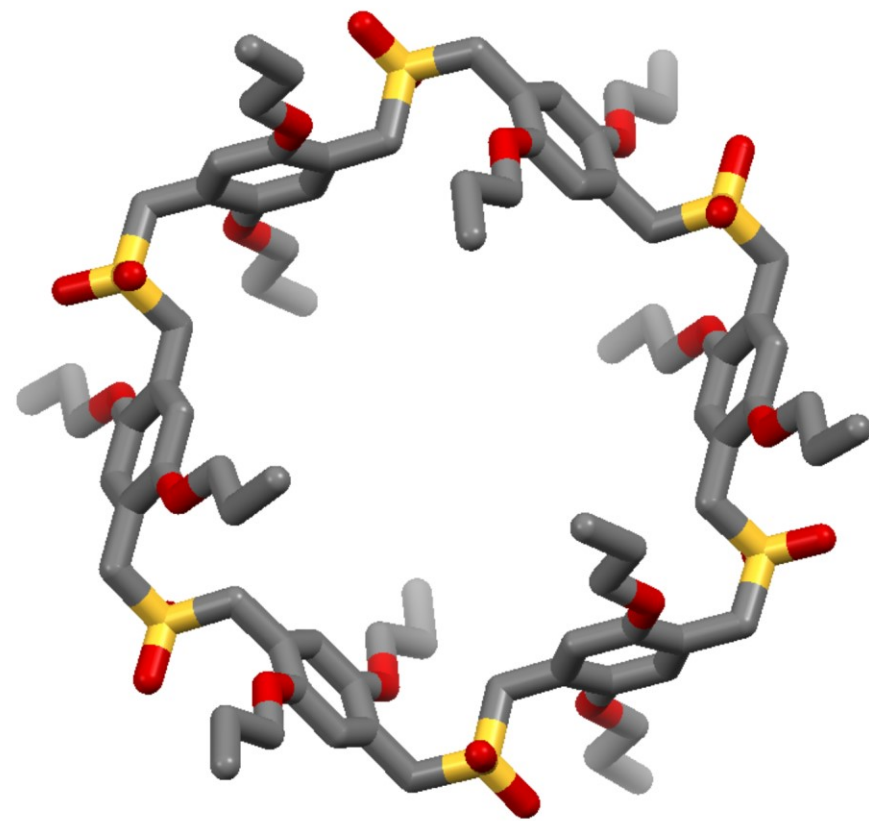
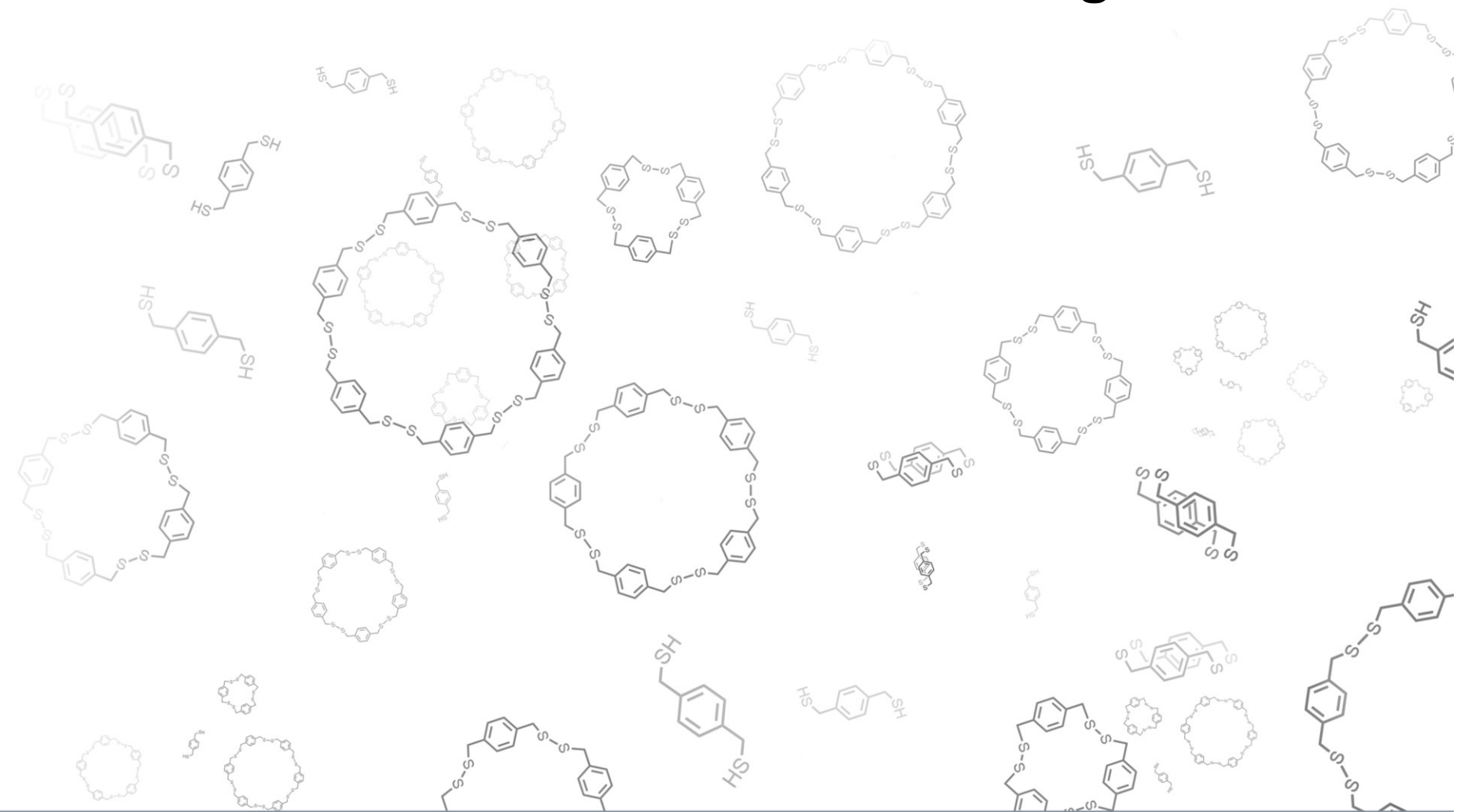


Makrozyklische Schwefelverbindungen und deren Postfunktionalisierungen

Makrozyklische Schwefelverbindungen
und deren Postfunktionalisierungen



INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

Alexander Pascal Galow

2023

Alexander Pascal Galow

In dieser Veröffentlichung werden die Ergebnisse der Promotionsarbeiten von M.Sc. Alexander Pascal Galow in der Gruppe von Prof. Dr. Michael Mastalerz am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg präsentiert.

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde der Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

Vorgelegt von

M. Sc. Alexander Pascal Galow (geboren Ullrich)

aus Weinheim

Februar 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 14.04.2023

Makrozyklische Schwefelverbindungen und deren Postfunktionalisierungen

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz

Prof. Dr. Eva Blasco

Die vorliegende Arbeit wurde von März 2018 bis Dezember 2022 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Mastalerz an der Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Patent:

Alexander P. Ullrich, Dr. M. Mastalerz, „Sulfur extrusion from disulfides by carbenes”,
WO 2021/214243 A1

Angenommene Publikation:

Alexander P. Galow, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**:
„N-heterocyclic Carbene Mediated Sulfur Extrusion of Disulfides”

DOI: 10.1002/ejoc.202201383

In Vorbereitung befindliche Publikationen:

Alexander P. Galow, Frank Rominger, Michael Mastalerz, **2023**, *Manuskript in Vorbereitung*: „Larger Thiacyclophanes – Comparison of Two Synthetic Routes”

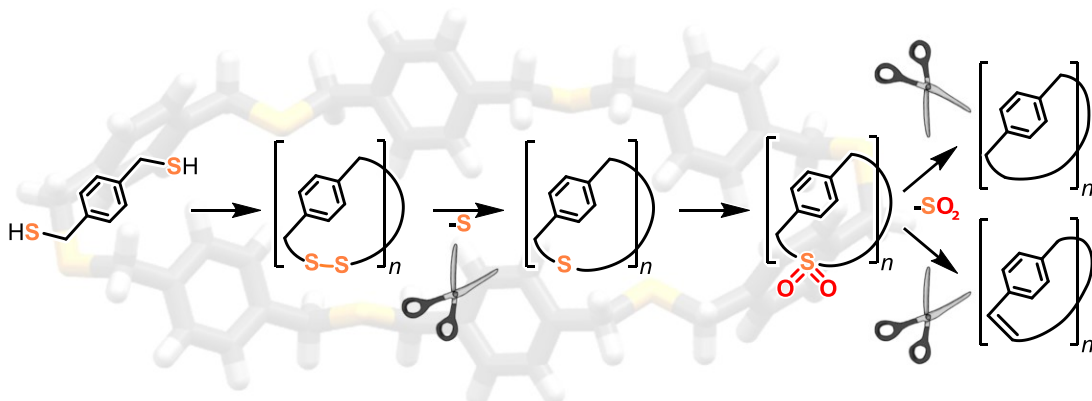
Alexander P. Galow, Frank Rominger, Michael Mastalerz, **2023**, *Manuskript in Vorbereitung*: „Functionalized Larger Cyclophanes with Disulfide, Thioether and Sulfone Moieties“

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Synthese, Charakterisierung und Postfunktionalisierung von schwefelhaltigen Makrozyklen beschrieben. Die Makrozyklen wurden aus Monomeren erhalten und in weiteren Reaktionen eingesetzt, um Cyclophane mit einem reinen Kohlenwasserstoffrückgrat zu erzielen. Diese Synthesestrategie wurde als Alternative zu den bekannten Herstellungsmethoden durch die Wittig-Umlagerung, die McMurry-Reaktion, sowie der Wurtz-Reaktion untersucht.

Über dynamisch kovalente Chemie konnten aus Dithiolen makrozyklische Disulfide erhalten werden. Diese Disulfide wurden in einer neu entwickelten Schwefelextrusion mit *N*-heterozyklischen Carbenen umgesetzt und somit in Thioether überführt. Als alternative Syntheseroute ist eine irreversible nukleophile Substitutionsreaktion betrachtet und mit der zweistufigen Synthese verglichen worden. Beide Routen wiesen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf und führten zur Darstellung von Mischungen der angestrebten Makrozyklen, welche durch Recycling-Gel-Permeationschromatografie aufgetrennt werden konnten. Auf diesen Wegen war es möglich vier homologe Reihen mit insgesamt 16 makrozyklischen Disulfiden, sowie fünf homologe Reihen von insgesamt 26 makrozyklischen Thioethern zu isolieren und zu charakterisieren. Als größte Kongenere wurden ein alternierender Benzyl-Aryl-Thioether mit 14 benzoiden Einheiten und ein Tridecamer aus dibenzylischen, hexasubstituierten Benzoleinheiten isoliert. Diese wiesen in ^1H -DOSY-Messungen einen solvodynamischen Durchmesser von 2.12 nm bzw. 2.60 nm auf und stellen die größten bisher verzeichneten Makrozyklen ihrer Art hinsichtlich Anzahl monomerer Einheiten dar.

Zur Postfunktionalisierung der schwefelhaltigen Makrozyklen, zu solchen mit reinem Kohlenwasserstoffrückgrat, wurden erfolgreiche Experimente hinsichtlich der Oxidation zu Sulfonen bis hin zu einem Nonamer, sowie Photolyse, Ramberg-Bäcklund-Umlagerung und Sulfon-Pyrolyse durchgeführt. Ein Sulfon-Tetramer konnte erfolgreich in einer thermogravimetrischen Analyse-Apparatur zum entsprechenden Cyclophan in 38% Ausbeute pyrolysiert werden. Durch Einsatz der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung gelang zudem der Nachweis der Transformation einer Reihe von Sulfon-Trimer bis zum Hexamer zu den entsprechenden Cyclophanen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

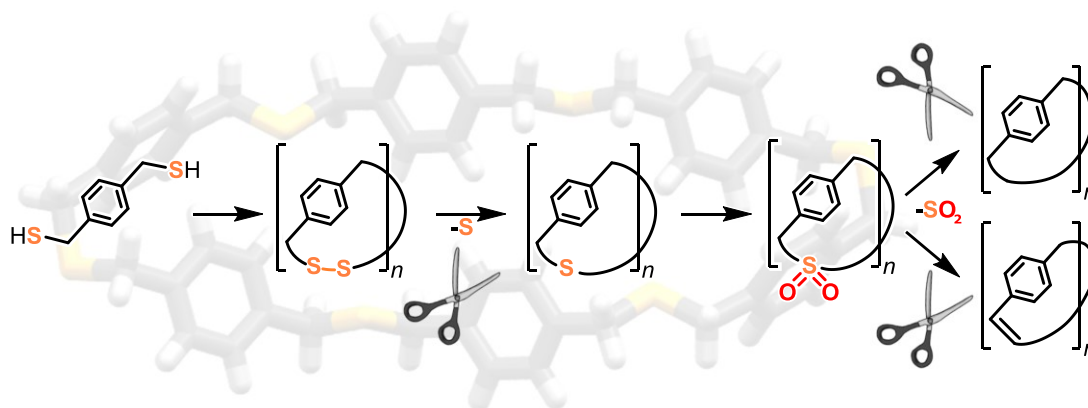


Abstract

In this work, the synthesis, characterization and post-functionalization of sulfur-containing macrocycles are described. The macrocycles were obtained from monomers and used in further reactions to finally generate cyclophanes with pure hydrocarbon backbones. This synthesis strategy was investigated as an alternative to the known preparation methods by Wittig rearrangement, McMurry reaction, as well as the Wurtz reaction.

By dynamic covalent chemistry macrocyclic disulfides were obtained from dithiols. The conversion of these disulfides in a newly developed sulfur extrusion with *N*-heterocyclic carbenes were converted into thioethers. An irreversible nucleophilic substitution reaction was considered as an alternative synthetic route and compared with the two-step preparation. Both possibilities had different advantages and disadvantages and led to the preparation of mixtures of the targeted macrocycles, which could be separated by recycling gel permeation chromatography. Using these routes, it was possible to isolate and characterize four homologous series containing a total of 16 macrocyclic disulfides, as well as five homologous series containing a total of 26 macrocyclic thioethers. The largest congeners isolated were an alternating benzyl aryl thioether with 14 benzoid units and a tridecamer of dibenzyl hexasubstituted benzene units. These exhibited solvodynamic diameters of 2.12 nm and 2.60 nm, respectively, in ^1H DOSY measurements and represent the largest macrocycles recorded to date in terms of number of monomeric units of their kind.

For post-functionalization of the sulfur-containing macrocycles to those with pure hydrocarbon backbones, successful experiments were performed with respect to oxidation to sulfones to a nonamer, as well as photolysis, Ramberg-Bäcklund rearrangement, and sulfone pyrolysis. A sulfone tetramer was successfully pyrolyzed to the corresponding cyclophane in 38% yield in a thermogravimetric analysis apparatus. The use of the Ramberg-Bäcklund rearrangement also provided evidence for the transformation of a series of sulfone tri- to hexamers to the corresponding cyclophanes with carbon-carbon double bonds.



Inhaltsverzeichnis

I. Theoretischer Teil	1
1. Einleitung	1
1.1. Cyclophane	1
1.1.1. Definition und Nomenklatur der Phane	1
1.1.2. Entdeckung und erste Synthesen der Phane	3
1.1.3. Eigenschaften und Anwendungsbereiche von Cyclophanen	4
1.2. Aufbau von Thiacyclophanen	6
1.2.1. Standardsynthese von Thioethern: Die nukleophile Substitution	6
1.2.2. Dynamisch kovalente Chemie der Disulfide	7
1.2.2.1. Grundprinzipien der dynamisch kovalenten Chemie	8
1.2.2.2. Dynamische Bindungsbildung bei Disulfiden	9
1.2.3. Die Schwefelextrusion – Von Disulfiden zu Thioethern	11
1.3. Postfunktionalisierung von Schwefelverbindungen	15
1.3.1. Oxidation zu Sulfoxiden und Sulfonen	15
1.3.2. Die Sulfonylpyrolyse	16
1.3.3. Die Photolyse von Thioethern und Sulfonen	19
1.3.4. Die Stevens-Umlagerung	20
1.3.5. Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung	23
2. Zielsetzung	28
3. Ergebnisse und Diskussion	30
3.1. Entwicklung einer Schwefelextrusionsmethode	30
3.1.1. Die methodische Entwicklung der Schwefelextrusion mit NHCs	31
3.1.2. Zusammenfassung	43
3.2. Synthese von Disulfid-Cyclophanen und deren Schwefelextrusion	44
3.2.1. Synthese von Dithia-[4. <i>n</i>]-Paracyclophanen über DCC	45
3.2.2. Schwefelextrusion der Disulfidzyklen zu Thia-[3. <i>n</i>]-Paracyclophanen	58
3.2.3. Untersuchungen zum Mechanismus der Schwefelextrusion durch NHCs	63
3.2.4. Nukleophile Substitution als Alternative zur Schwefelextrusion	69
3.2.5. Analytische Daten der erhaltenen Makrozyklen	72
3.2.6. Zusammenfassung	73
3.3. Synthese von (Di-)Thia-2- <i>tert</i> -Butyl-1,3-Cyclophanen	75
3.3.1. Synthese der Präkursoren und Dithia-[4. <i>n</i>]-Metacyclophane	76
3.3.2. Synthese der Thia-[3. <i>n</i>]-Metacyclophane	88
3.3.3. Zusammenfassung und Ausblick	95
3.4. Versuche zur Synthese 1,3,6,8-tetraverbrückter Pyrenophane	97
3.4.1. Versuche zur Synthese eines Octathia-[4.4]-(1,3,6,8)-pyrenophans	98
3.4.2. Syntheseschritte zu einem löslicheren Pyrentetrathiol	103
3.4.3. Zusammenfassung und Ausblick	106
3.5. Die Synthese von funktionalisierten (Di-)Thia-Cyclophanen	109

3.5.1.	Herstellung von 1,4-hexyloxysubstituierten (Di-)Thia-Paracyclophanen	109
3.5.2.	Synthese von schwefelhaltigen 1,4-Propoxy-Paracyclophanen	110
3.5.2.1.	Synthese der Dithiole	111
3.5.2.2.	Bildung der 1,4-Dipropoxy-Dithia-Paracyclophane	113
3.5.2.3.	Schwefelextrusion zu Thia-Cyclophanen	127
3.5.2.4.	Synthese durch nukleophile Substitution	147
3.5.2.5.	Eine Syntheseoptimierung durch Präkursorenerweiterung	149
3.5.2.6.	Zusammenfassung und Ausblick	155
3.6.	Postfunktionalisierung der Thia-Cyclophane	158
3.6.1.	Versuche zur Stevens-Umlagerung und Hofmann-Eliminierung	160
3.6.2.	Versuche zur Photolyse von Thia-Cyclophanen	162
3.6.3.	Oxidation der Thia-Cyclophane zu Sulfonen	167
3.6.4.	Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung	183
3.6.4.1.	Untersuchungen an Modellsystemen	183
3.6.4.2.	Ramberg-Bäcklund Umlagerung von makrozyklischen Sulfonen	186
3.6.5.	Die Sulfonpyrolyse	204
3.6.6.	Kreuzkupplung an makrozyklischen Sulfonen	212
3.6.7.	Zusammenfassung und Ausblick zur Postfunktionalisierung	217
3.7.	Synthese alternierender Aryl-Benzyl-Thia-Cyclophane	218
3.7.1.	Modellreaktionen	218
3.7.2.	Schwefelextrusion und Substitution zu Thia-[2. _n]-Paracyclophanen	221
3.7.3.	Zusammenfassung und Ausblick	229
4.	Zusammenfassung und Ausblick	230
II.	Experimental Section	234
1.	General Remarks	234
2.	Syntheses	238
2.1.	General Procedures	238
2.2.	Compounds of Chapter 3.1	242
2.2.1.	Synthesis of Reagents and Analytical Samples	242
2.2.2.	Synthesis of Disulfides	243
2.2.3.	Sulfur Extrusion of Disulfides	253
2.3.	Compounds of Chapter 3.2	270
2.3.1.	Synthesis of Disulfide Cyclophanes H-SS- <i>n</i>	270
2.3.2.	Synthesis of Thioether Cyclophanes H-S- <i>n</i>	273
2.4.	Compounds of Chapter 3.3	276
2.4.1.	Synthesis of Precursors	276
2.4.2.	Synthesis of 2- <i>tert</i> -Butyl-Substituted 1,3-Cyclophanes	279
2.5.	Compounds of Chapter 3.4	283
2.6.	Compounds of Chapter 3.5	291
2.6.1.	Syntheses of Precursors	291

2.6.2.	Cyclophane Compounds of Chapter 3.5.1	303
2.6.3.	Syntheses of Disulfide Cyclophanes OPr-SS- <i>n</i> and BrOPr-SS- <i>n</i>	305
2.6.4.	Syntheses of Thioether Cyclophanes OPr-S- <i>n</i> and BrOPr-S- <i>n</i>	309
2.6.5.	Compounds of Chapter 3.5.2.5	317
2.7.	Compounds of Chapter 3.6.....	322
2.7.1.	Syntheses of Model Compounds	322
2.7.2.	Syntheses of Sulfone Cyclophanes of Chapter 3.6.3.....	334
2.7.3.	Sulfur Extruded Cyclophanes	348
2.7.4.	Syntheses of Cross Coupling Model Compounds.....	361
2.8.	Compounds of Chapter 3.7.....	363
2.9.	Screenings	371
III.	Literaturverzeichnis	374
IV.	Anhang/Appendix	384
A.	NMR Spektren.....	384
B.	DOSY-Spektren	519
C.	NMR-Messungen bei variierter Temperatur	561
D.	IR-Spektren	572
E.	Massenspektren	613
F.	UV/Vis-Spektren	666
G.	Chromatogramme	668
H.	Thermogravimetrische Analysen	677
I.	Kristallstrukturen	678
J.	Weitere analytische Daten	714
K.	Chemikalienverzeichnis	720
L.	Abkürzungsverzeichnis.....	722

I. Theoretischer Teil

1. Einleitung

1.1. Cyclophane

„[...] *internally tortured molecules with inherent suicidal tendencies that skirt a fine line between isolability and self-destruction*“ – D. J. Cram und J. M. Cram, 1970.^[1]

1.1.1. Definition und Nomenklatur der Phane

Phane, zu denen auch die Cyclophane gehören, haben seit der Synthesen von Dicyclohexen als strukturell einfache Vertreter eine eigene Substanzklasse eröffnet. Dieser gehören eine Reihe unterschiedlicher Strukturen an. Nach IUPAC gilt: *„The term originally applied to compounds having two p-phenylene groups held face to face by $-[CH_2]_n-$ bridges. It now designates compounds having (i) macrocyclic systems, or assemblies of macrocyclic systems, and (ii) atoms and/or saturated or unsaturated chains as alternate components of a large ring“*.^[2] Sinngemäß bedeutet dies, dass zur Reihe der Cyclophane diejenigen zyklischen Moleküle gehören, welche einen oder mehrere aromatische Ringe beinhalten und diese alternierend über Atome, gesättigte oder ungesättigte Molekülketten verbrückt sind. 1970 führte F. Vögtle eine IUPAC-unabhängige Phan-Nomenklatur ein, da die geltende Benennung für polycyclische Systeme *„[...] lang, schwerfällig und unübersichtlich erscheint“*.^[3] Vögtle war nicht der erste, der an einer gesonderten Phan-Nomenklatur arbeitete,^[4] stellte jedoch eine ausführliche Nomenklaturregelung auf, die mit möglichst vielen IUPAC-Vorgaben übereinstimmte.^[3] In der vorliegenden Arbeit wird mehrfach auf die Cyclophan-Nomenklatur nach Vögtle zurückgegriffen.

Da nicht alle Aspekte der ausführlichen Regelung für diese Arbeit relevant sind, wird im Folgenden nur auf die Regeln eingegangen, welche auf die hier gezeigten Strukturen zutreffen. Diese sollen anhand der Strukturen 1-3 schrittweise erläutert werden (Abbildung 1). Die verknüpfende Brücke wird in eckigen Klammern durch die Brückenlänge definiert. In **1** liegen zwei Ethylenbrücken (violett) aus je zwei Brückenatomen vor, die die Aromaten (grün) verbinden. Durch einen Punkt werden die unterschiedlichen Brücken voneinander getrennt, sodass die Anzahl der vorliegenden Brücken ersichtlich ist. Somit ergibt sich die Notation [2.2] für die Brücken von **1**. Je nach Art des „Kerns“, welcher durch die aromatische Einheit präsentiert wird, erfolgt eine

weitere Unterteilung der Phane. Im Falle des Benzolrings als aromatische Einheit (**1**, grün) lautet die Bezeichnung dann Cyclophan. Für ein Pyridin oder Pyren wäre es Pyridinophan bzw. Pyrenophan. Vorangehend zum Namen des Kerns wird außerdem die Position der Brückenköpfe an der aromatischen Einheit definiert und in Klammern angegeben. In **1** liegt eine 1,4-Verknüpfung vor, sodass [2.2](1,4)Cyclophan für **1** als Bezeichnung zutrifft. Falls zulässig, sind auch die alternativen Präfixe *ortho*, *meta* und *para* anstelle von (1,2), (1,3) und (1,4) möglich, sodass **1** synonym als [2.2]Paracyclophan bezeichnet werden kann.

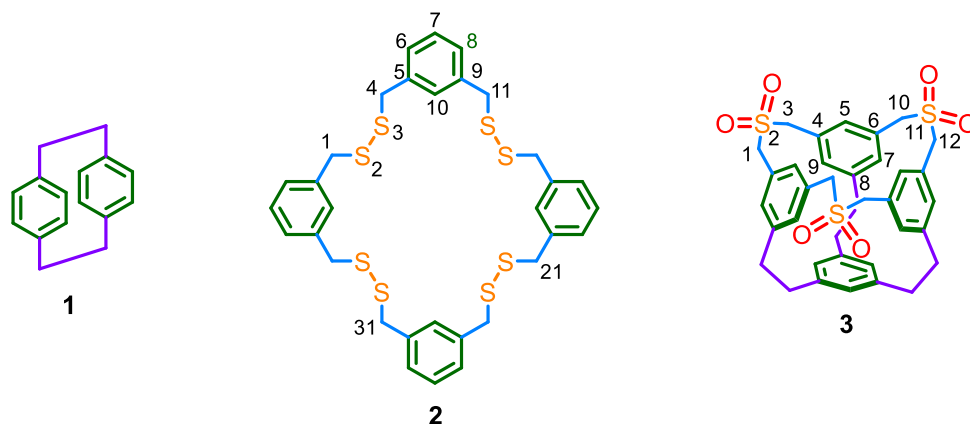


Abbildung 1: Farblich unterteilte Strukturen von **1**, **2** und **3** zur systematischen Erläuterung der Nomenklatur für Phane nach Vögtle. Die Nummerierung von **3** ist zur besseren Übersicht nur teilweise gezeigt.

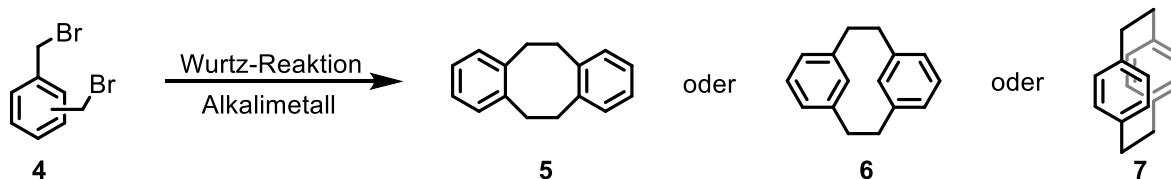
Das Beispiel **2** zeigt ein System, dessen Brücken durch je zwei Schwefelatome (gelb) gegenüber denen aus **1** erweitert sind, sodass diese aus zwei Kohlenstoff- und zwei Schwefelgliedern besteht. Die Anzahl der Brückenatome und Brücken wird in eckigen Klammern in Form von [4.4.4.4] wiedergegeben. Sind $n > 3$ gleichwertige Brücken enthalten, so kann dies als Index nach der Brückenlänge vermerkt werden, somit sind [4.4.4.4] und [4.4] gleichwertige Bezeichnungen. Phane mit mindestens einem Heteroatom in der Verbindungsbrücke zwischen den aromatischen Einheiten werden mit dem Präfix „Hetera“ gekennzeichnet. **2** enthält acht Schwefelatome (gelb), was durch das Präfix „Octa-thia“ ausgedrückt wird. Die Position der Heteroatome wird vorangestellt. Zur Zählung wird am Brückenkopf der längsten Brücke begonnen, so ergeben sich als Positionen der Schwefelatome 2, 3, 12, 13, 22 und 23. Entsprechend lautet der systematische Name von Struktur **2** nach Vögtle 2,3,12,13,22,23,32,33-Octathia-[4.4]metacyclophan.

Im Fall von **3** liegen sowohl drei bibenzyliche Verbindungen aus zwei Brückenatomen [2] (violett) und drei dibenzyliche Schwefelbrücken aus je drei Brückenatomen [3] (blau) vor. Daraus ergibt sich für die Brückennotation [3.3.3.2.2.2]. Diese muss noch mit den

Positionen der drei Schwefelatome spezifiziert werden. Hierzu wird zu Verbindung **2** analog gezählt, was anhand von **3** von 1-12 veranschaulicht ist. Folglich steht 2,11,20-Trithia-[3.3.3.2.2.2] als Präfix der Kernbeschreibung voran. Die Sauerstoffatome welche nicht direkt im Ringsystem enthalten sind, werden am Ende des Namens mit den entsprechenden Positionen angegeben. Dieses Suffix lautet: bisdioxid (2,2;11,11;20,20). Die Beschreibung des 1,3,5-Substitutionsmusters der Benzolringe erfolgt durch (1,3,5)Cyclophan. Zusammengeführt ergibt sich für **3** der nach Vögtle systematische Name: 11,20-Trithia-[3.3.3.2.2.2](1,3,5)cyclophan-bis-dioxid (2,2;11,11;20,20).

1.1.2. Entdeckung und erste Synthesen der Phane

Die erste Herstellung eines Cyclophans gelang 1899 über eine Wurtz-Reaktion und wurde von Pellegrin berichtet. Dabei handelte es sich um das [2.2]Metacyclophan **6** (Schema 1).^[5]



Schema 1: Verallgemeinerte Synthese von [2.2]Orthocyclophan **5**, [2.2]Metacyclophan **6** und [2.2]Paracyclophan **7** ausgehend vom entsprechenden Dibromxylole (*o*, *m*, *p*) **4**.

1945 gelang ebenfalls die Synthese von [2.2]Orthocyclophan **5** mit einer Wurtz-Reaktion.^[6] Die Isolierung von [2.2]Paracyclophan **7** aus der Gasphasenpyrolyse von *para*-Xylole 1945 durch Brown und Farthing vervollständigte die Serie. Die erste chemische Synthese gelang 1951 auch über eine Wurtz-Reaktion durch Cram und Steinberg.^[7] Neben dem Dixylole bzw. [2.2]Paracyclophan **7** isolierten sie auch das entsprechende Trimer und Tetramer (Abbildung 2, **9**, $n = 1$ bzw. 2).^[4a]

Die Chemie der Phane wurde in den darauffolgenden Jahrzehnten intensiv untersucht, was zu einer Vielzahl von Strukturen führte (Abbildung 2). Pyren als kleinster Vertreter *peri*-kondensierter polycyclischer Aromaten wurde in verschiedenen Brückenpositionen, wie (1,3), (1,6) oder (2,7) **8** in [2.2]Pyrenophanen inkludiert.^[8] Neben zahlreichen dimeren Systemen mit beispielsweise Pyridin-, Porphyrin-, Pyren-, sowie Benzol-Kernen wurden auch mehrere höhere Phane hergestellt. Hierzu zählen unter anderem die Oligo[2.*n*]Cyclophane in *meta*- und *para*-Verknüpfung (Abbildung 2, **9** und **10**), welche

durch eine Wurtz-Reaktion synthetisiert wurden. Das Hexaalken **11** wurde ausgehend von **10** durch Burri und Jenny über zwei Stufen erhalten.^[9] Ähnliche Systeme sind auch über die McMurry-Reaktion oder Wittig-Umlagerung erzielt worden.^[10] Cyclophane mit langen Alkylbrücken wie **12** sind Gegenstand vieler Untersuchungen zur Synthese, Krümmung und auch Aromatizität solcher Systeme.^[11] Auch dreidimensionale Strukturen wie das sandwichartige vielschichtige Cyclophan **13**, sowie die Käfigstrukturen **3**, **14** und **15** gehören zu höheren Cyclophanen. Der Kohlenwasserstoffkäfig **14** wurde durch die Gruppe von Vögtle aus einem Thioethersystem über eine Sulfonpyrolyse von **3**^[12] und **15** durch Schick und Lauer *et al.* mittels der Overberger-Lombardino-Reaktion ausgehend von einem Imin-Käfig hergestellt.^[13]

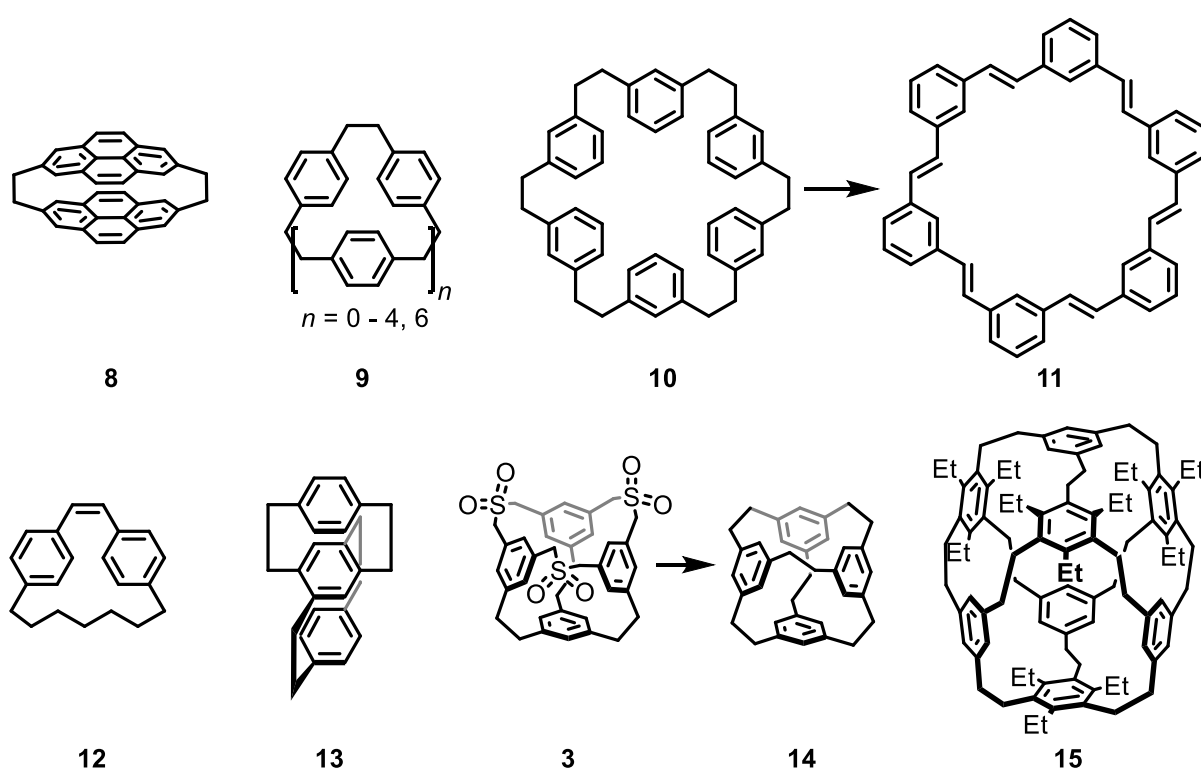
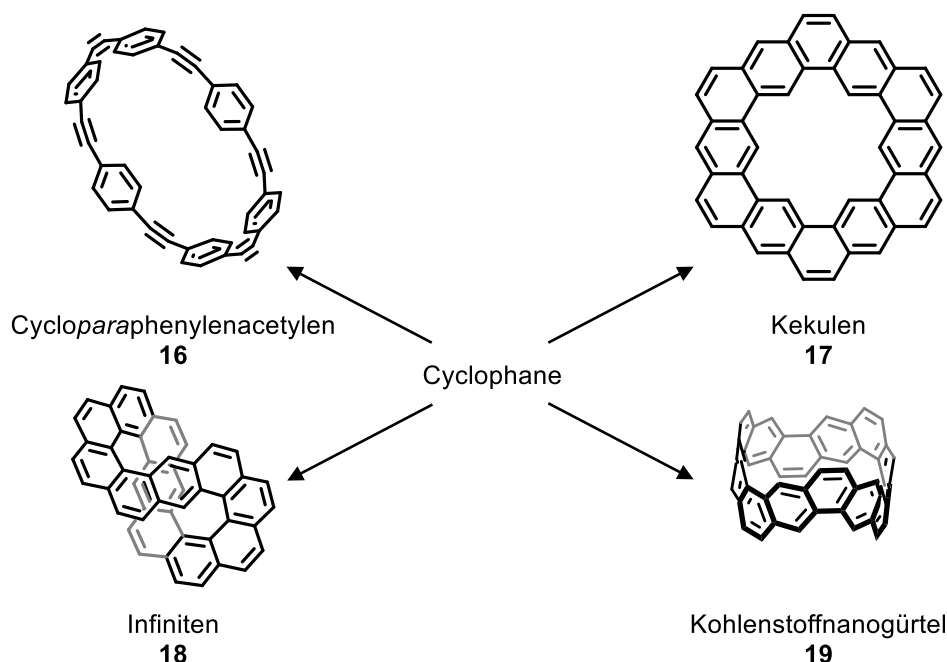


Abbildung 2: Verschiedene strukturell diverse Phane. [2.2](2,7)Pyrenophan **8**, [2.*n*]Paracyclophan **9**, [2.*6*]Metacyclophan **10**, [2.*6*]Metacyclophan-(1,9,17,25,33,41)-hexaen **11**, [7.2]Paracyclophan-14-en **12**, [2.2](1,4)(1,4)[2.2](2,5)(1,4)Cyclophan **13**, 2,11,20-Trithia [3.3.3.2.2.2](1,3,5)cyclophan-bis-dioxid (2,2; 11,11; 20,20) **3**, [2.*6*](1,3,5)Cyclophan **14** und 2,4,6-Triethyl-[2.*12*](1,3,5)cyclo(1,3,5)cyclophan **15**.

1.1.3. Eigenschaften und Anwendungsbereiche von Cyclophanen

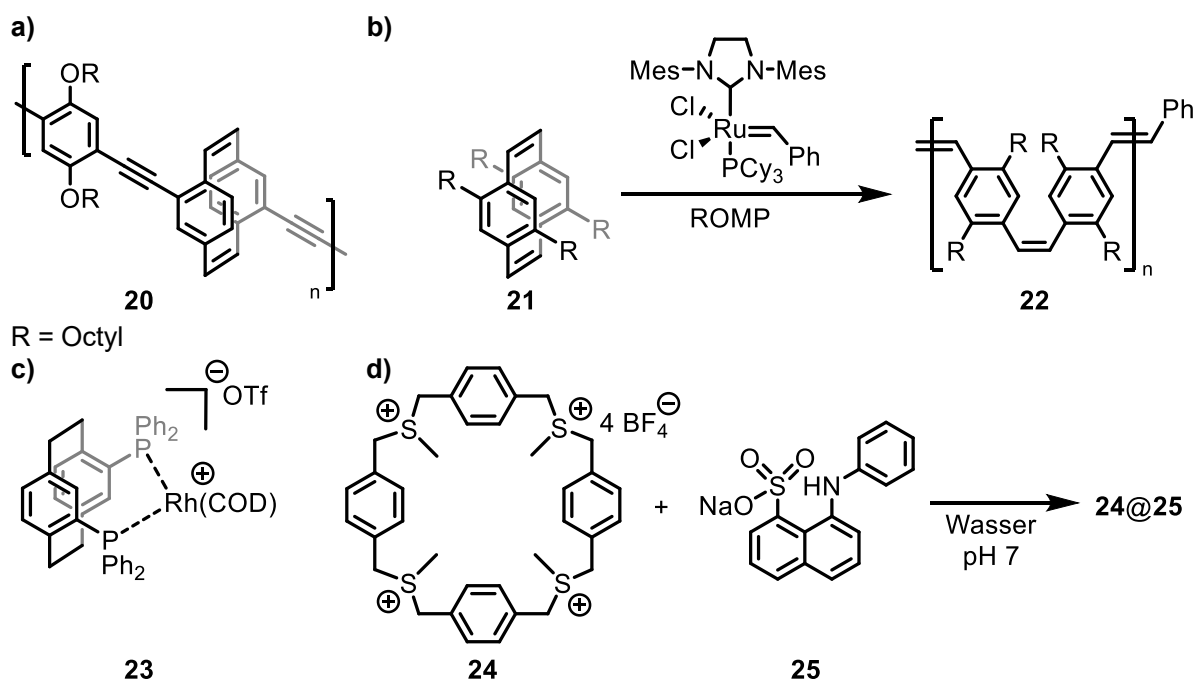
Nach der Phan-Definition von IUPAC^[2] gehören beispielsweise Käfigmoleküle wie **3**, **14** und **15** (Abbildung 2), sowie deren Vorläuferverbindungen und Derivate^[13-14] zu den Cyclophanen. Diese Arbeit behandelt jedoch makrozyklische Systeme, aus diesem Grund werden andere Strukturen nachfolgend nicht weiter berücksichtigt.

Cyclophane eignen sich als Vorläuferverbindungen für komplex zu synthetisierende Systeme wie *para*-Cycloalkene (Abbildung 2, **11**) und -Alkine **16**,^[9a, 10b] Kekulen **17**,^[15] Infiniten **18**^[16] oder dem ersten Kohlenstoff-Nanogürtel **19**^[17] (Schema 2).



Schema 2: Ausgewählte konjugierte Systeme, die ausgehend von Cyclophanen synthetisiert wurden.

Die Synthese der Cyclophane begann als Laborkuriosität, doch durch die intensive Ausweitung dieser Strukturen und deren Untersuchung, wurden Eigenschaften aufgedeckt, welche in Anwendungen zu Nutze gemacht werden konnten. Derivate des [2.2]Paracyclophans **7** riefen besonderes Interesse hervor, da die Aromaten in einen geringen durchschnittlichen Ring-zu-Ringabstand von 3.09 Å zueinander gezwungen werden. Dies ermöglichte die Untersuchung von nicht planaren π -Systemen, konformativem Verhalten, planarer Chiralität, sowie der physikalischen und chemischen Auswirkungen aufgrund der Ringspannung.^[8, 18] Des Weiteren finden Cyclophane Anwendung als verbrückende Elemente (Schema 3a) oder auch als Monomere in Polymermaterialien (Schema 3b),^[18-19] chirale Liganden (Schema 3c)^[18, 20] und Wirte für Wirt-Gast-Chemie (Schema 3d).^[21] Für das gezeigte Beispiel **24** konnte eine Assoziationskonstante mit **25** von $1.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ermittelt werden. Die Messungen fanden in Wasser statt, worin **24** aufgrund der Sulfonium-Funktionalitäten löslich ist und eine hydrophobe Kavität ausbildet.^[21b]



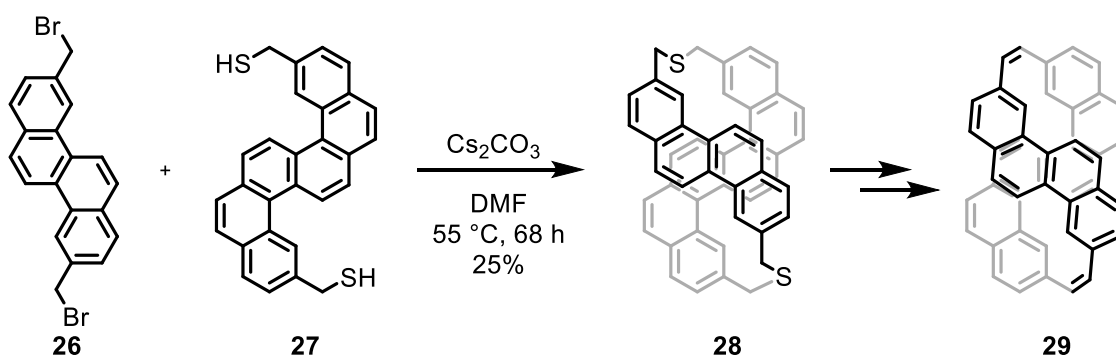
Schema 3: a) Cyclophan-Einheit als verbrückendes Element zwischen zwei Polymersträngen in Polymer **20**.^[22] b) Umsetzung des Cyclophans **21** mittels ROMP (Ringöffnende Metathese Polymerisation) zu Polymer **22**.^[19d, 19e] c) Chiraler Bisphosphinligand **23** auf Cyclophan-Basis.^[20] d) Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes **24@25** des Cyclophans **24** mit dem Fluoreszenzmarker **25**.^[21b]

1.2. Aufbau von Thiacyclophanen

Die bisher gezeigten [2._n]Cyclophane bestehen ausschließlich aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff. Im folgenden Kapitel wird auf den Aufbau von (Di-)Thiacyclophanen eingegangen, welche in Kapitel 1.3 als weitreichend genutzte Prekursoren für entsprechende Cyclophane mit Kohlenwasserstoffbrücken verwendet werden.

1.2.1. Standardsynthese von Thioethern: Die nukleophile Substitution

Der Aufbau von Cyclophanen mit dibenzylischen Schwefelbrücken wurde vorwiegend von den Gruppen von Vögtle^[9d, 12a, 21a, 23] und Boekelheide^[24] intensiv untersucht. Die Natur des Schwefels, wie später noch erläutert wird, lässt einige Postfunktionalisierungen zu, welche beispielsweise zu gesättigten und ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Brücken führen können.^[25] Dieses Vorgehen ist in Schema 4 skizziert und wurde beispielsweise für die Synthese von Kekulen **17** und Infiniten **18** angewandt.^[15-16]



Schema 4: Beispiel für die Synthes eines Phans **29** über eine nukleophile Substitution der Reaktanden **26** und **27** zu Thia-Cyclophan **28** und Struktur des über die Stevens-Umlagerung erhaltenen Infinities.^[16]

Thia-Phane wie **28** wurden in der Vergangenheit vorwiegend über die nukleophile Substitution eines Schwefel-Nukleophiles **27** mit einem Reaktionspartner **60**, welcher ein benzylisches Halogen enthält, erhalten (Schema 4). Das Schwefelnukleophil ist am häufigsten als Dithiol beschrieben, wie es in Schema 4 in Form von **27** der Fall ist.^[15a, 16, 19d, 19e, 21b, 24a, 24b, 26] Dabei kann es sich aber auch um einen Thioester^[27] oder ein Thioacetamid^[23c] handeln. Alternativ zur Halogenverbindung **26** kann auch ein Aldehyd mit Thiolen zu Thioacetalen kondensiert werden.^[28] Die Verwendung von Natriumsulfid als Schwefelquelle anstelle von **27** ist ebenfalls eine gängige Methode.^[12a, 21, 29] Nach der Synthese des Thia-Cyclophans **28** kann die weitere Funktionalisierung zu **29** über verschiedene Methoden erreicht werden (Kapitel 1.3), sodass das verknüpfende Atom, im besprochenen Fall Schwefel, entfernt wird.

1.2.2. Dynamisch kovalente Chemie der Disulfide

Der Thiol-Disulfid-Austausch bzw. die Disulfidbildung durch Thiol-Oxidation ist einer der Kernpunkte dieser Arbeit. Folglich wird an dieser Stelle ausschließlich auf die dynamisch kovalente Chemie von Disulfiden eingegangen. Im Kontext dieser Arbeit werden vorwiegend oligomere, makrozyklische Systeme behandelt, welche dibenzyliche Schwefelfunktionalitäten aufweisen und den Cyclophanen angehören. Um Unklarheiten zu vermeiden, wird nachfolgend das Präfix „Dithia“ synonym zu Disulfiden und nicht für die Gesamtanzahl der Schwefelatome im Molekül verwendet, um die Verbrückung der monomeren Einheiten zu beschreiben. Analog dazu erfolgt die Bezeichnung der Thioether mit dem Präfix „Thia“. Dies ist anhand des Disulfids **30** und Thioethers **2** veranschaulicht, welche beide je vier Schwefelatome besitzen. Entsprechend der Nomenklatur würde das Präfix „Tetrathia“ verwendet werden, um die Brücken zu beschreiben, was beim Vergleich

der Verbindungen zu Unklarheiten führen kann. Damit die Anzahl der Schwefel-Funktionalitäten klar definiert wird, werden die Strukturen stets entsprechend ihrer Anzahl monomerer Einheiten kategorisiert. Folglich werden **30** als Dithia-Dimer und **2** als Thia-Tetramer bezeichnet.

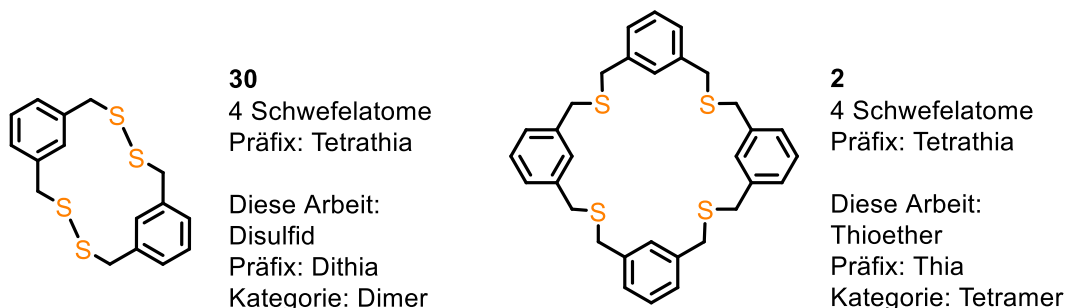
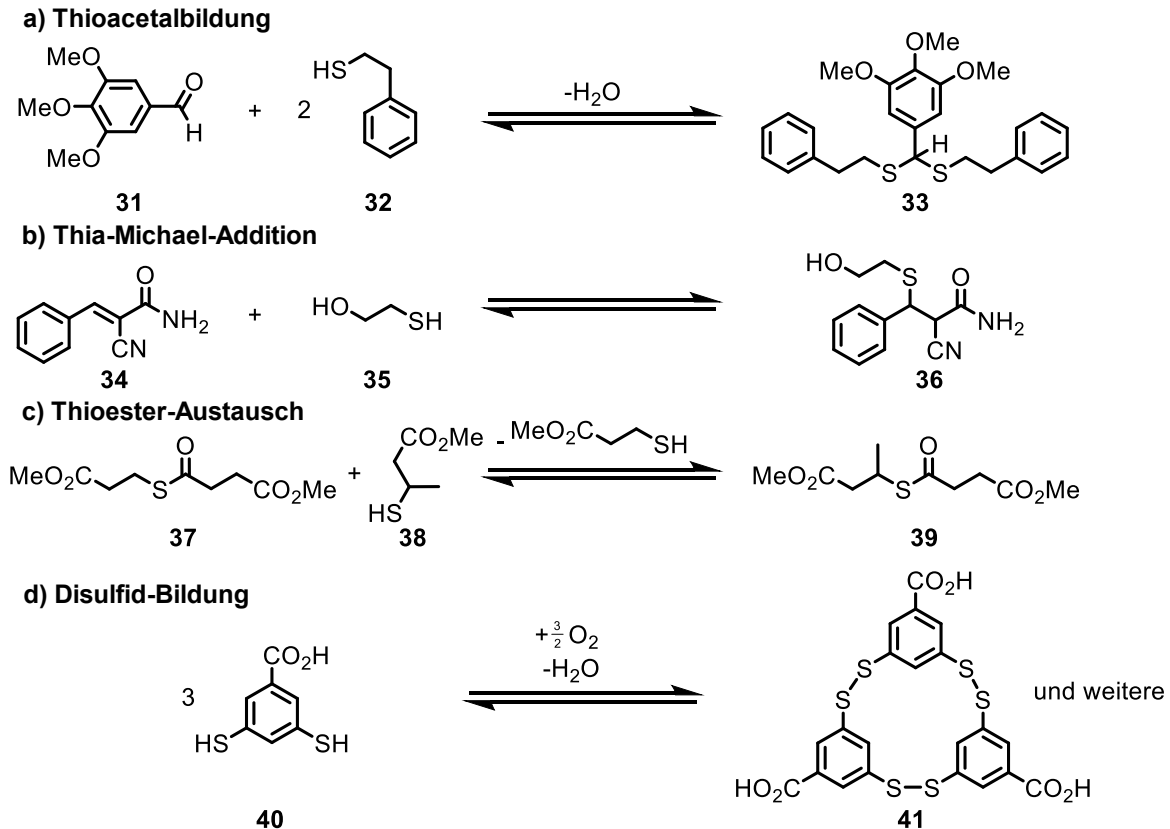


Abbildung 3: Veranschaulichung der verwendeten Nomenklatur am Disulfid **30** und Thioether **2** mit je vier Schwefelatomen.

1.2.2.1. Grundprinzipien der dynamisch kovalenten Chemie

Das Konzept der dynamisch kovalenten Chemie (engl.: *dynamic covalent chemistry*, DCC) basiert auf reversibler Bindungsbildung eines Moleküls oder einer Mischung mehrerer, um alle theoretisch möglichen additiven Strukturen zu generieren.^[30] Es gibt einige chemische Bindungen, die die Kriterien für die DCC erfüllen. Hierzu zählen beispielsweise Imin- und Boronesterkondensation.^[14, 30a, 31] In Bezug auf schwefelhaltige Verbindungen sind folgende vier Reaktionen aufzuführen: Die Thioacetalbildung, in welcher zwei Thiole **32** und ein Aldehyd **31** kondensiert werden (Schema 5a).^[32] Die Thia-Michael-Addition mit der Addition eines Thiols **35** an eine Doppelbindung eines Michaelsystems **34** (Schema 5b).^[33] Der Thiol-Thioester-Austausch, unterdessen ein Thiol **38** mit einem Thioester **37** reversibel austauscht, sodass ein Thiol freigesetzt und ein neuer Thioester **39** gebildet wird (Schema 5c).^[34] Die Disulfidbildung, welche durch die Oxidation mehrerer Thiol **40** zur Bildung von Schwefel-Schwefel-Bindungen führt und reversibel austauschende Disulfide **41** bildet (Schema 5d).^[30b, 31d, 35] Auf diese Reaktion wird im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen. Durch die unterschiedlichen für die Reversibilität notwendigen Bedingungen ist es möglich diese auch orthogonal zueinander einzusetzen.^[32a, 33] Auf Basis solcher Systeme sind neben einer Vielzahl von kleinen organischen Molekülen auch makromolekulare Strukturen zugänglich, insbesondere wenn diese kinetisch oder thermodynamisch begünstigt sind.^[31a]

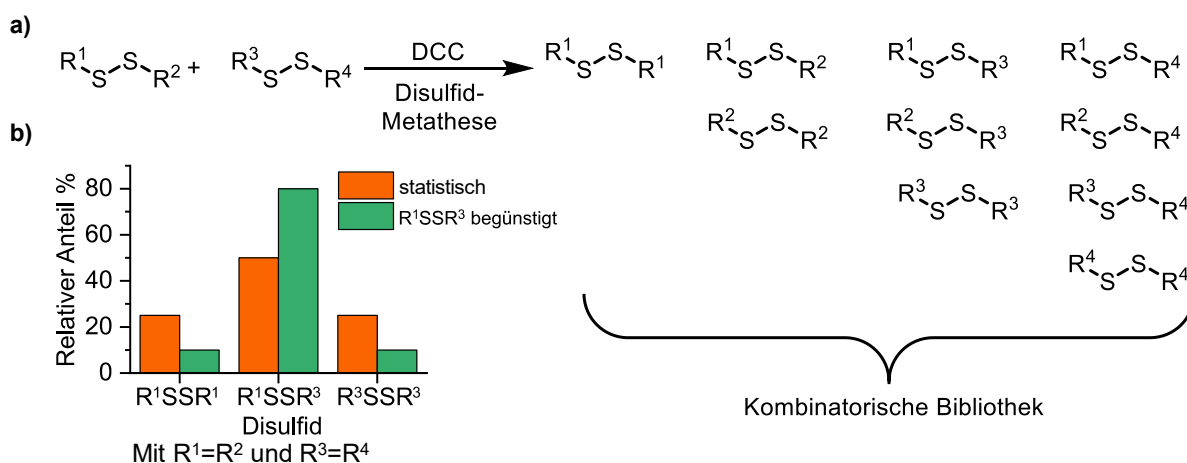


Schema 5: Literaturbekannte Reaktionsbeispiele zu Gleichgewichtsreaktionen mit Thiolen.^[30b, 32b, 33-34]

1.2.2.2. Dynamische Bindungsbildung bei Disulfiden

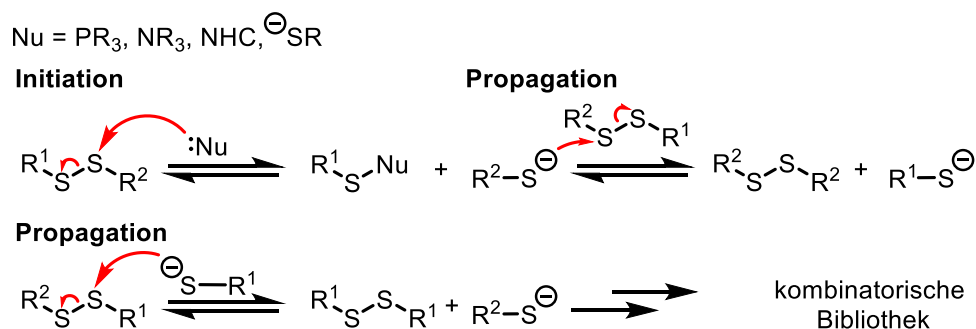
Whitesides und Mitarbeiter untersuchten 1987 beispielsweise die Kinetik des Thiol-Disulfid-Austauschs, sowie die daraus resultierenden Produkte in Abhängigkeit der Substrate. Hierbei wurden aliphatische, benzyliche und arylische Thiole verwendet, wobei je nach Struktur des Thiols zyklische Monomere, Dimere oder Polymere entstanden.^[36] Zyklische Oligomere von Disulfiden waren bis dahin nur wenige bekannt.^[36a] Die Zahl solcher Strukturen nahm jedoch mit den Untersuchungen der DCC von Arylthiolen wie **40** (Schema 5d) vor allem durch die Gruppen von Sanders^[30b, 35b-d] und Otto^[35c, 35d, 37] stark zu. So konnten neben vielen anderen Strukturen Catenane und Dithia-[4._n]porphyrinophane vom Dimer bis zum Tetramer isoliert werden, welche ohne DCC kaum zu synthetisieren wären. Weiterhin konnten signifikante Einflüsse von zugegebenen Templaten auf die Produktverteilung nachgewiesen werden. Die Oxidation von Thiophenolen unter DCC-Bedingungen findet üblicherweise in wässrigen Phosphatpuffern bei pH 7-8 und mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel statt.^[30b, 31d, 35] Für benzyliche Disulfidzyklen wird neben ein paar Ausnahmen^[38] auch von den Thiolen ausgegangen,

welche auf vielfältige Weise zugänglich sind.^[35b, 36b, 39] Die Oxidation des Thiols erfolgt mit Luftsauerstoff^[35b, 40] oder auch mit I_2 .^[36a, 39] Hierfür sind auch Sonderfälle mit Salpetersäure oder *N*-Bromsuccinimid bekannt.^[41] Zur Bildung von Makrozyklen werden als Lösungsmittel nicht-wässrige Systeme verwendet.^[35b, 39]



Schema 6: a) Generierung einer kombinatorischen Disulfid-Bibliothek durch eine Disulfid-Metathese von zwei Heterodisulfiden mit unterschiedlichen Substituenten R¹, R², R³ und R⁴. b) Grafische Darstellung einer hypothetischen statistischen (orange) und einem thermodynamisch beeinflussten Gleichgewicht (grün) der Disulfide aus a) mit R¹ = R² und R³ = R⁴.

Im Allgemeinen kann die Disulfidbindung durch viele Initiatoren zur Disulfid-Metathese gebracht werden.^[36b-d, 42] Hierbei kann es sich um Nucleophile, wie Phosphine,^[42b, 42k] Amine,^[42c] Thiolate^[36b-d, 42d, 42h] oder *N*-heterozyklische Carbene (NHCs)^[42a] handeln. Die führen zur heterolytischen Spaltung des Disulfids in ein Thiolat (R²S⁻/R¹S⁻) und Nucleophil-Thiol-Addukt (R¹Nu),^[42a-c, 42h] (Schema 7). Die Gleichgewichtsreaktion führt ausgehend vom heterosubstituierten Disulfid R¹SSR² zur zusätzlichen Bildung der homosubstituierten Disulfide R¹SSR¹ und R²SSR². In jedem Schritt wird erneut ein Thiolat als Nucleophil gebildet, welches den Mechanismus weiter propagiert.

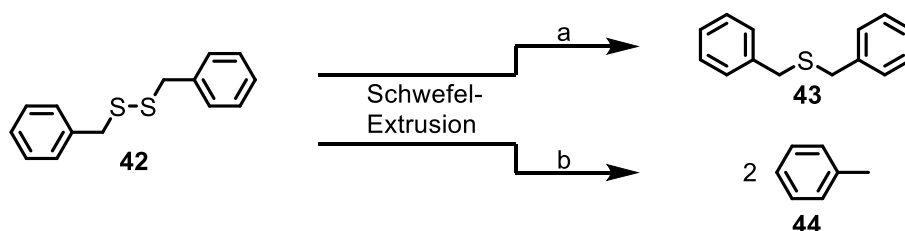


Schema 7: Allgemeines Reaktionsschema für eine heterolytische Disulfid-Metathese durch ein Nucleophil.

Alternativ sind auch mechanische (wie Ultraschall^[42f] und Kugelmühle^[42g]) und radikalische Prozesse bekannt, welche die Disulfidbindung homolytisch spalten und so einen Disulfid-Austausch einleiten.^[42j, 43] Die Disulfid-Metathese beschreibt in den meisten Fällen den in Schema 7 gezeigten Austausch von Disulfiden durch Thiolate. Hierbei stellt sich ein Gleichgewicht ein, woraus bei unterschiedlichen Disulfiden der Aufbau einer kombinatorischen Bibliothek resultiert (Schema 4a). Dieser Mechanismus ist der Kernprozess, welcher bei der DCC abläuft und je nach Produkten zu statistischen oder thermodynamisch bedingten Produktverteilungen führt (Schema 6b).^[30, 31d, 42c] Bei einer statistischen Verteilung wird die gemischte Spezies als Hauptprodukt und die homosubstituierte Spezies in einem 1:1-Verhältnis gebildet. Wird eines der Produkte begünstigt, so verändert sich dieses Gleichgewicht. Die Verteilung könnte im Falle der Begünstigung von R^1SSR^3 wie in Schema 6b dargestellt vorliegen.

1.2.3. Die Schwefelextrusion – Von Disulfiden zu Thioethern

Die dynamisch kovalente Chemie der Disulfide ermöglicht den Aufbau komplexer Strukturen ausgehend von einfachen Monomeren. Im Fall von dibenzylischen Disulfid-Gerüsten ([4._n]Phane) kann über eine Umwandlung in Thioether ([3._n]Phane) zu einem Kohlenwasserstoff-Rückgrat ([2._n]Phane) gelangt werden. In diesem Abschnitt wird die Schwefelextrusion als erster der beiden Schritte näher erläutert. Bei der zur Phansynthese einsetzbaren Schwefelextrusion ist es notwendig, dass beim Entfernen eines Schwefelatoms aus der Disulfid-Bindung von **22** die übrige Struktur erhalten bleibt und den analogen Thioether **23** ausbildet (Schema 8a).

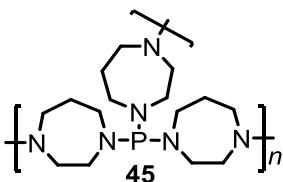
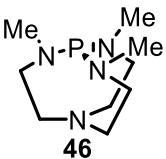


Schema 8: Desulfurisierung von Dibenzylsulfid **42** zu a: Dibenzylsulfid **43** und b: zwei Einheiten Toluol **44**.

Aus diesem Grund sind Entschwefelungen mit Metallen bspw. Raney-Nickel keine Option, da bspw. Dibenzylsulfid **42** zu zwei Toluol-Molekülen **44** gespalten werden würde (Schema 8b).^[44] Die Schwefelextrusion unter Strukturerehalt wie sie in Schema 8a gezeigt ist, wurde in der Literatur beispielsweise durch Metalle (Tabelle 1, Eintrag 1),^[45] Triplett-Carbene^[46] oder auch Cyanid-Anionen (Tabelle 1, Eintrag 2)^[47] initiiert.

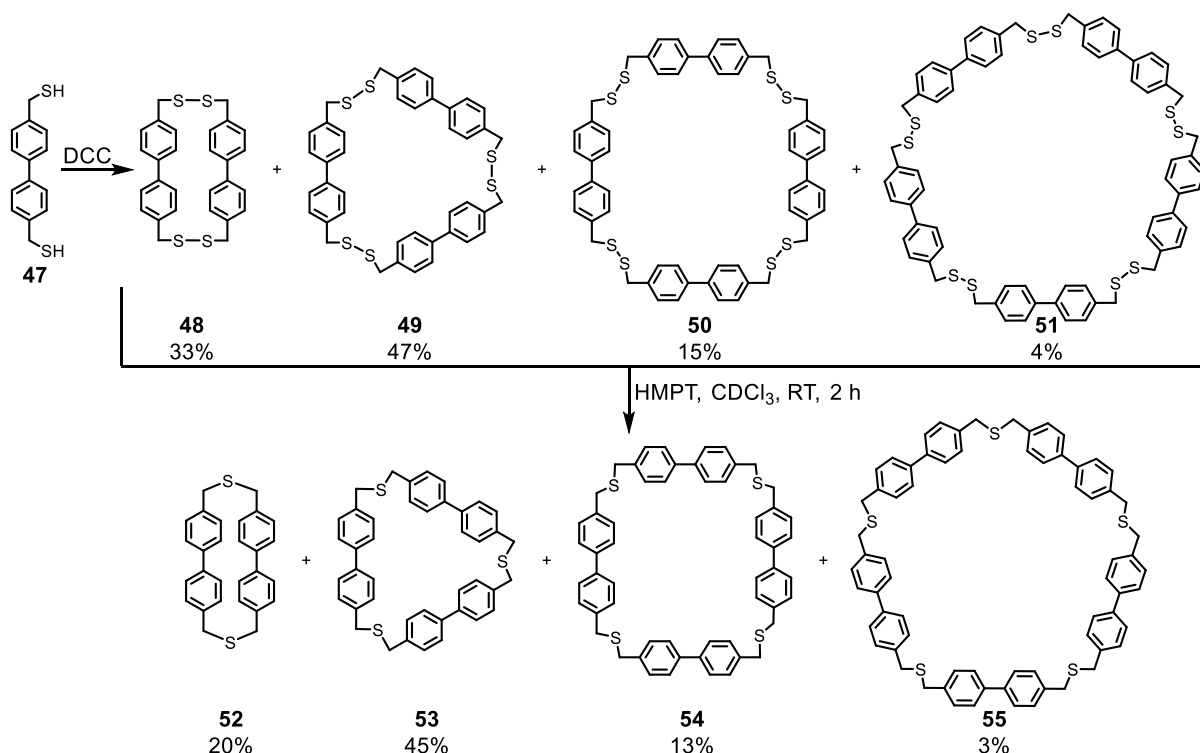
In Bezug auf dibenzylisch substituierte Disulfide wie **42** als Edukte sind Phosphin-Derivate etablierter. Die Gruppe von Harpp publizierte 1968 die effiziente Schwefelextrusion mit Tris(diethylamino)phosphin (Tabelle 1, Eintrag 3).^[48] Diese Methode wurde weiter untersucht, sodass sich auch polymere Aminophosphine **45** (Tabelle 1, Eintrag 4) oder Verkades Superbase **46** (Tabelle 1, Eintrag 5) als potente Reagenzien erwiesen.^[49] Triethyl- und Trimethylaminophosphin (HEPT und HMPT) wurden auch für die Synthese von Thia-Cyclophanen erprobt. Dies geschah erstmals 1970 durch Boekelheide.^[23a, 50] Triphenylphosphin kann Oligosulfid-Brücken zu Disulfiden umwandeln und die Extrusion zum Thioether wurde für mehrere nicht-benzylische Systeme erreicht.^[51] Mit Tris(*tert*-butyl)phosphin konnte durch frustrierte Lewis-Paare **43** aus **42** erhalten werden, allerdings in einer Produktmischung.^[52] Phosphite können unter Bestrahlung mit Licht Substrate einer bis zur Ethylenbrücke vollständigen Schwefelextrusion unterziehen,^[53] worauf später noch eingegangen wird (Kapitel 1.3.3). Für weiterführende Informationen zu einer Reihe von Schwefelextrusionsmethoden sei auf einem Übersichtsartikel von Williams und Harpp verwiesen.^[54]

Tabelle 1: Übersicht über verschiedene Schwefelextrusionsreagenzien von Disulfid **42** zu Thioether **43**.

Eintrag	Reagenz	Ausbeute von 43
1	Dicobaltoctacarbonyl	41%
2	Natriumcyanid	58%
3	Tris(diethylamino)phosphin	92%
4	 45	88%
5	 46	98%

Fast 50 Jahre später begann die Gruppe von Johnson die Schwefelextrusion mit HMPT auf die von ihnen hergestellten Dithia[4.*n*]phane anzuwenden. Neben einem tetrameren Thia-1,3,5-cyclophankäfig synthetisierten sie weitere oligomere Disulfide mit Antimon(III)-chlorid oder Kupfer(II)chlorid. Sie transformierten einige dieser Strukturen zu den korres-

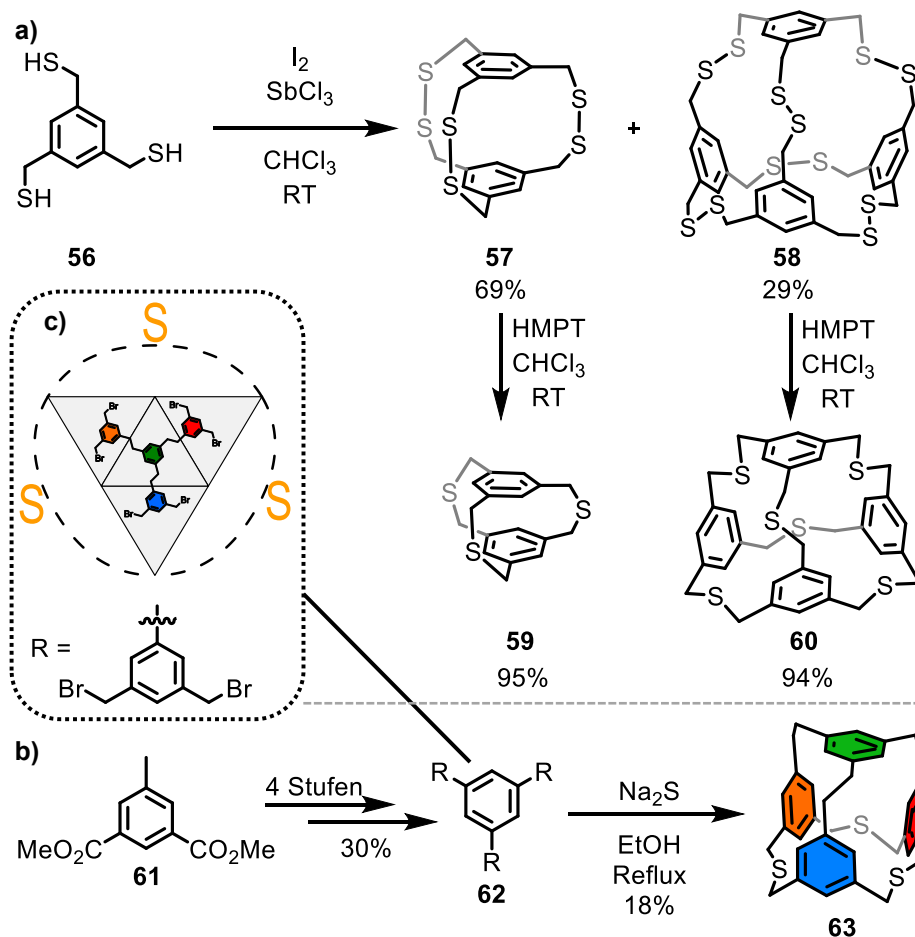
pondierenden Thioethern. Auf diese Weise konnten Thia-Phane von Dimer bis Pentamer synthetisiert werden,^[39, 55] wie es in Schema 9 gezeigt ist. Solche Strukturen fielen bis dahin zumeist als Nebenprodukte in geringen Mengen bei der nukleophilen Substitution an.^[21b, 23c, 53b, 56] Ein Beispiel der Johnson-Gruppe ist in Schema 9 anhand von Biphenylophan-Spezies dargestellt. Ausgehend von Dithiol **47** konnte eine homologe Reihe der Disulfid-Makrozyklen **48-51** und nachfolgend als Thia-Biphenlyophane **52-55** erhalten werden.



