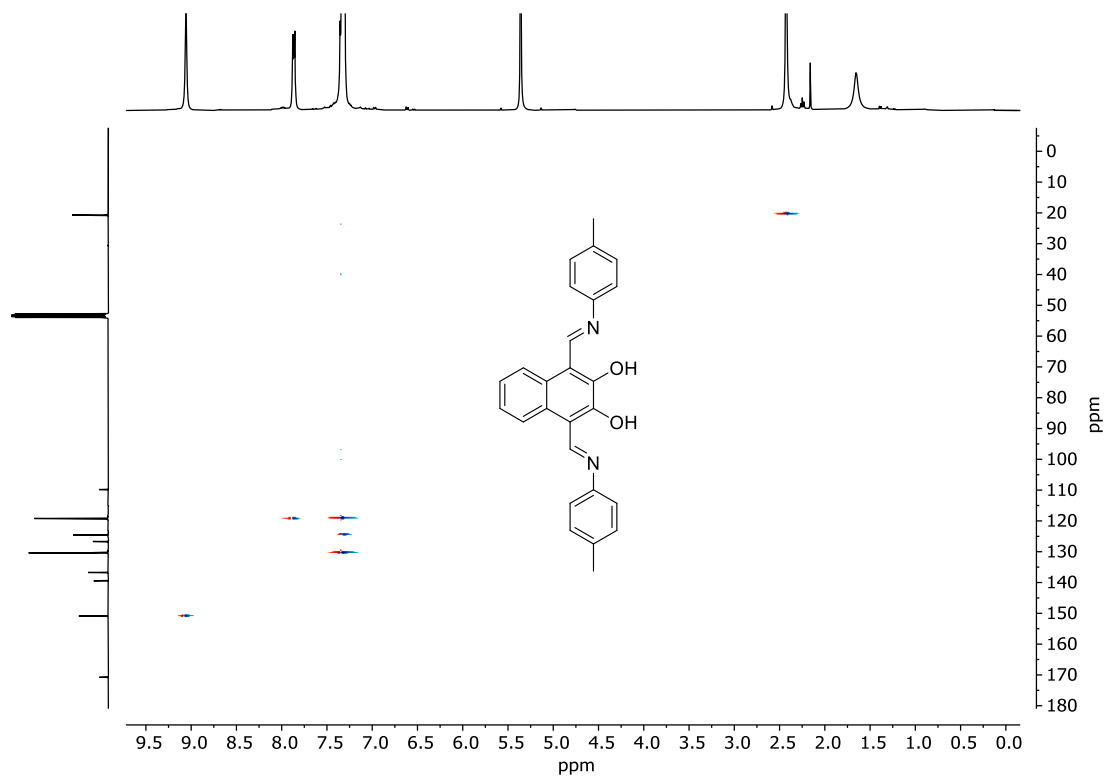


Abbildung 144:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 101 MHz) von **157**.

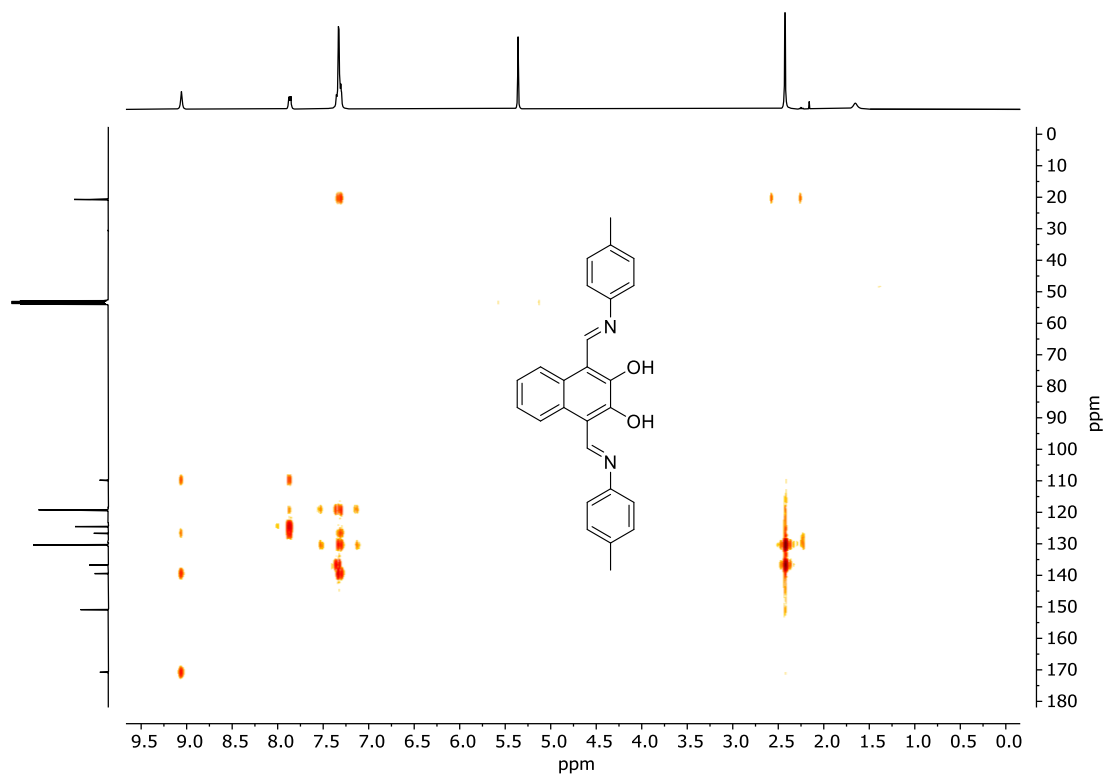


Abbildung 145:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 101 MHz) von **157**.

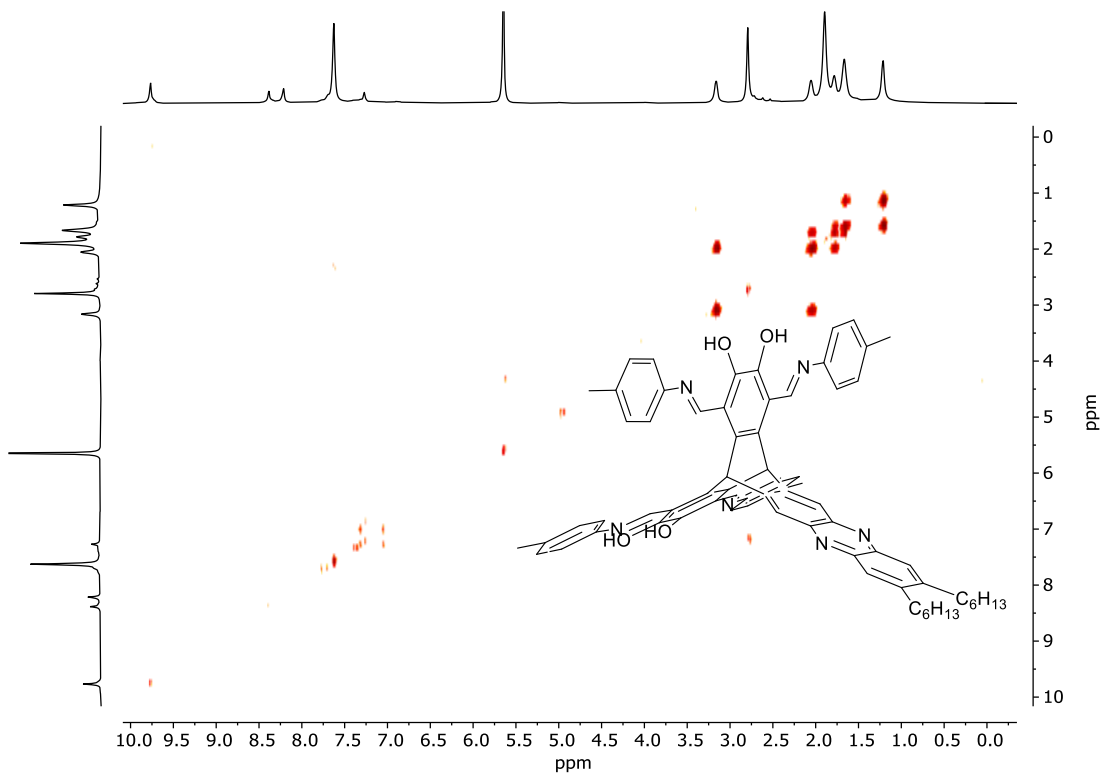


Abbildung 146:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz) von **158**.

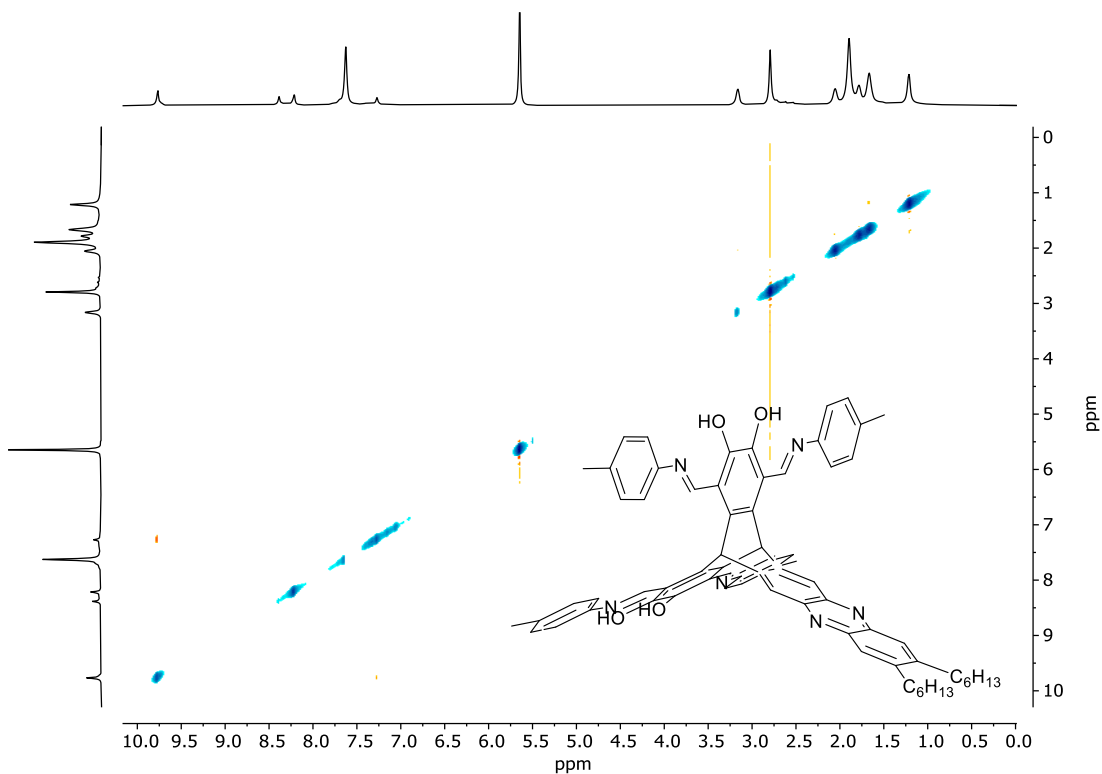


Abbildung 147:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz) von **158**.

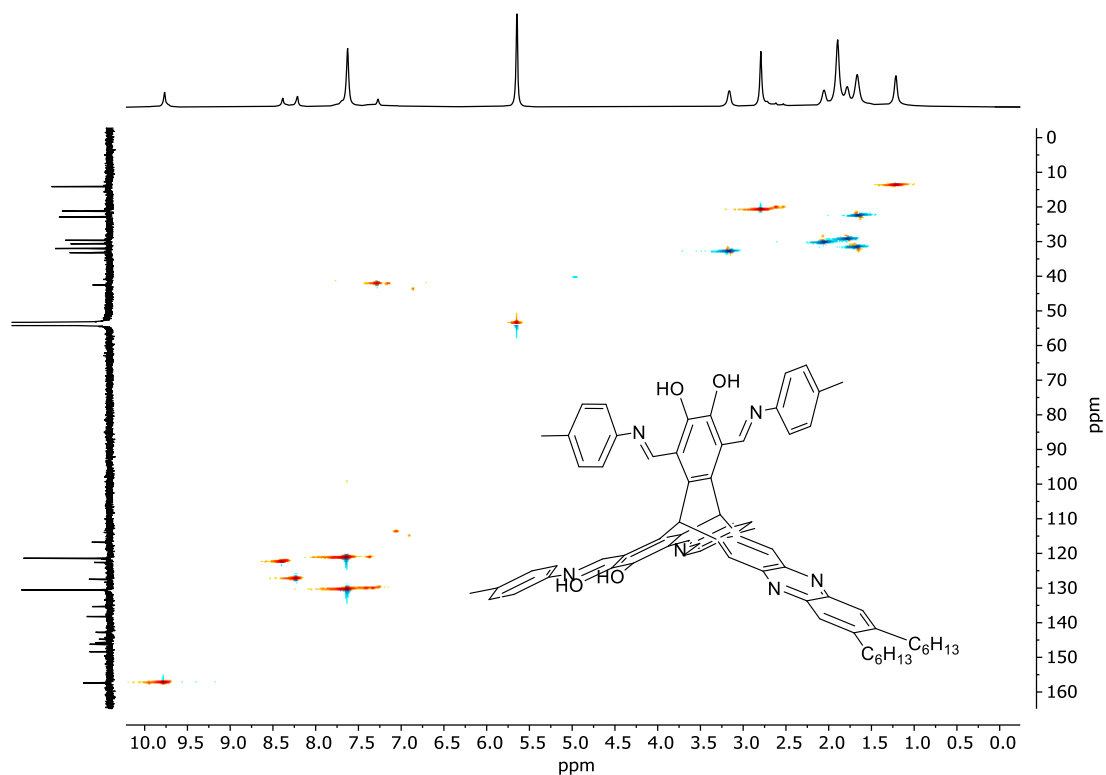


Abbildung 148:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz, 151 MHz) von **158**.

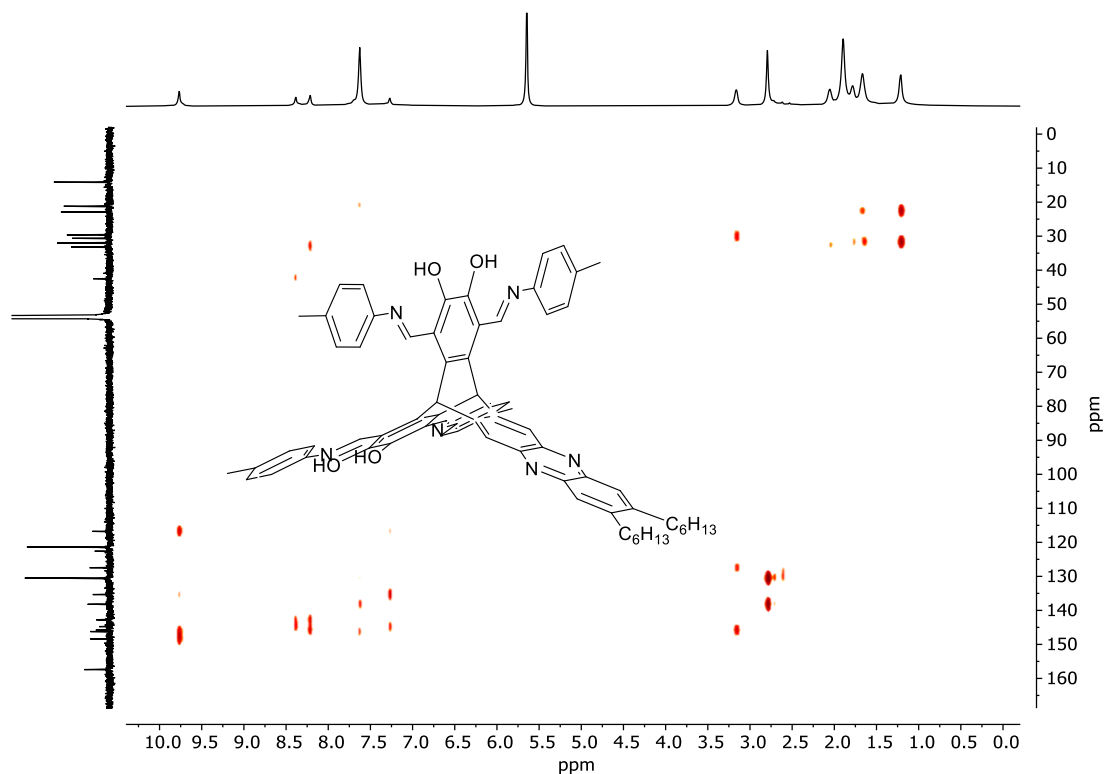


Abbildung 149:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz, 151 MHz) von **158**.

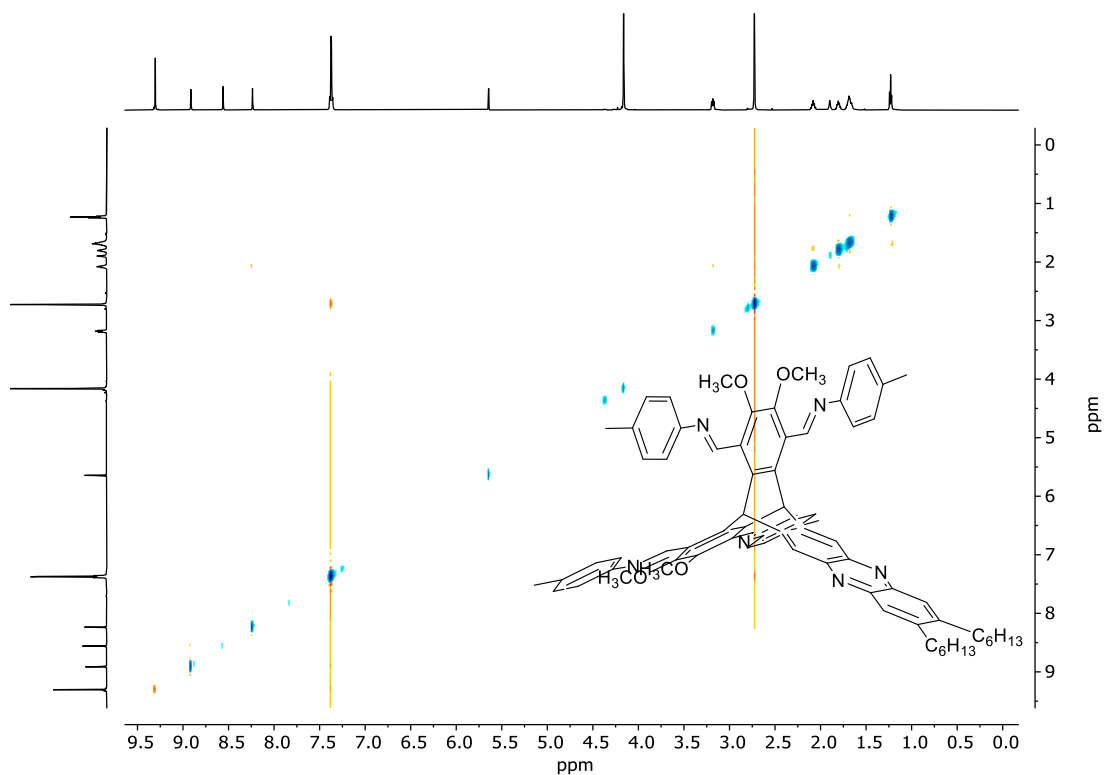


Abbildung 150:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz) von **159**.

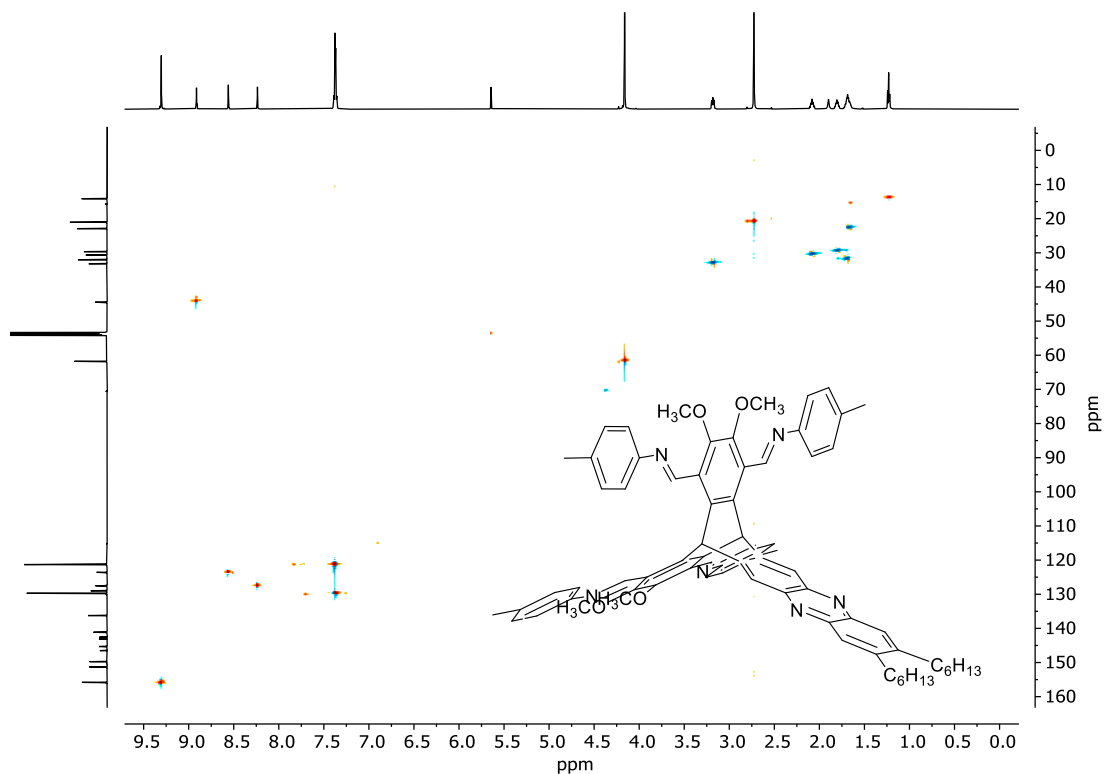


Abbildung 151:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz, 151 MHz) von **159**.

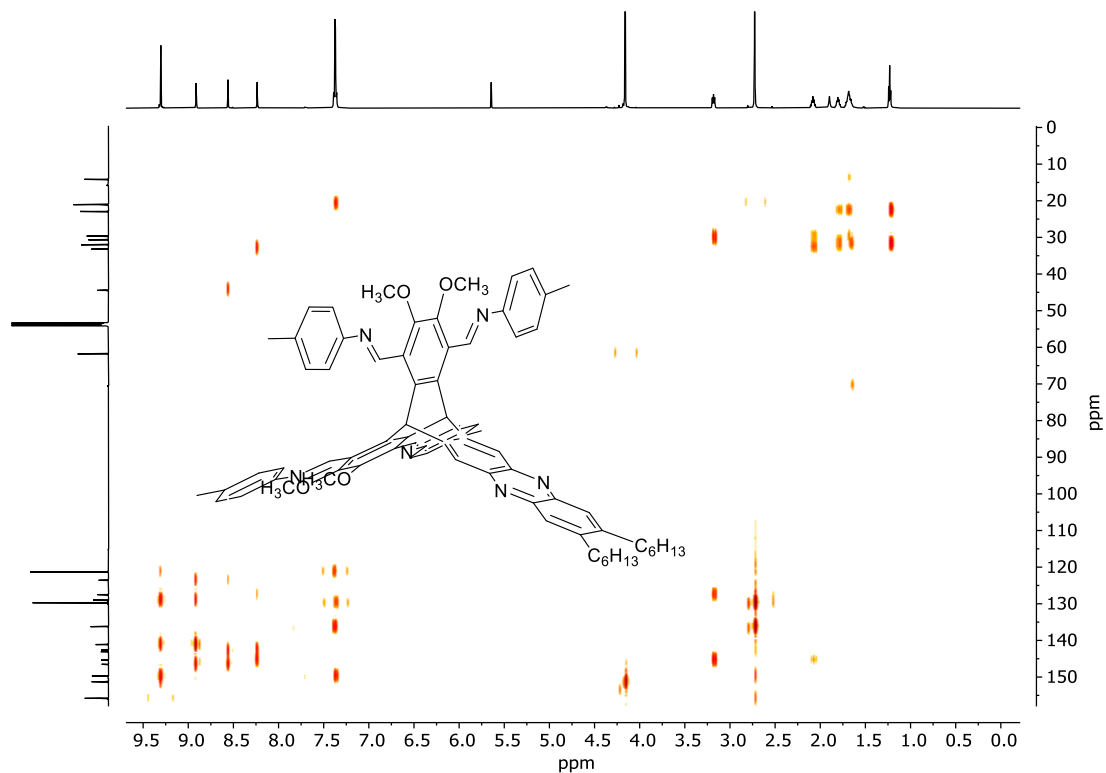


Abbildung 152:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz, 151 MHz) von **159**.

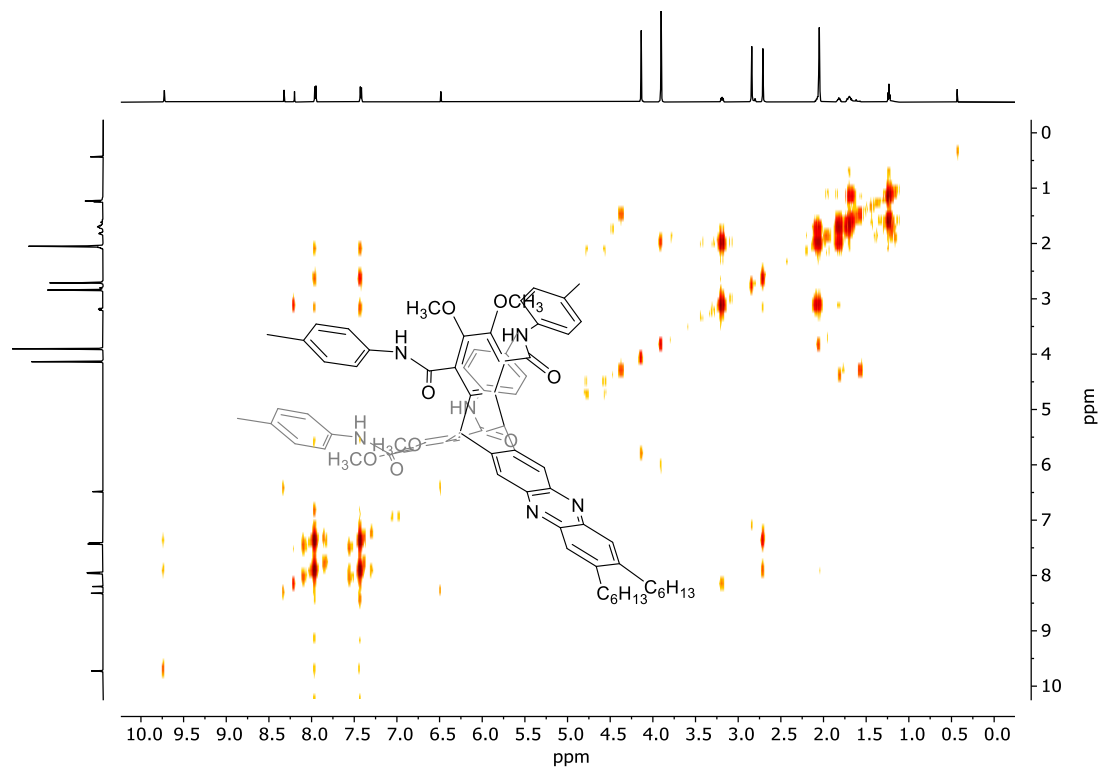


Abbildung 153:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{THF-d}_8$ , 600 MHz) von **160**.



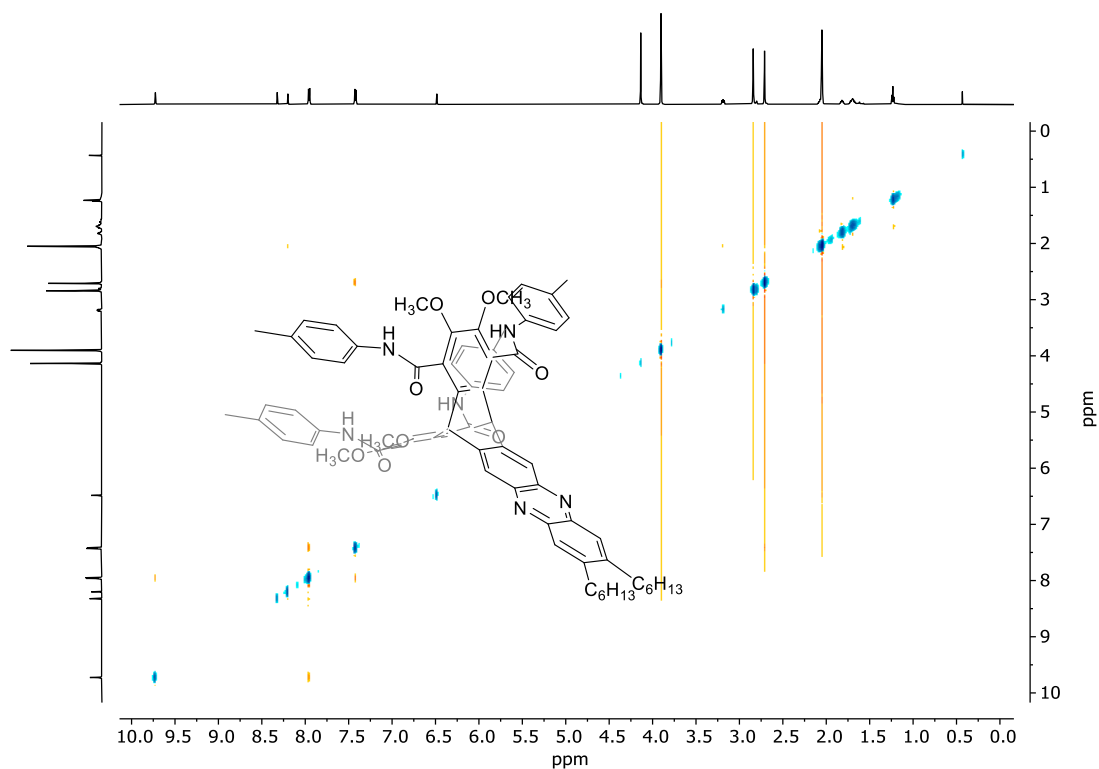


Abbildung 154:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum (THF- $d_8$ , 600 MHz) von 160.