Schema 9: Synthese von Disulfid- und Thioether-Makrozyklen ausgehend von Biphenyldithiol **47** über DCC und anschließende Schwefelextrusion mit HMPT.^[55c]

Zwar fallen bei der Disulfidbildung die kleineren Zyklen (Dimer **48** und Trimer **49**) in höherer Ausbeute an als die größeren Vertreter **50** und **51**, doch zeigt die Methode unabhängig von der Ausbeuteverteilung zwei wesentliche Unterschiede gegenüber der nukleophilen Substitution. Zum einen führt die nukleophile Substitution mit Thiol und Bromid (Schema 4b, S. 7) zu geradzahligen Phanen, da das Thiol und Bromid für die Sulfid-Brücke alternierend eingebaut werden. Ausnahmen stellen hierbei die Methoden mit Halogenverbindung und Natriumsulfid oder Thioacetamid dar.^[21b, 23c, 29, 53b] Zum anderen zeigen Beispiele wie der tetramere Käfig **60**, das Potenzial der um einen Schritt längeren Syntheseroute (Schema 10a). In diesem Fall konnte **60** ausgehend vom Trithiol **56** über zwei Stufen mit 27% Gesamtausbeute erhalten werden, wobei der dimere Käfig **59** in 66% Gesamtausbeute aus derselben Reaktion isoliert wurde.^[39, 55f] Die vergleichbare

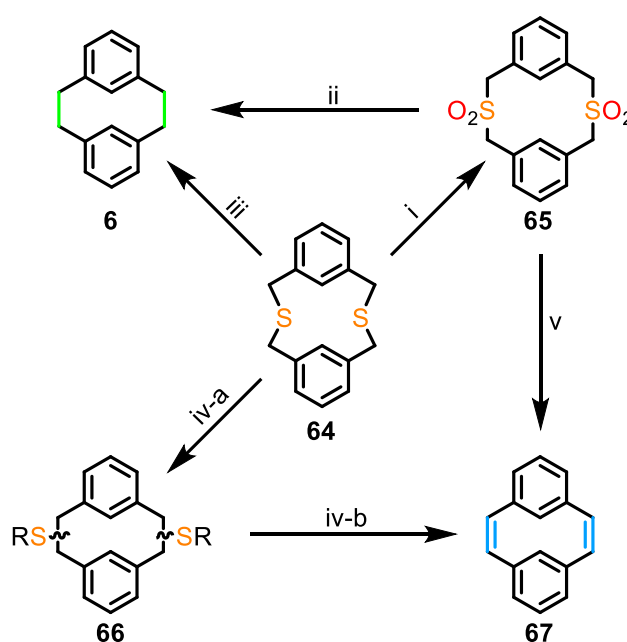
Struktur mit Natriumsulfid erfolgte durch Aufbau eines Körpernetzes (Schema 10c), das entsprechend gefaltet, und durch die nukleophile Substitution fixiert, den erzielten Käfig **63** bildet (Schema 10b). Die Ausbeute betrug 18% und die Bausteinsynthese eingerechnet ergab sich eine Gesamtausbeute von 5% über 5 Stufen. Abschließend sollte vermerkt werden, dass die dynamisch kovalente Chemie der Disulfide durch mehrere Parameter, wie Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration und Template zu Gunsten bestimmter Produkte beeinflusst werden kann.^[30b, 35c, 55f] Als Beispiel für die nukleophile Substitution lässt sich eine Untersuchung durch die Gruppe von Vögtle anführen. In dieser studierten sie den Einfluss des verwendeten Alkali-Kations der eingesetzten Base auf das Verhältnis von Dimer und Trimer eines [3._n]Metacyclophans. Dabei erwiesen sich größere Kationen als begünstigend für das Trimer gegenüber dem Dimer.^[23c]



Schema 10: a) Synthese der Thioether-Käfige **59** und **60** über die Disulfid-Käfige **57** und **58**.^[39] b) Synthese eines zu **60** vergleichbaren Käfigs **63** über nukleophile Substitution ausgehend von **61**.^[12b] c) Veranschaulichung des Tetraedernetzes, welches durch den Baustein **62** aufgespannt und durch die Schwefelatome zum tetraedrischen Käfig **63** verknüpft wird.

1.3. Postfunktionalisierung von Schwefelverbindungen

In diesem Kapitel wird auf die mögliche Postfunktionalisierung von dibenzylischen Disulfiden und vorwiegend Thioethern eingegangen. Der Fokus liegt hierbei auf Reaktionen, welche die Schwefelfunktionalität verändern und zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-bindungsknüpfung führen können. Dabei ist der Erhalt der schwefelhaltigen Struktur ein wesentliches Kriterium, wie es bereits für die Schwefelextrusion von Disulfiden erläutert wurde (Kapitel 1.2.3; Schema 8). Diese Reaktionen an schwefelhaltigen Phanen sind hinsichtlich der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse. Eine Übersicht über die in den folgenden Kapiteln aufgezeigten Reaktionen ist in Schema 11 dargestellt.

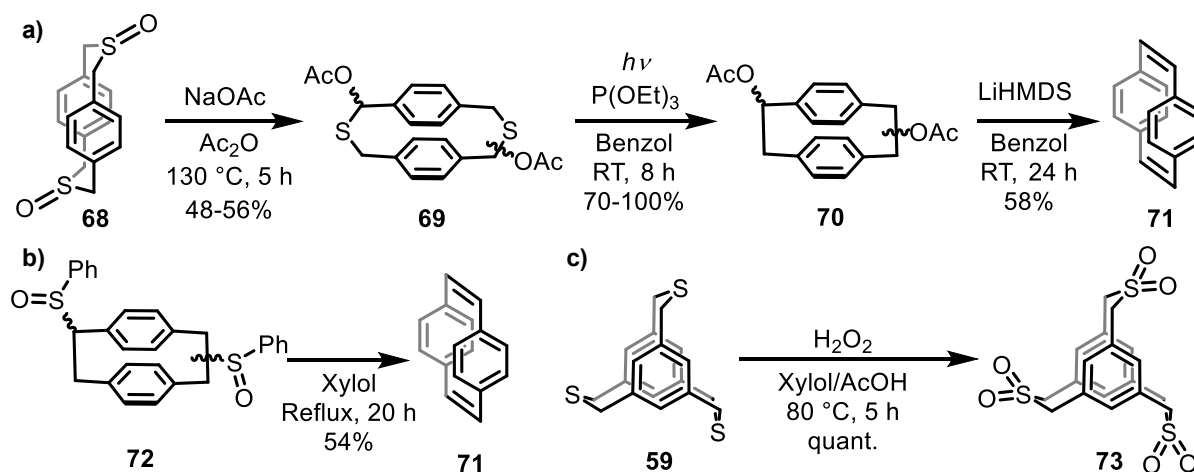


Schema 11: Übersicht der in Kapitel 1.3 erläuterten Reaktionen. Schema analog der Literatur^[25] adaptiert: Nummer: Reaktionstyp, Beispielreagenz (Kapitelnummer). i: Oxidation, *meta*-Chlor-perbenzoesäure (Kapitel 1.3.1), ii: Sulfonypyrolyse, ΔT (Kapitel 1.3.2), iii: Photolyse, $h\nu$ (Kapitel 1.3.3), iv: a) Stevens-Umlagerung, 1. Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, 2. Natriumhydrid und b) Hofmann-Eliminierung, wie a) (Kapitel: 1.3.4) und v: Ramberg-Bäcklund-Umlagerung, 1. Kaliumhydroxid 2. Tetrachlorkohlenstoff (Kapitel: 1.3.5).

1.3.1. Oxidation zu Sulfoxiden und Sulfonen

Thioether können mit entsprechenden Oxidationsmitteln, wie Wasserstoffperoxid^[57] oder *meta*-Chlorperbenzoesäure,^[58] in Sulfoxide und Sulfone überführt werden. Durch die Oxidation zum Sulfoxid wird ein stereogenes Zentrum am Schwefelatom generiert, weshalb Sulfoxide Verwendung in asymmetrischer Katalyse,^[59] sowie Pharmazeutika^[59-60]

finden. Hinsichtlich der Postfunktionalisierung von Sulfoxidhaltigen Cyclophanen gibt es mehrere literaturbekannte Beispiele (Schema 12). Die Gruppe von Pasini (Schema 12a) nutzte beispielsweise die Pummerer-Umlagerung um das Sulfoxid-Cyclophan **68** in einer dreistufigen Synthese über **69** und **70** in das [2.2]Paracyclophandien **71** zu überführen.^[58a, 61] Zur Synthese von Alken-Cyclophanen wie **71** (Schema 12c) werden exständige Sulfoxide wie **72** als Zwischenstufen in der Arin-Stevens-Syntheseroute benötigt.^[19c, 24e, 62] Sulfone sind in der Phan-Chemie weiter etabliert als die Sulfoxide. Sie stellen die Vorläuferverbindungen für Reaktionen, wie Sulfonypyrolyse,^[23d] Photolyse^[63] und Ramberg-Bäcklund-Umlagerung^[58b] dar, welche in den nachfolgenden Kapiteln eingehender behandelt werden. Die sechsfache Oxidation zum Trisulfon **73** nach Vögtle zeigt anhand der quantitativen Ausbeute die Effektivität der Schwefeloxidation.^[57]

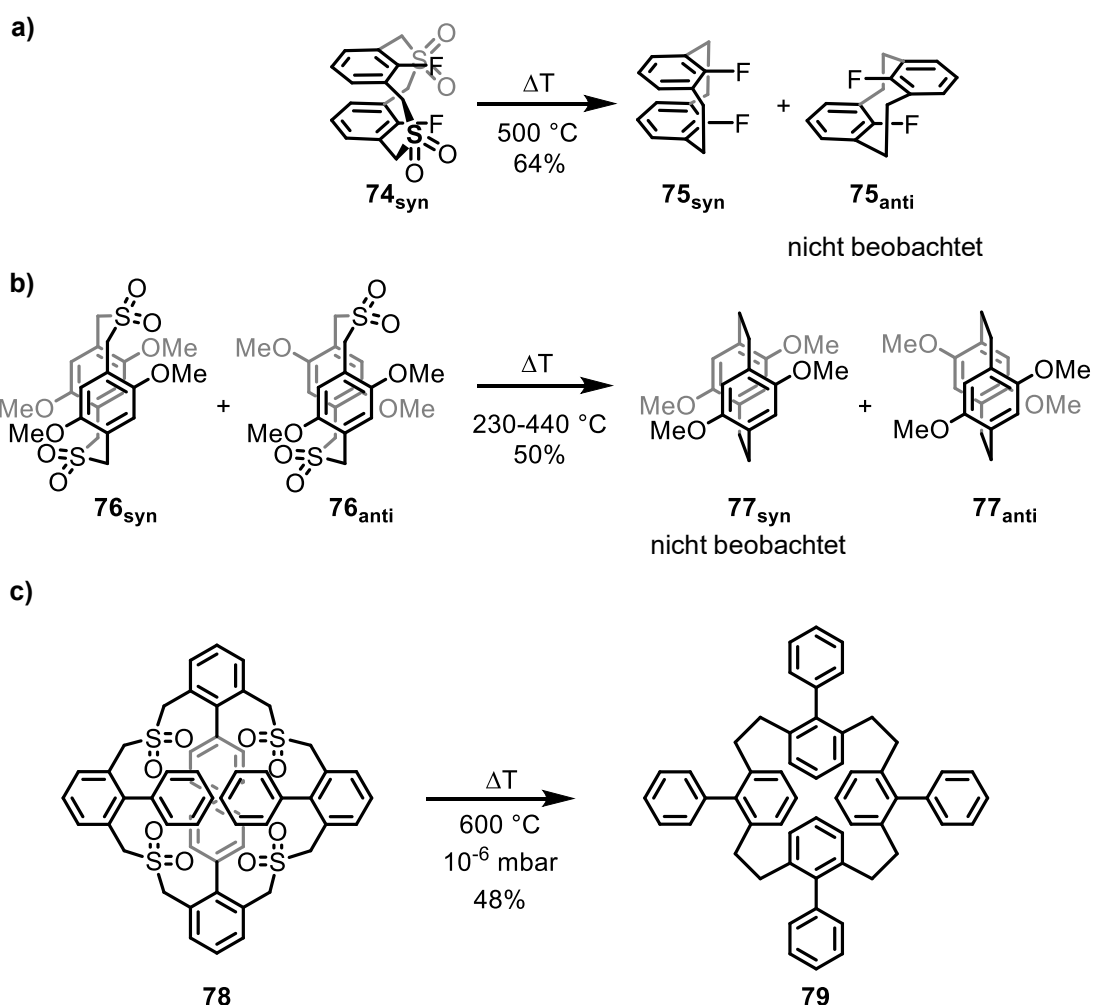


Schema 12: Beispielreaktionen von Cyclophanen mit Sulfoxid-Gruppen. a) Pummerer-Umlagerung von Sulfoxid **68** mit anschließender Photolyse und Eliminierung.^[58a] b) Pyrolyse von Sulfoxid **72**.^[19c, 24e, 62] c) Oxidation des Thioethers **59** zum Sulfon **73**.^[57]

1.3.2. Die Sulfonypyrolyse

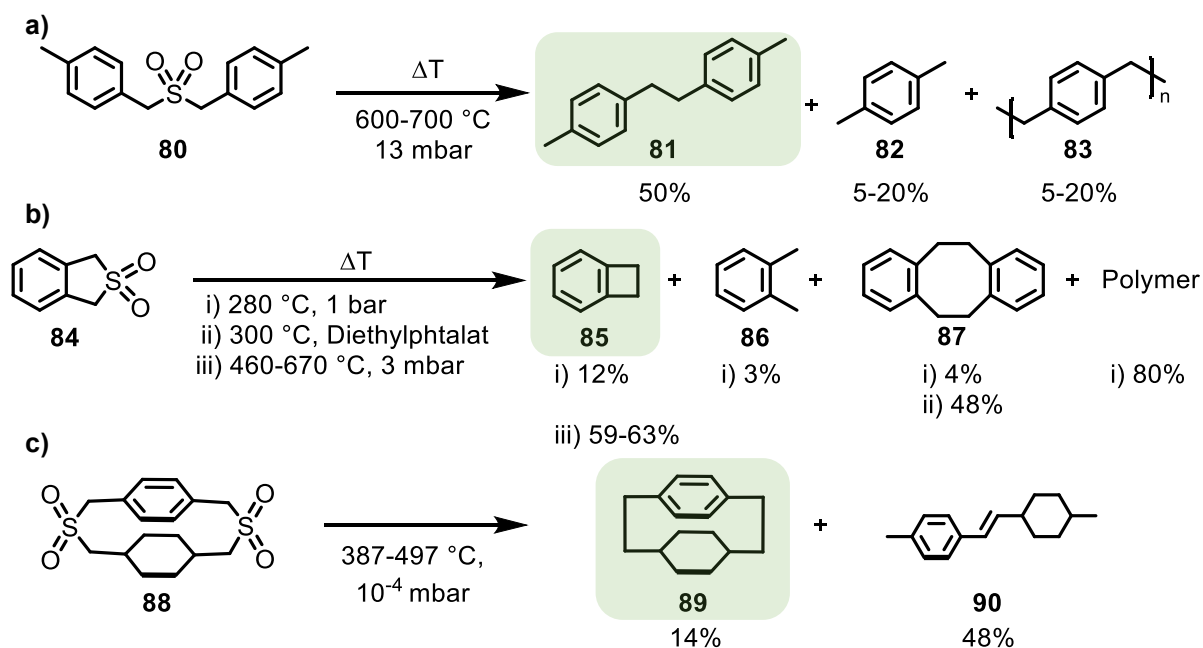
Durch die Pyrolyse von Sulfonen wird eine homolytische Spaltung der C-S-Bindung initiiert. Diese Reaktion führt bspw. bei bibenzylichen Sulfonen mit guter Selektivität zum entsprechenden Bibenzyl.^[23d, 64] Vögtle stellte die Eignung der Pyrolyse zur Herstellung von C-C-verknüpften [2.2]Cyclophanen aus deren Sulfon[3.3]Cyclophan-Vorläufern fest. Dies geschah insbesondere durch die selektive Synthese von unsymmetrischen Cyclophanen aus unsymmetrischen Vorläufern, ohne die Beobachtung symmetrischer Beiprodukte.^[23b] Dies deutete auf ein streng intramolekulares Reaktionsverhalten hin.^[23d] Die Pyrolyse wurde bereits an einer Vielzahl von dimeren Sulfon-Cyclophanen wie z. B.

74_{syn} erfolgreich durchgeführt.^[23d, 65] Hierbei konnte keine Isomerisierung des *syn*-Isomers **75_{syn}** in die *anti*-Form **75_{anti}** nachgewiesen werden (Schema 13a).^[65a] Rebafka und Staab hingegen beobachteten für andere Derivate **76_{syn}** und **76_{anti}** eine Isomerisierung von *syn*- und *anti*-Isomer zum planar chiralen *anti*-Produkt. Dabei war das Ergebnis unabhängig davon, ob die Mischung **76_{syn}** und **76_{anti}** oder die jeweiligen Reinsubstanzen eingesetzt wurden.^[66] Des Weiteren konnte die Sulfonpyrolyse von Böckmann und Vögtle an einem tetrameren Sulfon-Cyclophan **78** (Schema 13b) zu **79** in 48% isolierter Ausbeute erreicht werden.^[23a] Bei Cyclophanen mit zwei Sulfongruppen wurde ein einseitig umgesetztes Produkt von Vögtle nur in Spuren nachgewiesen.^[23b, 23d, 67] Dies lässt vermuten, dass der SO₂-Verlust eines Monosulfons schneller von abläuft, als der des Bissulfons.^[23d]



Schema 13: Sulfonpyrolyse von a) **74_{syn}** zu **75_{syn}** ohne Isomerisierung zur *anti*-Form **75_{anti}**,^[65a] b) Sulfonpyrolyse des Gemischs von **76_{syn}** und **76_{anti}** unter Isomerisierung zu **77_{anti}**,^[66] c) Tetrameres Sulfon-Cyclophan **78** zu [2.4]Metacyclophan **79**.^[23a]

Die Methode mag zunächst präparativ einfach erscheinen, bietet jedoch einige Parameter, die Einfluss auf die Reaktion nehmen können. Ein passendes Beispiel ist die Pyrolyse von Dibenzylsulfon. Fromm *et al.* erhielten bei 290 °C Toluol und Stilben,^[68] wohingegen Leonard bei 600-700 °C und unter 1 bar Druck Bibenzyl isolierte.^[64a] Nach Vögtle können die radikalischen Nebenreaktionen, welche wie in diesem Fall zu Toluol und Stilben führen, umgangen werden, indem die Reaktion bei niedrigem Druck ($\sim 10^{-4}$ mbar) und nur kurzzeitig den Pyrolysebedingungen ausgesetzt wird.^[23d] Leonard studierte zudem das Pyrolysat von Bis-*para*-xylylsulfon **80** (Schema 14a). In diesem radikalischen Prozess entstanden neben dem Bibenzyl **81** auch *para*-Xylol **82** und Poly-*para*-xylole **83**.^[64a, 64b] Ein andere Beispiel zeigt den Einfluss verschiedener Reaktionsführungen auf das Ergebnis: Die Pyrolyse von **84** in der Schmelze unter Normaldruck bei 280 °C (Schema 14b, i) führte zu **85-87**, sowie polymerem Material als Nebenprodukt. Die Pyrolyse kann auch in Lösung erreicht werden (Schema 21b, ii). Mit Diethylphthalat als Lösungsmittel bei 300 °C wird das Dimer **87** in 48% Ausbeute erhalten. Das in diesem Fall angestrebte **85** wurde aus der Gasphase in der höchsten Ausbeute erhalten (Schema 21b, iii), wofür eine erhöhte Temperatur und 3 mbar notwendig waren.^[23d]



Schema 14: a) Sulfonpyrolyse von **80** nach Leonard.^[64a, 64b] b) Sulfonpyrolyse von **84** unter den Bedingungen i-iii).^[23d] c) Sulfonpyrolyse von Sulfon-Cyclophan **88**.^[69] Die angestrebten Zielmoleküle sind jeweils grün hervorgehoben.

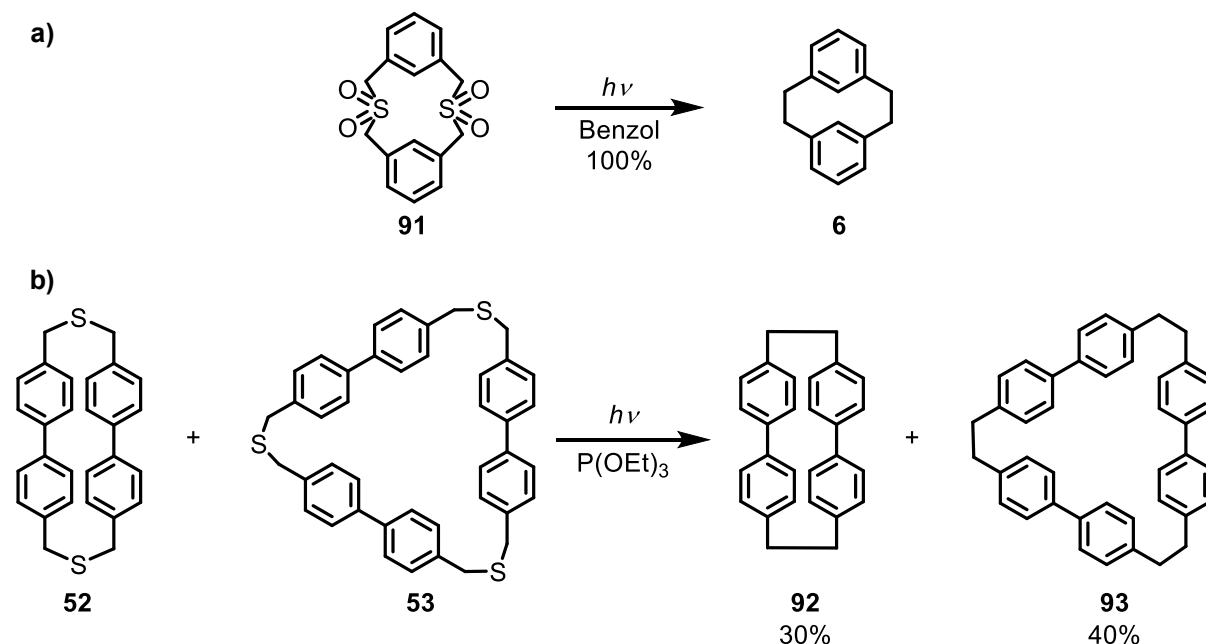
Eine lesenswerte Sammlung über in der Literatur verwendete Pyrolysetechniken ist in einem Übersichtsartikel von Vögtle und Rossa zusammengefasst^[23d] und soll hier nicht weiter ausgeführt werden, da diese Methoden im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung fanden. Ein letztes Beispiel soll die mögliche Ringöffnung anhand von Sulfon-Cyclophanen in der Pyrolyse aufzeigen. Hierbei kann es wie in **88** zu einer Dehydrierung der Einfachbindung kommen (Schema 21c), wobei die andere Einfachbindung in zwei Methylgruppen aufgespalten werden kann und **69** erhalten wird.^[69] Eine analoge Ringöffnung ohne Doppelbindungsbildung analog der in Schema 21a gezeigten Reaktion ist bei Sulfon-Cyclophanen ebenfalls bekannt.^[65c]

Thermogravimetrische Analysen sind vorwiegend für Bisarylsulfone bekannt.^[70] Eine Untersuchung von Hill *et al.* mit Sulfoxidfunktionalitäten studierte die thermogravimetrische Zersetzung zu Alken-Cyclophanen.^[71] Eine solche Pyrolyse von Sulfoxiden wird beispielsweise nachfolgend zu einer Arin-Stevens- oder Thia-Wittig-Umlagerung durchgeführt,^[19b-e, 24e, 71] wie es in Kapitel 1.3.4 beschrieben wird.

1.3.3. Die Photolyse von Thioethern und Sulfonen

Wie auch die Sulfonpyrolyse, handelt es sich bei der Photolyse von Thioethern und Sulfonen um eine homolytische Spaltung der C-S-Bindung, welche zu Thiylradikalen führt. Die dabei resultierenden Kohlenstoffradikale können dann intramolekular rekombinieren, sodass das ursprüngliche Molekulargerüst erhalten bleibt. Bei Sulfonen führt eine solche Umsetzung unter UV-Bestrahlung in Benzol zur Abspaltung des Schwefels. Dieser entweicht dann in Form von Schwefeldioxid.^[53b, 72] Metacyclophan **6** konnte durch die Photolyse des Sulfons **91** in quantitativer Ausbeute isoliert werden (Schema 15a).^[63]

Corey und Block entdeckten, dass Thioether die Zugabe von Phosphiten benötigen. Die Schwefelatome werden in diesem Prozess auf die Phosphite übertragen.^[53a] Jenny und Bruhin wendeten diese Methode erstmalig auf ein Thia-Cyclophan an,^[53b] seither wird die photoinduzierte Desulfurisierung von Disulfiden,^[53c] Thioethern^[53a, 53b, 73] und Sulfonen^[63, 72a, 74] verwendet. Vorwiegend beliefen sich die Anwendungen im Bereich der Cyclophane auf dimere Systeme. Die Gruppe von Johnson verzeichnete die erfolgreiche Umsetzung von trimeren, biphenylhaltigen Thia-Phanen wie **53** in 40% Ausbeute (Schema 15b).^[55d]



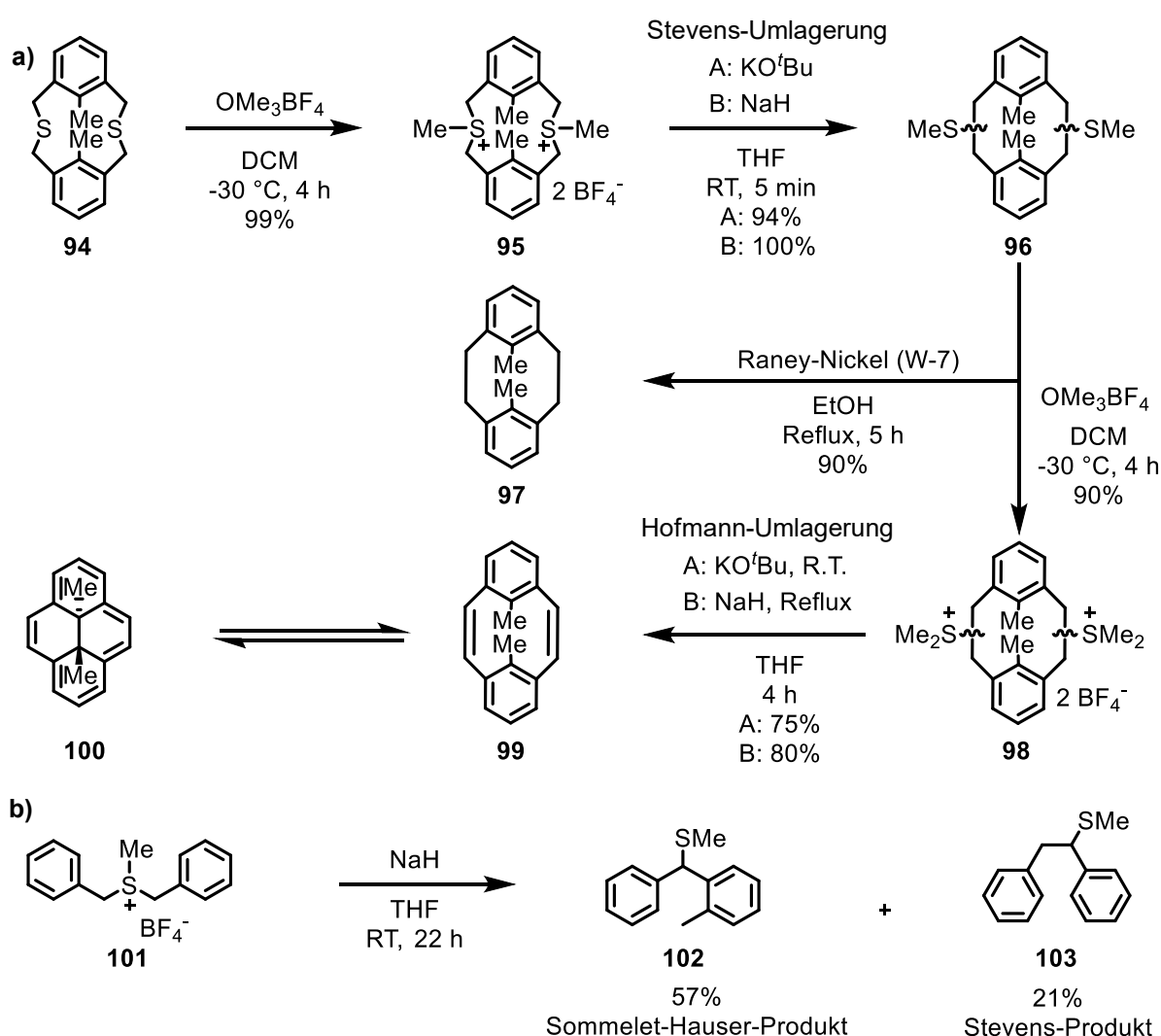
Schema 15: Beispiele zur Photolyse von a) Sulfon **91**^[63] und b) Thia-Cyclophanen **52** und **53**.^[53b, 55d]

Weiterhin war die Photolyse ein wesentlicher Schritt in der Syntheseroute der Gruppe von Pasini, welche durch die Pummerer-Umlagerung eine Abgangsgruppe einführt und nachfolgend durch Photolyse den Schwefel entfernten. Die daraus resultierende Konnektivität erlaubte die Eliminierung mit Lithiumdiisopropylamin zum Cyclophan **71** mit einer C=C-Bindung als Verbindungsglied (Schema 12a, S. 16).^[58a, 61]

1.3.4. Die Stevens-Umlagerung

Die hier besprochenen Beispiele der Stevens-Umlagerung beschränken sich im Kontext dieser Arbeit auf die des Schwefels. Die Stevens-Umlagerung ist Teil einer Synthesesequenz zur Transformation von Cyclophanen mit C-S-C-Konnektivität zu C=C-Bindungen. Beispielhaft hierfür ist die Umwandlung von **94** zu **99** (Schema 16a). Die Stevens-Umlagerung als solche dient der Extrusion des Schwefelatoms aus dem zyklischen System **94**, sodass ein endständiger Thioether an der C-C-Brücke generiert wird, wie es in **96** der Fall ist. Dies entspricht der zweiten Stufe des in Schema 16a gezeigten Synthesewegs nach Mitchell und Boekelheide. Vor- und nachfolgend zur Stevens-Umlagerung findet eine Methylierung des Schwefelatoms mittels Meerweinreagenz statt. Nach dem Erhalt des Sulfoniumsalzes **98** kann dieses über eine Hofmann-Eliminierung in das Alken **99** überführt werden. In diesem speziellen Fall wurde eine Isomerisierung von **99** zum Didehydropyren **100** beobachtet. Alternativ zur Synthese des

Alkens **99** ist es auch möglich die Spezies **96** mit Raney-Nickel in das Cyclophan **97** (C-C-Bindung) zu überführen. Die in dieser Reaktionskaskade erhaltenen Ausbeuten waren stets über 75%, was angesichts der potenziellen Sommelet-Hauser-Umlagerung auffällig hoch erscheint. Doch beschrieben Mitchell und Boekelheide die Sommelet-Hauser-Umlagerung als unmöglich in der Umsetzung der Cyclophane. Weiterhin unterzogen sie zum Vergleich auch das Methylsulfoniumsalz **101** den gleichen Reaktionsbedingungen, wobei sie als Hauptprodukt das Sommelet-Hauser-Produkt **102** in 57% Ausbeute erhielten und das Stevens-Produkt **103** in 21% anfiel (Schema 16b).^[56] Dies bestätigte das unterschiedliche Reaktionsverhalten der dimeren Cyclophane gegenüber der Modellverbindung.

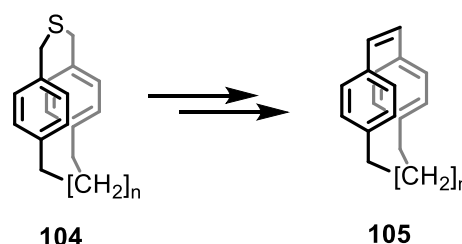


Schema 16: a): Die Synthese von Cyclophan **99** über die Stevens-Route und b) die Umsetzung von Modell **80** in der Stevens-Umlagerung.^[56]

Eine solche vierstufige Synthesekaskade ist komplex in ihrer Optimierung. Zwei der Stufen sind Methylierungen des Schwefelatoms zum entsprechenden Sulfoniumsalz. Üblicherweise führt das Meerweinsalz wie in Schema 16 zu guten Ergebnissen. Es können jedoch auch andere Methylierungsmittel verwendet werden, wobei Methyljodid aufgrund der Nukleophilie des Gegenions eine Reversibilität der Reaktion aufweist und daher weniger geeignet ist.^[75] Die Hofmann-Eliminierung kann bei starker sterischer Hinderung gegenüber einer [1,2]-sigmatropen Stevens-Umlagerung benachteiligt werden, sodass die $S(\text{Me})_2^+$ -Funktionalität in eine CH_2SMe -Gruppe umlagert.^[76] Die kritische Reaktion ist jedoch die notwendige Stevens-Umlagerung, welche üblicherweise mit der Sommelet-Hauser-Umlagerung konkurriert.

Für dimere Cyclophane, wie sie in Schema 16a gezeigt sind, ist dies nicht der Fall.^[56] Allerdings zeigte eine Versuchsreihe von Potter und Sutherland, dass dies nur eingeschränkt für Cyclophanderivate gilt. Hierbei wurde eine Reihe von Thia-Cyclophanen **104** mit einer in der Länge variablen Alkylkette ($2 \leq n \leq 10$) als spannungsbestimmendes Element zu dem Alken-Cyclophan **105** umgesetzt (Schema 17).

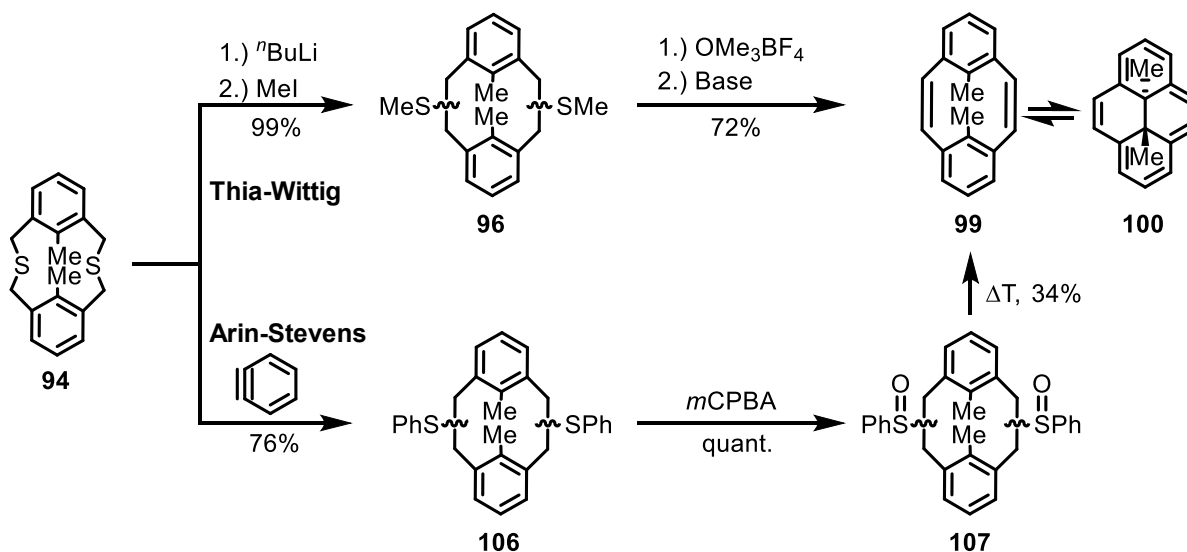
In diesen Versuchen wurde festgestellt, dass die Stevens-Umlagerung für $n \leq 8$ selektiv verlief, während bei größeren Kettenlängen die Sommelet-Hauser-Umlagerung auftrat.^[11a] Es gibt mehrere Publikationen, welche sich mit Trends der Stevens- und Sommelet-Hauser-Umlagerung befassen, bei denen die Wahl der Base, Temperatur und Lösungsmittel eine wesentliche Rolle spielen.^[77]



Schema 17: Stevens-Route ausgehend von Thia-Cyclophan **104**.

Potter und Sutherland stellten zudem fest, dass nach erfolgter Stevens-Umlagerung die weitere Synthese zu **105** besser über eine Pyrolyse des exoständigen Sulfoxids oder *N*-Toluol-*p*-sulfonylsulfimins verlief,^[11a] als über die Hofmann-Eliminierung. Die Arin-Stevens-Umlagerung wurde von der Gruppe von Boekelheide, wie die Stevens-Route und die Thia-Wittig-Umlagerung, für die Herstellung von Cyclophanen erprobt (Schema 18).^[24d, 24e] Die Thia-Wittig-Umlagerung kann ohne vorangehende Sulfoniumsalzsynthese den Thioether direkt in das Produkt **96** überführen. Das Ergebnis ist vergleichbar effizient zur Stevens-Umlagerung und die nachfolgenden Stufen erfolgen analog der Stevens-Umlagerung durch erneute Methylierung und Hofmann-Eliminierung.^[24d] Die Thia-Wittig-Umlagerung kann mit der Sommelet-Hauser-Umlagerung konkurrieren.^[24e] In der Arin-Stevens-Umlagerung wird **94** durch Umsetzung mit einem Arin zu dem analogen Stevensprodukt **106** mit SPh- anstelle von SMe-Substituenten überführt. Nachfolgend ist

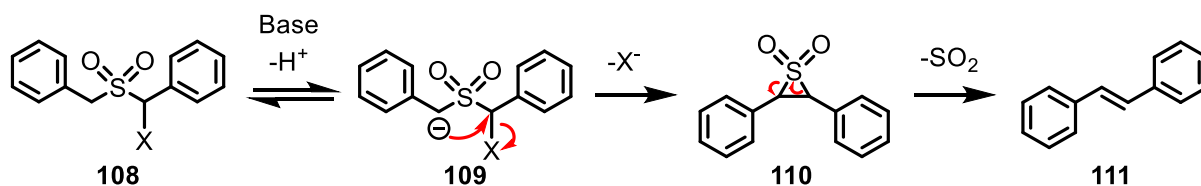
die Hofmann-Eliminierung von SPh schlecht durchführbar, weshalb eine Oxidation zum Sulfoxid effektivere Varianten ermöglicht. Dies kann in Folge einer weiteren Umsetzung zu einem *N*-Toluol-*p*-sulfonylsulfimin^[78] oder auch direkt vom Sulfoxid pyrolysiert werden.^[19b-e, 24e, 79] Im Fall der Metacyclophane führte die Arin-Stevens-Methode zu einer geringeren Ausbeute des Stevens-Produkts als die anderen Methoden. Jedoch erwies sich diese bei Paracyclophanen als effizienter, zumal sie unter anderen Bedingungen zu einer 1,6-Eliminierung als Nebenreaktion tendieren.^[24e]



Schema 18: Umsetzung von **94** über die *Thia*-Wittig-Umlagerung (oben) oder die Arin-Stevens-Umlagerung (unten) nach Boekelheide zu Cyclophan **99**.^[24d, 24e]

1.3.5. Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung

Ramberg und Bäcklund berichteten 1940 von der Reaktion monohalogenierter Diethylsulfone unter basischen Bedingungen.^[80] Seither ist diese Umlagerung als Ramberg-Bäcklund-Umlagerung bekannt und findet ihre breite Anwendung in der Umwandlung von Sulfonen zu Alkenen.^[58b, 81] Die Reaktion verläuft nach einem anionischen Mechanismus, der in Schema 19 gezeigt ist.^[58b, 82] Notwendig für diese Umlagerung ist eine Abgangsgruppe in α -Stellung zur Sulfongruppe, wie es in α -Halosulfon **108** der Fall ist. Dieses wird mit einer Base deprotoniert und bildet das Carbanion **109**. Die Deprotonierung ist reversibel und führt nachfolgend zu einer intramolekularen Episulfonbildung.^[58b, 83] Dieses Episulfon **110** kann dann Schwefeldioxid eliminieren und führt schlussendlich zur C=C-Bindungsbildung von Stilben **111**.^[58b]

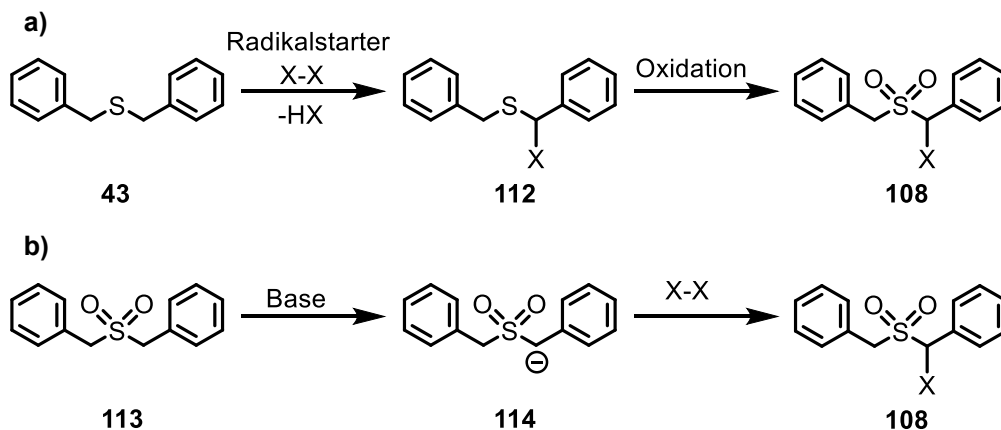


Schema 19: Mechanismus der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung.^[58b] X = Cl, Br, I.

Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung wird von den Substituenten in β -Stellung zum Sulfon beeinflusst. Die Phenylsubstituenten in **108** führen beispielsweise gegenüber Methylsubstituenten zu einer Beschleunigung der reversiblen Deprotonierung zu Carbanion **109**.^[84] Bei dem nachfolgenden Halogenverlust von **109** handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umlagerung. Dieser ist deutlich langsamer als die Protonierung zurück zu **108**. Der Halogenverlust von **109** wird ebenfalls durch Phenylsubstituenten beschleunigt. Das resultierende Episulfon **110** ist schwierig zu isolieren und kann weiterhin reversibel deprotoniert werden.^[82-83] Die Reaktionsgeschwindigkeit des intramolekularen Verlusts der Abgangsgruppe X nimmt bei höherer Temperatur und von Chlor über Brom nach Iod um mehrere Magnituden zu.^[83] Untersuchungen der Gruppe von Meyers zeigten, dass Tosylate als Abgangsgruppe X zu einer signifikant langsameren Bildung von **110** führen.^[85] Der letzte Schritt der Schwefeldioxideliminierung wird durch eine höhere Substitution begünstigt.^[86] Dibenzylsulfone führen in der Regel selektiv zum (*E*)-Stilben **111**. Hierbei wird das *cis*-Episulfon bevorzugt gebildet, dessen Epimerisierung zum *trans*-Produkt in dibenzylischen Systemen jedoch begünstigt wird. Durch die Substitution der Arylkomponente kann die Bildung der (*Z*)-Stilbene signifikant begünstigt werden.^[87]

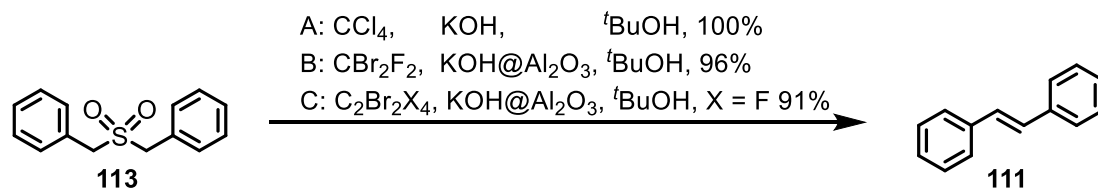
Die Herstellung von Halosulfonen, wie **108**, erfolgt üblicherweise über die radikalische Halogenierung eines Thioethers (Schema 20a). Aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit der Halosulfide **112** wird direkt nachfolgend eine Oxidation zum Halosulfon **108** angestrebt. Alternativ kann auch eine Halogenierung über das durch Umsetzung mit Base erhältliche α -Carbanion **114** mit einem Halogenierungsmittel erfolgen (Schema 20b). In Einzelfällen hat sich die Halogenierung des entsprechenden Sulfoxids bewährt, welches anschließend in einer weiteren Oxidation zum Sulfon überführt wird. Weitere Methoden, wie die Kondensation von Thiol und Aldehyd in Gegenwart von Salzsäure zum Thioether, sind ebenfalls weit verbreitet,^[58b, 81a, 88] jedoch im Kontext dieser Arbeit mit makrozyklischen Molekülen von geringer Bedeutung. Nach erfolgter α -Halogenierung kann es in Ausnahmen zu einer Disproportionierung kommen, wie im Fall eines Pyridinophan-Dimers.^[89] Zur Weiterreaktion sind nicht zwangsläufig α -Halosulfone notwendig. Mitchell

stellte 1973 fest, dass sich bestimmte α -Halosulfide unter Triphenylphosphinzugabe ebenfalls in einer zur Ramberg-Bäcklund-Umlagerung vergleichbaren Reaktion zum entsprechenden Alken umsetzen lassen.^[90] In der Synthese eines gespannten Cyclobutens erwies sich die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung ausgehend von einem α -Chlorsulfoxid als effizient.^[88, 91]



Schema 20: Methoden zur Herstellung von α -Halosulfonen **108**. a) radikalisch, b) basisch.

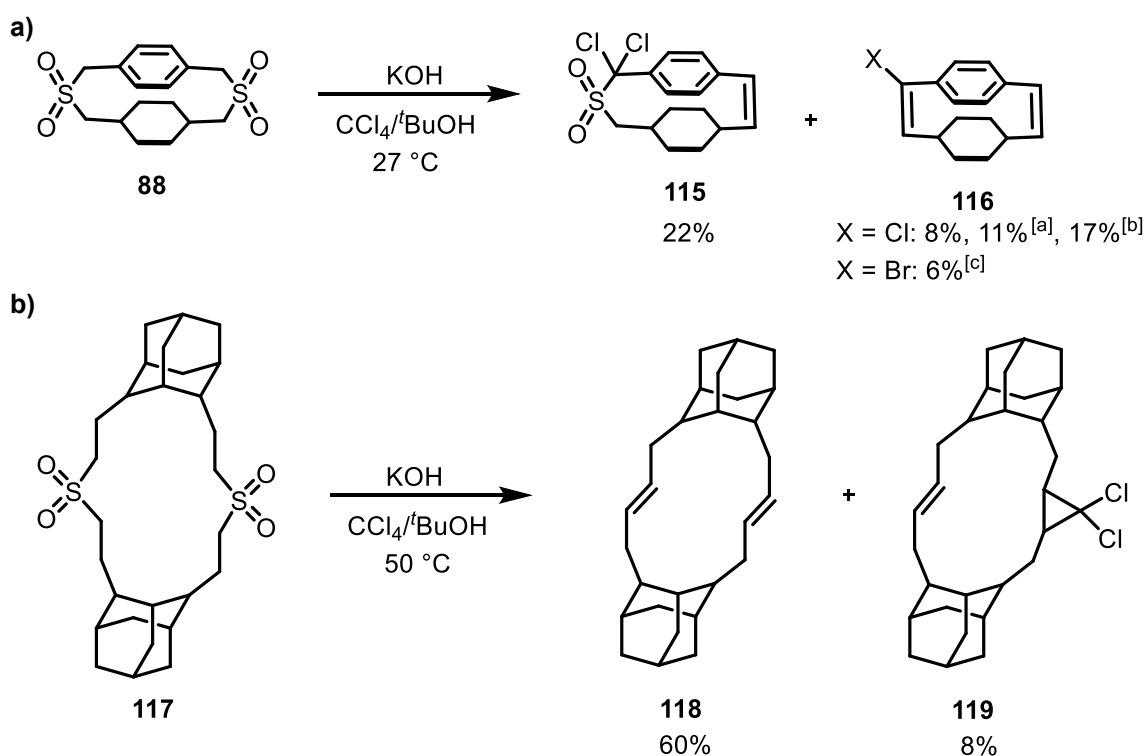
Über die schrittweise Umsetzung zu einem α -Halosulfon und anschließender Ramberg-Bäcklund-Umlagerung hinausgehend, setzten sich mehrere Eintopfvarianten durch, da diese sich im allgemeinen als effektivere Methoden herausstellten.^[58b] Die Eintopfvarianten sind bekannt als die Meyers- (A),^[92] Chan- (B)^[93] und Franck-Bedingungen (C),^[94] welche in Schema 21 dargestellt sind. Alle drei Eintopfvarianten bedienen sich einer *in situ*-Halogenierung durch eine Radikal-Anion-Radikal-Paar-Reaktion (RARP) des Sulfons durch die Base und das jeweilige perhalogenierte Alkan.^[92, 95]



Schema 21: Eintopfvarianten der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung von Sulfon **113** mit A: Meyers-Bedingungen, B: Chan-Bedingungen und C: Franck-Bedingungen.^[92-94]

Die Meyers-Bedingungen erwiesen sich bei einer breiten Substratpalette wie Oligomeren^[96] oder dimeren Cyclophanen^[65c, 89, 95b] als zielführend. Es kann hierbei jedoch zu Nebenreaktionen kommen, wie es beispielsweise in zwei zyklischen Systemen **88** und **117** in der Literatur nachgewiesen wurde (Schema 22). Yang und Lin unterzogen das Cyclophan **88** den Meyers-Bedingungen, wonach das bishalogenierte Monosulfon **115** in

22% und das Bisalken **116** in 8% Ausbeute isoliert wurden (Schema 22a, X = Cl). Bei einer Temperaturerhöhung von 27 °C auf 80 °C wurde das Sulfon **115** nicht mehr isoliert und ausschließlich das Vinylchlorid **116** in 11% erhalten (Schema 22a^[a]). Durch die Verwendung von Kaliumhydroxid auf Aluminiumoxid (KOH@Al₂O₃, Schema 22a^[b]) konnte die Ausbeute von Vinylchlorid **116** weiter auf 17% gesteigert werden. Die Verwendung von Dibromdifluormethan entsprechend der Bedingungen nach Chan führten zu der Isolierung des Vinylbromids von **116** (X = Br) in 6% Ausbeute (Schema 22a^[c]).^[69] Solche Vinylhalogenide konnten auch in anderen Fällen beobachtet werden.^[65c, 97] Die Reaktionsbedingungen in der Meyers-Modifikation führen auch zur Bildung von Dichlorcarben, welches dann mit den Alkenprodukten in einer [1+2]-Addition zu Cyclopropanen reagieren kann.^[58b, 92]



Schema 22: Ramberg-Bäcklund-Umlagerung der Cyclophane **88** (a) und **117** (b). ^[a] 80 °C, ^[b] KOH@Al₂O₃ und ^[c] CBr₂F₂ nach Chan.^[69, 98]

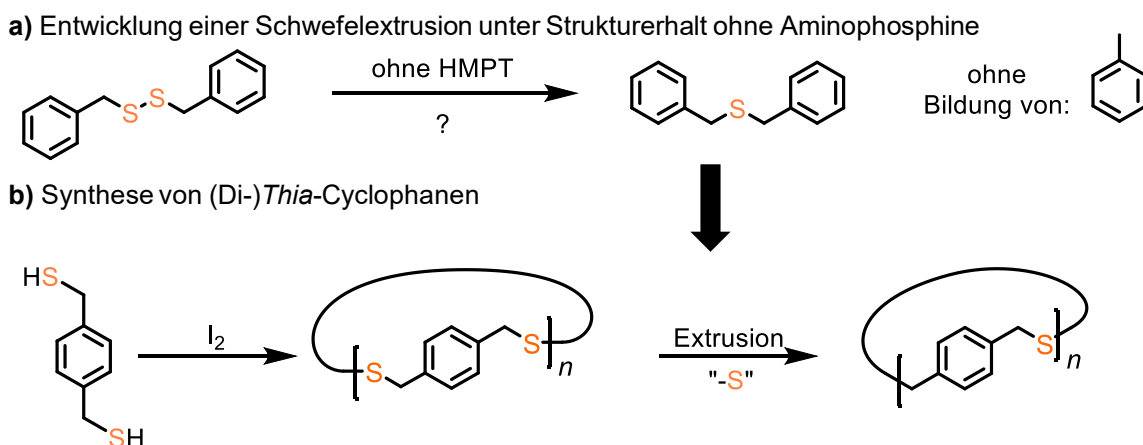
Eine solche [1+2]-Addition wurde bei der Umsetzung von **117** beobachtet, wobei das Nebenprodukt **119** in 8% Ausbeute neben **118** mit 60% Ausbeute anfiel.^[98] Die Chan-Bedingungen sind ebenfalls reaktive Bedingungen, welche an Oligomeren^[99] und Cyclophanen^[69, 100] erprobt wurden. Die Verwendung von Dibromdifluormethan vermeidet die Bildung der reaktiven Dichlorcarbenspezies (Schema 21b), welche anderenfalls mit Reagenzien abgefangen werden können.^[93] Problematisch ist hierbei jedoch die Volatilität

des niedrigsiedenden Halogenalkans, zu Mal in manchen Fällen erhöhte Reaktionstemperaturen notwendig sind.^[93] Ein solches Problem kann durch höhere perhalogenierte Alkane gelöst werden.^[93, 94b] Diese Variation wird als Franck-Bedingung bezeichnet. In den Originalbedingungen nach Franck wird Dibromtetrafluorethan verwendet, Söderman *et al.* publizierten 1,2-Dibromtetrachlorethan als effektiven Ersatz.^[94] Einen Eindruck davon, dass alle drei Eintopfvarianten für problematische Umsetzungen erprobt werden sollten, zeigt eine Studie von Robinson und Taylor. Sie wandten alle drei Varianten auf mehrere Substrate an. Je nach Substrat lieferte eine andere Methode die besten Ergebnisse. Zudem kann das Verhältnis von (*E*)- zu (*Z*)-Konfiguration zwischen den Methoden stark variieren.^[101]

Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung stellte sich beispielsweise bei der Synthese von Kekulen oder auch nach Boekelheide als nachteilig gegenüber der Route über die Stevens-Umlagerung zur Postfunktionalisierung von *Thia*-Cyclophansystemen heraus.^[15a, 56] Es gibt jedoch mehrere Beispiele in denen die Ramberg-Bäcklund-Reaktion erfolgreich und teilweise sogar besser als die Stevensroute ablief.^[11a, 69, 89, 95b] Auch hier soll noch einmal auf die Arbeit von Potter und Sutherland hingewiesen werden, welche bereits bei der Stevens-Umlagerung Trends hinsichtlich der Abhängigkeit von der Größe des zyklischen Systems aufzeigte (Schema 17, S. 22). Für $n \leq 4$ erwies sich die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung nachteilig gegenüber der Stevens-Umlagerung, wohingegen für größere Systeme von $n \geq 5$ die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung gute Resultate erbrachte.^[11a]

2. Zielsetzung

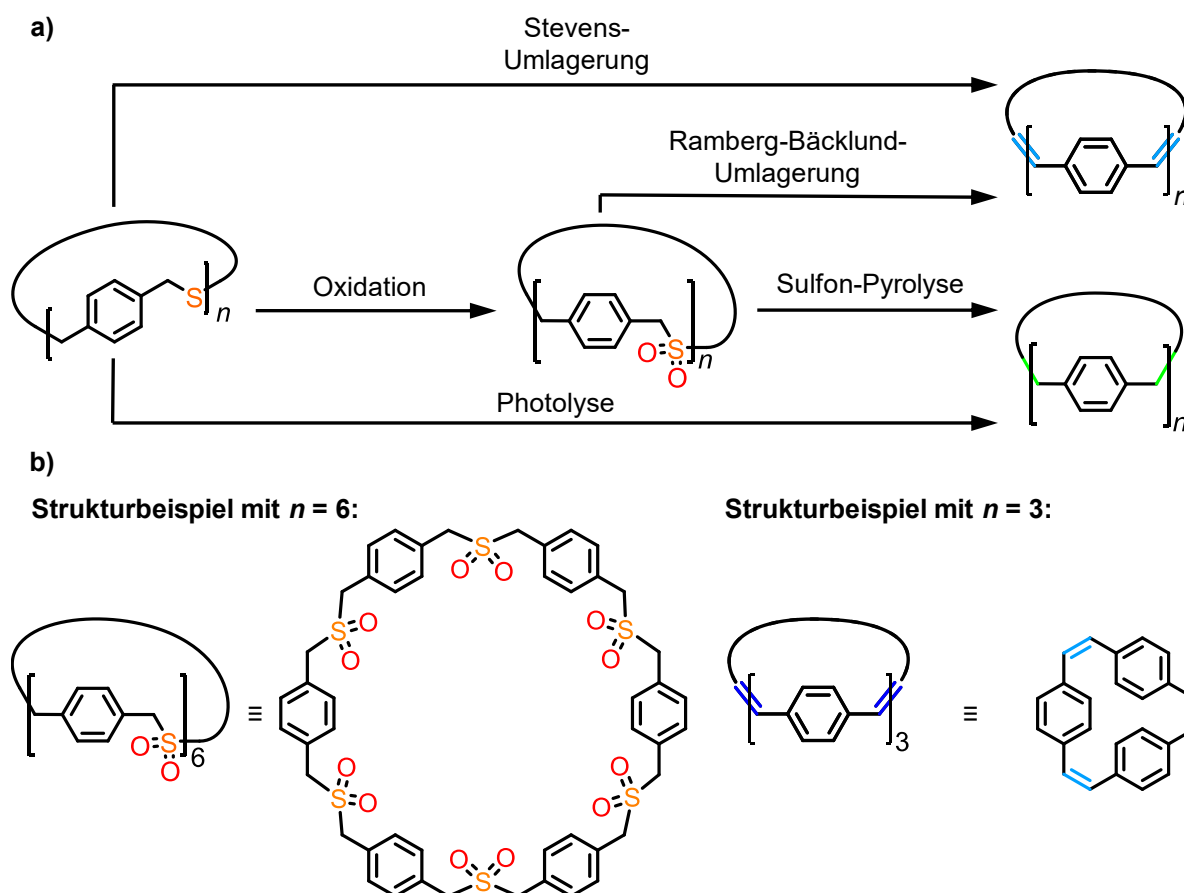
Die Synthese von vor allem dimeren $[2..n]$ Cyclophansystemen aus strukturanalogen, schwefelhaltigen Vorläuferverbindungen ist seit Jahrzehnten etabliert.^[24a, 24d, 24e, 53b, 56] Die Herstellung höherer $[2..n]$ Cyclophane mit vier oder mehr enthaltenen monomeren Einheiten wurden wenig beschrieben und bisher über die Wurtz-Reaktion,^[9] die McMurry-Reaktion^[10b, 102] oder die Wittig-Umlagerung synthetisiert.^[10a, 17, 102c, 102d, 103] Cyclophansysteme sind unter anderem nützliche Ausgangsmaterialien, um bspw. zu ausgedehnten π -Systemen wie Kekulen,^[15] Infiniten^[16] oder Kohlenstoffnanogürteln^[17, 103] zu gelangen. Aus diesem Grund wird im Kontext dieser Arbeit die Synthese höherer (Thia-)Cyclophane erörtert.



Schema 23: a) Geplante Schwefelextrusion von organischen Disulfiden unter Strukturertalt und ohne Verwendung von Phosphoramiden wie HMPT. b) Synthese von (Di-)Thia-Cyclophanen durch Oxidation von Dithiolen mit Iod zu Disulfiden und anschließender Schwefelextrusion zu Thioethern.

In dieser Arbeit wird zunächst eine Schwefelextrusionsmethode entwickelt, ohne dass es dabei zur Bildung von Strukturfragmenten kommt. Diese sollte anstelle von bisher verwendeten Phosphoramiden eingesetzt werden, da mehrere Derivate dieser Verbindungen stark karzinogene Eigenschaften aufwiesen.^[104] Anschließend sollte der Fokus auf der Synthese höherer Thia- $[3..n]$ Cyclophane liegen. Diese können aus entsprechenden Disulfidsystemen über die durch *N*-heterozyklische Carbene initiierte Schwefelextrusion erhalten werden. Die makrozyklischen Disulfide sollen aus Dithiolen unter Bedingungen dynamisch kovalenter Chemie erhalten werden. Die nukleophile Substitution diente in der Literatur vorwiegend der Herstellung von Thia-Cyclophan-Dimeren^[16, 19d, 19e, 24b, 29, 53b, 56] und sollte im Rahmen dieser Arbeit mit der Schwefelextrusion für die erhaltenen Systeme verglichen werden. Das größte bisher bekannte Thia-Cyclophan in Hinsicht auf die Anzahl der monomeren Einheiten war ein

Pentamer der Gruppe von Johnson über die Schwefelextrusion mit HMPT.^[55c] Durch die methodische Entwicklung der Syntheseroute auf mehreren Wegen sollten größere Strukturen angestrebt werden.



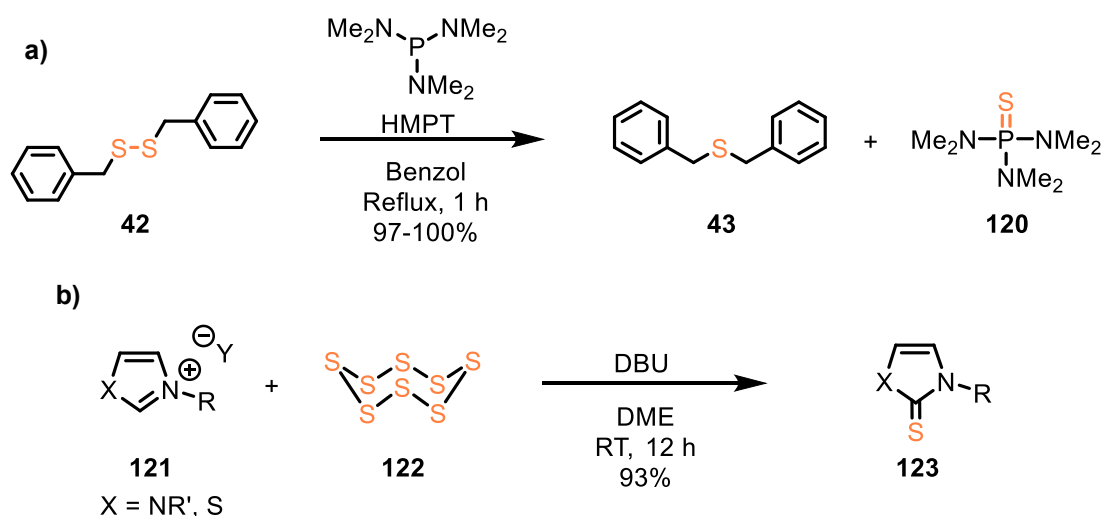
Schema 24: a) Möglichkeiten zur Postfunktionalisierung der Thia-Cyclophane zu C-C- oder C=C-verknüpften Cyclophanen und b) Strukturbeispielen der gezeigten monomeren Strukturausschnitte.

Nach erfolgter Synthese der Thia-Cyclophane sollen diese auf verschiedenen Wegen einer Postfunktionalisierung unterzogen werden, wie es in Schema 24 gezeigt ist. Hierbei war es von Bedeutung mehrere der möglichen Routen über Photolyse, Pyrolyse, Ramberg-Bäcklund- und Stevens-Umlagerung zu erproben, um deren Potenzial auf die bisher nicht dafür eingesetzten makrozyklischen Oligothioether aufzuzeigen. Die in dieser Arbeit angestrebten schwefelhaltigen Cyclophansysteme, wie auch die mit Kohlenstoffrückgrat, bilden einen Zwischenschritt für die gezielte Synthese der zu Beginn erläuterten Systeme, wie Kohlenstoffnanogürteln.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Entwicklung einer Schwefelextrusionmethode

Zur Synthese von dibenzylischen Thioether-Cyclophanen sind zwei Möglichkeiten in der Literatur bekannt. Zum einen die nukleophile Substitution von benzylicen Bromiden mit Schwefelnucleophilen, welche jedoch in wenigen Fällen zu größeren Strukturen als Dimeren führten.^[23c, 53b, 56] Zum anderen die Schwefelextrusion von vorher gebildeten, strukturell analogen Disulfid-Zyklen, welche bereits für verschiedene höhere Cyclophanstrukturen verwendet wurden.^[39, 55] Hierfür werden Aminophosphine wie Hexamethyltriaminophosphin (HMPT) eingesetzt, die zwar effiziente Reaktionen zeigen, jedoch bekannte, stark karzinogene Substanzen sind.^[104] Dies gilt auch für die dabei entstehenden Thiophosphoramide.^[104d] Ein Beispiel der Schwefelextrusion mit HMPT anhand von Dibenzyldisulfid **42** ist in Schema 25a zu sehen, wobei neben dem dibenzylischen Thioether **43** in stöchiometrischer Menge das Thiophosphoramid **120** erhalten wird.^[105]



Schema 25: a) Schwefelextrusion von Disulfid **42** zu Thioether **43** mit HMPT.^[105] b) *In situ*-Nachweisreaktion von *N*-heterozyklischen Carbenen durch Umsetzung mit elementarem Schwefel **122**.^[106]

Aufgrund der gesundheitlichen Bedenklichkeit der Reagenzien und Beiprodukte bei Verwendung von Aminophosphinen^[104] war das erste Ziel dieser Arbeit die Untersuchung und Entwicklung alternativer Reaktionsbedingungen, um die Transformation von Disulfiden zu Thioethern zu erreichen. Hierfür wurden *N*-heterozyklische Carbene (NHC) in Betracht gezogen, deren chemisches Verhalten und elektronische Eigenschaften oftmals mit Phosphinen verglichen werden.^[107] Seit der ersten Synthese von stabilen isolierbaren NHCs im Jahr 1991 durch die Gruppe von Arduengo^[108] finden diese

zunehmend mehr Anwendungsgebiete z. B. als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse^[107a, 107b] oder als Organokatalysatoren.^[109] Auch in Kombination mit Disulfiden sind NHCs bereits katalytisch eingesetzt worden, um die Disulfidmetathese zu initiieren.^[42a] Vielversprechend für das hierin geplante Vorhaben war zudem die berichtete Reaktion von NHCs mit elementarem Schwefel **122** zu dem entsprechenden Thioharnstoffderivat **123** (Schema 25b).^[106] Die nachfolgenden Ergebnisse aus Kapitel 3.1 wurden veröffentlicht.^[110]

3.1.1. Die methodische Entwicklung der Schwefelextrusion mit NHCs

Zu Beginn der Untersuchung von NHCs als Schwefelextrusionsreagenzien wurde als Modellverbindung Disulfid **124** verwendet, da dieses aufgrund der *para*-Substitution ein gut analysierbares ¹H-NMR-Spektrum aufweist. Zudem zeigen die benzylicischen Protonen des Disulfids **124** (blau), sowie Thioether **125** (grün) eine detektierbare chemische Verschiebung von 3.60 ppm zu 3.56 ppm bei 301 MHz (Abbildung 4). Das rote Spektrum zeigt die Unterscheidbarkeit der Methylenprotonen (a/a') gegeneinander und gegenüber dem Methoxysignal des eingesetzten internen Standards 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB). **124** und **125** wurden entsprechend literaturbekannter Methoden synthetisiert.^[111]

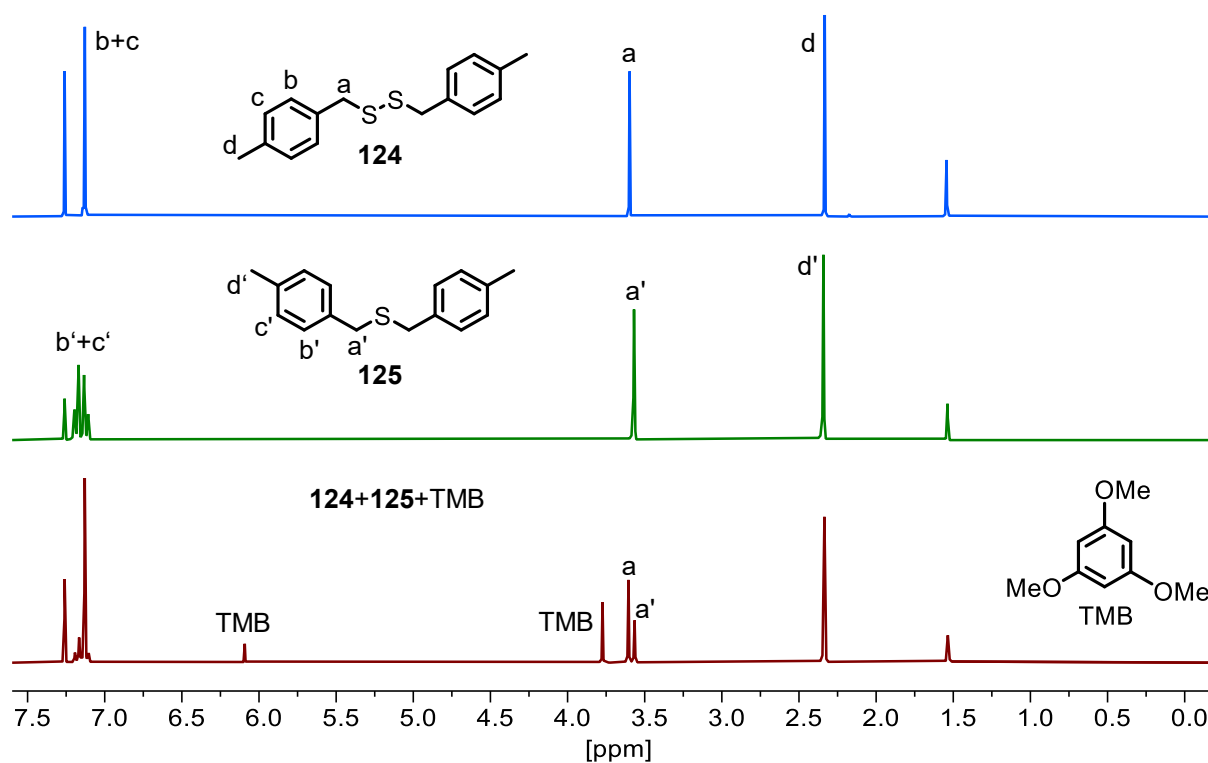
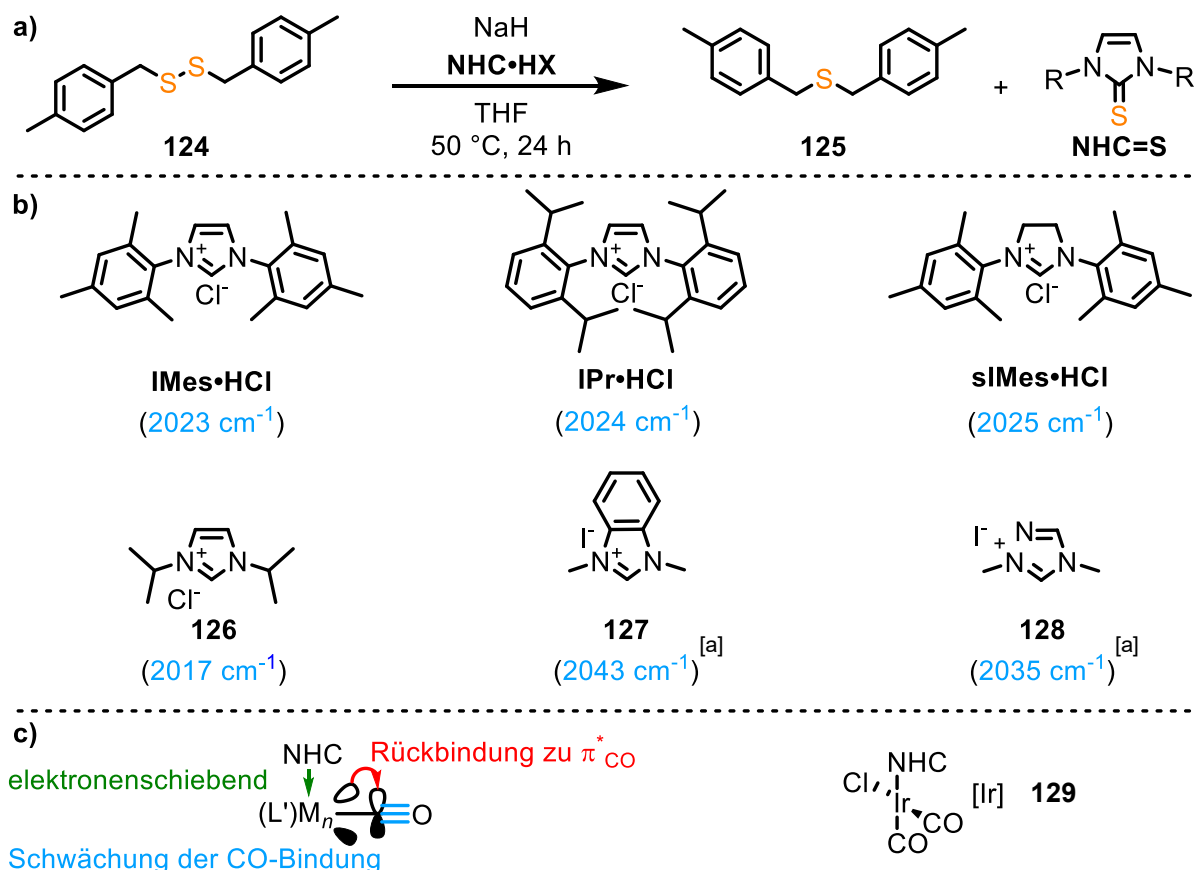


Abbildung 4: ¹H-NMR-Spektren (301 MHz, CDCl₃) von **124** (blau), **125** (grün) und der Mischung (rot) mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) als interner Standard.

Die NHCs wurden in Form verschiedener kommerziell erhältlicher NHC-Salze eingesetzt (Schema 26b). Von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid **IMes**•HCl war das entsprechende freie Carben **IMes** kommerziell erhältlich und wurde daher ebenfalls verwendet. Im Allgemeinen war das Ziel die Salze aufgrund ihrer einfacheren präparativen Handhabung einzusetzen und *in situ* zu Carbenen zu eliminieren. Für die Eliminierung wurden zunächst die Standardbedingungen nach Arduengo mit Natriumhydrid und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gewählt.^[108]



Schema 26: a) Allgemeines Reaktionsschema zur Optimierung der Schwefelextrusion von **124** mit 3 Äq. NaH und 1 Äq. NHC. b) Übersicht über die verwendeten NHCs in Tabelle 2. In Klammern ist die IR-Bande der Carbonylstreckschwingung eines entsprechenden [Ir(NHC)(CO)₂Cl]-Komplexes des jeweiligen koordinierenden freien NHCs gezeigt, welche mit der Nukleophilie des freien NHCs korreliert und in c) dargestellt ist.^[a] Da keine Literaturdaten vorlagen, wurde die IR-Bande eines strukturell vergleichbaren NHCs angegeben.^[112]

Zur Reaktion wurde das Disulfid **124** unter Argon in trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. Daraufhin wurden das NHC-Salz und die Base nacheinander zugegeben und die Reaktion bei 50 °C über 24 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit einer Maßlösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) als internem Standard in deuteriertem Chloroform aufgenommen. Die Umsätze und Ausbeuten der Reaktionen konnten durch Integration der benzylichen Protonen

(Abbildung 4, Signale a bzw. a') gegen den internen Standard TMB ermittelt werden. Für die Variation der NHCs sind die Ergebnisse in Tabelle 2 aufgezeigt. In Eintrag 1 war der Umsatz nahezu vollständig und erzielte mit 58% Ausbeute ein vergleichbares Ergebnis wie mit NHC **126** (Eintrag 4). **sIMes•HCl** führte mit 68% zu einer etwas höheren Ausbeute (Eintrag 3). Das sterisch anspruchsvollere **IPr•HCl** (Eintrag 2) zeigte mit 42% eine signifikant niedrigere Ausbeute als die bereits erwähnten NHCs. Die strukturell stärker abweichenden NHCs **127** (Eintrag 5) und **128** (Eintrag 6) ergaben Umsätze von 64% und 41% mit einer auffällig geringeren Ausbeute von 10% bzw. 9%. Das freie Carben **IMes** (Eintrag 7) erzielte mit 76% einen geringeren Umsatz als das entsprechende Salz **IMes•HCl** (Eintrag 1). Dafür kann für **IMes** ein besseres Ausbeute-zu-Umsatz-Verhältnis von 0.88 gegenüber 0.59 für **IMes•HCl** erhalten werden. In Kontrollexperimenten mit einmal nur Imidazoliniumsalz **IMes•HCl** (Eintrag 8) bzw. nur Natriumhydrid (Eintrag 9) wird jeweils kein Umsatz verzeichnet.

Tabelle 2: Ergebnisse der NHC-Variation von Schema 26 mit Natriumhydrid als Base in Tetrahydrofuran.

Eintrag	NHC	NMR Ausbeute [%] ^[a]	Umsatz [%] ^[a]
1	IMes•HCl	58 ^[b]	98 ^[b]
2	IPr•HCl	42	75
3	sIMes•HCl	68	89
4	126	63	98
5	127	10	64
6	128	9	41
7	IMes	67	76
8	IMes•HCl ^[c]	0	0
9	_ ^[d]	0	0

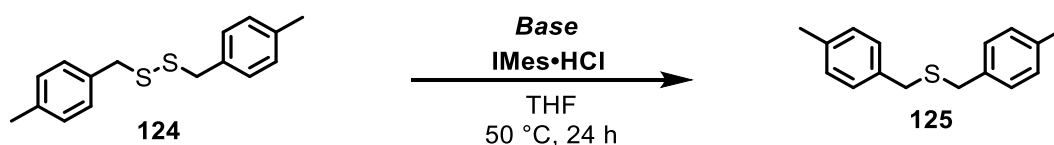
^[a]NMR-Ausbeute-/ Umsatz bestimmt über TMB als internen Standard. ^[b]Mittelwert aus allen Experimenten.

^[c]Kontrollexperiment ohne Base. ^[d]Kontrollexperiment ohne NHC.

Die Einträge 1-6 weisen auf eine Abhängigkeit der Reaktionseffizienz von der Nukleophilie der eingesetzten *in situ* generierten Carbene hin, wobei sterische Effekte anhand von **IPr•HCl** ebenfalls erkennbar sind. Die Nukleophilie von NHCs ist z. B. in der Organokatalyse ein wichtiger Parameter, der unter anderem von der Gruppe um Mayr in Zusammenhang mit der Basizität einiger ausgewählter NHCs quantifiziert wurde.^[109b]

Nelson und Nolan publizierten eine ausführliche Datenbank von elektronischen Parametern nach Tolman für *N*-heterozyklische Carbene. Die Werte (Schema 26b, blau) beziehen sich auf die charakteristische IR-Bande der Carbonylstreckschwingung, welche sich in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften eines weiteren Liganden verändert (Schema 26c). Je stärker elektronenschiebend (nukleophiler) der Ligand (NHC) ist, desto mehr wird die Metall-Carbonylbindung gestärkt. Hieraus resultiert eine Schwächung der CO-Bindung und damit geht eine niedrigere CO-Streckschwingung im IR-Spektrum einher. Die in dieser Arbeit genannten IR-Banden wurden den Daten eines [Ir(NHC)(CO)₂Cl]-Komplexes **129** entnommen.^[112] Die CO-Streckschwingungen der jeweiligen Ir-NHC-Komplexe sind in Schema 26b jeweils in Klammern dargestellt, wobei für **127** und **128** Werte strukturell ähnlicher NHCs angegeben wurden, da die entsprechenden Werte nicht verfügbar waren. Anhand dieser Werte ergibt sich die Reihenfolge der Nukleophilie: **126**>**IMes•HCl**>**IPr•HCl**>**sIMes•HCl**>**128**>**127**. Die nukleophilsten NHCs lieferten die höchsten Umsätze und Ausbeuten (Einträge 1, 2 und 4), wobei **IPr•HCl** von diesem Trend abweicht, was auf den erhöhten sterischen Anspruch^[113] zurückzuführen sein kann. Die gezeigten Resultate von Tabelle 2 ergaben, dass das freie Carben **IMes** idealerweise eingesetzt werden sollte. Allerdings ist die Verwendung von **IMes•HCl** signifikant leichter in der Handhabung und Skalierung. Aus diesem Grund wurden die folgenden Experimente mit **IMes•HCl** unter den gleichen Bedingungen (Schema 26a) durchgeführt.

Als nächstes wurde eine Versuchsreihe mit variierender Base zur Aktivierung von **IMes•HCl** durchgeführt. Diese Versuchsreihe ist in Tabelle 3 gezeigt. Die Hexamethyldisilazid-Basen (Einträge 1-3, HMDS) führten zu Umsätzen von 63-95%, allerdings zu geringen Ausbeuten von 3-7%. Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Kalium-*tert*-butoxid (Einträge 4-5, KO^tBu) zeigten vergleichbare Verhältnisse von hohen Umsätzen und geringen Ausbeuten wie die HMDS-Basen. Kalium- und Caesiumcarbonat (Einträge 7-8) hingegen resultierten in einem vergleichbaren und sogar etwas höheren Ausbeute-zu-Umsatz-Verhältnis (0.71 und 0.67) als das bisher eingesetzte Natriumhydrid (Eintrag 6, 0.59). Die Ausbeuten liegen bei 61% und 66%. Die organischen Basen führten zu 41% Ausbeute (Eintrag 9) bzw. keinem Umsatz (Eintrag 10).



Schema 27: Reaktionsschema zur Optimierung der Schwefelextrusion von **124** mit 3 Äq. Base und 1 Äq. **IMes·HCl**.

Tabelle 3: Ergebnisse der Basen-Versuchsreihe von Schema 27 mit **IMes·HCl** in Tetrahydrofuran.

Eintrag	Base	NMR-Ausbeute [%] ^[a]	NMR-Umsatz [%] ^[a]
1	LiHMDS	7	63
2	NaHMDS	5	89
3	KHMDS	3	95
4	LDA	13	98
5	KO ^t Bu	3	76
6	NaH	58 ^[b]	98 ^[b]
7	K ₂ CO ₃	64 ^[b]	90
8	Cs ₂ CO ₃	66	99
9	DBU	41	76
10	1,8-Bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)naphthalin	0	0

^[a]NMR-Ausbeute /-Umsatz bestimmt über TMB als internen Standard. ^[b]Mittelwert aus allen Experimenten.

Da Kaliumcarbonat nur geringfügig weniger Ausbeute und Umsatz lieferte als das teurere Caesiumcarbonat, wurde dieses für die weiteren Untersuchungen herangezogen. In weiteren Kontrollexperimenten (Tabelle 4) konnte gezeigt werden, dass Veränderungen der zu Beginn gewählten Konzentration von 24 mM zu niedrigeren Ausbeuten führten. Der Umsatz der Reaktion über 24 Stunden nahm mit der Konzentration ab (Einträge 1-3). Eintrag 5 zeigt, dass die Ausführung bei Raumtemperatur keinen signifikanten Effekt auf die Reaktion hat. Trotz oftmals vollständiger Umsätze liegt die Ausbeute an Thioether **125** in bisherigen Experimenten immer signifikant niedriger als der entsprechende Umsatz. Hierfür wurde eine Varianz der NHC-Äquivalente getestet und zeigt, dass die Ausbeute mit 1.5 Äquivalenten **IMes·HCl** zu 84% Ausbeute nach 24 Stunden führt. Der Umsatz ist bereits ab 1.3 Äquivalenten quantitativ (Einträge 6-8).



Schema 28: Reaktionsschema zur Optimierung der Schwefeleextrusion von **124**.

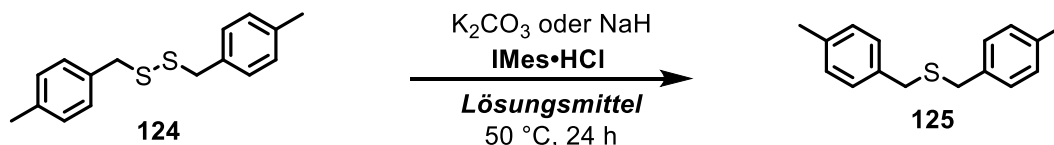
Tabelle 4: Ergebnisse weiterer Versuche zu Schema 28 mit **IMes·HCl** in Tetrahydrofuran.

Eintrag	Temp.	c_{Disulfid} [mM]	Äq. NHC	NMR-Ausbeute [%] ^[a]	NMR-Umsatz [%] ^[a]
1	50 °C	48.6 mM	1.0	46	99
2	50 °C	24.3 mM	1.0	58 ^[b]	98 ^[b]
4	50 °C	6.1 mM	1.0	22	85
5	RT	24.3 mM	1.0	61	92
6	50 °C	24.3 mM	1.3	64	99
7	50 °C	24.3 mM	1.5	84	100
8	50 °C	24.3 mM	2.0	77	100

^[a]NMR-Ausbeute /-Umsatz bestimmt über TMB als internen Standard. ^[b]Mittelwert aus allen Experimenten.

Für einen Einsatz auf eine breite Substratpalette war das Reaktionsmedium von Interesse, weshalb in Tabelle 5 verschiedene Lösungsmittel für die Schwefeleextrusion verwendet wurden. Hierfür wurden die zwei unterschiedlichen Basen Kaliumcarbonat und Natriumhydrid betrachtet. Die polar aprotischen Medien *N, N'*-Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF) und Acetonitril ergaben für beide Basen sehr ähnliche Werte mit Ausbeuten von 58-67% und nahezu vollständigen Umsätzen (Einträge 1-3, 10-12). In den unpolaren Lösungsmitteln Toluol und *n*-Hexan zeigte Kaliumcarbonat geringere Ausbeuten von 54% und 53% (Einträge 4-5) als Natriumhydrid mit 72% und 68% (Einträge 13-14). Des Weiteren wurden für Kaliumcarbonat auch protisch polare Lösungsmittel erprobt, wobei in den Alkoholen Methanol, Ethanol und 2-Propanol mit zunehmend aliphatischem Anteil höhere Ausbeuten erhalten wurden (Einträge 6-8). Diese sind vergleichbar mit denen aus aprotisch polaren Lösungsmitteln. Bemerkenswert ist, dass sogar in Wasser ein Umsatz von 25% und eine Produktausbeute von 8% beobachtet werden konnte, obwohl sich hier weder das Edukt noch **IMes·HCl** sichtbar lösten. Die Versuche ergaben, dass Kaliumcarbonat in 2-Propanol, sowie Natriumhydrid in Toluol die höchsten Ausbeuten liefern. Im Nachfolgenden wurde jedoch weiterhin Kaliumcarbonat in Tetrahydrofuran verwendet, da diese Reaktionsbedingungen auch über mehrere Referenzmessungen hinweg unter den besten Bedingungen war und Tetrahydrofuran

viele der später folgenden Substrate besser löste als bspw. Acetonitril. Diese weite Bandbreite der mit der Schwefelextrusion kompatiblen Lösungsmittel über protische, aprotische, polare und unpolare Lösungsmittel hebt die Anwendbarkeit von NHCs als Schwefelextrusionsreagenzien hervor.



Schema 29: Lösungsmittelvariation zur Optimierung der Schwefelextrusion von **124**.

Tabelle 5: Ergebnisse der Lösungsmittel-Versuchsreihe von Schema 26 mit **IMes·HCl** in Tetrahydrofuran.

Eintrag	Base	Lösungsmittel	NMR-Ausbeute [%] ^[a]	NMR-Umsatz [%] ^[a]
1	K ₂ CO ₃	DMF	62	93
2	K ₂ CO ₃	Acetonitril	67	86
3	K ₂ CO ₃	THF	64 ^[b]	90 ^[b]
4	K ₂ CO ₃	Toluol	54	93
5	K ₂ CO ₃	<i>n</i> -Hexan	53	68
6	K ₂ CO ₃	Methanol	64	67
7	K ₂ CO ₃	Ethanol	67	99
8	K ₂ CO ₃	2-Propanol	73	99
9	K ₂ CO ₃	Wasser	8	25
10	NaH	DMF	63	98
11	NaH	Acetonitril	67	100
12	NaH	THF	58 ^[b]	98 ^[b]
13	NaH	Toluol	72	88
14	NaH	<i>n</i> -Hexan	68	94

^[a]NMR-Ausbeute /-Umsatz bestimmt über TMB als internen Standard. ^[b]Mittelwert aus allen Experimenten.

Mit den ermittelten, optimalen Reaktionsbedingungen der Schwefelextrusion von Disulfid **124** mit 1.5 Äquivalenten **IMes·HCl**, Kaliumcarbonat in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur sollte die Anwendbarkeit dieser Transformation auf eine Reihe von Substraten untersucht werden. Zu Beginn wurden dafür aryl-, allyl- und alkylsubstituierte organische Disulfide **126-127** eingesetzt (Abbildung 5), wovon jedoch keines nachweislich reagierte.

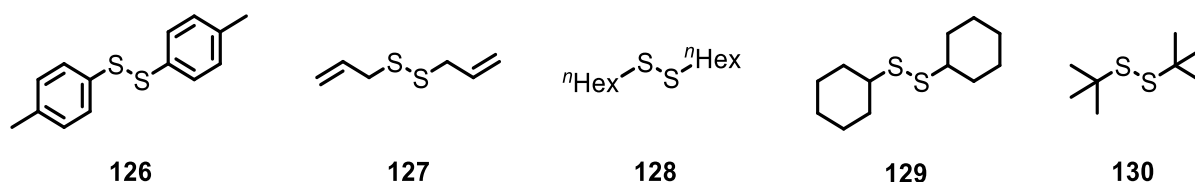
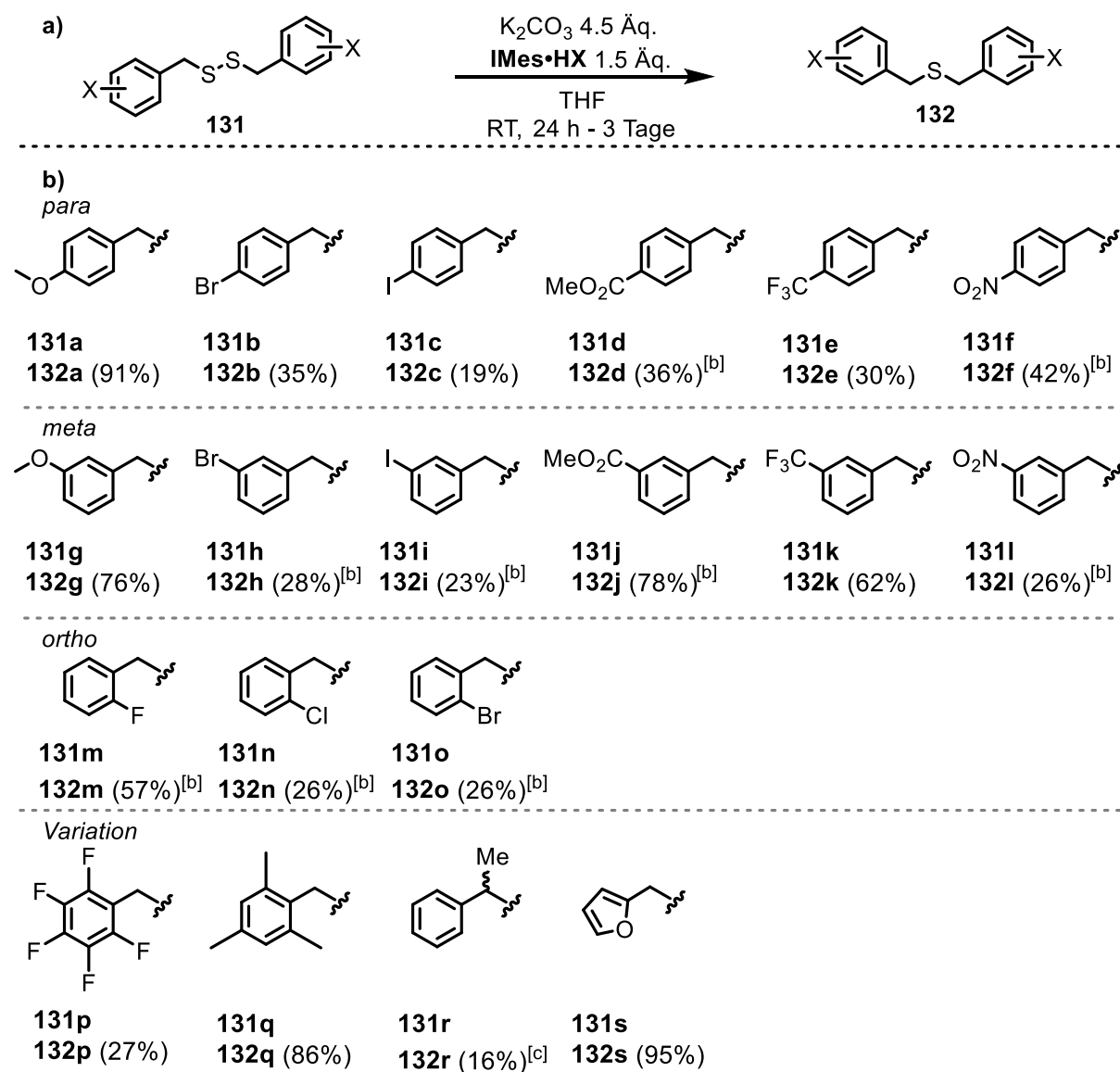


Abbildung 5: Eingesetzte unterschiedlich substituierter Disulfide in der Schwefelextrusion.

Um den Einfluss der elektronischen und sterischen Eigenschaften von Substraten auf die Schwefelextrusion zu untersuchen, wurde eine ausgedehnte Substratreihe von unterschiedlich substituierten, dibenzyllischen Disulfiden **124** und **131** (Schema 30) durchgeführt. Alle folgenden Ausbeuten sind Mittelwerte aus zwei unabhängigen Reaktionen. Die Disulfide **124** und **131** wurden hierfür unter den optimierten Bedingungen umgesetzt und nach vollständigem Umsatz säulenchromatografisch isoliert. Die *para*-substituierten Substrate zeigen, dass elektronenschiebende Substituenten zu höheren Ausbeuten führen. So konnte die Modellverbindung **125**, sowie das methoxysubstituierte Derivat **132a** in 97% bzw. 91% isoliert werden. Die Halogenide **132b** und **132c** wurden in 35% und 19% erhalten. Die elektronenziehenden Methylester-, Trifluormethyl- und Nitro-Gruppen ergaben die zugehörigen Thioether in 36% (**132d**), 30% (**132e**) und 40% Ausbeute (**132f**).

Des Weiteren wurden die entsprechenden *meta*-substituierten Disulfide eingesetzt, wobei der gleiche Trend beobachtet wurde, wonach elektronenreiche Substituenten zu höheren Ausbeuten führten. Hierbei konnte das *meta*-Methoxyderivat **132g** mit 76% in geringerer Ausbeute erhalten werden als das *para*-Isomer **132a** (91%). Das *meta*-Bromderivat führte zu einer etwas niedrigeren Ausbeute von 28% als das *para*-Isomer **132b**, wohingegen für *meta*-Iod **132i** eine Zunahme der Ausbeute auf 23% beobachtet wurde. Die *meta*-ständigen Methylester- und Trifluormethyl-Gruppen ergaben eine über doppelt so hohe Ausbeute von 78% für **132j** und 62% für **132k** verglichen mit den zugehörigen *para*-Isomeren **132d** und **132e**. Diese Beobachtung stimmt mit den niedrigeren Hammett-Parametern ^[114] σ_m von **132j** (0.37) und **132k** (0.43) der *meta*-Isomere gegenüber σ_p von **132d** (0.45) und **132e** (0.54) der *para*-Isomere überein. Die Ausbeutedifferenzen der Methoxy- und Bromisomere korrelieren ebenfalls mit den σ -Werten, da die σ_m -Werte von **132g** (0.12) und **132h** (0.39) größer waren als die ihrer *para*-Isomere **132a** (-0.27) und **132b** (0.23). Die Nitro-Gruppe führte zu einem gegenteiligen Trend, da das *meta*-Nitroisomer **132l** (0.71) trotz niedrigerem σ_m zu 28% gegenüber den 42% des *para*-Isomers **132f** (0.78) führte. Die Untersuchung der *ortho*-ständigen Halogensubstituenten führte für das Fluor-Derivat **132m** zu 57% Ausbeute und ergab für das chlorierte **132n** und

bromierte **132o** jeweils 26% Ausbeute. Der perfluorierte Aromat **132p** konnte in einer niedrigen Ausbeute von 27% isoliert werden, was der vorherigen Beobachtungen der elektronenarmen Systeme entspricht.



Schema 30: a) Allgemeine Schwefeleextrusion von benzylichen Substraten **131**. b) Aufstellung der in der Schwefeleextrusion a) eingesetzten Disulfide. In Klammern ist die isolierte Ausbeute des Thioetherprodukts **132** angegeben. Alle Reaktionen wurden mit 0.20-2.00 mmol des Disulfids **131** durchgef\u00fchrt und die Ausbeuten ergeben sich aus dem Mittelwert von mindestens zwei unabh\u00e4ngigen Experimenten. ^[b]Die Reaktion wurde drei Tage ger\u00fchrt. ^[c]15 \u00c4q. **IMes**\u00b7**HCl**, 45 \u00c4q. K_2CO_3 , 60 \u00b0C, 5 Tage.

Weiterhin sollte der Einfluss des sterischen Anspruchs der Substituenten auf die Schwefeleextrusion untersucht werden. Hierf\u00fcr wurde zum einen das Bismesityldisulfid **131q** eingesetzt, was mit isolierten 86% Ausbeute von **132q** vergleichbar mit den elektronenreichen Systemen **125** und **132a** war. Zum anderen sollte der sterische Anspruch nahe des Reaktionszentrums erh\u00f6ht werden, was mit dem Isomerengemisch

von **131r** mit einer α -ständigen Methylgruppe durchgeführt wurde. Unter den Standardbedingungen konnte kein Umsatz erreicht werden, weshalb die Bedingungen drastisch verändert wurden, was sich in einem zehnfachen Überschuss der Reagenzien, höherer Temperatur und fünf Tagen Reaktionszeit äußerte. Hierdurch gelang es den Thioether **132r** in 16% Ausbeute zu isolieren. Abschließend wurde das kommerziell erhältliche Furyldisulfid **131s** erfolgreich extruiert, sodass **132s** in 95% Ausbeute isoliert werden konnte.

Da die Schwefelextrusion mit NHCs als Reagenz eine neue Methode darstellt, wurden alle erhaltenen Thioether **125** und **132a-s** vollständig charakterisiert. Die Strukturen des Thioharnstoffderivats **IMes=S**, sowie des Disulfids **131p** und der Thioether **132j** und **132q** konnten durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 6).

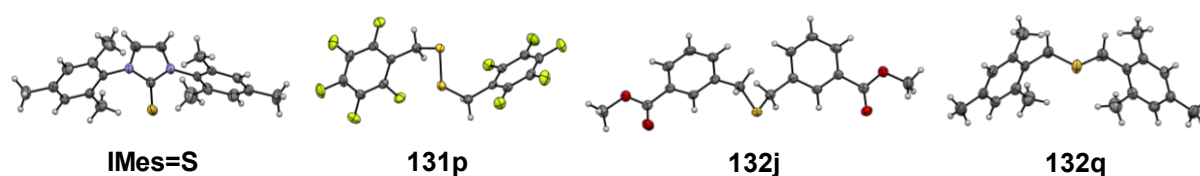
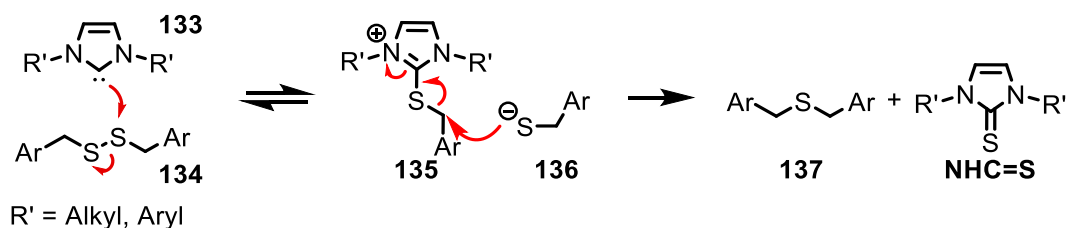


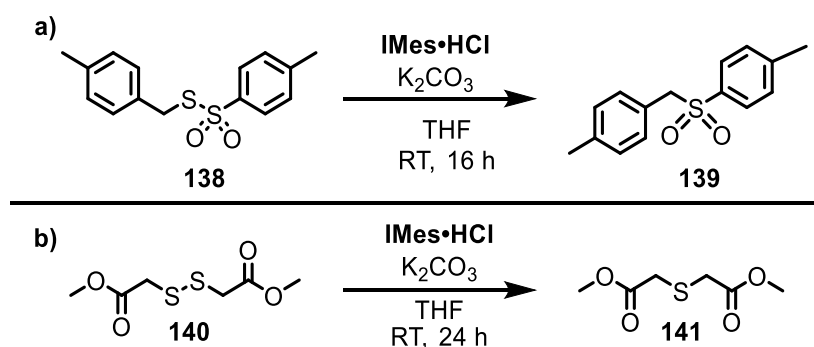
Abbildung 6: ORTEP-Darstellungen der Festkörperstrukturen von **IMes=S**, **131q**, **132j** und **132r**.

Der in Schema 31 vorgeschlagene Mechanismus der hier etablierten NHC-medierte Schwefelextrusion basiert auf den Erkenntnissen der Nguyen-Gruppe, welche den Disulfidaustausch durch NHC-Katalyse untersuchte und einen Mechanismus mit Berechnungen unterstützte.^[42a] Der erste Schritt ist für beide Reaktionen gleich, indem das NHC **133** nukleophil ein Schwefelatom der Disulfidbindung von **134** angreift, wobei das Addukt **135** und das Thiolat **136** gebildet werden. Im Gegensatz zur Disulfidmetathese greift das Thiolat nicht nukleophil am Schwefelatom des Addukts **135** an, was reversibel wieder zum Disulfid **134** führen würde, sondern an der α -Position des Substituenten, wobei der Thioether **137** und das Thioharnstoffderivat **NHC=S** irreversibel gebildet werden.



Schema 31: Vorgeschlagener Mechanismus der Schwefelextrusion von Disulfiden **134** mit NHCs **133**.

Nach den nicht umgesetzten bisarylischen, -allylischen und -aliphatischen Disulfiden **126-130** (Abbildung 5) und der ausgedehnten Substratreihe von dibenzylischen Disulfiden **131a-s** (Schema 30) wurden noch weitere Substrate einer Schwefelextrusion unterzogen (Schema 32). Der einseitig benzylische Thiosulfonsäureester **138** ergab 23% Ausbeute des Sulfons **139** (Schema 32a). Die erhaltene Menge korrelierte mit den bisherigen Erkenntnissen von geringeren Ausbeuten für elektronenziehende Substituenten, sowie dem erhöhten sterischen Anspruch am Reaktionszentrum durch die Sulfongruppe.^[115] Das Disulfid **140** (Schema 32b) ergab unter den Standardbedingungen den Thioether **141** in 64% isolierter Ausbeute.

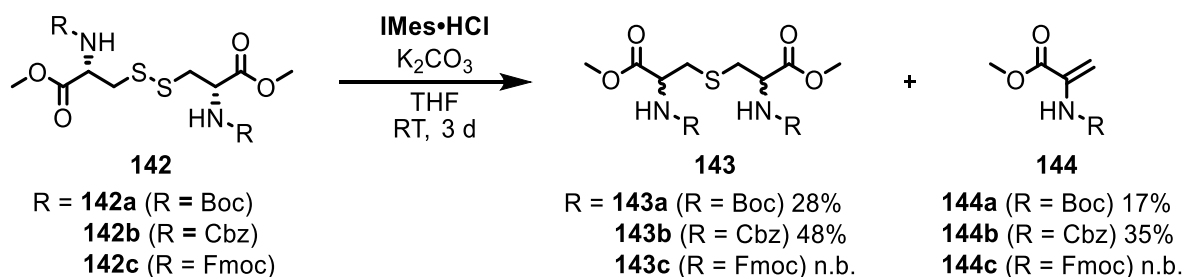


Schema 32: Schwefelextrusion mit 1.5 Äq. $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$, 4.5 Äq. Kaliumcarbonat von a) Thiosulfonsäureester **138** und b) Di(methylester)disulfid **140**.

Ein Versuch Cystin zu extruieren ergab keinen nachweisbaren Umsatz, was durch die schlechte Löslichkeit von Cystin in Tetrahydrofuran oder $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ in Wasser, sowie die vorliegenden aciden Carboxylgruppen des Dipeptids zu begründen sein kann. Aus diesem Grund wurde das am Amin *tert*-butyloxycarbonyl-geschützte (Boc) L-Cystinderivat **142a** eingesetzt, welches unter den Standardbedingungen in 28% zum entsprechenden Lanthionin **143a** führte (Schema 32c). Dieses lag jedoch nicht mehr in isomerenreiner Form vor. Zudem konnte ein Eliminierungsprodukt **144a** in 17% isoliert werden. Das erhaltene Produktgemisch kann durch eine β -Eliminierung des Lanthionins **143** zu **144a** und anschließende reversible Thia-Michael-Addition des bei der Eliminierung entstandenen Thiolats an das gebildete terminale Alken **144a** erklärt werden. Nach einer Thia-Michael-Addition wird eine Mischung der Stereoisomere von **143a** generiert.

In der Literatur ist diese Nebenreaktion bei der analogen Schwefelextrusion mit HMPT, oder auch durch eine Base initiiert, an cystinhaltigen Peptiden bereits beschrieben worden.^[116] Alternativ zur Boc-Schutzgruppe wurde das entsprechende Cystin auch mit einer Benzyloxycarbonyl- (Cbz) **142b** und Fluorenmethoxycarbonyl-Schutzgruppe (Fmoc) **142c** eingesetzt. Die Fmoc-Gruppe wurde hierbei jedoch abgespalten und das

korrespondierende Lanthionin konnte nicht isoliert werden. Dies gleicht den Ergebnissen der Literatur für die Extrusion mit HMPT, da auch damit ein Fmoc-geschütztes Derivat nicht erfolgreich extruiert werden konnte.^[116a] Mit Cbz hingegen konnte das Lanthionin **143b** erfolgreich in 48% Ausbeute und 35% Ausbeute des Dehydroalaninderivats **144b** isoliert werden. Eine Abhängigkeit von der Größe des Cystinrestes R ist auch in der Literatur beobachtet worden. Hierbei wurde mit Boc als Schutzgruppe 62% Ausbeute des Peptids erhalten und mit der kleineren Acetylenschutzgruppe 68% Ausbeute.^[116a]



Schema 33: Schwefelextrusion mit 1.5 Äq. **IMes·HCl**, 4.5 Äq. Kaliumcarbonat von methyl-boc-geschütztem Cystin **142a**, sowie methyl-cbz-geschütztem Cystin **142b**.

Die diastereomeren Verbindungen von **143b** wurden mittels Normalphasen-HPLC getrennt, sodass die *meso*-Verbindung **143_m** und die Mischung zweier Enantiomere **143_{E1}** und **143_{E2}** erhalten werden konnten (Abbildung 7a). Im Anschluss erfolgte die Separation der zwei Enantiomere über eine präparative Chiralpak® IE™-Säule. Die Reinheit der Enantiomere **143_{E1}** (rot) und **143_{E2}** (grün), sowie die *meso*-Verbindung **143_m** (blau) wurde über eine analytische HPLC auf einer Chiralpak® IA™-Säule im Vergleich zur Mischung (schwarz) nachgewiesen (Abbildung 7b). Die Diastereomere lagen in einem 1:1-Verhältnis vor, wobei die Gesamtzusammensetzung auf **143_{E1}**:**143_m**:**143_{E2}** 16:51:33 bestimmt wurde.

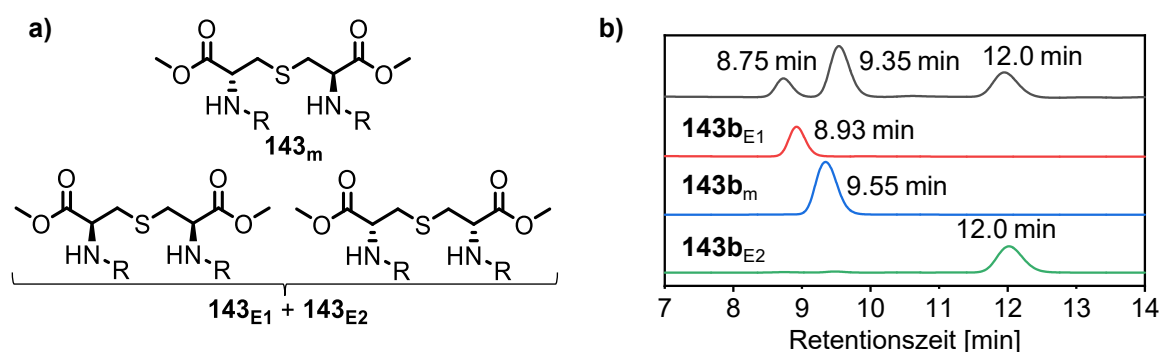


Abbildung 7: a) Strukturen der Stereoisomere von **143** bestehend aus der *meso*-Verbindung **143_m** und den Enantiomeren **143_{E1}** und **143_{E2}**. b) HPLC-Chromatogramme (1 mL min⁻¹, IA™-Säule, *n*-Heptan:2-Propanol 1:1 v/v, 210 nm) der Isomerenmischung von **143** (schwarz), Enantiomer 1 **143_{E1}** (rot) und 2 **143_{E2}** (grün), sowie der *meso*-Verbindung **143_m** (blau).

Der Hintergrund für die genauere Untersuchung der Lanthionin-Systeme liegt in der potenziellen Anwendung für biologisch aktive Moleküle wie Lantibiotika, da die Schwefel-extrusion eine attraktive Methode zur Synthese solcher Moleküle darstellt, um bspw. lange Syntheserouten zu umgehen.^[116a] Das Lantibiotikum Nisin wurde bereits mit HMPT schrittweise erfolgreich synthetisiert.^[117]

3.1.2. Zusammenfassung

Die entwickelte Schwefelextrusion mit *N*-heterozyklischen Carbenen erwies sich als eine effektive Methode zur Darstellung von Thioetherstrukturen aus Disulfiden. Hierbei konnte eine Korrelation des Umsatzes und der Ausbeute mit der Nukleophilie des eingesetzten NHCs festgestellt werden. **IMes** und dessen Hydrochlorid-Salz **IMes•HCl** zeigten mit 1.5 Äquivalenten und Kaliumcarbonat oder Natriumhydrid zur Aktivierung des NHC-Salzes eine breite Lösungsmittelanwendbarkeit. Bisarylische, -allylische und -aliphatische Disulfide konnten unter diesen Bedingungen nicht umgesetzt werden, wohingegen dibenzylische Systeme mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Substituenten die Anwendbarkeit verdeutlichten. Diese zeigten eine Abhängigkeit der isolierten Ausbeute von den elektronischen Eigenschaften der benzyllischen Substituenten, wobei elektronenreiche Reste höhere Ausbeuten lieferten. Die Anwendbarkeit der Reaktion ließ sich auf andere Substrate wie z. B. Cystin-Derivate erweitern, wobei für diese Schutzgruppen an Amino- und Säure-Funktionalität nötig waren. Hierdurch konnten entsprechende Lanthionine synthetisiert werden, welche als Modellverbindungen bspw. für Lantibiotika die potenzielle Anwendbarkeit der entwickelten Methode zur Herstellung biologisch aktiver Zielmoleküle aufzeigen.

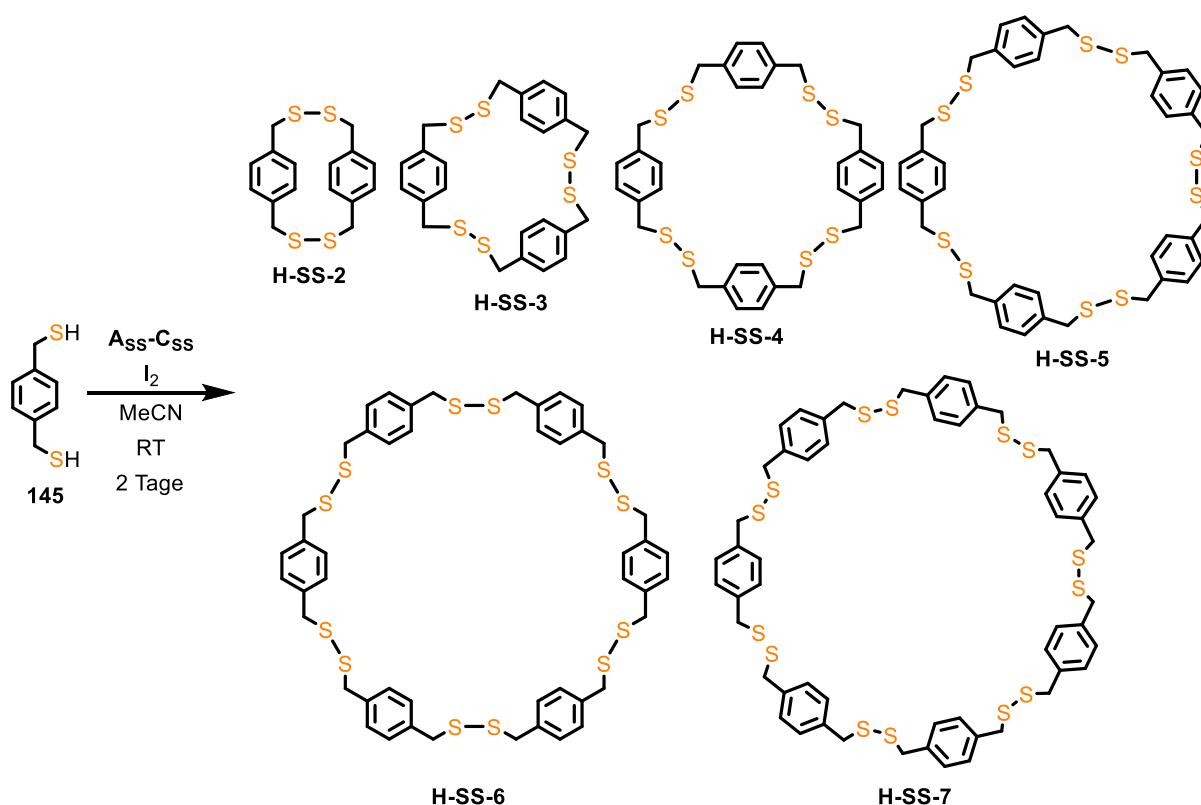
Im nachfolgenden Teil dieser Arbeit wird die entwickelte Schwefelextrusionsmethode^[110] zur Synthese von makrozyklischen Thioethern aus den korrespondierenden Disulfiden erörtert.

3.2. Synthese von Disulfid-Cyclophanen und deren Schwefelextrusion

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Synthese von schwefelhaltigen Cyclophanen. Wesentlich ist hierbei, dass die enthaltenen Schwefelatome die benzylicischen Positionen der aromatischen Einheiten verknüpfen und die Thioether-Strukturen (Thia-Cyclophane) aus Disulfid-Funktionalitäten (Dithia-Cyclophane) erhalten werden sollen. Für solche dibenzylicischen Disulfid- bzw. Thioether-Verknüpfungen sind vorwiegend Dimere als kleine Spezies bekannt. Diese Dimere sind nicht zwangsläufig kleine Moleküle, da dies von der Größe der eingesetzten Monomere abhängig ist. Bisher wurden viele (Di-)Thia-Cyclophane beschrieben, deren Monomer-Kerne aus Benzolderivaten mit teilweise langen Alkylketten,^[19d, 19e, 24e] Pyrenen^[8, 118] oder auch Porphyrineinheiten bestehen.^[35b] In der vorliegenden Arbeit wird die Größe der Makrozyklen durch die Anzahl verknüpfter monomerer Einheiten definiert. Höhere zyklische Disulfid-^[35b, 39, 50b, 55c, 55e] und Thioether-Oligomere^[21b, 23c, 39, 53b, 55c, 55e, 56] wurden meist in Spuren als Beiprodukte bei der Dimersynthese erhalten,^[50b, 56] aber auch gezielt in einer Mischung verschiedener Spezies synthetisiert.^[23c, 35b, 39, 55c, 55e] Wie bereits in Kapitel 1.2.1 erwähnt, stellt die nukleophile Substitution seit Jahrzehnten eine bewährte Methode zur Darstellung dimerer Thia-Cyclophane dar.^[16, 19d, 19e, 24b, 29, 53b, 56] Die gezielte Synthese größerer Strukturen auf diesem Wege wurde jedoch kaum berichtet^[21b, 23c] und teilweise als nachteilig beschrieben.^[39] Eine Alternative stellt die Schwefelextrusion der entsprechenden Disulfid-Strukturen dar, welche 1968 durch die Gruppe um Harpp entdeckt,^[48-49] 1970 von Mondt und Boekelheide erstmals auf Disulfid-Cyclophane angewandt^[50a] und 2017 von der Johnson-Gruppe für verschiedene größere Disulfid-Cyclophane eingesetzt wurde. Diese Disulfid-Cyclophane wurden *via* dynamisch kovalenter Chemie (DCC) ausgehend von Dithiolen aufgebaut. Bei den nachfolgenden Schwefelextrusionen konnte als größte Spezies bisher ein Pentamer isoliert werden,^[39, 55c, 55e] das vergleichbar mit den bis dahin eher selten aufgetretenen Tetrameren durch die nukleophile Substitution ist.^[21b, 53b, 56]

3.2.1. Synthese von Dithia-[4.*n*]-Paracyclophanen über DCC

Nach der erfolgreichen Entwicklung der durch NHCs initiierten Schwefelextrusion für dibenzylisch substituierte Disulfide sollte diese Methode auf Dithia-Cyclophane angewandt werden. Für eine bestmögliche Vergleichbarkeit zu den dafür bisher verwendeten Trisaminophosphinen wurden die bereits literaturbekannten Disulfid-Makrozyklen der Johnson-Gruppe als Substrate ausgewählt. In einer Folgepublikation wurden diese Oligomere mit Kupfer(II)chlorid in Acetonitril anstelle von Antimon(III)chlorid in Chloroform ausgehend von Dithiol **145** generiert (Schema 34, A_{SS}).^[39, 55b, 55e]



Schema 34: Synthese der Disulfid-Cyclophane **H-SS-*n*** unter den Bedingungen A_{SS}-C_{SS}. A_{SS}: CuCl₂·H₂O (1.0 Äq.) nach Phan *et al.*^[55e]; B_{SS}: K₂CO₃ (4.5 Äq.); C_{SS}: K₂CO₃ (4.5 Äq.), Urotropin (1.0 Äq.).

Die publizierten Bedingungen für die oxidative DCC von Dithiolen zu zyklischen Disulfiden sind sehr verschieden. Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese größerer Makrozyklen, daher wurden zwei weitere Bedingungen adaptiert (Schema 34, B_{SS} und C_{SS}) und mit denen der Johnson-Gruppe (Schema 34, A_{SS}) für die Disulfid-Zyklen **H-SS-*n*** verglichen.

Die erfolgreichen Bedingungen der Gruppen von Sanders und Otto wurden hier wenig einbezogen, da diese meist carboxylgruppenbehaftete Substrate in wässrigen Systemen und eine langsame Oxidation an Luftsauerstoff verwendeten,^[30b, 35b-d] dies war für die angestrebten Zielstrukturen ungeeignet. Auch Houk und Whitesides studierten

verschiedene Thiole hinsichtlich ihrer Disulfidbildung in Methanol-Gemischen mit wässrigem Phosphatpuffer, worunter **145** wie viele weitere Thiole auch polymerisierte.^[36b] Die Oxidation an Luftsauerstoff mit **145** wurde einmalig getestet und ergab eine Polymerisation zu unlöslichen, nicht weiter charakterisierten Polymeren und ist somit in Einklang mit den Beobachtungen von Houk und Whitesides.^[36b]

Im Gegensatz zu vielen anderen publizierten Bedingungen setzte die Johnson-Gruppe neben Kupfer(II)chlorid und Iod keine Base ein (Schema 34, A_{SS}),^[55e] weshalb eine Base in einem weiteren Experiment anstelle des Kupfersalzes erprobt werden sollte (Schema 34, B_{SS}). Hierfür wurde **145** in Acetonitril gelöst, Kupfer(II)chlorid (A_{SS}) bzw. Kaliumcarbonat (B_{SS}) zugegeben und anschließend mit Iod versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurden die Makrozyklen-Mischungen **H-SS-*n*** analysiert.

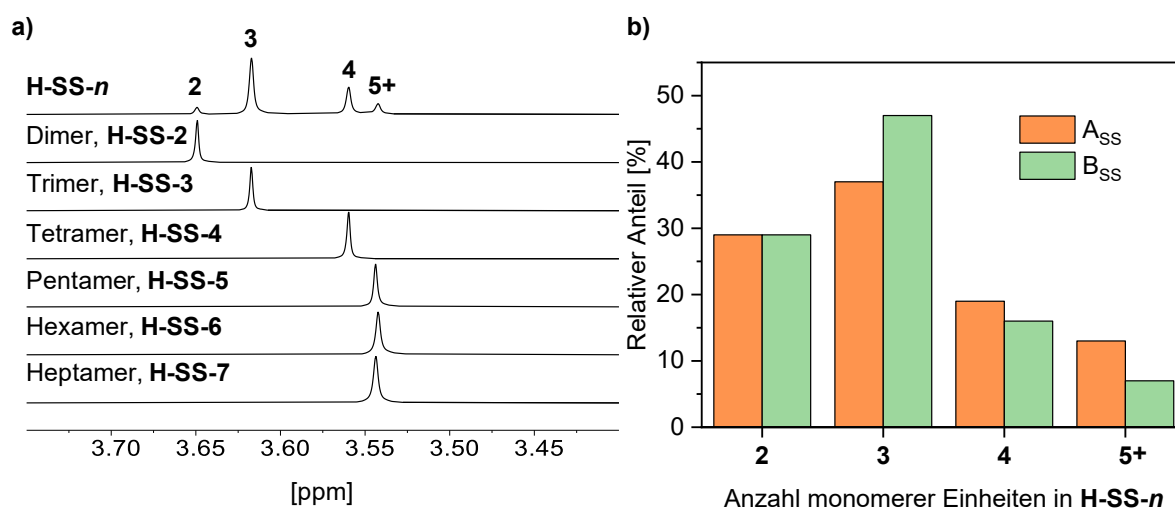


Abbildung 8: a) Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃) der Disulfid-Cyclophan-Mischung **H-SS-*n*** (oben) und der isolierten Disulfide **H-SS-2** bis **H-SS-7**. Die vollständigen NMR-Spektren sind in Kapitel IV-A beigefügt. b) Aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelte relative Anteile der Disulfid-Makrozyklen **H-SS-*n*** in A_{SS} (orange) und B_{SS} (grün).

Die chemischen Verschiebungen der benzyliischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 8a, oben) ließen eine direkte erste Analyse der erhaltenen vorliegenden Mischung zu, indem Dimer **H-SS-2**, Trimer **H-SS-3** und Tetramer **H-SS-4** separiert gegeneinander integriert werden konnten. Die Hochfeldverschiebung der Zyklen nahm mit der Größe ab (Abbildung 8, von oben nach unten). Das Pentamer **H-SS-5** und größer waren nicht weiter differenzierbar, da sie die gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Diese sind daher im Nachfolgenden als **H-SS-5+** zusammengefasst. Die aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelten relativen Anteile der Disulfid-Cyclophane **H-SS-*n*** von A_{SS} (orange) und B_{SS} (grün) sind in Abbildung 8b grafisch dargestellt. Die Verteilung der Makrozyklen

von A_{SS} entspricht derer der Johnson-Gruppe, wobei der erhaltene Anteil an Trimer **H-SS-3** mit 37% höher liegt als die berichteten 30%.^[55e] Die Umsetzung mit Kaliumcarbonat führte zu einer ähnlichen Verteilung.

Da die Bedingung B_{SS} keine Verbesserung der Anteile zu Gunsten größerer Strukturen erzielte, wurde, inspiriert durch die Publikationen zur Initiierung und Einflussnahme auf die Disulfid-Metathese durch Additive,^[30b, 35c, 42a, 42b, 42h] eine Reihe von Additiven in je einem Äquivalent zur Reaktionsmischung B_{SS} vor der Iod-Zugabe beigefügt. Kaliumcarbonat wurde weiterhin zugegeben, da viele der verwendeten Additive nicht basisch sind und vergleichbare Bedingungen geschaffen werden sollten. Eine grafische Gegenüberstellung, sowie eine Übersicht über die erhaltenen Daten sind in Abbildung 9 und Tabelle 6 aufgezeigt. Die Größenverteilungen wurden mit B_{SS} verglichen (Abbildung 9, hellgrün, ohne Add./ Tabelle 6, Eintrag 1). Zu Beginn wurden Adamantan (magenta (b)/ Eintrag 1) und Fulleren C_{60} (gelb (b)/ Eintrag 2) als ungeladene symmetrische Moleküle zugesetzt. Diese zeigen beide eine Zunahme an **H-SS-3** um 7% bzw. 11%, sowie ein Minimum beim Tetramer **H-SS-4**. Die homologe Reihe der Ammoniumsalze (rot (b), grau (b), cyan (b), dunkelblau (b)/ Einträge 3-6) führt zu einem geringeren Anteil an Dimer **H-SS-2** von 22-25% und einer Zunahme der größeren Ringe **H-SS-5+** auf 11-14%. Im Falle des sterisch anspruchsvollsten Ammoniumsalzes Tetrabutylammoniumtetra-fluoroborat (dunkelblau (b)/ Eintrag 6) gleicht dies einer Verdoppelung gegenüber B_{SS} für **H-SS-5+**. Veränderungen durch die Ammoniumsalze könnten durch π -Kation-Wechselwirkungen generiert werden, was bereits in wässrigem Medium für verschiedene zyklische Disulfide als wichtige Eigenschaft für Template identifiziert wurde.^[30b, 35c] Aufgrund des Einsatzes für die zu entwickelnde Schwefelextrusion und der vorigen Anwendung von NHCs in der Disulfid-Metathese^[42a] wurde eine katalytische Menge von 10 mol% **IMes·HCl** beigesetzt, welches jedoch keine signifikanten Änderungen im Vergleich zu B_{SS} aufweist (dunkelgrün (b)/ Eintrag 7).

Als Nukleophile wurden verschiedene Stickstoffbasen zugegeben (Einträge 8-15). Die Amine der Einträge 8-10 (grau (c), dunkelblau (c), magenta (c)) zeigen keine klare Korrelation der Strukturen mit der Makrozyklenverteilung von **H-SS-n**. Dennoch wird in allen drei Fällen ein höherer Anteil an **H-SS-5+** detektiert, der mit 17% bzw. 18% für die weniger substituierten Amine den Anteil aus der Verwendung des Tetrabutylammoniumsalzes (Eintrag 6) übersteigt. Da diese drei Additive selbst basisch sind, wurde zudem ein Vergleich ohne Zugabe von Kaliumcarbonat durchgeführt, was einen signifikanten Einfluss auf die Verteilungen hatte (rot (c), cyan (c), gelb (c)/ Einträge 9, 11 und 13). Hierdurch wird im Fall von Triethylamin (gelb (c)/ Eintrag 9) der Anteil Dimer **H-SS-2** von 24% auf 11%

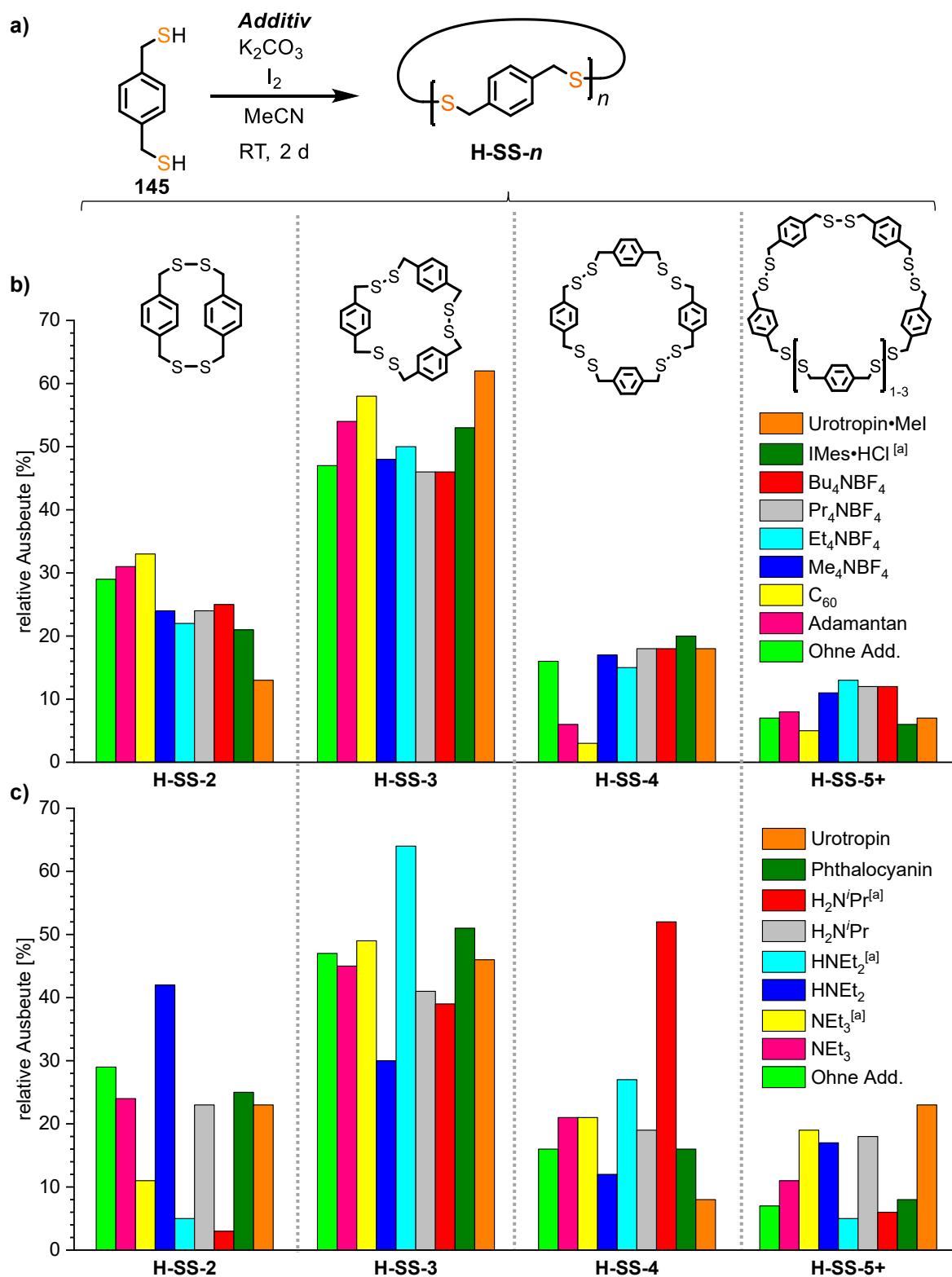


Abbildung 9: Erhaltene relative Verhältnisse der Makrozyklen-Mischungen H-SS-*n* nach wässriger Aufarbeitung aus der in a) gezeigten, oxidativen DCC von **145** mit Additiv-Zugabe. Die Werte wurden durch Integration der benzylichen Protonen der ¹H-NMR-Spektren (300 MHz) erhalten und spiegeln den Einfluss einiger Additive auf die Produktverteilung wider. Unterteilung der Additive in: b) geladene und aliphatische Additive, c) primäre, sekundäre und tertiäre Amine. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 4 dargestellt. ^[a]10 mol% zugegeben. ^[b]Ohne Kaliumcarbonat.

Tabelle 6: Erhaltene relative Verhältnisse der Makrozyklen-Mischungen **H-SS-*n*** nach wässriger Aufarbeitung aus der oxidativen DCC von **145** mit Additiv-Zugabe. Die Werte wurden durch Integration der benzylichen Protonen der ¹H-NMR-Spektren (300 MHz) erhalten. Und spiegeln den Einfluss einiger Additive auf die Produktverteilung wider. In **Abbildung 9** sind die Werte grafisch dargestellt.

Eintrag	Additiv	H-SS-2	H-SS-3	H-SS-4	H-SS-5+
B _{SS}	-	29	47	16	7
1	Adamantan	31	54	6	8
2	Fulleren-C ₆₀	33	58	3	5
3	Me ₄ NBF ₄	24	48	17	11
4	Et ₄ NBF ₄	22	50	15	13
5	Pr ₄ NBF ₄	24	46	18	12
6	Bu ₄ NBF ₄	25	51	10	14
7	IMes•HCl ^[a]	21	53	20	6
8	NEt ₃	24	45	21	11
9 ^[b]	NEt ₃	11	49	21	19
10	HNEt ₂	42	30	12	17
11 ^[b]	HNEt ₂	5	64	27	5
12	H ₂ N ⁱ Pr	23	41	19	18
13 ^[b]	H ₂ N ⁱ Pr	3	39	52	6
14	Phthalocyanin	25	51	16	8
15	Urotropin	23 ^[c]	46 ^[c]	8 ^[c]	23 ^[c]
16	Urotropin•Mel	13	62	18	7

^[a]10 mol% zugegeben. ^[b]Ohne Kaliumcarbonat. ^[c]Mittelwert aus wiederholten unabhängigen Experimenten.

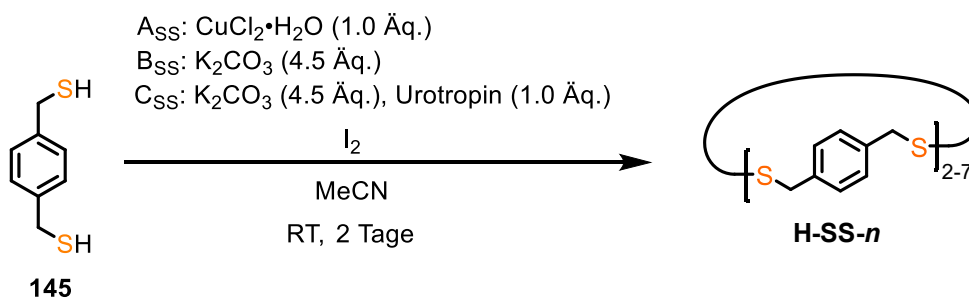
reduziert, währenddessen steigt **H-SS-5+** von 11% auf 19% an. Für die weniger substituierten Amine war das Dimer noch in geringer Menge von 3-5% vorhanden und auch die höheren **H-SS-5+**-Zyklen sanken auf 5-6% ab. Dafür verdoppelte sich der Anteil von **H-SS-3** und **H-SS-4** für Diethylamin (cyan (c)/ Eintrag 11). Während der Trimer-Anteil für *iso*-Propylamin kaum eine Änderung erfährt, steigt der Anteil an **H-SS-4** von 19% auf 52%. Das planar ausgedehnte Phthalocyanin verändert die Größenverteilung der Disulfide im Vergleich zu B_{SS} nicht (dunkelgrün (c)/ Eintrag 14), wohingegen das Adamantanstrukturanalogon Urotropin (Hexamethylentetraamin, HMTA) bei seiner Zugabe wiederholt zu einer signifikant anderen Verteilung als B_{SS} führt (orangen (c)/ Eintrag 15). Der Anteil

an **H-SS-3** bleibt ähnlich, während die Anteile von **H-SS-2** und **H-SS-4** zu Gunsten der **H-SS-5+**-Ringe absinken, sodass ein Rekordanteil von 23% für **H-SS-5+** ermittelt wird. Da sowohl Urotropin als auch die Ammoniumsalze einen erhöhten **H-SS-5+**-Anteil erzielen, wurde das monomethylierte Urotropiniumsalz entsprechend der Literatur synthetisiert^[119] und eingesetzt (orange (b)/ Eintrag 16). Dies führt zu einem niedrigeren Dimer-Anteil von 13% und einem erhöhten Trimer-Anteil von 62% gegenüber B_{SS} , sowie der Ammoniumsalze und HMTA. Der relative Anteil an **H-SS-4** und **H-SS-5+** bleibt gegenüber B_{SS} unverändert.

Nachdem die Versuchsreihe der beigefügten Additive zur oxidativen DCC von **145** mehrere Steigerungen des **H-SS-5+**-Anteils, insbesondere von 23% bei HMTA-Zugabe gegenüber B_{SS} mit 7% und letztlich auch A_{SS} mit 13%, erzielt hatte, wurde die beste Bedingung mit HMTA-Zusatz in die folgenden Untersuchungen mit aufgenommen (Schema 34, C_{SS} , S. 45).

Die Analyse dieser drei Bedingungen ist in Tabelle 7 zusammengetragen. A_{SS} , B_{SS} und C_{SS} ergaben 69-70% Ausbeute der Makrozyklen-Mischung. Wie bereits für A_{SS} und B_{SS} erfolgt (Einträge 1-2), wurde auch für C_{SS} die Zusammensetzung des Produktgemischs mittels 1H -NMR-Spektroskopie analysiert (Eintrag 3). Im Vergleich zu der vorher erhaltenen Produktverteilung (Tabelle 6, Eintrag 15) ist eine Abnahme von **H-SS-2** auf 10% und auch der angestrebten **H-SS-5+**-Ringe von 23% auf 15% zu beobachten. Dies kann durch die Hochskalierung der Ansatzgröße der Versuchsreihe von 50.0 μ mol (Tabelle 6) zu den hier besprochenen Ansätzen von A_{SS} - C_{SS} mit 2.00 mmol begründet werden. Unter diesen Bedingungen führt C_{SS} noch immer zu einem höheren relativen Anteil aller Makrozyklen, die größer als das Dimer **H-SS-2** sind, gegenüber den Johnson-Bedingungen A_{SS} . Die Untersuchung der Mischungen der Makrozyklen mittels 1H -NMR-Spektroskopie erwies sich in der Analyse der oxidativen DCC von **145** als schnelles und effektives Werkzeug.

Um mehr Einblicke in die vollständige Verteilung insbesondere der **H-SS-5+**-Makrozyklen zu erhalten, wurden die Disulfid-Mischungen mittels Recycling-Gelpermeationschromatografie (GPC) aufgetrennt (Abbildung 10), welche im Anschluss zu Tabelle 7 diskutiert wird. Durch diese Auftrennung konnten die bereits in Schema 34 gezeigten makrozyklischen Disulfide von Dimer **H-SS-2** bis Heptamer **H-SS-7** isoliert werden, sodass zum exakten Vergleich die GPC-Integrale (Einträge 4-6) und die aus den isolierten Ausbeuten (Einträge 7-9) berechneten relativen Ausbeuten (Einträge 10-12) angegeben werden können.



Schema 35: Synthese von Disulfid-Makrozyklen **H-SS- n** unter den Bedingungen A_{SS} , B_{SS} und C_{SS} .

Tabelle 7: Verteilung der Disulfid-Makrozyklen **H-SS- n** nach der Oxidation von **145** unter den Bedingungen A_{SS} - C_{SS} (Schema 35). 1H -NMR-Spektren wurden nach wässriger Aufarbeitung der Rohprodukte aufgenommen. Die Integration zur Verhältnisbestimmung erfolgte über die Signale der benzylichen Protonen. Isolierte Ausbeuten wurden nach der Separation der Disulfide **H-SS- n** mittels Gelpermeationschromatografie bestimmt. Alle Werte sind Mittelwerte aus zwei unabhängigen Experimenten.

Eintrag	Ansatz	Methode (%)	H-SS- n					
			2	3	4	5	6	7
1	A_{SS}	1H -NMR (rel.)	29	37	19	—	13 ^[a]	—
2	B_{SS}	1H -NMR (rel.)	29	47	16	—	7 ^[a]	—
3	C_{SS}	1H -NMR (rel.)	10	50	25	—	15 ^[a]	—
4	A_{SS}	GPC-Integral	19	43	25	9.6	3.6	0.4
5	B_{SS}	GPC-Integral	18	56	18	5.7	1.6	0.3
6	C_{SS}	GPC-Integral	7.2	46	28	13	4.6	1.4
7	A_{SS}	Ausbeute	13	27	15	8	6	-
8	B_{SS}	Ausbeute	14	27	12	6	3	-
9	C_{SS}	Ausbeute	7	31	18	7	4	1
10	A_{SS}	Rel. Ausbeute	19	39	22	12	8	-
11	B_{SS}	Rel. Ausbeute	23	43	19	9	5	-
12	C_{SS}	Rel. Ausbeute	10	44	26	10	6	2

^[a]H-SS-5/6/7 waren im 1H -NMR-Spektrum nicht unterscheidbar, das Integral wurde daher zusammengefasst.

Es wird deutlich, dass bis auf wenige Schwankungen die Daten der GPC-Eluogramme und die Ausbeuten gut mit den 1H -NMR-Daten übereinstimmen und eine Auflösung der **H-SS-5+**-Verteilung ermöglichen. Die GPC-Daten und Ausbeuten liegen sehr nahe beieinander, was die Abschätzung der Verhältnisse solcher Substanzreihen durch GPC-

Integrale bestätigt. Die Schwankungen für die größeren Spezies **H-SS-5/6/7** sind hierbei auf Ungenauigkeiten bei der Einwaage der geringen Substanzmengen, sowie der Definition der Integralgrenzen für wenig intensive und nahe beieinander liegende Signale im Elugramm, zurückzuführen. Die Variationen gegenüber den $^1\text{H-NMR}$ -Daten bspw. hinsichtlich des Dimers **H-SS-2** können durch ungelöste Spuren der anderen Makrozyklen in der NMR-Probe oder durch Entfernen ungelöster Anteile von **H-SS-2** durch einen Spritzenfilter vor der Chromatografie erklärt werden. Durch diese Erkenntnisse wird deutlich, dass die hier durchgeführte mehrfache Überprüfung der Makrozyklen-Verteilung notwendig ist, um eine fundierte Aussage über diese treffen zu können.

Zusammenfassend ließen sich die über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhaltenen Kenntnisse durch GPC-Integrale und isolierte Ausbeuten bestätigen. Das System B_{SS} lieferte insbesondere für **H-SS-5+** gegenüber den Systemen A_{SS} und C_{SS} niedrigere Werte. Dies ist für künftige Experimente zu großen Makrozyklen von Interesse. Die hier entwickelten Bedingungen C_{SS} durch HMTA-Zugabe zeigen gegenüber den bereits bekannten Bedingungen von Johnson in relativen Zahlen eine signifikante Verbesserung hinsichtlich der Menge an Pentamer, Hexamer und Heptamer, dies wird insbesondere in den GPC-Daten deutlich (Einträge 4 und 6). In Relation wurden für **H-SS-5** 46%, **H-SS-6** 28% und **H-SS-7** 200% mehr Anteile unter der Verwendung von C_{SS} erhalten, als mit A_{SS} . Auf diese Weise war es möglich das bisher literaturunbekannte Heptamer **H-SS-7** zu isolieren und zu charakterisieren.

Die Auftrennung der erhaltenen Mischung makrozyklischer Disulfide **H-SS- n** durch Gelpermeationschromatografie konnte mit drei 100 Å GPC-Säulen durchgeführt werden. Das Elugramm von C_{SS} ist in Abbildung 10 gezeigt. Weitere technische und gerätespezifische Details sind im Experimententeil II-1 beschrieben. Zur Probenpräparation musste das Disulfid-Gemisch in Chloroform gelöst ($\sim 20 \text{ mg mL}^{-1}$) und anschließend über einen Spritzenfilter ($0.2 \mu\text{m}$) filtriert werden. Es konnten 0.5 mL mit 10 mg auf einmal injiziert werden. Die vollständige Basislinien-Trennung einer solchen Probe von **H-SS- n** benötigte sechs Stunden. Dies entspricht elf GPC-Zyklen. Die markierten Signale im Gesamtchromatogramm (Abbildung 10a) entsprechen der tatsächlich während der Messung gesammelten Fraktionen, wohingegen der Ausschnitt in Abbildung 10b einen besseren Eindruck der Trennung im vierten GPC-Zyklus geben soll und die Farben der Signale ausschließlich der besseren Zuordnung dienen. **H-SS-2** (hellgrün) konnte bereits nach vier GPC-Zyklen abgetrennt werden. Dies war notwendig um ein Ineinanderlaufen des letzten Signals (**H-SS-2**) mit dem ersten Signal (**H-SS-7**) zu verhindern, da dies ein wesentliches „Risiko“ bzgl. einer Trennung mit Recycling-

Systemen darstellt. Trimer **H-SS-3** (magenta) und Tetramer **H-SS-4** (gelb) folgten im Abstand von je zwei GPC-Zyklen. Die größeren Oligomere **H-SS-5/6/7** (grau/ cyan/ blau) wurden im elften GPC-Zyklus abgetrennt, als eine hinreichende Trennung erfolgt war. Ein vergrößerter Ausschnitt der Trennung dieser drei Makrozyklen ist in Abbildung 10c dargestellt.