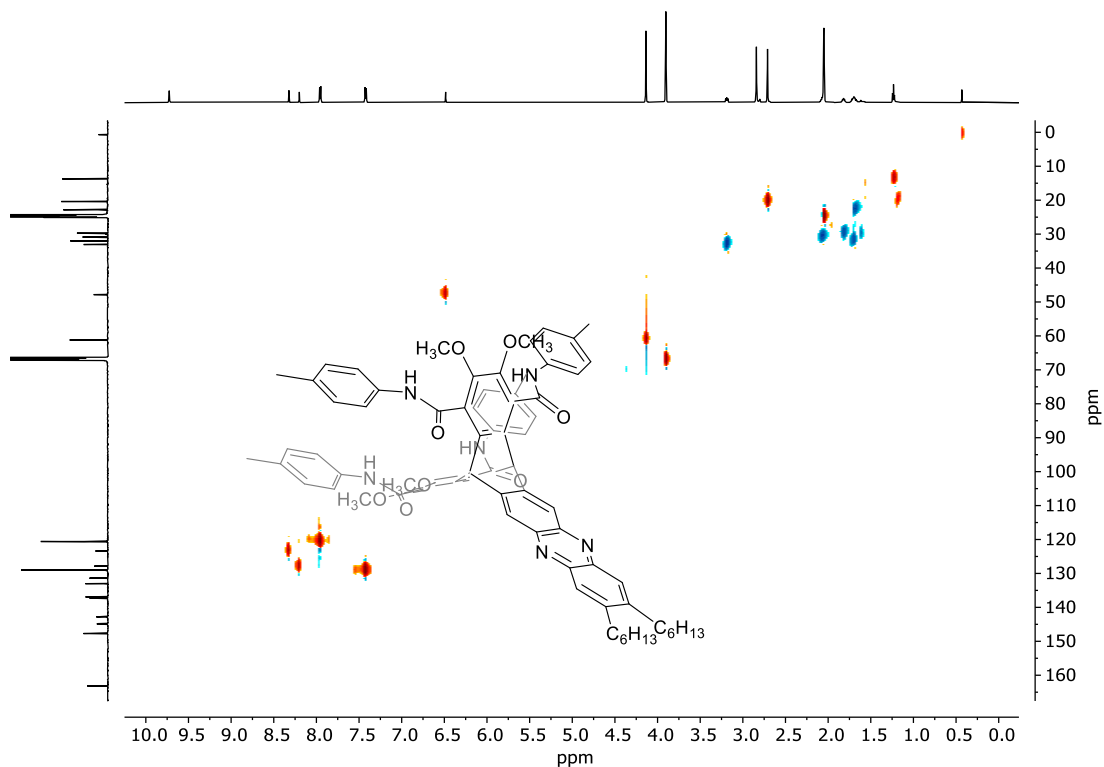


Abbildung 155:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum (THF- $d_8$ , 600 MHz, 151 MHz) von 160.

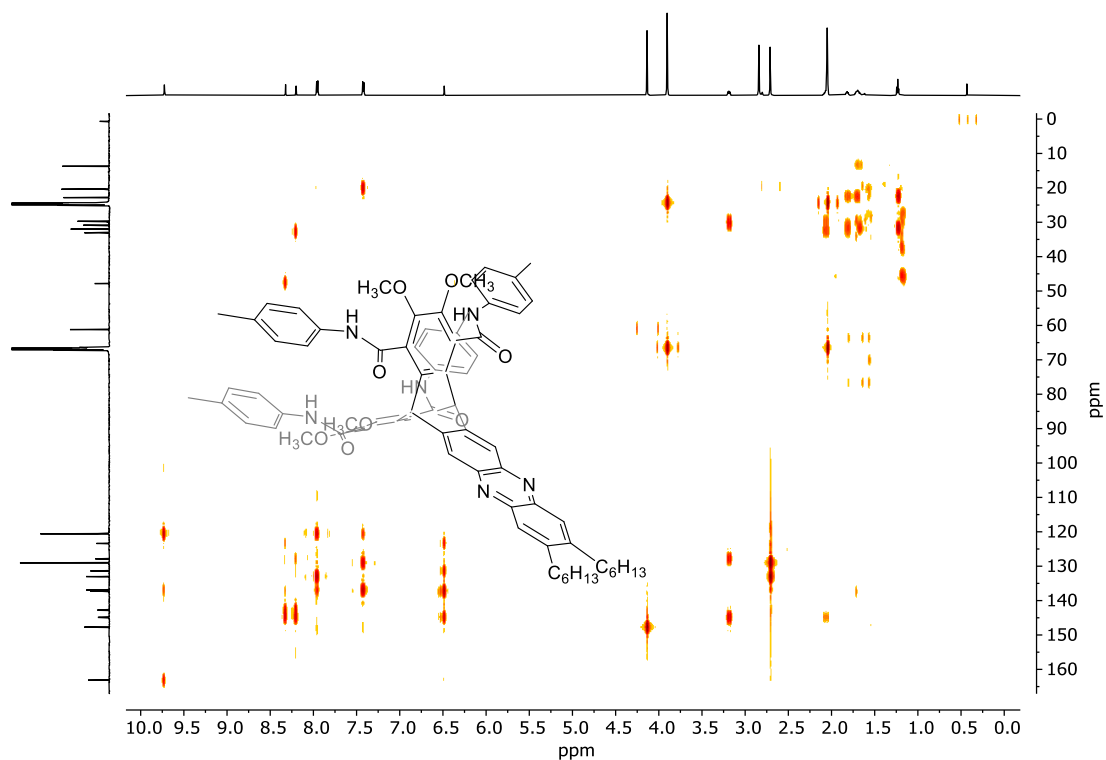


Abbildung 156:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum (THF- $d_8$ , 600 MHz, 151 MHz) von **160**.

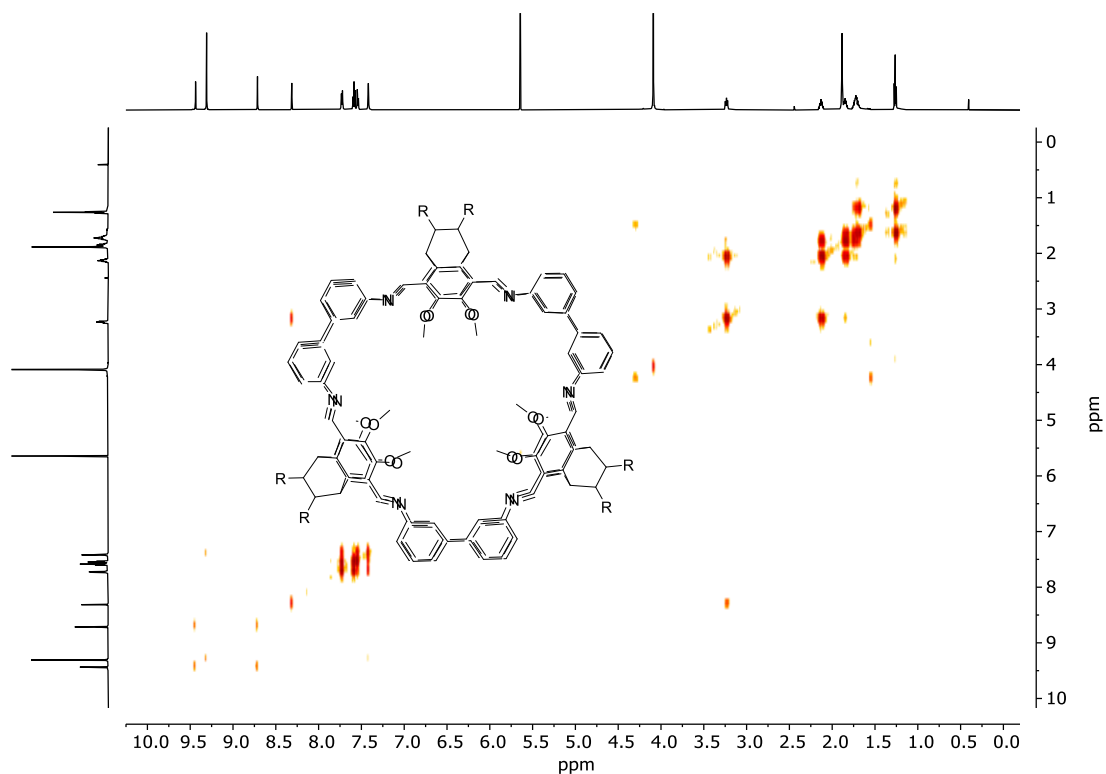


Abbildung 157:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz) von **174**.

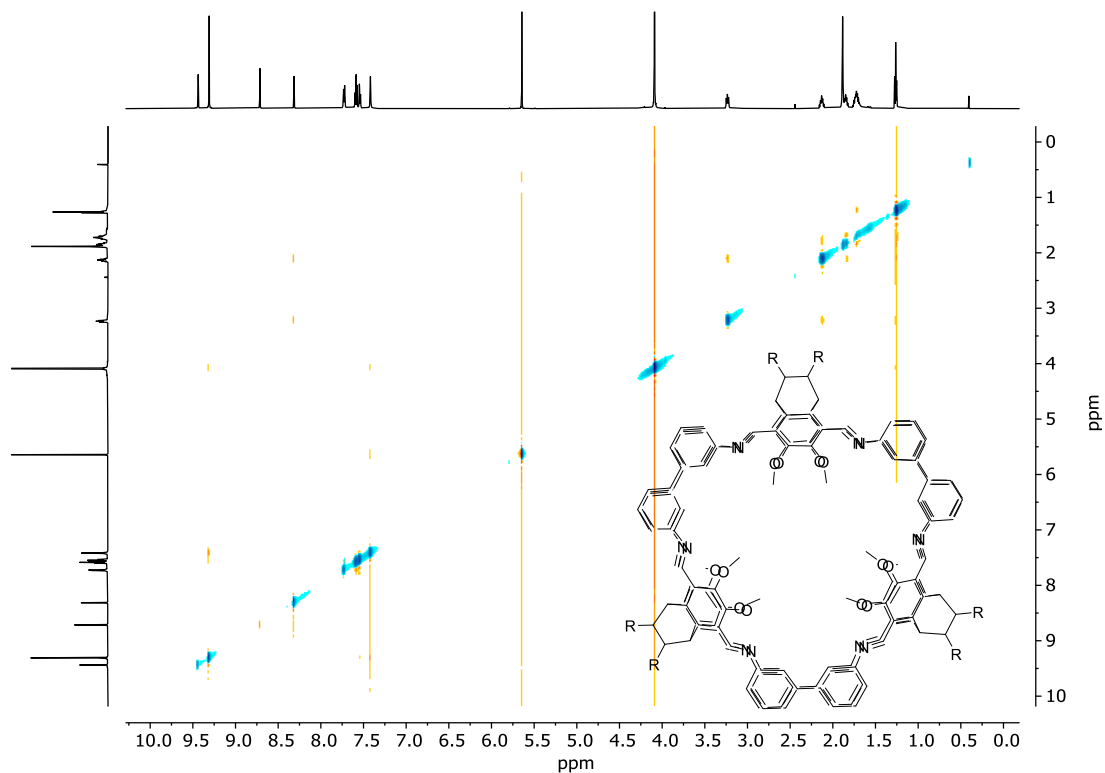


Abbildung 158:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz) von 174.

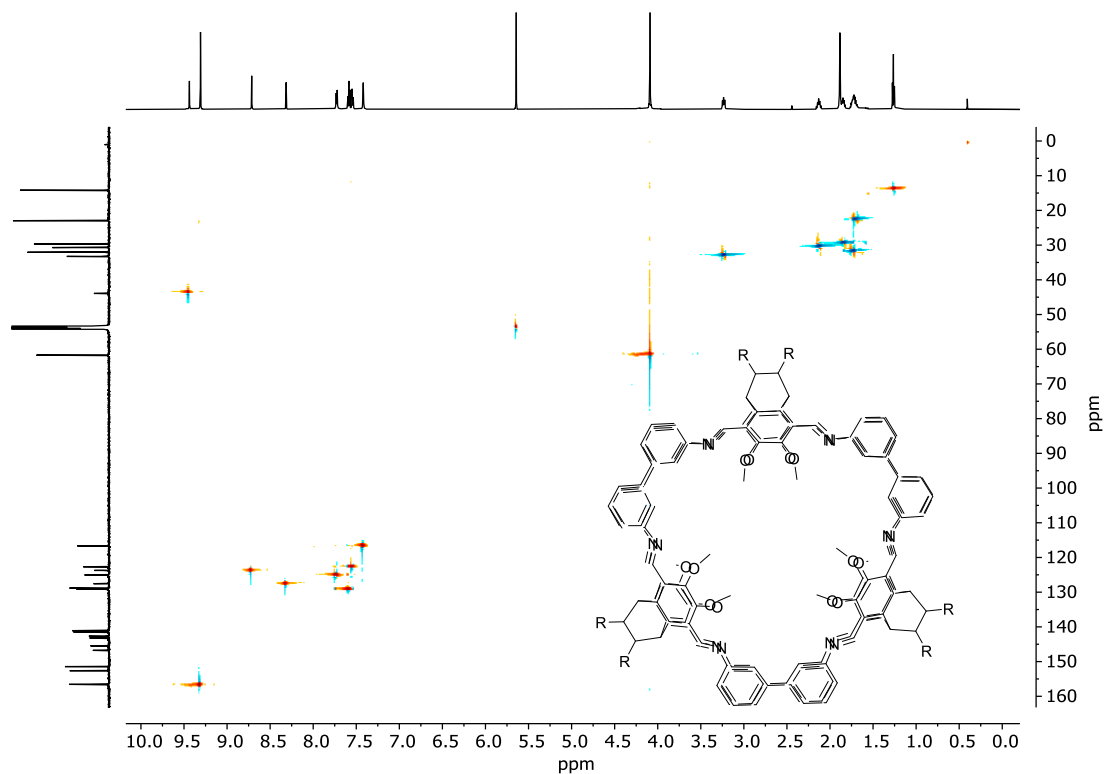


Abbildung 159:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz, 151 MHz) von 174.

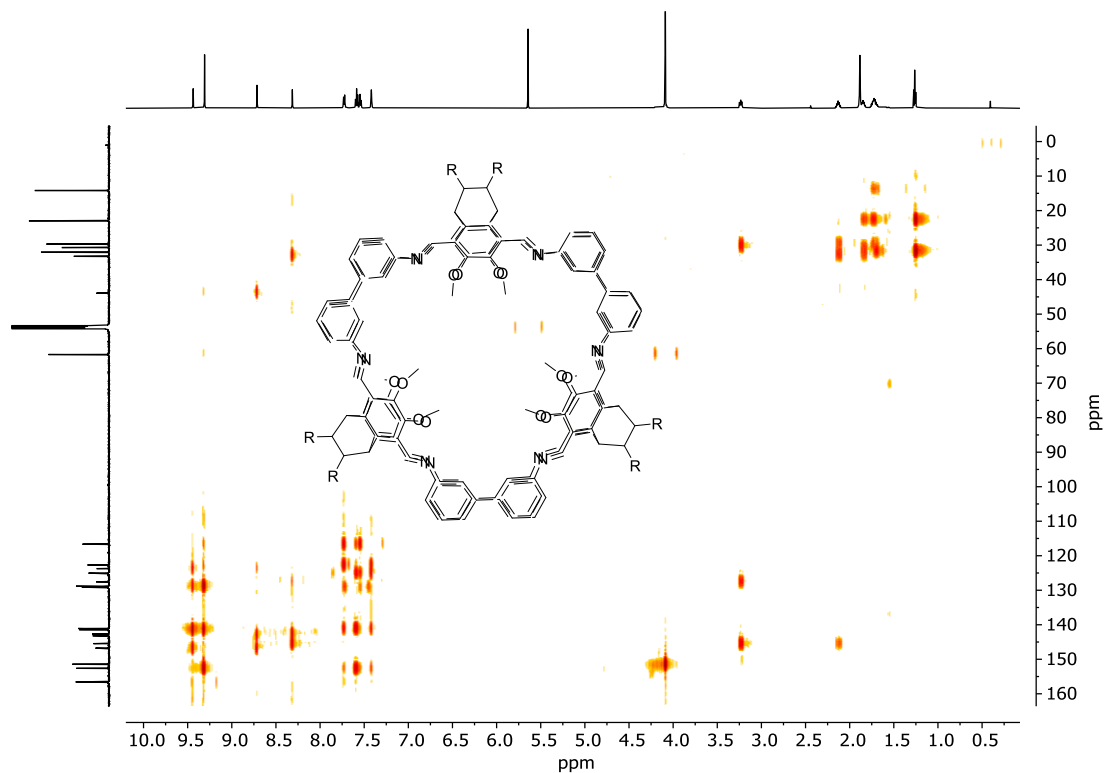


Abbildung 160:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz, 151 MHz) von 174.

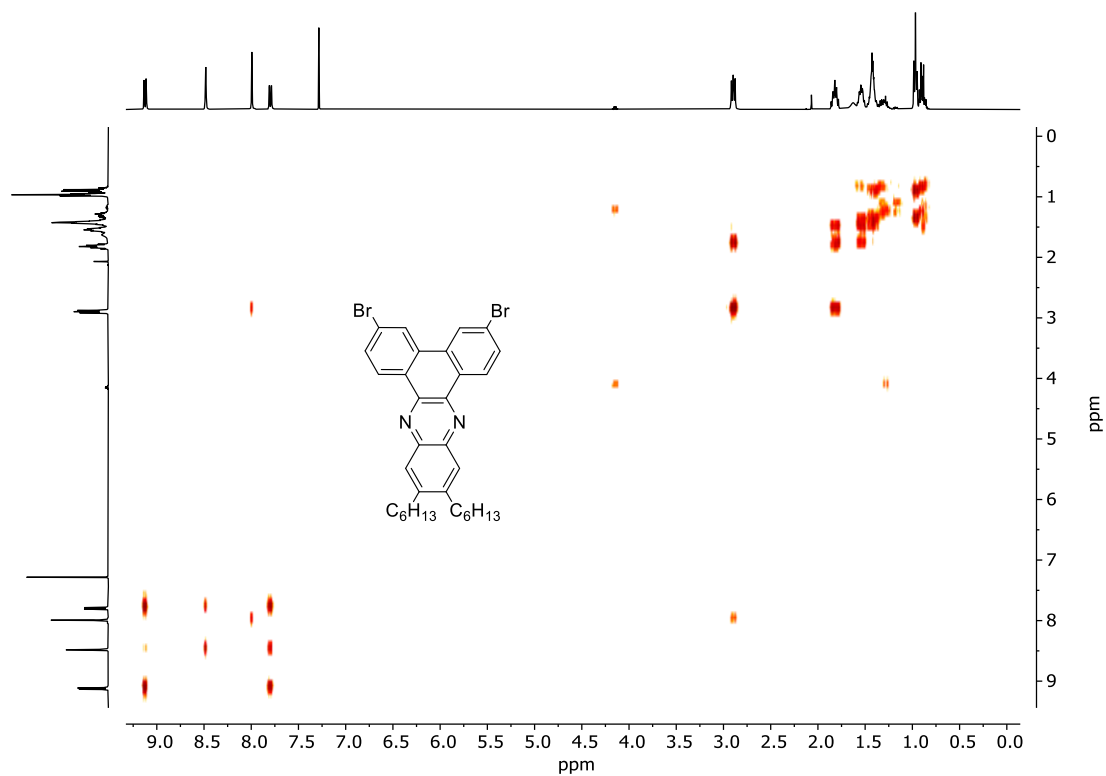


Abbildung 161:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von 177.

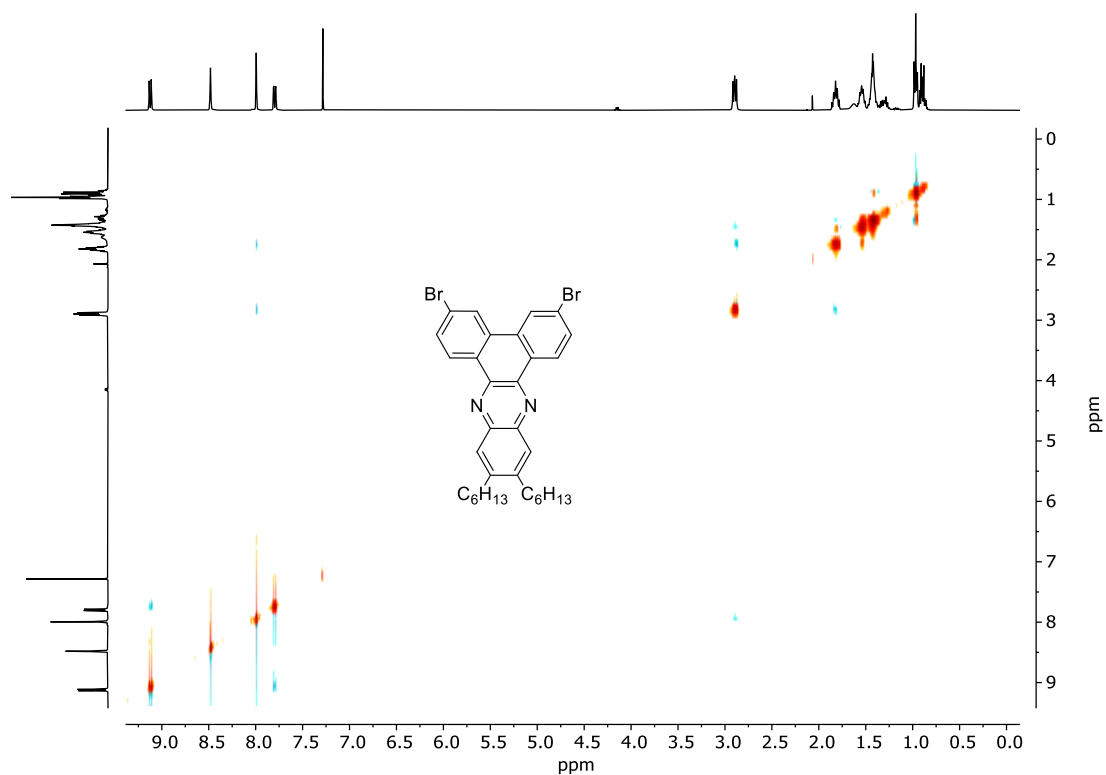


Abbildung 162:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von 177.

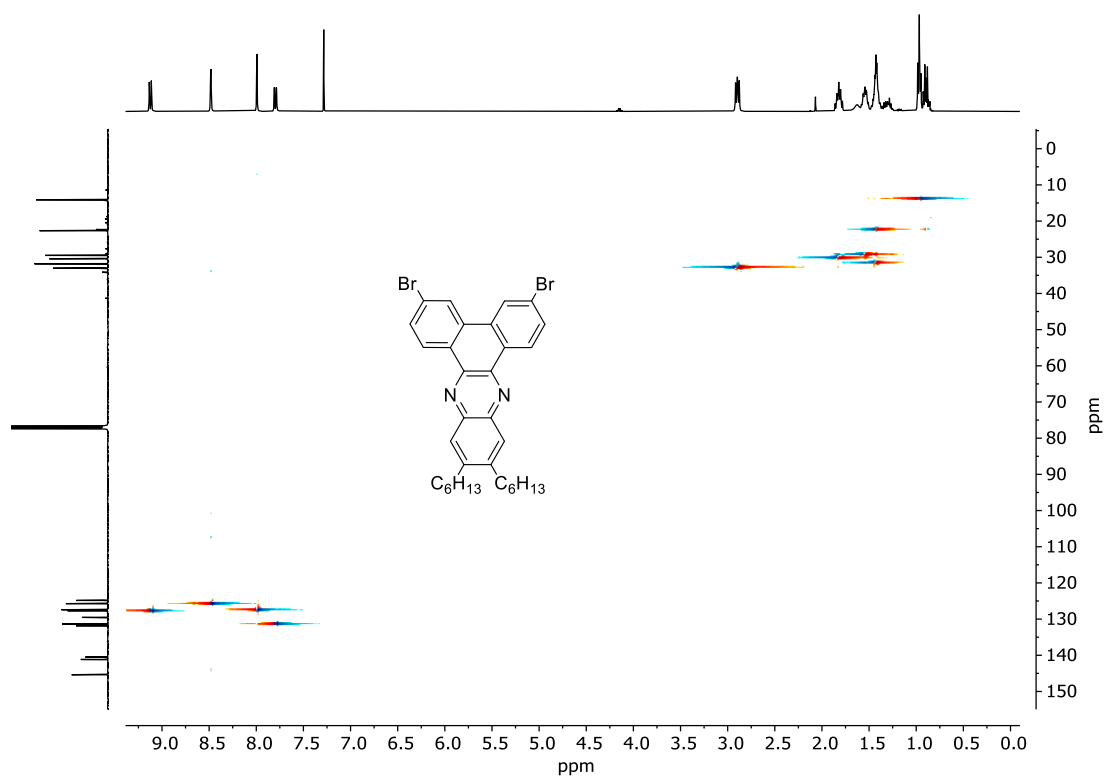


Abbildung 163:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von 177.

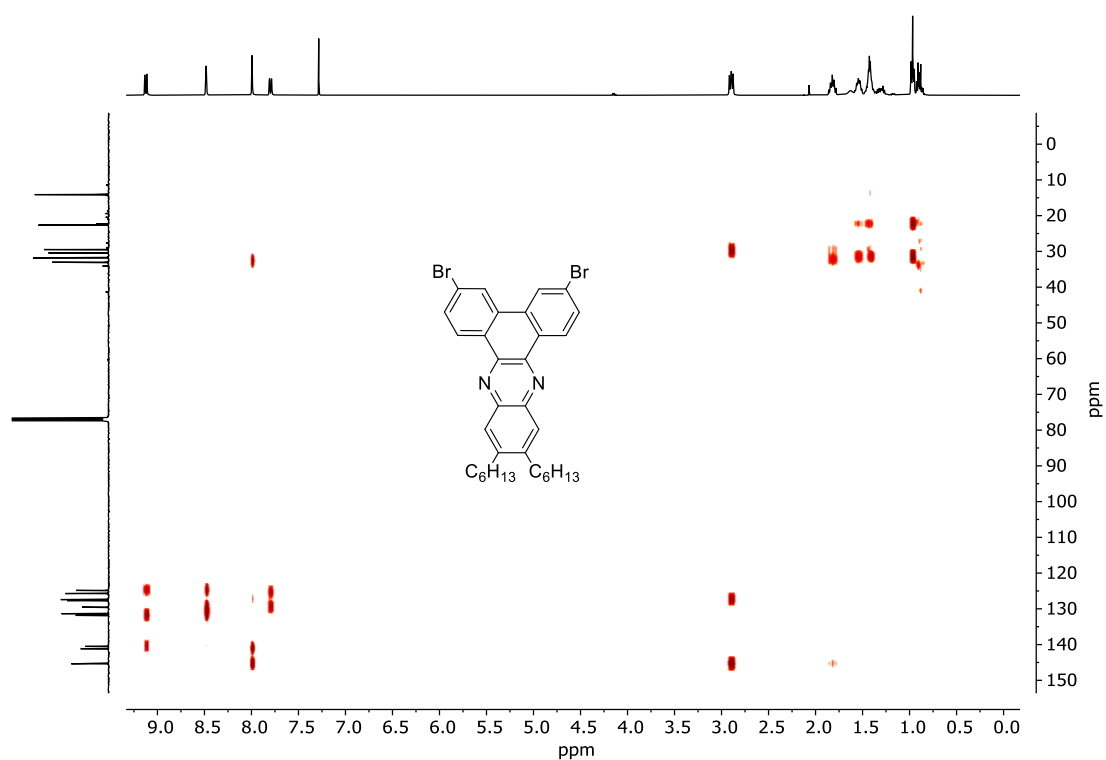


Abbildung 164:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 101 MHz) von **177**.

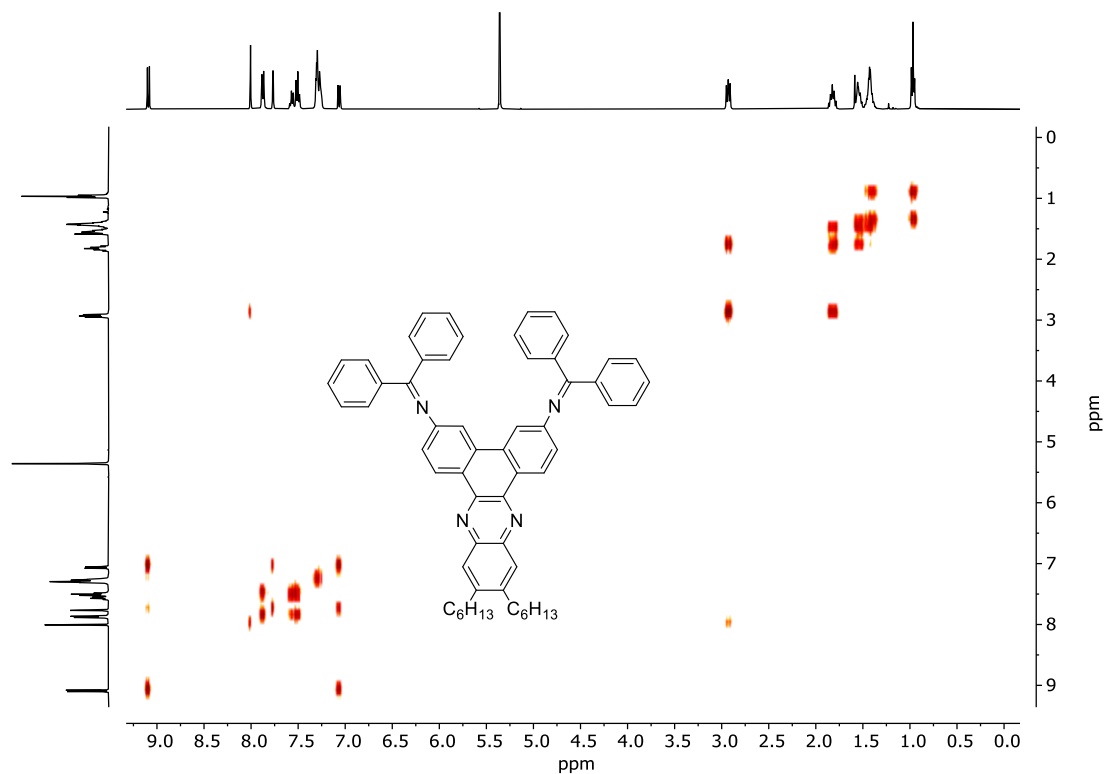


Abbildung 165:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) von **179**.