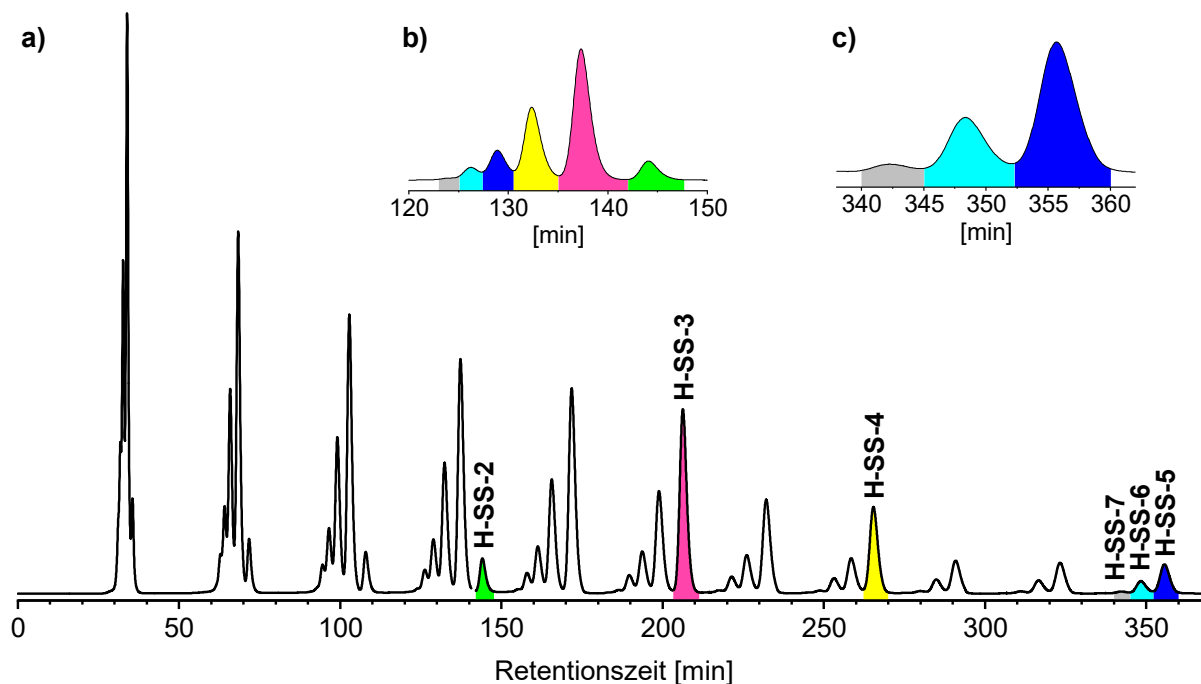


Abbildung 10: GPC-Eluogramm (CHCl_3 , 5 mL min^{-1} , $\lambda = 254 \text{ nm}$) der Disulfid-Mischung **H-SS-n** aus C_{SS} als a) Gesamtchromatogramm, b) Ausschnitt von 120-150 min und c) Vergrößerung der Trennung von **H-SS-5+**. Der Farbcode stellt Ringgröße und in a) und c) die gesammelte Fraktion des entsprechenden Makrozyklus dar: Hellgrün: Dimer, Magenta: Trimer, Gelb: Tetramer, Blau: Pentamer, Cyan: Hexamer und Grau: Heptamer.

Die geringe maximale Substratkonzentration der Disulfid-Makrozyklen von $10 \text{ mg pro Injektion}$ auf der GPC führte zu geringen Mengen der großen Dithia-Cyclophane, da mit jeder Auftrennung Submilligramm von Pentamer **H-SS-5** bis Heptamer **H-SS-7** erhalten wurden. Nach einigen Auftrennungen war es möglich die homologe Reihe dieser, mit Ausnahme von **H-SS-7**, literaturbekannten Makrozyklen mittels NMR-, $^1\text{H-DOSY}$ - und IR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie, Schmelzpunktbestimmung, GPC-Eluogramm und Elementaranalyse zu charakterisieren.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Spezies, sowie der Mischung **H-SS-n** (C_{SS}) zum Vergleich, sind in Abbildung 11a abgebildet. Die zyklische Struktur der synthetisierten Oligomere wird durch die jeweiligen Singulets und somit der Äquivalenz der Aromaten- und der Benzylprotonen bewiesen. Das Dimer **H-SS-2** zeigt eine, zu den anderen Spezies

signifikant andere, chemische Verschiebung der weiter tieffeldverschobenen benzyli- schen, sowie der hochfeldverschobenen Aromatenprotonen. Die Protonen der Aromaten von **H-SS-3** wurden bei 7.13 ppm detektiert, die der nachfolgenden größeren Kongenere bei 7.14 ppm. Anhand der Methylenprotonen lassen sich die Disulfide wie bereits besprochen bis **H-SS-4** zuordnen, während die größeren Spezies **H-SS-5+** keine Differenzierung mehr zulassen. Die chemische Verschiebung sinkt mit zunehmender Makrozyklengröße: 3.65 ppm **H-SS-2**, 3.62 ppm **H-SS-3**, 3.56 ppm **H-SS-4** und 3.54 ppm **H-SS-5/6/7**. Der Trend von Polymeren hin zu größeren Strukturen zunehmend ähnlichere NMR-Signale zu detektieren, ist bekannt^[120] und trifft auch auf die hier synthetisierten zyklischen Oligomere zu. Weiterhin stimmt die Verschiebung der Methylenprotonen zu höherem Feld und der Aromatischen zu tieferem Feld mit zunehmender Ringgröße mit den Beobachtungen für reine Kohlenwasserstoff-[2.*n*]Cyclophane überein.^[9e]

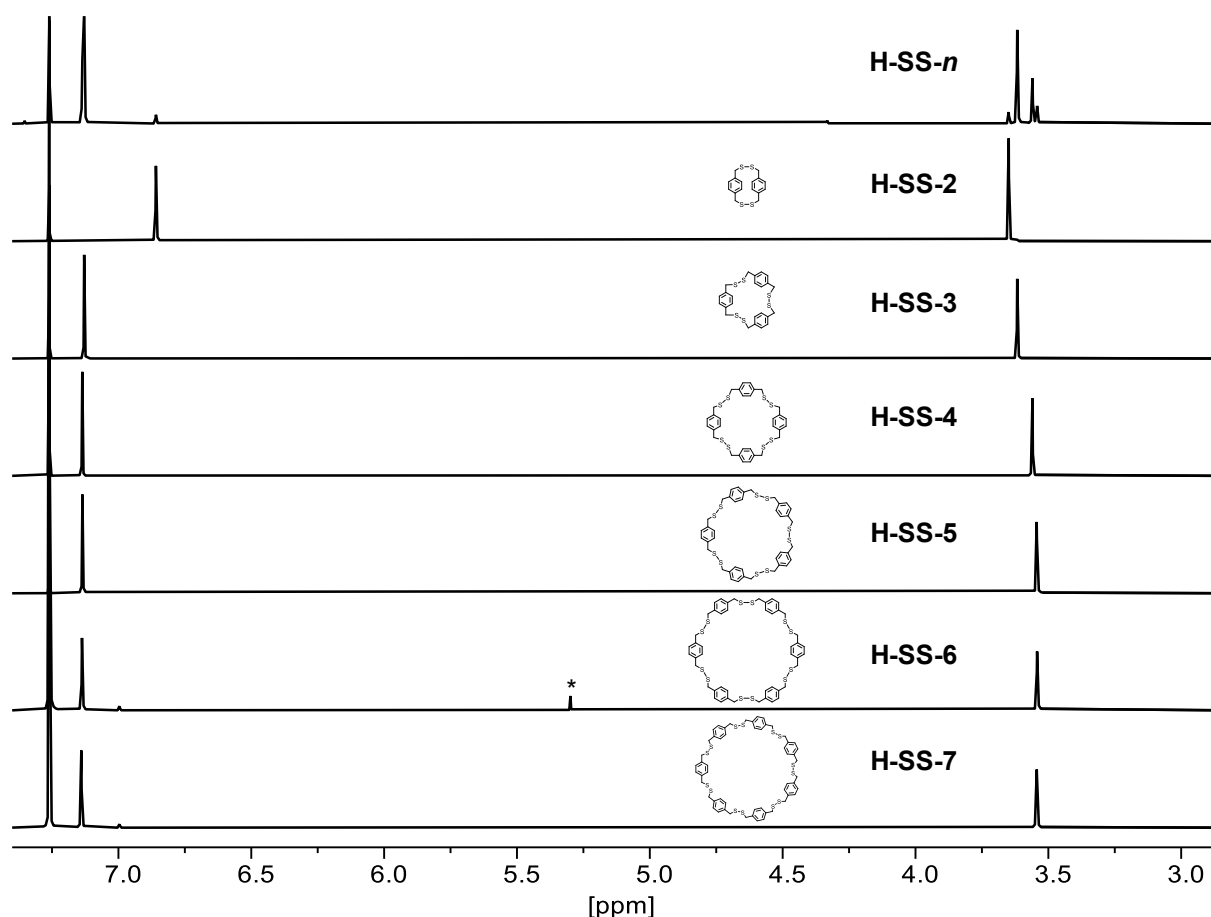


Abbildung 11: ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃) der Makrozyklen-Mischung **H-SS-*n*** und der isolierten Spezies (**H-SS-2/3/4/5/6/7**). *DCM.

Die Isolierung der Disulfide **H-SS-2** bis **H-SS-7** aus der erhaltenen Mischung konnte über NMR-Spektroskopie gezeigt werden. Doch da die Spektren der höheren Cyclophane sich zunehmend glichen, wurde die Reinheit der isolierten Spezies zusätzlich durch GPC-Elugramme der Reinsubstanzen unter den gleichen Bedingungen, wie die vorangegange-

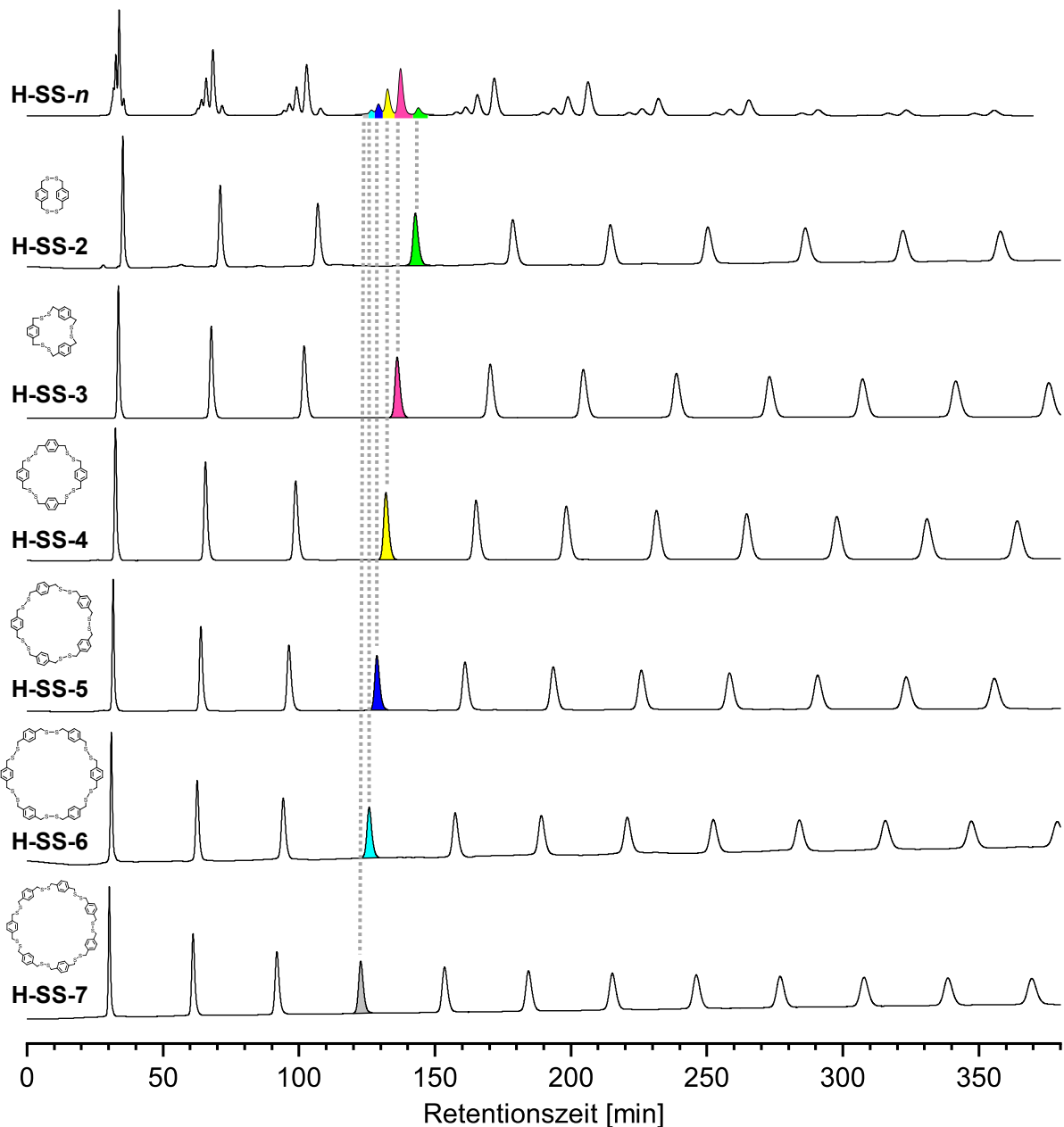


Abbildung 12: GPC-Eluogramme (CHCl_3 , 5 mL min^{-1} , $\lambda = 254 \text{ nm}$) der Makrozyklen-Mischung **H-SS-n** und der isolierten Spezies (**H-SS-2/3/4/5/6/7**). Der Farbcode stellt Ringgröße des entsprechenden Makrozyklus dar: Hellgrün: Dimer, Magenta: Trimer, Gelb: Tetramer, Blau: Pentamer, Cyan: Hexamer und Grau: Heptamer. Graue gestrichelte Linien zur Verdeutlichung der Übereinstimmung der Retentionszeiten.

-ne Trennung nachgewiesen (Abbildung 11b). Diese Reinchromatogramme zeigen, dass alle isolierten Spezies frei von anderen Kongeneren sind und stimmen hinsichtlich Retentionszeiten mit dem Chromatogramm der Mischung **H-SS-n** überein.

DOSY-NMR-Experimente (engl.: *diffusion ordered spectroscopy*) sind eine gängige Analysemethode zur Abschätzung der Molekülgröße in der makro- und supramolekularen Chemie,^[121] weshalb alle isolierten Disulfide mittels ^1H -DOSY-Spektroskopie untersucht

wurden. Durch DOSY-NMR-Messungen kann der solvodynamische Radius (r_s) eines Moleküls abgeschätzt werden, da der durch die Messung ermittelte Diffusionskoeffizient von Moleküldurchmesser- und molarer Masse abhängig ist.^[121] Eine solche Abschätzung ist auch durch analytische GPC-Messungen möglich, da die Retentionszeit von der Molekülgröße abhängt.^[122] Mittels Gelpermeationschromatografie wird bei Polymeren auch eine Molmassenabschätzung vorgenommen. Diese ermittelten Werte können jedoch von der Realität abweichen, wenn die chemische Struktur der hierfür nötigen Standards von der des Analyts abweicht.^[122d] Aus diesem Grund wurden solche Gewichtsbestimmungen nicht durchgeführt, zumal die isolierten Spezies immer durch massenspektrometrische Messungen verifiziert wurden. Die beobachteten GPC-Retentionszeiten, sowie die abgeschätzten solvodynamischen Radii aus ^1H -DOSY-Messungen sind in Abbildung 13 aufgetragen. Das gegenläufige Verhalten dieser Messungen stimmt mit den Erwartungen überein, da größere Spezies mit größeren r_s -Werten und damit geringeren Retentionszeiten R_t im GPC-Elugramm korrelieren.

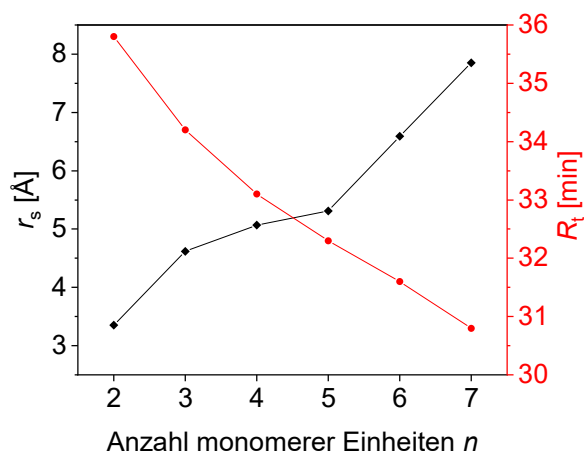


Abbildung 13: Bestimmte r_s -Werte aus ^1H -DOSY-NMR-Messungen (schwarz) und Retentionszeiten aus GPC-Trennung von **H-SS- n** (rot) in Abhängigkeit der Zyklengröße n .

Die Verifizierung mittels Massenspektrometrie war essenziell, um die vorliegenden Makrozyklen eindeutig zu bestätigen, da die Messungen mittels DOSY-Spektroskopie und GPC-Elugrammen vorwiegend relative Abschätzungen zulassen. Die Analyse der erhaltenen Dithia-Cyclophane mittels Massenspektrometrie war unerwartet schwierig, da in keiner der verfügbaren Methoden die Molekülsignale oder eindeutige Fragmente detektiert werden konnten. Nach einigen Versuchen gelang es jedoch alle isolierten Disulfide **H-SS- n** mittels LIFDI-Massenspektrometrie (engl: *liquid injection field desorption ionization*) zu detektieren. Auffällig war, dass, obwohl die LIFDI-MS-Methode als in der Regel milde Methode gilt,^[123] ab dem Trimer **H-SS-3** alle Ringe eine Fragmentierung aufweisen. Für **H-SS-3** wird neben dem Molekülsignal der Verlust zweier Schwefelatome beobachtet. Für **H-SS-5/6/7** wurden jeweils mehrere der niedrigeren Disulfide detektiert. Das LIFDI-Massenspektrum von **H-SS-5** (Abbildung 14) untermauert die Annahme, dass es sich bei den Signalen der niedrigeren Zyklen um Fragmente anstelle von Verunreinigungen der Probe handelt. Dies ist daran zu erkennen, dass das hierin

detektierte Molekülion des Trimers $[\mathbf{H-SS-3}]^+$ sowohl als Schwefeladdukt $[\mathbf{H-SS-3+S}]^+$ als auch mit dem Verlust eines Schwefelatoms $[\mathbf{H-SS-3-S}]^+$ detektiert wurde. Zudem konnte die monomere Einheit als $[\text{Monomer}]^+$ - und $[\text{Monomer-S}]^+$ -Fragmente nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen lassen auf eine Spaltung von Disulfidbrücken schließen, wobei auch weitere Schwefelatome abstrahiert werden können. Der Verlust von Schwefelatomen wurde bspw. in EI-Massenspektrometrie für das Dimer $\mathbf{H-SS-2}$ in der Literatur beobachtet,^[124] welches im hier gemessenen LIFDI-MS-Modus nicht fragmentierte.

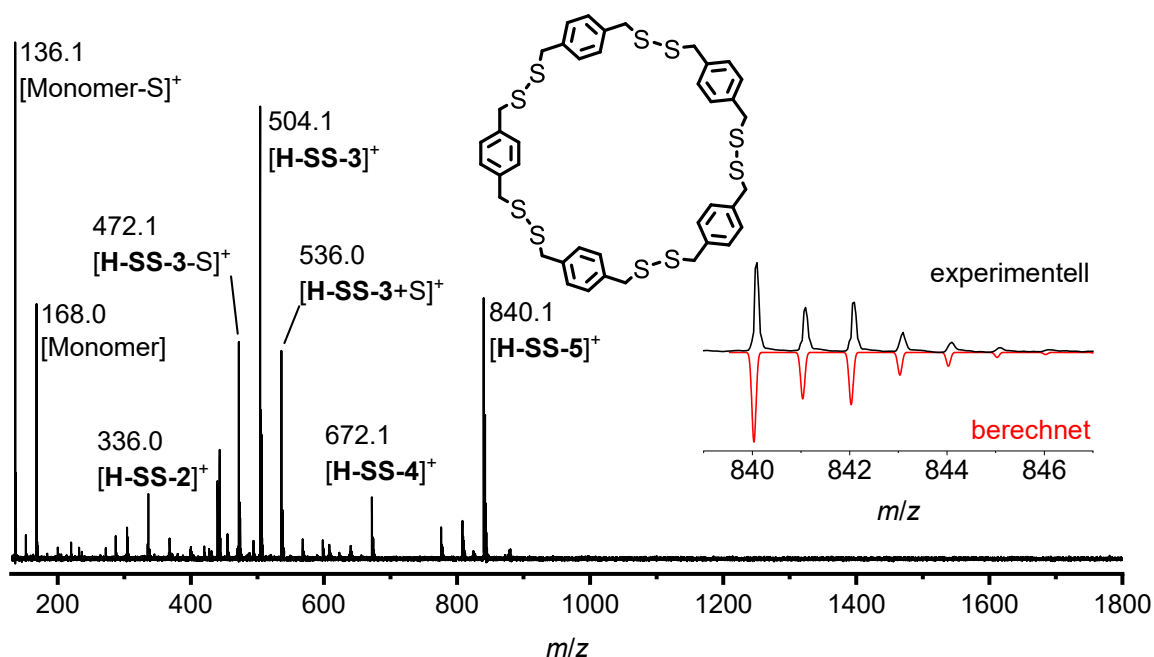
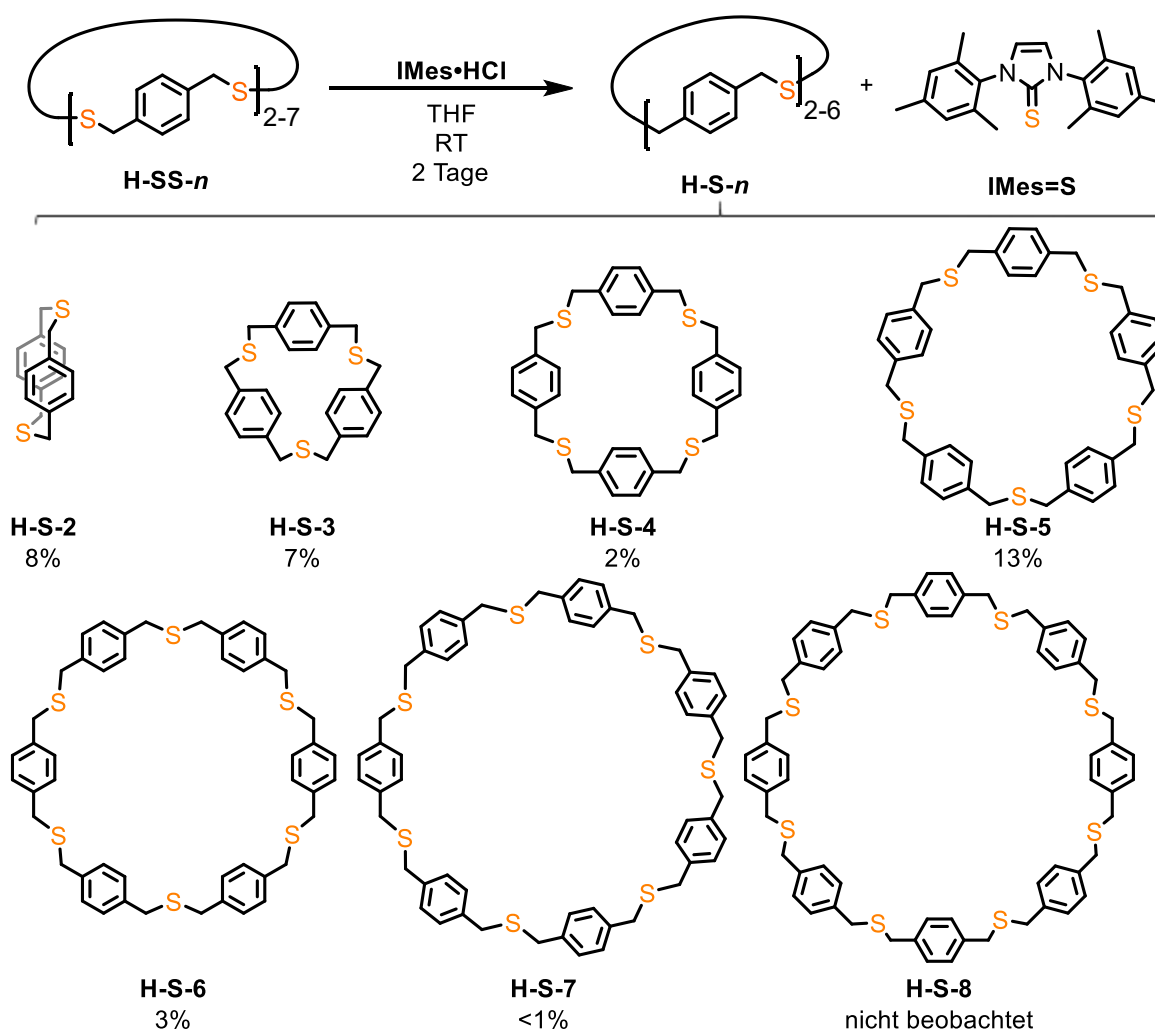


Abbildung 14: LIFDI-Massenspektrum von $\mathbf{H-SS-5}$.

Die bisherigen Experimente erzielten die homologe Reihe der Disulfid-Cyclophane $\mathbf{H-SS-n}$ bis hin zum Heptamer $\mathbf{H-SS-7}$. Die während der Versuchsreihen zur optimierten Synthese der höheren Makrozyklen gewonnenen Erkenntnisse lassen eine Reihe weiterer Modifikationen zu, sodass der Einfluss weiterer Amine und Ammoniumsalze, sowie die Skalierbarkeit der DCC mit HMTA-Zusatz hinsichtlich der höchsten Anteile an $\mathbf{H-SS-5}^+$, tiefergehend untersucht werden sollten. Im Weiteren soll zunächst mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen die Schwefelextrusion auf die isolierten zyklischen Disulfide $\mathbf{H-SS-n}$ angewandt werden.

3.2.2. Schwefelextrusion der Disulfidzyklen zu Thia-[3.*n*]-Paracyclophanen

Die Schwefelextrusion der erhaltenen makrozyklischen Disulfide **H-SS-*n*** erfolgte zunächst aus der Disulfid-Mischung (Schema 38). Diese war gut erhältlich, während die isolierten Spezies durch die notwendige GPC-Trennung und limitierte Injektionsmenge mit bedeutend höherem Ressourcen- und Zeitaufwand zugänglich waren. Die angestrebten Thioether-Strukturen **H-S-*n*** sind in Schema 38 unten dargestellt. Für den weiteren Umsatz wurde die Disulfid-Mischung C_{SS} (Kapitel 3.2.1, Tabelle 7) wegen des höheren Anteils an größeren zyklischen Disulfiden **H-S-5/6/7** verwendet. Nach erfolgter NHC-vermittelter Schwefelextrusion und säulenchromatografischer Abtrennung des Koppelprodukts **IMes=S** wurde das Gemisch aus Makrozyklen **H-S-*n*** in 31% Ausbeute erhalten.



Schema 36: Schwefelextrusion der Disulfidmischung **H-SS-*n*** mit **IMes·HCl** zu den Thioethern **H-S-*n***.

Anschließend wurde die Thioether-Mischung in siedendem Chloroform gelöst und nach 15 min bei Raumtemperatur durch einen Spritzenfilter (0.2 μm) als $\sim 20 \text{ mg mL}^{-1}$ -Lösung für die Gelpermeationschromatografie präpariert (10 mg pro Injektion). Auch hier konnte die Konzentration wie bei den Disulfiden aufgrund der Löslichkeit nicht weiter erhöht werden. Es wurde das gleiche GPC-System wie für die Disulfide verwendet, welches ebenfalls in der Lage war die Thioether innerhalb von 7.5 Stunden (14 GPC-Zyklen), vollständig zu separieren (Abbildung 15). Wie aufgrund der in der verwendeten Eduktmischung **H-SS-*n*** enthaltenen Spezies von **H-SS-2** bis **H-SS-7** zu erwarten, konnten nach der Extrusion Dimer **H-S-2** bis Heptamer **H-S-7** beobachtet werden. Im Gesamtchromatogramm (Abbildung 15a) sind die gesammelten Fraktionen im Farbcode der Makrozyklen gekennzeichnet. Die Vergrößerungen geben die Auftrennung der gesamten Makrozyklenserie (Abbildung 15b), sowie der größten Spezies **H-S-5/6/7** (Abbildung 15c) wieder. **H-S-2**, **H-S-3** und **H-S-4** konnten nach vier, sechs und acht Zyklen abgetrennt werden, während die übrigen größeren Spezies nach 14 Zyklen ausreichend aufgetrennt waren. Auf diese Weise konnten die Thia-Cyclophane aus C_{SS} in den in Schema 38 angegebenen Ausbeuten erhalten werden. Im Nachfolgenden werden die Thioether-Produktmischungen entsprechend dem Startmaterial klassifiziert. Dementsprechend resultiert aus der Disulfid-Mischung C_{SS} die Thioether-Mischung C_S .

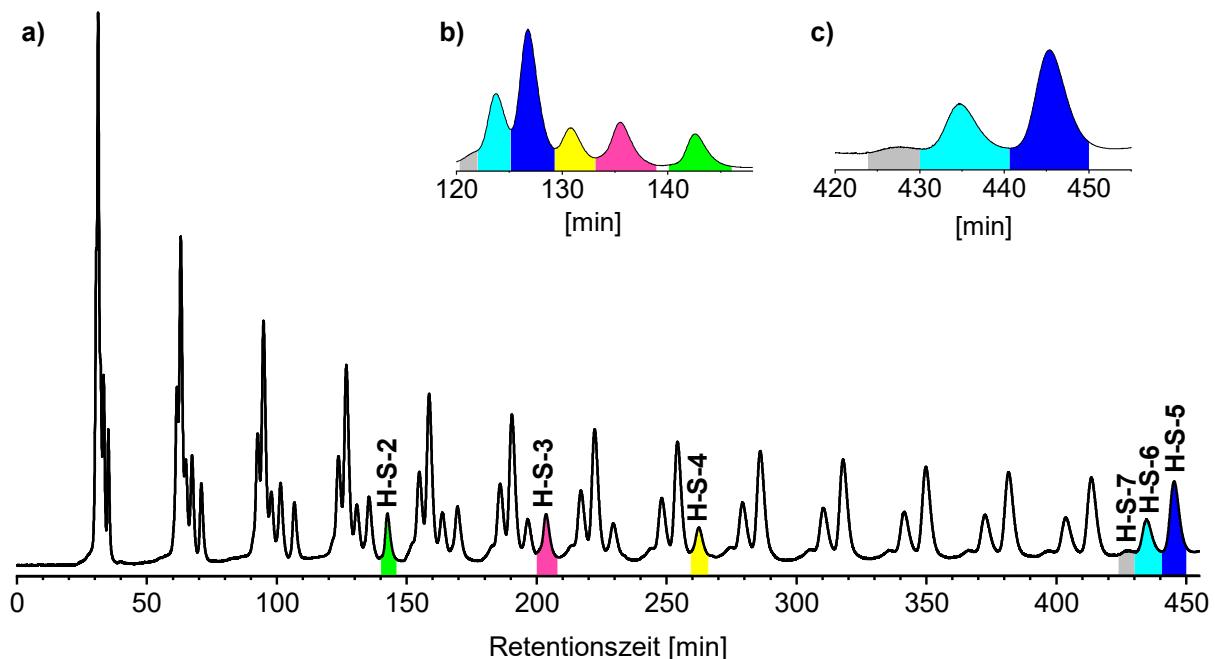
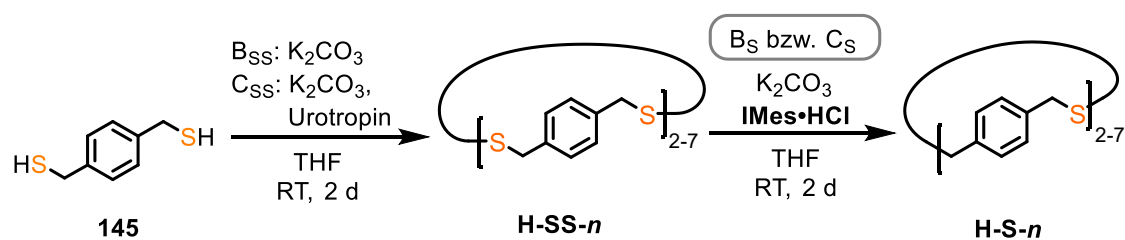


Abbildung 15: GPC-Eluogramm (5 mL min^{-1} , $\lambda = 254 \text{ nm}$) von **H-S-*n*** (C_S aus C_{SS}). Der Farbcode stellt die Ringgröße und in a) und c) die gesammelte Fraktion des entsprechenden Makrozyklus dar: Hellgrün: Dimer, Magenta: Trimer, Gelb: Tetramer, Blau: Pentamer, Cyan: Hexamer und Grau: Heptamer.

Die isolierten Ausbeuten der Thioether korrelieren mit der Makrozyklen-Verteilung der Disulfide **H-SS-*n*** aus C_{SS} . Dies wird in Form der relativen Ausbeuten deutlich (Tabelle 8). Das Verteilungmaximum verlagerte sich vom Disulfid-Trimer **H-SS-3** zum Thioether-Pentamer **H-S-5**, sodass auch der Anteil an Hexamer 10% anstelle der vorherigen 2% betrug. Die kleineren Kongenere **H-S-2** und **H-S-3** waren mit 24% und 21% gleichermaßen vertreten, wobei ein Verteilungsminimum bei **H-S-4** deutlich wird. Um mehr Daten bezüglich dieser Beobachtung zu erhalten, wurde auch die Mischung B_{SS} der Disulfide eingesetzt, da diese einen stärkeren Kontrast in der Größenverteilung zu C_{SS} besitzt als A_{SS} (Kapitel 3.2.1, Tabelle 7). Auch für B_S lag das neue Populationsmaximum bei **H-S-5**, während Dimer, Tetramer und Hexamer in etwa gleichen Anteilen von 20% bis 23% erhalten wurden. Die Oligomerverteilung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC-Integral abgeglichen und verifizierte die Beobachtungen. Die vollständigen Daten sind im Experimentaltel aufgeführt (Kapitel II-2.9, Tabelle 24). Die erhaltenen Mischungen B_S und C_S ergeben somit die zu der eingesetzten Disulfid-Mischung analogen makrozyklischen Thioether. Die Größenverteilung dagegen unterschied sich signifikant zu der vorherigen.



Schema 37: Schwefelextrusion (B_S und C_S) der Disulfid-Mischungen B_{SS} und C_{SS} .

Tabelle 8: Relative Ausbeuten der Disulfide **H-SS-*n*** aus der Reaktion B_{SS} und C_{SS} , sowie die jeweiligen erhaltenen Thioether **H-S-*n*** nach Schwefelextrusion der Mischung B_{SS} und C_{SS} zu B_S und C_S (Schema 37). Alle Angaben sind Mittelwerte aus zwei unabhängigen Reaktionen.

Eintrag	Relative Ausbeute (%) von H-SS-<i>n</i>						Relative Ausbeute (%) von H-S-<i>n</i>				
	2	3	4	5	6	7	2	3	4	5	6
B_{SS}/B_S	23	43	19	9	5	n.d.	20	14	20	33	23
C_{SS}/C_S	10	44	26	10	6	2	24	21	6	39	10

Alle isolierten Spezies wurden charakterisiert, wobei die analytischen Daten der literaturbekannten Thia-Cyclophane **H-S-2**,^[125] **H-S-3**^[39] und **H-S-4**^[21b] mit der Literatur übereinstimmten. Die bisher unbekannt Strukturen **H-S-5** und **H-S-6** konnten ebenfalls charakterisiert werden, wobei durch Erhalt der homologen Thioether-Reihe **H-S-*n*** eine

Veränderung des Verhaltens im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festgestellt wurde (Abbildung 16). Wie bei den Disulfiden auch, können die dimere und trimere Spezies im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum über die Methylenprotonen bei 3.81 ppm und 3.62 ppm eindeutig zugeordnet werden. Die Singulets der Aromatenprotonen dieser beiden Thia-Cyclophane sind hingegen mit chemischen Verschiebungen von 6.86 ppm und 6.85 ppm fast identisch. Hin zum Hexamer **H-S-6** bei 7.21 ppm liegt das Aromatensignal zunehmend bei tieferem Feld. Die Disulfidspezies **H-SS- n** zeigen einen ähnlichen Trend, doch unterscheidet sich nur das Signal des Dimers **H-SS-2** signifikant von den anderen. Die benzylichen Protonen verhalten sich anders, verdeutlicht im Ausschnitt rechts. Neben dem gut unterscheidbaren **H-S-2** und **H-S-3** wurde das Tetramer **H-S-4** überlappend mit Pentamer **H-S-5** bei 3.56 ppm vorgefunden, sodass diese im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als **H-S-4+5** gekennzeichnet wurden. **H-S-6** wurde entgegen dem erwarteten Trend durch die Disulfid-Serie mit einer chemischen Verschiebung von 3.57 ppm bei tieferem Feld detektiert. Die tieffeldseitige Schulter des Singulets von **H-S-6** konnte als Heptamer identifiziert werden, sodass das Signal in der Mischung als **H-S-6+** gekennzeichnet wurde, um mögliche größere, aber nicht identifizierte Spezies einzuschließen. Solche variablen Verschiebungen wurden ebenfalls für $[2_n]\text{Cyclophane}$ beobachtet.^[9e]

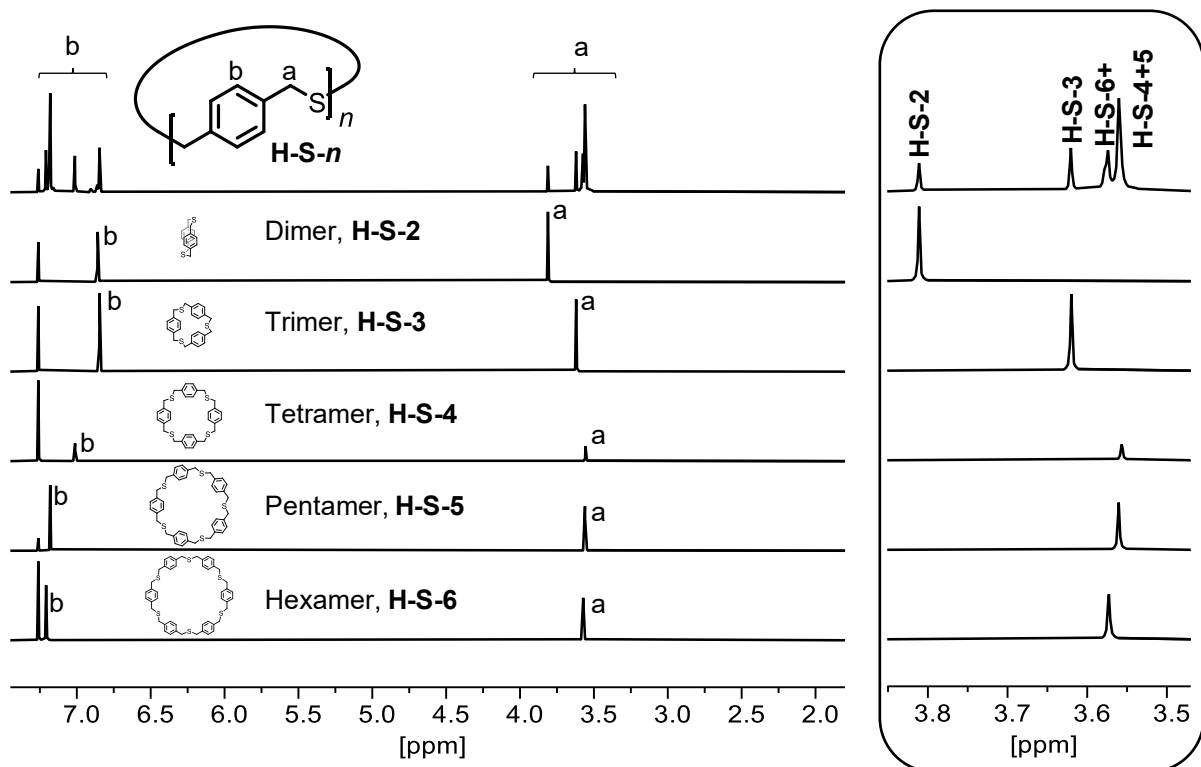


Abbildung 16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CDCl_3) der Thioether Mischung **H-S- n** und der isolierten Spezies **H-S-2/3/4/5/6**, als Gesamtspektrum (links) und als Vergrößerung auf die Methylenprotonen a (rechts).

Das Heptamer **H-S-7** konnte in Spuren im Elugramm der GPC-Trennung beobachtet und aufgrund präparativer Schwierigkeiten nicht erfolgreich in reiner Form, sondern in einer Mischung mit **H-S-4**, isoliert werden. Bei weiteren Versuchen zur Abtrennung konnte die geringe Menge an Heptamer nicht wiedergewonnen werden, weshalb dieses ausschließlich mit einem $^1\text{H-NMR}$ in der besagten Mischung, sowie durch eine LIFDI-MS-Messung (Kapitel IV-J) nachgewiesen werden konnte. Die übrigen Thioether wurden rein erhalten und als gesättigte Lösungen mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die in Abbildung 16 gezeigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren geben damit auch durch die Relation der Produktsignale zum Lösungsmittelsignal Aufschluss über die Löslichkeit der Substanzen in Chloroform. Es wird deutlich, dass **H-S-4** im Vergleich zu den anderen Makrozyklen eine geringe Löslichkeit und **H-S-5** eine signifikant höhere Löslichkeit besitzt.

Die Verifizierung der Thia-Cyclophane durch Massenspektrometrie war vergleichbar problematisch, wie bei den Vorläufermolekülen **H-SS-n**. Schließlich gelang es jedoch die Molekülsignale mittels LIFDI-Massenspektrometrie zu detektieren (Kapitel IV-E).

Die Einkristalle des Hexamers **H-S-6** konnten aus einer Dichlormethan-Lösung erhalten werden, sodass eine Festkörperstruktur erhalten wurde (Abbildung 17). **H-S-6** kristallisiert lösungsmittelfrei mit drei Molekülen pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/n$ in einer Fischgrätenstruktur (Abbildung 17b). Die C—S—C-Winkel betragen 99° , 101° und 102° und sind somit vergleichbar zu den Winkeln des literaturbekannten Tetramers **H-S-4** von 101.9° und 102.6° .^[126]

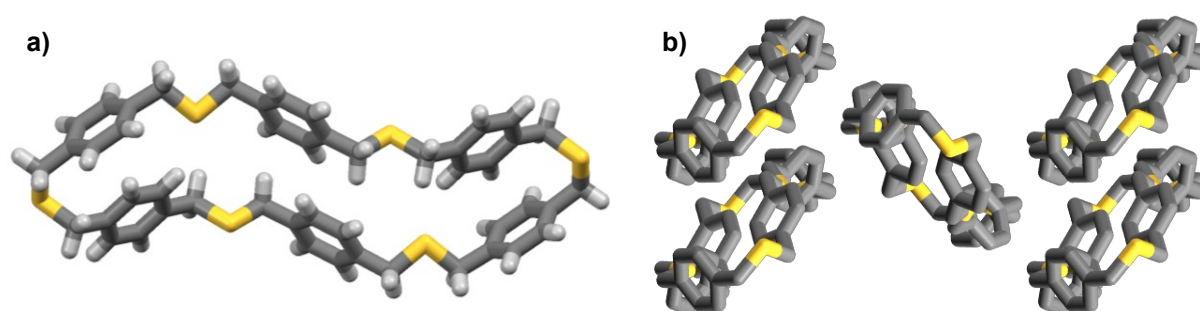
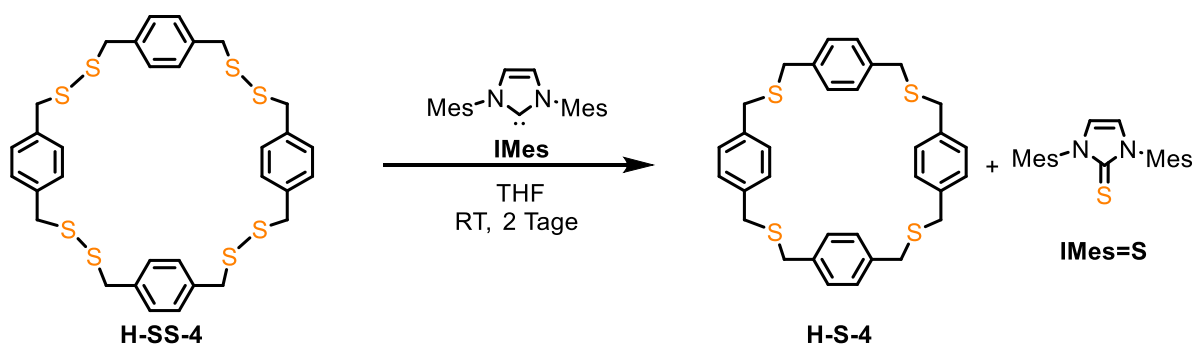


Abbildung 17: Stabmodelle der Festkörperstruktur von **H-S-6** als a) Einzelmolekül mit Ansicht entlang der kristallographischen b-Achse und b) Packungsmotiv ohne Wasserstoffatome, mit Ansicht entlang der kristallographischen a^* -Achse. Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Gelb: Schwefel.

3.2.3. Untersuchungen zum Mechanismus der Schwefelextrusion durch NHCs

Mit den NMR- und GPC-Daten der Thioether **H-S-*n*** war es möglich das Phänomen der erhaltenen Ausbeuten aus Tabelle 8 näher zu untersuchen. Hierzu wurde die Schwefelextrusion mit NHCs wie in der Literatur für HMPT^[39, 50] an den isolierten Disulfid-Spezies erprobt (Schema 38). Aufgrund der geringen erhaltenen Mengen an großen Makrozyklen wurden **H-SS-2**, **H-SS-3** und **H-SS-4** eingesetzt. Um eindeutige Ergebnisse zu erhalten, wurde das freie Carben **IMes** verwendet, da so mögliche Einflüsse durch Kaliumcarbonat vermieden werden konnten.



Schema 38: Schwefelextrusion eines isolierten Disulfid-Makrozyklus am Beispiel von Disulfid **H-SS-4** zum Thia-Cyclophan **H-S-4**.

Die nach der Säulenchromatografie erhaltenen ¹H-NMR-Spektren (Abbildung 18b-d) zeigen eine Mischung verschiedener zyklischer Thioether **H-S-*n*** (Abbildung 18a), obwohl jeweils eine isolierte Disulfid-Spezies eingesetzt wurde. Dies konnte mit GPC-Elugrammen weiter belegt werden (Abbildung 18e-l), da hier im Gegensatz zum NMR auch eine Auflösung von **H-S-4** und **H-S-5** möglich ist. Zum Vergleich wurden die vorher erhaltenen Reinchromatogramme der jeweiligen Makrozyklen (e-l) den erhaltenen Thioether-Mischungen (j-l) gegenübergestellt. Die weniger aufgelöste Trennung des Trimers (magenta) und Tetramers (gelb) in j) resultierte aus einem geringfügigen Rückstand von **IMes=S**. Die GPC-Elugramme zeigen den Trend, dass bei Verwendung von **H-SS-2** mehr **H-S-2** vorliegt als beim Einsatz von **H-SS-4**. Umgekehrt ist auch ein erhöhter Anteil der größeren Spezies **H-S-4/5/6** aus **H-SS-4** gegenüber **H-SS-2** zu beobachten. Aus diesen Ergebnissen folgt die korrigierte Reaktionsübersicht Schema 39.

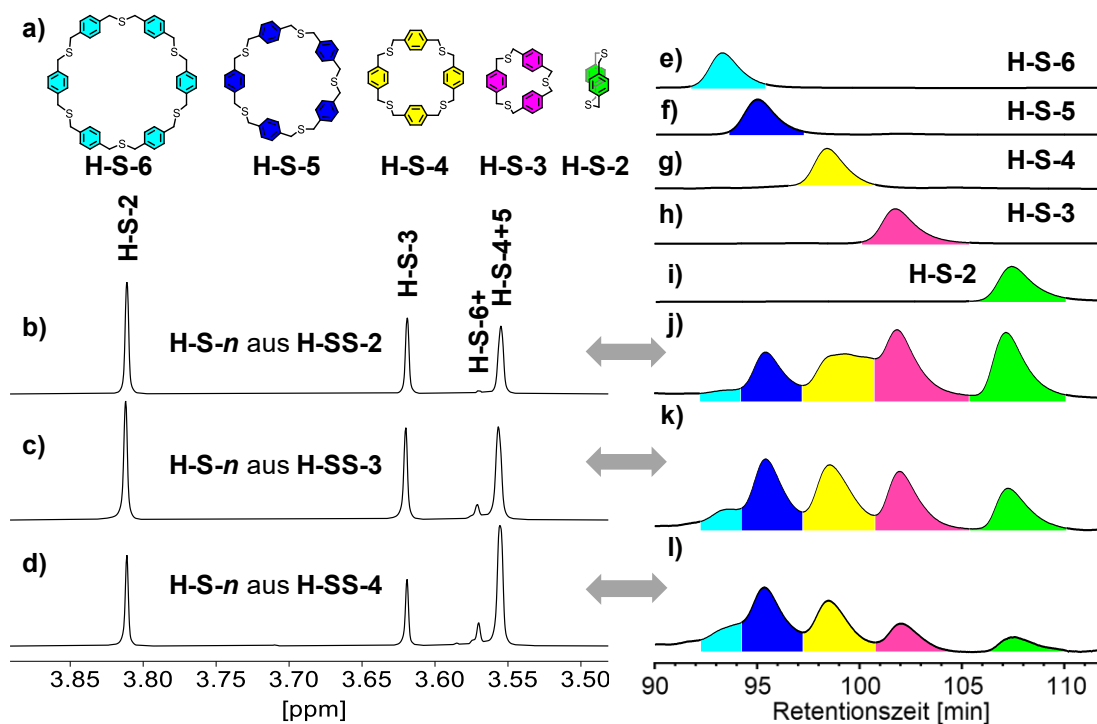
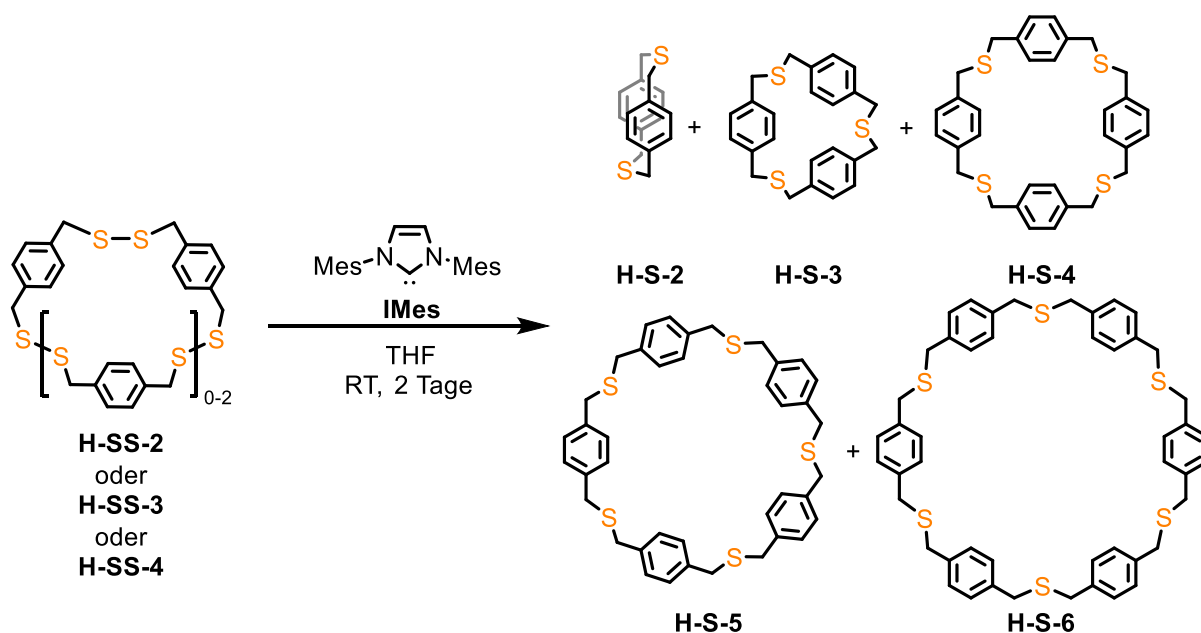
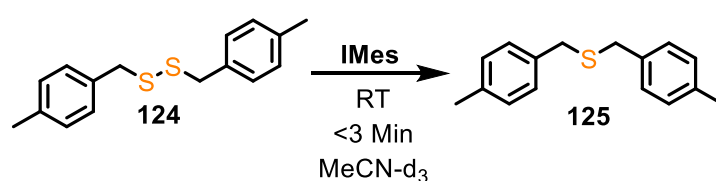


Abbildung 18: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren des Produktgemischs erhalten aus den isolierten Disulfid-Spezies (a): b) **H-SS-2**, c) **H-SS-3** und d) **H-SS-4** nach Abtrennung von **IMes=S**. Ausschnitte der GPC-Eluogramme der isolierten Spezies e) **H-S-6**, f) **H-S-5**, g) **H-S-4**, h) **H-S-3** und i) **H-S-2**, sowie der in j), k) und l) gezeigten aus **H-SS-2**, **H-SS-3** und **H-SS-4** erhaltenen Produktmischungen. Farbgebung dient der Unterscheidung der Fraktionen: Hellgrün: Dimer, Magenta: Trimer, Gelb: Tetramer, Dunkelblau: Pentamer, Cyan: Hexamer.



Schema 39: Schwefelextrusion eines isolierten Disulfid-Makrozyklus **H-SS-2**, **H-SS-3** oder **H-SS-4** mit **IMes**.

Der Erhalt einer Thioether-Mischung aus den isolierten Disulfid-Spezies lässt auf eine Metathese schließen, welche unter den Reaktionsbedingungen der Schwefelextrusion abläuft. Dies korreliert mit der berichteten NHC-katalysierten Disulfid-Metathese der Nguyen-Gruppe.^[42a] Für die Schwefelextrusion an Dithia-Cyclophanen mit Phosphoramiden wurde eine solche Nebenreaktion ausschließlich in einer Bemerkung von Vögtle und Böckmann angedeutet, laut derer sie den Erhalt einer Produktmischung nach der Umsetzung eines Disulfid-Dimers mit Hexaethylphosphortriamin (HEPT) erhielten.^[23a] In anderen Publikationen ist hingegen kein Verweis auf solche Mischungen zu finden.^[39, 50, 55c, 55e, 55f] Dies entspricht zunächst nicht der Erwartung, da analog zu den NHCs durch die Gruppe von Nguyen^[42a] von Caraballo *et al.* Phosphine, darunter auch HEPT, katalytisch für den Disulfid-Austausch eingesetzt wurden.^[42b] Die Disulfid-Metathese war demnach nach acht Minuten beendet, während das Aminophosphin vollständig zum Thiophosphoramidderivat abreagierte. Dieses Ergebnis ließ darauf schließen, dass die Extrusion langsamer ablief als der Disulfid-Austausch.^[42b, 42k] In der Entwicklung der Schwefelextrusion mit HEPT durch Gleason und Harpp konnte bei Mischung zweier Disulfid-Spezies eine Mischung von vier Thioethern erhalten werden.^[49a] Dies stimmt mit den genannten Beobachtungen überein.^[42b, 42k] Für die Disulfid-Metathese, sowie die Schwefelextrusion durch HEPT konnte eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in polaren Lösungsmitteln festgestellt werden.^[42b, 49a] Die Gruppe von Johnson berichtete zwar nicht von Nebenprodukten, stellte jedoch eine unvollständige Reaktion mit HEPT gegenüber HMPT fest, welche sie schlussfolgern ließ, dass HEPT ein schwächeres Schwefelextrusionsreagenz ist.^[39]



Schema 40: Zur Kinetikmessung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie eingesetzte Schwefelextrusion von **124**.

Um mehr Aufschluss über die Geschwindigkeit der Schwefelextrusion und der Disulfid-Metathese zu erhalten, wurden kinetische Untersuchungen der Schwefelextrusion des Disulfids **124** unternommen (Schema 40). Eine Verfolgung der Reaktion (Abbildung 19) in einem Reaktor (Abbildung 19) mit ¹H-NMR-Spektroskopie gelang nicht, da die Reaktion innerhalb von drei Minuten beendet war und die Messung zu wenige Datenpunkte für eine weiterführende Auswertung ergab.

Um eine Abschätzung der Geschwindigkeit der Extrusion gegenüber dem Disulfid-Austausch treffen zu können, wurde eine qualitative Untersuchung per Gaschromatografie mit Massenspektrometrikopplung (GC-MS) durchgeführt (Schema 41). Drei Vergleichsexperimente A-C sollten den Disulfid-Austausch untersuchen.

Hierzu wurde in A eine Mischung der Disulfide **124** und **131b** in Tetrahydrofuran über 24 Stunden gerührt. In B wurde, wie auch bei der Extrusion, Kaliumcarbonat und in C, nach

Crocker *et al.*,^[42a] eine katalytische Menge **IMes** zu den Disulfiden zugegeben. In A und B konnten nur Spuren des heterosubstituierten Disulfids **146** detektiert werden, während **124** und **131b** in unveränderter Konzentration vorlagen. Diese wiesen aufgrund der nicht kalibrierten Messung, ein Verhältnis von gemittelt 60:37 im Gaschromatogramm auf. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte ein 1:1-Verhältnis von **124** und **131b** bestätigt werden. Weitere Informationen wurden nicht über NMR-Spektroskopie erhalten, da die Signale der Mischkomponenten **146** und **147** mit den Signalen der homosubstituierten Verbindungen überlappen. In C lag eine **124:131b:146**-Verteilung von 48:15:38 vor. Das zeigt den Einfluss der katalytischen Menge NHC auf die Disulfidkomponenten, da das heterosubstituierte Disulfid **146** nun in einer signifikanten Menge vorlag. Entsprechend der Ergebnisse zu kurzen Reaktionszeiten der Disulfid-Metathese von Crocker *et al.*, ist davon auszugehen, dass hierbei das Reaktionsgleichgewicht erreicht wurde.^[42a] Die Experimente D und E erfolgten durch stöchiometrische Zugabe der Extrusionsreagenzien **IMes** bzw. **IMes·HCl** mit Kaliumcarbonat. Hierbei wurde eine **125:132b:147**-Verteilung von 24:21:55 (D) und 28:15:57 (E) detektiert. Unter der Annahme, dass die Thioether vergleichbares Ionisationsverhalten in der GC-MS aufweisen, führen beide Extrusionen zu einer vergleichbaren Verteilung der Thioether. In dieser liegt der heterosubstituierte Thioether **147** in signifikanten Mengen vor. Daher kann darauf geschlossen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Metathese wenigstens in der gleichen Größenordnung derjenigen der Extrusion ist. Es kann jedoch nicht darauf geschlossen werden, dass das dynamische Gleichgewicht der Metathese erreicht wurde und in den Extrusionsprodukten widerspiegelt wird. Allerdings kann gezeigt werden, dass **IMes** und **IMes·HCl** mit Kaliumcarbonat als Extrusionsmittel zur gleichen Produktverteilung führen.

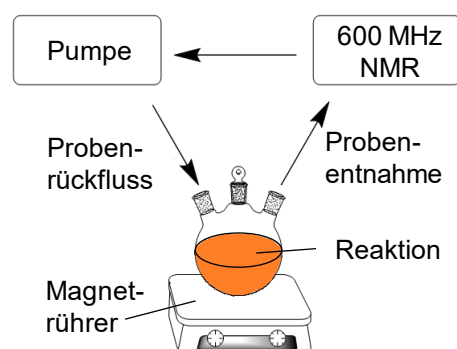
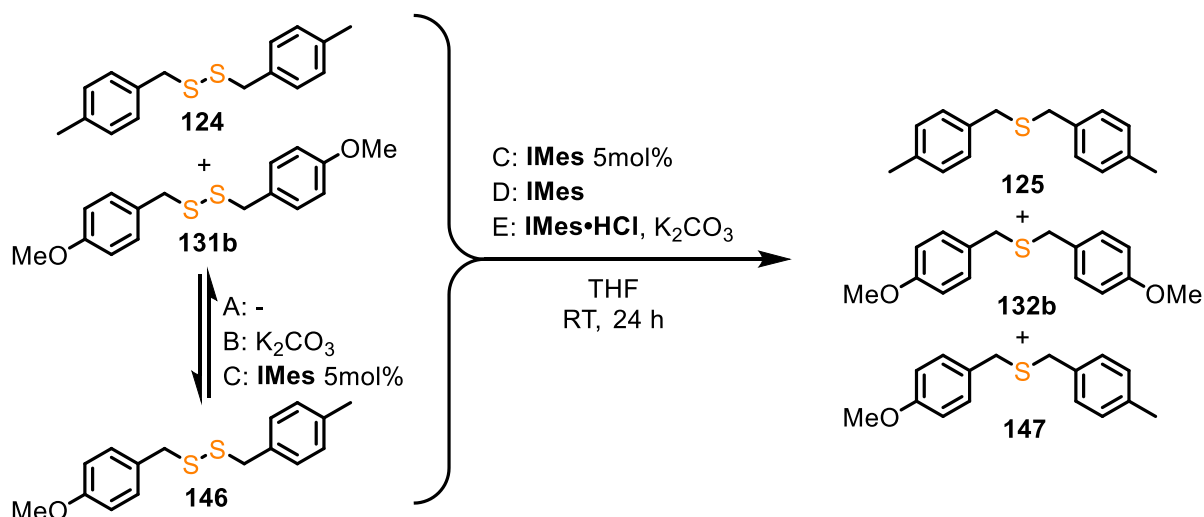


Abbildung 19: Aufbau der Kinetikmessung mit automatischer NMR-Probenentnahme aus der laufenden Reaktion (rechts).



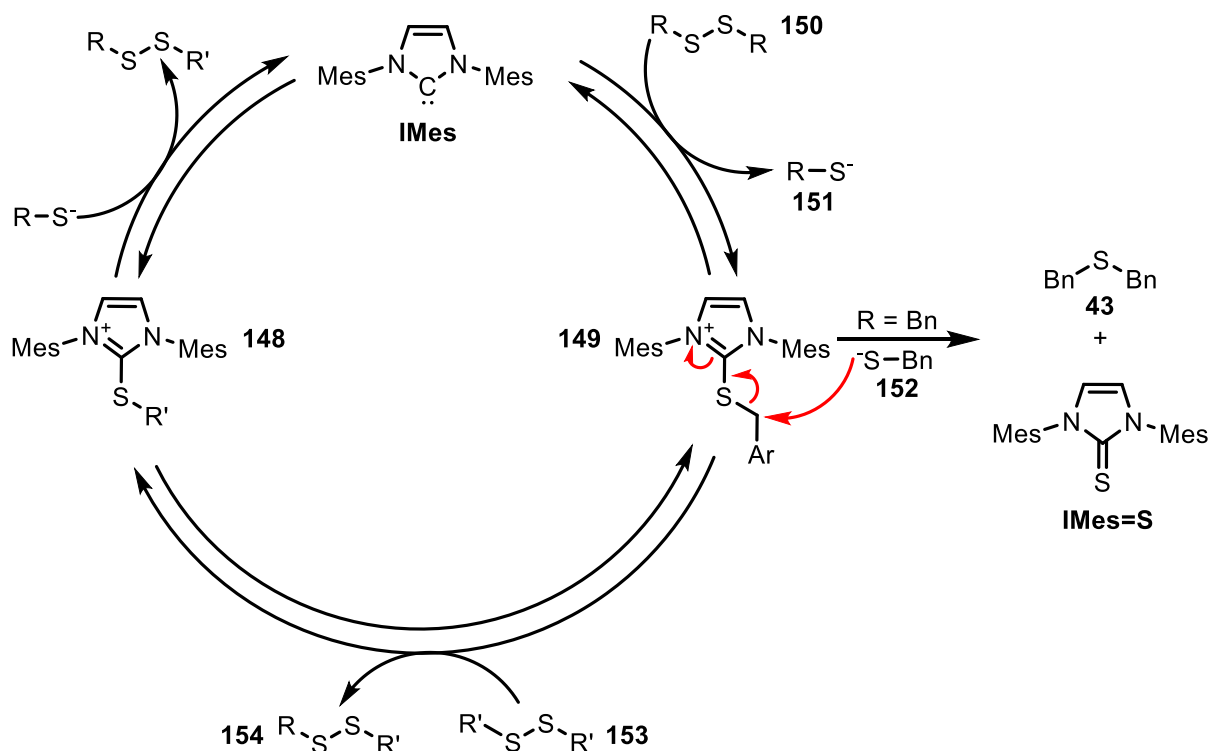
Schema 41: Kontrollexperimente anhand der Disulfide **124** und **131b** zur Einschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit der Extrusion gegenüber der Disulfid-Metathese.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen lässt sich der Mechanismus der Schwefelextrusion erweitern, sodass die vorgelagerte reversible Disulfid-Metathese enthalten ist, aus welcher die Schwefelextrusion irreversibel abzweigt und zum Thioether führt (Schema 42). Durch den Satz von Hess konnte anhand der optimierten Strukturen (R = Bn) mittels DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G(d,p)) eine freie Enthalpie von $\Delta G = +332 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Bildung des NHC-Addukts **149** bestimmt werden, womit die Rückreaktion zum NHC (**IMes**) und Disulfid **150** exergonisch ist. Die irreversible Weiterreaktion des NHC-Addukts **149** mit Benzylthiolat **152** zum Thioether **43** und dem Thioharnstoff **IMes=S** weist eine, gegenüber der exergonischen Rückreaktion begünstigende, freie Enthalpie von $\Delta G = -473 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf.

Nachfolgend werden drei Schlussfolgerungen aus den bisherigen Experimenten bezüglich der Schwefelextrusion der Dithia-Cyclophane erläutert:

I. Die erhaltenen Ergebnisse der Schwefelextrusionen der isolierten Dithia-Cyclophane **H-SS-2**, **H-SS-3** und **H-SS-4** spiegeln teilweise das Ziel aus Kapitel 3.2.1 wider. Dieses bestand darin höhere Thia-Cyclophane **H-S-n** zu erhalten, indem der Anteil größerer Disulfide **H-SS-n** erhöht wird. Die erhaltenen Thioether-Verteilungen B_S und C_S aus den Disulfid-Mischungen mit Kaliumcarbonat ohne (B_{SS}) und mit Urotropin als Additiv (C_{SS}) zeigen beide ein Verteilungsmaximum beim Thioether-Pentamer **H-S-5** und keinen erhöhten Anteil an höheren Thia-Cyclophanen größer als das Hexamer **H-S-6**. Im Gegenteil war **H-S-6** in der Reaktion B_S anteilig mehr enthalten als in C_S, sodass eine solche Optimierung der Disulfid-Zyklusverteilung bei der Schwefelextrusion zunächst nicht sinnvoll erscheint.

II. Die aufwendige Trennung der makrozyklischen Disulfide **H-SS-*n*** bietet neben dem Sammeln analytischer Daten keinen Mehrwert für die Synthese der zugehörigen Thioether **H-S-*n***. Aus diesem Grund wird im Folgenden immer die gut erhältliche Mischung der Disulfide extruiert und anschließend getrennt.

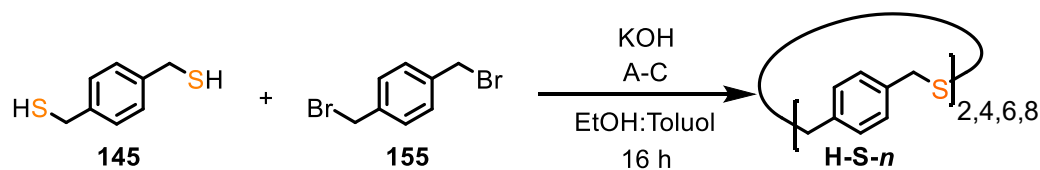


Schema 42: Erweiterter Reaktionsmechanismus der durch NHC initiierten Schwefelextrusion mit vorgelagerter Disulfid-Metathese nach der Gruppe von Nguyen.^[42a]

III. Die isolierte Gesamtausbeute der Schwefelextrusion ist mit gemittelt 31% vergleichsweise niedrig gegenüber der analogen Modellverbindung **124** von 97%. Aus diesem Grund wurde das Koppelprodukt **IMes=S** ebenfalls für B_S und C_S isoliert. Dieses fiel hierbei in quantitativer Ausbeute an. Das bestätigt den quantitativen Ablauf der Schwefelextrusion für die Makrozyklen **H-SS-*n***, was mit der analogen Modellverbindung **124** übereinstimmt. Hinweise auf die Bildung von linearen, offenkettigen Strukturen als Nebenprodukte konnten nicht erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit sind ungelöste, polymere Strukturen oder größere Makrozyklen, welche jedoch nicht nachgewiesen wurden. Dies konnte nicht weiter entschlüsselt werden, sodass die Frage offenblieb, wie der Verbleib der übrigen 69% der Thioether **H-S-*n*** zu erklären ist. Die Extrusion der Makrozyklen ist aufgrund der vorgelagerten Disulfid-Metathese komplexer als die Extrusion der einfach dibenzylischen Disulfide **131**, sodass der Ausbeuteunterschied hiermit im Zusammenhang stehen könnte und weiterer Untersuchungen bedarf.

3.2.4. Nukleophile Substitution als Alternative zur Schwefelextrusion

Die Synthese der Thia-Cyclophane mit der neu entwickelten Schwefelextrusion durch NHCs war erfolgreich, doch soll im Folgenden die klassische Herangehensweise durch nukleophile Substitution erörtert werden. Diese wurde, wie bereits erwähnt, bis heute vorwiegend eingesetzt um auf dimere Thioether-Strukturen abzielen,^[15a, 19d, 19e, 24e, 29, 127] wobei auch größere Systeme wie Trimere oder Tetramere als Nebenprodukte^[53b, 56] und selten als Zielprodukte^[21b, 23c] isoliert wurden.



A: 110 °C, Zugabe von **145** (1.25 mM) und **155** (1.25 mM) über 10 h

B: RT, Zugabe von **145** (1.25 mM) und **155** (1.25 mM) über 2 min

C: RT, Zugabe von **145** (12.5 mM) und **155** (12.5 mM) über ~15 s

Schema 43: Nukleophile Substitution von Dithiol **145** und **155** zu Makrozyklen **H-S-*n*** mit KOH (14 Äq.) vorgelöst in 1:1 Ethanol:Toluol, unter den Bedingungen A-C.

Tabelle 9: Übersicht der aus Schema 43 erhaltenen Thioether-Verteilung aus GPC-Integralen.

Eintrag	Relativer Anteil (%) von H-S-<i>n</i>			
	H-S-2	H-S-4	H-S-6	H-S-8
A	88	—	12 ^[b]	—
B	69	—	31 ^[b]	—
C ^[a]	31	10	42	19

^[a] Mittelwert aus zwei unabhängigen Experimenten. ^[b] Zu geringe Auflösung der Signale von **H-S-4/6/8**, das Integral wurde daher zusammengefasst.