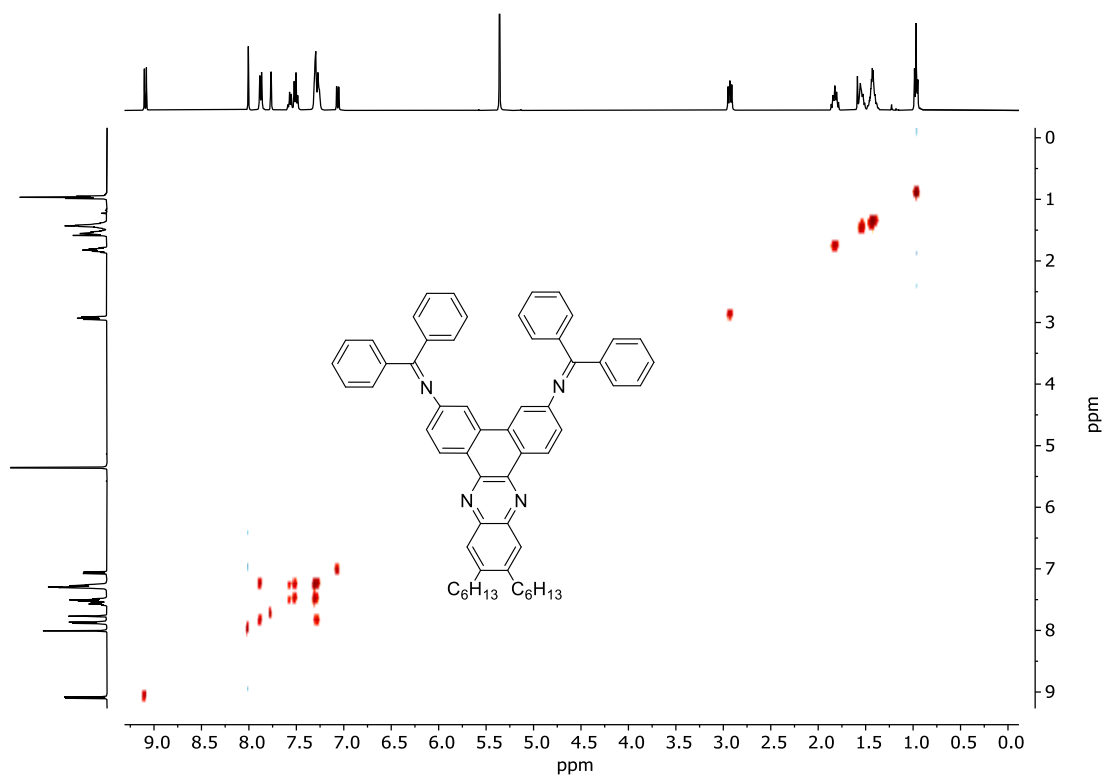


Abbildung 166:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) von **179**.

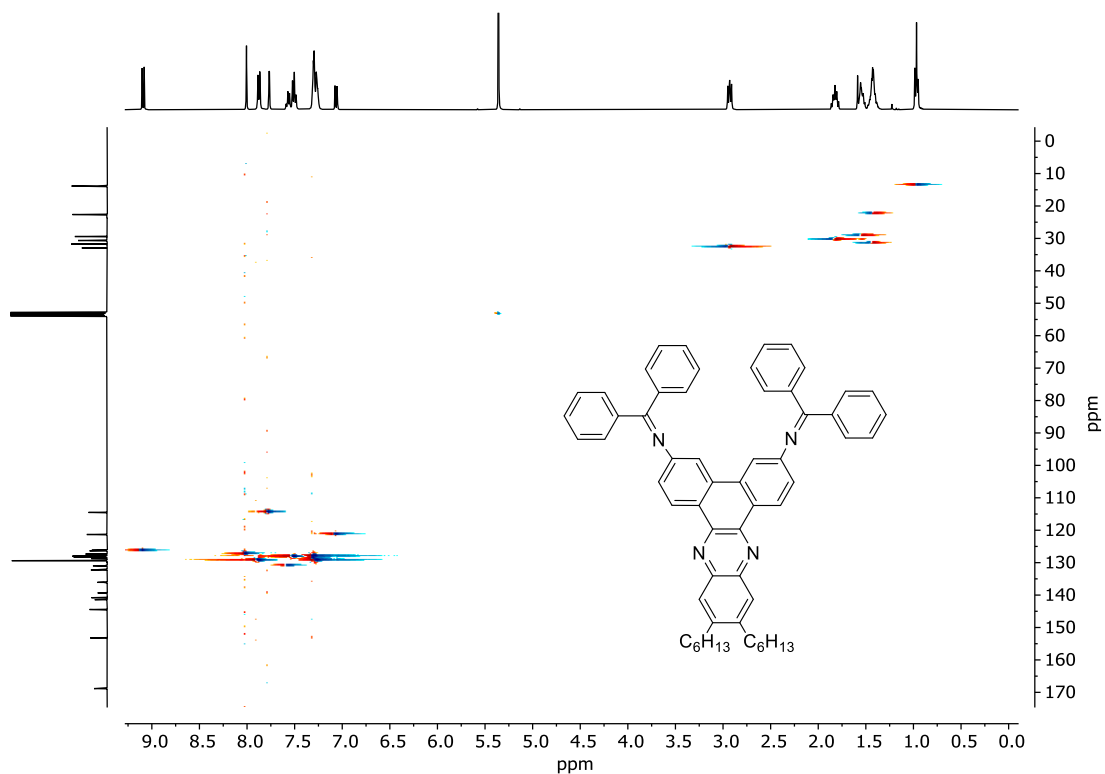


Abbildung 167:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 101 MHz) von **179**.

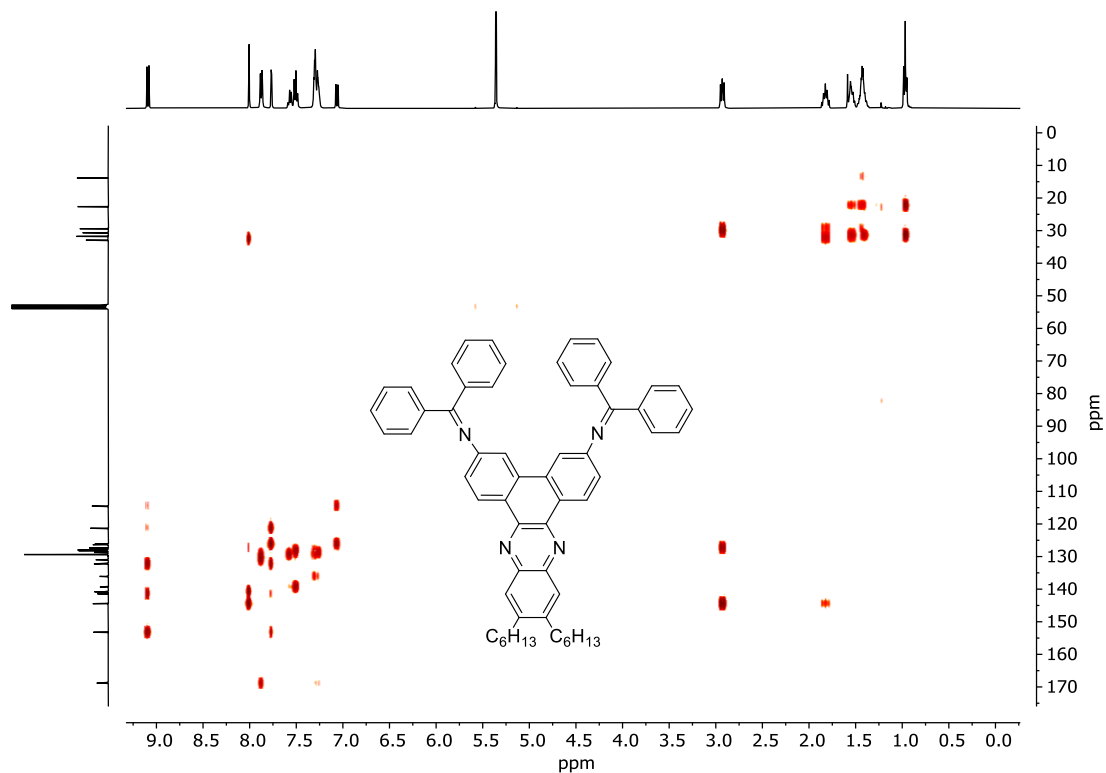


Abbildung 168:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 101 MHz) von **179**.

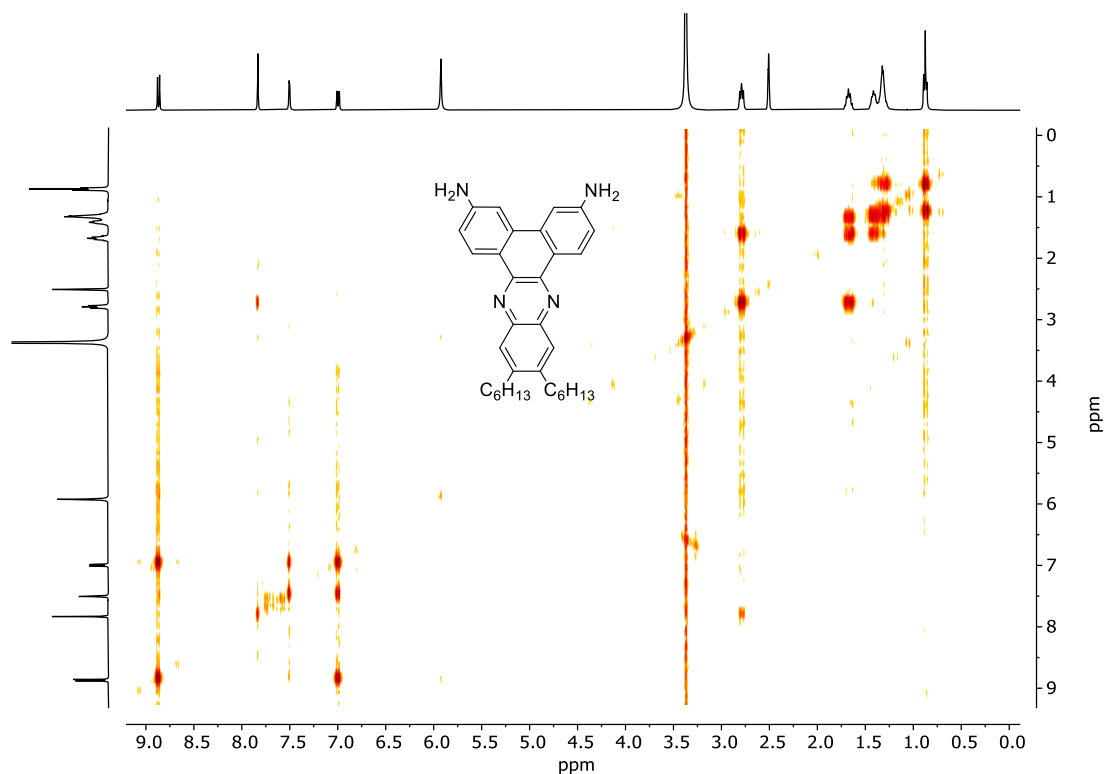


Abbildung 169:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz) von **180**.



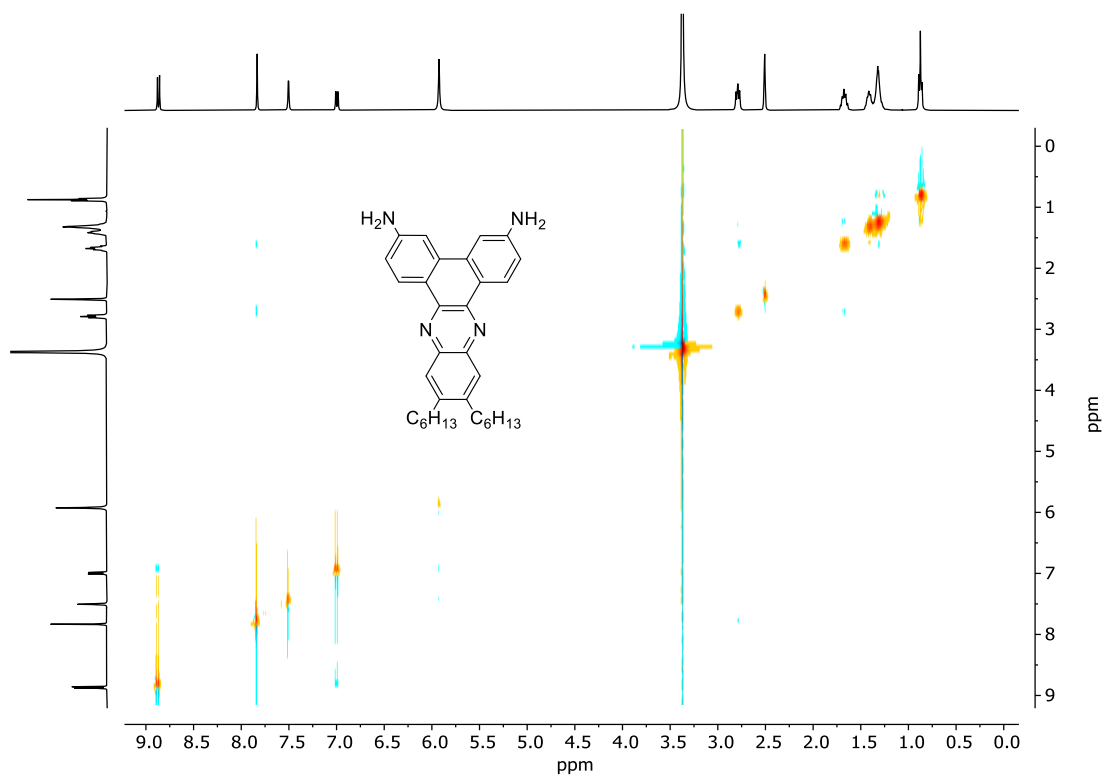


Abbildung 170:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) von **180**.

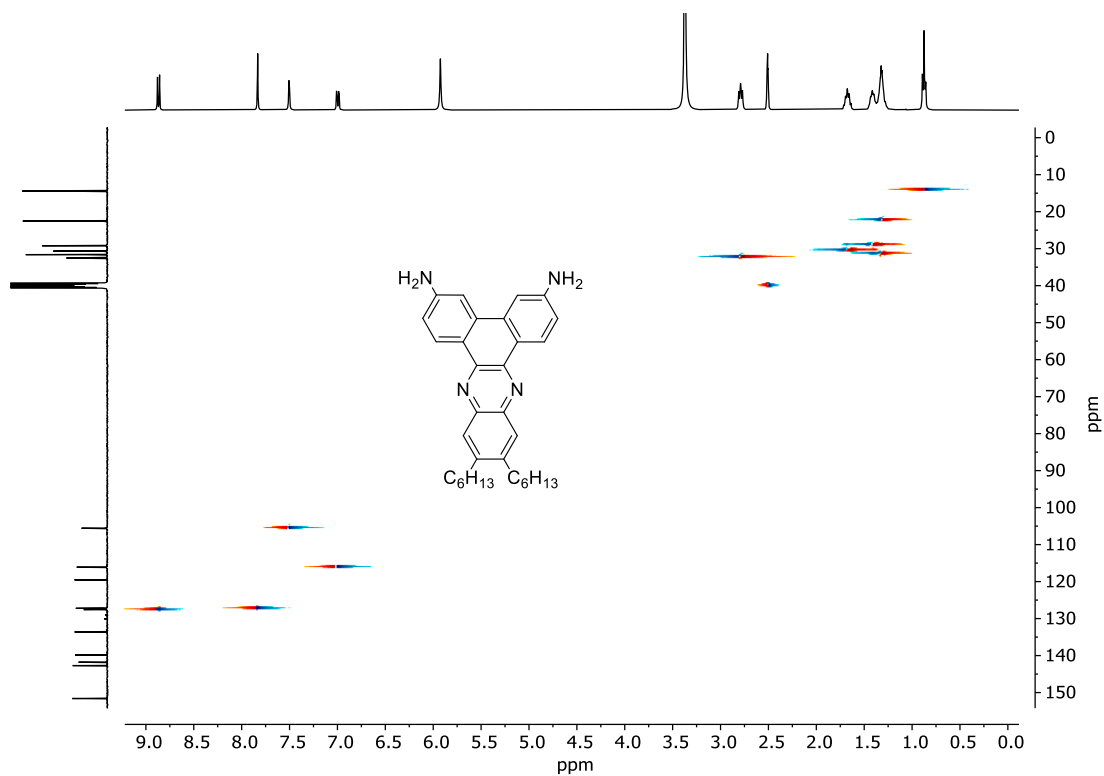


Abbildung 171:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, 101 MHz) von **180**.

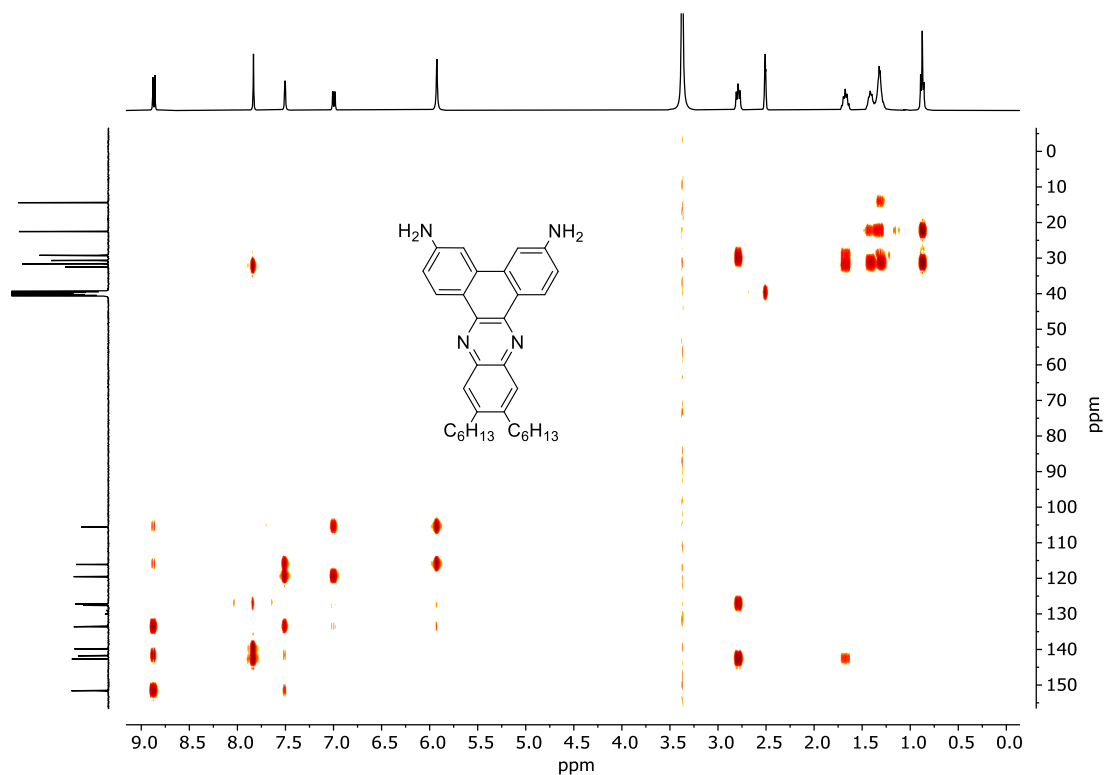


Abbildung 172:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, 101 MHz) von **180**.

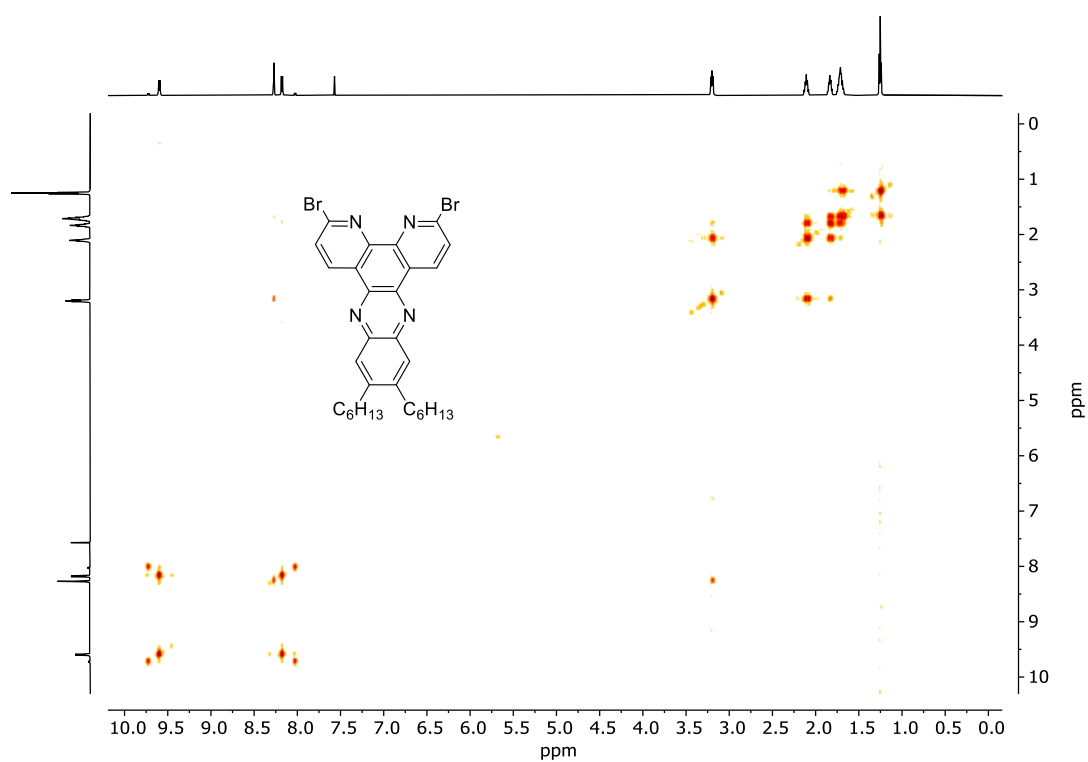


Abbildung 173:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) von **183**.

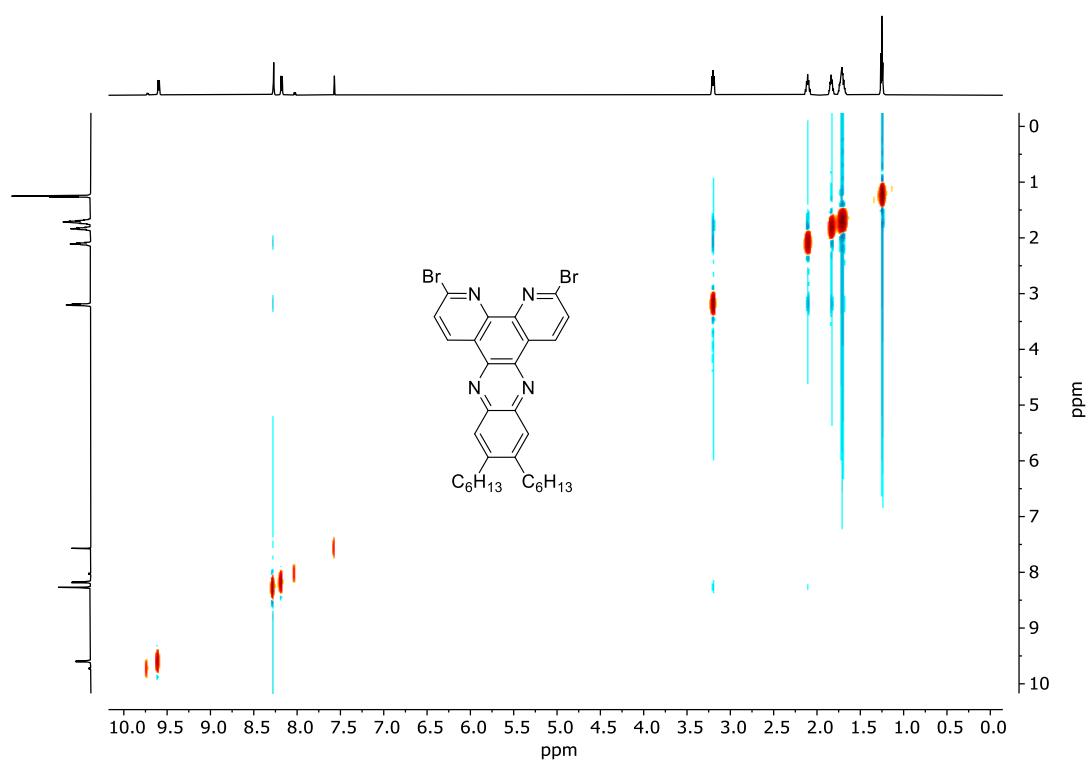


Abbildung 174:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) von **183**.

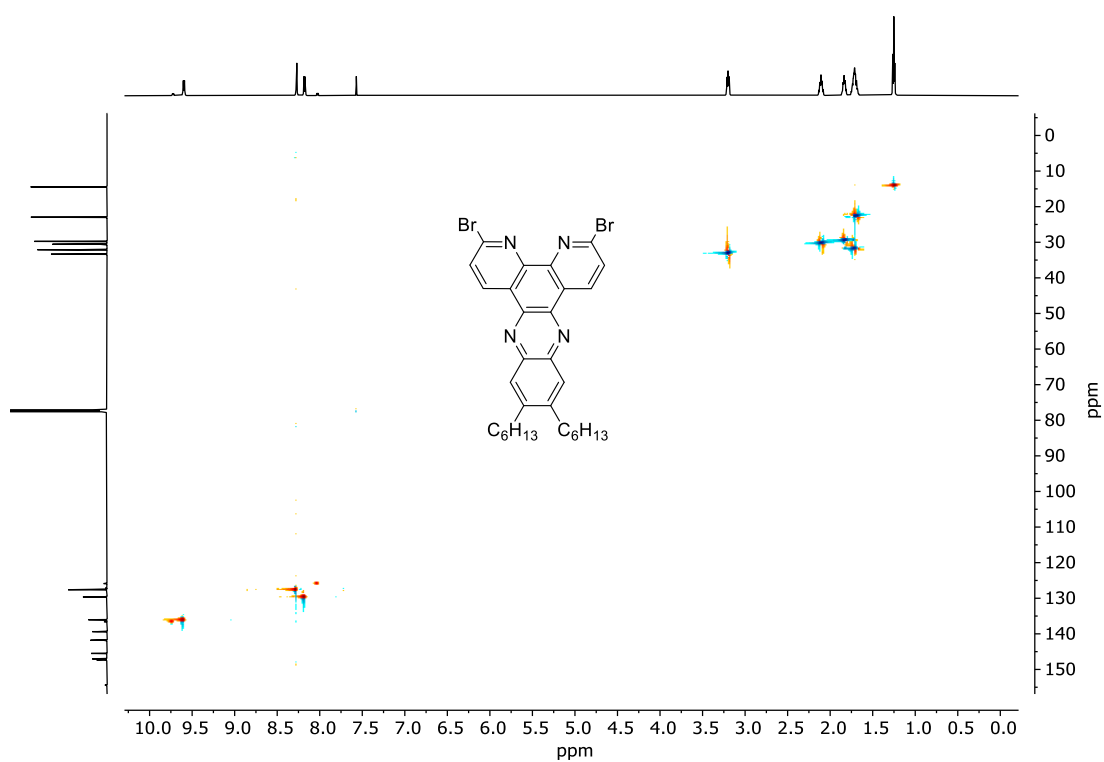


Abbildung 175:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, 151 MHz) von **183**.

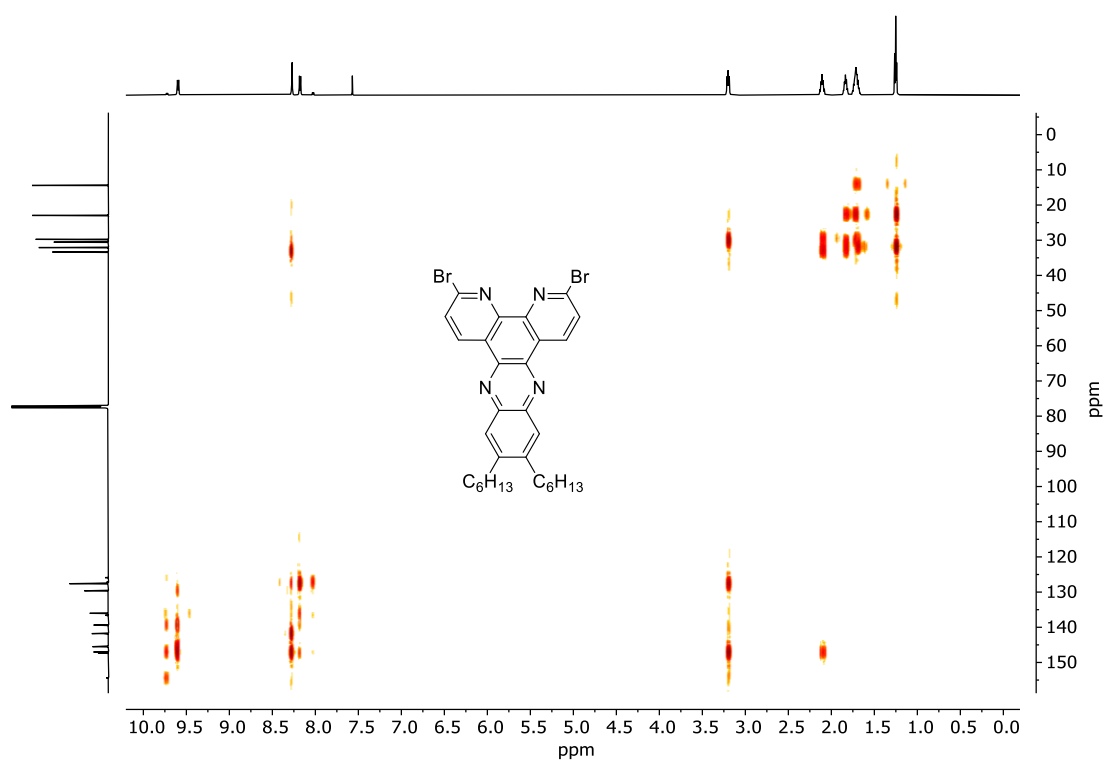


Abbildung 176:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, 151 MHz) von **183**.

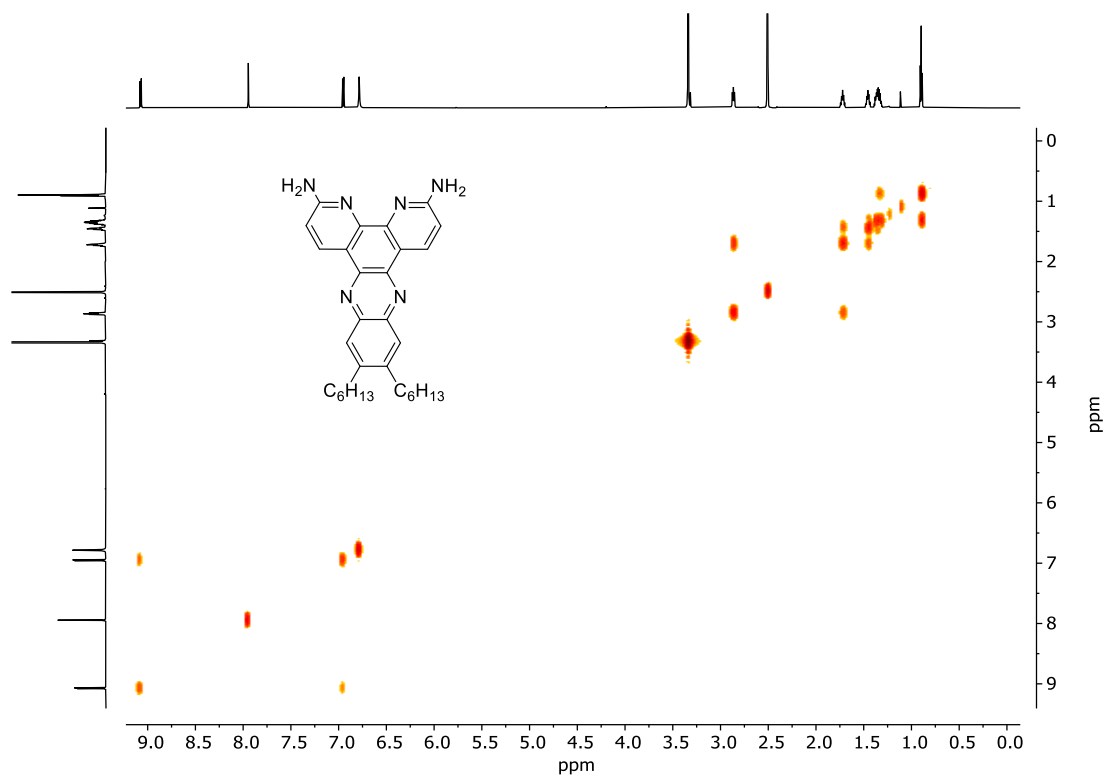


Abbildung 177:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ , 700 MHz) von **185**.

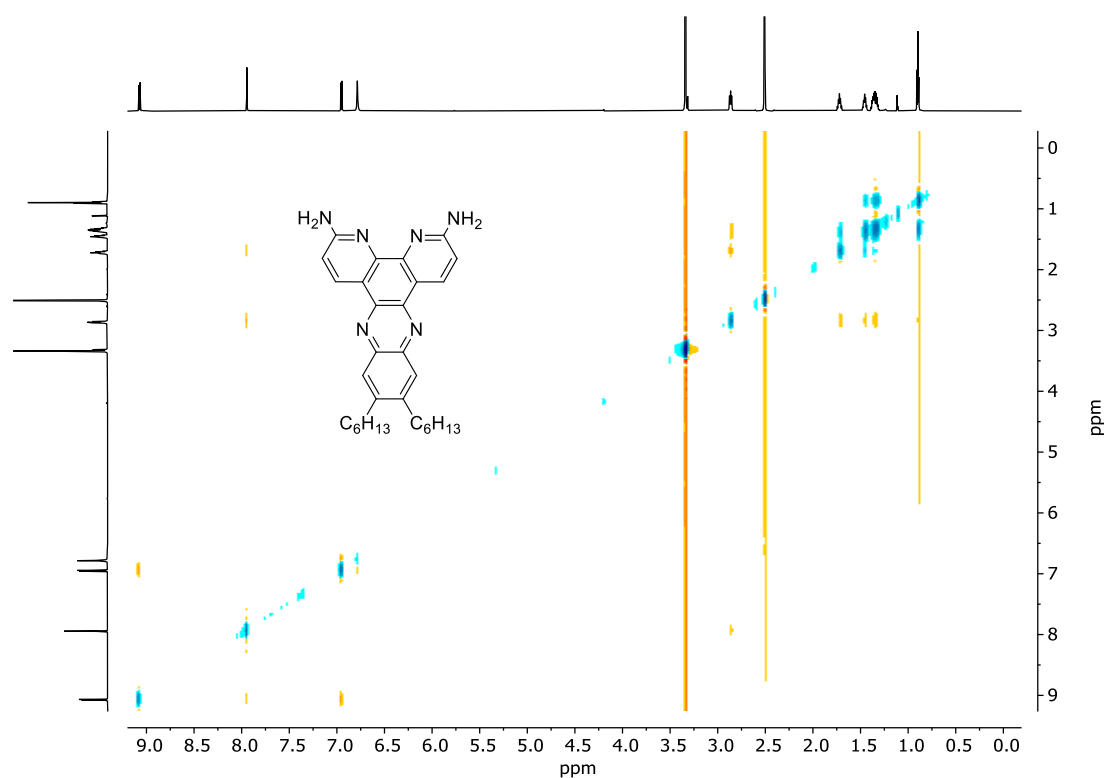


Abbildung 178:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 700 MHz) von **185**.

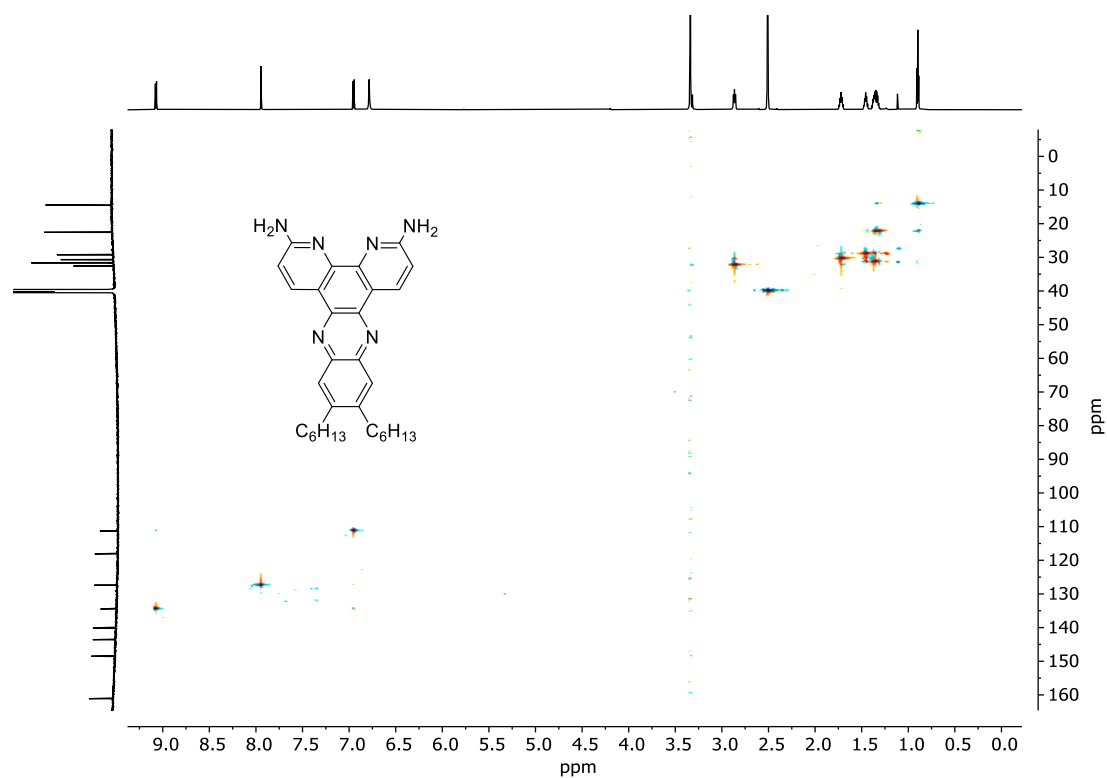


Abbildung 179:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 700 MHz, 176 MHz) von **185**.

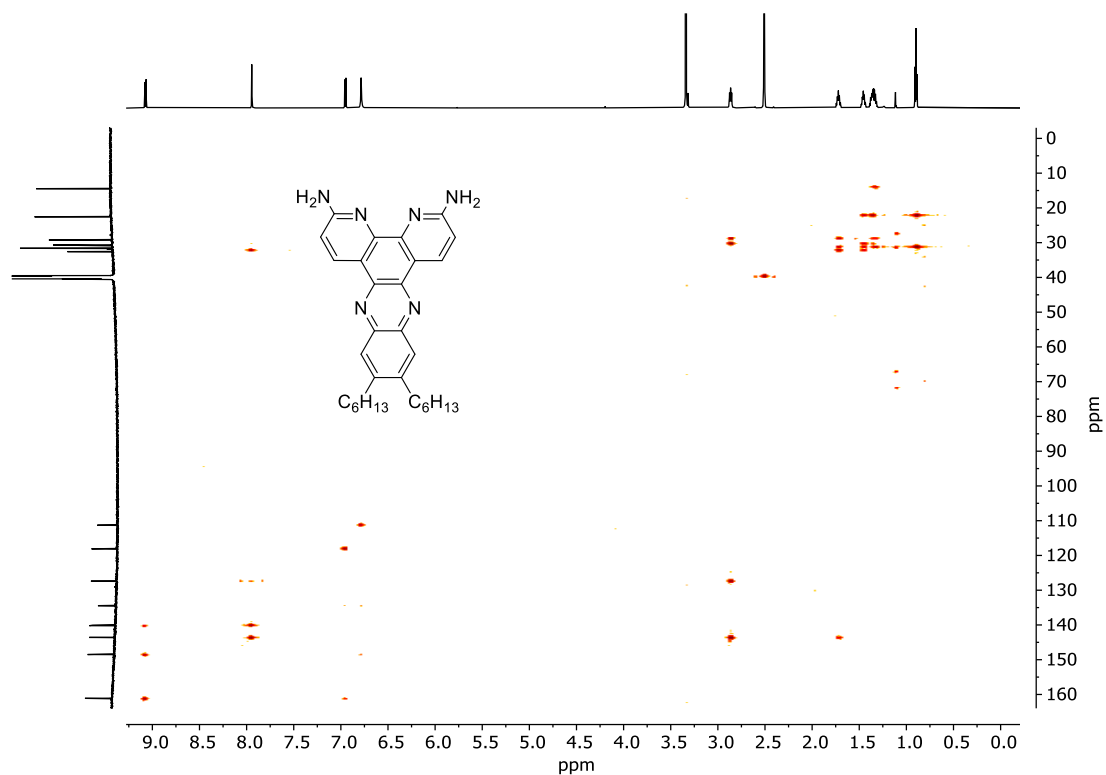


Abbildung 180:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 700 MHz, 163 MHz) von **185**.

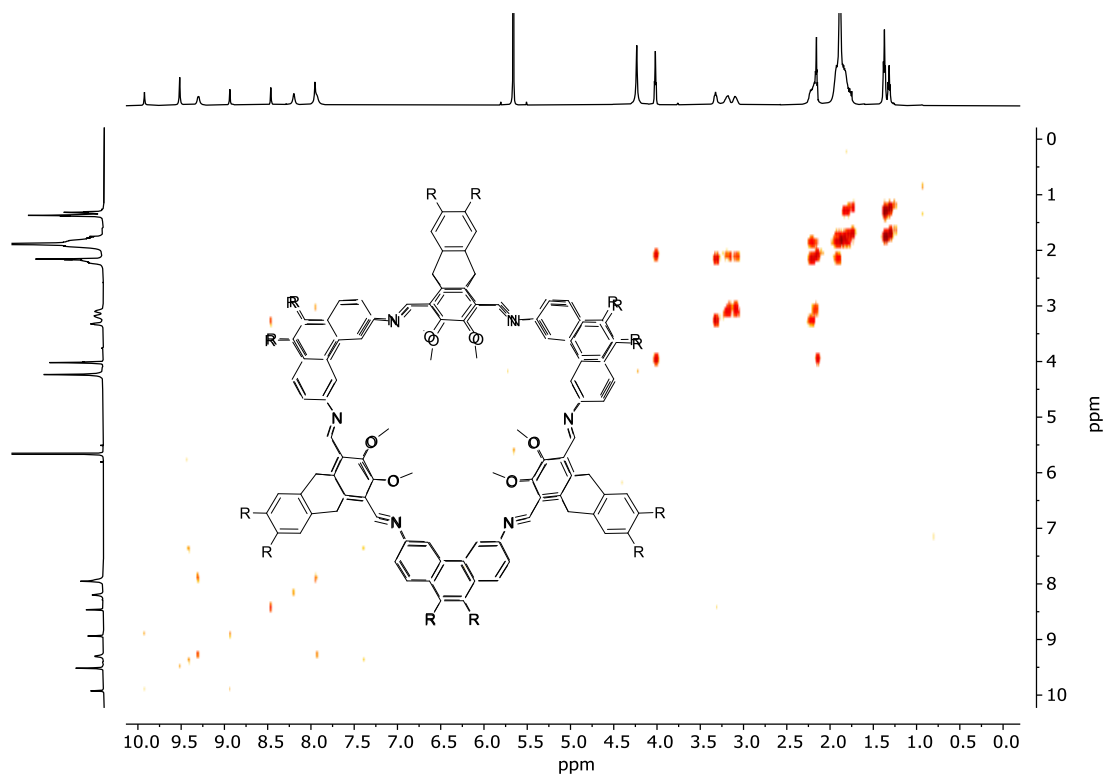


Abbildung 181:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz) von **186**.

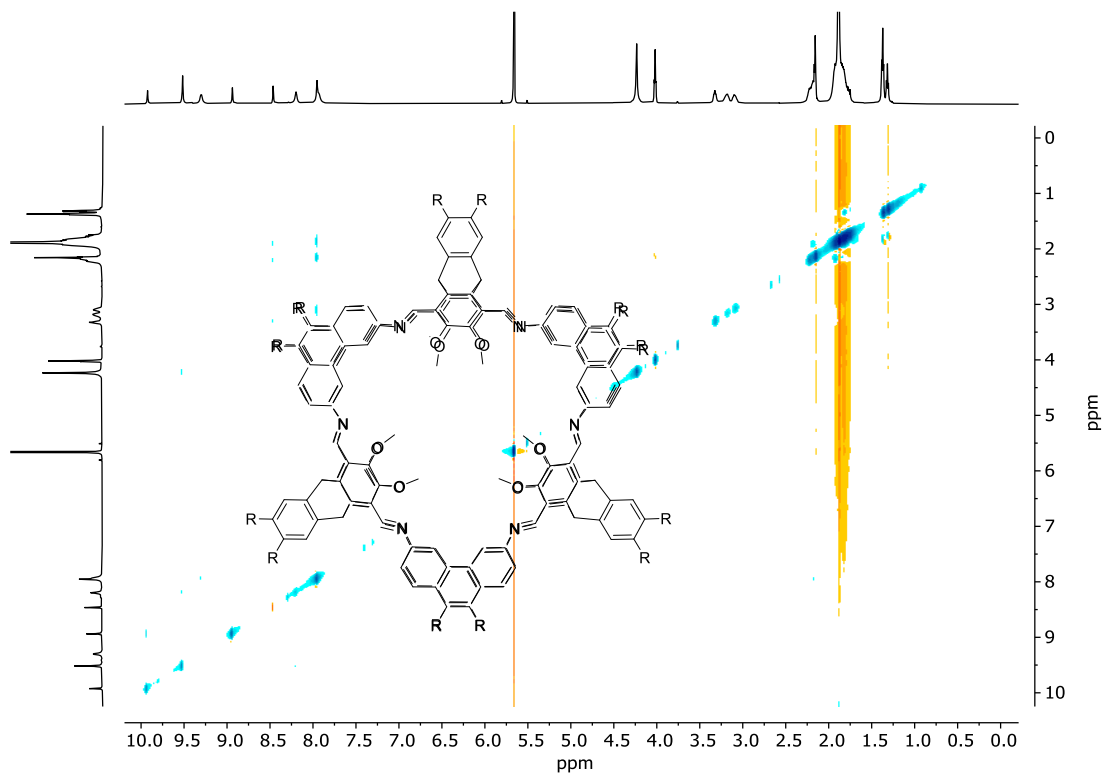


Abbildung 182:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz) von **186**.

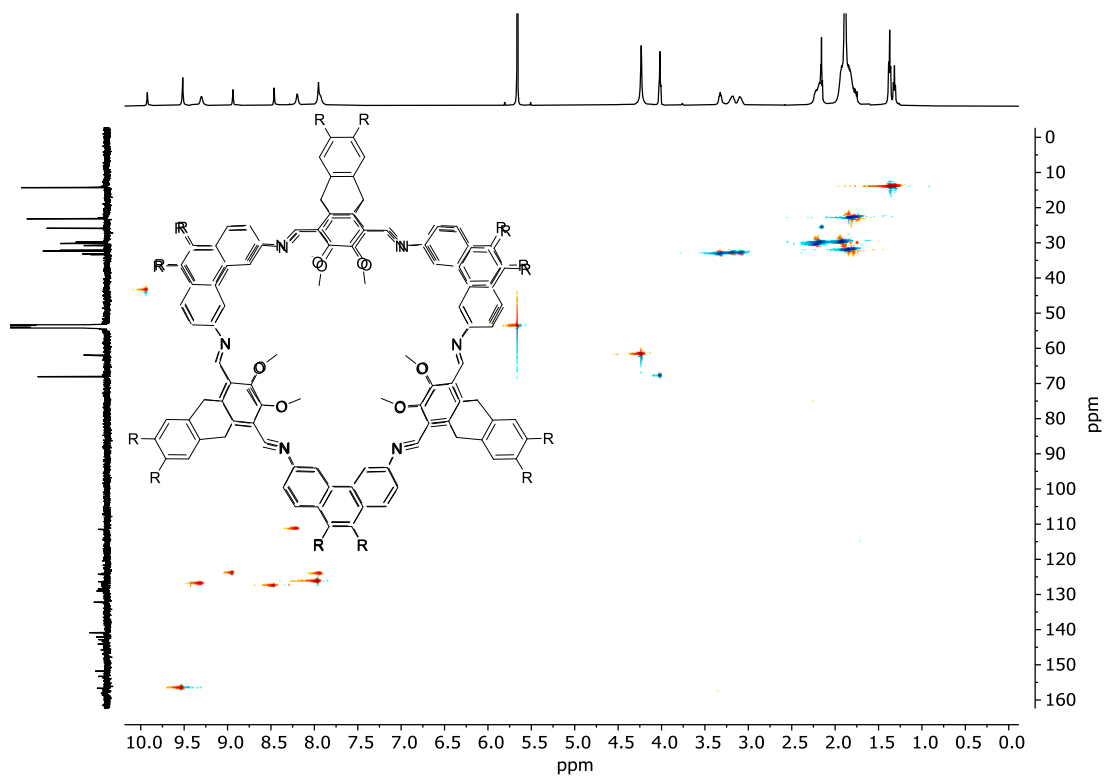


Abbildung 183:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz, 151 MHz) von **186**.

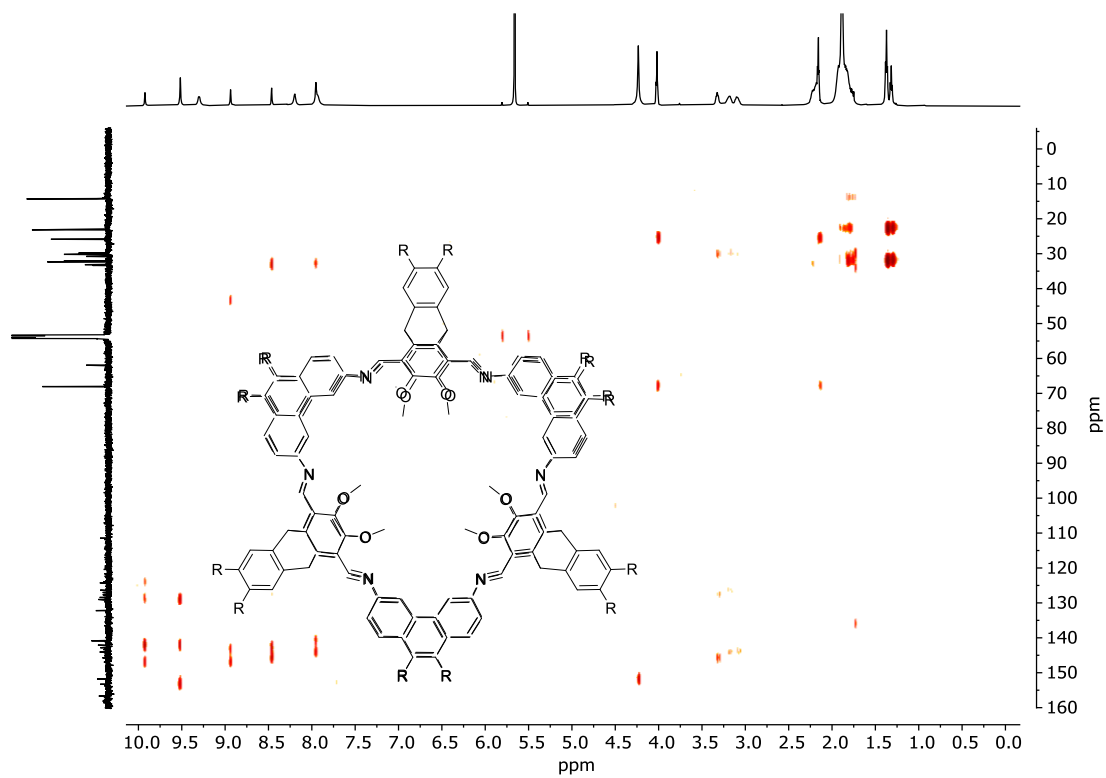


Abbildung 184:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz, 151 MHz) von **186**.



### 3. Massenspektren

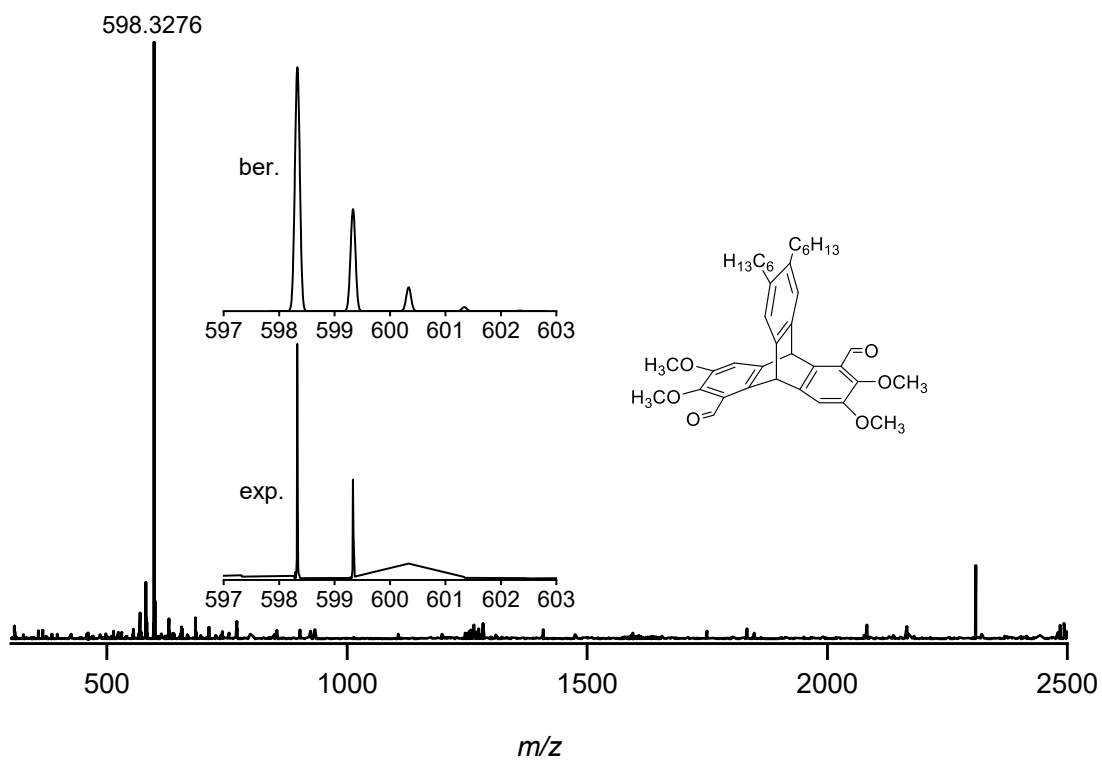


Abbildung 185: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von **110**.

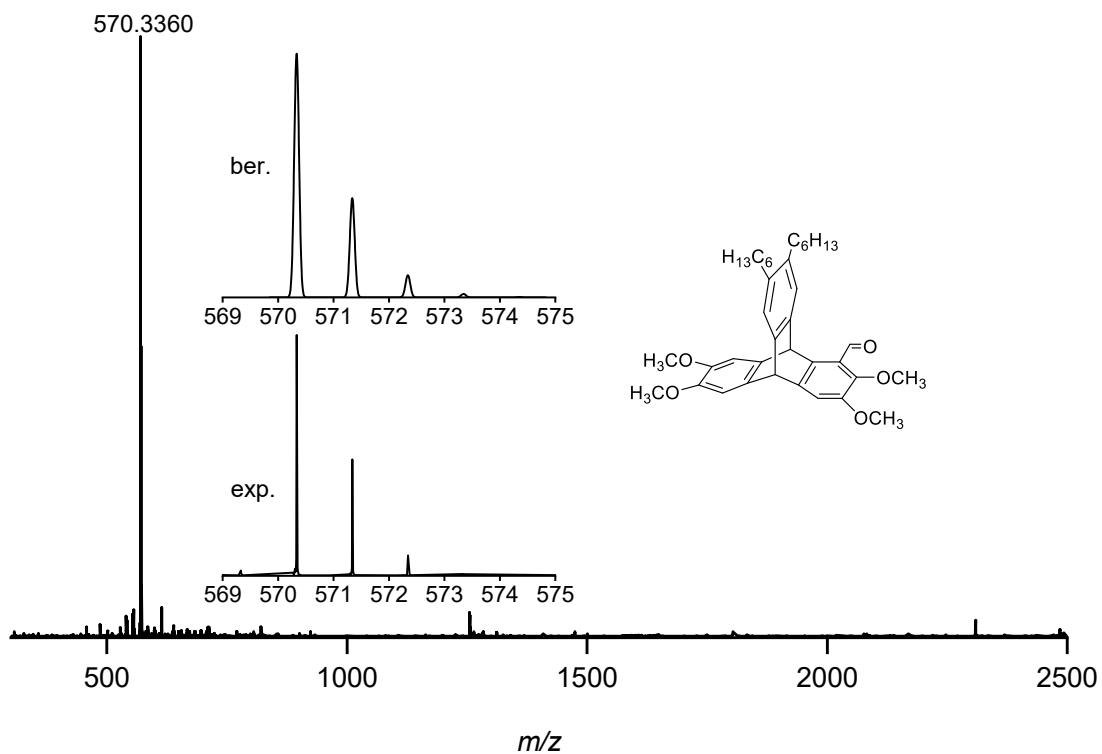


Abbildung 186: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von **108**.