Zur gezielten Synthese von Dimersystemen sind Hochverdünnungsmethoden vorteilhaft, um Oligomerisierungen zu vermeiden. Hierzu werden die Reaktanden **145** und **155** (Schema 43) vorgelöst und langsam, simultan zu einer basenhaltigen Lösung zugetropft.^[15a, 19d, 19e, 26b] Diese Bedingungen sind in Schema 43 (A) wiedergegeben. Die erhaltene Thioether-Mischung **H-S-*n*** wurde nach wässriger Aufarbeitung in 69% erhalten und nach Filtration über einen Spritzenfilter (0.2 µm) *via* GPC analysiert (Tabelle 9) und ergab das Dimer in einem Verhältnis von 88:12 gegenüber den höheren Thia-Cyclophanen (**H-S-4/6/8**). In B wurde die Konzentration der Reaktion beibehalten, die Zugabezeit jedoch

von zehn Stunden auf zwei Minuten reduziert, wodurch der Effekt der Hochverdünnung aufgehoben worden ist. Dies äußerte sich in einem fast dreifachen Anteil an höheren Cyclophanen und spiegelte sich in einem Verhältnis von 69:31 wider. Eine genauere Auflösung der Anteile höherer Makrozyklen konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Gelpermeationschromatografie aufgrund einer schlechten Signaltrennung nicht angegeben werden. Beide Chromatogramme sind in Abbildung 685 (Kapitel IV-G) beigefügt. In einem weiteren Schritt wurden für C die Konzentrationen um ein zehnfaches gesteigert, sowie die Zugabegeschwindigkeit auf 15 Sekunden erhöht. Diese Konzentration entspricht derjenigen der für die **H-SS-*n*** eingesetzten DCC. Die Gesamtausbeute sank dabei auf 53%. Dafür gelang es jedoch ein Verhältnis von 31:71 zu erreichen, wodurch der Anteil der höheren Oligomere den Anteil des Dimers **H-S-2** überwog. In diesem Fall konnte eine ausreichende Auftrennung per Gelpermeationschromatografie erreicht werden (Abbildung 20), sodass die Verteilung der Thioether-Serie **H-S-*n*** quantifiziert werden konnte. Nach erfolgter Auftrennung der Thia-Cyclophane konnte das bisher schwer erhältliche Hexamer **H-S-6** in 15% isolierter Ausbeute und das bisher unerreichte Octamer **H-S-8** in 8% Ausbeute isoliert werden. Das GPC-Eluogramm (Abbildung 20a) zeigt eine gute Trennung der Makrozyklen **H-S-*n*** aus der nukleophilen Substitution, welche verglichen mit der Mischung aus der Extrusion innerhalb der Hälfte an GPC-Zyklen vollständig getrennt waren. Die GPC-Ausschnitte b) und c) verdeutlichen die Übereinstimmung der Retentionszeiten, sowie das erwartete Fehlen der ungeradzahligen Thioether **H-S-3** und **H-S-5** in der Thioether-Mischung aus der nukleophilen Substitution. Eine weitere Konzentration der Reaktionsbedingungen wäre denkbar, doch war dies aufgrund der Löslichkeit der Edukte nicht durchzuführen. In zukünftigen Experimenten könnte die Verwendung einer Kugelmühle in Betracht gezogen werden, wie sie bereits für die Disulfid-Metathese eingesetzt wurde.^[42g]

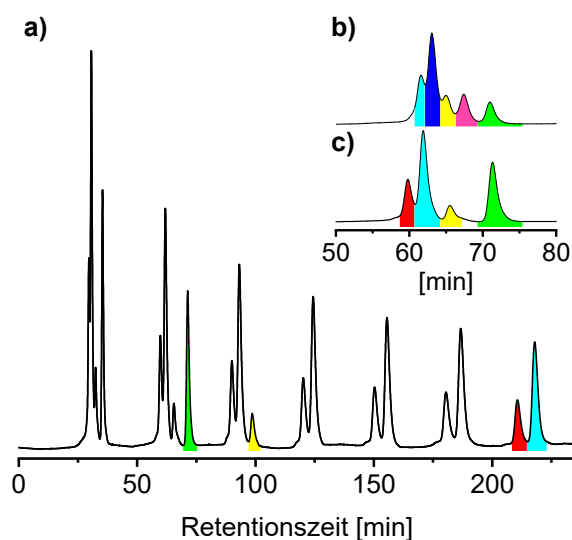
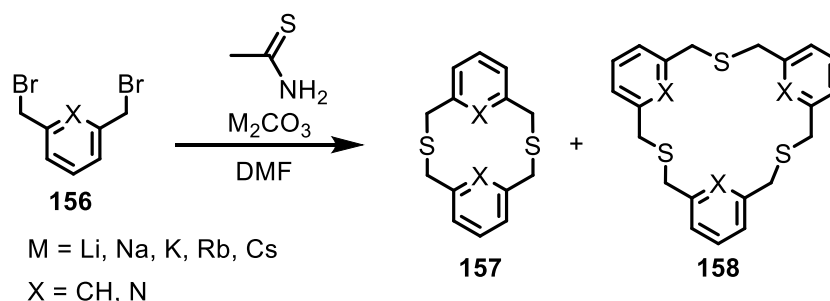


Abbildung 20: GPC-Eluogramm (CHCl_3 , 5 mL min^{-1} , $\lambda = 254 \text{ nm}$) der Makrozyklen-Mischung aus C (Schema 43). Globale Ansicht (a) gibt farblich die gesammelten Fraktionen wieder. b) ist ein Ausschnitt der Trennung der durch die Extrusion erhaltenen Makrozyklen (C_s , Kapitel 3.2.2), c) ist ein Ausschnitt von a). Farbgebung: Hellgrün: Dimer, Magenta: Trimer, Gelb: Tetramer, Dunkelblau: Pentamer, Cyan: Hexamer und Rot: Octamer.

Der direkte Erfolg der Synthese höherer Thia-Cyclophane über die nukleophile Substitution zeigt das Potenzial dieser weit verbreiteten Methode. Außerdem stellen die Thia-Cyclophane potenzielle Edukte für die Herstellung von höheren Kohlenwasserstoff-Cyclophanen dar,^[8, 24d, 24e, 39, 55d, 56] welche seit Jahrzehnten von Interesse sind.^[9b-e, 39, 128] In der Literatur konnte ausschließlich eine methodische Verbesserung für vergleichbare Systeme von Ley und Vögtle gefunden werden. Sie steuerten die Verhältnisse des untersuchten Thioether-Dimers und -Trimers durch unterschiedlich große Kationen der eingesetzten Base (Schema 44). Hierbei konnte eine Bevorzugung der Trimere **158** gegenüber den Dimeren **157** beim Einsatz der größeren Metallkationen festgestellt werden. In diesem Fall waren ungeradzahlige Spezies möglich, da die Reaktion von einem benzylichen Bromid und Thioacetamid anstelle eines Dithiols ausging.^[23c]



Schema 44: Modifikation von Thioether-Cyclophansynthesen über die nukleophile Substitution.^[23c]

Die bisher geeignetste Reaktionsbedingung C ergab 53% Gesamtausbeute und übersteigt damit signifikant die der Schwefelextrusion von 31%. Zudem konnten im Vergleich höhere Ausbeuten für **H-S-6** und das mit der Extrusion bisher unzugängliche **H-S-8** erzielt werden. Zwei weitere Vorteile gegenüber der Schwefelextrusionsmethode waren die einfachen Edukte **145** und **155** und das Verkürzen des Prozesses um eine Synthesestufe, da die Disulfide **H-SS-n** nicht aufgebaut werden müssen. Ein letzter Vorteil ist teilweise auch ein Nachteil gegenüber der Extrusion, da die Substitution wie in Schema 43 nur geradzahlige Oligomere erzielen kann. Dies führt zu einer effizienteren Trennung. Die Schwefelextrusion lässt sich dahingegen gut hochskalieren, was bei der nukleophilen Substitution schwieriger ist. Dies wird aus den erhaltenen Ergebnisse aus Tabelle 9 ersichtlich, da das Reaktionsergebnis stark abhängig von der Konzentration und Zugabezeit der Reaktanden **145** und **155** ist. Dies äußerte sich auch in der Reproduzierbarkeit der Reaktion. Bei einer weiteren Wiederholung des Experiments, wurden die reproduzierten Bedingungen aus C nachempfunden, wobei eine andere Mischung von 26:42:20:12 erhalten wurde, also einem signifikanten Unterschied für **H-S-4**

und **H-S-6**. Dies ist durch die schnelle Zugabe der Reaktandenlösungen mit Spritzen zu begründen. Diese musste händisch erfolgen, da eine entsprechend hohe Zugabegeschwindigkeit an der Spritzenpumpe nicht einstellbar war. Auf diese Weise geben beide Methoden eine sinnvoll komplementäre Reaktionsauswahl, welche künftig beide zur Synthese von höheren Thia-Cyclophanen in Erwägung gezogen werden sollten.

3.2.5. Analytische Daten der erhaltenen Makrozyklen

Mit dem Erhalt analytischer Proben zweier Makrozyklenserien von **H-SS-*n*** und **H-S-*n*** sollten diese miteinander verglichen werden. Die solvodynamischen Radii (r_s) konnten durch ^1H -DOSY-Experimente abgeschätzt werden, welche für **H-SS-*n*** (schwarz) und **H-S-*n*** (rot) in Abbildung 21a aufgetragen sind. Hier wurde eine lineare Zunahme der Werte von r_s mit der Anzahl monomerer Einheiten für die geradzahligen **H-S-*n*** festgestellt, was durch die lineare Anpassung verdeutlicht wird (rot-gestrichelte Gerade). Ausschließlich **H-S-5** weicht signifikant zu einem kleineren r_s -Wert ab. Die abweichend kleineren r_s -Werte der Pentamere können aus Faltungen der Molekülstruktur in Lösung resultieren. Im Vergleich zu den Disulfiden **H-SS-*n*** weisen die wenigergliedrigen Thioether **H-S-*n*** einen ähnlichen Wert von r_s auf, welcher sich zunehmend zu denen der Hexamere unterscheidet. Wie zu erwarten ist der r_s -Wert von **H-SS-2** größer als der des um zwei Brückenatome verkleinerten **H-S-2**.

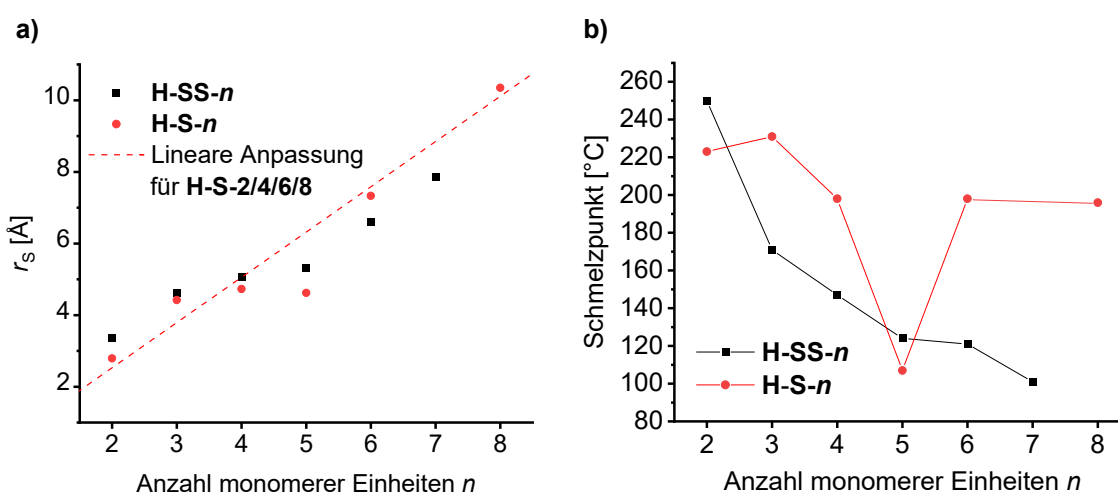


Abbildung 21: a) Grafische Auftragung der ermittelten r_s -Werte durch ^1H -DOSY-Spektroskopie (400 MHz, CDCl_3). b) Grafische Auftragung der gemessenen Schmelzpunkte.

In der bekannten Literatur zu höheren $[2_n]$ Cyclophanen weisen die Schmelzpunkte Beziehungen auf, welche mit geradem oder ungeradem Monomeranteil korrelierten.^[9c-e] Daher wurden die Schmelzpunkte der erhaltenen Makrozyklen miteinander verglichen

(Abbildung 21b). Während die Dithia-Cyclophane **H-SS-*n*** (schwarz) einen steten Abfall der Schmelzpunkte mit steigender Ringgröße aufzeigen, verhalten sich die Thioether **H-S-*n*** anders. **H-S-3** zeigt eine leichte Erhöhung des Schmelzpunktes gegenüber **H-S-2** und **H-S-4**. **H-S-5** hingegen weist einen niedrigeren Schmelzpunkt von 107 °C auf, welcher einen signifikanten Einbruch von 91 °C Differenz zwischen den geradzahligen Nachbarn **H-S-4** und **H-S-6** darstellt. Dies deutet auf eine weniger begünstigte Packung im Festkörper hin und spiegelt sich auch in der auffällig höheren Löslichkeit des Pentamers gegenüber den geradzahligen Kongeneren wider. Dieser Trend korreliert mit den Beobachtungen für [2.*n*]Cyclophane aus der Literatur.^[9c-e] Die geradzahligen Spezies **H-S-4**, **H-S-6** und **H-S-8** zeigen eine geringe Abnahme des Schmelzpunktes, was sich gegenüber den [2.*n*]Cyclophanen unterscheidet. Für die strukturähnlichen [2.*n*]Paracyclophane wurde eine Zunahme der Schmelzpunkte der geradzahligen Spezies ab dem Tetramer beobachtet,^[9e] während die [2.*n*]Metacyclophane eine geringer werdende Abnahme aufwiesen.^[9b, 9c] Insgesamt weisen die Thioether höhere Schmelzpunkte auf, als ihre Disulfid-Vorläufer. Dies kann mit der unterschiedlichen Flexibilität der längeren Disulfidbrücken im Vergleich zu den Thioetherbrücken in Zusammenhang stehen. Das äußert sich auch in den literaturbekannten Festkörperstrukturen der Disulfide **H-SS-4**, **H-SS-5**, **H-SS-6** in Form von Kavitäten, die teilweise mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind.^[39]

3.2.6. Zusammenfassung

Die Schwefelextrusion konnte für eine Serie von Dithia-1,4-Cyclophanen **H-SS-*n*** erfolgreich durchgeführt werden. Die Größenverteilung der durch DCC erhaltenen makrozyklischen Disulfide **H-SS-*n*** erwies sich als beeinflussbar durch verschiedene Additive, wobei Hexamethylentetraamin (HMTA) einen erhöhten Anteil an größeren Spezies von **H-SS-5**, **H-SS-6** und **H-SS-7** erzielte. Durch die Schwefelextrusion der isolierten Disulfid-Makrozyklen **H-SS-2**, **H-SS-3** und **H-SS-4** wurde die Serie der Thioether **H-S-2** bis **H-S-6** beobachtet. Dies ist der Beweis für die zu der Schwefelextrusion konkurrierende Disulfid-Metathese. Aus diesem Grund wurde es als sinnvoll erachtet, zukünftige Schwefelextrusionen mit Disulfid-Mischungen durchzuführen und diese nur zu analytischen Zwecken weiter aufzutrennen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die nukleophile Substitution als alternative Methode zur Schwefelextrusion auch zur gezielten Synthese von höheren Thia-1,4-Cyclophanen geeignet ist. Hiermit konnten durch erhöhte Konzentration die geradzahligen Vertreter der Serie **H-S-*n*** isoliert werden,

wobei auch das Octamer **H-S-8** als größter Vertreter beinhaltet war. Das Octamer wurde nach der Extrusion der Disulfide nicht beobachtet. Beide Methoden hatten Vor- und Nachteile, welche in Tabelle 10 zusammenfassend gegenübergestellt sind. Aus diesen Gründen sollten in zukünftigen Untersuchungen beide Methoden auf ihren Erfolg hin erprobt werden. Aus den genannten Experimenten gelang es die größten bekannten Vertreter ihrer homologen Reihen das Disulfid **H-SS-7** und die Thioether **H-S-5**, **H-S-6** und **H-S-8** zu isolieren und zu charakterisieren.

Tabelle 10: Auflistung der Vor- und Nachteile der Schwefelextrusion von Disulfid-Makrozyklen gegenüber der nukleophilen Substitution von Dithiolen und Dibromiden zur Synthese von Thioether-Makrozyklen.

Schwefelextrusion	Nukleophile Substitution
Vorteile	
+ einfache Durchführung	+ einstufige Reaktion
+ direkt skalierbar	+ einfache Edukte
+ vollständige Serie der Makrozyklen (gerade und ungerade)	+ selektive Synthese der geradzahigen Makrozyklen
Nachteile	
- niedrigere Gesamtausbeute	- sensible und aufwendigere Durchführung
- zweistufige Reaktion	- aufwendiger zu skalieren
- höherer Aufwand hinsichtlich Atomökonomie	- ungeradzahige Makrozyklen werden nicht erhalten

3.3. Synthese von (Di-)Thia-2-*tert*-Butyl-1,3-Cyclophanen

In der Literatur wurden schwefelverbrückte Cyclophane in 1,3-Konnektivität intensiver untersucht als die 1,4-Cyclophane. In Abhängigkeit ihrer Substituenten können (Di-)Thia-1,3-Cyclophan-Dimere eine *syn*- oder *anti*-Konformation besitzen (Abbildung 22), wobei eine bevorzugt vorliegen kann.^[50a, 53c, 56, 129] Die Gruppe von Vögtle studierte Verbindungen wie **159** und **160**, sowie einige weitere

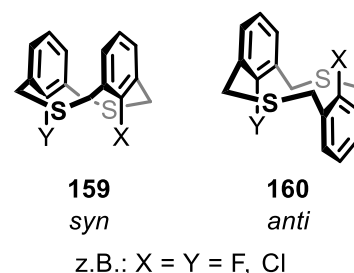


Abbildung 22: Strukturen des *syn*- und *anti*-Konformers eines 1,3-Thia-Cyclophan-Dimers.

Substrate mittels NMR-Spektroskopie hinsichtlich der aus der Konformation resultierenden Eigenschaften.^[130] Hierbei wurde festgestellt, dass im Falle X = Y = Cl die *syn*- und *anti*-Formen starr vorliegen, während sie bei dem kleineren Fluorsubstituenten (X = Y = F) im Gleichgewicht zueinander vorliegen.^[130b]

In mehreren Fällen wurden *syn*- wie auch *anti*-Isomere isoliert. Bei einer separierten Postfunktionalisierung wiesen diese Isomere sowohl bei der Schwefelextrusion eines solchen Disulfid-Dimers mit HEPT, als auch bei der Stevens-Umlagerung analoger Methyl-Sulfoniumsalze unterschiedliche Reaktivitäten auf.^[56, 131]

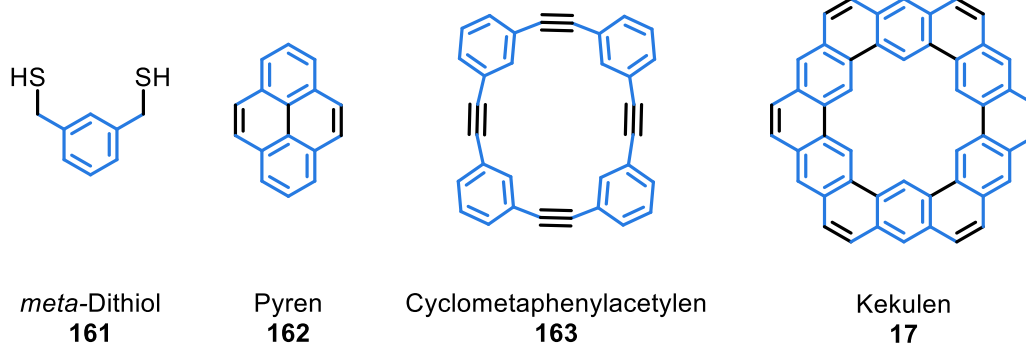
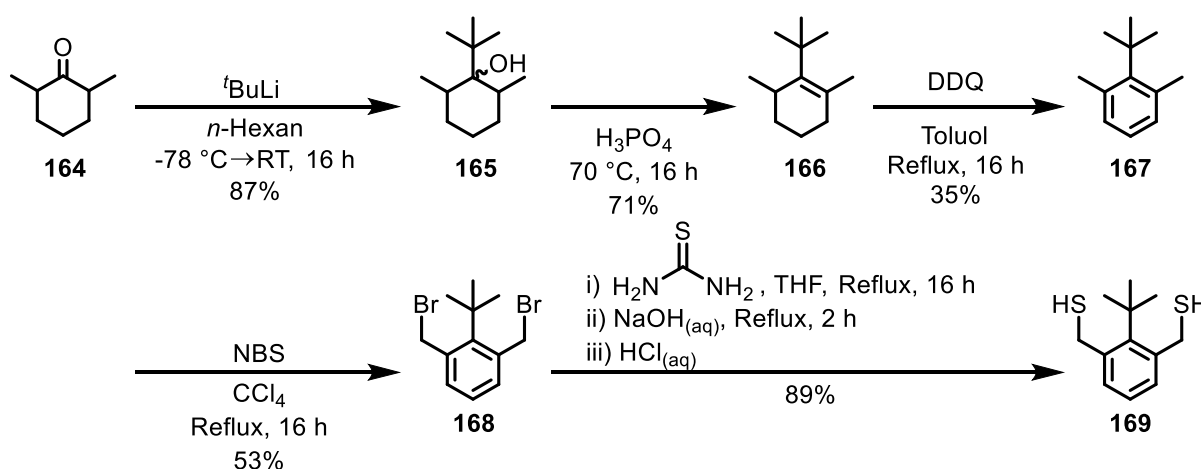


Abbildung 23: Blaue Hervorhebung der *meta*-Xyloleinheit in verschiedenen literaturbekannten Strukturen.^[15, 56, 102a, 132]

Des Weiteren können Thia-1,3-Cyclophane durch Transformation der C—S—C-Brücke in eine C-C- oder C=C-Konnektivität als Vorläufer für aromatische Kohlenwasserstoffe genutzt werden, da das *m*-Xylole Strukturmotiv in verschiedenen literaturbekannten Systemen vorzufinden ist.^[56, 102a, 133]

3.3.1. Synthese der Präkursoren und Dithia-[4.n]-Metacyclophane

Um die in Kapitel 3.2 entwickelten Methoden zur Makrozyklensynthese für entsprechende Metacyclophane zu erproben wurde das 1,3-Dithiol **169** als Monomer ausgewählt. Dieses war bereits in der Literatur^[129a] beschrieben worden und verfügt über löslichkeitsvermittelnde *t*Bu-Gruppen. Diese Substituenten dienten der Gruppe von Mitchell um den Einfluss verschiedener interner Substituenten auf das Verhältnis von *syn*- und *anti*-Konformer der entsprechenden Dimere zu studieren. Das entsprechende dimere Thioether-Cyclophan von **169** wurde dabei ausschließlich in der *syn*-Konformation erhalten.^[129a]



Schema 45: Synthese von Dithiol **169** ausgehen von Cyclohexan-2-on **164** analog zur Literatur.^[129a]

Die Synthese ging wie in der Literatur von 2,6-Dimethyl-cyclohexan-2-on **164** aus. Die Beschreibung der Synthesen gab Hinweise, welche Methoden zur Darstellung von **169** vorteilhaft sind, war aber nicht detailliert genug, um alle Stufen direkt reproduzieren zu können. Daher wurde die Herstellung von **169** und daraus hervorgegangene Makrozyklen, im Rahmen einer Bachelorarbeit von Ann Kathrin Bergmann, auf Basis literaturbekannter Synthesen^[129a, 134] gemeinsam erarbeitet (Schema 45). Die detaillierten Synthesevorschriften sind im Experimententeil (Kapitel II-2.4.1) wiedergegeben.

Die Synthesekaskade wurde von vergleichbaren literaturbekannten Synthesen^[129a, 134] adaptiert durchgeführt. Die Herstellung begann mit der Addition von *tert*-Buthyllithium an 2,6-Dimethylcyclohexa-2-on **164**. Hierfür wurde sich an einer Vorschrift einer analogen Reaktion orientiert,^[134a] sodass nach der wässrigen Aufarbeitung der tertiäre Alkohol **165** in 87% Ausbeute als Isomerengemisch erhalten wurde. Die Literatur beschrieb die Verwendung von Phosphorsäure bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ als vorteilhaftes Eliminierungsreagenz,^[129a] wonach durch wässrige Aufarbeitung das Cyclohexen **166** als leicht gelbes Öl in 71%

Ausbeute erhalten werden konnte. Die nachfolgende oxidative Dehydrierung erfolgte laut Literatur nicht mit Chloranil, aber mit 2,3-Dichlor-5,6-Dicyano-1,4-Benzochinon (DDQ) in 68% Ausbeute ohne Angabe von Lösungsmittel, Temperatur oder Reaktionszeit. Diese Reaktion erwies sich als eine kritische Stufe, da hier 35% anstelle der in der Literatur beschriebenen 68% Ausbeute erhalten wurden. Ein wesentliches Problem lag darin die Reaktion trotz erneuter Reagenzzugabe zur vollständigen Umsetzung des Edukts zu bringen. Anschließend konnte **168** nach Rekristallisation aus *n*-Hexan und

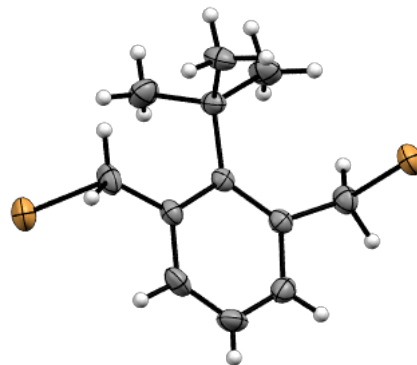
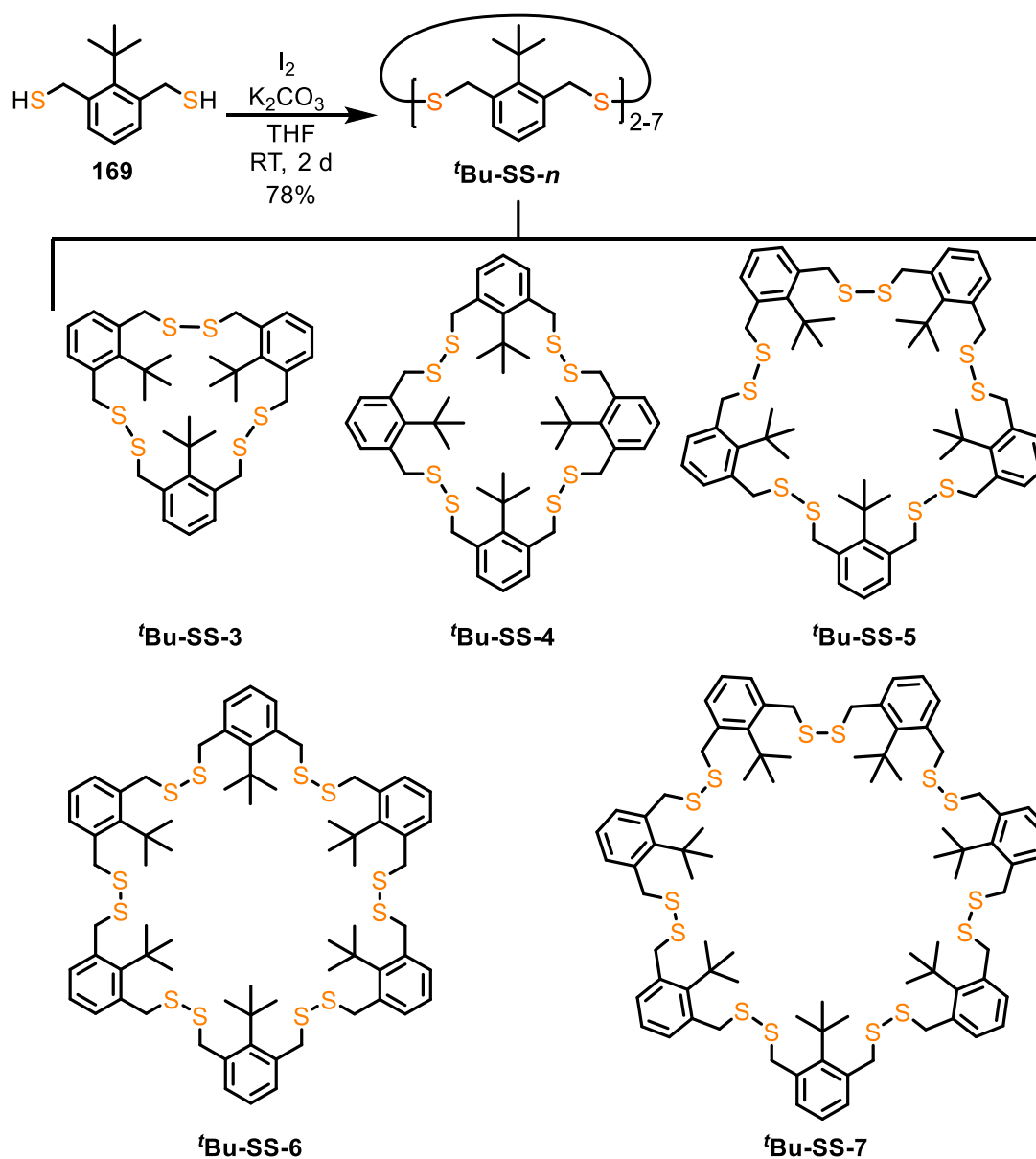


Abbildung 24: Festkörperstruktur von **168** als ORTEP-Darstellung mit thermischen Ellipsoiden 50%-iger Wahrscheinlichkeit. Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Braun: Brom.

Chloroform in 53% Ausbeute aus der radikalischen Bromierung isoliert werden. Zudem ist ein Strukturbeweis von **168** durch Einkristall-Röntgenspektroskopie erhalten worden (Abbildung 24). Die nachfolgende Überführung von **168** gelang durch Umsetzung mit Thioharnstoff und anschließender Hydrolyse in das Dithiol **169** in 89% Ausbeute.

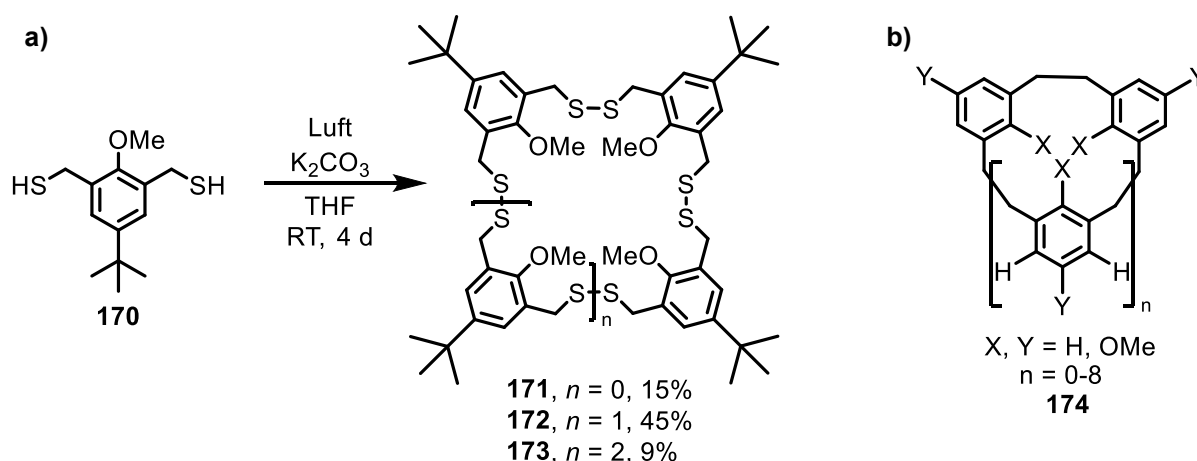
Die Synthese der entsprechenden 1,3-Cyclophan-Disulfide **^tBu-SS-*n*** erfolgte analog zu **H-SS-*n*** (Kapitel 3.2.1) mit stöchiometrischen Mengen an Iod und einem Überschuss an Kaliumcarbonat als Base in Tetrahydrofuran (Schema 46). Die nach der wässrigen Aufarbeitung in 78% Ausbeute erhaltene Disulfid-Mischung **^tBu-SS-*n*** wurde zur Analyse mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) aufgetrennt (Abbildung 25). Dieses GPC-System verfügte über eine zusätzliche 100 Å und 500 Å Säule gegenüber dem in Kapitel 3.2 verwendeten System. Aus diesem Grund sind sämtliche Werte der Retentionszeiten größer als die der Systeme **H-SS-*n*** und **H-S-*n***. Das breite vorangehende Signal mit einer Retentionszeit von 38-53 min (orange) im ersten GPC-Zyklus beinhaltete eine Mischung von Disulfid-Spezies, welche im Ausschlussvolumen der verfügbaren Säulen eluierten, wodurch keine sinnvolle Auftrennung zu erwarten war. Dieses Signal wurde im ersten Zyklus entfernt, um die Auftrennung der anderen Makrozyklen nicht zu beeinträchtigen. Nach insgesamt drei GPC-Zyklen konnten die getrennten Disulfide erhalten werden. Da noch keine Basislinientrennung eingetreten war, wurden die Fraktionen gesammelt und die vorgetrennten Spezies anschließend noch einmal als Vereinigung mehrerer Fraktionen final aufgetrennt. Der Erhalt der Strukturen wurde durch die erhaltenen Reinchromatogramme belegt (Kapitel IV-G, Abbildung 672), sodass sechs makrozyklische Disulfide vom Typ **^tBu-SS-*n*** als farblose Öle isoliert werden konnten.



Schema 46: Synthese und Strukturen der 2-*tert*-Butyl-dithia-1,3-cyclophane **'Bu-SS-*n*** aus Dithiol **169**.

Die kleinste beobachtete Spezies stellte sich als das Trimer **'Bu-SS-3** (magenta) heraus. Der größte charakterisierte Makrozyklus war das Heptamer **'Bu-SS-7** (grau), wobei das Octamer **'Bu-SS-8** (rot) im GPC-Eluogramm zu erkennen war. **'Bu-SS-7** wies bereits ein schwaches Signal im LIFDI-Massenspektrum auf, sodass **'Bu-SS-8** mit einem berechneten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $m/z = 1793$ durch die MS-LIFDI-Methode nicht detektiert werden konnte. Die MS-LIFDI-Methode erwies sich für die **'Bu-SS-*n***, wie auch für **H-SS-*n*** und **H-S-*n*** (Kapitel 3.2), als einzig erfolgreiche massenspektrometrische Methode. Auch die Fragmentierung ähnelte durch Verluste von Schwefelatomen derjenigen der vorigen Systeme.

Die Größendistribution ist ähnlich zu der für die Dithia-1,4-Cyclophan-Serie **H-SS-*n*** Beobachteten. **^tBu-SS-3** macht den größten Anteil der Mischung aus, wobei das entsprechende Dimer nicht beobachtet wurde. Ein Grund hierfür konnte nicht ermittelt werden. Sterik allein scheint jedoch unwahrscheinlich, da das entsprechende Thioether-Analogon literaturbekannt^[129a] und wegen der zwei fehlenden Schwefelatome sterisch anspruchsvoller ist. Mit der *tert*-Butylgruppe in 4-Position und einer Methoxygruppe in der 2-Position wurde von Thomas *et al.* eine Disulfid-Serie **171-173** erhalten, die ebenfalls kein Dimer enthielt (Schema 47a).^[38d] Da mit dem sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Substituenten unter dynamisch kovalenten Reaktionsbedingungen das Dimer als Disulfid nicht beobachtet wird, handelt es sich bei dem *anti*-Isomer des literaturbekannten Thioethers aus der nukleophilen Substitution um ein kinetisches anstelle eines thermodynamischen Produktes.



Schema 47: a) Bildung von Disulfid-Makrozyklen aus Dithiol **170**,^[38d] b) von der Gruppe von Vögtle untersuchte Metacyclophane.^[9d]

^tBu-SS-6 ging durch eine Fehleinstellung an der GPC-Anlage bei der Messung des Reinchromatogramms verloren und wurde daher ausschließlich mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums und des GPC-Elugramms charakterisiert. Die übrigen vier Makrozyklen konnten mittels NMR-, ¹H-DOSY-, IR-Spektroskopie, Gelpermeations-Elugrammen und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Alle ¹H-NMR-Spektren belegen die Reinheit der isolierten Spezies (Abbildung 26).

Die Makrozyklen zeichnen sich durch drei Signale aus: Die teilweise mit dem Wassersignal überlappende *tert*-Butyl-Gruppe (d), welche abhängig von der Größe der Makrozyklen eine geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebung aufweist. Des Weiteren die Methylenprotonen (a), welche gegensätzlich zur Reihe von **H-SS-*n*** eine Tieffeldverschiebung mit zunehmender Ringgröße erfahren und sich noch bis zum Heptamer

differenzieren lassen. Das Signal der Methylenprotonen (a) ist für **^tBu-SS-3** erst bei einer Messung ab 50 °C als scharfes Singulett zu erkennen (Kapitel IV-C, Abbildung 457) und zeigt somit eine eingeschränkte Rotationsfähigkeit der Methyleneinheiten auf.

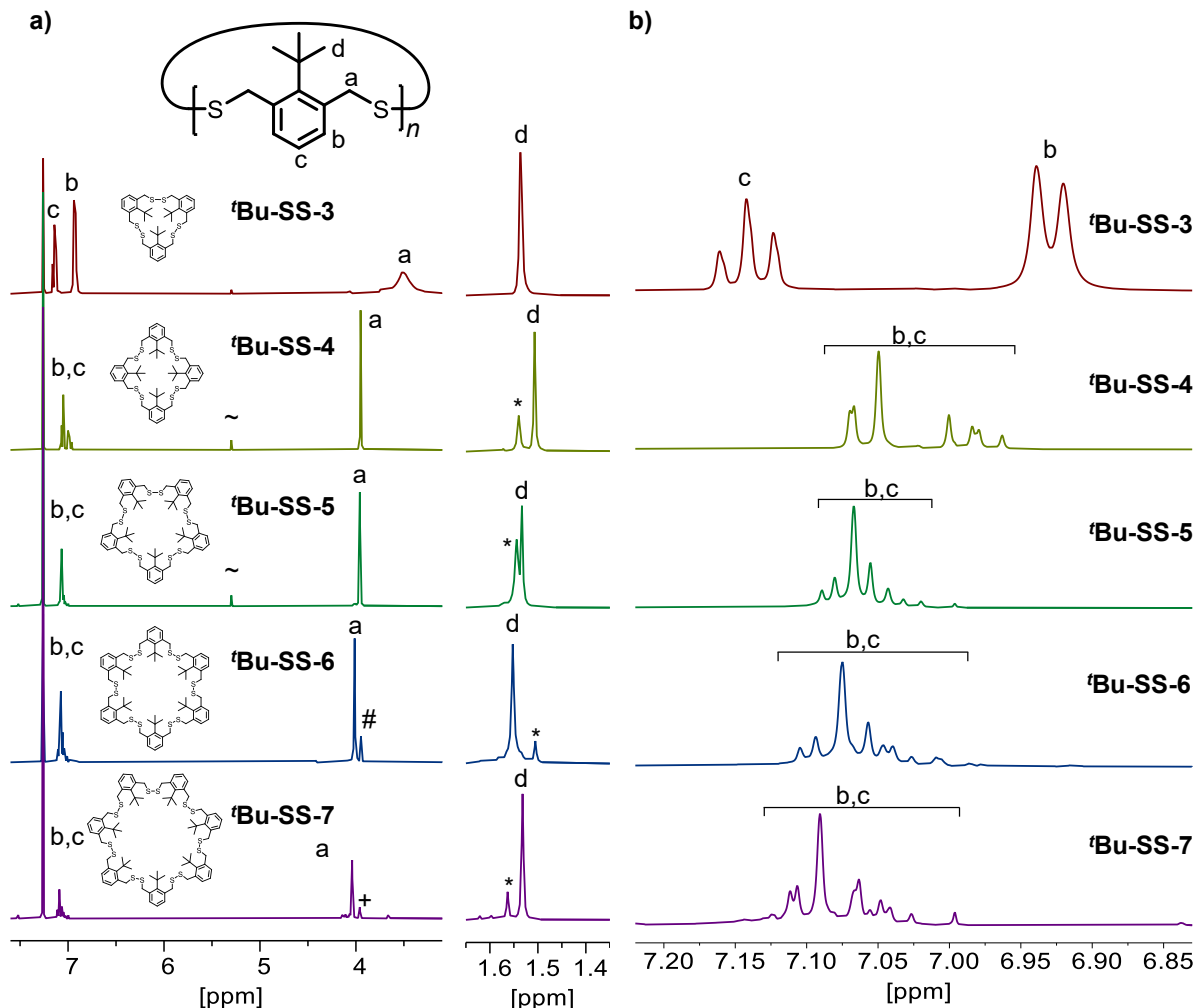


Abbildung 26: a) ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃) von **^tBu-SS-*n***, für **^tBu-SS-6** 300 MHz. Links um einen Faktor 20 gegenüber rechts vergrößert. ~ DCM, # **^tBu-SS-4**, + **^tBu-SS-5**, * H₂O. b) Ausschnitt der Aromatenprotonen b und c der ¹H-NMR-Spektren aus a).

Die Methylenprotonen der größeren Ringe resonieren als ein scharfes Singulett, wodurch ihre konformative Flexibilität nachgewiesen wird. Die monomere Einheit beinhaltet zwei nicht-äquivalente Aromatenprotonen (b, c), welche im Fall von **^tBu-SS-3** das zu erwartende Dublett (b) und Triplet (c) aufweisen. Die Komplexität dieser Signale nimmt mit der Ringgröße zu (Abbildung 26b), sodass sich die Signale (b) und (c) weiter aufspalten, überlappen und somit für **^tBu-SS-4/5/6/7** als komplexe Multipletts höherer Ordnung erscheinen. Für **^tBu-SS-4** wird hierauf noch einmal im Zusammenhang mit einer Festkörperstruktur eingegangen (S. 87). Die zunehmende Verschiebung der Aromatensignale mit der Ringgröße zu tieferem Feld ist durch Anisotropieeffekte benachbarter

Benzolringe zu begründen. Dies trifft auch für mit wachsender Ringgröße weiter tieffeldverschobenen Methylen-signale (a) zu. Vergleichbare Beobachtungen machte die Gruppe von Vögtle für extra- und intraannular, methoxysubstituierte [2._n]-Metacyclophane **174** (Schema 47b).^[9d] Für diese Moleküle fanden sie Hinweise auf konformative Änderungen im Makrozyklus anhand der chemischen Verschiebungen einzelner Protonen, sowie unterschiedliche Kopplungsmuster der zwei chemisch äquivalenten Protonen in 4- und 6-Position (analog der Protonen b) mit dem dazu nicht-äquivalenten Proton in 5-Position (analog dem Proton c), sodass die Signale als ein „komplexeres Muster als das erwartete A₂B-System“^[23a] beschrieben wurden. Auch die durch Anisotropie begründete chemische Verschiebung der Aromatenprotonen wurde für diese Moleküle beobachtet.^[9d] In ¹³C-NMR-Spektren unterscheiden sich die Makrozyklen nur marginal mit Differenzen in der chemischen Verschiebung von weniger als 0.5 ppm und ohne Aufspaltung der Signale (Kapitel IV-A, Abbildung 135 - Abbildung 144). Mehrere Resonanzen oder eine Variation der chemischen Verschiebung bspw. von den Methylen-einheiten (a) im ¹³C-NMR-Spektrum, sowie auch das Vorliegen von mehreren Signalen für die Protonen der Methylen- (a) bzw. *tert*-Butylgruppen (d), würden auf das Vorhandensein von stabilen Konformationen hinweisen, wie es für Calixarene bekannt ist.^[135] Dies ist jedoch nicht der Fall.

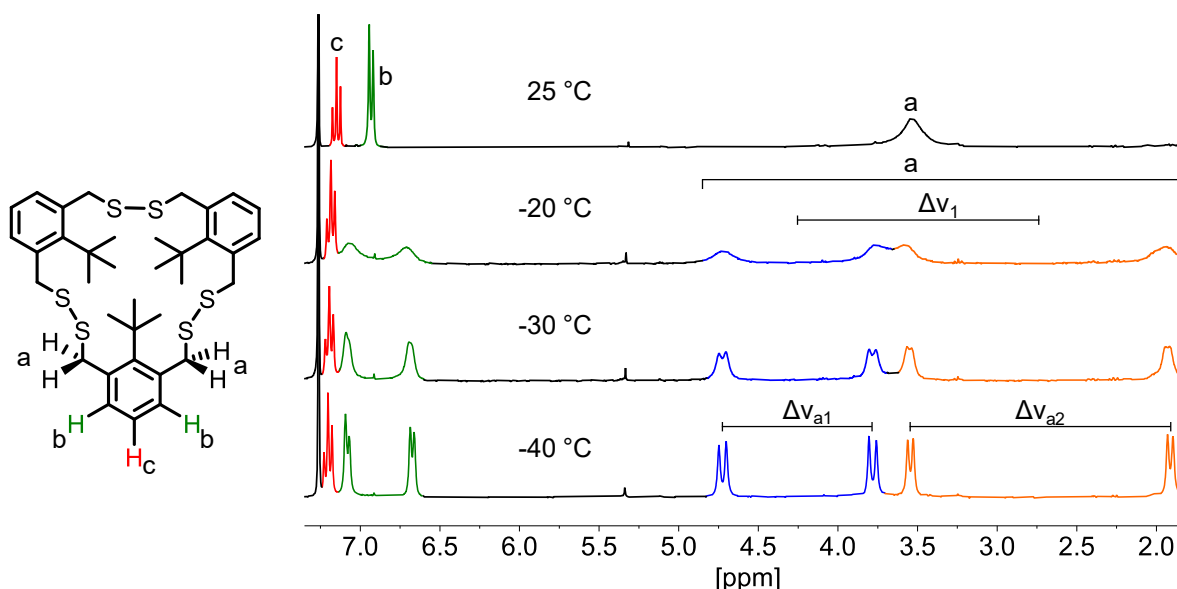


Abbildung 27: ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl₃) von **Bu-SS-3** bei variabler Temperatur.

Für **^tBu-SS-3** wurde eine Messreihe bei tieferen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 27). Das breite Singulett der Methylenprotonen (a) bei Raumtemperatur liegt bei -20 °C in Form vierer individueller Signale vor, welche sich bei -40 °C zu je zwei miteinander koppelnden Dubletts mit Kopplungskonstanten von 10.5 Hz (orange) und 14.0 Hz aufspalten (blau). Die Protonen (b) resonieren bei -20 °C in Form zweier Signale (grün), welche sich bei -40 °C ebenfalls zu zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 7.7 Hz aufspalten. Wie es aus nachfolgend besprochenen Daten des Thioether-Tetramers **^tBu-S-4** hervorgeht, werden zwischen -20 °C und +20 °C werden zwei Koaleszenzpunkte von **^tBu-SS-3** erwartet. Bei der ersten Koaleszenztemperatur (T_{K1}) spalten sich die Methylenprotonen (a) in zwei Signale auf. Der zweite Koaleszenzpunkt (T_{K2}) liegt bei einer tieferen Temperatur als der erste. Bei dieser Temperatur spalten sich die beiden Signale erneut in zwei Signale auf, welche bei -20 °C zu erkennen sind. Eine zusätzliche Messreihe sollte den hierfür benötigten Temperaturbereich untersuchen. Hierbei wird Koaleszenztemperatur bei 0 °C beobachtet (Kapitel IV-C, Abbildung 458). Ein zweiter Koaleszenzpunkt geht daraus nicht hervor, sodass diese sehr nahe beieinander liegen und nicht näher aufgelöst worden sind.

Eine Abschätzung von ΔG erfolgte mit Gleichung 1.^[136] Für T_K ergibt sich daraus mit $\Delta\nu = 389.1$ Hz für $\Delta G = 49.5$ kJ · mol⁻¹ als Inversionsbarriere.

$$\Delta G = 0.0194 \cdot T_K \cdot \left(9.972 + \log_{10} \left(\frac{T_K}{\frac{\pi}{\sqrt{2}} \cdot \Delta\nu} \right) \right) \quad \text{Gleichung 1}$$

Wie es auch bei literaturbekannten und strukturähnlichen Homooxalix[3]arenen der Fall ist (Abbildung 28a),^[137] sind zwei Konformationen des Trimers möglich. Diese kegelförmige und partiell kegelförmige Konformation von **^tBu-SS-3** sind in Abbildung 28b-c dargestellt. **175**. Die Derivate des Homooxa[3]calixarens **175-178** zeigten erwartungsgemäß zunehmende Inversionsbarrieren mit längeren Alkylsubstituenten R. Dies wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie insbesondere der Methylen- und Substituentensignale (R) belegt. Während **175** ein scharfes Singulett von -50 bis 30 °C aufwies, was eine ungehinderte Rotation von R durch die Kavität bedeutet, lagen für **176** bereits aufgespaltene Signale bei 30 °C vor. Für **177** und **178** wurden die vorliegenden Konformationen so stabil, dass im Fall von **178** sogar eine Isolierung der partiell kegelförmigen Konformation (analog b) möglich war.^[137a] **^tBu-SS-3** koalesziert bei 0 °C mit einem ΔG von 49.5 kJ · mol⁻¹ und ist somit hinsichtlich der Inversionsbarriere der Rotation des *tert*-Butylsubstituenten durch die Kavität zwischen **175** und **176** einzuordnen. Dies ist anhand der Dimensionen der Seitenketten zu begründen: Die Methoxyeinheit (**175**) besitzt

eine Kettenlänge von zwei Atomen, wie es auch bei dem ^tBu-Substituenten (**^tBu-SS-3**) der Fall ist. Der erhöhte sterische Anspruch der ^tBu-Gruppe, der aus den zwei zusätzlichen, abzweigenden Methylgruppen resultiert, erschwert die Inversion gegenüber dem unverzweigten **175**. Die längere, dreigliedrige Ethoxykette (**176**) hat einen größeren Einfluss auf die Inversion als die räumliche Ausdehnung der ^tBu-Gruppe.

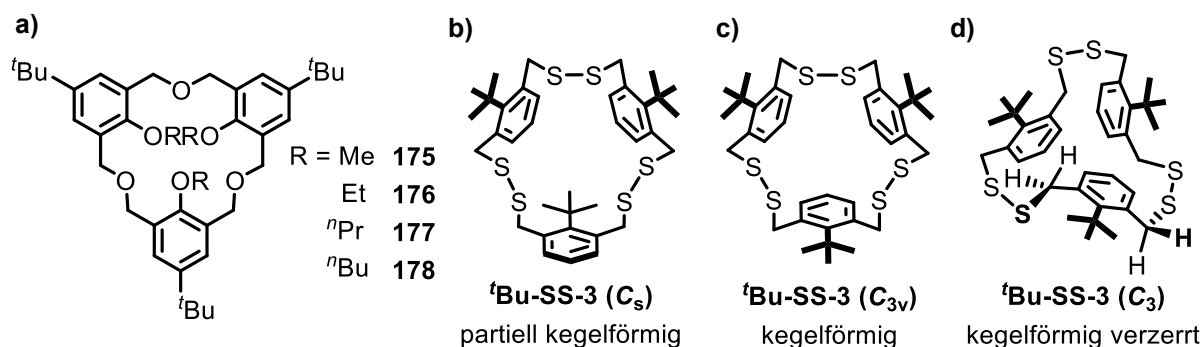


Abbildung 28: Strukturen von a) Homooxalix[3]arenen **175-178**,^[137] b) der partiell kegelförmigen, c) der kegelförmigen und d) der kegelförmig verzerrten Konformationen von **^tBu-SS-3**.

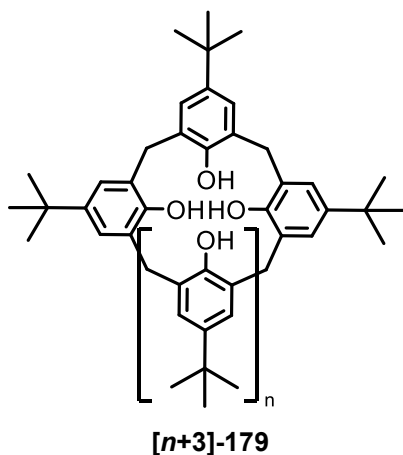
Betrachtet man die Kavitätsgröße, welche in **^tBu-SS-3** über 21 Atome aufgespannt wird, ist ebenfalls ein Vergleich zu Calix[5]aren mit *para-tert*-Butylsubstituenten **[5]-179** (Tabelle 12) sinnvoll.^[137a] **[5]-179** verfügt ebenfalls über ein 21-gliedriges Ringsystem mit einer Inversionsbarriere von 55.2 kJ · mol⁻¹. Im Vergleich dazu liegt **^tBu-SS-3** mit 49.5 kJ · mol⁻¹ niedriger, was auch für die Inversionsbarrieren der größeren Systeme **[6]-179** bis **[11]-179** zutrifft. Das wenigergliedrige **[4]-179** und das sich ähnlich verhaltende **[8]-179**^[135b] mit 65.7 kJ · mol⁻¹ weisen eine höhere Inversionsbarriere auf.^[138] Da das Disulfid eine längere Brücke von vier Atomen gegenüber drei für **175-178** bzw. eins für **[n+3]-179** besitzt und dies dem System zusätzliche Flexibilität bietet, ist ein direkter Vergleich der genannten Beispiele mit **^tBu-SS-3** schwierig.^[137] Zudem ist die *tert*-Butylgruppe in 2-Position hinsichtlich des sterischen Anspruchs nur begrenzt vergleichbar mit denen der literaturbeschriebenen Calixarene in 4-Position bzw. den anderen Hydroxy- und Alkoxy-substituenten in 2-Position. Doch war eine relative Einordnung der Inversionsbarriere von **^tBu-SS-3** mit diesen Systemen möglich. Die starke Abhängigkeit vom Substituenten in 2-Position in Thia[3.3]metacyclophanen zur Fähigkeit der Inversion wurde anhand von Dimeren durch Vögtle *et al.* beschrieben (Abbildung 22).^[130]

Die gesammelten Beobachtungen wurden zu einer Konformationsanalyse von **^tBu-SS-3** herangezogen. Im Falle der C_s-symmetrischen, partiell kegelförmigen Konformation (Abbildung 28b) wäre jeweils ein weiteres Set von Signalen zu erwarten, welches in einem 1:2-Verhältnis zu dem Beschriebenen steht. Zudem ist auch bei tiefen Temperaturen keine

Aufspaltung der ^tBu-Substituenten zu beobachten (Abbildung 27), wie es für eine partiell kegelförmige Konformation zu erwarten wäre.^[137a, 139] Daher wird auf eine vollständige *syn*-Orientierung der *tert*-Butylgruppen von **'Bu-SS-3** bei -20 °C geschlossen. Das entspräche einer kegelförmigen Konformation (Abbildung 28c), deren C_{3v} -Symmetrie jedoch nicht mit der Anzahl der übrigen Signale übereinstimmt. Es wären zwei Methylen- und ein Aromatensignal zu erwarten. Durch eine Verzerrung des C_{3v} -symmetrischen Konformers zu einer C_3 -Symmetrie (Abbildung 28d) stimmt die erwartete Anzahl der Signale mit der beobachteten überein. Somit folgt: Beim Durchschreiten des ersten Koaleszenzpunktes T_{K1} nimmt **'Bu-SS-3** eine kegelförmige Konformation ein (C_{3v}). Hierbei können die Brücken und damit die Methylenprotonen noch derart frei rotieren, dass zwei Methylen-signale (a) resultieren. Dies ist aus den Messungen (Abbildung 27) nicht ersichtlich ist, doch wird an dieser Stelle auf die Erkenntnisse von **'Bu-S-4** (Abbildung 32) vorweggegriffen. Nach Durchschreiten des zweiten Koaleszenzpunktes T_{K2} und dem Übergang in die verringerte C_3 -Symmetrie liegen alle Methylenprotonen (a) und die Aromatenprotonen (b) in einer jeweils anderen chemischen Umgebung vor. Aus diesem Grund resonieren bei -40 °C die Protonen (a) als vier Dubletts und die Protonen (b) als zwei Dubletts.

Tabelle 12: Struktur von 4-*tert*-Butyl-calix[4]arenen **[4]-179** und eine Übersicht über die experimentellen Inversions-barrieren von **[4]-179** bis **[11]-179**.^[138]

n	Bezeichnung des $[n+3]$ Calixarens	ΔG (kJ·mol ⁻¹)
1	[4]-179	65.7
2	[5]-179	55.2
3	[6]-179	54.8
4	[7]-179	51.5
5	[8]-179	65.7
6	[9]-179	56.1
7	[10]-179	48.5
8	[11]-179	45.2



Von **'Bu-SS-4** konnten Einkristalle erhalten werden, welche durch Einkristall-Röntgenspektroskopie analysiert wurden. **'Bu-SS-4** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Aba2$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 29). Das Tetramer liegt in einer alternierenden Konfiguration der ^tBu-Gruppen vor (1,3-alternierende Konformation), was in Abbildung 29a ohne Wasserstoffatome verdeutlicht wird. Die Benzolringe sind dabei um 86° bzw. 89° gegeneinander verdreht. Die Moleküle

sind so angeordnet, dass zwischen vier solcher Strukturen je ein Kanal vorliegt (Abbildung 29b). Die Makrozyklen selbst bilden säulenförmige Kanäle über ihre Kavitäten aus (Abbildung 29c), wobei die einzelnen Moleküle entlang der Säulen durch S-H-Wechselwirkungen^[140] (Abbildung 29d, blau) und zwischen den Säulen über CH- π -Interaktionen^[141] (Abbildung 29e, orange) interagieren. Eine Anordnung wie die des Disulfid-Tetramers **^tBu-SS-4** zu säulenartigen Kanälen wurde auch in der Festkörperstruktur des Dithia-Paracyclophans **H-SS-4** vorgefunden (Kapitel IV-I, Abbildung 692), welche bereits literaturbekannt war.^[55a]

Weiterhin sind mit der erhaltenen Konformation von **^tBu-SS-4** weitere Rückschlüsse auf die ¹H-NMR-Daten (Abbildung 26) des Tetramers möglich. Zur Verdeutlichung wurde die erhaltene Struktur mit einer farblichen Hervorhebung der nicht-äquivalenten Protonen für eine monomere Einheit dargestellt (Abbildung 29f). Die Aufspaltung der Aromatenprotonen (Abbildung 26, b und c) von **^tBu-SS-4** resultiert aus der Nicht-äquivalenz der Protonen durch die Stabilisierung eines Konformers. Es liegt nahe, dass es sich dabei um die in Abbildung 29a gezeigte Konformation handelt, da die Festkörperstruktur unter ähnlichen Bedingungen wie das NMR-Spektrum erhalten wurde. Beide wurden bei Raumtemperatur erhalten, die NMR-Messungen erfolgten für eine Lösung aus deuteriertem Chloroform, während die Kristalle aus einer Dichlormethanolösung isoliert wurden. Aufgrund der Kreuzsignale im ¹H-¹³C-HSQC-Spektrum kann eine grobe Zuordnung der Aromatensignale erfolgen, welche anhand der farbigen Kreise dargestellt ist (Abbildung 29g). Die zur ^tBu-Gruppe *meta*-ständigen Protonen (grün, blau) resonieren als drei Signale, wohingegen die *para*-ständigen Protonen (braun) in vier Signalen auftreten. Die Auflösung ist nicht ausreichend für eine genauere Zuordnung. In weiterführenden Untersuchungen sind weitere Messungen bei höheren Messfrequenzen, sowie bei verschiedenen Temperaturen für eine Konformationsanalyse erforderlich. Aus den Spektren in h) und i) wird jedoch anhand des scharfen Singulets ersichtlich, dass die Protonen der Methyleinheit (rot) und der ^tBu-Gruppe (violett) frei rotieren können.

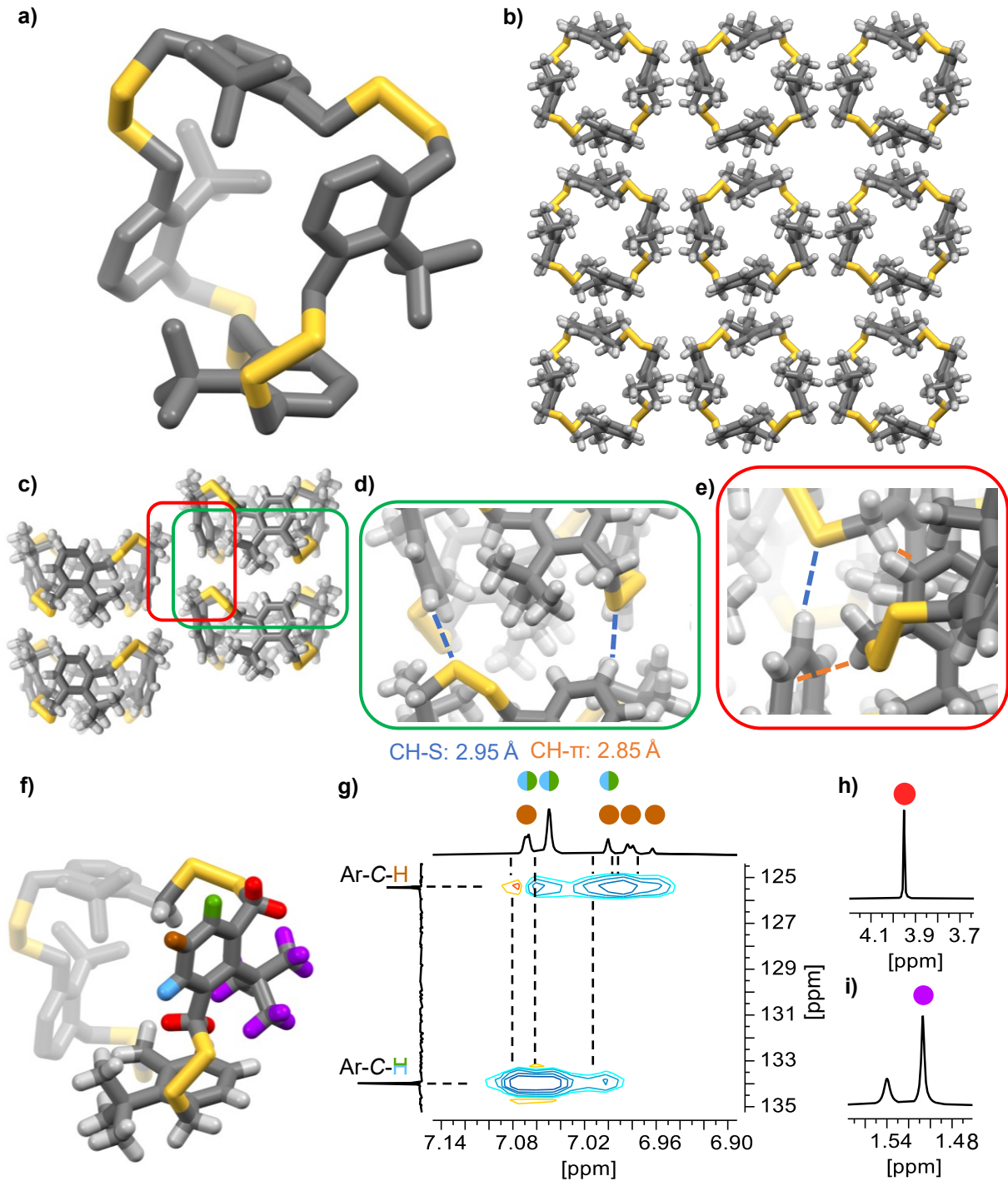


Abbildung 29: Festkörperstruktur von **¹Bu-SS-4** als Stabmodell dargestellt. a) Einzelmolekül zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome dargestellt, b) Packungsmotiv aus Ansicht entlang der kristallographischen c-Achse, c) Packungsmotiv aus Ansicht entlang der kristallographischen b-Achse, d) (grüner Rahmen) und e) (roter Rahmen) zeigen eine Vergrößerung des Packungsmotivs mit Veranschaulichung der beobachteten Wechselwirkungen: CH-S (blau) und CH-π (orange), f) Darstellung wie a) mit farblicher Hervorhebung der nicht-äquivalenten Protonen (rot, grün, blau, braun, violett) und g) ^1H - ^{13}C -HSQC (400/101 MHz, CDCl_3) von **¹Bu-SS-4** mit Markierung der Kreuzsignale, Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums (400 MHz, CDCl_3) sind in h) und g) gezeigt, sowie eine Zuordnung in g-i) durch farbige Kreise entsprechend der Farben aus f). Farbgebung der Atome: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Gelb: Schwefel.

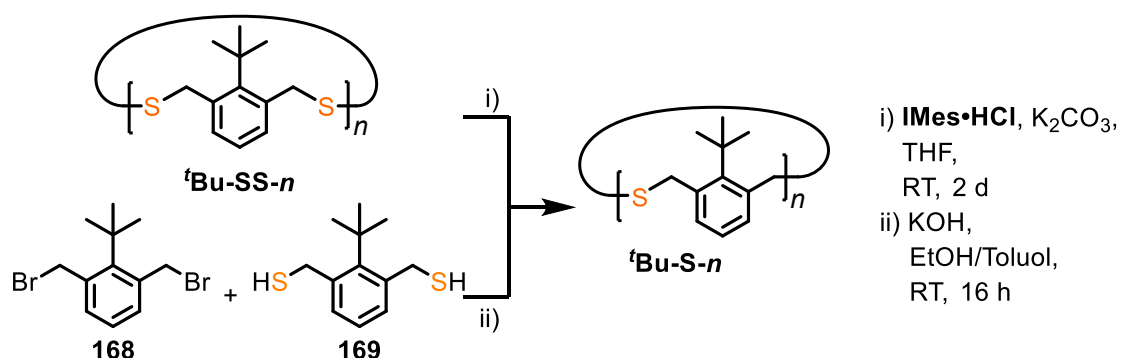
Für **^tBu-SS-3**, **^tBu-SS-4** und **^tBu-SS-5** konnten die solvodynamischen Radii (r_s) von 4.9 Å bzw. 6.5 Å und 5.9 Å durch ¹H-DOSY-NMR-Messungen errechnet werden, wobei auffällig ist, dass das Tetramer einen um 0.6 Å größeren Radius r_s als das Pentamer aufweist. Dies kann ein Hinweis auf eine bevorzugte konformative Anordnung sein, ist jedoch aufgrund der verschiedenen Einflüsse auf DOSY-Ergebnisse keinesfalls eindeutig. Zudem waren alle drei Strukturen 0.3 Å, 1.4 Å und 0.6 Å größer als die entsprechenden Dithia-Paracyclophane **H-SS-*n***.

Tabelle 13: Übersicht über die ermittelten solvodynamischen Radii von **^tBu-SS-3/4/5**.

Makrozyklus	$D \cdot 10^{-10}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	r_s [nm]
^tBu-SS-3	8.22	0.49
^tBu-SS-4	6.22	0.65
^tBu-SS-5	6.81	0.59

3.3.2. Synthese der Thia-[3.*n*]-Metacyclophane

Die Umsetzung der Mischung der erhaltenen Disulfide **^tBu-SS-*n*** erfolgte wie in Kapitel 3.2.2 für die Paracyclophane (Schema 48, i). Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung konnte ausschließlich das Koppelprodukt **IMes=S** und keine Hinweise auf die Disulfide oder Thioether nachgewiesen werden. Die Gruppe von Vögtle berichtete für ein 1,3-Disulfid-Dimer von einer entstandenen Produktmischung, welche nicht aufgereinigt werden konnte,^[23a] was der einzige Bericht einer Produktmischung nach der Schwefelextrusion mit Triamonphosphinen von benzylicchen Disulfiden war.



Schema 48: Synthese der Thia-1,3-Cyclophane **^tBu-S-*n*** über i) Schwefelextrusion von **^tBu-SS-*n*** und ii) nukleophiler Substitution von **168** und **169**.

Als Alternative wurde die nukleophile Substitution erprobt (Schema 48, ii), welche in der Literatur mit Hochverdünnungsmethoden bei Verwendung von **168** und **169** das *anti*-Dimer **'Bu-SS-2_{anti}** in 7% Ausbeute ergab. Das *syn*-Isomer wurde nicht detektiert.^[129a] Die Umsetzung sollte unter den in Kapitel 3.2.4 ermittelten Bedingungen erfolgen, um höhere Cyclophan-Strukturen zu erzielen. Die Lösungsmittel wurden vorher getrocknet, da **168** laut Literatur Hydrolyseempfindlichkeit aufweist.^[129a] Beide Reaktanden wurden separat in Toluol gelöst und innerhalb von 15 Sekunden gleichzeitig zur Kaliumhydroxid-Ethanol-Toluol-Mischung hinzugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und nach wässriger Aufarbeitung per Gelpermeationschromatografie aufgetrennt (Abbildung 30).

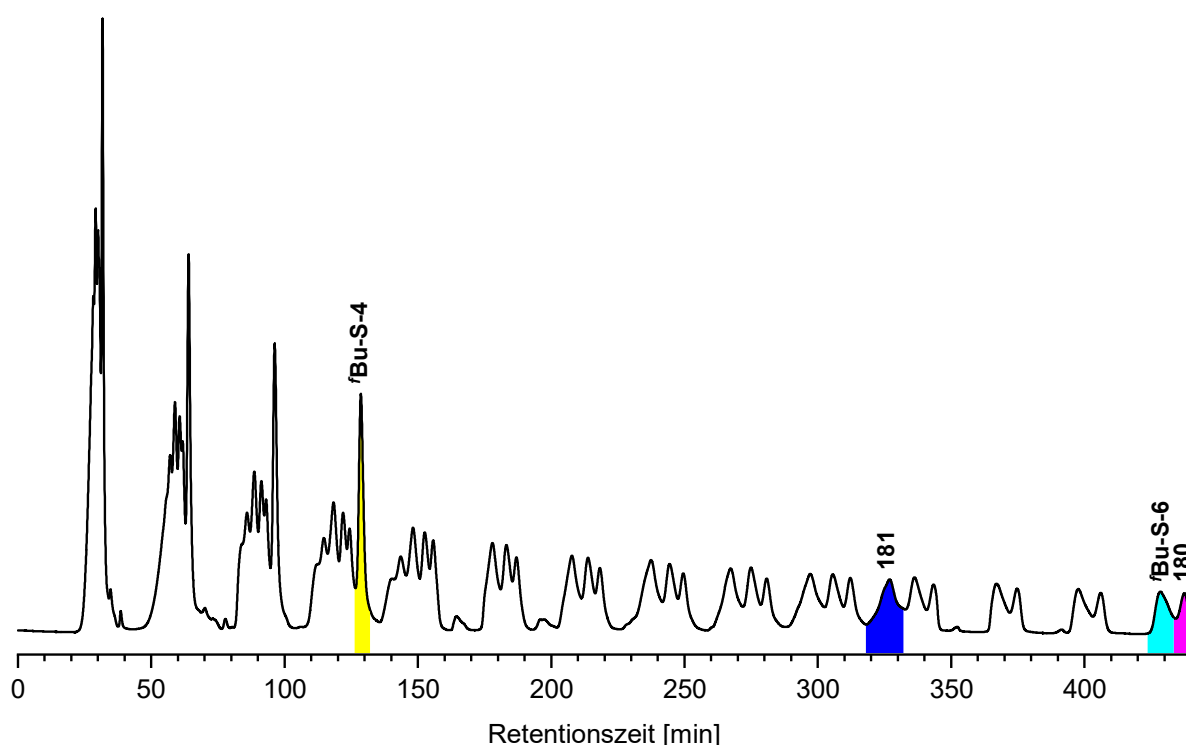


Abbildung 30: GPC-Elugramm (CHCl_3 , 5 mL min^{-1} , $\lambda = 254 \text{ nm}$) der nukleophilen Substitution (Schema 48). Der Farbcode stellt Größe und gesammelte Fraktion des Analyts dar: Gelb: **'Bu-S-4**, Cyan: **'Bu-S-6**, Magenta: **180** und Dunkelblau: **181**.

Im GPC-Elugramm (Abbildung 30) sind vier intensivere Signale zu erkennen, welche bestmöglich getrennt wurden, ohne ein Ineinanderlaufen der Signalgruppen zu riskieren. Hierbei wurden das erwartete Thia-Tetramer **'Bu-S-4** und Thia-Hexamer **'Bu-S-6** isoliert, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abbildung 31 gezeigt sind. Wie auch bei der Serie **'Bu-SS-*n*** konnte kein Dimer detektiert werden. Das Methylenprotonensignal (a) wurde, verglichen mit dem der Disulfide, hochfeldverschoben detektiert, wobei die Aromatenprotonen als das zu erwartende Dublett und Triplet für Tetramer und Hexamer resonieren. Für diese

Signale liegt keine komplexe Überlagerung vor, wie es für **^tBu-SS-*n*** beobachtet wurde. Das scharfe Singulett der Methylenprotonen von **^tBu-S-4** und **^tBu-S-6** belegt die freie Drehbarkeit der ^tBu-Benzoleinheiten durch die Ringebene bei Raumtemperatur.