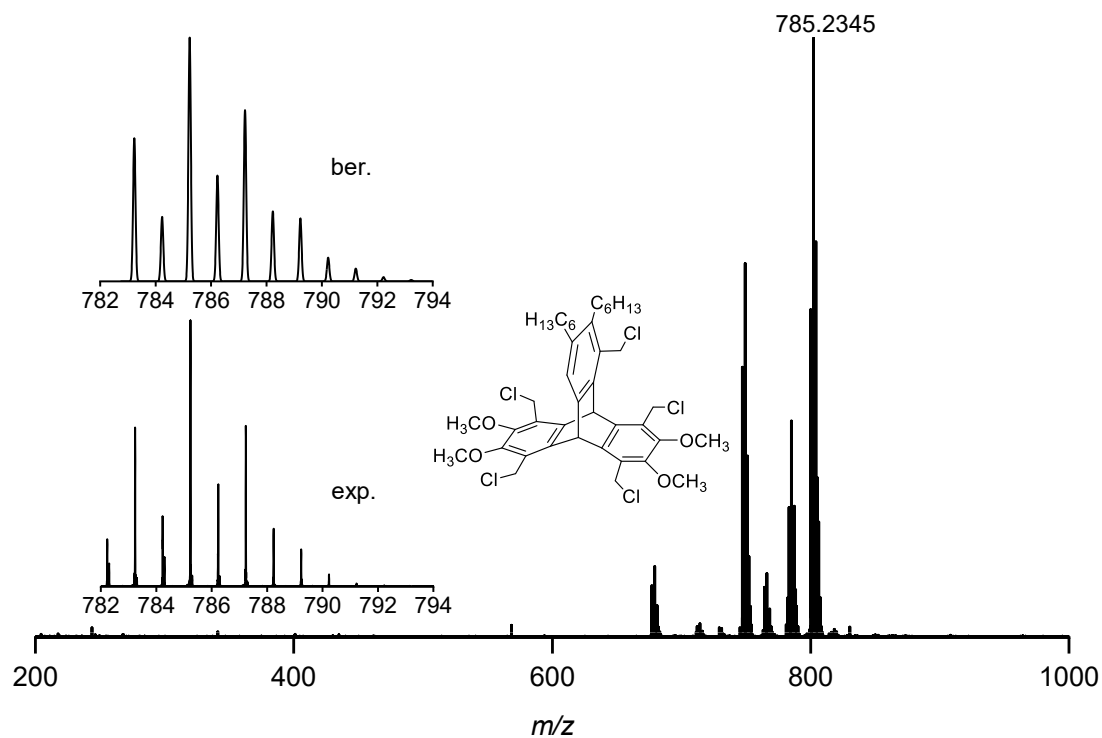


Abbildung 187: DART-Massenspektrum (Lösungsmittel: DCM) von 128.

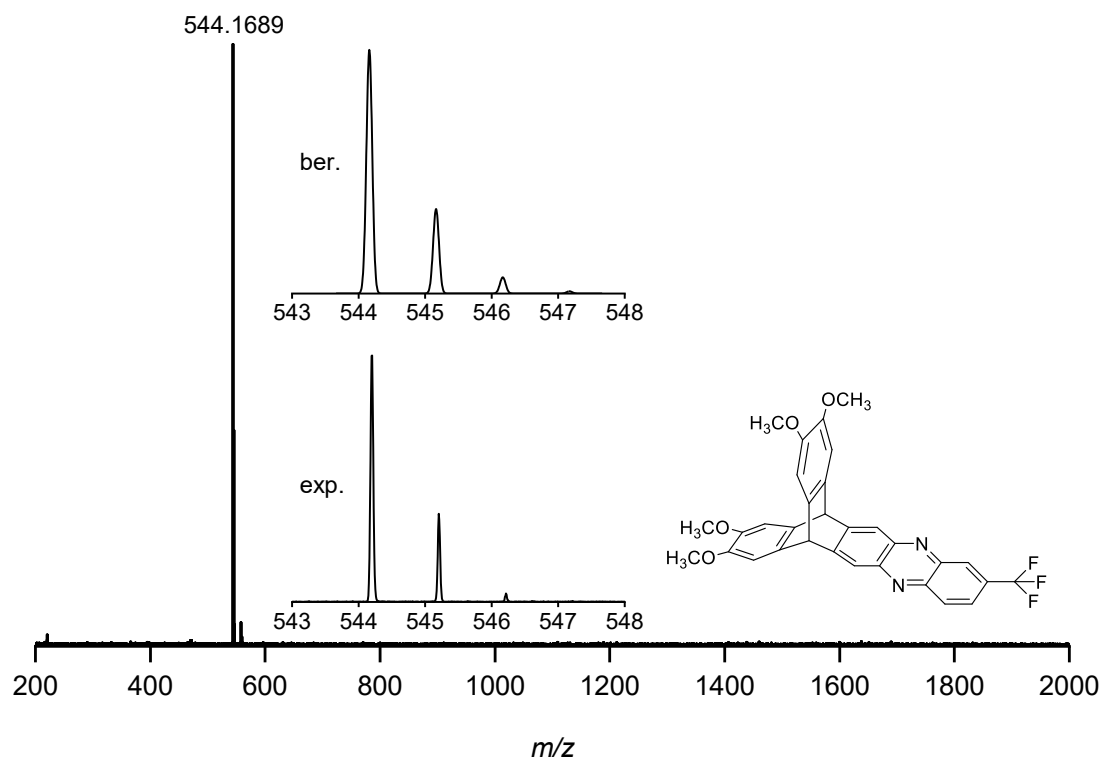


Abbildung 188: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von 141.

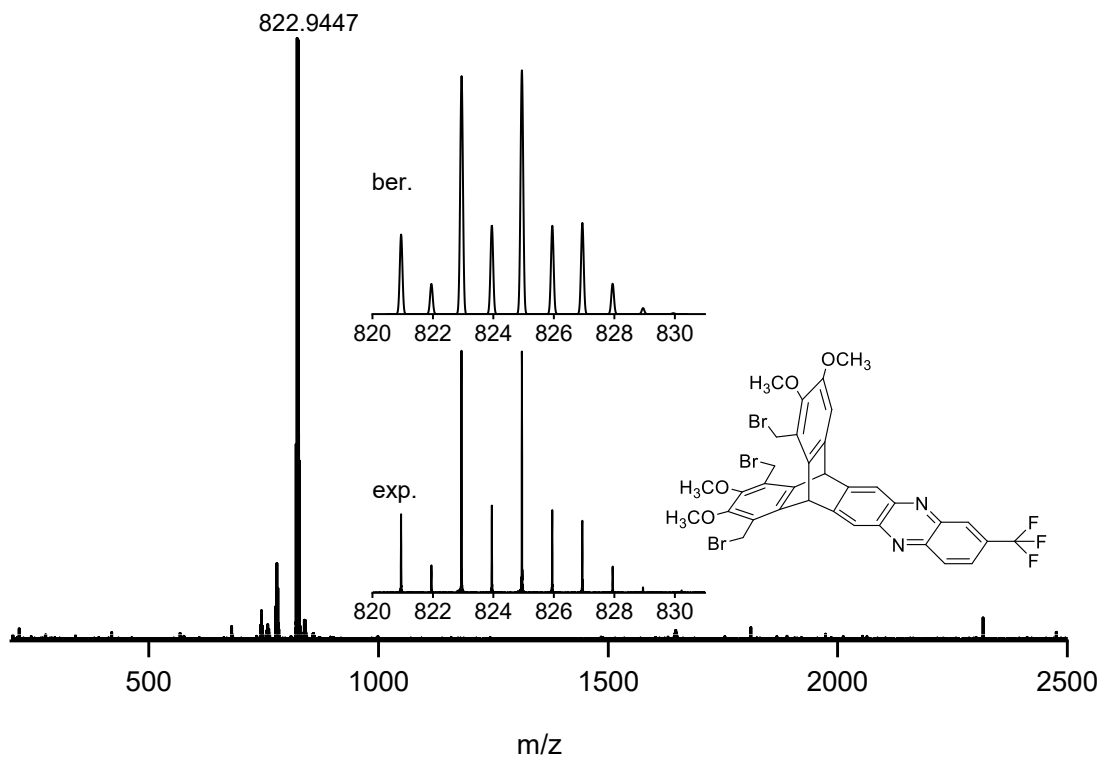


Abbildung 189: DART-Massenspektrum (Lösungsmittel: DCM) von **144**.

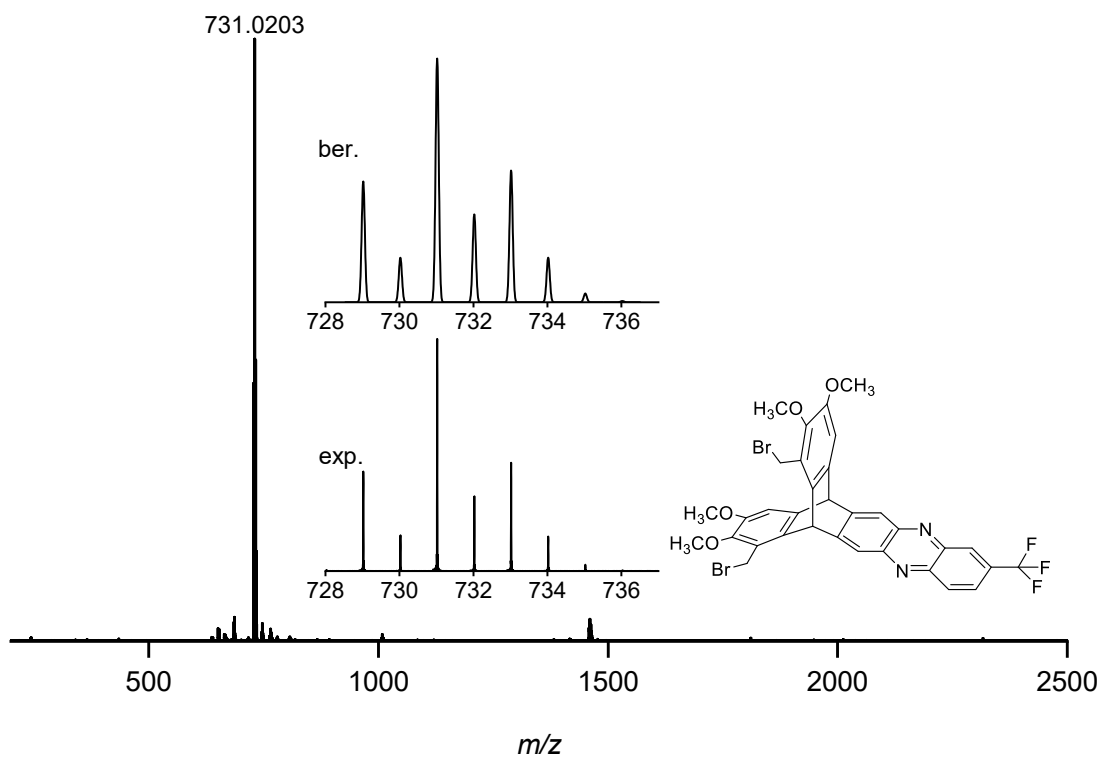


Abbildung 190: DART-Massenspektrum (Lösungsmittel: DCM) von **145**.

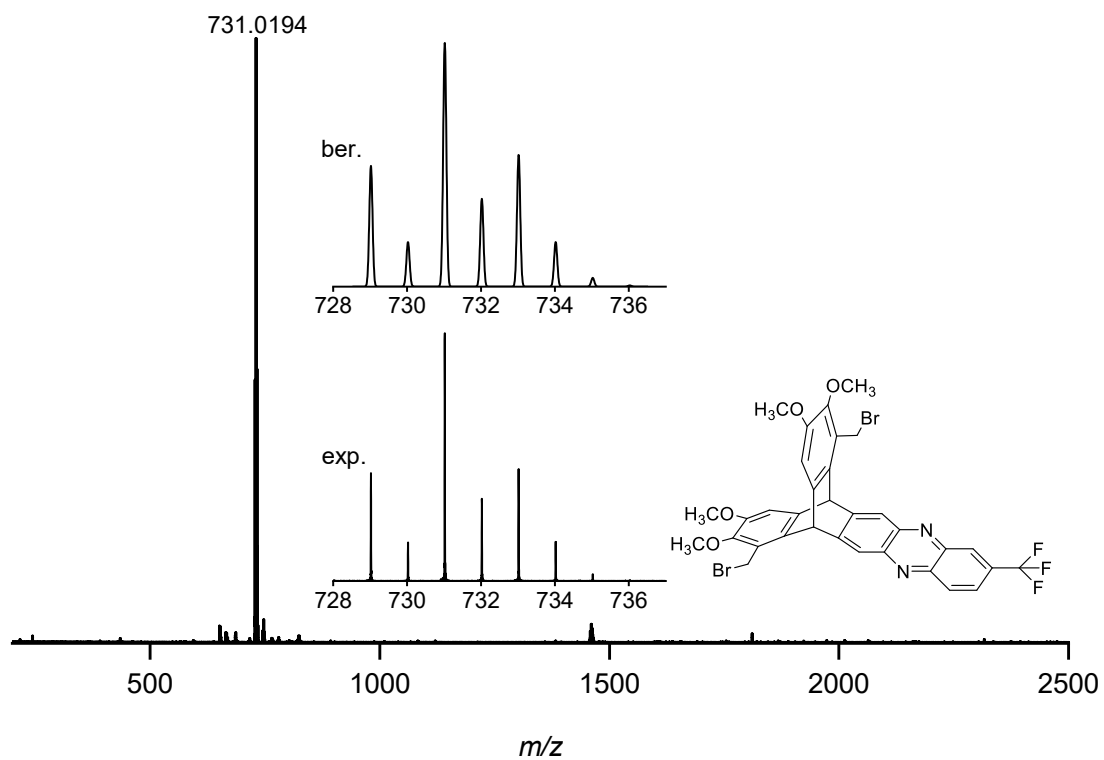


Abbildung 191: DART-Massenspektrum (Lösungsmittel: DCM) von 146.

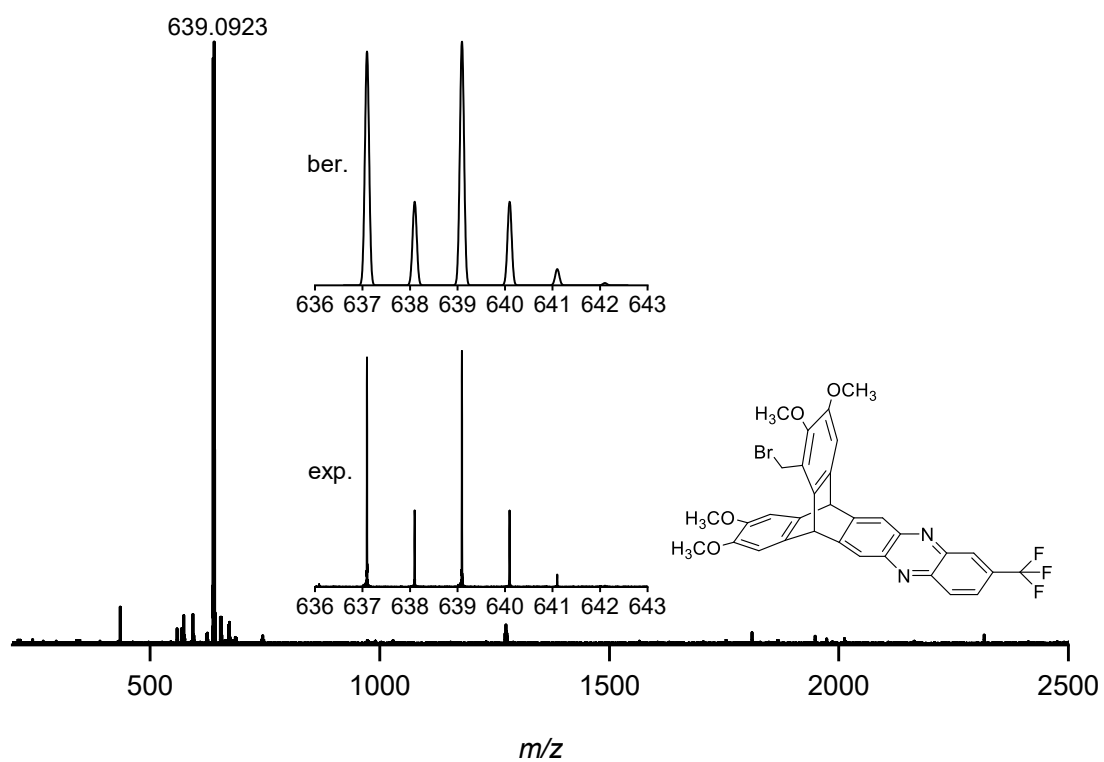
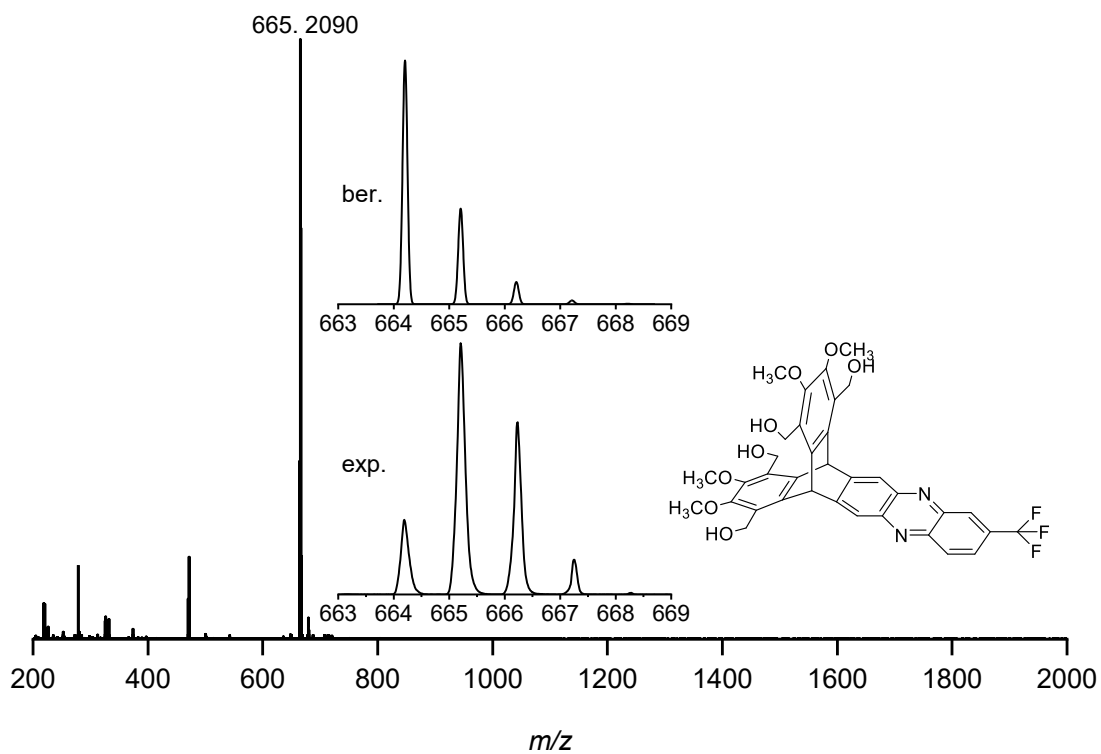
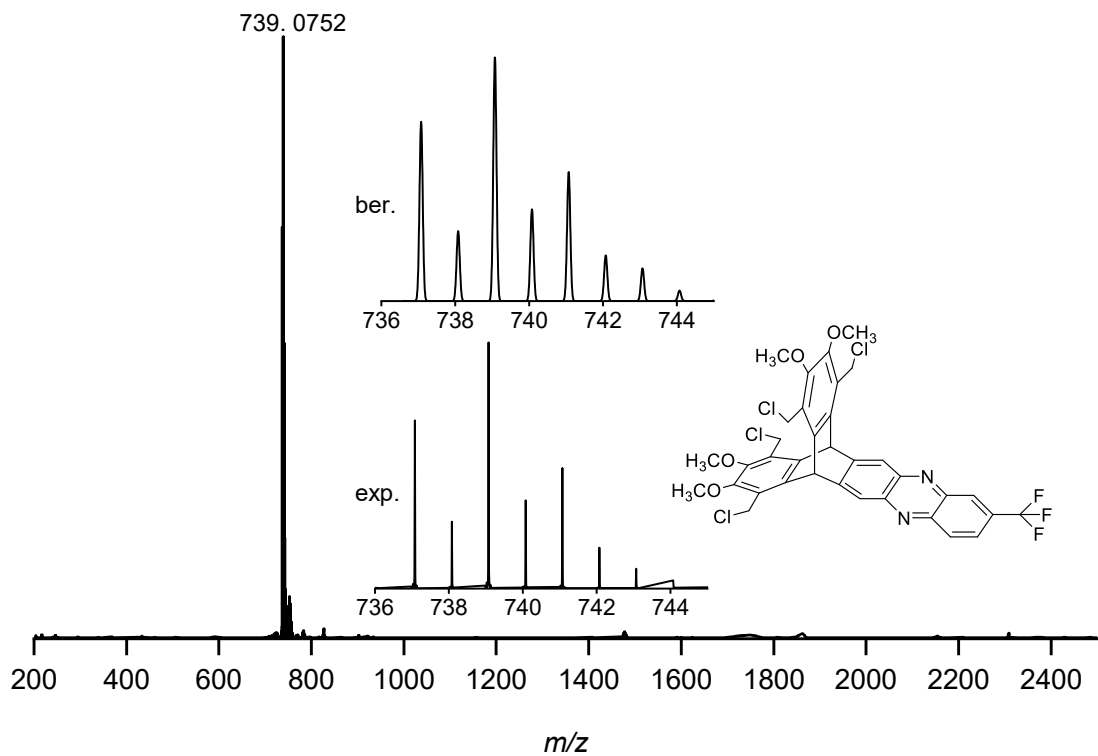


Abbildung 192: DART-Massenspektrum (Lösungsmittel: DCM) von 147.



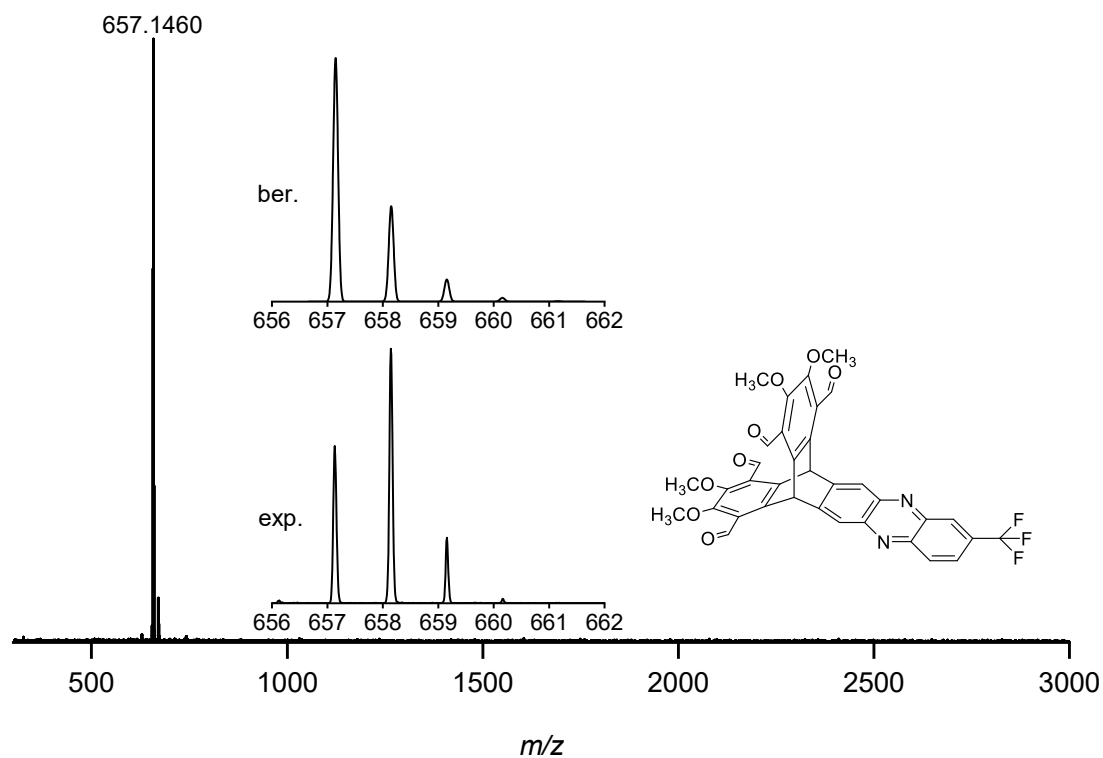


Abbildung 195: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von **152**.

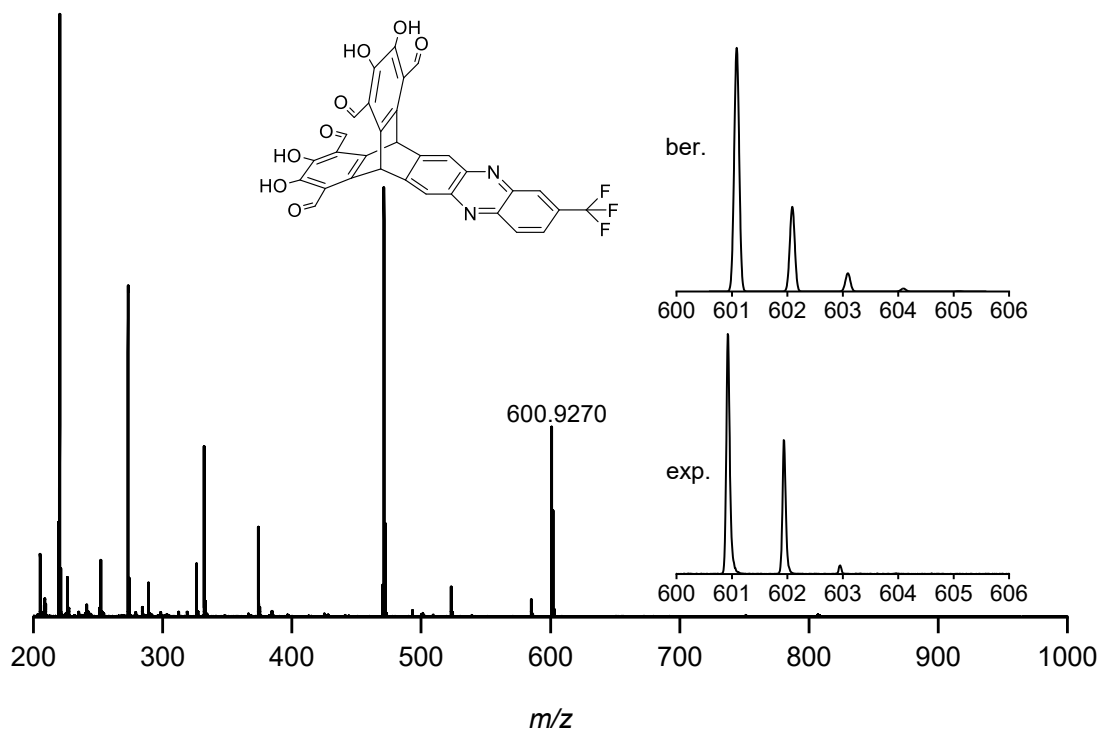


Abbildung 196: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von **154**.

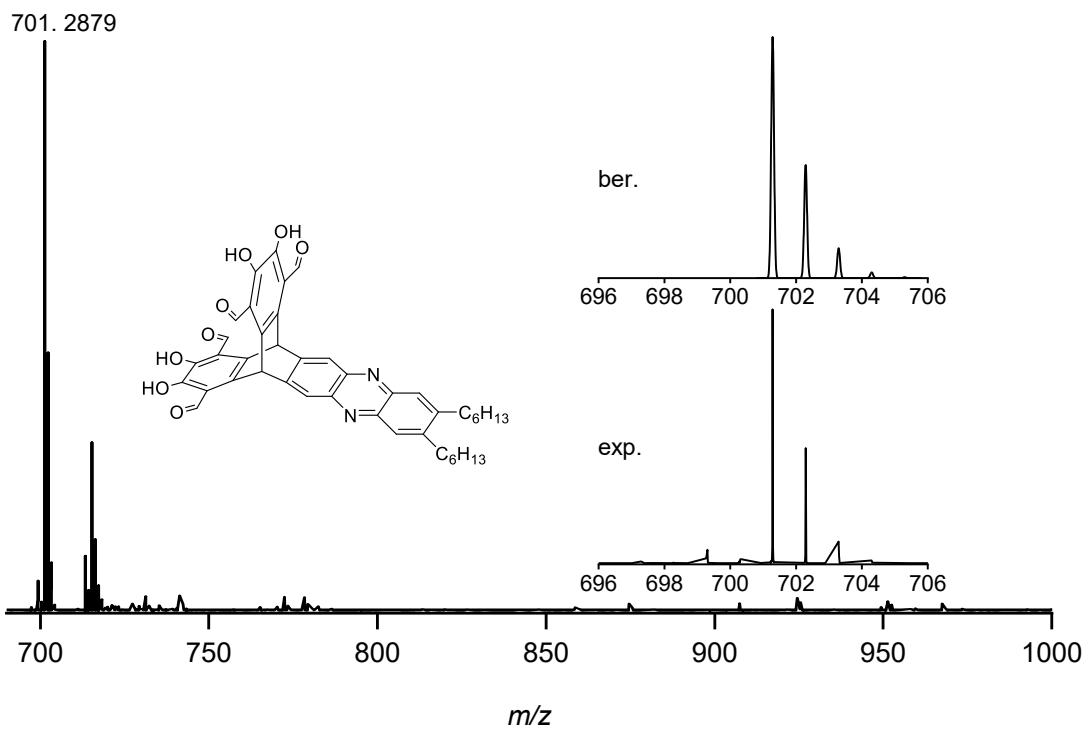


Abbildung 197: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von **155**.

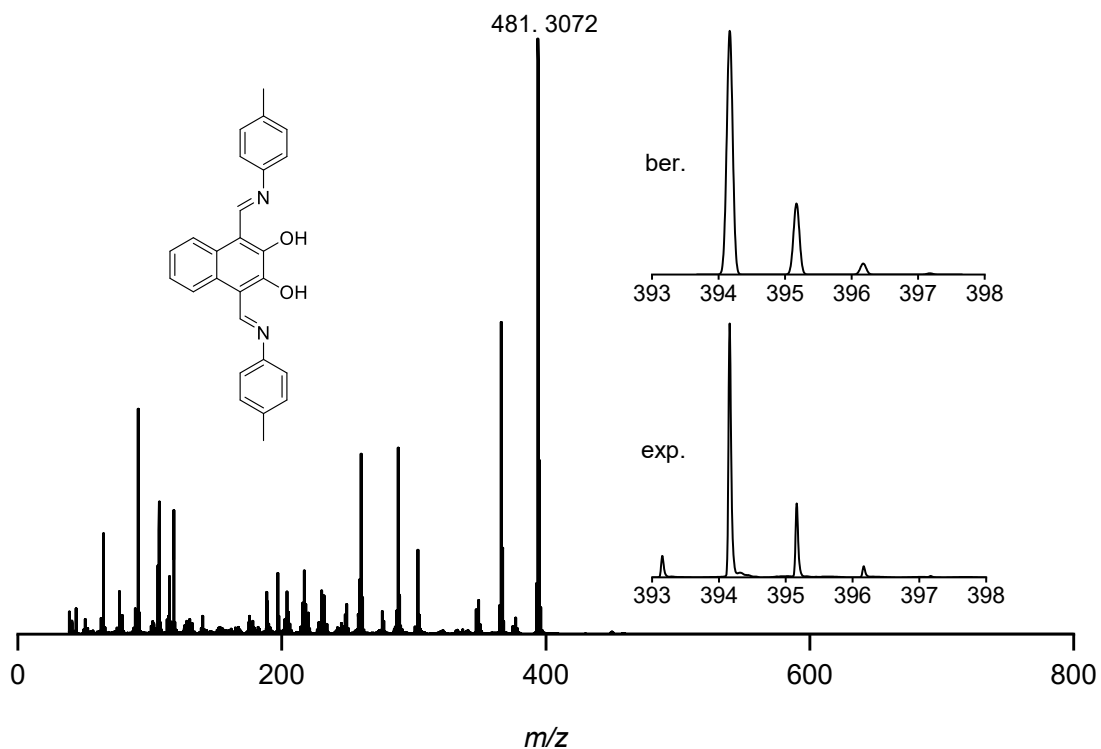


Abbildung 198: EI+-Massenspektrum von **157**.

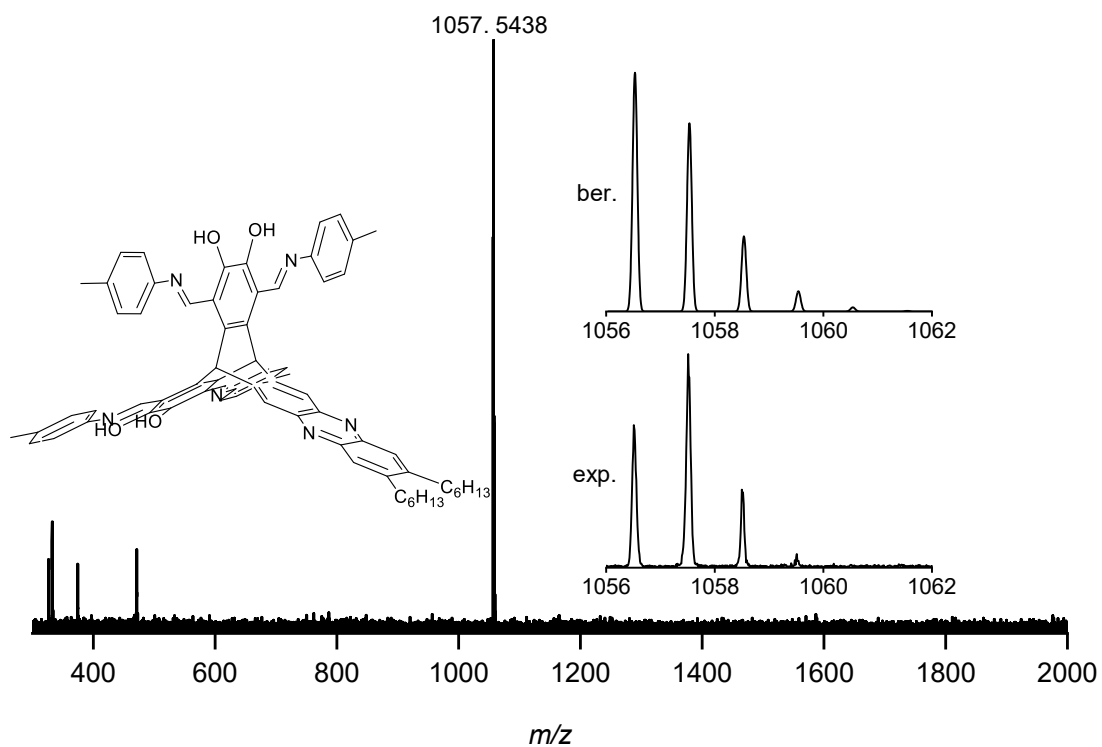


Abbildung 199: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von 158.

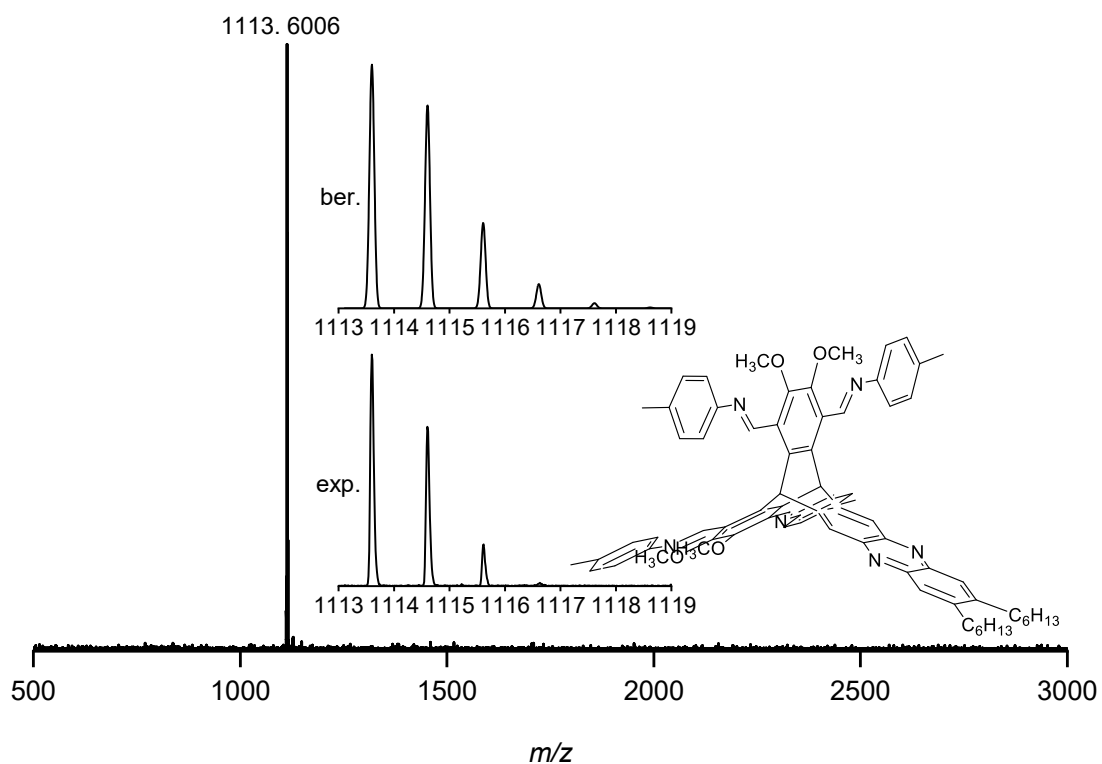


Abbildung 200: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von 159.



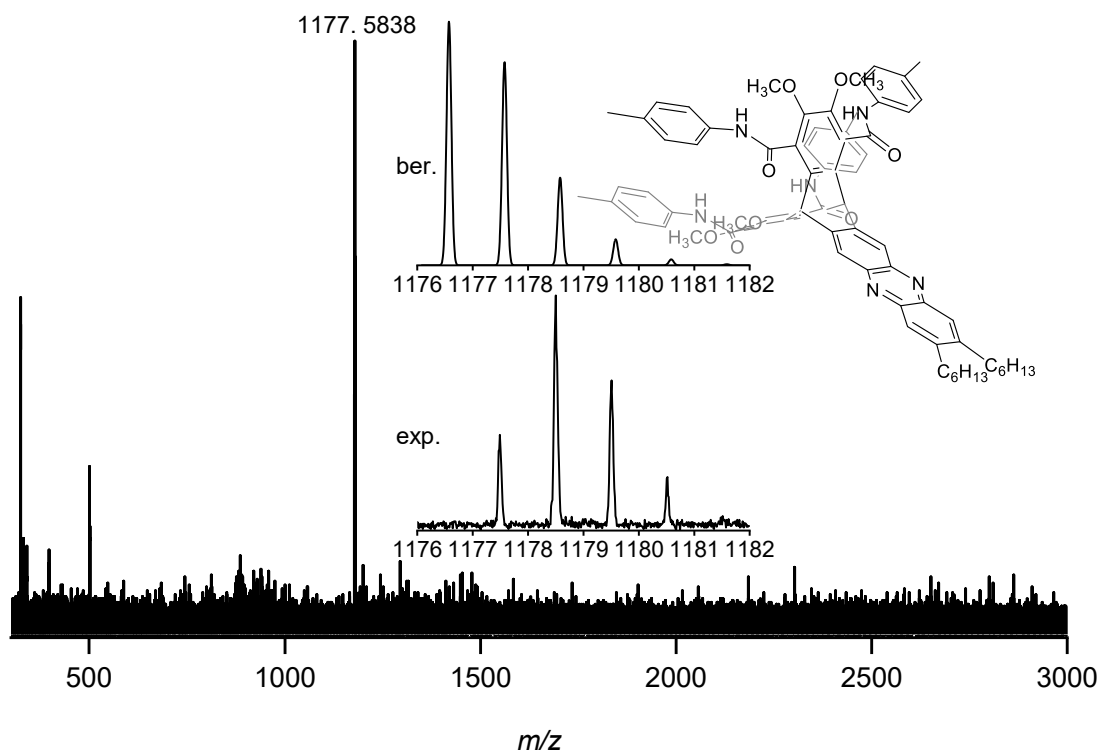


Abbildung 201: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: THF, Lösungsmittel: DCM) von **160**.

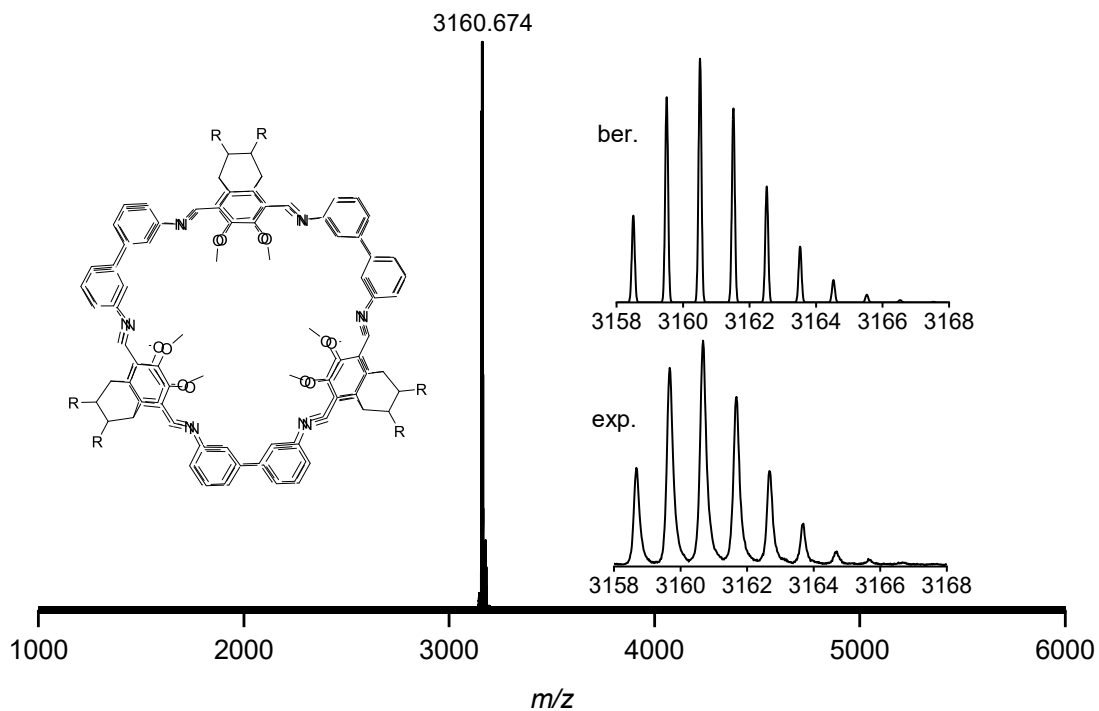


Abbildung 202: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von **174**.

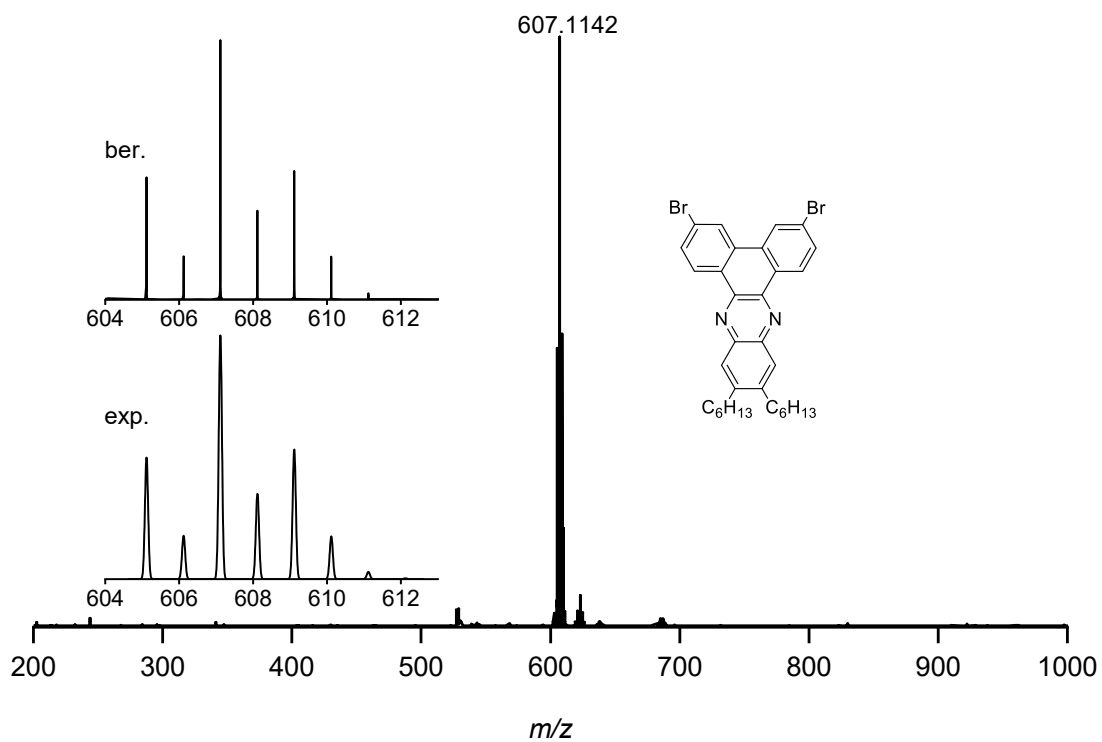


Abbildung 203: DART-Massenspektrum (Lösungsmittel: DCM) von 177.

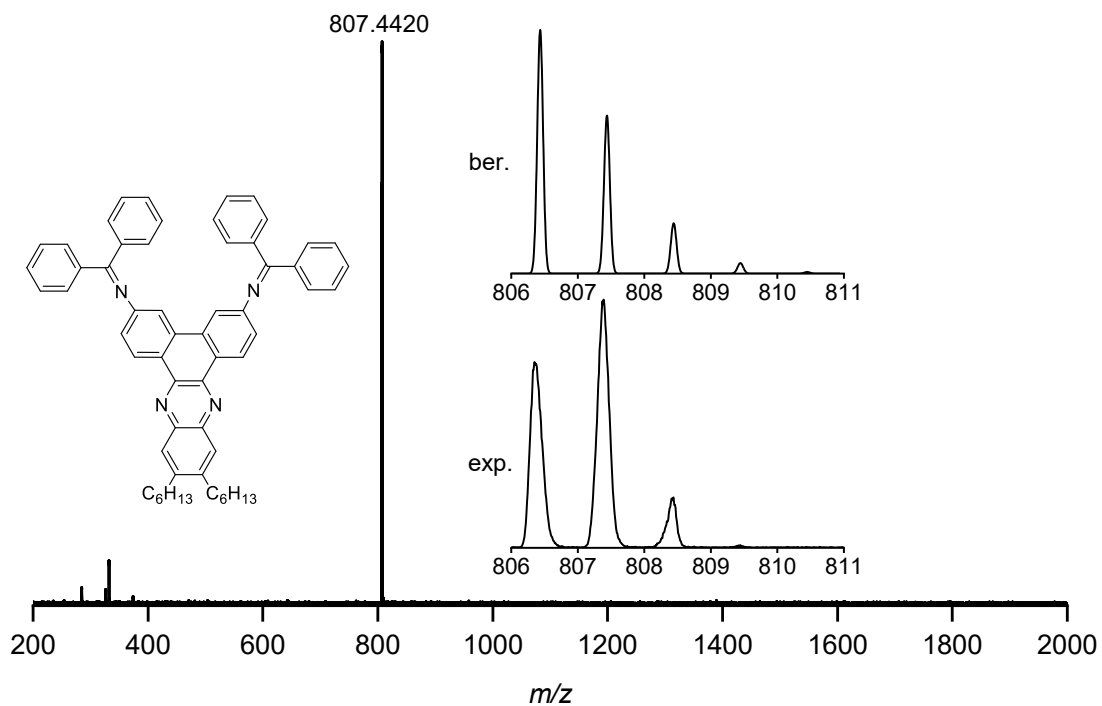


Abbildung 204: DART-Massenspektrum (Lösungsmittel: DCM) von 179.

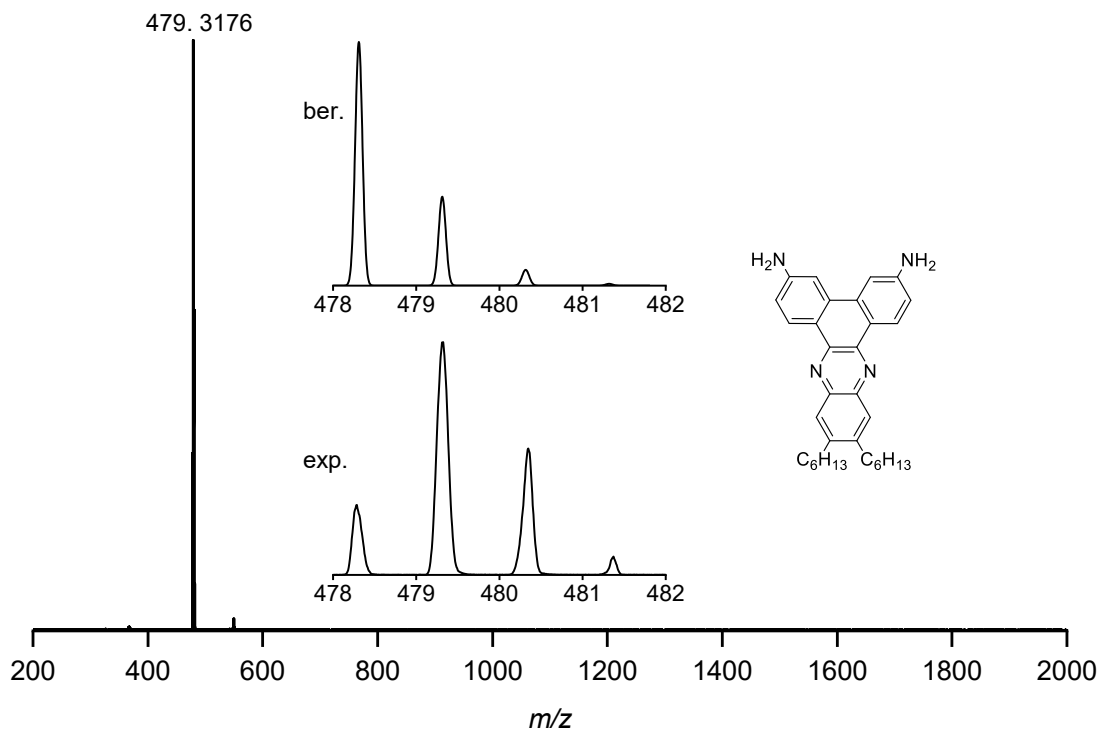


Abbildung 205: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von **180**.

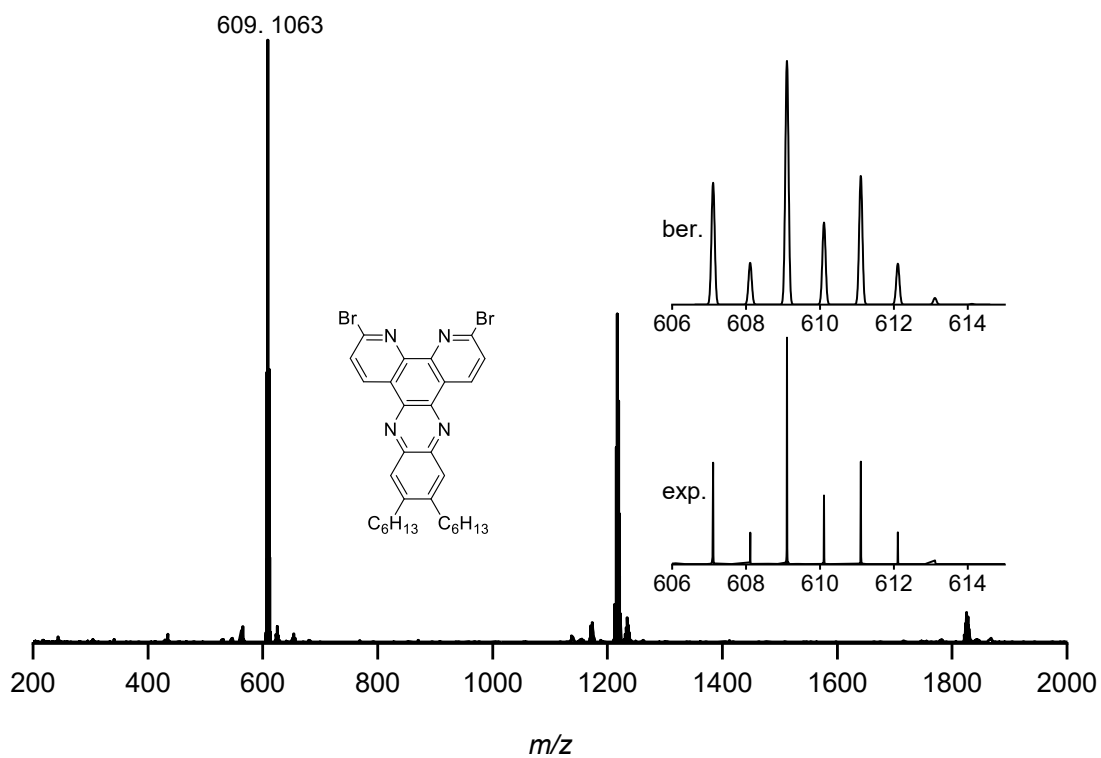


Abbildung 206: DART-Massenspektrum (Lösungsmittel: DCM) von **183**.

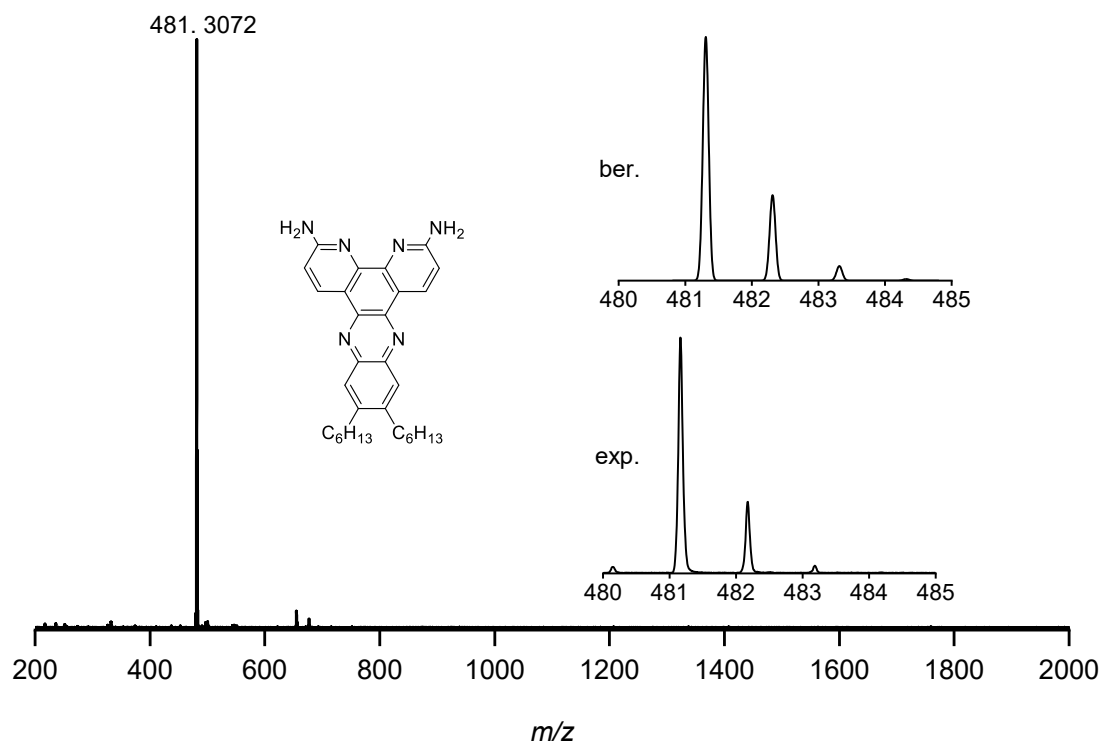


Abbildung 207: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von **185**.

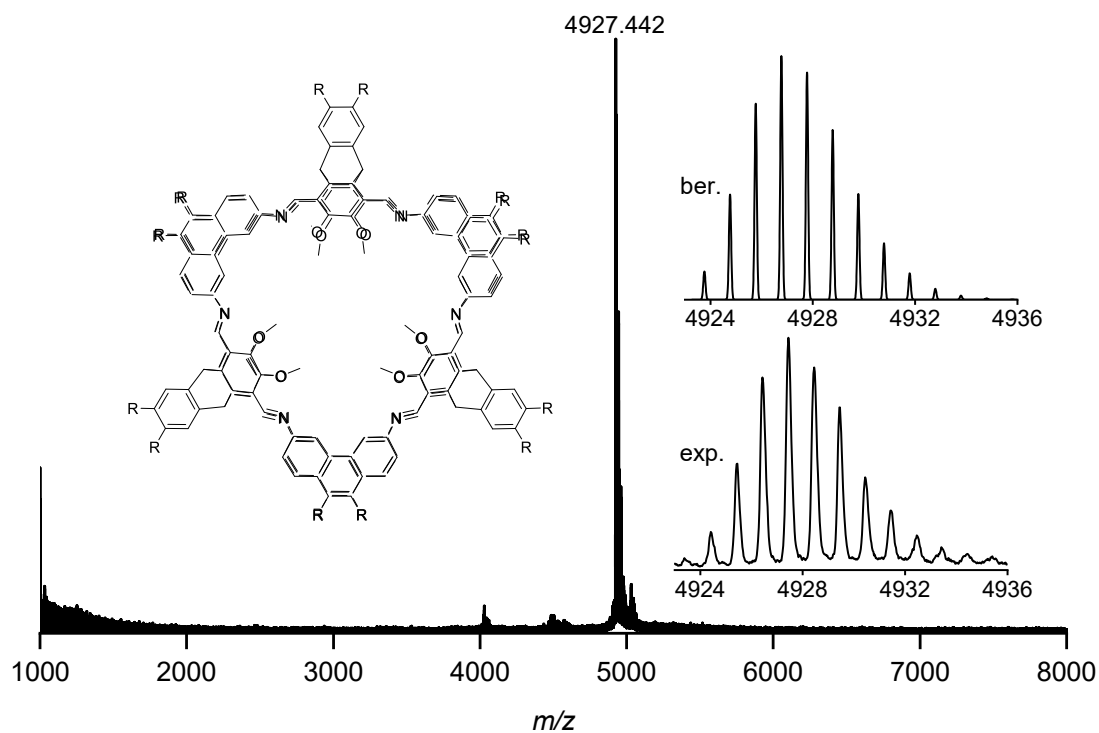


Abbildung 208: MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DCTB, Lösungsmittel: DCM) von **186**.