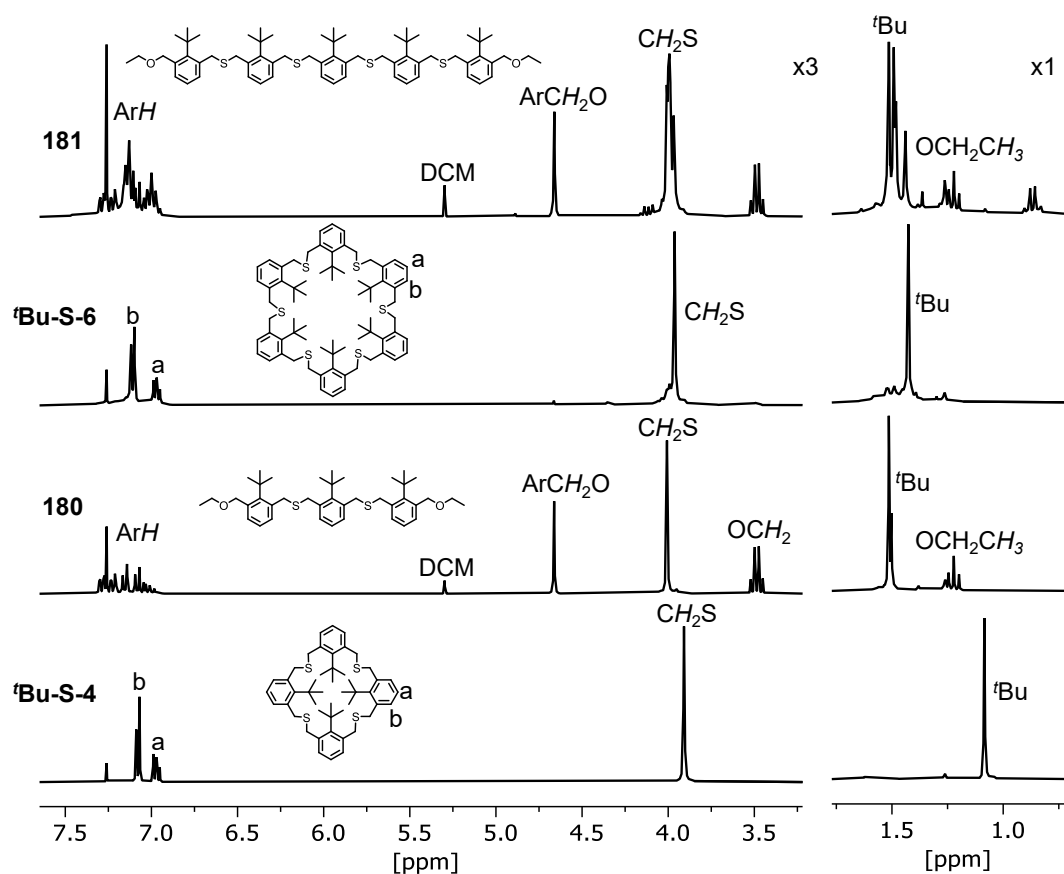
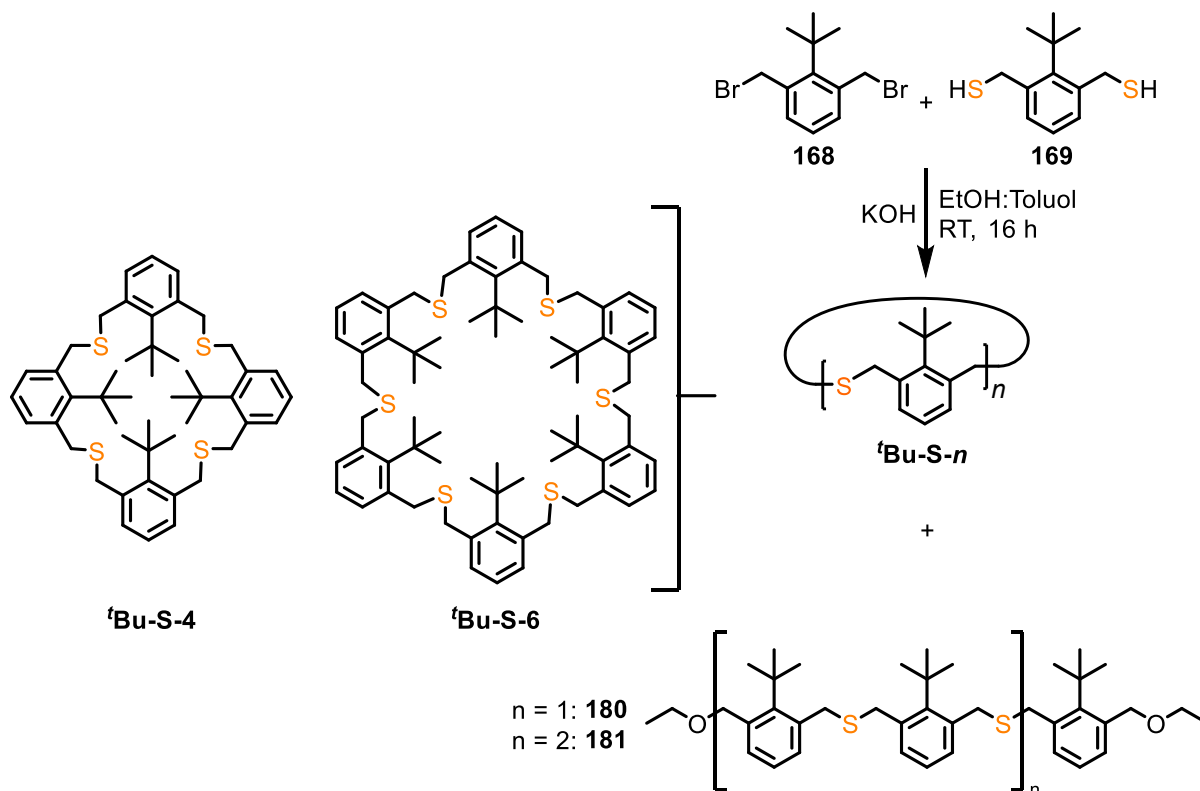


Abbildung 31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 , **180** und **181** 300 MHz, **^tBu-S-4/6** 400 MHz) der aus der Gelpermeationschromatografie (Abbildung 30) erhaltenen Fraktionen. Methylenprotonen der Makrozyklen als a markiert. Abbildung links dreifach höher skaliert als Abbildung rechts.

Die erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und massenspektrometrischen LIFDI-Messungen der anderen zwei Fraktionen ließen auf offenkettige Strukturen **180** und **181** schließen. Das dementsprechend angepasste Reaktionsschema ist in Schema 49 dargestellt. Die makrozyklischen Thioether wurden wie erwartet nur mit einer geraden Anzahl monomerer Einheiten aus der nukleophilen Substitution erhalten. Die linearen offenkettigen Strukturen **180** und **181** wurden als ungeradzahlige Oligomere erhalten. Dies resultierte aus der nukleophilen Substitution des im Überschuss vorliegenden Lösungsmittels Ethanol unter basischen Bedingungen an ein Benzylbromid. Eine solche Reaktion wurde für die 1,4-Cyclophane **H-S-*n*** nicht beobachtet, sodass dies auf die erhöhte Reaktivität von **168** gegenüber Nucleophilen zurückgeführt werden kann. Diese wurde durch die Reaktionstendenz mit Wasser, Ethanol und Kieselgel bereits in der Literatur festgestellt.^[129a]



Schema 49: Erhaltene Strukturen aus der nukleophilen Substitution von Dibromid **168** und Dithiol **169**.

Als Konsequenz der Konkurrenzreaktion wurden zwei weitere Experimente durchgeführt, wobei auf Ethanol als Kosolvenz verzichtet wurde. Dabei wurde die Reaktion wie zuvor berichtet durchgeführt, wobei zum einen Kaliumhydroxid und zum anderen Lithiumhexamethyldisilazid jeweils in Toluol verwendet wurden. Diese Ergebnisse erwiesen sich jedoch nach qualitativer Analyse als unvorteilhaft, da in beiden Fällen neben **'Bu-S-4** der Reaktand **168**, sowie Oligomere mit terminal benzylichen Bromiden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Massenspektrometrie detektiert wurden. In der Literatur wurde zur Synthese des Dimers **'Bu-S-2_{anti}** Natriumhydrid in Dimethylformamid eingesetzt, was aufgrund der Reaktivität dieses Systems^[142] nicht adaptiert und analog zu den anderen Reaktionen durchgeführt wurde.

Von **'Bu-S-4** wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $0\text{ }^\circ\text{C}$ bis $82\text{ }^\circ\text{C}$ in $10\text{ }^\circ\text{C}$ -Abständen aufgenommen (Abbildung 32). Das Methylensignal (a) zeigt eine zu erwartende Verbreiterung bis der Koaleszenzpunkt T_{K1} bei $-29\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht ist. Daraufhin spaltet sich das Signal in zwei Signale auf (blau, orange), welche bei $-59\text{ }^\circ\text{C}$ einen zweiten Koaleszenzpunkt T_{K2} durchschreiten, um bei $-82\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von vier Dubletts zu resonieren. Anhand der Kopplungskonstanten konnten die miteinander koppelnden Methylenprotonen detektiert werden, welche entsprechend orange ($\sim 10.0\text{ Hz}$) bzw. blau ($\sim 14.6\text{ Hz}$) gekennzeichnet sind. Bei $-59\text{ }^\circ\text{C}$ koalesziert auch das Signal der Aromaten-

protonen (b, grün) und spaltet sich bei tieferen Temperaturen in zwei Signale auf. Eine Abschätzung der Inversionsbarriere mittels Gleichung 1 (S. 82) ergab für T_{K1} : $\Delta G_1 = 46.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für T_{K2} : $\Delta G_2 = 38.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

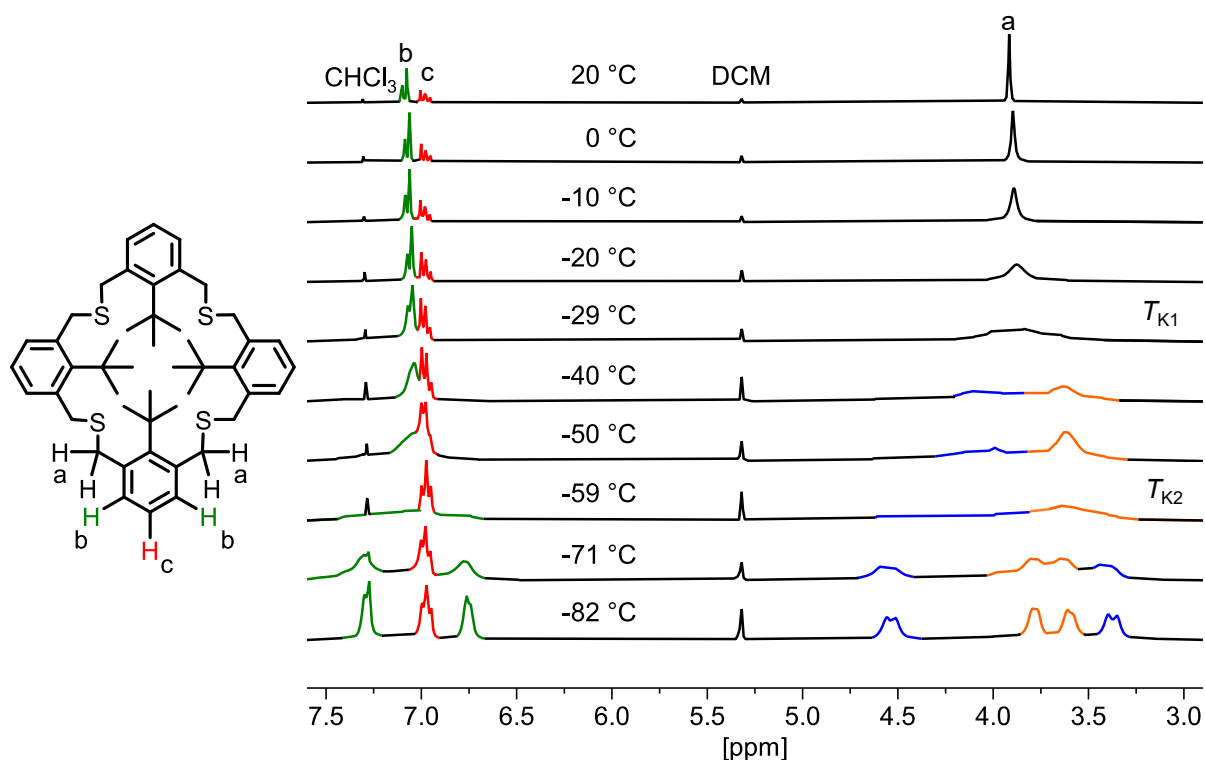


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$) von **Bu-S-4** bei variabler Temperatur.

Die für Calix[4]arene (Beispielstruktur in Tabelle 12) beobachtbaren vier Konformationen: kegelförmig (A), 1,2-alternierend (B), partiell kegelförmig (C) und 1,3-alternierend (D),^[135a] sind in Abbildung 33 für **Bu-S-4** adaptiert dargestellt. Diese können für Calix[4]arene über die Aufspaltung der Methylensignale, sowie der Alkoxy substituenten im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum bei Erreichen der Koaleszenztemperatur, unterschieden werden.^[135a, 137a] Bei Raumtemperatur ist anhand des scharfen Singulets der Methylenprotonen (a) sichtbar, dass **Bu-S-4** frei invertieren kann. Bei tieferen Temperaturen spalten sich die Signale der Protonen (b) und (a) auf, wohingegen die ^tBu -Protonen keine Koaleszenz bis $-82 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen. Die Konformation C lässt zwei Signalsets erwarten, die in einem 1:3-Verhältnis vorliegen und kann damit ausgeschlossen werden. Für D wären ebenfalls mehr Signale zu erwarten, sodass es sich bei der vorliegenden Konformation bei $-82 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 32) um A oder B handeln muss. Da keine Aufspaltung der ^tBu -Signale vorzufinden ist, wäre auf A zu schließen. Allerdings würden in A die Aromatenprotonen (b) nicht aufspalten, daher ist wie im vorher besprochenen Fall von **Bu-SS-3** von einer verzerrten Konformation auszugehen. Dies wird anhand der erhaltenen Festkörperstrukturen bestätigt.

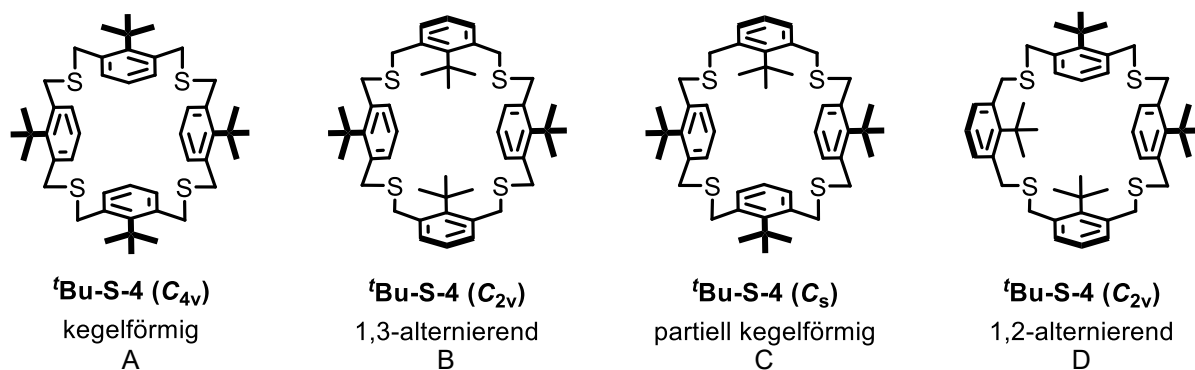


Abbildung 33: Darstellung der vier möglichen Konformere A-D von ${}^t\text{Bu-S-4}$ analog zu Calix[4]aren.

${}^t\text{Bu-S-4-}\alpha$ kristallisierte im NMR-Röhrchen aus den Tieftemperaturmessungen monoklin (Abbildung 34a) mit drei Tetrameren und vier Dichlormethanmolekülen pro Elementarzelle im Kristallsystem $P2_1/c$. Die ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen sind in alternierender Konfiguration ausgerichtet und zeigt mit der Ähnlichkeit zu der 1,3-alternierenden Konformation (Abbildung 33, D), dass es sich damit um eine verzerrte Variation davon mit C_1 -Symmetrie handelt.

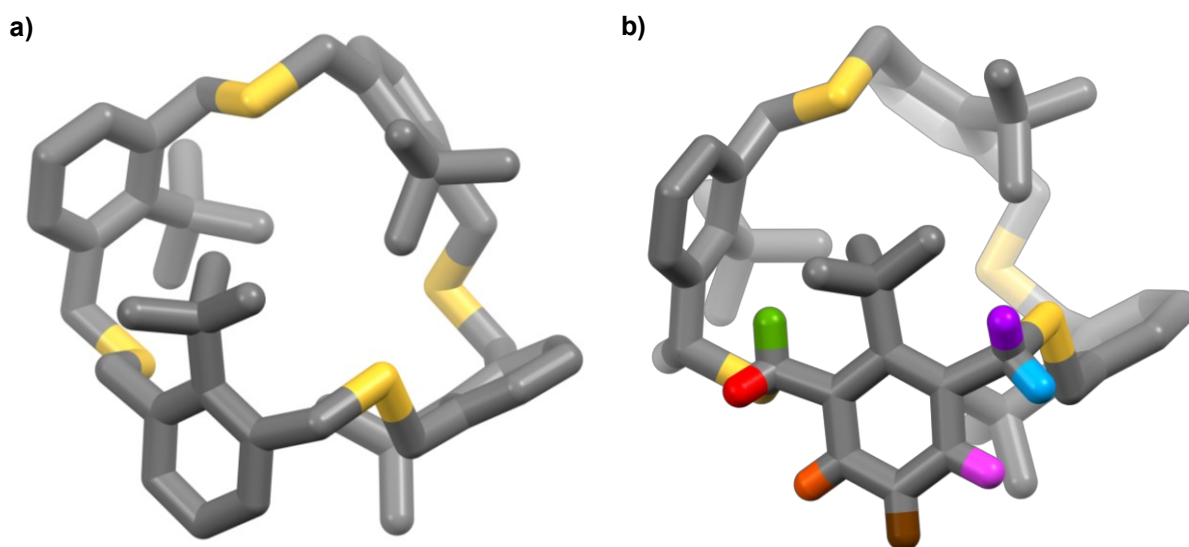
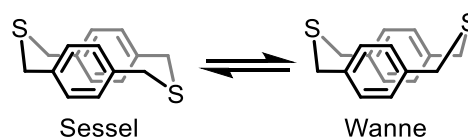


Abbildung 34: Festkörperstruktur von ${}^t\text{Bu-S-4-}\alpha$ als Stabmodelle. a) Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt, b) nicht-äquivalente Protonen farblich (grün, rot, violett, blau, orange, braun, magenta) hervorgehoben. Farbgebung der Atome: Grau: Kohlenstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht die nicht dargestellt.

Mit dieser Struktur können die erhaltenen Signale im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erklärt werden. In Abbildung 34b sind die nicht-äquivalenten Protonen des C_1 -Konformers farblich hervorgehoben. Es wird deutlich, dass all diese Protonen in einer jeweils anderen chemischen Umgebung vorliegen, da die Thioether-Einheiten unterschiedlich abgewinkelt stehen. Dies ist vergleichbar mit dem Wechsel von Wannens- in Sessels-Konformation und

umgekehrt, welche für verschiedene Cyclophane beobachtet wurde (Schema 50).^[129b, 143] Das grüne Methylene proton ist in Richtung des benachbarten Benzolrings gedreht, während die übrigen drei Protonen (rot, violett, blau) in unterschiedlichen Orientierungen aus der Kavität herauszeigen. Das orangene Proton steht im Vergleich zum Magentafarbenen ohne benachbarte Gruppen da. Wohingegen das andere *meta*-ständige Proton (magenta) in die Nähe der benachbarten ^tBu-Gruppe ausgerichtet ist. Diese Beobachtungen bestätigen das Vorliegen der verzerrten Konformation analog zu ^tBu-SS-3 nach dem zweiten Koaleszenzpunkt T_{K2} von $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$, wie sie in der erhaltenen Festkörperstruktur (Abbildung 34a) zu sehen ist. Entsprechend führt das Durchlaufen des ersten Koaleszenzpunktes T_{K1} bei $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer eingeschränkten Rotation des Systems. Durch die noch verfügbare Flexibilität des Systems bei dieser Temperatur spalten die Methylengruppen in zwei Signale auf, was durch ein in die Kavität und ein aus der Kavität heraus gerichtetes Proton erklärt werden kann. Die Aromatenprotonen resonieren bei dieser Temperatur weiterhin als ein Signal.



Schema 50: Gleichgewicht der Sessel- und Wannenkongformation anhand von **H-S-2**.

Unter Normalbedingungen kristallisiert die β -Modifikation ^tBu-S-4 triklin mit drei Tetrameren pro Elementarzelle im Kristallsystem $P\bar{1}$ (Abbildung 34b). Die ^tBu-Gruppen stehen hier in einem 86° -Winkel verkippt zueinander. Diese Konfiguration ist so nicht in Abbildung 33 erfasst und resultiert aus der erhöhten Flexibilität der dreigliedrigen Brücken gegenüber dem als Orientierung verwendeten Calix[4]aren.^[137a, 139] Die in der Festkörperstruktur vorgefundenen Konfiguration lässt sich jedoch als eine abgewandelte 1,2-alternierende Konformation beschreiben. Im Gegensatz zu dem Disulfid-Tetramer ^tBu-SS-4 bilden die Packungen im Kristall des Thioethers ^tBu-S-4 keine Kanäle aus und die Moleküle ordnen sich auch nicht säulenförmig an.

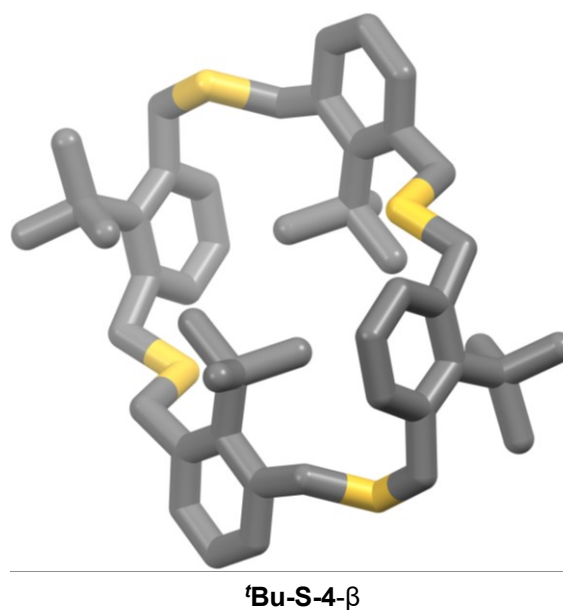


Abbildung 35: Festkörperstruktur von ^tBu-S-4- β als Stabmodell. Farbgebung der Atome: Grau: Kohlenstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht die nicht dargestellt.

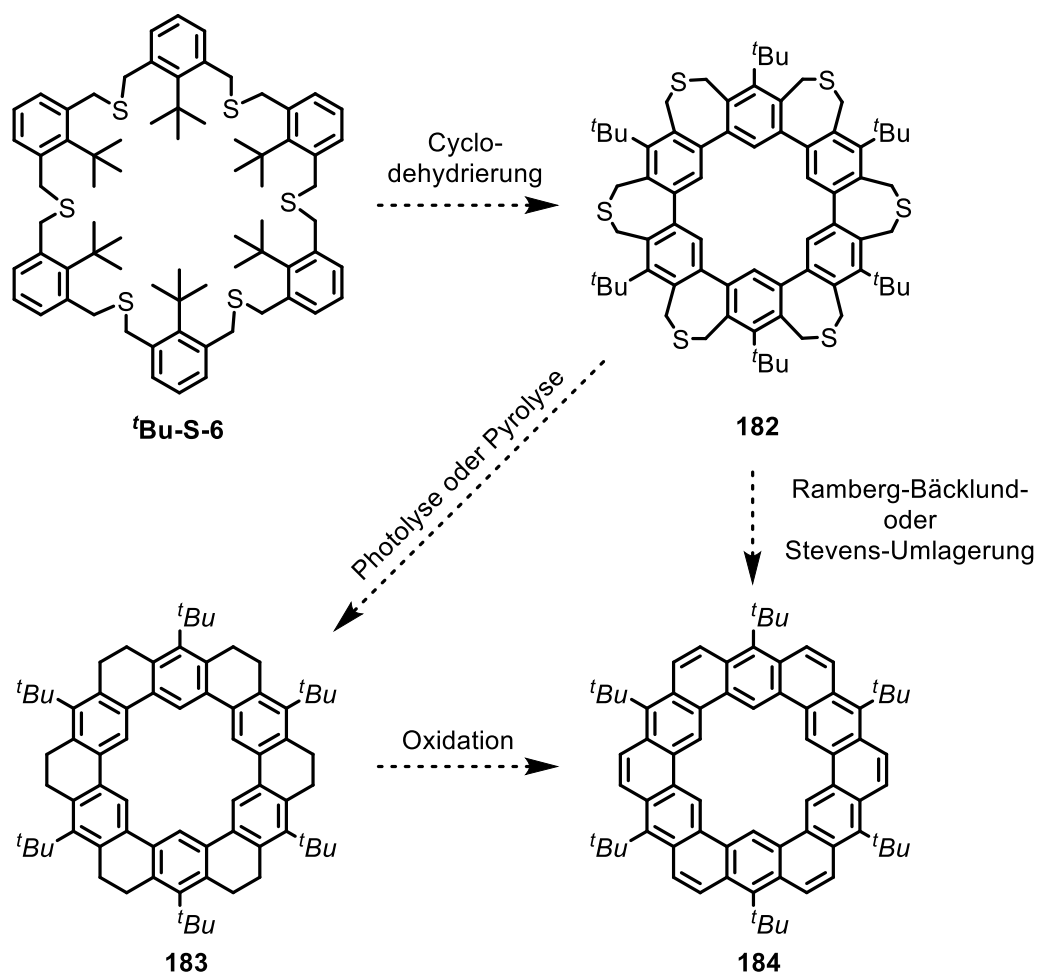
3.3.3. Zusammenfassung und Ausblick

Die literaturbekannte Syntheseroute zu Dithiol **169** konnte weitestgehend reproduziert werden, sodass **169** über fünf Stufen in 14% Ausbeute erhalten wurde. Die kritische Stufe hierbei war die Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon, welche noch optimiert werden sollte, da 35% statt der Literaturlausbeute von 68% erhalten wurden.^[129a] Hiervon ausgehend konnte eine Serie von 2-*tert*-Butyl-dithia-1,3-cyclophanen **'Bu-SS-*n*** über DCC synthetisiert und isoliert werden. Diese erhaltenen Makrozyklen von Trimer bis Heptamer wurden über NMR-Spektroskopie, GPC-Eluogramme und Massenspektrometrie verifiziert. Das Dimer **'Bu-SS-2** ist nicht detektiert worden. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die Signale der Aromatenprotonen zunehmende Komplexität mit der Ringgröße, welche in weiterführenden NMR-Studien Aufschluss über die in Lösung vorliegenden Konformationen geben kann.

Die Extrusion erwies sich zunächst nicht als zielführend, da nach der Aufarbeitung keine Makrozyklen nachgewiesen werden konnten. Weitere Experimente durch direkte Analyse der Rohsubstanz per NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatografie sollten künftig erfolgen.

Die nukleophile Substitution von **168** und **169** ergab Tetramer und Hexamer der 2-*tert*-Butyl-thia-1,3-cyclophane **'Bu-S-*n*** in 14% und 4% Ausbeute. Als Nebenprodukte konnten zwei offenkettige Strukturen identifiziert werden, deren terminale Bromatome durch das im Überschuss vorliegende Lösungsmittel Ethanol substituiert wurden. Die Durchführung der Reaktion in reinem Toluol anstelle eines Toluol-Ethanol-Gemischs führte neben Tetramer **'Bu-S-4** zu terminal unsubstituierten Spezies wie dem Edukt **168** und offenkettigen Oligomeren. Die Reaktion kann in weiterführenden Arbeiten mit anderen nicht nukleophilen Basen oder in abgewandelter Form ausgehend von **168** mit Thioacetamid als Reagenz erprobt und optimiert werden.^[23c, 144]

Die erhaltenen (Di-)Thia-Metacyclophane stellen die größten bisher isolierten Verbindungen dieses Strukturtyps dar. Bisher wurden neben verschiedenen Dimeren,^[56, 129a, 131] die Thioether-Trimere- und Tetramere von Mitchell und Boekelheide als größte Vertreter publiziert.^[56] Das 1,3-Strukturmotiv bietet viel Potenzial für Postfunktionalisierung, sowie als Vorläufer zur Darstellung von Molekülen wie Cycloarenen. Eine mögliche Route ist in Schema 51 dargestellt. Demnach kann **'Bu-S-6** durch Cyclodehydrierung und anschließende Reaktionssequenz zur Entfernung der enthaltenen Schwefelatome zum Cycloaren **145** umgesetzt werden.



Schema 51: Mögliche Postfunktionalisierungsrouten zu Cycloarenen wie **184** ausgehend von **tBu-S-6**.

3.4. Versuche zur Synthese 1,3,6,8-tetraverbrückter Pyrenophane

[2.2]Pyrenophane, welche in verschiedenen Konstitutionen literaturbekannt sind, können aus den entsprechenden Thia-[3.2]pyrenophanen durch Photo- oder Pyrolyse synthetisiert werden.^[8, 118, 127, 145] Seit den Untersuchungen zu konzentrationsabhängigen Fluoreszenzlöschungen von Pyren und seinen Derivaten durch die Gruppe um Förster ist bekannt, dass einige organische Moleküle im angeregten Zustand Excimere bilden.^[127, 146] Diese wurden für viele Verbindungen nachgewiesen und studiert, doch gibt es kaum Informationen zur Struktur bezüglich Abstand und Orientierung der excimerbildenden Einheiten, da hierfür keine experimentellen Methoden zur Strukturaufklärung von angeregten Zuständen zur Verfügung standen. Zur weiteren Untersuchung von Excimeren wurden Pyrenophane als geeignete Modelle betrachtet, da hier zwei Pyreneinheiten in definiertem Abstand und fixierter Orientierung vorliegen.^[127] Aus diesem Grund wurden mehrere Derivate von [2.2]Pyrenophanen synthetisiert (Abbildung 36a).^[8, 118a, 127, 145] Die unterschiedlichen Substitutionspositionen am Pyren ermöglichen die Herstellung von Pyrenophanen, die eine bestimmte Verschiebung der Pyreneinheiten zueinander besitzen. So liegen diese in **185** cofacial vor. Das 1,6-substituierte Pyrenophan kann in Form zweier Isomere erhalten werden, wobei **186-C_{2h}** ebenfalls eine cofaciale und **186-D₂** eine um 60° zueinander gedrehte Orientierung der Pyreneinheiten aufweist. Bei Kombination zweier Pyrene in 1,6- und 2,7-Verknüpfung kann ein Winkel von 35° erreicht werden, wie es für **187** der Fall ist. Wie die Gruppe von Bodwell in einer Publikation erwähnte,^[8] ist es von Interesse eine um 90° gedrehte Orientierung zu erreichen, um die Serie zu vervollständigen, wie es in einer vierfachen Substitution in 1,3,6,8 bei **188-o** der Fall wäre (Abbildung 36b).

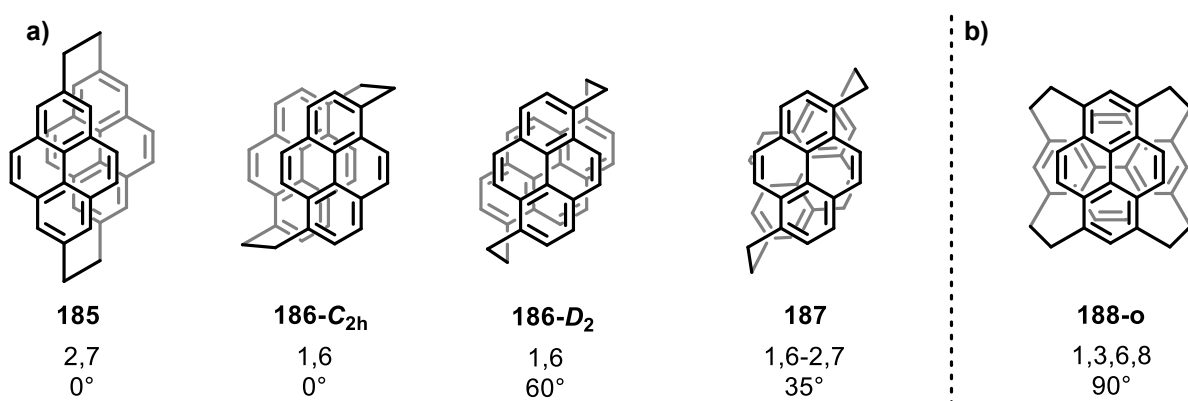


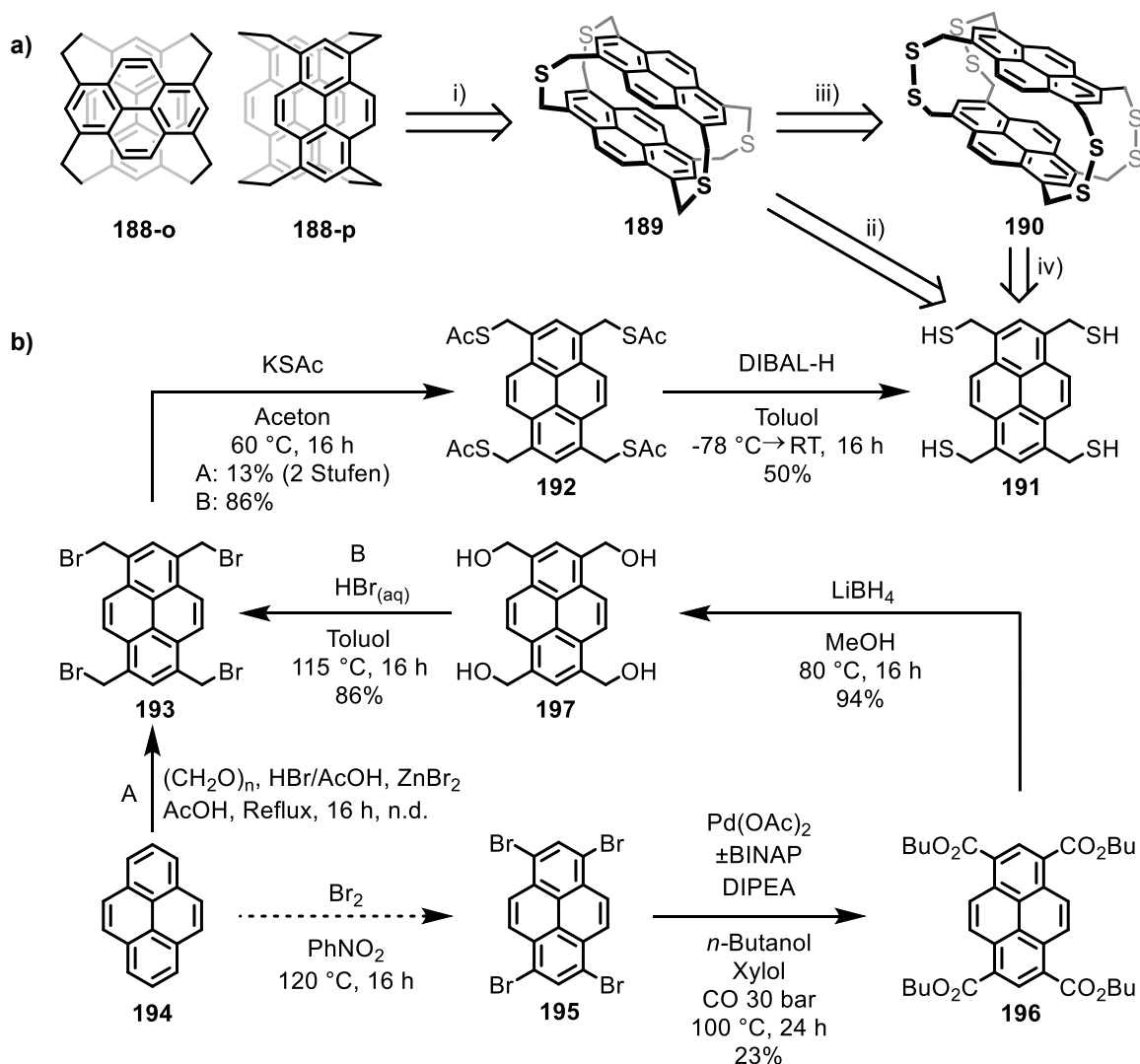
Abbildung 36: a) Literaturbekannte [2.2]Pyrenophane mit unterschiedlicher Verknüfungsposition und Drehung der Pyreneinheiten. b) Literaturunbekanntes Pyrenophan **188-o** orthogonal zueinander ausgerichteten Pyreneinheiten.^[8]

3.4.1. Versuche zur Synthese eines Octathia-[4.4]-(1,3,6,8)-pyrenophans

Ein bisher unbekanntes jedoch potenziell interessantes Pyrenophanderivat ist das vierfach verbrückte 1,3,6,8-[2.4]Pyrenophan **188-o**, bei welchem die Pyreneinheiten 90° zueinander verdreht sind.^[8] Nach den bisherigen Erfolgen zur Synthese von (Di-)Thia-Cyclophanen über DCC und Schwefelextrusion, sowie nukleophile Substitution, sollte in Zusammenarbeit mit Hoang Bao Duc Tran, im Rahmen eines Bachelorprojekts, die mögliche Synthese mehrfachverbrückter (Di-)Thia-Pyrenophane studiert werden.

Die retrosynthetische Analyse einer solchen Syntheseroute ist in Schema 52a gezeigt. Die Bildung von **188-o** mit orthogonal zueinanderstehenden Pyrenen geht im Nachfolgenden mit der des Isomers **188-p** mit parallelen Pyrenen einher. Zur Übersicht sind in den folgenden Darstellungen ausschließlich parallel stehende Pyreneinheiten gezeigt. Eine Trennung ist erst bei erfolgter Synthese von **188-o** und **-p** geplant. Vergleichbare Isomerengemische wurden in der Literatur bereits beschrieben und isoliert.^[8, 147] Die Isomere **188** könnten aus den schwefelhaltigen Pyrenophanen **189** und **190** dargestellt werden. Die Durchführung kann ausgehend von Tetrathiol **191** über die nukleophile Substitution mit einem passenden Reaktionspartner wie **193** zum Thia-Pyrenophan-Dimer **189** (ii) erfolgen. Alternativ ist eine zweistufige Route über die DCC (iv) zu den Disulfid-Pyrenophanen wie Dimer **190**, sowie eine anschließende Schwefelextrusion (iii) möglich. Der vierfache Thioether **189** kann anschließend auf verschiedenen Wegen (siehe Kapitel I-1.3) zu den Isomeren **188-o** und **188-p** umgesetzt werden (i).

Tetrathiol **191** ist nicht literaturbekannt. Die Synthese sollte ausgehend von Bromid **193** erfolgen (Schema 52b). Hierzu wurde zunächst eine vierfache Bromomethylierung von Pyren **194** als kürzeste Route erdacht (A). Das erhaltene Rohprodukt war unlöslich in gängigen Lösungsmitteln, wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Methanol, Ethanol, Toluol oder *o*-Dichlorbenzol. Der Nachweis von **193** gelang jedoch per EI-Massenspektrometrie, sodass das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung mit Kaliumthioacetat umgesetzt wurde. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung konnte der Thioester **192** in 13% Ausbeute über zwei Stufen isoliert werden. Die Literatur beschreibt den Erhalt von polymerem Material in einer Brommethylierung von Pyren durch Monobrommethyl-Methylether.^[148] Das ist auch auf diesem Weg denkbar und kann die geringe Ausbeute erklären. Aus diesem Grund sollte eine alternative Synthese von **193** erprobt werden (Schema 52b, Syntheseroute B).



Schema 52: a) Retrosynthetische Analyse von Pyrenophan **188**. i) z. B. Photolyse, ii) Nukleophile Substitution, iii) Schwefelextusion, iv) DCC. b) Syntheseroute zu Thiol **191** ausgehend von Pyren **194**.

Das Tetrabrompyren **195** wurde von Dr. Lucas Ueberricke zur Verfügung gestellt. Dieses wurde entsprechend einer literaturbekannten Vorschrift^[149] in Tetraol **197** überführt. Zur Herstellung von **193** aus Alkohol **197** wurde eine Vorschrift aus der Literatur adaptiert,^[14] sodass durch Refluxieren von **197** mit Bromwasserstoffsäure und anschließender Filtration das unlösliche **193** in 86% Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden konnte. Das entsprechende EI-Massenspektrum zeigt neben dem Molekülsignal von **193** stufenweise debromierte Fragmente bis hin zur debromierten Spezies $[M-4Br]^+$ (Abbildung 37a). Ohne weitere Aufarbeitung wurde **193** mit Kaliumthioacetat umgesetzt, analog zum vorigen Versuch aus Syntheseroute A. Thioester **192** konnte auf diese Weise als gelbes Pulver in 86% Ausbeute isoliert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 37b zeigt vier Singulets, wobei die tieffeldverschobenen Signale bei 8.23 ppm (a) und 8.04 ppm (b) zum Pyrenkern gehören. Das Singulett bei 4.83 ppm stammt von der

Methylengruppe (c) und das Signal bei 2.38 ppm von der CH₃-Gruppe (d) des Thioestersubstituenten. Trotz der vier durchgeführten Stufen wurde über Route B eine Gesamtausbeute von 16% gegenüber den 13% aus der kürzeren Route A erhalten. Die kritische Stufe in B war die Synthese des Esters **196**, da die Autoklave keine stabilen Bedingungen gewährleisten konnte und statt der Literatursausbeute von 89% nur 23% erhalten wurden.

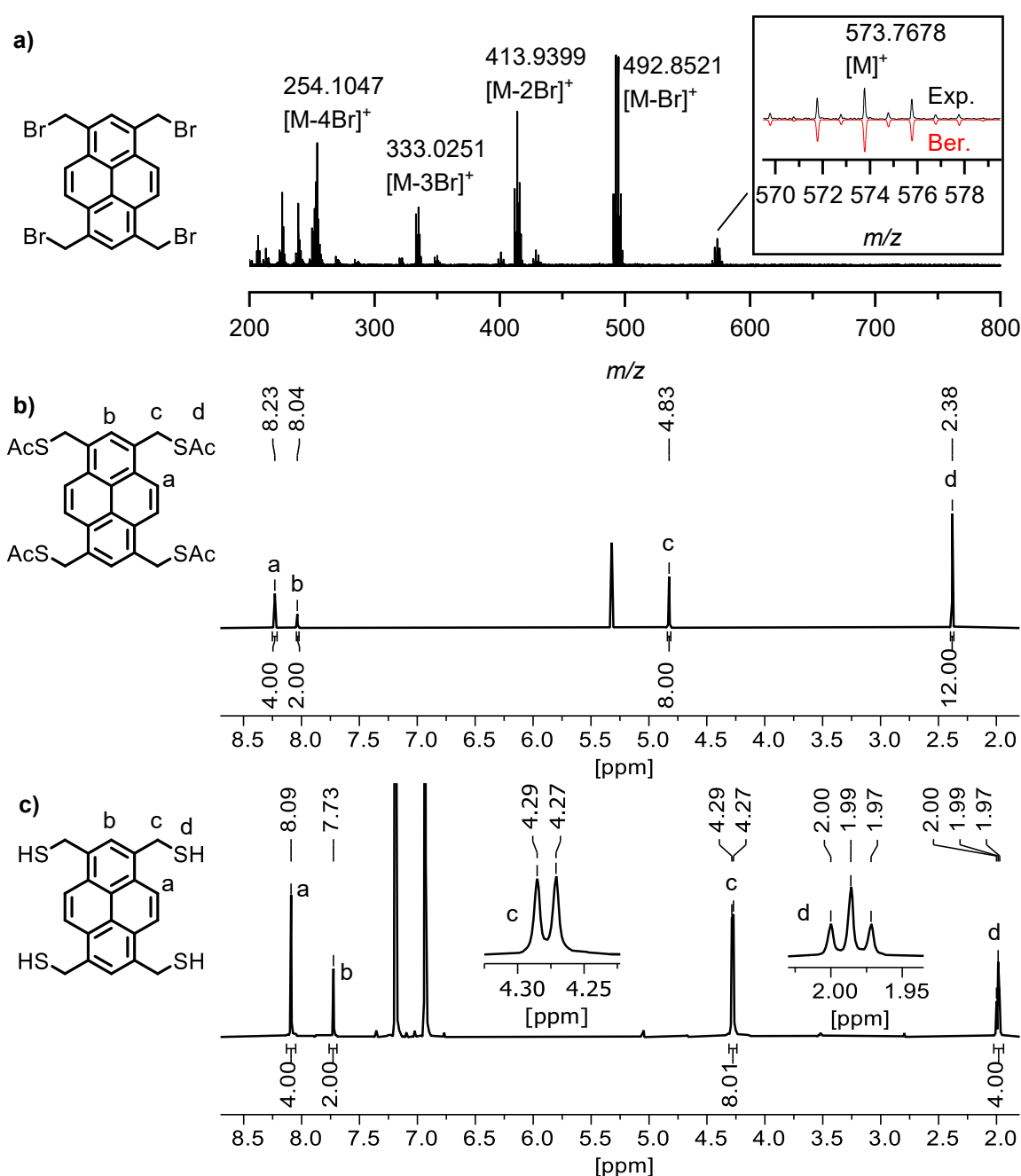


Abbildung 37: a) EI-Massenspektrum von **193** mit Vergrößerung des Molekülsignals (schwarz) und dem berechneten Isotopenmuster (rot). b) ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂) von **192**. c) ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, o-DCB-d₄) von **191**.

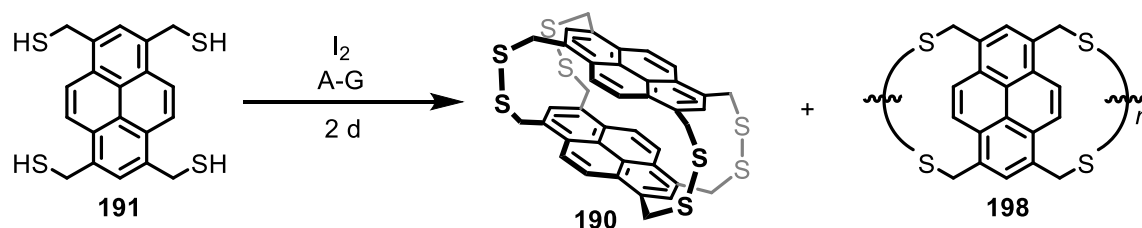
Die Herstellung von Tetrathiol **191** erwies sich als schwierig, sodass eine Versuchsreihe durchgeführt wurde, welche in Tabelle 14 zusammengefasst ist. Mehrere literaturbekannte Methoden^[150] führten nicht zum Erhalt von **191** (Einträge 1-6). Der Einsatz von frisch hergestelltem Natriummethoxid führte zu 75% des angestrebten Thiols **191**, scheiterte jedoch bei der Skalierung zu größeren Ansätzen (Eintrag 7). Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) wurde entsprechend einer Vorschrift^[151] als 1 M Lösung in Toluol zu **192** in Dichlormethan bei -78 °C hinzugegeben und führte nach der Aufarbeitung zu 80% Thiol **191** (Eintrag 7).

Tabelle 14: Übersicht zur Versuchsreihe zur Darstellung von Tetrathiol **191**.

Eintrag	Substrat	Reagenz (Äq.)	Lösungsmittel	Bedingung	Ergebnis
1	192	K ₂ CO ₃ (8.0)	THF/MeOH	RT, 16 h	[a]
2	192	Dy(OTf) ₃ (0.2)	MeOH	RT, 16 h	[a]
3	192	Dy(OTf) ₃ (0.2)	THF/MeOH	RT, 16 h	[a]
4	193	Thioharnstoff (8.0)	Aceton	Reflux, 16 h	[d]
5	192	[c]	THF	RT, 16 h	[d]
6	192	LiBH ₄ (24)	THF	Reflux, 16 h	[b]
7	192	NaOMe (24)	MeOH	RT, 16 h	75%
8	192	LiAlH ₄ (16)	THF	Reflux, 16 h	40%
9	192	DIBAL-H (20)	DCM	-78 °C, 16 h	80%

[a]Edukt isoliert. [b]50% Umsatz. [c]DIAD (5.0 Äq.), PPh₃ (5.0 Äq.), AcSH (5.0 Äq.). [d]Kein Edukt/Produkt nachgewiesen.

Die Reduktion des Thioesters **192** mit DIBAL-H stellte auch in präparativem Maßstab eine gute Methode dar, um das Thiol **191** zu synthetisieren. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 37c dargestellt, worin neben den zwei Singulets (a) und (b) im Aromatenbereich des Pyrens das charakteristische Triplett (c) der Methylengruppe und das Dublett (d) des Thiols vorzufinden sind. Die NMR-Charakterisierung erfolgte in deuteriertem *ortho*-Dichlorbenzol, da **191** eine geringe Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln aufwies. Es gelang nicht 1.0 mg von **191** in 1.5 mL Acetonitril, Chloroform, Dimethylsulfoxid, Toluol, Nitrobenzol, Dimethylformamid, *ortho*-Dichlorbenzol, Dimethylacetamid, Tetrahydrofuran oder Kohlenstoffdisulfid zu lösen.



Schema 53: Erprobte Synthese von 1,3,6,8-Dithia-[4..n]-oligo-pyrenophanen **190** und **198**. Allgemein: 5 mM, I_2 2 Äq., Base 2 Äq.. A: NEt_3 , $CHCl_3$, RT, B: DIPEA, *o*-DCB, RT, C: HMTA, *o*-DCB, 100 °C, D: K_2CO_3 , MeCN, E: K_2CO_3 , THF F: K_2CO_3 , DMSO, G: K_2CO_3 , Toluol.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Thiols **191** wurden mehrere unterschiedliche Reaktionsbedingungen für die DCC eingesetzt (A-G), um die entsprechenden zyklischen Disulfid-Oligomere zu erhalten (Schema 53). Ausschließlich aus den Bedingungen D konnte das Signal eines Dimers wie **190** und die Fragmente eines Trimers wie **198** ($n = 3$) massenspektrometrisch detektiert werden (Abbildung 38a). Dabei wurden mehrere Fragmente der Molekülsignale aufgrund multipler Schwefelverluste identifiziert, wie es auch für die zuvor beschriebenen makrozyklischen Disulfide beobachtet wurde (Kapitel 3.2.1 und 3.3.1). Die intensivsten Fragmentensignale sind jeweils vergrößert und gegen das berechnete Isotopenmuster (rot) dargestellt (Abbildung 38b-c). Die Schwefelverluste, sowie die übereinstimmenden Isotopenmuster verifizieren den Nachweis dimerer und trimerer Pyrenophan-Disulfide wie **190** und **198** ($n = 3$). Diese konnten nach durchgeführter Gelpermeationschromatografie nicht isoliert werden.

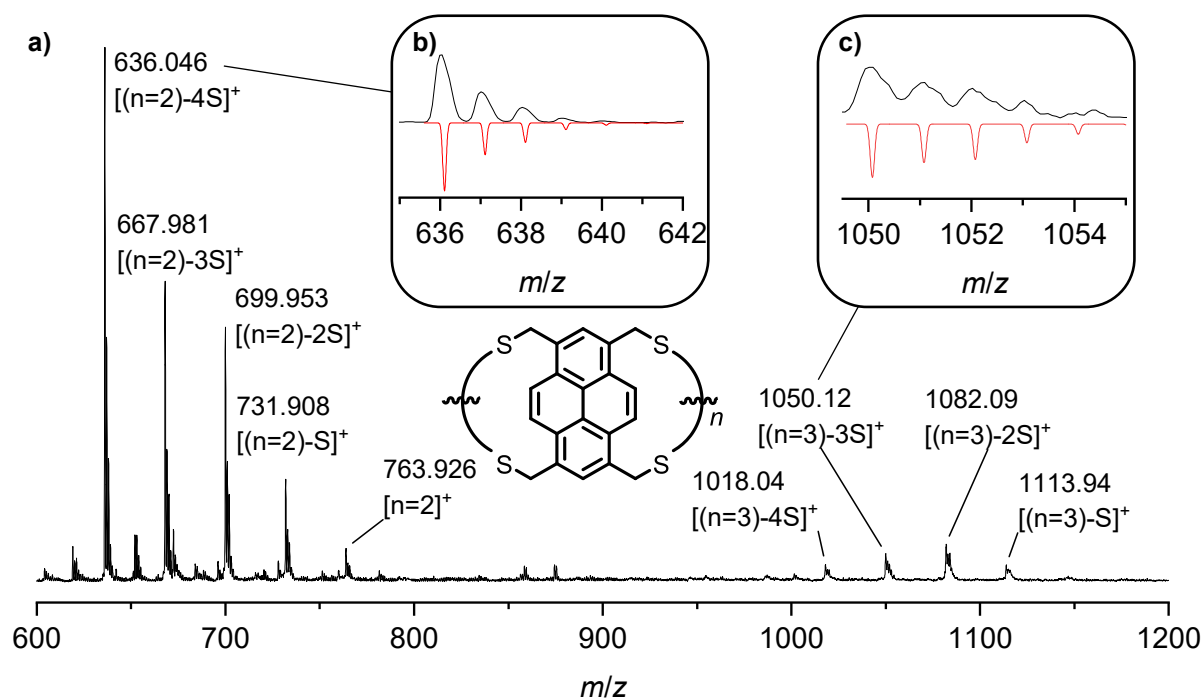
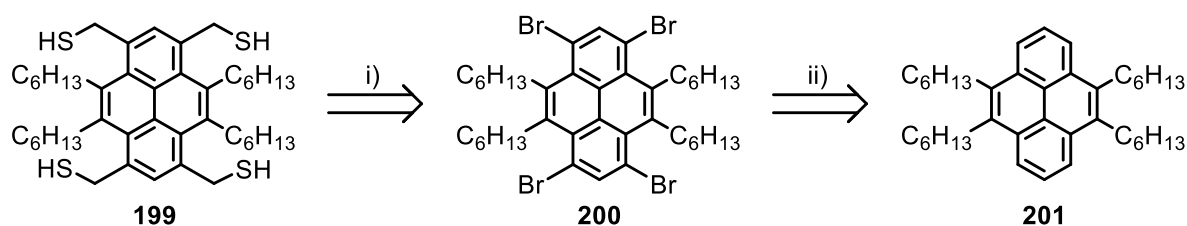


Abbildung 38: MALDI-MS von a) der Rohsubstanz aus Schema 53-D, b) und c) Vergrößerungen des jeweils intensivsten Fragmentensignals mit berechnetem Isotopenmuster (rot) der Signale von **190** und **198** ($n = 3$).

3.4.2. Syntheseschritte zu einem löslicheren Pyrentetrathiol

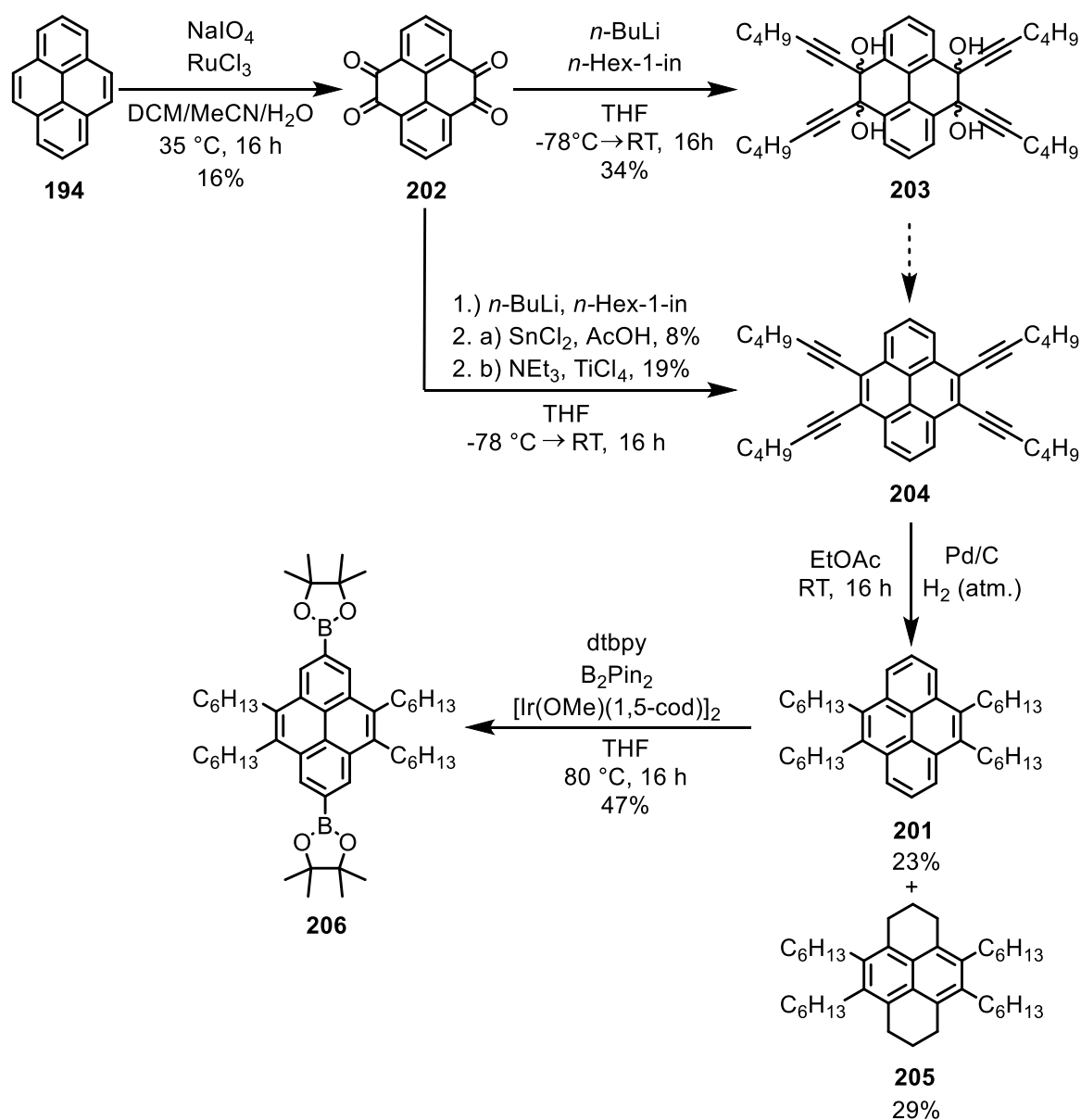
Aufgrund der geringen Löslichkeit des Thiols **191** und die damit einhergehende erschwerte Analysierbarkeit per NMR-Spektroskopie und GPC, wurde die Synthese eines alternativen Pyrenderivats angestrebt. Dieses sollte Hexylketten als Löslichkeitsvermittelnde Gruppen beinhalten. Nach retrosynthetischer Analyse des entsprechenden Pyrenthiols **199** (Schema 54) sollte eine Synthese analog des unsubstituierten Thiols **191** erfolgen, wobei vom entsprechenden Tetrabromoderivat **193** ausgegangen wurde (i). **200** sollte analog zum unsubstituierten Substrat durch Bromierung von **201** gewonnen werden.



Schema 54: Retrosynthetische Analyse des 4,5,9,10-*n*-Hexyl-1,3,6,8-Tetra(thiomethyl)Pyren **199**. i) Ausgehend von **201** analog zu **191** (Schema 52b, B).

Um das 4,5,9,10-Tetrahexylpyren **201** zu erhalten, wurde eine Synthese über das Pyrentetraon **202** erprobt (Schema 55). Dieses wurde durch Oxidation aus Pyren **194** entsprechend der Literatur synthetisiert.^[152] Die Alkylierung erfolgte durch Umsetzung des Tetraons **202** mit vorher *in situ* generiertem Lithiumorganyl aus Hex-1-in und *n*-Buthyllithium, ähnlich einer Vorschrift aus der Literatur.^[153] Das Isomerenmisch der Alkohole **203** konnte in 34% Ausbeute erhalten werden und in einer Folgereaktion, oder auch ohne weitere Aufarbeitung, zu **204** umgesetzt werden. Die Synthese 2 a) mit Zinn(II)chlorid lieferte einmalig 32% Ausbeute, was in Folgereaktionen reproduzierbar nur zu 8% Ausbeute führte. Eine alternative Umsetzung mit Titan(IV)chlorid und Triethylamin entsprechend der Literatur^[154] ergab das Produkt **204** in reproduzierbaren 19% Ausbeute. Die nachfolgende palladiumkatalysierte Hydrierung führte zu Hexylpyren **201** und Hexahydrohexylpyren **205**.

Die Strukturen von Hexinylpyren **204** und Hexylpyren **201** konnten durch Einkristallröntgenspektroskopie zusätzlich bestätigt werden (Abbildung 39).



Schema 55: Synthese von Vorläufern eines 4,5,9,10-*n*-Hexyl-1,3,6,8-tetra(thiomethyl)pyrens **199** ausgehend von Pyren **205**.

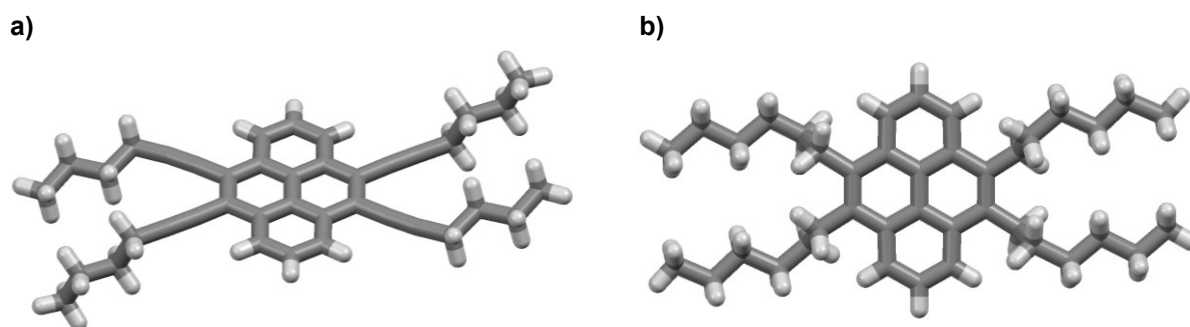
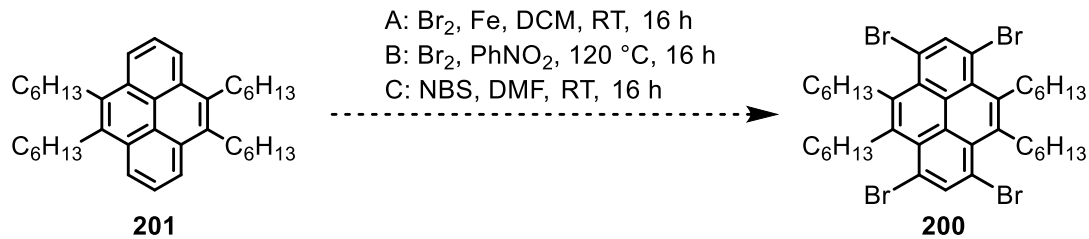


Abbildung 39: Festkörperstruktur von a) **201** und b) **205** als Stabmodelle. Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff.

Nach der erfolgten Synthese des Tetrahexylpyrens **201** sollte die Bromierung zu 1,3,6,8-Tetrabromo-4,5,9,10-Tetrahexylpyren **200** erfolgen, welche analog dreier literaturbekannter^[149, 155] Bedingungen erprobt wurde (Schema 56, A-C). **200** konnte aus den Reaktionen A-C nicht erhalten werden. Aus diesem Grund wurde eine Borylierung von **201** mit einem bewährten Iridiumkatalysator^[156] durchgeführt (Schema 55). Das Produkt könnte später analog zum in der K-Region unsubstituierten Derivat bromiert werden, wie in der Literatur beschrieben.^[157] Die Borylierung zu **206** erfolgte in 47% Ausbeute.



Schema 56: Erprobte Herstellung von 1,3,6,8-Tetrabromo-4,5,9,10-Tetrahexylpyren **200** aus **201**.

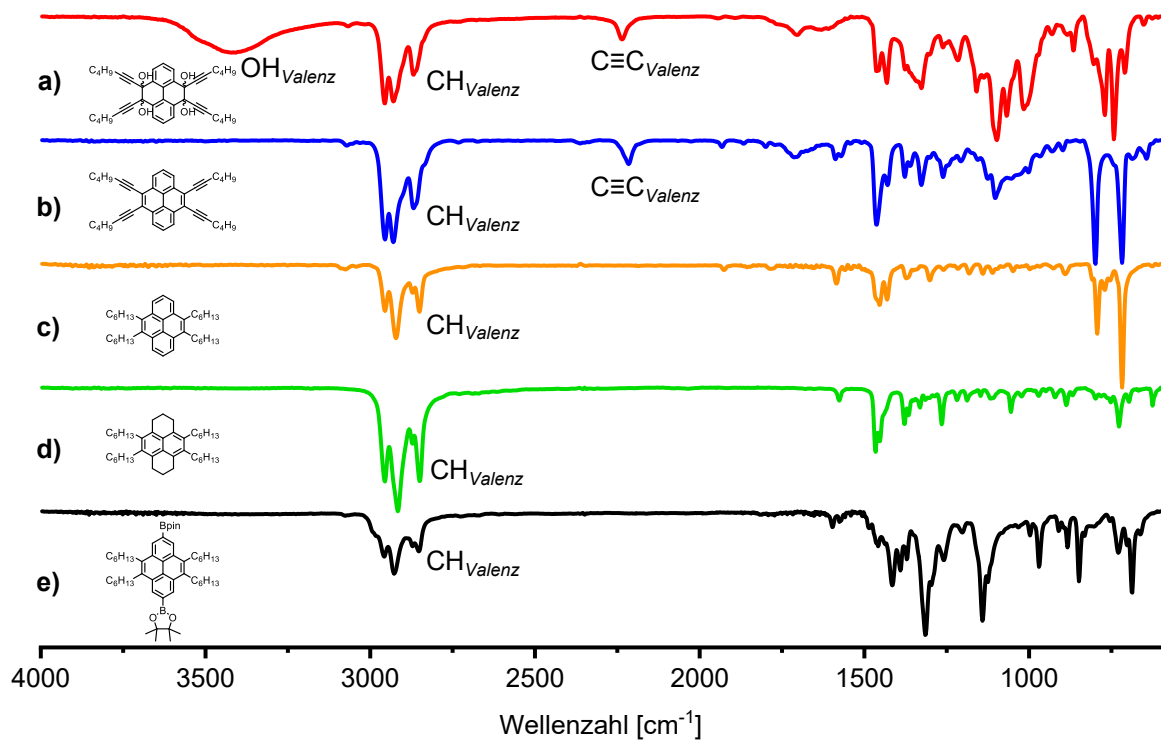
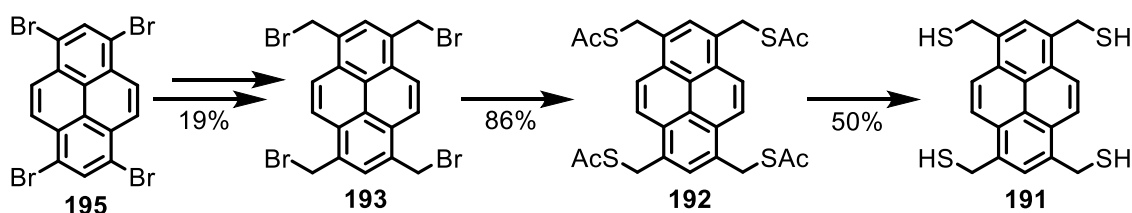


Abbildung 40: IR-Spektren (ATR) der isolierten substituierten Pyrene **203** (rot), **204** (blau), **201** (orange), **205** (grün) und **206** (schwarz).

Alle Substanzen aus Schema 55 konnten in Reinform erhalten werden, wobei die Umwandlung der funktionellen Gruppen neben der Verifizierung durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie über IR-Spektroskopie nachvollzogen werden konnte (Abbildung 40). Die Valenzschwingungen der Hydroxygruppe und der C-C-Dreifachbindung des Alkins von Alkohol **203** (rot) sind bei Wellenzahlen von 3421 cm^{-1} bzw. 2235 cm^{-1} vorzufinden. Die Schwingungsbande des Alkins bleibt bei 2216 cm^{-1} für **204** (blau) erhalten, während keine OH-Schwingungen mehr detektiert werden. Die bei der Hydrierung des Alkins **204** entstandenen Produkte **201** (orange) und **205** (grün) zeigen wie zu erwarten keine Dreifachbindung mehr im IR-Spektrum und können anhand der höheren Intensität der C-H-Valenzschwingungen von **205** zwischen 2840 cm^{-1} und 2960 cm^{-1} , sowie dem Fehlen der zwei scharfen Banden im Fingerabdruckbereich zwischen 600 und 800 cm^{-1} **205** gegenüber **201** unterschieden werden. Das borylierte Pyren **206** (schwarz) zeigt gegenüber dem Vorläufer **201** eine starke Veränderung des Fingerabdruckbereichs, da hier mehrere intensive Banden detektiert werden.

3.4.3. Zusammenfassung und Ausblick

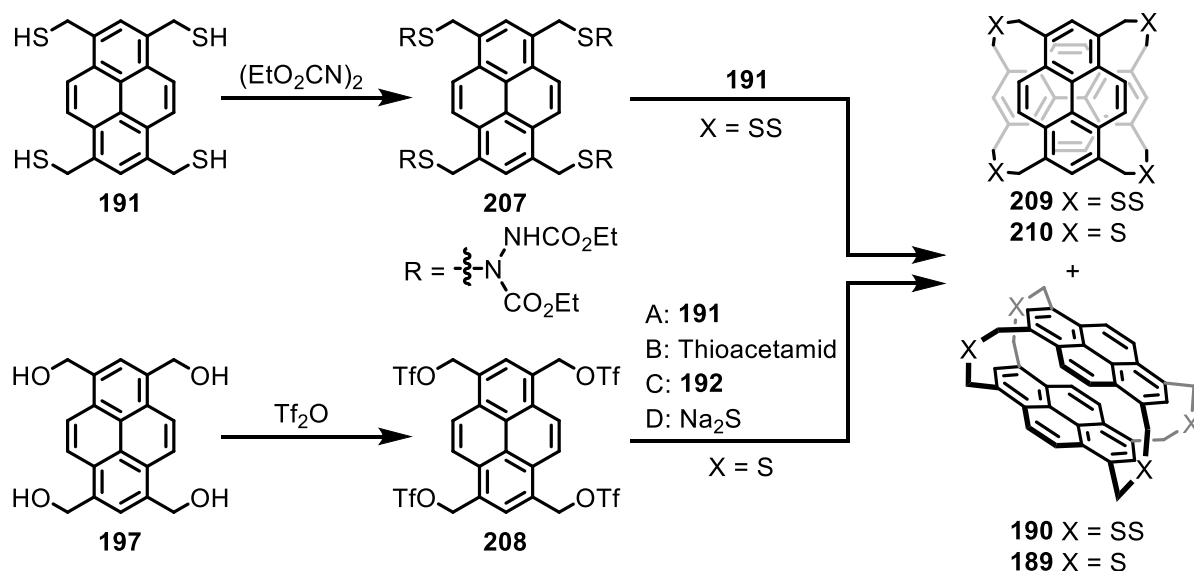
Ziel dieses Projekts war die Synthese eines schwefelverbrückten [3.4]- oder [4.4]-Pyrenophans, welches durch Postfunktionalisierung zu einem Kohlenwasserstoff-Pyrenophan als Excimermodell umgesetzt werden sollte. Die Herstellung des hierfür notwendigen 1,3,6,8-tetrabenzylischen Pyrenthiols **152** konnte über eine sechsstufige Synthese erzielt werden (Schema 57), wobei das Thiol **152** eine geringe Löslichkeit in allen getesteten Lösungsmitteln aufwies. Dieses Löslichkeitsproblem kann Grund für die fehlenden Erfolge der DCC zum Erhalt entsprechender zyklischer Pyrenophane sein, da die angestrebten Produkte ausschließlich unter einer Reaktionsbedingung mit Iod in Acetonitril massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten. Zudem beinhaltet das eingesetzte Monomer **191** vier Thiolgruppen, welche im Vergleich zu bisher eingesetzten Dithiolen, die Chance einer Quervernetzung zu unerwünschten Polymeren ermöglichen.



Schema 57: Erfolgte Synthese eines 1,3,6,8-substituierten Pyrentetrathiols **191**.

Zur Steigerung der Löslichkeit wurde eine Syntheseroute erdacht, welche ein analoges Tetrathiol mit löslichkeitsvermittelnden Hexylseitenketten zum Ziel hat. Es gelang, ausgehend von Pyrentetraon **202**, mehrere Synthesestufen durchzuführen und die entstandenen Spezies zu isolieren. Diese Route wurde jedoch aufgrund der zahlreichen notwendigen Optimierungen und geringen Ausbeuten mit 0.7% über drei Stufen eingestellt.

Aufgrund der Unlöslichkeit des Bromids **193** war eine dosierte, tropfenweise und kontinuierliche Zugabe als Lösung, und damit die präparative Durchführung einer nukleophilen Substitution, nicht möglich. Weiterführende Untersuchungen durch bspw. Durchführung in einer Kugelmühle, wie für Disulfide bereits bekannt,^[42g] können in Zukunft vielversprechend sein.