## 4. IR-Spektren

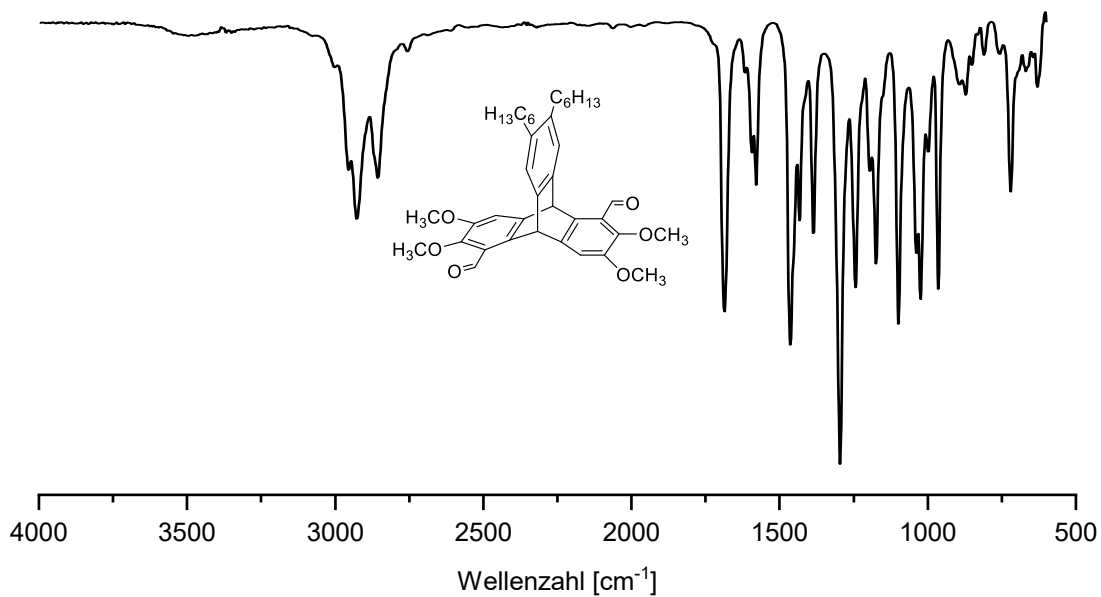


Abbildung 209: AT-IR-Spektrum von 110.

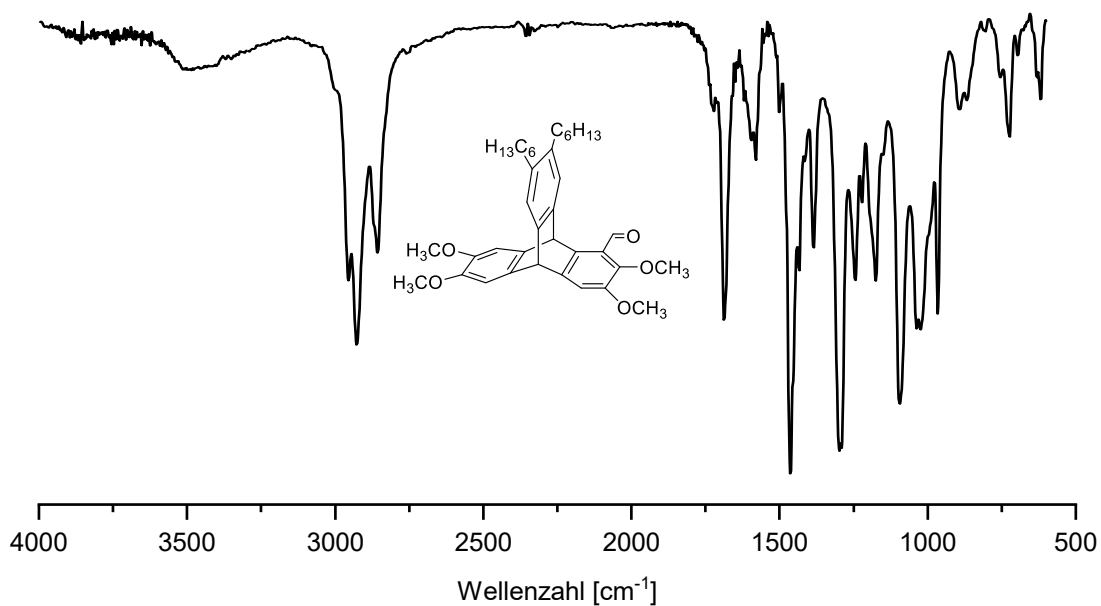


Abbildung 210: AT-IR-Spektrum von 108.

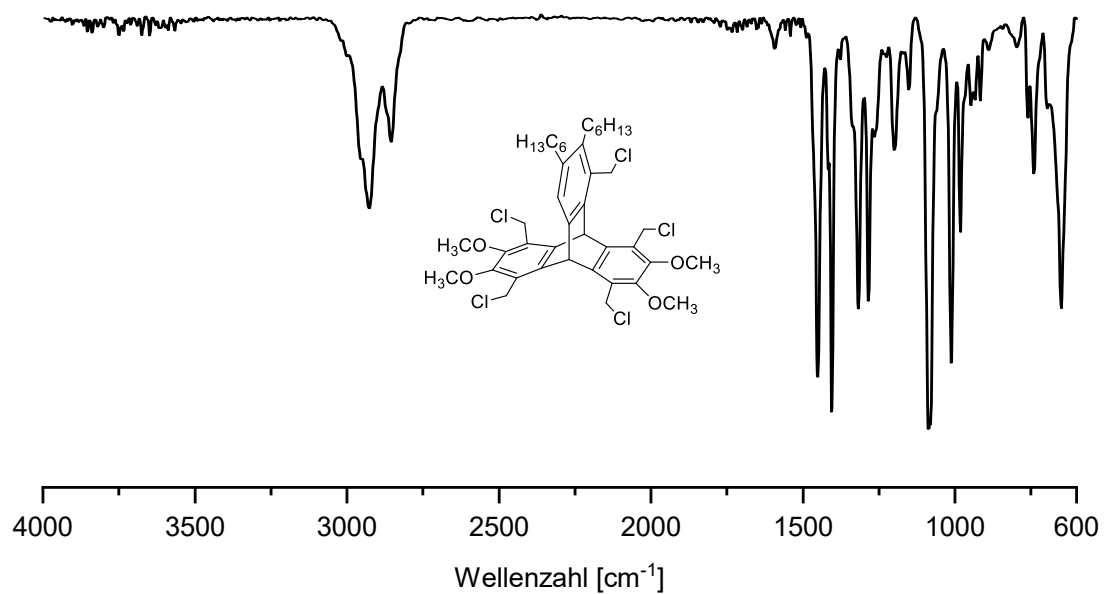


Abbildung 211: AT-IR-Spektrum von **128**.

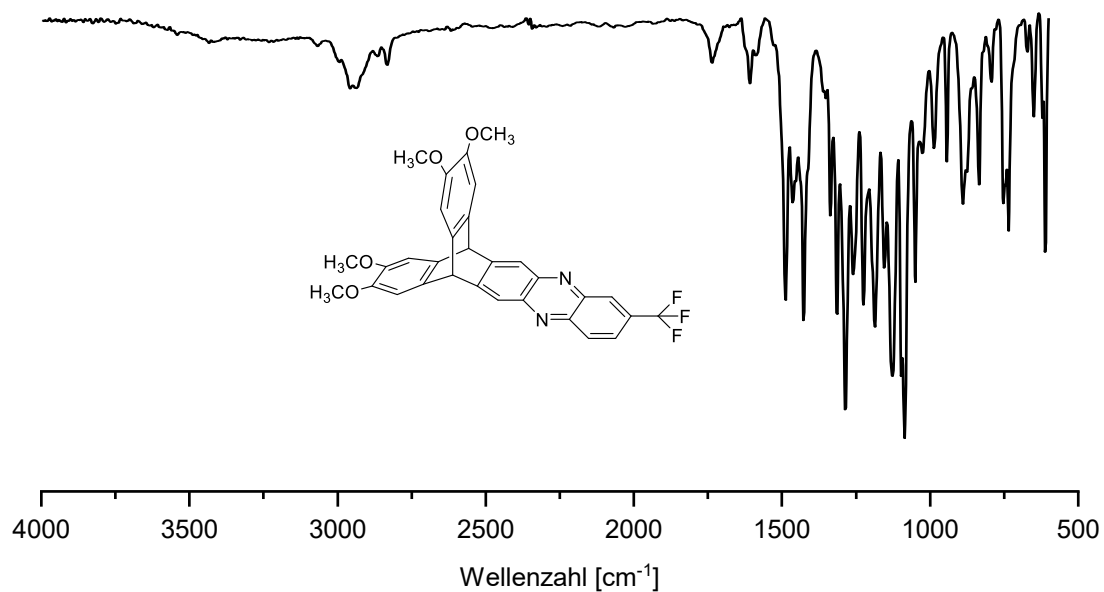


Abbildung 212: AT-IR-Spektrum von **141**.

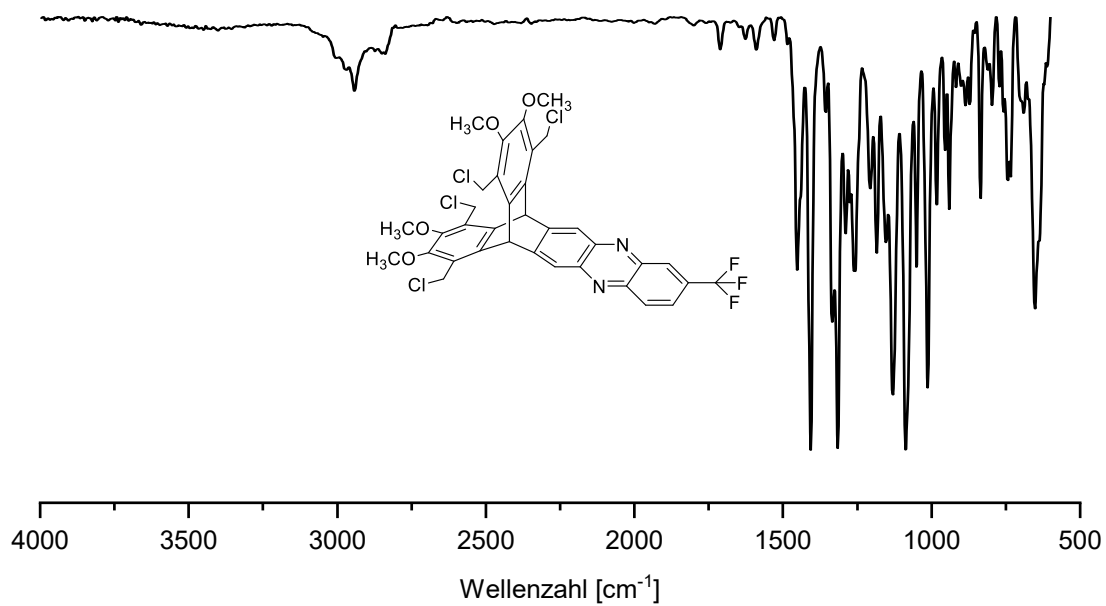


Abbildung 213: AT-IR-Spektrum von 148.

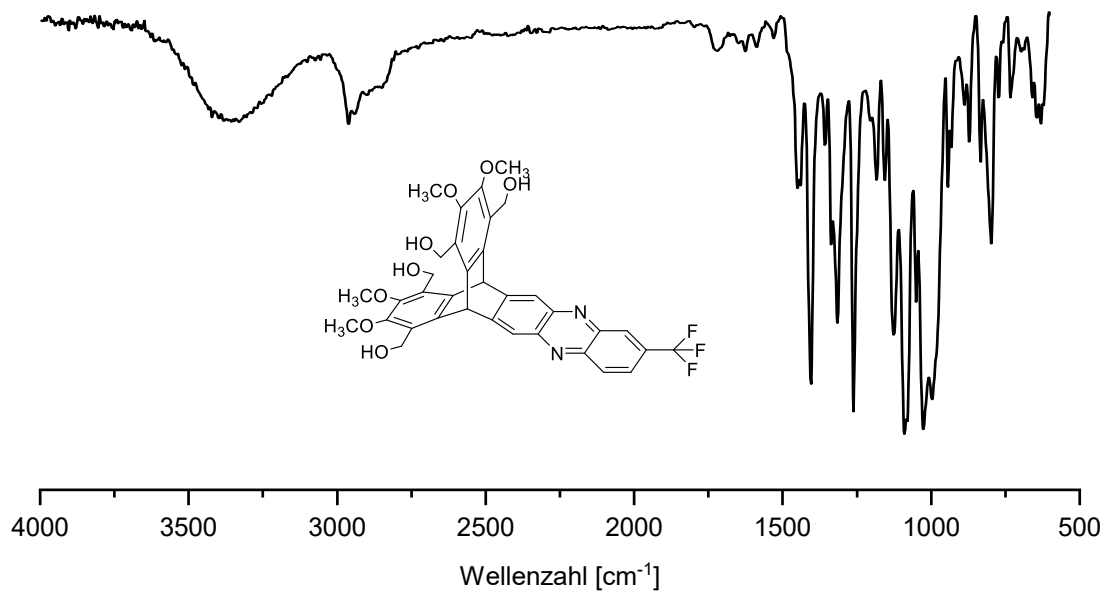


Abbildung 214: AT-IR-Spektrum von 150.

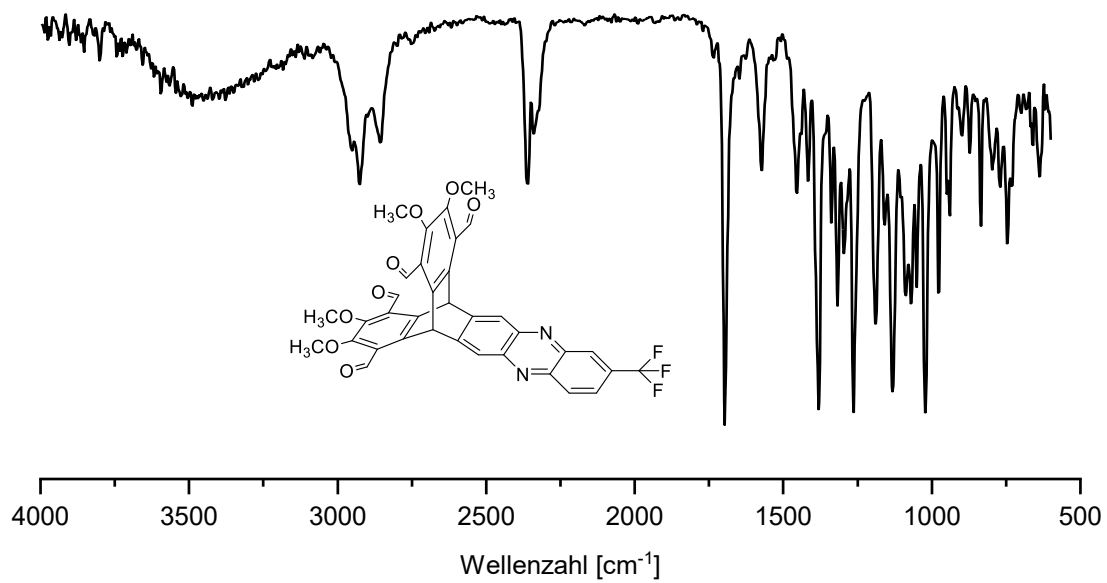


Abbildung 215: AT-IR-Spektrum von **152**.

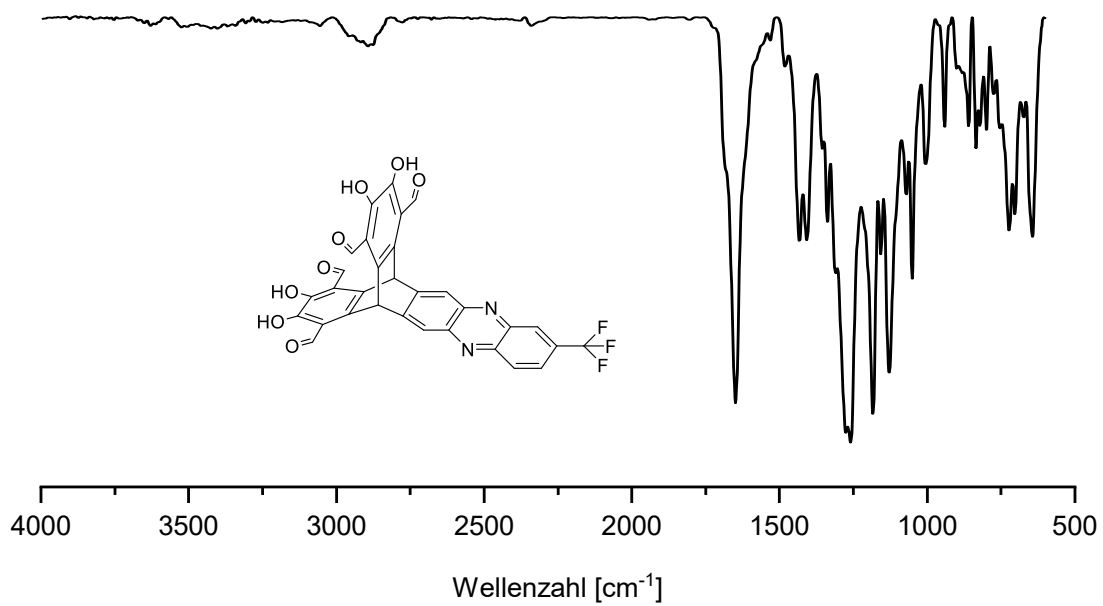


Abbildung 216: AT-IR-Spektrum von **154**.



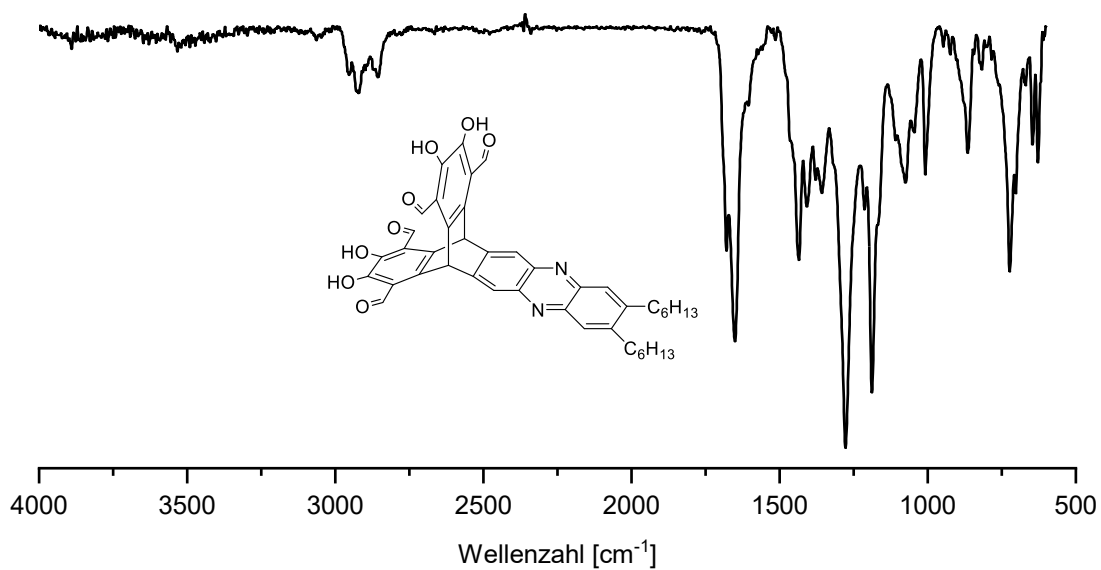


Abbildung 217: AT-IR-Spektrum von 155.

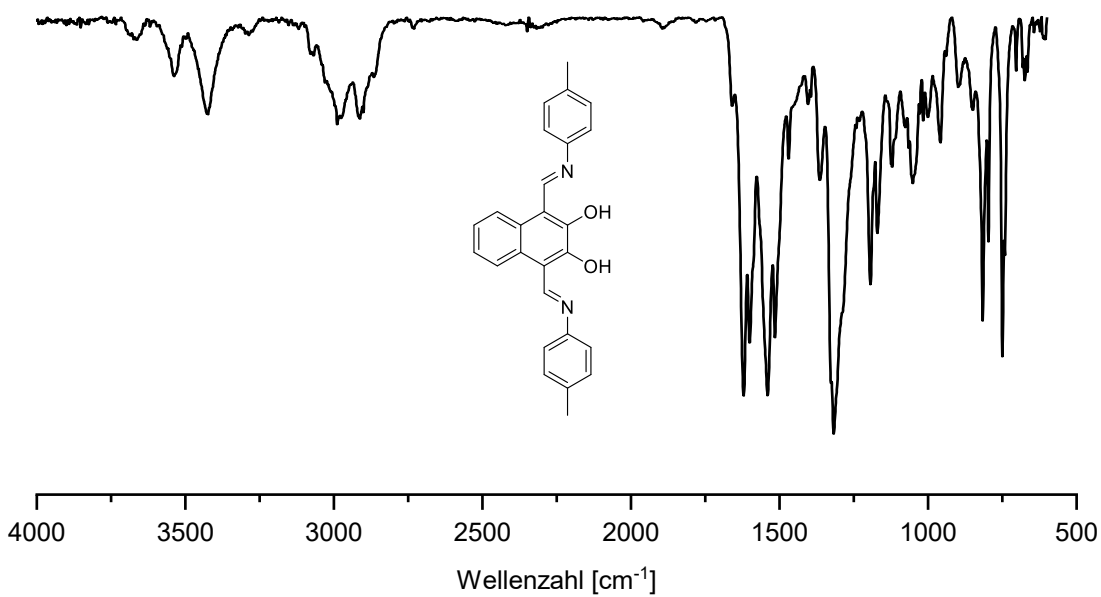


Abbildung 218: AT-IR-Spektrum von 157.

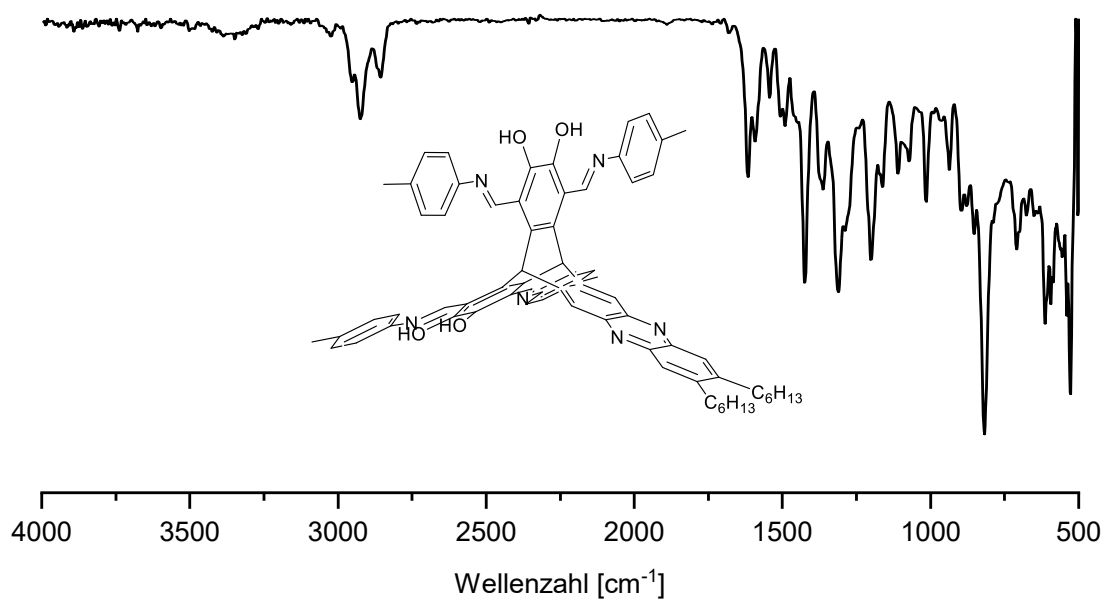


Abbildung 219: AT-IR-Spektrum von 158.

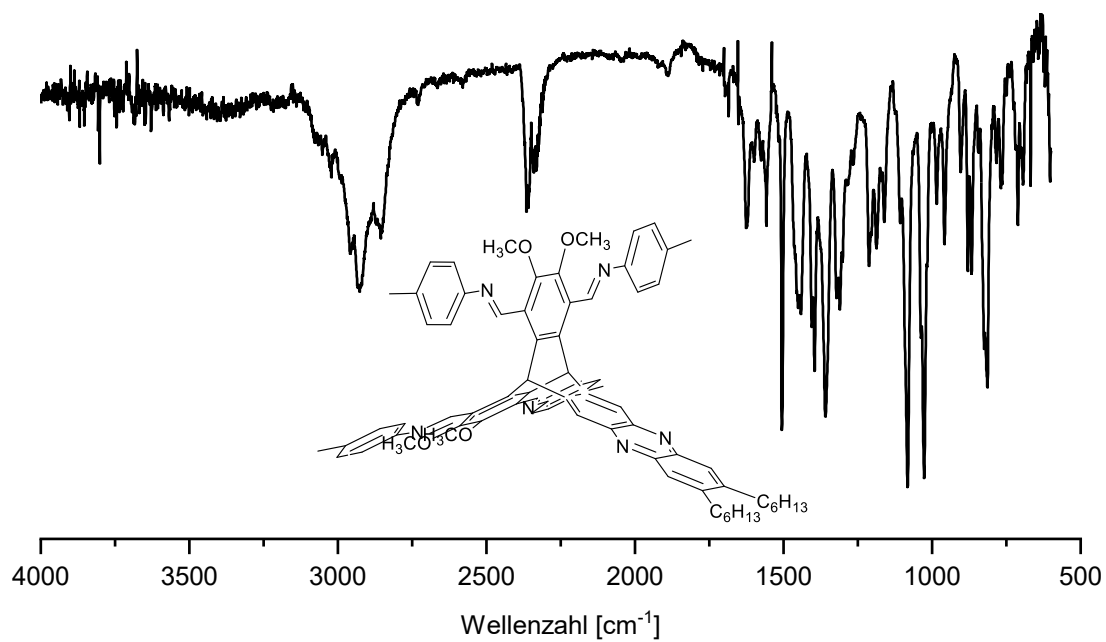


Abbildung 220: AT-IR-Spektrum von 159.

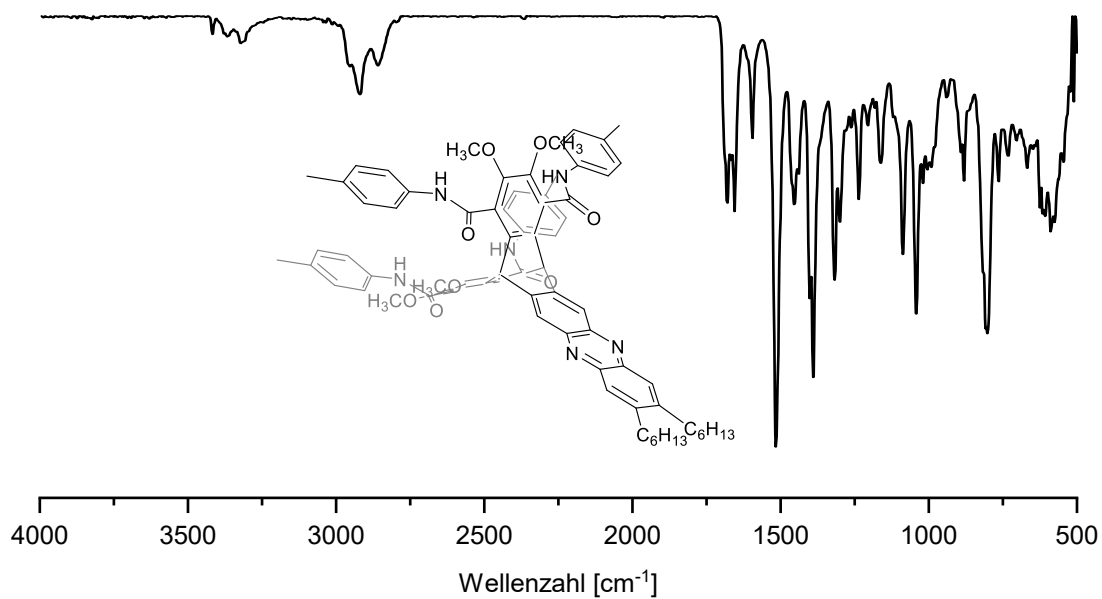


Abbildung 221: AT-IR-Spektrum von 160.

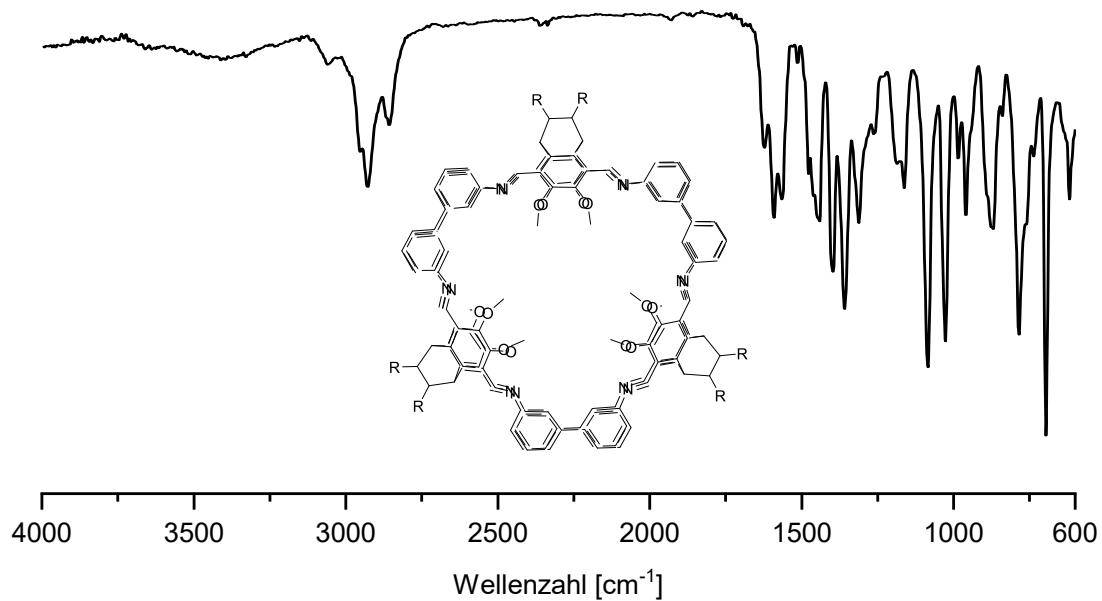


Abbildung 222: AT-IR-Spektrum von 174.

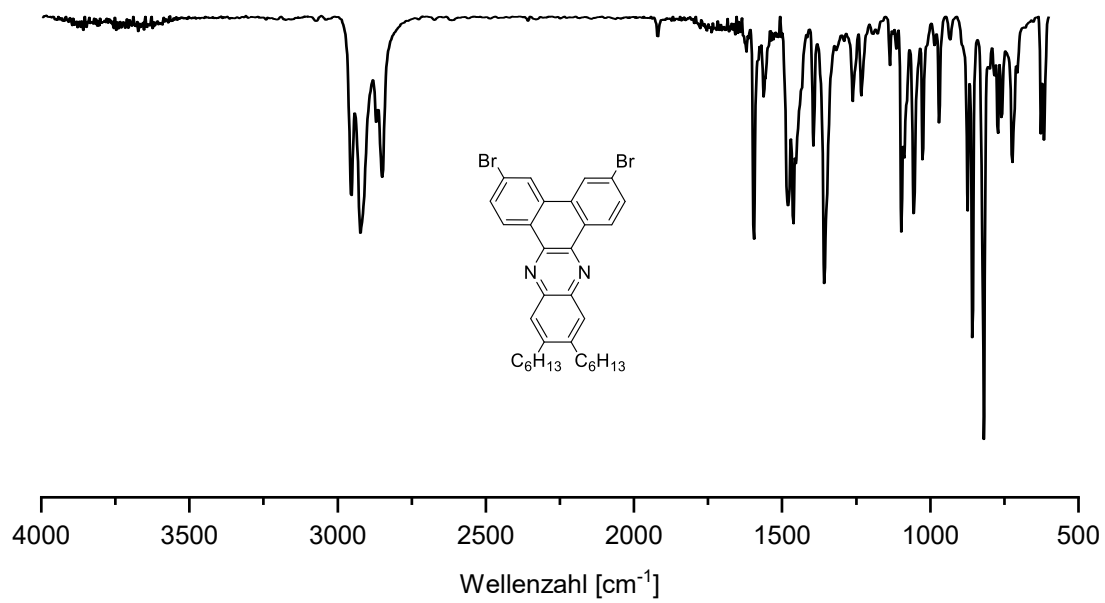


Abbildung 223: AT-IR-Spektrum von 177.

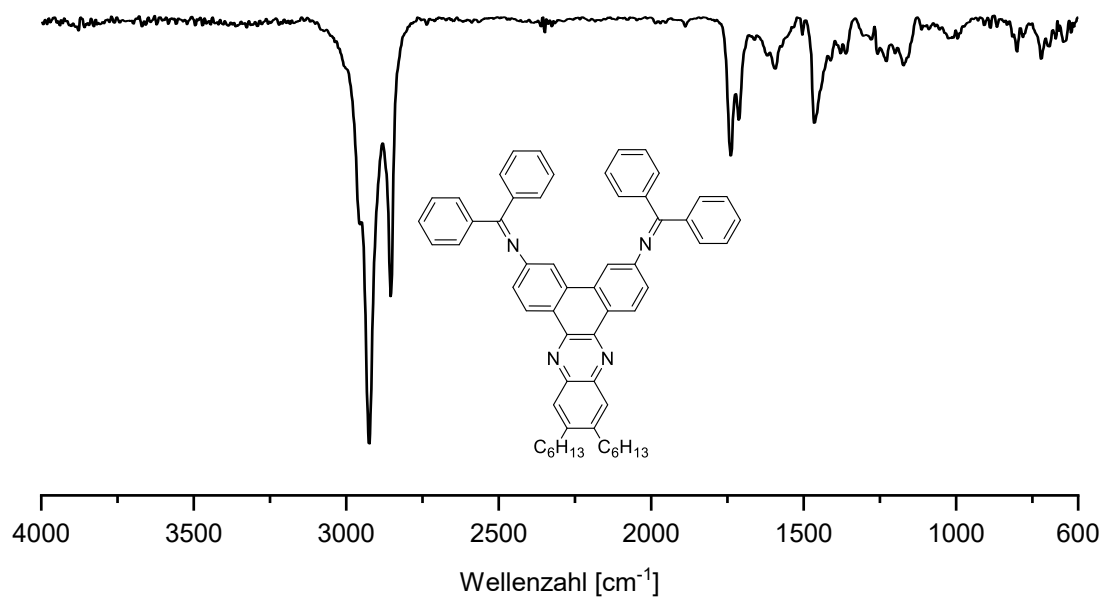


Abbildung 224: AT-IR-Spektrum von 179.

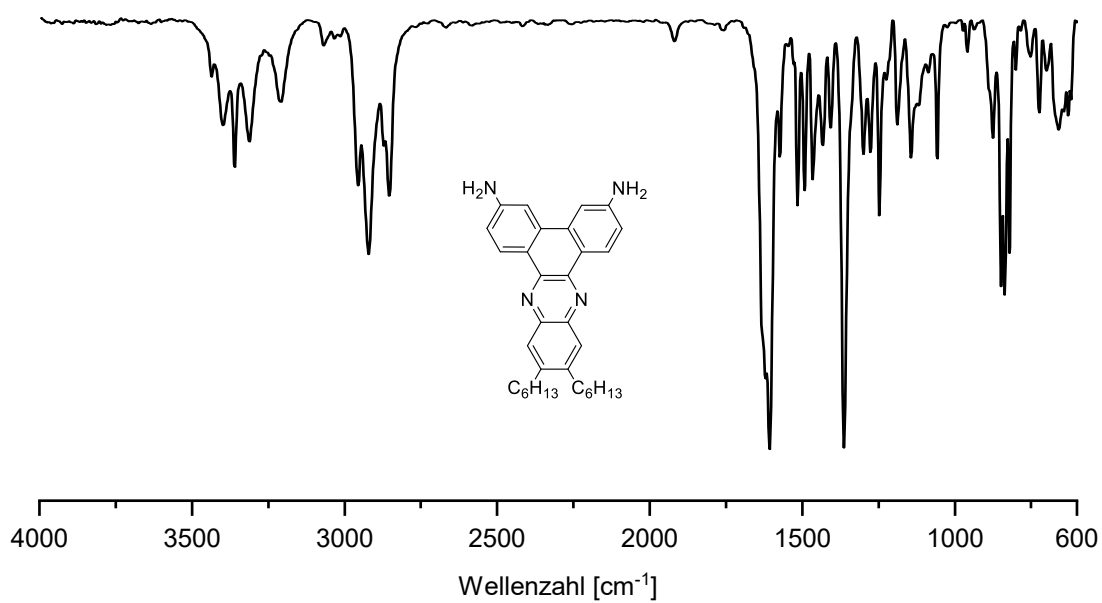


Abbildung 225: AT-IR-Spektrum von 180.

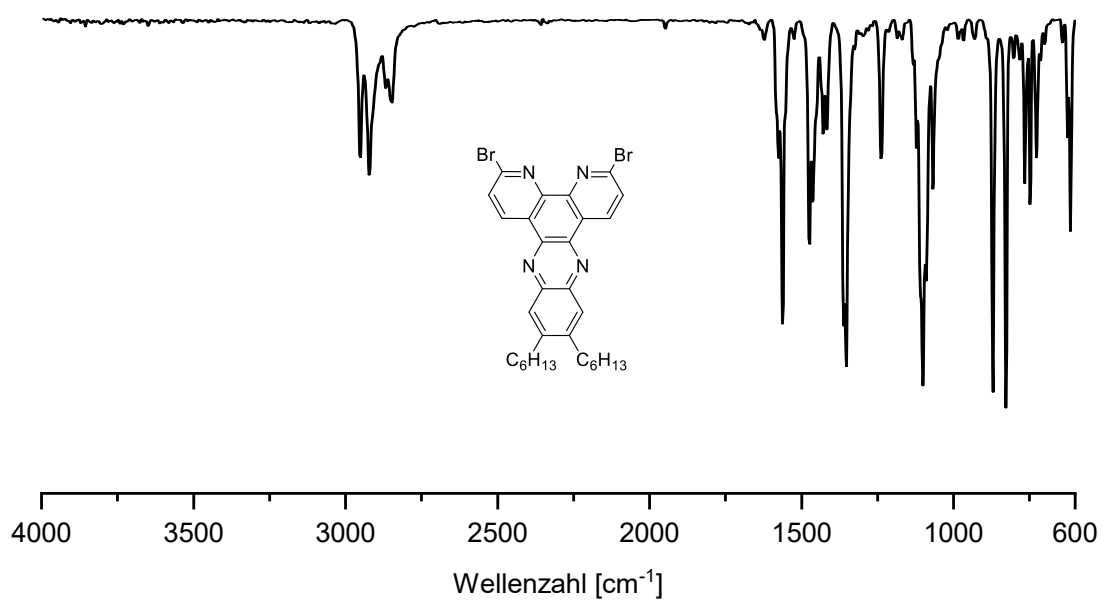


Abbildung 226: AT-IR-Spektrum von 183.

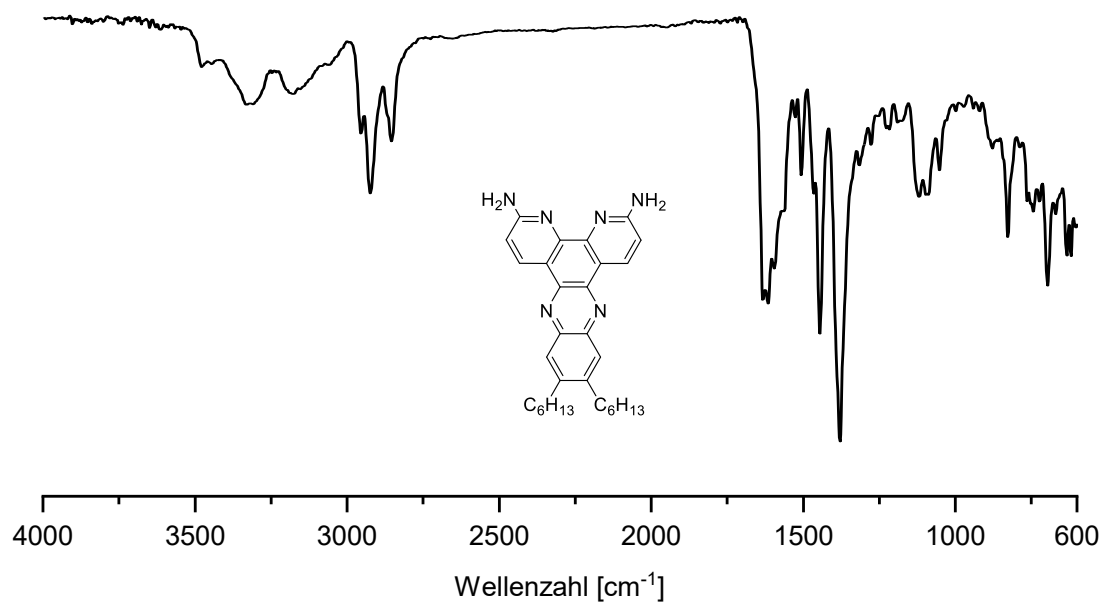


Abbildung 227: AT-IR-Spektrum von **185**.

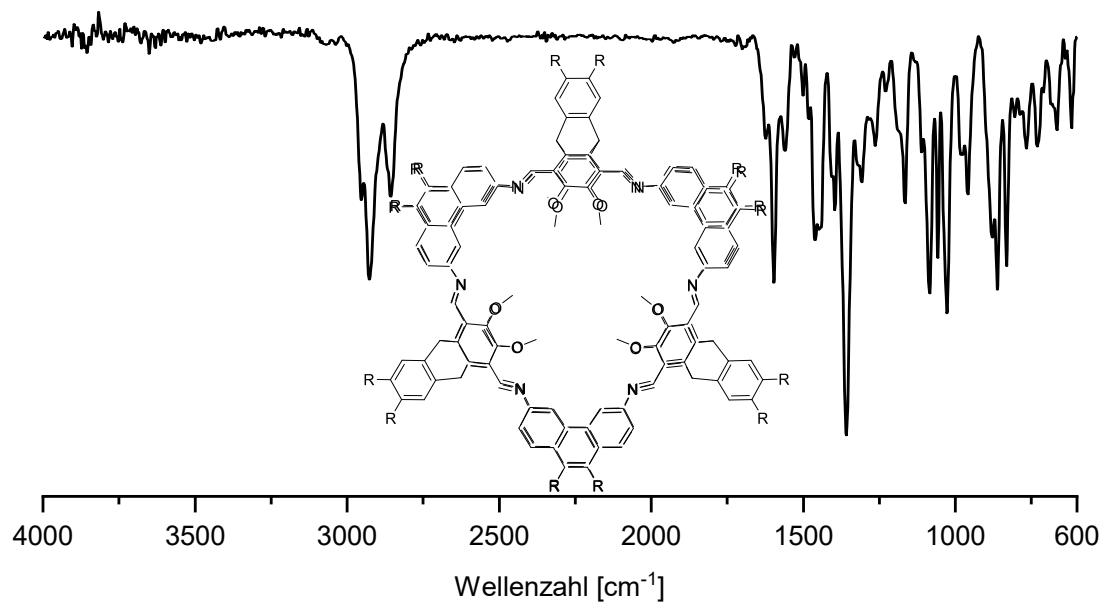


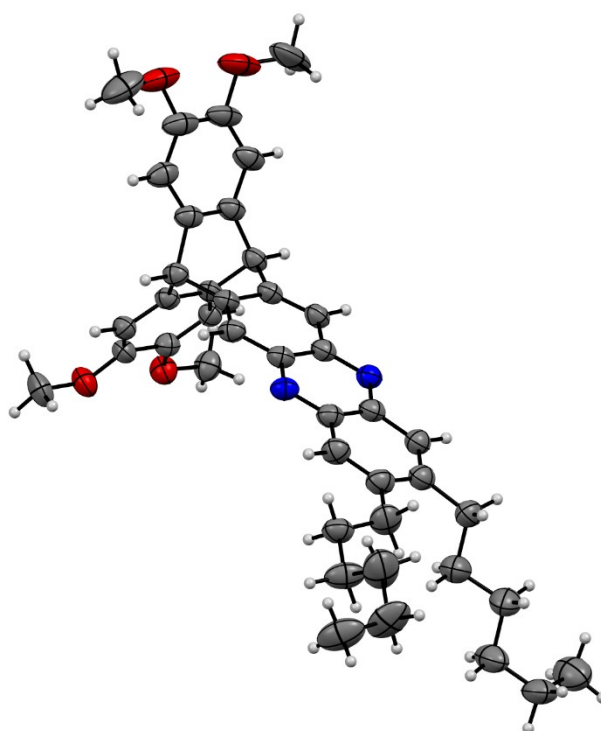
Abbildung 228: AT-IR-Spektrum von **186**.

## 5. Kristallstrukturdaten

Folgend werden die wichtigsten Festkörperstrukturen und Angaben zur Verfeinerung der jeweiligen Strukturparameter aufgelistet.

### (7s,12s)-2,3-Dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzene-naphtho[2,3-b]phenazine (**142**):

Die Kristallstruktur von **142** wurde durch langsames Abdampfen einer gesättigten Methanol-Lösung erhalten.



**Abbildung 229:** ORTEP-Darstellung der Verbindung **142** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot, Stickstoff: blau.

**Tabelle 8:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungsparameter von **142**.

Verbindung	<b>142</b>
Summenformel	$C_{42}H_{48}N_2O_4 + H_2O$
Molmasse	671.27
Temperatur	2110(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Z	7
Gitterkonstanten	$a = 35.1098(13)$ Å $\alpha = 90^\circ$

---

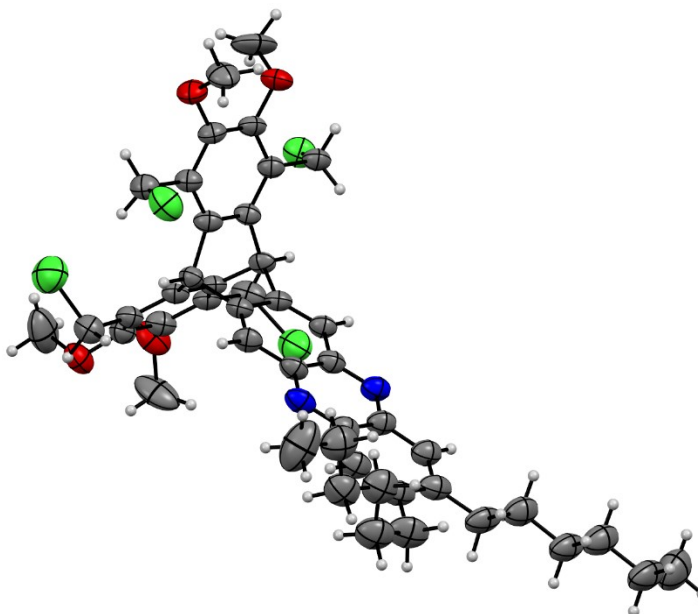
	$b = 10.3315(3) \text{ \AA}$
	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.2989(8) \text{ \AA}$
	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$7363.2(5) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	$1.211 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$0.623 \text{ mm}^{-1}$
Kristallform	Planke
Kristallgröße	$0.262 \times 0.202 \times 0.028 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	Orange
Gemessener Theta-Bereich	4.461 bis $62.378^\circ$
Indexgrenzen	$-39 \leq h \leq 22, -10 \leq k \leq 11, -22 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	24471
Unabhängige Reflexe	5624 ( $R(\text{int}) = 0.0202$ )
Beobachtete Reflexe	4505 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	1.51 und 0.60
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	5624 / 537 / 566
Goodness-of-fit on $F^2$	1.05
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.060, wR2 = 0.162$
Max/min Elektronendichte	0.38 und $-0.33 \text{ e\AA}^{-3}$

---



**(7s,12s)-8,11,17,20-Tetrakis(chloromethyl)-2,3-dihexyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-dihydro-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-b]phenazine (149)**

Die Kristallstruktur von **149** wurde durch langsames Eindiffundieren einer Hexan-Lösung in eine gesättigte Methanol-Lösung von **149** erhalten.



**Abbildung 230:** ORTEP-Darstellung der Verbindung **149** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot, Stickstoff: blau, Chlor: grün.

**Tabelle 9:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungsparameter von **149**.

Verbindung	<b>149</b>
Summenformel	$C_{46}H_{52}Cl_4N_2O_4 + H_2O$
Molmasse	838.69
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	Triklinisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 10.0510(6)$ Å $\alpha = 98^\circ$ $b = 12.6954(7)$ Å $\beta = 103^\circ$ $c = 17.8371(10)$ Å $\gamma = 99^\circ$
Zellvolumen	$2155.8(2)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.29$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	$2.85$ mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße	$0.150 \times 0.060 \times 0.016$ mm <sup>3</sup>

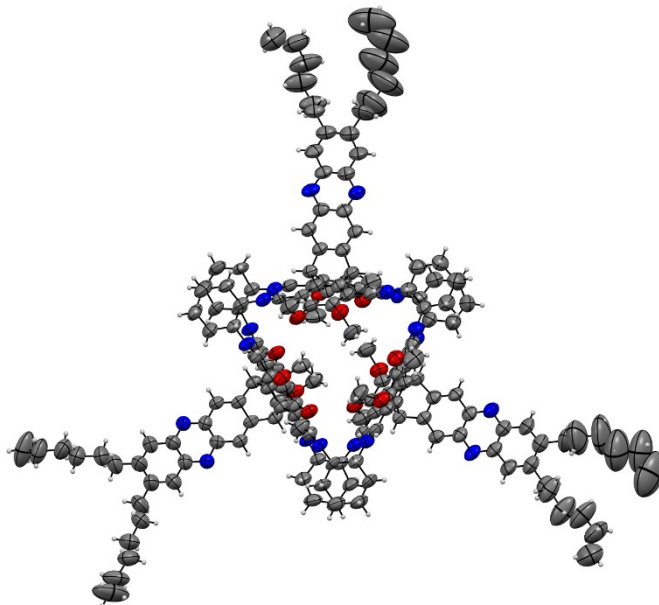
---

Kristallfarbe	Farblos
Gemessener Theta-Bereich	3.6 bis 60.0°
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 9$ , $-10 \leq k \leq 14$ , $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	17852
Unabhängige Reflexe	6371 ( $R(\text{int}) = 0.0673$ )
Beobachtete Reflexe	3723 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	1.69 und 0.51
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	6371 / 0 / 511
Goodness-of-fit on $F^2$	1.01
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.073$ , $wR2 = 0.171$
Max/min Elektronendichte	0.65 und $-0.36 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

---

**3+6-*R,R*-Cyclohexan-Käfig (163)**

Die Kristallstruktur von **163** wurde durch langsames Eindiffundieren einer Pentan-Lösung in eine gesättigte DCM-Lösung von **163** erhalten.



**Abbildung 231:** ORTEP-Darstellung der Verbindung **163** mit 50% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Farben: Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot, Stickstoff: blau.

**Tabelle 10:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungsparameter von **163**.

Verbindung	<b>163</b>
Summenformel	$C_{174}H_{204}N_{18}O_{12}$
Molmasse	2739.54
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12$
Z	2
Gitterkonstanten	$a = 29.2978(13)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.2859(10)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 26.8063(12)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$10434.3(10)$ Å <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	0.87 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.43 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	Ziegelförmig
Kristallgröße	0.160 x 0.110 x 0.110 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	Hellgelb
Gemessener Theta-Bereich	2.2 bis 50.4°

---

Indexgrenzen	$-28 \leq h \leq 29, -12 \leq k \leq 13, -26 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	18963
Unabhängige Reflexe	9675 ( $R(\text{int}) = 0.0582$ )
Beobachtete Reflexe	5545 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	1.83 und 0.56
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	9675 / 1432 / 919
Goodness-of-fit on $F^2$	0.92
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.062, wR2 = 0.155$
Max/min Elektronendichte	0.19 und $-0.14 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

---

---

## 6. Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
η	Viskosität
θ	Elliptizität
ν̃	Wellenzahl
ρ	Reaktionskonstante
σ	Substituentenkonstante
Å	Ångström
A	Fläche (engl. <i>area</i> )
abs.	absolutiert
AcOH	Essigsäure
äq.	Äquivalente
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl.: <i>attenuated total reflection</i> )
a.u.	engl.: <i>Arbitrary unit</i>
b	breit (engl.: <i>broad</i> )
BET	Modell nach Brunauer, Emmett und Teller
ber.	berechnet
BHT	Butylhydroxytoluol
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
bzw.	beziehungsweise
[CB]	Cucurbituril
CC	kovalente Käfigverbindung (engl.: <i>covalent cage</i> )
CD	Circulardichroismus
cm <sup>-1</sup>	reziproke Zentimeter
COF	kovalent-organische Netzwerkverbindung (engl.: <i>covalent organic framework</i> )
d	Tag (engl.: <i>day</i> )
d	Dublett

---

<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
1D	eindimensional
3D	dreidimensional
DACH	Diaminocyclohexan
DART	engl.: <i>Direct analysis in real time</i>
dba	Dibenzylidenaceton
DBPO	Dibenzoylperoxid
DCC	dynamisch kovalente oder dynamisch kombinatorische Chemie (engl.: <i>dynamic covalent chemistry</i> oder <i>dynamic combinatorial chemistry</i> )
DCE	Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
dd	Dublett vom Dublett
Diglyme	Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglycoldimethylether)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (engl. <i>deoxyribonucleic acid</i> )
DOSY	engl.: <i>diffusion-ordered spectroscopy</i>
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
Dt.	deutsch
EI	Elektronenstoßionisation
em.	Emission
engl.	englisch
eq.	Äquivalente (engl.: <i>equivalents</i> )
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere (lat.: <i>et alii</i> )
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
ex.	Anregung (engl.: <i>excitation</i> )
fum.	rauchend (engl.: <i>fuming</i> )

---

---

g	Gramm
GPC	Gel Permeations Chromatographie
h	Hextett
h	Stunde (engl. <i>hour</i> )
HMTA	Hexamethylentetramin
HPLC	engl.: <i>high performance liquid chromatography</i>
HR-MS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: <i>high resolution mass spectrometry</i> )
Hz	Hertz
IR	Infrarot
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
$k$	Geschwindigkeitskonstante substituiertes Benzolderivat
$k^0$	Geschwindigkeitskonstante unsubstituiertes Benzolderivat
$K$	Gleichgewichtskonstante substituiertes Benzolderivat
$K^0$	Gleichgewichtskonstante unsubstituiertes Benzolderivat
18[Krone]-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
lat.	lateinisch
lg	Logarithmus
Lit.	Literatur
M	molar
m	Multiplett
m	mittel
MALDI	Matrix-assistierte Laser-Desorptions-Ionisierung
max	maximal
mdeg	Milligrad
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	minimal
min	Minuten

---

mL	Milliliter
MOF	Metall-organische Netzwerkverbindung (engl.: <i>metal organic framework</i> )
M.p.	Schmelzpunkt (engl.: <i>melting point</i> )
MS	Massenspektrometrie
n	Anzahl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NC	Nanjing Cage
Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	[1,3-Bis(diphenylphosphino)propane]dichloronickel (II)
nm	Nanometer
NMR	nuklearmagnetische Resonanz
NP	Normalphase
<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -Dichlorbenzol
p	Pentett
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PEG	Polyethylenglycol
PM3	parametrisiertes Modell 3
ppm	Teilchen pro einer Million (engl.: <i>parts per million</i> )
q	Quartett
qd	Quartett vom Dublett
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
rGPC	Recycling Gel Permeations Chromatographie
<i>r<sub>h</sub></i>	Hydrodynamischer Radius
rHPLC	engl. <i>recycling high performance liquid chromatography</i>
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
s	Singulett
s	stark
SEAr	elektrophile aromatische Substitution



---

t	Triplett
TBTQ	Tribenzotriquinacen
TCC	engl. <i>tubular covalent cage</i>
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N, N, N', N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TOF	Flugzeit (engl.: <i>time of flight</i> )
UPLC	engl. <i>Ultra high performance liquid chromatography</i>
ÜN	über Nacht
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar (engl.: <i>visible</i> )
w	schwach (engl.: <i>weak</i> )
z.B.	zum Beispiel

## Danksagung

*„Nicht alle Dinge lassen sich leicht in Worte fassen. Aber sie stehen bisweilen unsichtbar zwischen den Zeilen.“*

(Frantz Wittkamp)

Gemäß diesem Zitat möchte ich nun versuchen meiner Dankbarkeit für die Menschen zum Ausdruck zu bringen, die mir während meiner Promotion zur Seite gestanden haben, obwohl einfache Worte hierfür nicht annähernd ausreichen.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz danke ich für das faszinierende, herausfordernde Thema meiner Promotion. Weiterhin bedanke ich mich für das größtmögliche Vertrauen, das er in mich und meine Fähigkeiten gesetzt hat. Egal wie schlecht es auch gerade im Labor lief hat er mich immer darin bestärkt, dass ich im Endeffekt an meinem Ziel ankommen werde.

Frau Jun.-Prof. Dr. Eva Blasco danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Mein Dank gebührt außerdem allen Mitarbeitern des Organisch-Chemischen-Instituts der Universität Heidelberg. Bei den Mitarbeitern des Massenspektrometrie-Service Dr. Jürgen Groß, Doris Lang und Iris Mitsch möchte ich mich für das Aufnehmen zahlreicher Massenspektren und Beantwortung von Fragestellungen bedanken. Margit Brückner und Dr. Frank Rominger danke ich für das Messen und Lösen der Festkörperstrukturen. Dem NMR-Service danke ich für die schnelle und flexible Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Den Mitarbeitern der Mikroanalyse möchte ich für die Bestimmung der Elementaranalysen danken.

Ganz besonders danke ich dem gesamten Arbeitskreis Mastalerz mit seinen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern, für die Hilfsbereitschaft und den seelischen Beistand. Außerdem möchte ich mich bei Ute Gärtner, Eva-Maria Waldheer und Janine Tornow-Gaisbauer bedanken, die mir in Fragestellungen, die über die Chemie hinausgingen, mit Rat und Tat zur Seite standen.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit danke ich Dr. Sven Elbert, Jochen Lauer, Philippe

---

Wagner und Alexandra Rowse, deren Ratschläge und Anmerkungen mir sehr geholfen haben. I would especially thank Gangxiang Zhou for the calculations of the electron density maps.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung und ihren Rückhalt. Besonders meiner Mutter danke ich für die Zeit, die sie sich immer für mich nimmt und ihre akribische Suche nach Rechtschreib- und Grammatikfehlern.

Sandra Halberstadt, Carsten Welker und meinem „Vorzeige“-Patenkind David danke ich dafür, dass sie mich so mögen wie ich bin und mir zeigen, dass es neben Chemie auch noch andere Dinge gibt. Bei den restlichen Mitgliedern der Cthulhu pen & paper Gruppe bedanke ich mich für die schönen und spaßigen Abende, die mir oft halfen, Stress abzubauen und auf andere Gedanken zu kommen.

Zu guter Letzt danke ich meinem Mann Benjamin, der mich, obwohl er sich nicht mit den Problemen der Chemie oder des Doktorandendaseins auskennt, unterstützte und immer einen blöden Spruch auf den Lippen hatte, um meine Laune zu steigern. Benni ich wüsste nicht, was ich ohne dich machen würde (wahrscheinlich verhungern...☺).

**Eidesstaatliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der  
Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zum Thema „**Synthese von vierfach *ortho*-formylierten Triptycenen und deren Verwendung zum Aufbau neuartiger Käfigmoleküle**“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslandes als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

---

Ort und Datum

---

Unterschrift