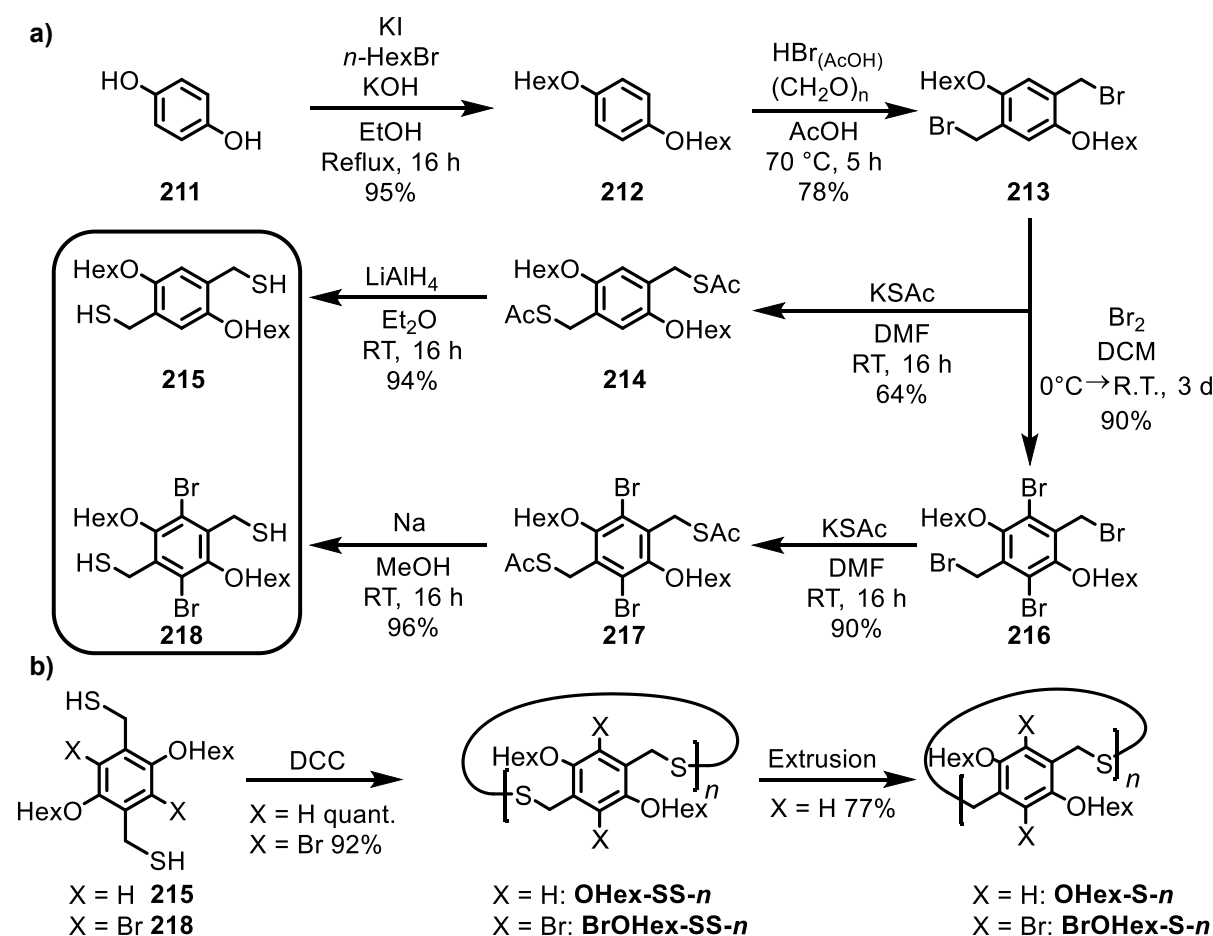
Schema 58: Mögliche Syntheserouten zu den schwefelverbrückten (1,3,6,8)-[4.4]Pyrenophanen **209** und **190**, sowie [3.4](1,3,6,8)Pyrenophanen **210** und **189**.

Ein Ausblick auf mögliche Modifikationen soll einen Eindruck davon vermitteln, wie dieses Projekt in zukünftigen Arbeiten beendet werden kann (Schema 58). Analog zu einer von Boekelheide und Mondt berichteten Vorschrift,^[50a] könnte das Thiol **191** zu einem Diethylazodicarboxylat **207** umgesetzt werden, um ein besser lösliches Derivat zu erhalten. Dieses kann unter Hochverdünnung zu den Disulfid-Dimeren **209** und **190** führen. In der Literatur wurden auch noch andere vergleichbare Ansätze zur Synthese eines Disulfids über zwei Stufen aus dem Thiol beschrieben, welche die Darstellung von unsymmetrischen Disulfiden zum Ziel haben.^[38a, 158] Die Thioether-Dimere **210** und **189** könnten alternativ zum unlöslichen Bromid **193** über eine Funktionalisierung des gut zugänglichen Alkohols **197** bspw. in ein Triflat **208** umgesetzt werden, welches eine

bessere Löslichkeit aufweisen sollte. Dieses kann im Anschluss auf verschiedenen Wegen mit A Thiol **191**, B Thioacetamid,^[23c] C dem gut löslichen Thioester **192**^[27] oder D Natriumsulfid^[29] in einer nukleophilen Substitution zu den angestrebten Thioether-Dimeren **210** und **189** führen.

3.5. Die Synthese von funktionalisierten (Di-)Thia-Cyclophanen

3.5.1. Herstellung von 1,4-hexyloxsubstituierten (Di-)Thia-Paracyclophanen



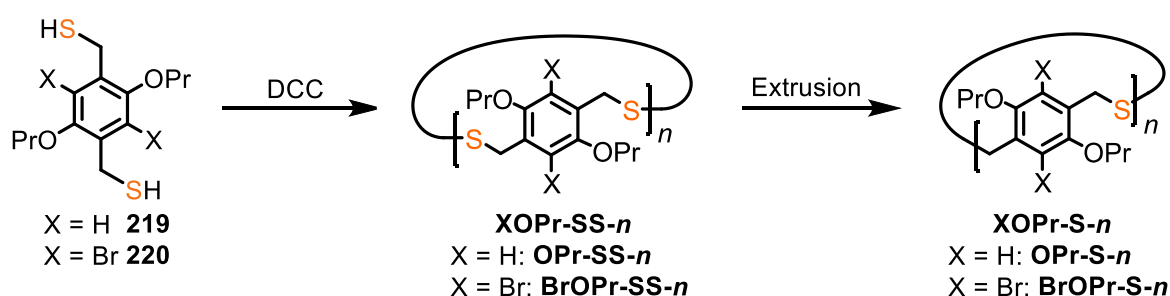
Schema 59: Synthese von a) Dithiol **215** und **218** ausgehend von 1,4-Dihydrochinon **211** und b) Umsetzung zu den entsprechenden Makrozyklen mit DCC und Schwefelextrusion.

Nachdem die Schwefelextrusion für die 1,4-Cyclophanerreihe aus Kapitel 3.2 erfolgreich war, wurde eine weitere, funktionalisierte Serie erprobt. Die vermuteten Probleme der Löslichkeit von bei der Extrusion gebildeten, höheren Oligomeren aus Kapitel 3.2.3 führte zu dem Versuch diese Problematik mit dem Einfügen von Hexyloxysubstituenten zu lösen. Später stellte sich heraus, dass die Produktmischung aus der Extrusion von **OHex-SS-*n*** meist Rückstände unvollständig extrudierter Spezies enthielt. Dieses Problem konnte durch die Verwendung von Propoxyketten vermieden werden. Die Synthese dieser Derivate und deren analog hergestellter Prekursoren wird im nachfolgenden Kapitel eingehender erläutert. Für die Hexyloxyspezies wurden zwei Dithiole synthetisiert (Schema 59a). Wie in Schema 59b gezeigt, konnten die Dithiole **215** und **218** in Gesamtausbeuten von 92-100% zu den Disulfid-Makrozyklen überführt werden. Die

nachfolgende Schwefelextrusion ergab aus **OHex-SS-*n*** für **OHex-S-*n*** eine vergleichsweise hohe Gesamtausbeute der Produktmischung von 77%. Dies bestätigt die Vermutung aus Kapitel 3.2.3, dass eine gesteigerte Löslichkeit die isolierte Ausbeute der Extrusion erhöhen könnte. Jedoch wurden die Makrozyklen aufgrund der unvollständigen Extrusion nicht rein erhalten und daher nicht vollständig charakterisiert. Die erhaltenen GPC-Eluogramme sind in Kapitel IV-G, sowie die erhaltenen analytischen Daten in Kapitel IV-J gezeigt.

3.5.2. Synthese von schwefelhaltigen 1,4-Propoxy-Paracyclophanen

Der Einsatz kürzerer Propoxyketten anstelle der Hexyloxyketten als löslichkeitsvermittelnde Seitenketten löste die beschriebene Problematik einer unvollständigen Schwefelextrusion (Schema 60).

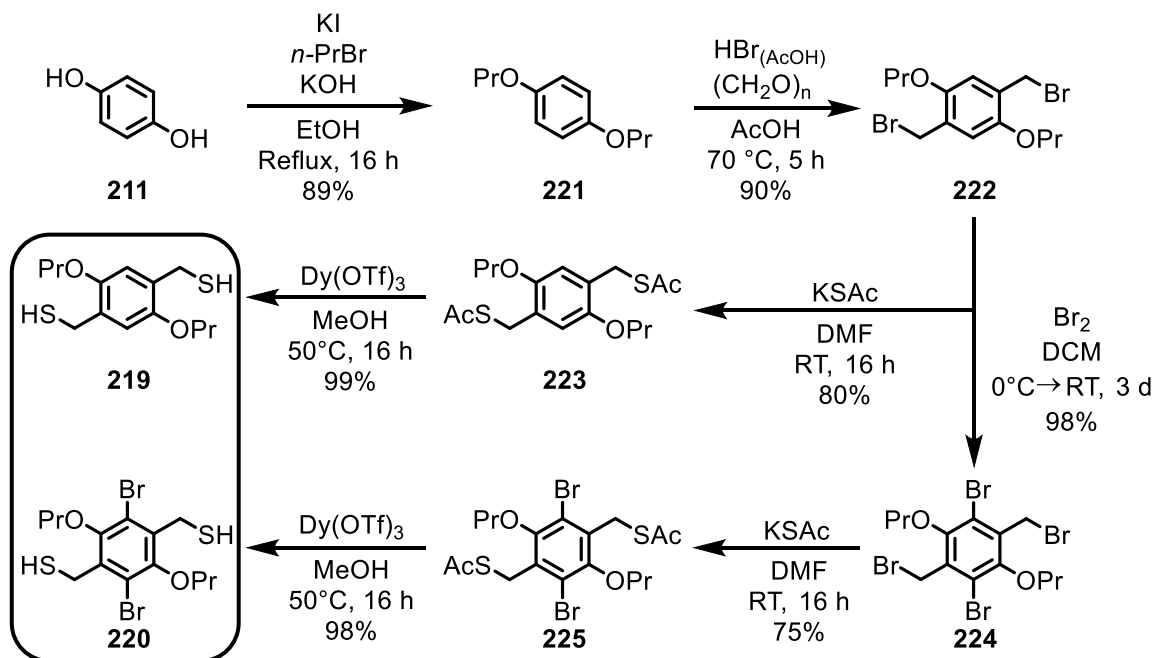


Schema 60: Geplante Synthese der propoxysubstituierten (Di-)Thia-1,4-Cyclophane über DCC von **219** bzw. **220** und anschließende Schwefelextrusion der Disulfide **XOPr-SS-*n*** bzw. **OPr-SS-*n*** und **BrOPr-SS-*n*** zu den Thioethern **XOPr-S-*n*** bzw. **OPr-S-*n*** und **BrOPr-S-*n***.

Die beiden herangezogenen Substitutionsmuster sollten mehrere Möglichkeiten und Verbesserungen gegenüber den 1,4-(Di)Thia-Cyclophanen aus Kapitel 3.2 bieten. Darunter im Wesentlichen eine effektivere Aufarbeitung mittels Gelpermeationschromatografie, da durch eine erhöhte Löslichkeit auch eine höhere Beladung möglich ist. Die Substitution kann Einfluss auf die Größenverteilung haben, wie es bereits bei der Gruppe von Johnson für unsubstituierte, dibrom- und dimethoxyfunktionalisierte Disulfid-Systeme der Fall war.^[39, 55] Des Weiteren stehen die Gruppen für weitere Funktionalisierungen zu Verfügung, sodass die Seitenketten in Triflate umgewandelt und, so wie die Bromatome, bspw. in Kreuzkupplungen eingesetzt werden können. Dies wurde bereits für verschiedene makrozyklische Systeme in der Literatur durchgeführt.^[17, 103, 159]

3.5.2.1. Synthese der Dithiole

Die für die propoxysubstituierten Makrozyklen vorgesehenen Dithiole konnten ähnlich zu den Hexyloxyderivaten erhalten werden (Schema 61). Die zugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der literaturunbekannten Substanzen sind in Abbildung 41 abgebildet.



Schema 61: Synthese der Dithiole **219** und **220** ausgehend von 1,4-Dihydrochinon **211**.

Die Alkylierung von Hydrochinon **211** erfolgte entsprechend der Literatur in 89% Ausbeute.^[160] Die darauffolgende Brommethylierung von **221** wurde von einer literaturbekannten Vorschrift^[161] **222** in 90% Ausbeute adaptiert (Abbildung 41a). Zur Synthese des Thioesters **223** wurde **221** eine Vorschrift aus der Literatur entsprechend angepasst^[162] mit Kaliumthioacetat in Dimethylformamid bei Raumtemperatur umgesetzt und ergab **223** in 80% Ausbeute (Abbildung 41b). Die benzyliischen Protonen (a) resonieren gegenüber dem Edukt **221** (4.71 ppm) durch die SAc-Gruppe bei 4.40 ppm hochfeldverschoben. Die Protonen des Thioestersubstituenten erscheinen als Singulett (SAc) bei 2.13 ppm. Für die Herstellung des Propoxydithiols **178** wurde eine Vorschrift aus der Literatur^[150b] mit katalytischen Mengen der Lewis-Säure Dysprosium(III)triflat adaptiert. **219** konnte auf diesem Weg in 99% Ausbeute erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 41c) zeichnet sich durch das charakteristische Dublett der benzyliischen Protonen (a) aus. Diese koppeln über eine ^3J -Kopplung mit dem Proton des Thiols (SH) und resonieren als Triplett. Die Kopplungskonstante beträgt $J = 7.9$ Hz.

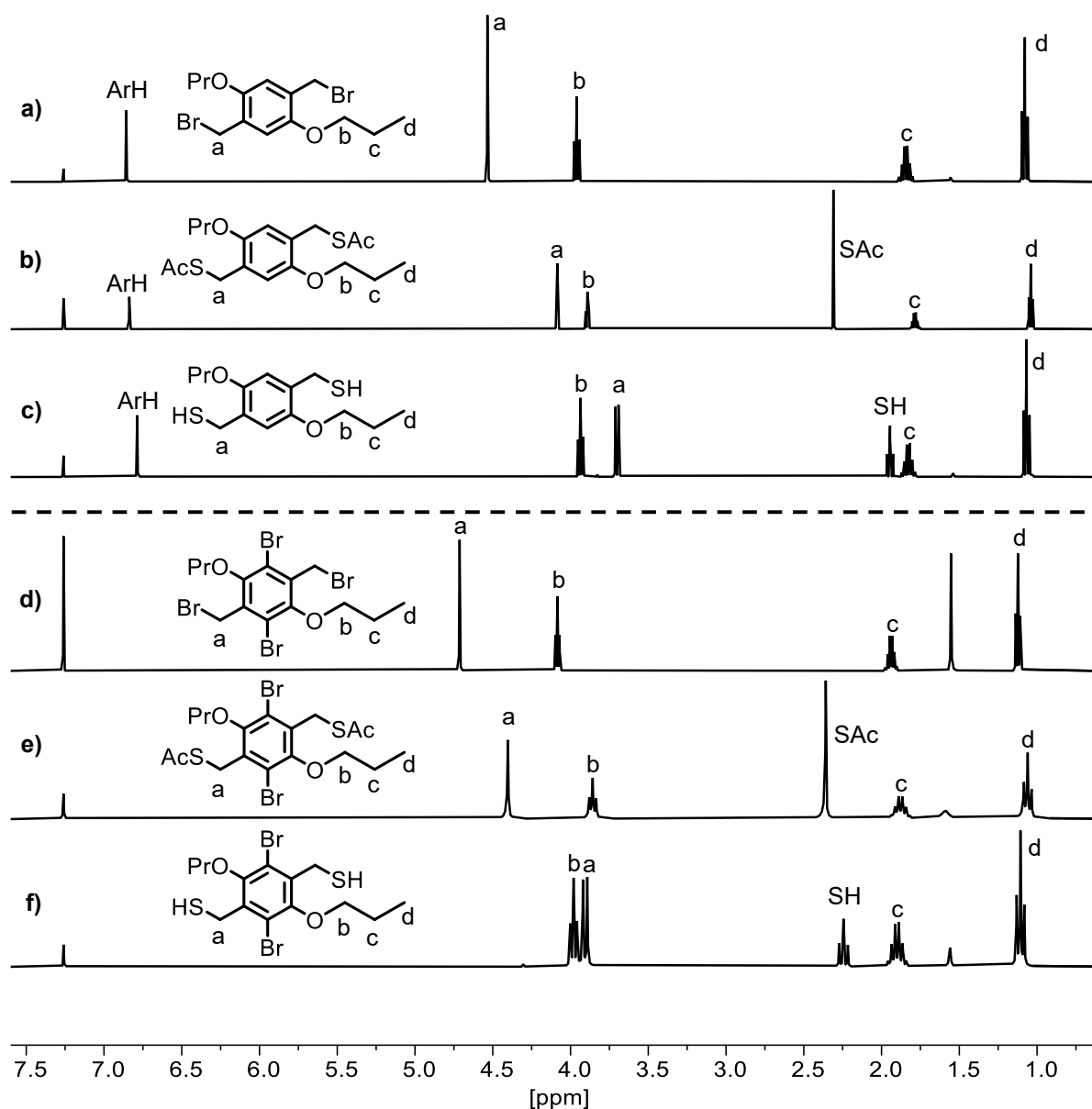


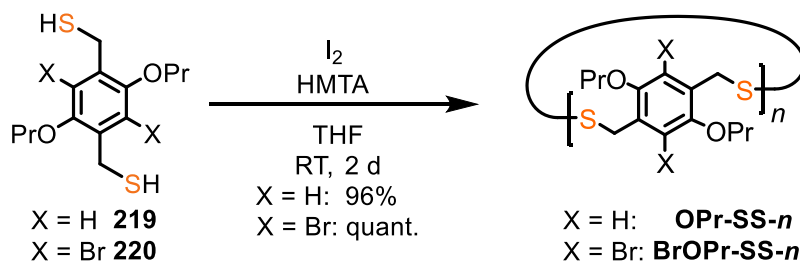
Abbildung 41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) der in Schema 61 dargestellten Präkursoren: a) **222** (400 MHz), b) **223** (600 MHz), c) **219** (400 MHz), d) **224** (500 MHz), e) **225** (300 MHz) und f) **220** (300 MHz).

Zur Herstellung des hexasubstituierten Dithiols **220** wurde **222** mit einem Überschuss Brom in Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktion benötigte fünf Äquivalente Brom und drei Tage, um einen vollständigen Umsatz zu **224** und eine Ausbeute von 98% zu erzielen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 41d) zeigt ein um 0.18 ppm tieffeldverschobenes Signal der benzylicchen Protonen (a) gegenüber dem Edukt **222**. Zudem war das Signal der vorigen Aromatenprotonen (ArH) wie zu erwarten verschwunden. Die weitere Synthese erfolgte analog zur vorig Besprochenen, durch Umsetzung von **224** mit Kaliumthioacetat und anschließender Spaltung des Thioesters **225** mit Dysprosium(III)-triflat zu Dithiol **220**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind denen der analogen nicht-bromierten

Spezies ähnlich (Abbildung 41d-f), unterscheiden sich jedoch durch die Abwesenheit des Signals der Aromatenprotonen (ArH), sowie einer Tieffeldverschiebung aller Protonen um bis zu 0.31 ppm im Fall der Protonen (a) von **223** gegenüber **225**. Diese Tieffeldverschiebung ist auf den -I-Effekt der Bromatome zurückzuführen. Die Kopplungskonstante der Methylenprotonen (a) mit dem Thiolproton von **220** beträgt $J = 8.4$ Hz. Die Dithiole **219** und **220** konnten in einer Gesamtausbeute von 63% bzw. 58% über vier bzw. fünf Stufen ausgehend von Hydrochinon **211** erhalten werden. Die Reaktionen ließen sich alle im Milligramm- bis Multigrammmaßstab reproduzierbar durchführen.

3.5.2.2. Bildung der 1,4-Dipropoxy-Dithia-Paracyclophane

Zur Synthese der Dithia-Paracyclophane mit Propoxysubstituenten **OPr-SS-*n*** und **BrOPr-SS-*n*** wurden die gleichen DCC-Bedingungen wie in Kapitel 3.2.1 (C_{SS}) eingesetzt (Schema 62). Hierzu sind sowohl Dithiol **219** als auch **220** mit Urotropin als Base und Iod als Oxidationsmittel umgesetzt worden. Nach wässriger Aufarbeitung wurde die Mischung der makrozyklischen Disulfide **OPr-SS-*n*** als gelbliches hochviskoses Öl in 96% Ausbeute und **BrOPr-SS-*n*** als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.



Schema 62: Darstellung der makrozyklischen Disulfide aus den Dithiolen **219** und **220**.

Die Trennung der Disulfide erfolgte *via* Gelpermeationschromatografie (GPC). Die Propoxyzyklen **OPr-SS-*n*** (oben) und **BrOPr-SS-*n*** (unten) wiesen eine hohe Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Toluol, Dichlormethan und Chloroform auf. Nach einer ersten erfolgreichen Trennung mit einer GPC-üblichen Menge von 30 mg in einer Injektion, wurde die zu trennende Stoffmenge erhöht, um einen höheren Durchsatz zu erzielen. Hierbei gelang es 80 mg des jeweiligen Disulfids pro Messung per Recycling-GPC mit einer 500 Å und vier 100 Å GPC-Säulen aufzutrennen. Die erhaltenen Elugramme sind in Abbildung 42 gezeigt.

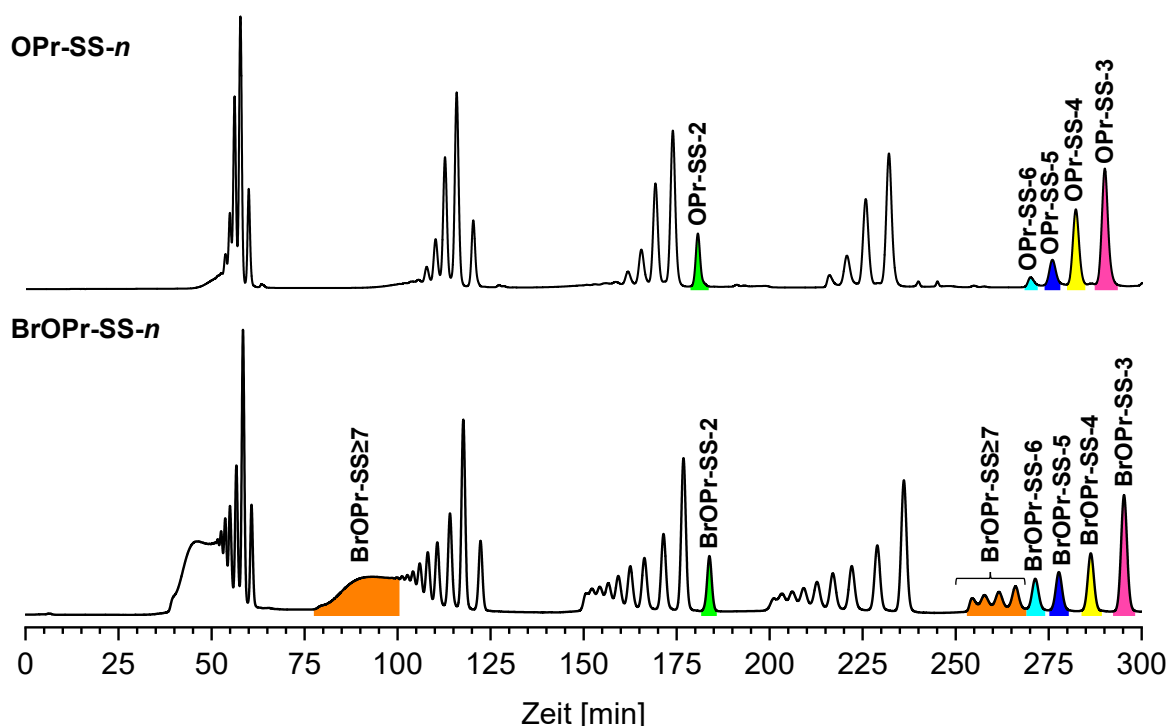
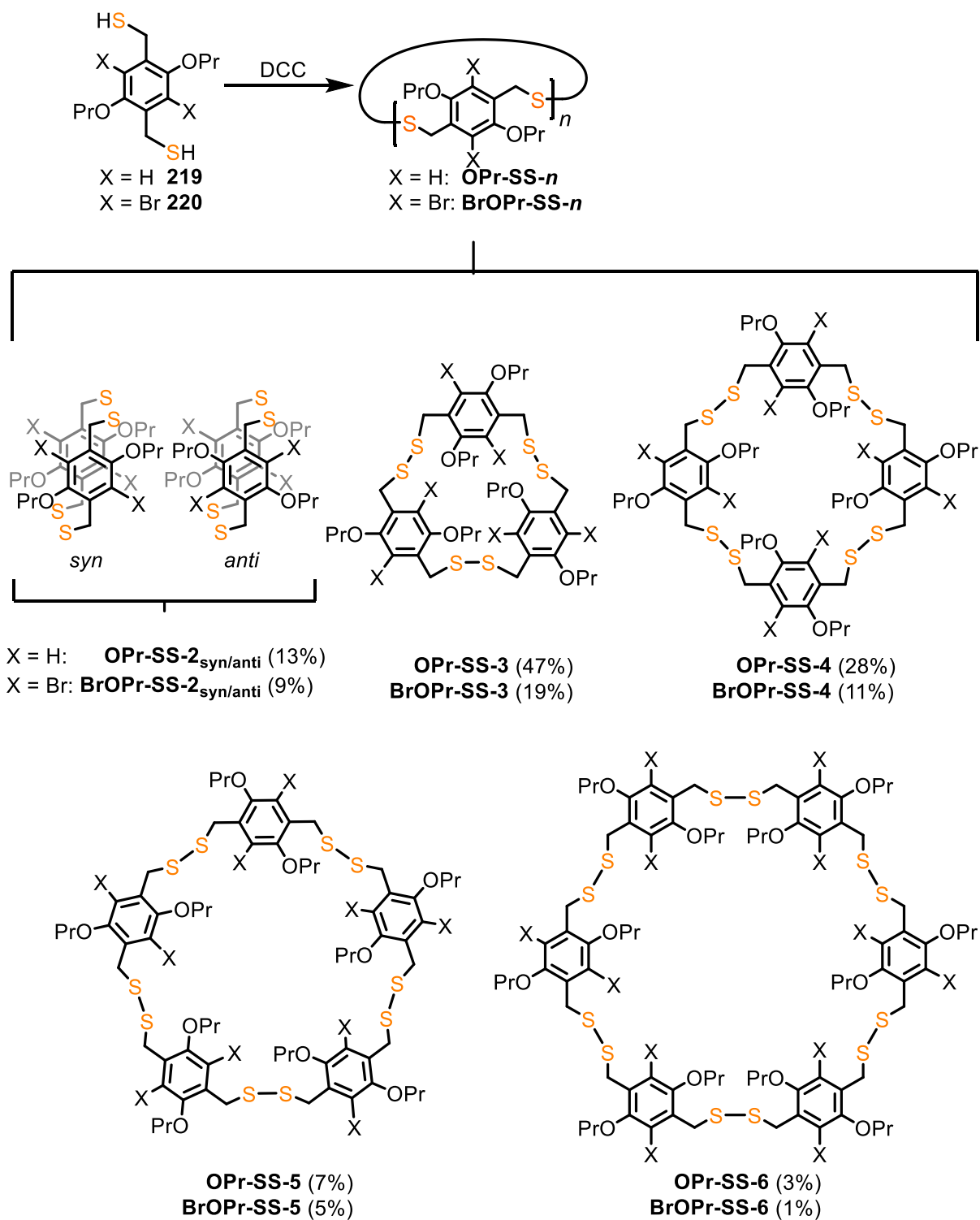


Abbildung 42: GPC-Eluogramme (DCM, 5 mL min⁻¹, $\lambda = 300$ nm) der Disulfide **OPr-SS-*n*** (oben) und **BrOPr-SS-*n*** (unten). Der Farbcode stellt Größe und gesammelte Fraktion des entsprechenden Makrozyklus dar: Hellgrün: Dimer, Magenta: Trimer, Gelb: Tetramer, Dunkelblau: Pentamer, Cyan: Hexamer und Orange: Gemisch von Heptamer und größer.

Die Auftrennung beider Dithia-Cyclophanserien erfolgte innerhalb von fünf GPC-Zyklen, in welchen für **OPr-SS-*n*** eine Basislinienseparation der fünf beobachteten Makrozyklen von Dimer **OPr-SS-2** bis Hexamer **OPr-SS-6** erreicht werden konnte (Abbildung 42, oben). Das Dimer **OPr-SS-2** wurde nach drei Zyklen abgetrennt, während die Fraktionierung der übrigen Serie nach fünf Zyklen erfolgte. Eine vergleichbare Basislinientrennung gelang auch für die Serie **BrOPr-SS-*n*** von Dimer **BrOPr-SS-2** bis Hexamer **BrOPr-SS-6** (Abbildung 42, unten). Hierbei ist eine unbestimmt größere Anzahl an Makrozyklen der Brompropoxyreihe beobachtet worden. Bereits im zweiten GPC-Zyklus musste eine erste Abtrennung eines signifikanten Anteils der Analytmischung erfolgen, um eine gute Trennung der übrigen Spezies erreichen zu können, sodass die Analyten verschiedener GPC-Zyklen nicht ineinanderliefen. Auch hier erfolgte die Abtrennung des Dimers **BrOPr-SS-2** im dritten Zyklus, während die übrigen Makrozyklen im fünften Zyklus gesammelt wurden. Die beobachteten Signale im Chromatogramm deuten darauf hin, dass die höheren Cyclophane, die als **BrOPr SS≥7** bezeichnet wurden, von Heptamer bis hin zum Decamer sichtbar voneinander separiert werden konnten. Da die Trennung neben analytischen Interessen innerhalb dieses Projekts nicht sinnvoll war, wurde die Trennung auf **BrOPr-SS-2** bis **BrOPr-SS-6** beschränkt.



Schema 63: Erhaltene Dithia-1,4-Cyclophane **OPr-SS-*n*** und **BrOPr-SS-*n*** aus der in Schema 62 gezeigten Umsetzung der Dithiole **219** und **220** mit isolierten Ausbeuten in Klammern.

Im weiteren Umgang mit den Cyclophan-Disulfiden zeigte sich, dass diese sensibel auf äußere Einflüsse reagieren können. Dies äußerte sich beispielsweise darin, dass nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (auch bei Raumtemperatur) der erhaltenen, isolierten Spezies anschließend oftmals eine Mischung der Disulfide im

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und bei der Überprüfung mittels GPC erkennbar war. Eine zuverlässige Methode war das langsame Abdampfen lassen der erhaltenen Lösungen ohne Vakuum oder Temperieren. Auf diese Weise konnten Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer und Hexamer der beiden Disulfid-Serien **OPr-SS- n** und **BrOPr-SS- n** isoliert werden (Schema 63).

Die Ausbeuteverteilungen (Abbildung 43) beider Disulfid-Serien beginnt, wie auch für **H-SS- n** , mit den dimeren Spezies, wobei diese hier als Isomergemisch vorliegen. Das Maximum liegt ebenfalls bei den Trimeren **OPr-SS-3** und **BrOPr-SS-3** mit 47% bzw. 19%. **BrOPr-SS \geq 7** besteht aus einer Mischung vieler Makrozyklen, welche bei einer erfolgreichen Auftrennung eine Fortsetzung der Ausbeuteverteilung der erhaltenen Spezies **BrOPr-SS-2** bis **BrPr-SS-6** aufweisen sollte. Die Moleküle aus **OPr-SS- n** zeigen eine Verteilung weniger makrozyklischer Disulfide, sodass hier **OPr-SS-2** bis **OPr-SS-6** beobachtet werden. Dies ähnelt den Ergebnissen der unsubstituierten Disulfide **H-SS- n** . Im Gegensatz dazu weisen die Disulfide **BrOPr-SS- n** eine deutlich breitere Verteilung auf, deren größte Spezies aufgrund mangelnder Trennung nicht identifiziert werden konnte. Es war jedoch anhand der Signale im GPC-Eluogramm möglich Spezies bis hin zum Decamer zu identifizieren. **BrOPr-SS-2** bis **BrOPr-SS-6** wurden in geringerer Menge isoliert als die entsprechenden **OPr-SS- n** . Dies liegt an dem wesentlichen Anteil von 41% an höheren Disulfiden **BrOPr-SS \geq 7**.

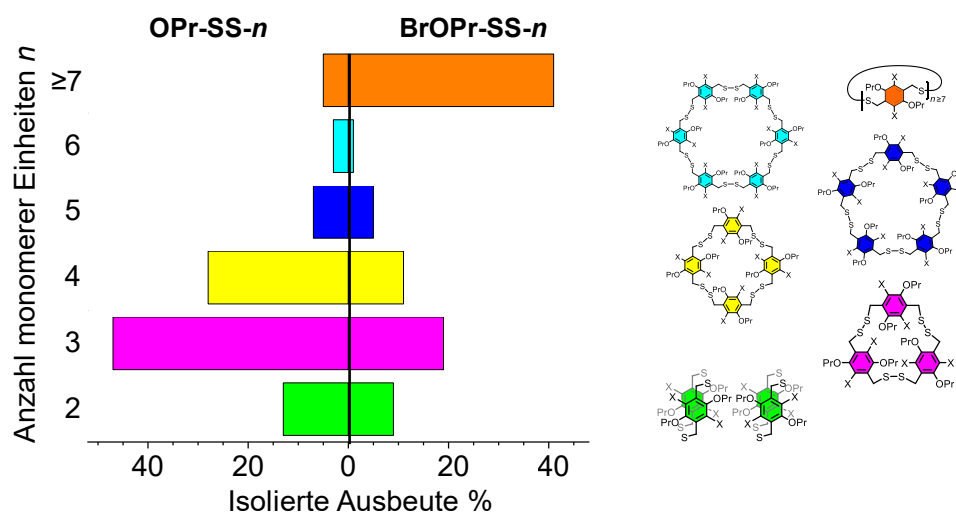


Abbildung 43: Grafische Darstellung der erhaltenen Disulfid-Ausbeuten.

OPr-SS-6 konnte aufgrund der geringen erhaltenen Menge ausschließlich mit einem GPC-Reinzelogramm verifiziert werden. Die Reinchromatogramme sind im Anhang in Kapitel IV-G dargestellt. Eine vollständige Charakterisierung erfolgte für die übrigen neun Makrozyklen. Die Ausschnitte der erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Abbildung 44 abgebildet. Für beide Disulfid-Dimere (oben) können mehrere überlappende Signale der benzylichen Protonen (a), sowie der Propoxyprotonen (b) detektiert werden. Vergleichbare Beobachtungen sind beispielsweise für mehrere ähnliche Cyclophan-Dimere bekannt,^[19b-e, 55f, 58a] und lassen sich durch eine Mischung von *syn*- und *anti*-Isomeren erklären (Schema 63). Aufgrund der beobachteten Labilität der Disulfide wurden diese Isomere nicht getrennt und als Mischungen **OPr-SS-2_{syn/anti}** bzw. **BrOPr-SS-2_{syn/anti}** charakterisiert. Die Signale (a) und (b) von **OPr-SS-3** sind verbreitert, was auf eine gehinderte Rotation des Ringsystem hinweist. Dies wurde für das System **H-SS-3** ohne Substituenten am Aromaten als auch mit Methoxysubstituenten^[39] nicht beobachtet. Die eingeschränkte Rotation des Ringsystems ist für **BrOPr-SS-3** noch stärker ausgeprägt und kann an den noch breiteren über 1.0 ppm hinweg überlappenden Signalen (a) und (b) festgestellt werden. Dies geht auch aus NMR-Messungen bei variabler Temperatur hervor. Das geringer substituierte Trimer **OPr-SS-3** weist einen Koaleszenzpunkt bei $T_K = 0\text{ °C}$ (600 MHz, CDCl_3) auf. Daraus folgt $\Delta G = 52.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für **BrOPr-SS-3** wird dieser Koaleszenzpunkt unter gleichen Bedingungen bis 40 °C nicht erreicht. Die Spektren der NMR-Messungen sind Kapitel IV-C beigefügt (Abbildung 461 und Abbildung 462). Im Fall von **OPr-SS-4** liegen die Signale (a) und (b) scharf vor und weisen die gleiche chemische Verschiebung auf. In **BrOPr-SS-4** kann (b) bereits als Triplett identifiziert werden und zeigt noch eine leichte Verbreiterung der Signale. Die höheren Disulfide weisen die Signale (a) und (b) als klar unterscheidbares Singulett bzw. Triplett auf, wie es für die frei drehbaren Strukturen zu erwarten ist. Mit zunehmender Ringgröße wird eine Tieffeldverschiebung der Aromatenprotonen (c), sowie der Propoxyprotonen (b) von **OPr-SS-*n*** beobachtet, während die benzylichen Protonen zunehmend hochfeldverschoben resonieren. Dies stimmt mit den Beobachtungen der analogen unsubstituierten Disulfide **H-SS-*n*** überein. Für die Reihe von **BrOPr-SS-*n*** ist für die Protonen (a) und (b) ein zu **OPr-SS-*n*** gegenläufiger Trend zu beobachten, da (a) mit zunehmender Ringgröße bis **BrOPr-SS-6** eine Tieffeldverschiebung erfährt, während (b) nahezu unverändert bleibt.

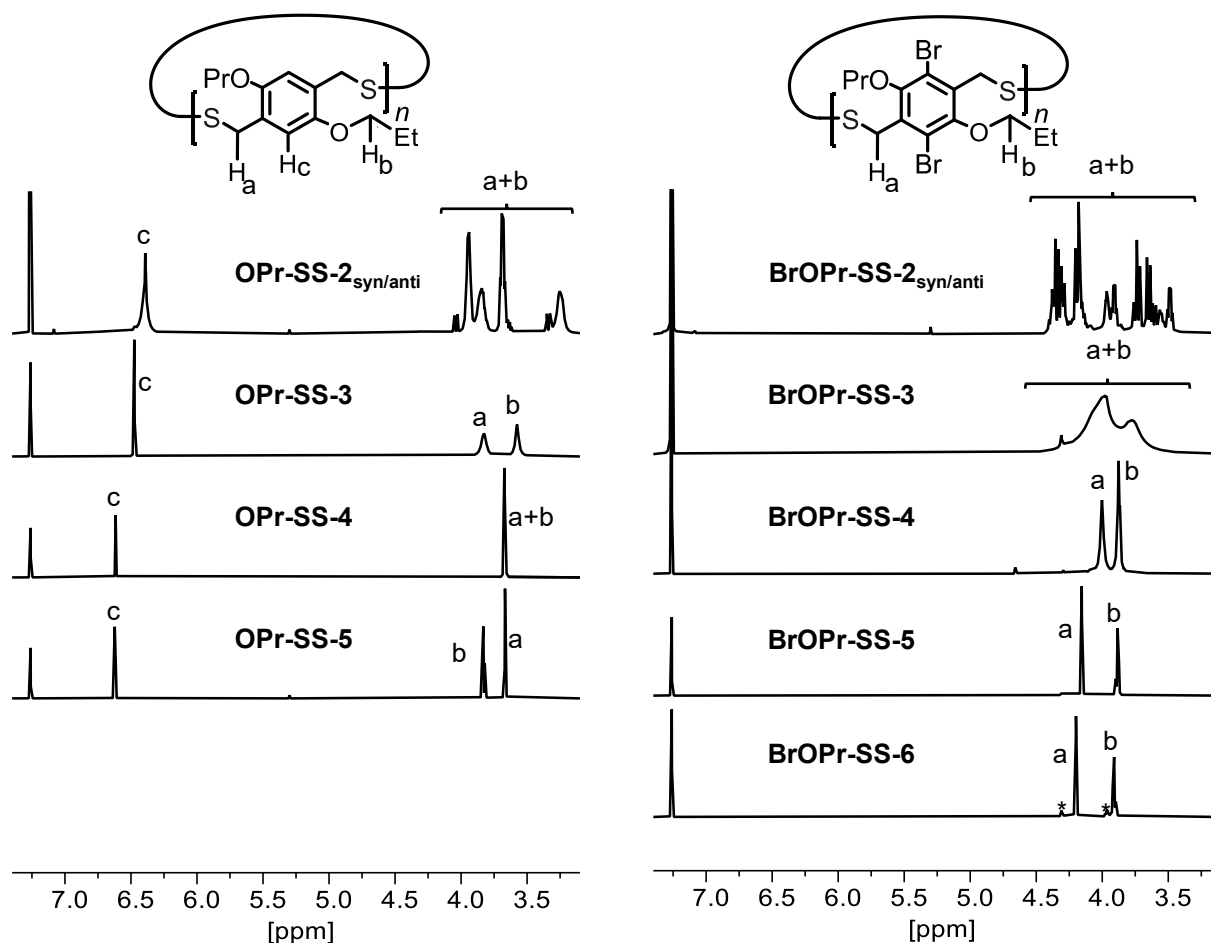


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, CDCl_3) der isolierten makrozyklischen Disulfide **OPr-SS- n** (links) und **BrOPr-SS- n** (rechts) nach einmaliger GPC-Trennung. *Höhere Oligomere.

Durch eine nähere Betrachtung der NMR-Spektren der Dimere können weitere Rückschlüsse getroffen werden. Das ^1H -NMR-Spektrum der Mischung **OPr-SS-2_{syn/anti}** zeigt mehrere Signale unterschiedlicher Multiplizitäten (Abbildung 45a). Per Integration lassen sich diese in zwei Signalsätze unterteilen, welche jeweils mit „syn“ bzw. „anti“ markiert sind. Das für **OPr-SS-2_{syn/anti}** zu erwartende Produktgemisch aus **OPr-SS-2_{syn}** (links) und **OPr-SS-2_{anti}** (rechts) ist in Abbildung 45c gezeigt. Die Methylenprotonen benachbart zum Schwefel (H_{a1} und H_{a2}) spalten sich in beiden Konfigurationsisomeren in zwei Signale auf. Dies wurde für **H-SS-2** nicht beobachtet und resultiert daraus, dass es sich bei den Methylenprotonen $\text{H}_{a1}/\text{H}_{a2}$ und $\text{H}_{b1}/\text{H}_{b2}$, durch die fixierte Konfiguration, der Dimere um diastereotopie Protonen handelt. Die beobachtete Differenz der jeweiligen Signalsets $\text{H}_{a1}-\text{H}_{a2}$ (**OPr-SS-2_{syn}**), $\text{H}_{b1}-\text{H}_{b2}$ (**OPr-SS-2_{syn}**), $\text{H}_{a1}-\text{H}_{a2}$ (**OPr-SS-2_{anti}**) und $\text{H}_{b1}-\text{H}_{b2}$ (**OPr-SS-2_{anti}**) resultiert aus der stark unterschiedlichen chemischen Umgebung der Protonen.^[19c] Beispielsweise ist das Proton H_{a1} in räumlicher Nähe zur Propoxyseitenkette ausgerichtet, während H_{a2} zum Aromatenproton weist. Die chemisch nicht-äquivalenten

Methylenprotonen H_{a1} , H_{a2} , H_{b1} und H_{b2} sind in Abbildung 45c zur Verdeutlichung farblich hervorgehoben. Die erwähnten Signalsätze „syn“ bzw. „anti“ (Abbildung 45a) entsprechen den Konfigurationsisomeren **OPr-SS-2_{syn}** und **OPr-SS-2_{anti}**. Als Konsequenz eines Analogieschlusses zur Literatur^[55f, 163] und weiterer im Verlauf dieser Arbeit besprochenen Dimere entstammen die kleineren Signale dem Isomer **OPr-SS-2_{syn}**. Dieses zeichnet sich beispielsweise durch eine größere Aufspaltung der benzyliischen Protonen H_{a1} und H_{a2} von 0.7 ppm Differenz gegenüber denen von **OPr-SS-2_{anti}** mit 0.6 ppm aus. Zudem stimmt diese Annahme mit Beobachtungen aus der Literatur überein, worin das *syn*-Isomer in geringeren Mengen gebildet wird, als das jeweilige *anti*-Isomer.^[55f, 164] Die Dubletts der Protonen H_{a1} und H_{a2} von **OPr-SS-2_{syn}** weisen eine Kopplungskonstante von 14.2 Hz auf. Die entsprechenden Signale von **OPr-SS-2_{anti}** liegen als breite Signale vor, deren Aufspaltung nicht mehr aufgelöst wird. Dies deutet auf eine beginnende Koaleszenz der Signale hin. Jedes der Konfigurationsisomere steht in einem Gleichgewicht mit einem weiteren Konformer, sodass insgesamt vier Konformere in der Mischung **OPr-SS-2_{syn/anti}** vorliegen können. Hierbei handelt es sich um eine Sessel- und um eine verdrillte Sessel-Konformation. Dies ist zusätzlich in Abbildung 45d anhand der vereinfachten schematischen Darstellung von **H-SS-2** aufgezeigt, sodass die unterschiedliche Anordnung der Disulfidbrücken ersichtlich wird. In der Sessel-Konformation sind diese parallel ausgerichtet, wohingegen sich die Disulfidbrücken in der verdrillten Sessel-Konformation in der Frontansicht überkreuzen. Die beginnende Koaleszenz der Methylenprotonen H_{a1} und H_{a2} von **OPr-SS-2_{anti}** bedeutet, dass die Umwandlung der beiden Konformere von **OPr-SS-2_{anti}** bei Raumtemperatur langsamer abläuft als die des *syn*-Isomers. Die Signalverarbeitung ist auch im ¹³C-NMR-Spektrum anhand der Methylen-Kohlenstoffe der Cyclophan-Brücke zu beobachten (Abbildung 45b), in welchem das ¹³C-Signal des *anti*-Isomers eine Signalbreite von ca. 0.7 ppm aufweist. Es konnte eine Festkörperstruktur erhalten werden, welche in Abbildung 45f-g gezeigt ist. Wie auch in der Literatur wurde ausschließlich die die Struktur des *anti*-Isomers erhalten.^[55f] Die aromatischen Ringe von **OPr-SS-2_{anti}** zeigen einen Abstand von 3.67 Å, deren antiperiplanare Konfiguration in f) deutlich wird. **OPr-SS-2_{anti}** kristallisiert in $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. In f) entspricht die Ansicht den in e) gezeigten Darstellungen, wohingegen g-i) denen aus d) entsprechen. Aus g) wird im Besonderen ersichtlich, dass es sich bei der erhaltenen Struktur um die verdrillte Sessel-Konformation handelt. h) und i) zeigen vergrößerte Ausschnitte der Festkörperstruktur (g) und einer MM2-optimierten Struktur der Sessel- und der verdrillten Sessel-Konformation von **OPr-SS-2_{anti}** mit einer farblichen Hervorhebung der chemisch nicht-äquivalenten Protonen entsprechend c).

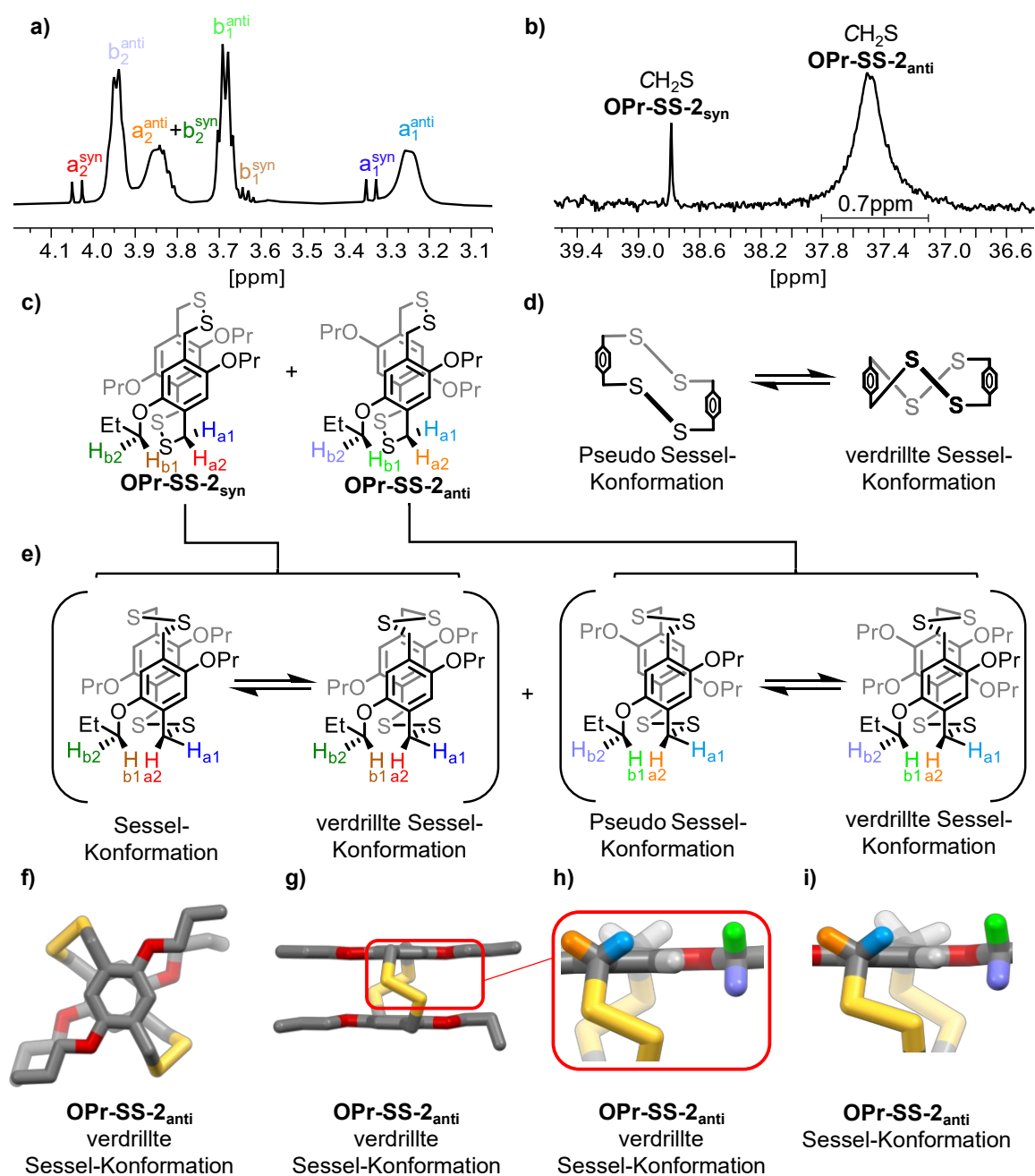


Abbildung 45: a) Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **OPr-SS-2_{syn/anti}** aus **Abbildung 44** mit Zuordnung der Protonensignale mittels NOE-Spektrum (**Abbildung 46**), entsprechend der Farbgebung aus c), b) Ausschnitt des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-SS-2_{syn/anti}**, c) farbliche Hervorhebung der diastereotopen Protonen H_{a1} , H_{a2} , H_{b1} und H_{b2} von **OPr-SS-2_{syn}** **OPr-SS-2_{anti}**, d) vereinfachte Darstellung der Sessel- und verdrehten Sesselkonformation anhand von **H-SS-2**, e) Darstellung des Konformergleichgewichts der Konfigurationsisomere aus c), f-g) Stabmodell der Festkörperstruktur von **OPr-SS-2_{anti}** in verdrehter Sesselkonformation, h) vergrößerte Darstellung des rot markierten Bereichs in g) mit farblicher Hervorhebung der Protonen entsprechend c), i) Stabmodell der MM2-optimierten Struktur von **OPr-SS-2_{anti}** als Sesselkonformation analog g).

Die Zuordnung der Protonen H_{a1} und H_{a2} gelang über ein 1H - 1H -NOE-Spektrum (Abbildung 46a). Dieses weist ein Kreuzsignal des hochfeldverschobenen H_{a1} und dem Aromatenproton ArH auf, weshalb es sich hierbei um das zu ArH gewandte Proton (dunkelblau (syn), hellblau (anti)) handelt. Daraus folgt, dass das zum Propoxysubstituenten orientierte Proton H_{a2} in Form der tieffeldverschobenen Signale resoniert (rot (syn), orange (anti)). Dies ist in Abbildung 46b verdeutlicht. Die Protonen H_{b1} und H_{b2} sind hierbei nicht unterscheidbar, die angegebene Zuordnung entstammt einem Analogieschluss von 1H - 1H -ROE-Messungen der entsprechenden isolierten Thioether **OPr-S-2_{syn/anti}** (Kapitel 3.5.2.3).

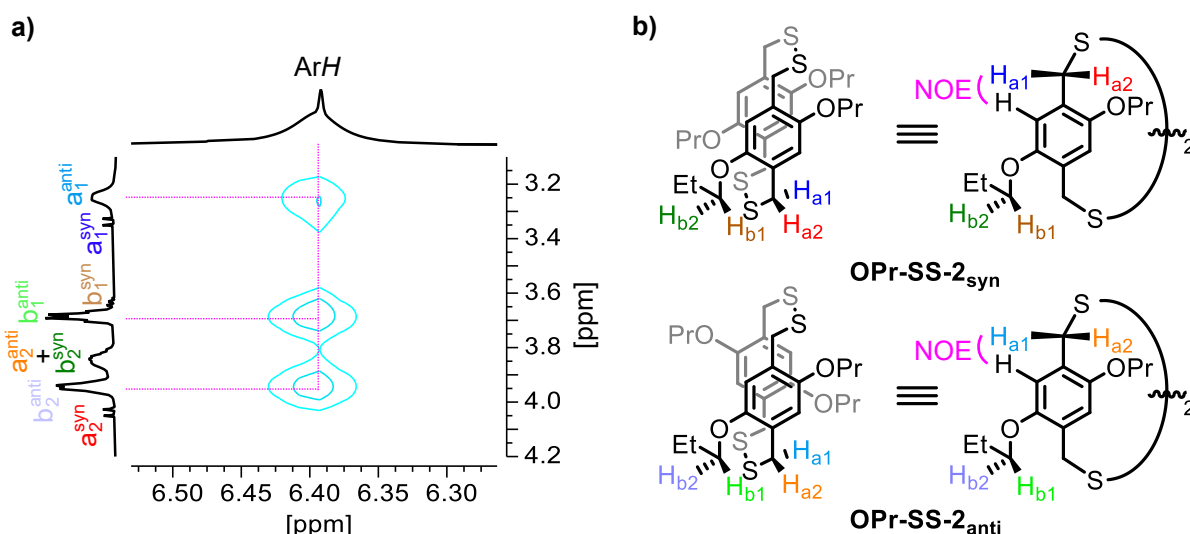


Abbildung 46: a) 1H - 1H -NOE-Spektrum (600 MHz, $CDCl_3$) von **OPr-SS-2_{syn/anti}** mit Zuordnung der Protonen entsprechend der Strukturen aus b) von **OPr-SS-2_{anti}**.

Im Nachfolgenden wird die Analytik der Mischung **BrOPr-SS-2_{syn/anti}** näher betrachtet. In Abbildung 47a ist der für die diastereotopen Protonen relevante Bereich vergrößert dargestellt. Die darin angedeutete farbliche Unterteilung der Signale zu den Methylengruppen OCH_2Et (blau) und CH_2S (rot) ist ebenfalls in den Strukturen **BrOPr-SS-2_{syn}** und **BrOPr-SS-2_{anti}** aufgegriffen (Abbildung 47b). Die Zuordnung war mittels 1H - ^{13}C -HSQC-Messungen möglich (Abbildung 47c). Der für die OCH_2Et - (blau, Abbildung 47d) und CH_2S -Gruppen (rot, Abbildung 47e) notwendige Bereich ist jeweils vergrößert gezeigt. Bei der genaueren Betrachtung der NMR-Spektren des Gemischs **BrOPr-SS-2_{syn/anti}** fällt auf, dass die erhaltenen Spektren signifikant komplexer sind als diejenigen der geringer substituierten Derivate **OPr-SS-2_{syn/anti}**. Im 1H -NMR-Spektrum sind acht Dubletts der CH_2S -Gruppen zu sehen. Das achte Signal liegt nicht gut aufgelöst und teilweise verborgen vor (1H - und HSQC-NMR-Spektrum), da es bei 4.15-4.20 ppm nur als leichte Schulter des deutlich sichtbaren Dubletts zu erkennen ist.

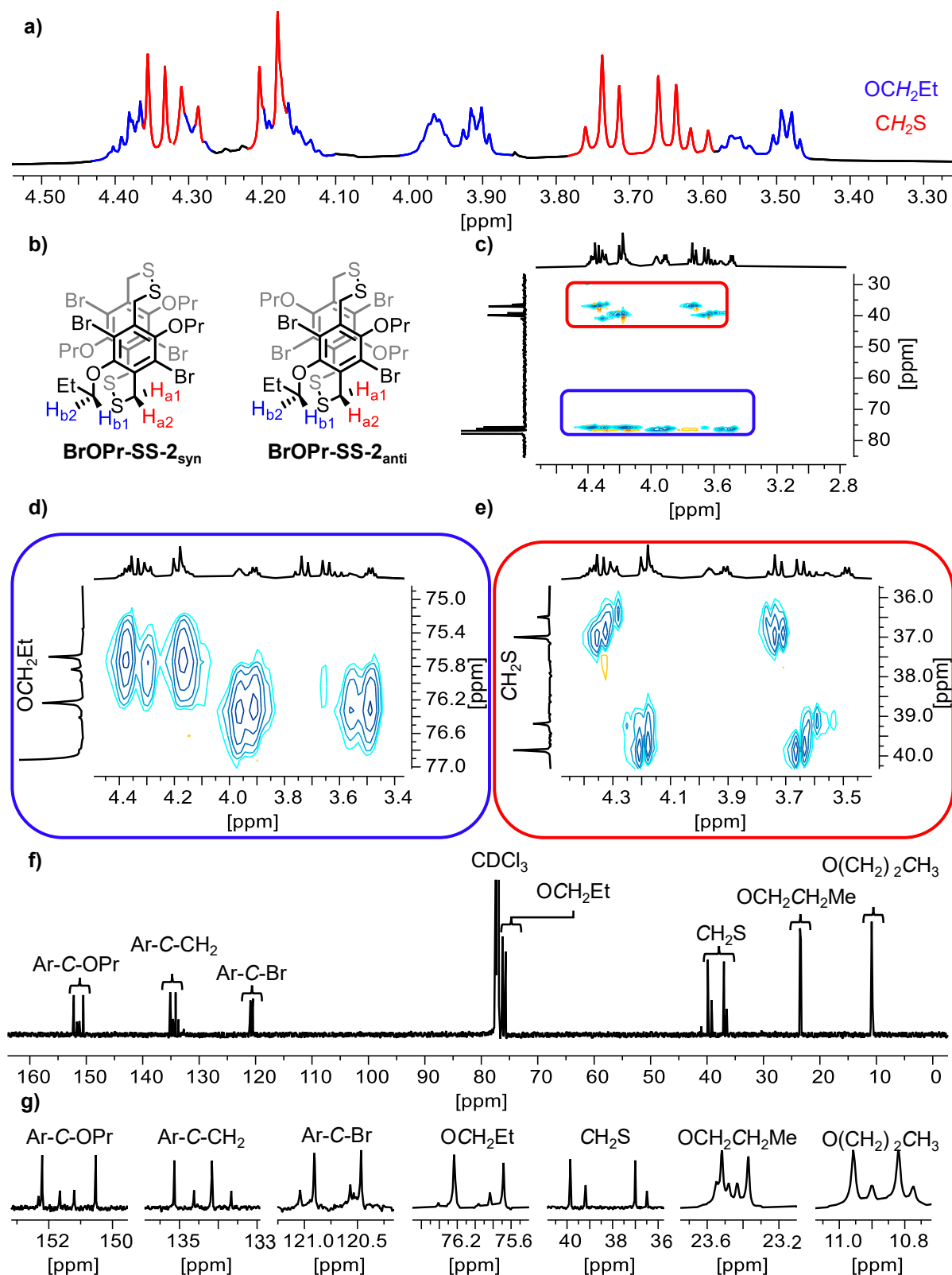


Abbildung 47: a) Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **BrOPr-SS-2_{syn/anti}** aus Abbildung 44 mit farblicher Zuordnung der Methylengruppen, b) Strukturen von **BrOPr-SS-2_{syn}** und **BrOPr-SS-2_{anti}**, mit Benennung der diastereotopen Protonen $\text{H}_{\text{a}1}$, $\text{H}_{\text{a}2}$, $\text{H}_{\text{b}1}$, und $\text{H}_{\text{b}2}$, c) ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektrum, d-e) vergrößerte Darstellung der blau (d) bzw. rot (e) eingerahmten Bereiche aus c), f) ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3), g) vergrößerte Ausschnitte aus f),

Es war keine Zuordnung über NOE-NMR-Messungen wie für **OPr-SS-2_{syn/anti}** möglich, da die Aromatenprotonen durch Bromatome substituiert wurden. In Kombination mit dem HSQC-NMR-Spektrum (Abbildung 47d) lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum sieben Signale der OCH₂Et-Protonen differenzieren. Das achte Signal wird ebenfalls zwischen 4.15-4.20 ppm erwartet, da an dieser Stelle ein intensiveres Kreuzsignal beobachtet wird als an den anderen Positionen (Abbildung 47d). Für die diastereotopen Protonen sind doppelt so viele Signale, wie im Falle des niedriger substituierten **OPr-SS-2_{syn/anti}** detektiert worden. Dies kann auch im ¹³C-Spektrum beobachtet werden (Abbildung 47f). Hierin werden jeweils vier Signale pro Position detektiert, welche in den vergrößerten Teilausschnitten verdeutlicht werden (Abbildung 47g). Demzufolge kann geschlossen werden, dass hier die zwei Konfigurationsisomere *syn* und *anti* in den jeweils zwei Konformationen beobachtet werden, wie sie für **OPr-SS-2_{syn/anti}** erläutert wurden. Hierdurch würden vier per NMR-Spektroskopie unterscheidbare Moleküle im Gemisch vorliegen, die die vorliegende erhöhte Anzahl der Signale erklären können.

Des Weiteren konnten zwei Modifikationen α und β des *syn*-Isomers **BrOPr-SS-2_{syn}** im Kristallsystem $P\bar{1}$ mit einem Inversionszentrum erhalten werden. Die Kristallisation von α erfolgte aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung der Disulfid-Mischung, während β aus der isolierten GPC-Fraktion der Dimer-Isomere erhalten wurde. So weist α zwei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle auf (Abbildung 48a). Die Abstände (d) der benzoiden Einheiten sind für die beiden in α vorhandenen Moleküle α_1 und α_2 unterschiedlich und betragen 3.72 Å bzw. 3.94 Å. Der Abstand in der β -Modifikation entspricht 3.81 Å (Abbildung 48b). Alle drei Moleküle liegen in der Sessel-Konformation vor, die in dem Strukturausschnitt von β an den parallel ausgerichteten Disulfidbrücken zu erkennen ist (Abbildung 48c, links). Neben dem Interaromatenabstand unterscheiden sich alle drei Strukturen in der Ausrichtung ihrer Propoxyketten. Deren Kohlenstoffe sind im Gegensatz zu denen von **OPr-SS-2_{syn}** nicht planar in der Ebene angeordnet, sondern orientieren sich aus der Ebene des Aromaten heraus (Abbildung 48c). Dabei sind zwei sich ändernde Faktoren zwischen α_1 , α_2 und β zu beobachten. Die Ketten sind entweder linear oder abgewinkelt und ragen aus der Aromatenebene von der Kavität des Dimers weg (nach außen) oder zu ihr hin (nach innen). In der Literatur wurde kein Beispiel für eine Festkörperstruktur eines *syn*-orientierten 2,3,12,13-Tetrathia-[4.4](1,4)-cyclophans beschrieben, sodass die erhaltenen Strukturen (Abbildung 48a und b) die ersten dieser Art darstellen.

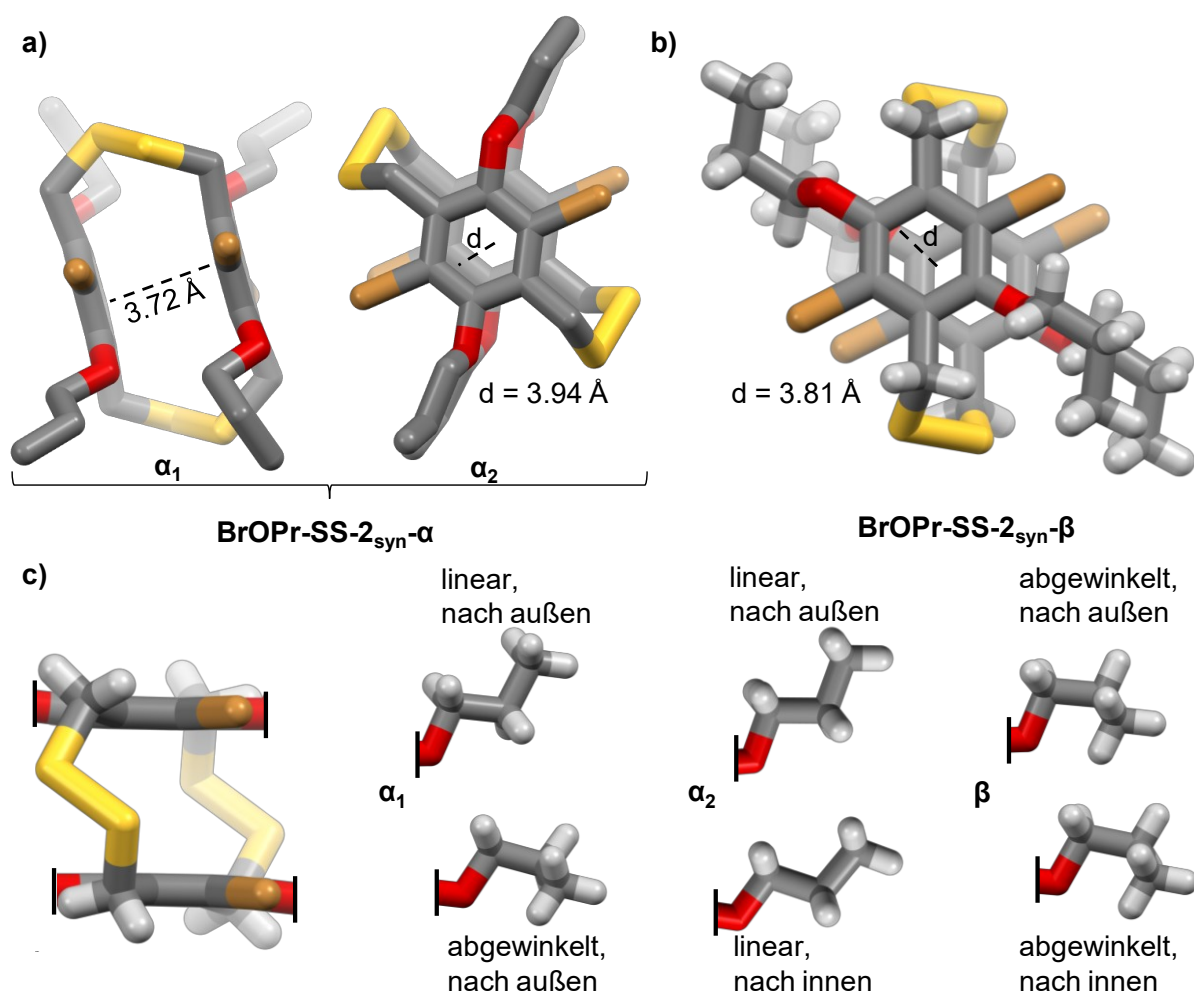


Abbildung 48: Darstellungen der Stabmodelle der Festkörperstrukturen von **BrOPr-SS-2_{syn}**. a) **BrOPr-SS-2_{syn}- α** zur Übersicht ohne Darstellung der Wasserstoffatome, b) **BrOPr-SS-2_{syn}- β** mit Wasserstoffatomen, c) Strukturausschnitte des Cyclophan-Kerns (links) und der Propoxyseitenketten der Strukturen α_1 , α_2 und β . Die Farbgebung ist, sofern nicht anders erwähnt: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Geld: Schwefel und Orange: Brom. In a) und b) ist der Abstand der Aromaten als d angegeben.

Aus der Reihe **OPr-SS- n** konnten neben dem Dimer (Abbildung 45f und g) auch das Trimer (Abbildung 49a und b) und das Tetramer (Abbildung 49c und d) als Einkristalle aus den eingedampften GPC-Fractionen erhalten werden. **OPr-SS-3** kristallisiert in $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Zwei der drei aromatischen Einheiten liegen in einem Abstand von 3.52 \AA antiperiplanar übereinander, was die Kavität auf ein Minimum reduziert. Damit liegen diese Aromaten sogar näher beieinander, als die von **OPr-SS-2_{anti}**. Die dritte aromatische Einheit steht in einem 89° -Winkel nahezu orthogonal zu den anderen beiden. Diese Struktur von **OPr-SS-3** ist ähnlich zu einem analogen Derivat mit Bromsubstituenten anstelle der Propoxygruppen über welches die Johnson-Gruppe^[55f] berichtete. Die Orientierung der Aromaten ist vergleichbar zu den Strukturen von

Homocalix[3]arenen.^[165] **OPr-SS-4** (e und f) kristallisiert in $P2_1/c$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und weist ein Inversionszentrum auf. Die Struktur ähnelt einer Erweiterung der Festkörperstruktur des Trimers, da zwei aromatische Einheiten zentral in einem Abstand von 3.45 Å übereinander liegen. Der Abstand zwischen diesen synperiplanar angeordneten Aromaten ist von **OPr-SS-2_{anti}** über **OPr-SS-3** zu **OPr-SS-4** zunehmend verringert worden. Die sich nahe gegenüberliegenden Aromaten sind jedoch anders als beim Trimer *syn*-orientiert. Die beiden peripheren Benzolringe liegen parallel zueinander in einem Abstand von 11.2 Å und in einem 78°-Winkel zu den Inneren vor.

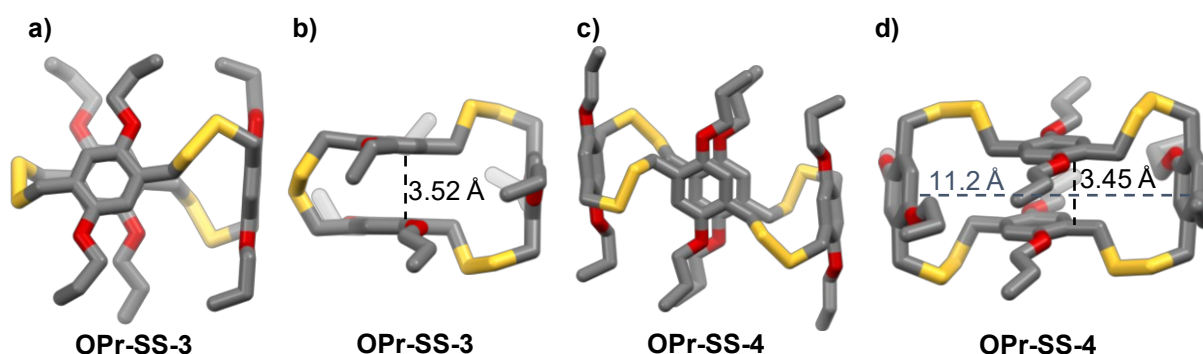


Abbildung 49: Stabmodelle der Festkörperstrukturen der Disulfid-Spezies **OPr-SS-3** (a und b) und **OPr-SS-4** (c und d). Farbgebung: Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoffatome wurden zur Übersicht nicht dargestellt.

Die erhaltenen Festkörperstrukturen von **OPr-SS-3** und **OPr-SS-4** weisen eine gefaltete Struktur auf, welche die Kavität auf ein Minimum reduziert. Dies steht im Kontrast zu dem aufgespannten bzw. zirkulären System **H-SS-4**,^[55a] welches lösungsmittelgefüllte, röhrenförmige Kanäle ausbildet (Kapitel IV, Abbildung 692). Eine solche Faltung wird in der Literatur mit dem *horror vacui* begründet und besagt, dass in diesem Fall die Cyclophane durch entsprechende konformative Änderungen dazu tendieren, eine ungünstige, leere Kavität auszufüllen.^[9b] Der Unterschied der modellierten zirkulären und der im Festkörper beobachteten, gefalteten Struktur von **OPr-SS-4** wird in der Gegenüberstellung deutlich (Abbildung 50a). Die zirkuläre Struktur wurde mit kraftfeldoptimierten Rechnungen erstellt, wobei ein Innendurchmesser von 6.1 Å bestimmt wurde (Abbildung 50a, links). Die gefaltete Struktur, welche der vorgefundenen Festkörperstruktur entspricht, weist Seitenlängen von 5.80 Å und 11.2 Å auf (Abbildung 50a, rechts). Die berechneten Innenradii (r_i) der kraftfeldoptimierten, zirkulären Strukturen sind in Abbildung 50b als schwarze, gestrichelte Linie aufgetragen. Diese werden nachfolgend mit den mittels ¹H-DOSY-Untersuchungen abgeschätzten, solvodynamischen Radii (r_s) der isolierten Disulfide **OPr-SS-*n*** (blau) und **BrOPr-SS-*n*** (rot)

verglichen. Die dimeren Spezies weisen höhere r_s - als r_i -Werte auf, was an den für r_i nicht berücksichtigten Seitenketten (zu niedriger r_i), oder aber auch an einer Solvathülle liegen kann (zu großer r_s).

OPr-SS-4 und **BrOPr-SS-6** weichen ebenfalls zu höheren r_s - als r_i -Werten ab, während die übrigen r_s -Werte mit den jeweiligen Werten von r_i übereinstimmen. Tiefergehende Erkenntnisse zur in Lösung vorliegenden Konformation können aus den Daten nicht erhalten werden, da die Makrozyklen im Vergleich zu beispielsweise Käfigen sehr flexibel sind, wie bereits an den unterschiedlichen Konformationen der Festkörperstrukturen ersichtlich ist. Zudem wird in Lösung ein Mittelwert gemessen, welcher sich zum Beispiel bei der gefalteten Struktur aus drei räumlichen Ausdehnungen zusammensetzen würde (Abbildung 50a, rechts).

Im Gegensatz zu den bisherigen Dithia-Cyclophanen **H-SS- n** und **'Bu-SS- n** ließen sich die makrozyklischen Disulfide von **OPr-SS- n** und **BrOPr-SS- n** über MALDI-Massenspektrometrie nachweisen, wobei auch hier eine Fragmentierung unter Verlust von Schwefelatomen beobachtet werden kann.

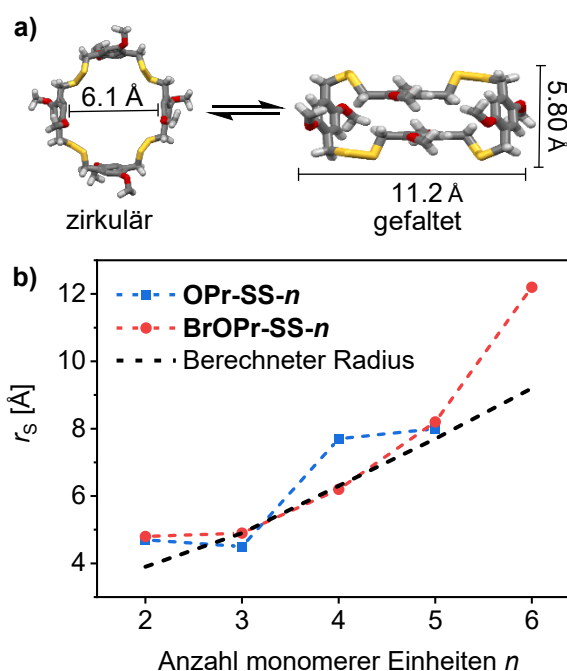
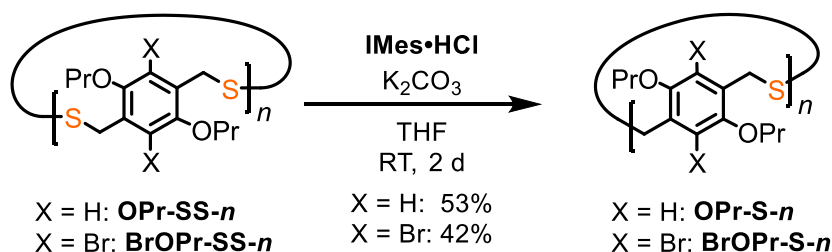


Abbildung 50: a) Kraftfeldoptimierte Stabmodelle der zirkulären Struktur (links) gegenüber der gefalteten Festkörperstruktur (rechts) von **OPr-SS-4**. b) Grafische Darstellung der solvodynamischen Radii r_s aus ^1H -DOSY-Experimenten (400 MHz, CDCl_3) von **OPr-SS- n** (blau), **BrOPr-SS- n** (rot) und der berechneten r_i -Werte aus kraftfeldoptimierten zirkulären Strukturmodellen (schwarz).

3.5.2.3. Schwefelextrusion zu Thia-Cyclophanen

Die Schwefelextrusion der Disulfid-Mischungen **OPr-SS-*n*** und **BrOPr-SS-*n*** durch *N*-heterozyklische Carbene erfolgte analog zu den bisher erprobten Bedingungen aus Kapitel 3.2.2 entsprechend Schema 64. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung mit Toluol als Eluent wurde die Mischung der Thioether **OPr-S-*n*** bzw. **BrOPr-S-*n*** befreit von den Reagenzien und dem Koppelprodukt **IMes=S** erhalten. Für die Thia-Cyclophane **OPr-S-*n*** war es möglich einen Großteil von **OPr-S-2** und **OPr-S-3** abzutrennen. Auf diese Art konnte der Massenanteil, für den eine GPC-Trennung erforderlich ist von der Gesamtausbeute von 58% auf 38% Ausbeute reduziert werden. Die Gesamtausbeute der Mischung von **BrOPr-S-*n*** konnte in 42% erhalten werden.



Schema 64: Schwefelextrusion der Disulfid-Mischungen **OPr-SS-*n*** und **BrOPr-SS-*n*** aus Schema 62 mit **IMes·HCl** zu der jeweiligen Thioether-Mischung **OPr-S-*n*** und **BrOPr-S-*n***.

Die Thia-Cyclophan-Mischungen wurden per Recycling-Gelpermeationschromatografie aufgetrennt, wobei eine hohe Beladung, wie bei den Propoxydisulfiden, von 100 mg pro Injektion möglich war. Es wurde eine Säulenkombination aus drei 100 Å-Säulen mit Dichlormethan als Eluent verwendet. In der Disulfid-Mischung **OPr-SS-*n*** konnten Dimer bis Hexamer beobachtet werden, welche nach der Schwefelextrusion mit NHC die entsprechenden Thioether **OPr-S-2** bis **OPr-S-6** ergaben. Im oberen Chromatogramm ist die Trennung gezeigt, wobei die Farben der Größe der Makrozyklen, sowie der Abtrennung der entsprechenden Spezies in der Messung entsprechen (Abbildung 51). Die Trennung der Mischung erfolgte in sieben GPC-Zyklen, wobei **OPr-S-2** (hellgrün) und **OPr-S-3** (magenta) vor den übrigen Spezies im fünften Zyklus abgetrennt werden mussten. Bei **OPr-S-2** und **OPr-S-3** handelte es sich um nicht bereits auf der vorangegangenen Säule abgetrennte Reste, weshalb die betrachtete Signalintensitäten dieser Spezies täuschend niedrig im Vergleich zu den größeren Spezies erscheinen. Im letzten durchgeführten Zyklus konnten die übrigen Makrozyklen **OPr-S-4** (gelb), **OPr-S-5** (dunkelblau) und **OPr-S-6** (cyan) basisliniensepariert abgetrennt werden. Die Serie von **BrOPr-S-*n*** zeigt im Chromatogramm (Abbildung 51, unten) ebenfalls eine gute Trennung

innerhalb von acht GPC-Zyklen. **BrOPr-S-2** (hellgrün) und **BrOPr-S-3** (magenta) konnten bereits im zweiten bzw. dritten Zyklus abgetrennt werden. **BrOPr-S-4** (gelb) und **BrOPr-S-5** (dunkelblau) wurden im sechsten bzw. siebten Zyklus gesammelt, gefolgt von der übrigen Serie **BrOPr-S-6** (cyan), **BrOPr-S-7** (grau), **BrOPr-S-8** (rot) und **BrOPr-S-9** (dunkelgrün) im letzten durchgeführten Zyklus. Die zuletzt gesammelten höheren Spezies wurden trotz unvollständiger Basislinientrennung gesammelt, um die Aufarbeitungszeit der Mischungen zu verringern und in nachfolgenden Gelpermeationschromatografien für analytische Zwecke als angereicherte, fast sortenreine Makrozyklen final aufgetrennt.

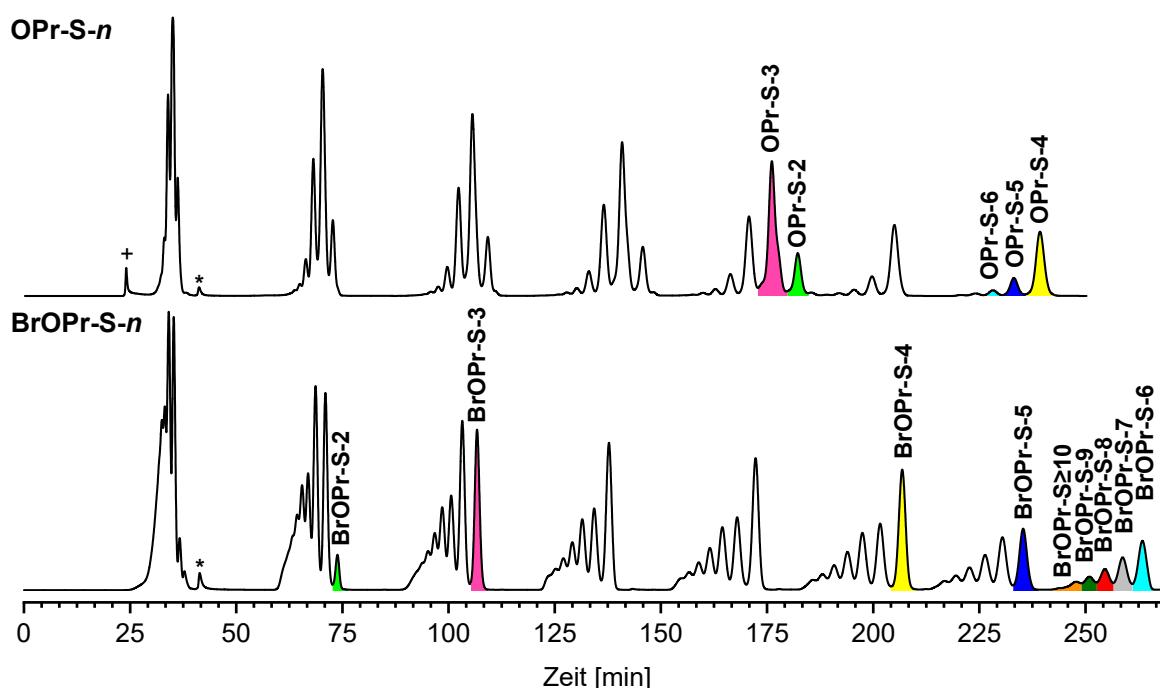


Abbildung 51: GPC-Elugramme (DCM, 5 mL min^{-1} , $\lambda = 300 \text{ nm}$) der Thioether **OPr-S-n** (oben) und **BrOPr-S-n** (unten). Der Farbcode stellt Ringgröße und gesammelte Fraktion des entsprechenden Makrozyklus dar: Hellgrün: Dimer, Magenta: Trimer, Gelb: Tetramer, Blau: Pentamer, Cyan: Hexamer, Grau: Heptamer, Rot: Octamer, Dunkelgrün: Nonamer, Orange: Gemisch von Decamer und größer. *Nicht separierter Probenanteil im Ausschlussvolumen der Säulen. *Toluol.

Des Weiteren wurde eine unvollständig aufgetrennte Fraktion der größten Spezies **BrOPr-S \geq 10** (orange) von höheren Thia-Cyclophanen als dem Nonamer erhalten. Diese Mischung wurde über mehrere Experimente hinweg akkumuliert, um eine ausreichende Menge zu erhalten, welche mit einer anderen Säulenkombination bestehend aus einer 500 \AA - und vier 100 \AA -GPC-Säulen nachfolgend binnen 23 Zyklen aufgetrennt werden konnte (Abbildung 52). Hierdurch wurden die bisher größten bekannten Vertreter solcher Cyclophanensysteme **BrOPr-S-10** (braun), **BrOPr-S-11** (blau), **BrOPr-S-12** (violett) und **BrOPr-S-13** (schwarz) isoliert und mit NMR-, DOSY-Spektroskopie, Gelpermeationschromatografie und Massenspektrometrie charakterisiert.

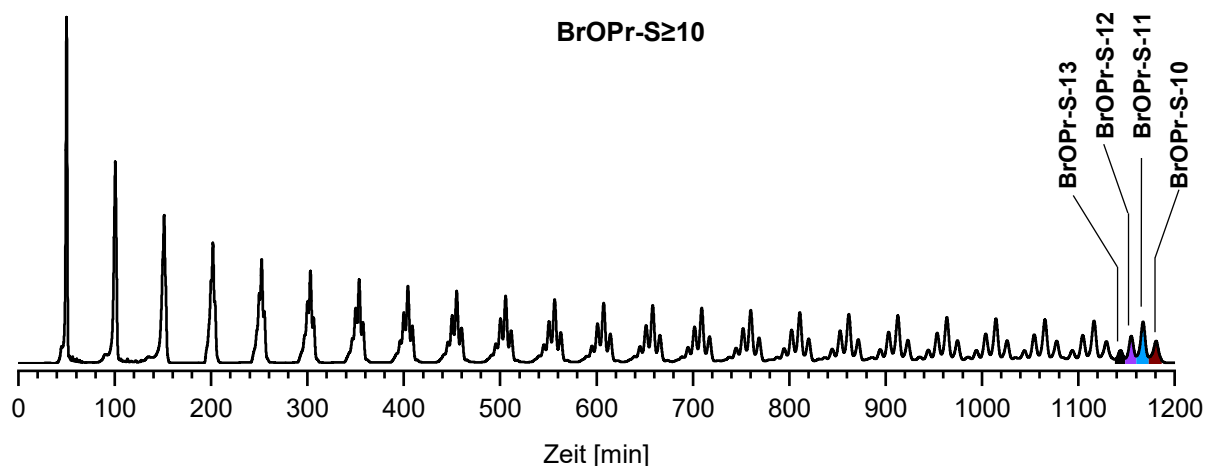


Abbildung 52: GPC-Eluogramm (DCM, 5 mL min⁻¹, $\lambda = 300$ nm) der akkumulierten Mischung der Makrozyklen **BrOPr-S \geq 10** aus Abbildung 51. Der Farbcode stellt Ringgröße und gesammelte Fraktion des entsprechenden Makrozyklus dar: Schwarz: **BrOPr-S-13**, Violett: **BrOPr-S-12**, Blau: **BrOPr-S-11** und Braun: **BrOPr-S-10**.

Die erhaltenen isolierten Ausbeuten der Thioether **OPr-S-*n*** (grün) und **BrOPr-S-*n*** (orange) aus der Schwefelextrusion sind grafisch in Abbildung 53 aufgetragen. Hier wird deutlich, dass der Anteil an **OPr-S-2** (14%), sowie **OPr-S-3** (27%) die erhaltene Menge an höheren Thia-Cyclophanen **OPr-S-4/5/6**, von in Summe 12%, deutlich überwiegt, obwohl dieser Unterschied in der eingesetzten Mischung der Disulfide **OPr-SS-*n*** nicht so ausgeprägt war (Abbildung 43, S. 116). Das Maximum beider Thioether-Reihen liegt, wie in allen bisherigen makrozyklischen Verteilungen, bei den trimeren Spezies. Der Anteil an **BrOPr-S-2** war auffällig gering. Die Reihe der brompropoxysubstituierten Thioether **BrOPr-S-*n*** weist eine vergleichbare Verteilung zu den Disulfid-Vorläufern **BrOPr-SS-*n*** auf, wobei im Fall der Thioether die höheren Spezies als das Hexamer ebenfalls isoliert wurden. Für beide brompropoxysubstituierten Makrozyklen-Mischungen kann eine relativ breite Verteilung der (Di-)Thia-Cyclophane über das Decamer hinaus beobachtet werden, während die Verteilungen der propoxysubstituierten Makrozyklen-Mischungen bis hin zum Hexamer reichen. Die erhaltenen Thioether-Makrozyklen sind in Abbildung 54 inklusive der zugehörigen isolierten Ausbeute gezeigt.

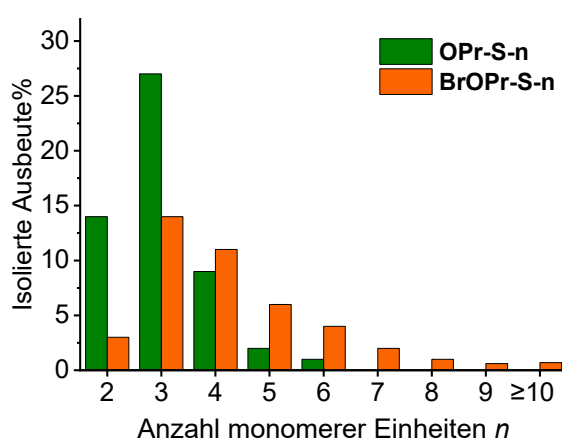


Abbildung 53: Isolierte Ausbeuteverteilung der aus der Schwefelextrusion (Schema 64) erhaltenen Thioether **OPr-S-*n*** und **BrOPr-S-*n***.

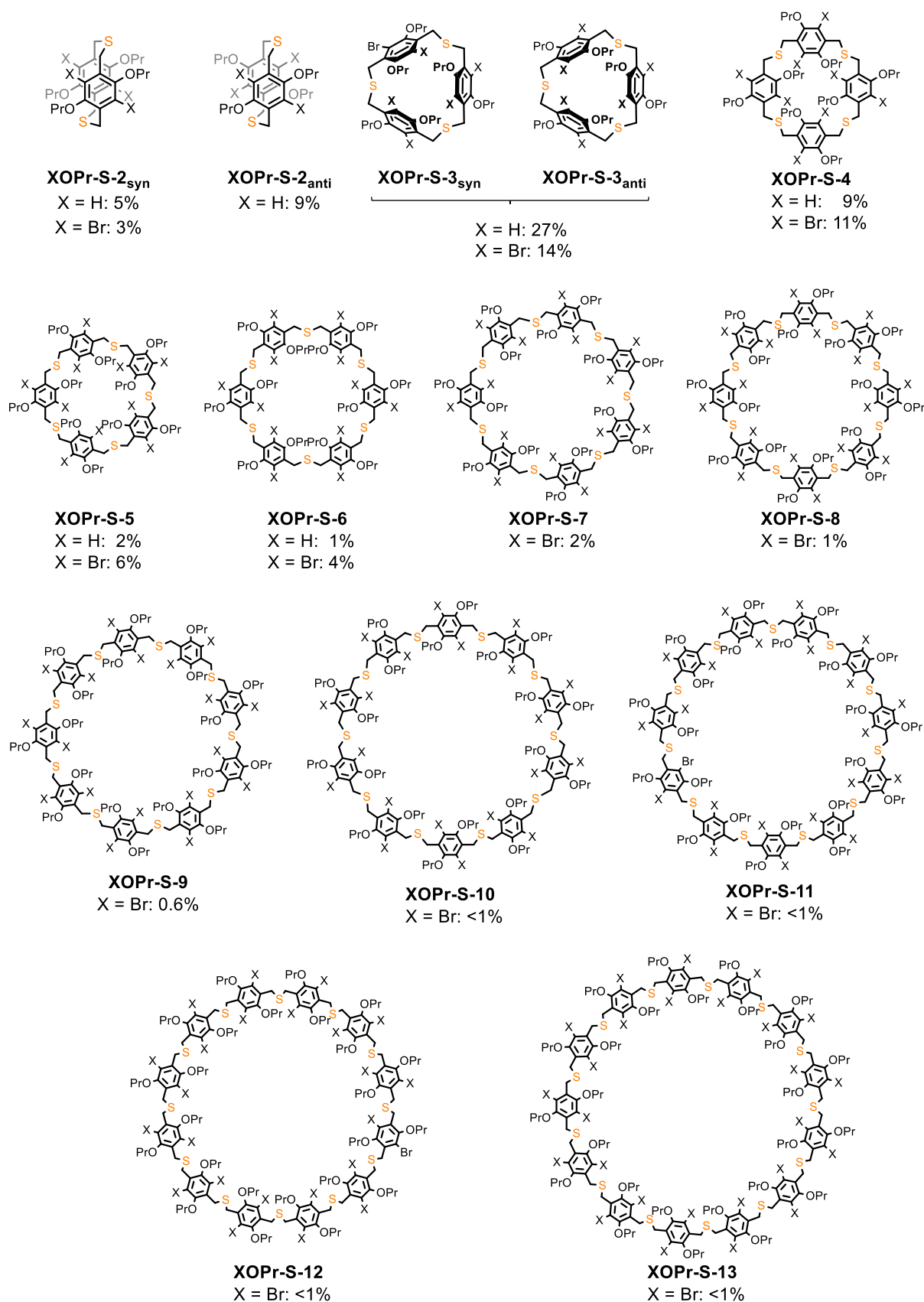


Abbildung 54: Übersicht über die erhaltenen 1,4-Dipropoxy-thia-paracyclophane **XOPr-S-n** und der erhaltenen isolierten Ausbeuten. Für **BrOPr-S-10** bis **BrOPr-S-13** wurden keine exakten Ausbeuten bestimmt. Da sie in geringerer Menge anfielen als **BrOPr-S-9** wurden die Ausbeuten als <1% deklariert.

Wie bei vergleichbaren Dimeren aus der Literatur^[19b-e, 58a, 61] und den vorangegangenen Disulfid-Dimeren **OPr-SS-2** bzw. **BrOPr-SS-2** liegt **OPr-S-2** sowohl *syn*- und *anti*-Isomer vor. Diese beiden Isomere **OPr-S-2_{syn}** und **OPr-S-2_{anti}** konnten durch die zu Beginn beschriebene Säulenchromatografie voneinander, sowie vom Trimer **OPr-S-3** mit einer nachfolgenden Kieselgelsäule isoliert werden. **OPr-S-2_{syn}** und **OPr-S-2_{anti}** wurden in einem 1:2-Verhältnis erhalten. Dieses Verhältnis wurde auch von Rebafka und Staab aus der nukleophilen Substitution für das analoge methoxysubstituierte Derivat erhalten.^[66]

Im Festkörper liegen **OPr-S-2_{syn}** und **OPr-S-2_{anti}** im Kristallsystem $P\bar{1}$ vor (Abbildung 55a-d). **OPr-S-2_{syn}** ist inversionssymmetrisch, in Sessel-Konformation und weist einen interbenzoiden Abstand von 3.37 Å (grün) auf (Abbildung 55a und b). Der C—S—C-Winkel beträgt 103.9° (blau). Dies führt zu einer Krümmung der aromatischen Einheit von 9.2° (orange). **OPr-S-2_{anti}** liegt in der Wannen-Konformation vor. Es verfügt über zwei unterschiedliche und kleinere C—S—C-Winkel von 102.5° (violett) und 103.2° (blau), dafür aber über einen höheren Abstand der aromatischen Ringe von 3.44 Å (Abbildung 55c und d, grün) als das *syn*-Isomer. Dies äußert sich in einer schwächeren Krümmung der Benzolringe von 6.6° (orange). Aufgrund der, anhand dieser Daten angedeuteten, höheren Spannung des Systems **OPr-S-2_{syn}** gegenüber **OPr-S-2_{anti}**, erscheint das *anti*-Isomer zum *syn*-Isomer begünstigt. Dies kann ein Grund für das Ausbeuteverhältnis von 1:2 sein.

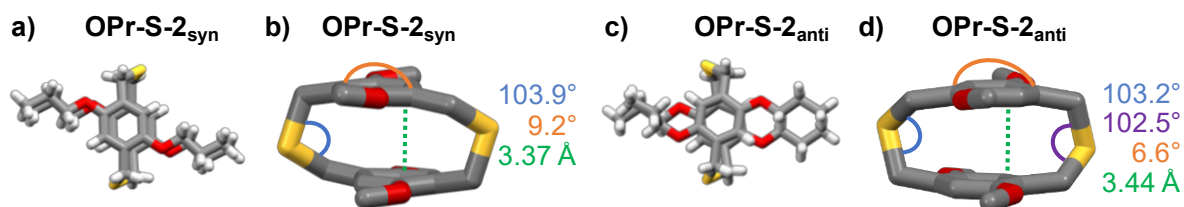


Abbildung 55: Stabmodelle der Festkörperstrukturen der Dimer-Isomere **OPr-S-2_{syn}** (c, d, g) und **OPr-S-2_{anti}** (e, f, h). Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. In d) und f) wurden zur Übersicht die Propoxygruppen auf die erste Methylengruppe beschränkt und die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G(d,p) mit Dispersionskorrektur: GD3BJ) anhand der optimierten Strukturen sind nur geringe enthalpische Differenzen von $\Delta H = 6.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = 4.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von **OPr-S-2_{syn}** nach **OPr-S-2_{anti}** erhalten worden. Dabei stellte sich das *syn*-Isomer als stabilere heraus. Da die Energie- und Enthalpiedifferenzen gering sind und der Fehlerbereich von DFT-Rechnungen bei ca. $\pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt^[166] sind die Ergebnisse dieser Rechnungen jedoch begrenzt aussagekräftig. Die Abweichung zu den Rückschlüssen, auf Basis der Festkörperstrukturen, ist durch die Betrachtung der Moleküle im Vakuum bei der Berechnung zu begründen.

Im Vergleich zu dem in Kapitel 3.2 isolierten Thia-Paracyclophan-Dimer **H-S-2** weisen die Protonen (a) und (b) der Propoxy-Dimere **OPr-S-2** eine komplexere Aufspaltung auf (Abbildung 56a und b). Die Zuordnung der Isomere erfolgte durch die erhaltenen Einkristallstrukturanalysen (Abbildung 55). Diese bestätigten zudem die Zuordnung des *syn*-Isomers zu dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem größeren Abstand der diastereotopen Protonen $\text{H}_{\text{a}1}$ und $\text{H}_{\text{a}2}$, welche nach Rebefka und Staab einer stärkeren transannularen Wechselwirkung entstammt als sie für das *anti*-Isomer vorzufinden ist.^[66] Die Differenz der chemischen Verschiebungen von $\text{H}_{\text{a}1}$ und $\text{H}_{\text{a}2}$ betragen 1.22 ppm für **OPr-S-2_{syn}** und 0.52 ppm für **OPr-S-2_{anti}** (Abbildung 56a und b). Die Dubletts der miteinander koppelnden, diastereotopen Protonen $\text{H}_{\text{a}1}$ und $\text{H}_{\text{a}2}$ bei 4.48 ppm und 3.26 ppm (**OPr-S-2_{syn}**), sowie 4.02 ppm und 3.45 ppm (**OPr-S-2_{anti}**) weisen eine Kopplungskonstante von $J = 15.1$ Hz (*syn*) und $J = 14.5$ Hz (*anti*) auf. Die OCH_2 -Protonen $\text{H}_{\text{b}1}$ und $\text{H}_{\text{b}2}$ sind ebenfalls diastereotop, weshalb sie aufgrund der Kopplung untereinander und mit der benachbarten Methylengruppe der Propoxyseitenkette koppeln und als Dublett vom Triplet resonieren. Die Kopplungskonstanten für $\text{H}_{\text{b}1}$ und $\text{H}_{\text{b}2}$ von **OPr-S-2_{syn}** sind $J = 7.0$ Hz bzw. 8.7 Hz und von **OPr-S-2_{anti}** $J = 6.5$ Hz bzw. 8.9 Hz. Die Zuordnung der diastereotopen Protonen erfolgte über $^1\text{H-}^1\text{H-ROE}$ -Messungen (Abbildung 56c und d). Die gezeigten Ausschnitte zeigen den Bereich der diastereotopen Protonen, sowie entlang der horizontalen Achse, das jeweilige Signal der Aromatenprotonen (*ArH*). Die Kreuzsignale mit *ArH* sind durch eine magentafarbene, gestrichelte Linie verdeutlicht. Demnach ergibt sich für das jeweils am weitesten tieffeldverschobene Signal die Zuordnung zu $\text{H}_{\text{a}2}$, da dieses keine Kopplung über den Raum mit dem Proton *ArH* aufweist. Dies wird in den Festkörperstrukturen verdeutlicht (Abbildung 56e und f), worin $\text{H}_{\text{a}2}$ von dem Aromatenproton wegorientiert vorliegt. Die magentafarbene Linie verbildlicht die NOE-Kopplung zwischen $\text{H}_{\text{a}1}$ und *ArH*. In **OPr-S-2_{syn}** beträgt der Abstand von $\text{H}_{\text{a}1}$ zu *ArH* zwischen 2.54 Å und 3.07 Å, während dieser in **OPr-S-2_{anti}** mit 2.34 – 3.02 Å geringer ausfällt. Die OCH_2 -Protonen $\text{H}_{\text{b}1}$ und $\text{H}_{\text{b}2}$ zeigen keinen so signifikanten Unterschied, weshalb die Zuordnung begründet, doch nicht mit Gewissheit, angegeben werden kann. Die Differenzen der Abstände von $\text{H}_{\text{b}1}$ bzw. $\text{H}_{\text{b}2}$ zu *ArH* (blau gestrichelt) liegen bei 0.05 – 0.09 Å (*syn*) und 0.09 – 0.26 Å (*anti*). In **OPr-S-2_{syn}** lässt sich ein geringfügig stärkeres Kreuzsignal mit $\text{H}_{\text{b}1}$ identifizieren und spricht so für $\text{H}_{\text{b}1}$ als das zur Kavität orientierte Proton. Zudem wäre aufgrund der chemischen Umgebung von $\text{H}_{\text{b}1}$ eine stärkere Abschirmung zu erwarten als es für $\text{H}_{\text{b}2}$ der Fall ist, da dieses im Gegensatz zu $\text{H}_{\text{b}2}$ hin zur gegenüberliegenden Alkylkette und der Kavität orientiert vorliegt.

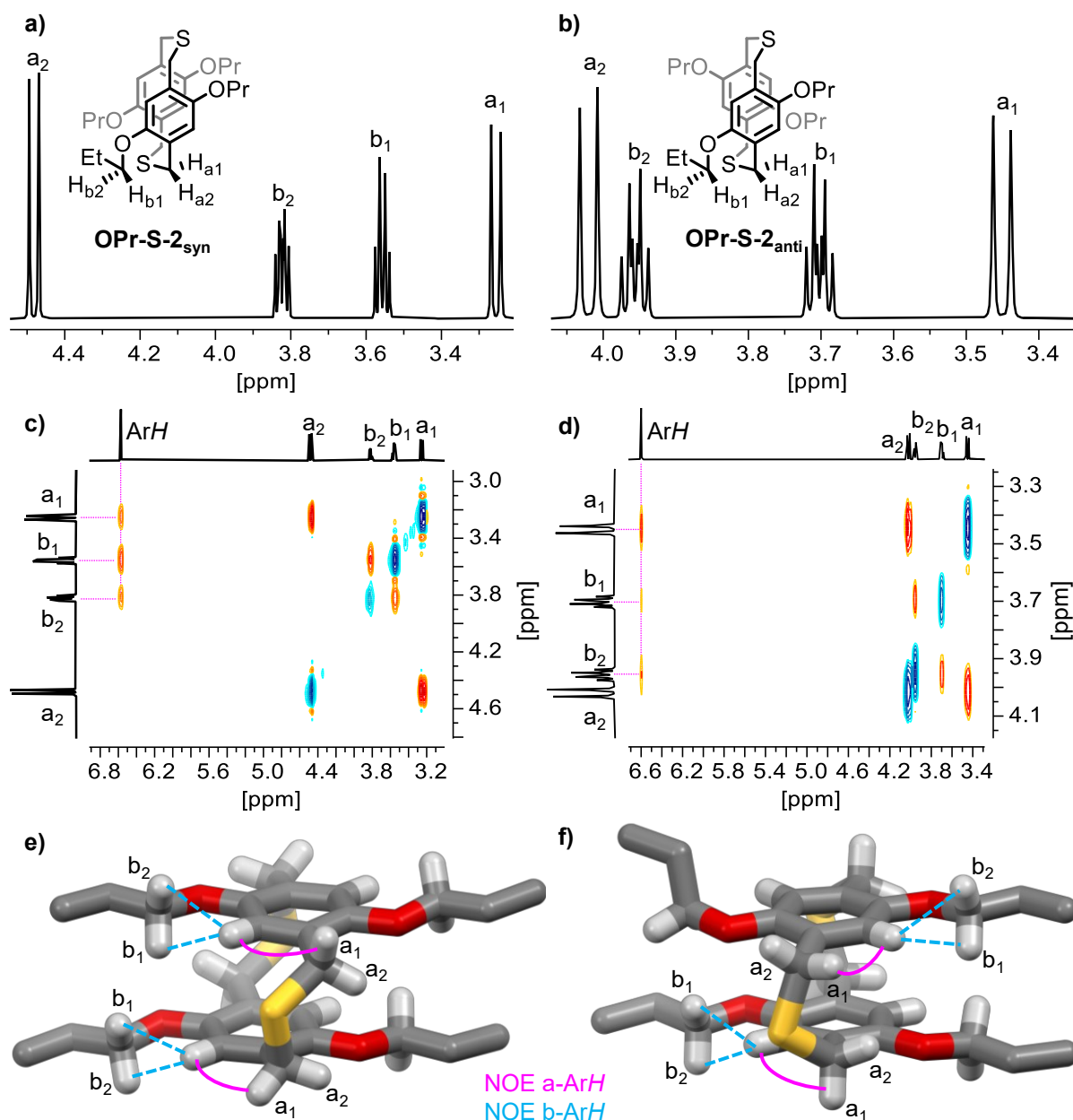


Abbildung 56: ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, CDCl_3) von a) **OPr-S-2_{syn}** und b) **OPr-S-2_{anti}**. Ausschnitte von ^1H - ^1H -ROE-Spektren (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-2_{syn}** (c) und **OPr-S-2_{anti}** (d). Stabmodelle der Festkörperstrukturen der Dimer-Isomere **OPr-S-2_{syn}** (e) und **OPr-S-2_{anti}** (f). Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Ausschließlich die für die NOE-Betrachtung relevanten Protonen sind gezeigt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **OPr-S-3** zeigt eine ähnliche, aber zahlreichere Ansammlung von Signalen, wie sie für die Dimere zu beobachten sind. Das entsprechende Disulfid **OPr-SS-3** zeigte bereits ein verbreitertes Signal im ^1H -NMR-Spektrum für die benzylichen Protonen. Dies führt, durch die Verengung des makrozyklischen Systems um drei Schwefelatome, zu einer erhöhten Einschränkung der Rotation und resultiert, analog zu den Dimeren **OPr-S-2** in einer Aufspaltung der CH_2S - und OCH_2 -Protonen (H_a

bzw. H_b, Abbildung 57b). Im tieffeldverschobenen Bereich können vier Singulets in einem Verhältnis von 2:2:1:2 für die Aromatenprotonen (*ArH*) detektiert werden. Das Trimer **OPr-S-3** wurde somit als eine Mischung von unterscheidbaren Isomeren erhalten, deren Strukturen in Abbildung 57a aufgezeigt sind. Hierbei ist eine *D*₃-symmetrische Struktur (**OPr-SS-3_{syn}**) und eine Weitere mit einer um 180° gedrehten monomeren Einheit und *C*₂-Symmetrie (**OPr-SS-3_{anti}**) gezeigt. Eine alternative Bezeichnung kann durch die Kopf-Schwanz-Nomenklatur in Form von HTHTHT bzw. HTHTTH (H = engl.: *head* und T = engl.: *tail*) erfolgen. In Abbildung 57 wurden die dem *syn*-Isomer zugeordneten Signale mit einem indizierten s und die des *anti*-Isomers mit einem indizierten a versehen. Aufgrund der Symmetrie ist für **OPr-S-3_{syn}** ein Aromatensignal (*ArH_s*) zu erwarten, welches bei 6.51 ppm resoniert. Entsprechend stammen die übrigen drei Singulets (*ArH_a*) bei 6.60, 6.53 und 6.35 ppm von **OPr-S-3_{anti}**. Aus den genannten Signalintensitäten ist auf ein Mischungsverhältnis von 1:6 (*syn:anti*) zu schließen. Analoge Signalverhältnisse sind auch im ¹³C-NMR-Spektrum vorzufinden, welches in Kapitel IV-A, Abbildung 199 detailliert abgebildet ist. Auch im Falle der Trimere **OPr-S-3** liegen sowohl die benzylicischen Protonen (H_a) als auch die OCH₂-Protonen (H_b) als diastereotope Protonen vor und weisen entsprechende Multiplizitäten auf. Die überlagernden Methylensignale (CH₂S/ OCH₂) zwischen 3.4 ppm und 3.75 ppm können teilweise über das ¹H-¹³C-HSQC-Spektrum und der Kopplungskonstanten zugeordnet werden (Abbildung 57c). Die erkennbaren Kreuzsignale der CH₂S-Protonen mit den Aromatenprotonen *ArH_s* von **OPr-S-3_{syn}** sind als magentafarbene, gestrichelte Linie hervorgehoben und können aufgrund des Integrals und ihrer Kopplungskonstante von *J* = 14.2 Hz zugeordnet werden (Abbildung 57b, blau). Auf die gleiche Weise war es möglich zwei der drei Signalsätze von **OPr-S-3_{anti}** mit *J* = 14.8 Hz (rot) und *J* = 13.9 Hz (grün) zu identifizieren. Aus dem HSQC-Spektrum geht hervor, dass die fehlenden zwei Dubletts sich zwischen 3.55 ppm und 3.68 ppm befinden und zu sehr mit den Propoxysignalen überlagern, um genauer analysiert zu werden. Die OCH₂-Protonen resonieren als Dubletts von Tripletts mit Kopplungskonstanten von *J* = 1.8 Hz bzw. 6.5 Hz (3.71 ppm), 1.4 Hz, 6.5 Hz (3.64 ppm), 6.9 Hz bzw. 9.4 Hz (3.51 ppm) und 6.2 Hz bzw. 8.9 Hz (3.35 ppm), wobei auch hier aufgrund der Überlagerungen nicht alle Signale und Konstanten aufgeführt werden konnten. Aufgrund des verhältnismäßig kleinen Anteils des *syn*-Isomers sind diese Signale auch nur schwerlich von denen des überwiegend vorliegenden *anti*-Isomers zu unterscheiden. Dies verhinderte die Identifikation der zugehörigen Propoxysignale. Es gelang die beobachteten Signale zu großen Teilen ihrer chemischen Natur und teilweise auch dem jeweiligen Isomer zuzuordnen, doch war eine exakte Zuordnung mit den erhaltenen spektroskopischen Daten nicht möglich.

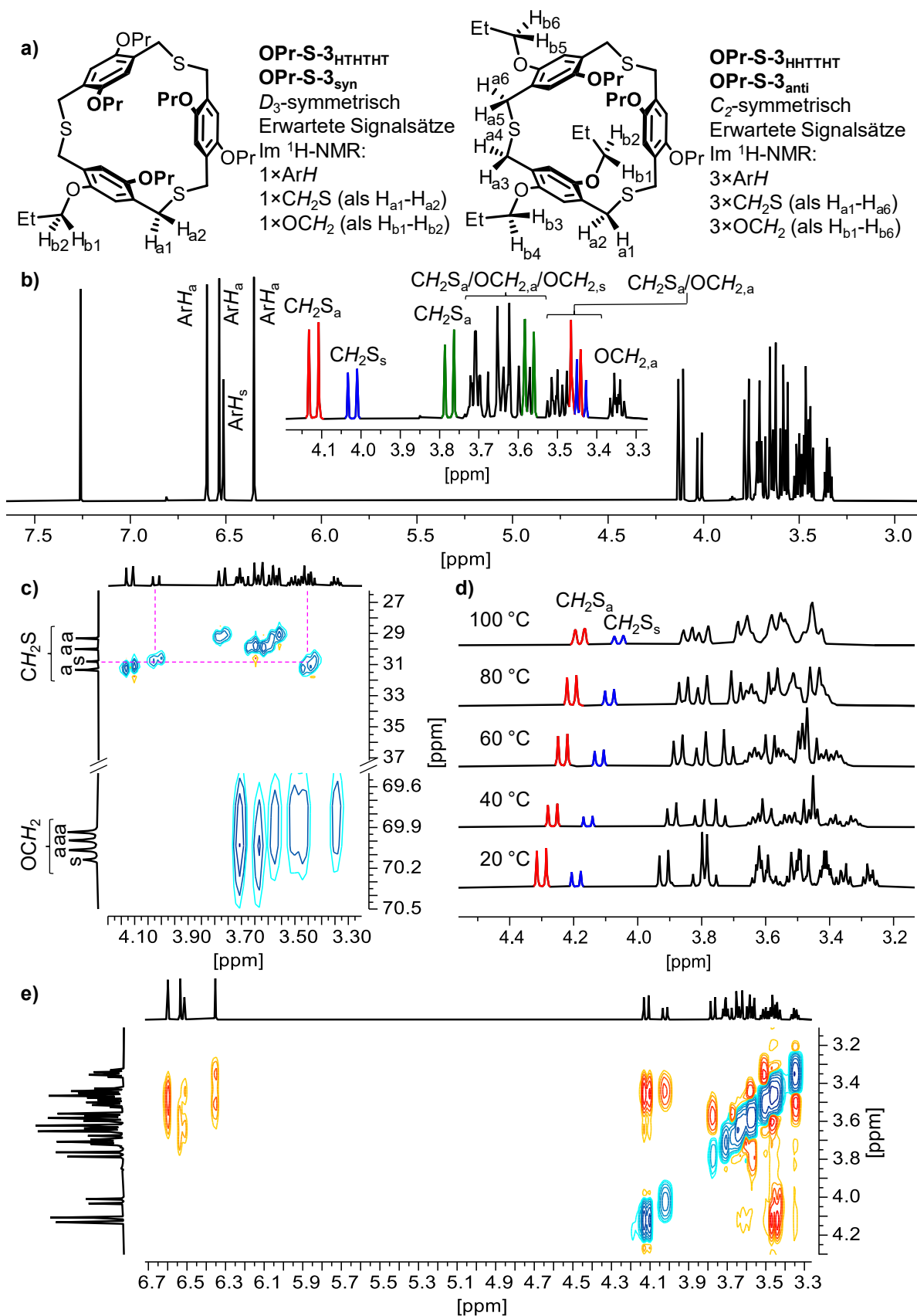


Abbildung 57: Ausschnitte von NMR-Spektren (600 MHz, CDCl₃) der in a) gezeigten Strukturen von **OPr-S-3_{syn/anti}**: b) ¹H-NMR-Spektrum, c) ¹H-¹³C-HSQC-Spektrum, d) ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, Toluol-*d*₈) bei verschiedenen Temperaturen und e) ¹H-¹H-ROE-Spektrum.

Aus dem ^1H - ^1H -ROE-Spektrum ließen sich keine eindeutigen zusätzlichen Strukturinformationen erhalten, da die Kreuzsignale der Aromatenprotonen im Bereich der stark überlagerten Signale vorzufinden sind (Abbildung 57e). Da die tieffeldverschobenen CH_2 -Protonen keine Kreuzsignale zu den Protonen ArH aufweisen, kann vermutet werden, dass es sich hierbei analog zu den Dimeren um die vom Aromatenproton weg orientierten Methylenprotonen handelt. Des Weiteren wurde eine NMR-Untersuchung bei erhöhten Temperaturen in deuteriertem Toluol- d_8 durchgeführt (Abbildung 57d). Die Existenz der unterschiedlichen Strukturen ist anhand der beiden tieffeldverschobenen Dubletts (rot und blau) bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ ersichtlich. Die Signale der Methylenprotonen (H_a/H_b) überlappen zwar zunehmend, jedoch sind weiterhin mehrere Signale verschiedener Multiplizität zu erkennen. Von solchen stabilen Rotameren von Thia-Cyclophanen ist nach derzeitigem Kenntnisstand der Literatur noch nicht berichtet worden. Die Rotamere von **OPr-S-3** wurden nicht aufgetrennt und im weiteren Verlauf als Mischung eingesetzt.

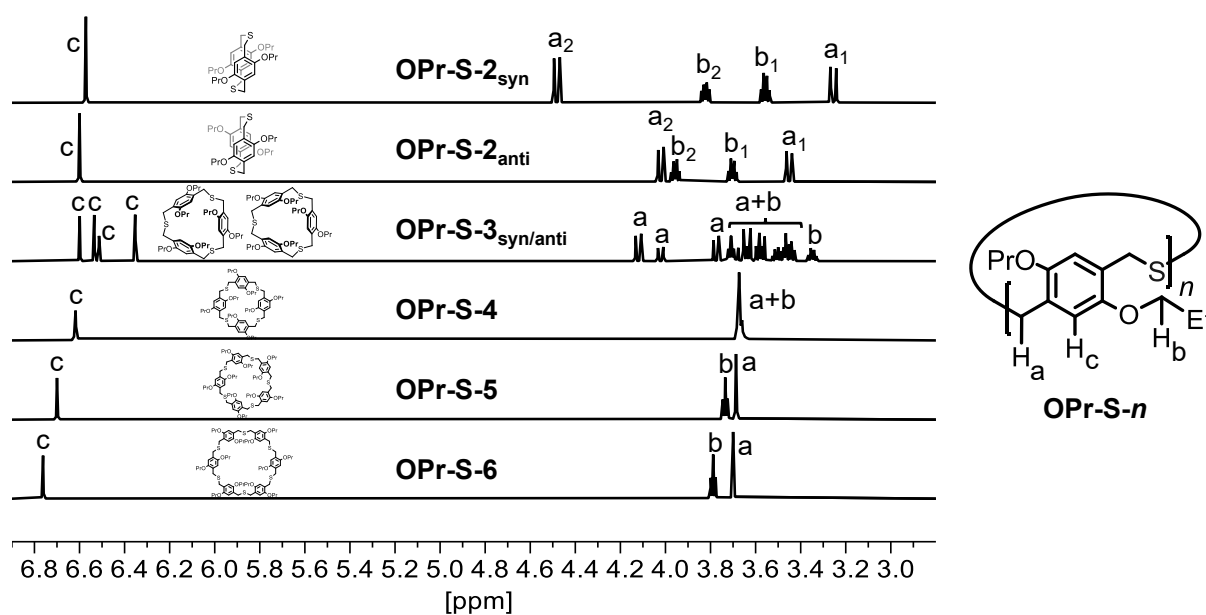


Abbildung 58: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, CDCl_3) mit Fokus auf die Protonen a, b und c der monomeren Einheit der Thioether-Makrozyklen **OPr-S-n**.

In Abbildung 58 sind die ^1H -NMR-Spektren aller isolierten Makrozyklen von **OPr-S-n** gegenübergestellt. **OPr-S-4** weist ein überlappendes, scharfes Signal des Singulets von (a) mit dem Triplet von (b) auf und zeigt damit kein Anzeichen von eingeschränkter Rotation. Durch ^1H -NMR-Messungen bei tiefer Temperatur wird eine Verbreiterung der Signale (a) und (b) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt, die Koaleszenztemperatur wurde nicht erreicht (Kapitel IV-C, Abbildung 464). Alle Signale (a-c) zeigen eine zunehmende Tieffeldverschiebung mit der Ringgröße bis hin zum Hexamer **OPr-S-6**.

Die isolierten Thioether der Serie **BrOPr-S-*n*** weisen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 59a) ein vergleichbares Verhalten wie die vorig tiefergehend besprochenen Makrozyklen **OPr-S-*n*** auf. Das Dimer **BrOPr-S-2_{syn}** zeigt ebenfalls eine Aufspaltung der benzylicchen Protonen (H_a) in zwei Dubletts bei 4.22 ppm und 3.92 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $J = 14.7$ Hz. Die Kopplungskonstante der Dubletts von Triplets der OCH_2 Gruppe beträgt $J = 6.6$ Hz bzw. 8.7 Hz. Die Zuordnung der Protonen H_{a1} , H_{a2} , H_{b1} und H_{b2} erfolgte in Analogie zu **OPr-S-2_{syn}**, da im $^1\text{H-}^1\text{H-NOE}$ -Spektrum keine signifikanten Kreuzsignale detektiert werden konnten. Dies liegt daran, dass die bisher dafür relevanten Aromatenprotonen in **BrOPr-S-2_{syn}** durch Bromatome substituiert wurden, sodass keine exakte Zuordnung ausschließlich auf Basis der erhaltenen Daten von **BrOPr-S-2_{syn}** möglich war. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung ist mit 0.30 ppm ein Viertel so groß wie für **OPr-S-2_{syn}**. Das Isomer **BrOPr-S-2_{anti}** konnte nicht beobachtet werden. DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311G(d,p) mit Dispersionskorrektur: GD3BJ) der optimierten Strukturen bestätigen das *syn*-Isomer als das stabilere der beiden. Als enthalpische Differenzen wurden für ΔH und ΔG je $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. **BrOPr-S-3** erweist sich wie **OPr-S-3** auch als eine Mischung von Rotameren, welche ebenfalls bei 500 MHz in deuteriertem Toluol bis 100°C beständig ist (Kapitel IV-C, Abbildung 468). Das Dublett bei 4.13 ppm hat eine Kopplungskonstante von $J = 13.4$ Hz und koppelt mit dem teilweise erkennbaren Dublett bei 3.79 ppm. Eine genauere Analyse, wie sie für **OPr-S-3** erfolgte, ist aufgrund der stark überlagernden Signale nicht möglich. **BrOPr-S-4** durchschreitet in NMR-Tieftemperaturmessungen (300 MHz, CD_2Cl_2 , Kapitel IV-C, Abbildung 469) den Koaleszenzpunkt bei -60°C und bestätigt somit, wie aufgrund der zusätzlichen Bromatome zu erwarten war, eine früher gehinderte Rotation gegenüber **OPr-S-4**. Vom Tetramer **BrOPr-S-4** an resonieren die Signale (a) und (b) als Singulett (a) bzw. Triplett (b). Die Tieffeldverschiebung von (a) konnte von **BrOPr-S-4** mit 3.97 ppm bis **BrOPr-S-7** mit 4.07 ppm beobachtet werden. Anschließend konnte bis **BrOPr-S-13** keine weitere Verschiebung detektiert werden. Diese Beobachtung stimmt mit denen der Makrozyklen aus Kapitel 3.2, sowie dem zu erwartenden Trend für Polymere^[120] überein.

In Abbildung 59b sind die GPC-Reinelugramme der isolierten Makrozyklen **BrOPr-S-2_{syn}** bis **BrOPr-S-13** dargestellt, um die Reinheit der in Abbildung 59a gezeigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zusätzlich zu bestätigen. Das ist notwendig, da sich aufgrund der ab **BrOPr-S-7** nicht mehr differenzierbaren NMR-Signale auch Makrozyklen anderer Größen darunter verbergen könnten. Die Reinchromatogramme von **BrOPr-S-2_{syn}** bis **BrOPr-S-9** wurden in der gleichen Säulenkombination aufgenommen und sind somit direkt hinsichtlich ihrer Retentionszeiten vergleichbar.

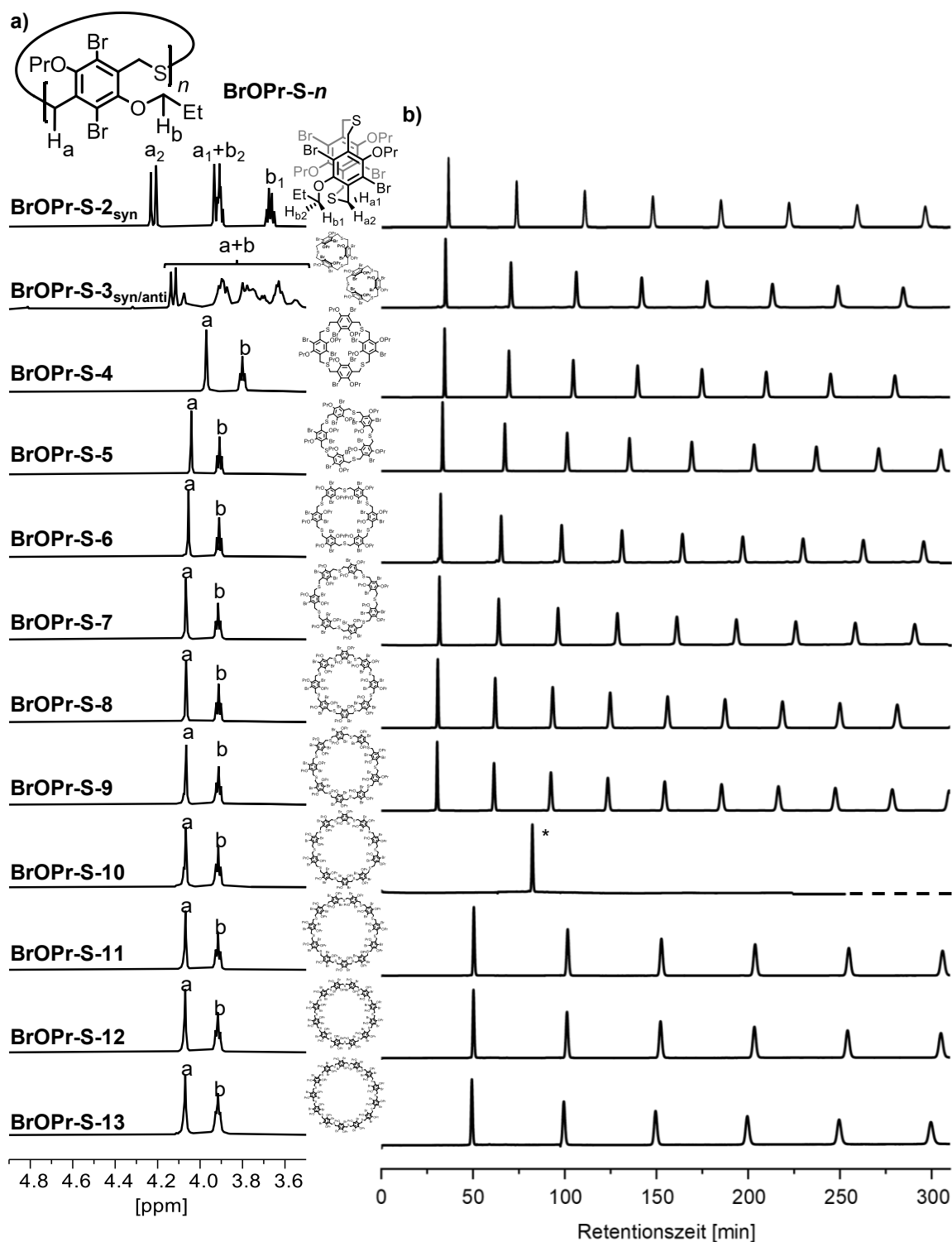


Abbildung 59: a) Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600 MHz, CDCl_3) der aus der GPC erhaltenen Thioether-Makrozyklen **BrOPr-S-*n*** mit Fokus auf die Protonen a und b. b) GPC-Eluogramme (DCM, 5 mL min^{-1} , $\lambda = 300\text{ nm}$) von **BrOPr-S-2_{syn}** bis **BrOPr-S-9** mit drei 100 Å-Säulen und **BrOPr-S-10** bis **BrOPr-S-13** mit einer 500 Å und vier 100 Å-Säulen. * **BrOPr-S-10** wurde aufgrund einer Fehleinstellung der Anlage mit niedriger Flussrate verworfen. Das Chromatogramm spiegelt nicht die zutreffende Retentionszeit wider, zeigt jedoch die Reinheit der erhaltenen Substanz.

BrOPr-S-11 bis **BrOPr-S-13** wurden mit mehr Säulen aufgetrennt und entsprechend auch die Reinchromatogramme aufgenommen, sodass sich hierfür im Vergleich zu den anderen Chromatogrammen eine erhöhte Retentionszeit ergibt. Für **BrOPr-S-10** gab es einen Einstellungsfehler an der Anlage, sodass der Analyt unwiederbringlich verloren war, weshalb keine neue Messung durchgeführt werden konnte. Die Reinheit von **BrOPr-S-10** konnte dennoch mit der Messung (*) bestätigt werden. Die Retentionszeit weicht in diesem Fall stark von den anderen ab, da aufgrund eines Gerätefehlers eine unbestimmte, niedrigere Flussrate gegeben war. Die Reinheit konnte erfolgreich für alle propoxysubstituierten Disulfide und Thioether durch Erhalt eines fortlaufenden einzelnen Signals in GPC-Elugrammen zusätzlich verifiziert werden. Alle vollständigen Reinchromatogramme sind in Kapitel IV-G abgebildet.

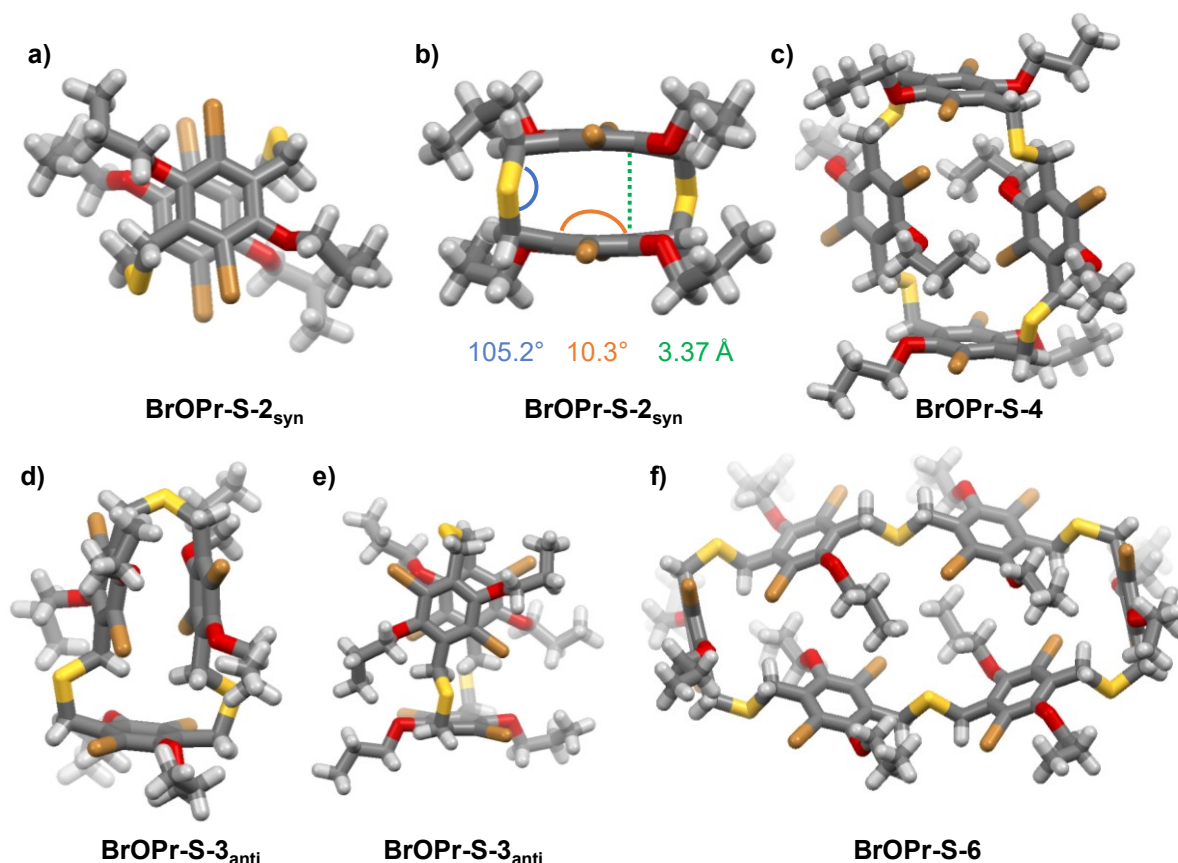


Abbildung 60: Stabmodelle der Festkörperstrukturen von a) und b): **BrOPr-S-2_{syn}**, c) **BrOPr-S-4**, d) und e) **BrOPr-S-3_{anti}**, f) **BrOPr-S-6**. Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom.

Von **BrOPr-S-2_{syn}**, **BrOPr-S-3_{anti}**, **BrOPr-S-4** und **BrOPr-S-6** konnten geeignete Einkristalle durch Röntgenbeugungsspektroskopie untersucht werden (**Abbildung 60**). **BrOPr-S-2_{syn}** (a und b) kristallisiert wie alle bisherigen Dimere im Kristallsystem $P\bar{1}$, mit zwei unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle und enthält ein Inversionszentrum. Der

interbenzoide Abstand beträgt 3.37 Å (b, grün), was identisch mit der Distanz in der Festkörperstruktur von **OPr-S-2_{syn}** ist. Die C—S—C-Winkel sind im Vergleich dazu mit 105.2° (b, blau) geweitet und die Benzolringe zeigen eine Krümmung von 10.3° (b, orange). Die Bromatome zeigen aus dem Molekül heraus, während die benzyllischen Methylengruppen nach innen ragen. Aus der Mischung von **BrOPr-S-3** kristallisiert in $P2_1/n$ ausschließlich das Isomer **BrOPr-S-3_{anti}**, was in d) und e) erkennbar ist, da die nicht ganz parallel ausgerichteten aromatischen Einheiten in antiperiplanarer Konformation zueinanderstehen. Der Abstand dieser Ringe beträgt 3.50 Å und ist damit höher als der des Dimers **BrOPr-S-2_{syn}**, wohingegen das Disulfid-Trimer **OPr-SS-3** eine Verringerung des entsprechenden Abstands gegenüber **OPr-SS-2_{anti}** aufweist. Die Anordnung der Benzolringe ähnelt der des Disulfids **OPr-SS-3**, sowie dem literaturbekannten bromsubstituierten Thioether-Trimer der Johnson-Gruppe.^[55f] Es liegen drei unterschiedliche C—S—C-Winkel von 99.9°, 101.2° und 105-110° vor, wobei der zuletzt genannte, aufgrund von Fehlordnung des Schwefelatoms, nicht exakt angegeben werden kann. **BrOPr-S-4** kristallisiert im Kristallsystem $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle, welches ein Inversionszentrum aufweist (c). Die C—S—C-Winkel sind mit 99.1° und 101.4° weniger gestreckt als die von **BrOPr-S-2_{syn}** und **BrOPr-S-3_{anti}**. Wie auch beim Disulfid **OPr-SS-4** festgestellt wurde, liegen je zwei der Benzolringe parallel zueinander vor, wobei die zentralen Ringe, anders als beim Disulfid in **BrOPr-S-4**, gegeneinander verschoben sind. Der Abstand der peripheren Aromaten beträgt 10.8 Å. Die Festkörperstruktur von **BrOPr-S-6** ähnelt einer Verlängerung der Festkörperstruktur von **BrOPr-S-4** mit weiterhin zwei peripheren, parallelen Aromaten und mit vier inneren Benzolringen anstelle von insgesamt Zweien. Je zwei der diagonal gegenüberstehenden inneren Ringe sind über ein Inversionszentrum parallel zueinander ausgerichtet. Der Abstand der peripheren Aromaten beträgt 19.0 Å und entspricht somit fast einer Verdoppelung der Dimension zum Tetramer. Die Ausrichtung der Aromaten zueinander kann mit einer HHHTTT-Konfiguration entsprechend der Kopf-Schwanz-Nomenklatur beschrieben werden. Die C—S—C-Winkel betragen 94.6°, 100.5° und 101.2° und sind damit mit denen des Tetramers **BrOPr-S-4**, sowie denen des unsubstituierten Hexamer **H-S-6** vergleichbar. Es konnten zwei Modifikationen von **BrOPr-S-6** α und β aus einer Dichlormethanolösung des reinen Hexamers, sowie aus der Thioether-Mischung in einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden. Die besprochenen strukturellen Informationen stimmen in beiden Strukturen überein. Die Struktur α kristallisiert in $P2_1/n$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle in einer Fischgrätenstruktur,^[167] wohingegen β in $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle in einem verrutschten Packungsmotiv^[167] vorliegt.

Wie auch bei den propoxysubstituierten Disulfiden wurden die solvodynamischen Radii (r_s) der Thia-Cyclophane durch ^1H -DOSY-Messungen abgeschätzt und mit den inneren Radii r_i , welche aus kraftfeldoptimierten zirkulären Strukturen ermittelt wurden, verglichen. In Abbildung 61a ist ein Vergleich der kraftfeldoptimierten, zirkulären Struktur (links) des Hexamers **BrOPr-S-6**, sowie dessen gefaltete Festkörperstruktur (rechts) dargestellt, deren räumliche Ausdehnung sich signifikant unterscheiden kann, wie bereits in

Kapitel 3.5.2.2 erläutert. Die Reihe der r_s -Werte ist in Abbildung 61b aufgetragen, wobei **OPr-S- n** blau, **BrOPr-S- n** rot und die berechneten r_i -Werte schwarz dargestellt sind. Dimere und Trimere zeigen erhöhte Werte von r_s im Vergleich zu denen von r_i . Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die verhältnismäßig großen Seitenketten in r_i nicht berücksichtigt wurden. Die Werte von r_s von **OPr-S-4** bis **OPr-S-6** stimmen hingegen gut mit den berechneten r_i -Werten überein. Für **BrOPr-S- n** wird bis **BrOPr-S-7** eine fast lineare Zunahme der Werte von r_s , welche aber gegenüber denen von r_i erhöht sind, beobachtet. Diese Reihe wird durch **BrOPr-S-5** unterbrochen, welches mit dem korrespondierenden

r_i -Wert nahezu übereinstimmt und durch **BrOPr-S-8** beendet, welches ein Minimum in der Reihe aufweist und über einen kleineren r_s - als r_i -Wert verfügt. Nach **BrOPr-S-7** nehmen die Werte von r_s nur noch schwach zu und weichen nach dem gut übereinstimmenden **BrOPr-S-9** zunehmend von r_i ab. Diese von der Erwartung abweichenden kleineren r_s -Werte von **BrOPr-S-10** bis **BrOPr-S-13** können ein Hinweis auf eine zunehmende Faltung zu kleineren Strukturen in Lösung sein. Dies kann jedoch nicht allein aufgrund der bestimmten DOSY-Daten bestätigt werden. Die beobachteten Retentionszeiten im GPC-Eluogramm weisen ebenfalls trotz des erweiterten Säulensystems im Vergleich zu den kleineren Makrozyklen geringfügige Unterschiede auf und unterstützen die Beobachtungen durch ^1H -DOSY-Messungen.

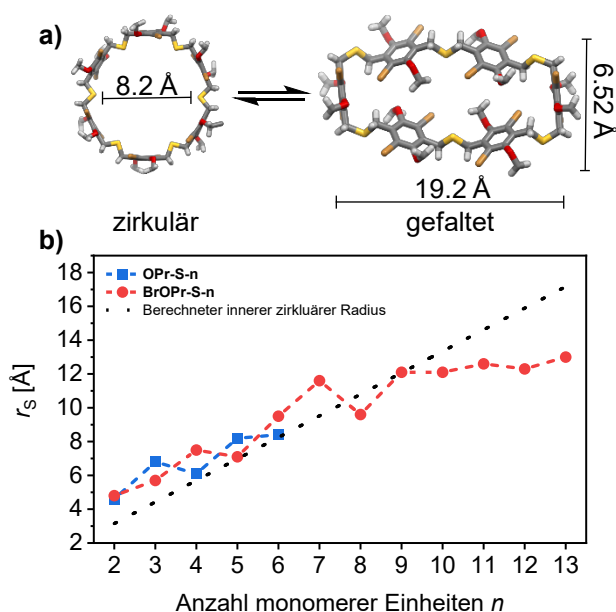


Abbildung 61: a) Kraftfeld-optimierte Stabmodelle der zirkulären Struktur (links) gegenüber der gefalteten Festkörperstruktur (rechts) von **BrOPr-S-6**. b) Grafische Darstellung der solvodynamischen Radii r_s aus ^1H -DOSY-Experimenten (400 MHz, CDCl_3) von **OPr-S- n** (blau), **BrOPr-S- n** (rot) und der berechneten r_i -Werte aus kraftfeldoptimierten zirkulären Strukturmodellen (schwarz).

Obwohl Gelpermeationschromatografie und NMR-Spektroskopie die erhaltenen Makrozyklen bereits gut in Hinsicht auf Reinheit und Größe analysieren können, waren massenspektrometrische Belege für die vollständige Charakterisierung unabdingbar. Der Nachweis durch MALDI-Massenspektrometrie erfolgte leichter als für die Reihe **H-S-*n*** oder **¹Bu-S-*n***, erwies sich jedoch in Bezug auf die gezeigte Reinheit zunächst als problematisch, was in Abbildung 62 verdeutlicht werden soll. Das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum einer Probe von **OPr-S-5** ist in Abbildung 62a (unten, blau) und die zugehörige MS-MALDI-Messung ist in Abbildung 62b abgebildet. In dieser kann eine Spur des Tetramers (grün) und ein intensives Signal des Trimers (rot) detektiert werden und stellt somit die Reinheit der Probe in Frage. Eine 25-fache Vergrößerung des Bereichs der benzylichen Protonen, sowie der OCH₂-Gruppe in a) (unten), konnte Spuren des Trimers

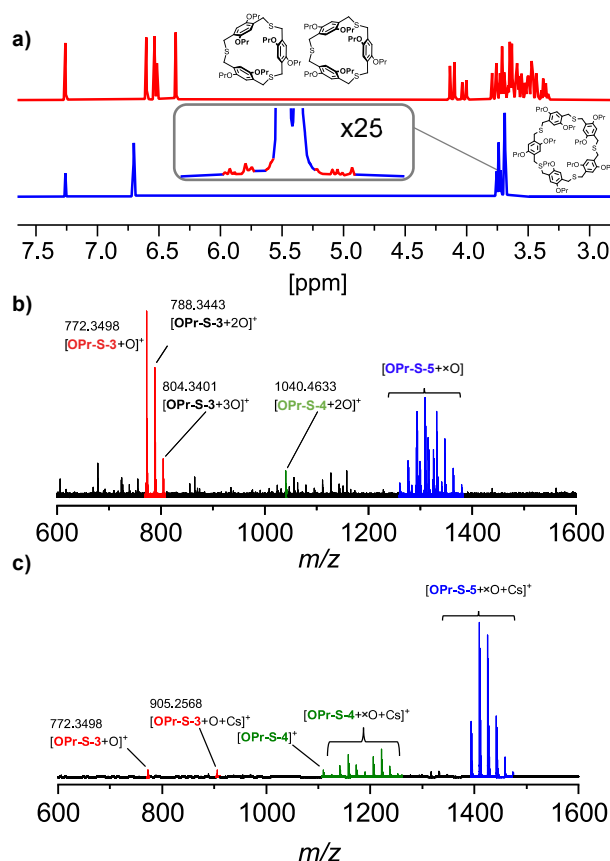


Abbildung 62: a) ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **OPr-S-3** (oben) und **OPr-S-5** (unten) mit einer 25-fachen Vergrößerung der Methylenprotonen. b) MALDI-Massenspektrum der **OPr-S-5**-Probe aus a). c) MALDI-Massenspektrum der **OPr-S-5**-Probe aus a) unter Zugabe von CsI. Zur Übersicht sind die Signaltbereiche von **OPr-S-3** in rot, **OPr-S-4** in grün und **OPr-S-5** in blau hervorgehoben.

aufdecken, welche signifikant besser zu ionisieren scheinen als **OPr-S-5** und somit zur verunreinigt erscheinenden MALDI-Messung b) führten. Durch Zugabe von Cäsiumiodid zur Analytprobe gelang es, das Signal des vorliegenden Makrozyklus **OPr-S-5** zu verstärken und die Reinheit der Probe besser widerzugeben. Zudem ermöglichte die Zugabe von Cäsiumiodid die Messung am MALDI-TOF-Spektrometer, welches andernfalls lediglich schwache Signale der Molekülonen detektierte. Das im späteren Verlauf der Arbeit verfügbare TIMS-TOF-Spektrometer erwies sich als wesentlich geeigneter zur Detektion der Makrozyklen *via* MALDI-Massenspektrometrie, da hier mit und ohne Cäsiumiodid hervorragende Messungen erzielt wurden. Alle Makrozyklen konnten, sofern nicht anders erwähnt, mit MALDI-Massenspektrometrie verifiziert werden.

Es konnte keine Fragmentierung der Thioether **OPr-S-*n*** und **BrOPr-S-*n*** beobachtet werden, dafür jedoch ein auffälliges Signalmuster mit mehreren Signalen im Abstand von $\Delta m/z = 16$ (Abbildung 63).

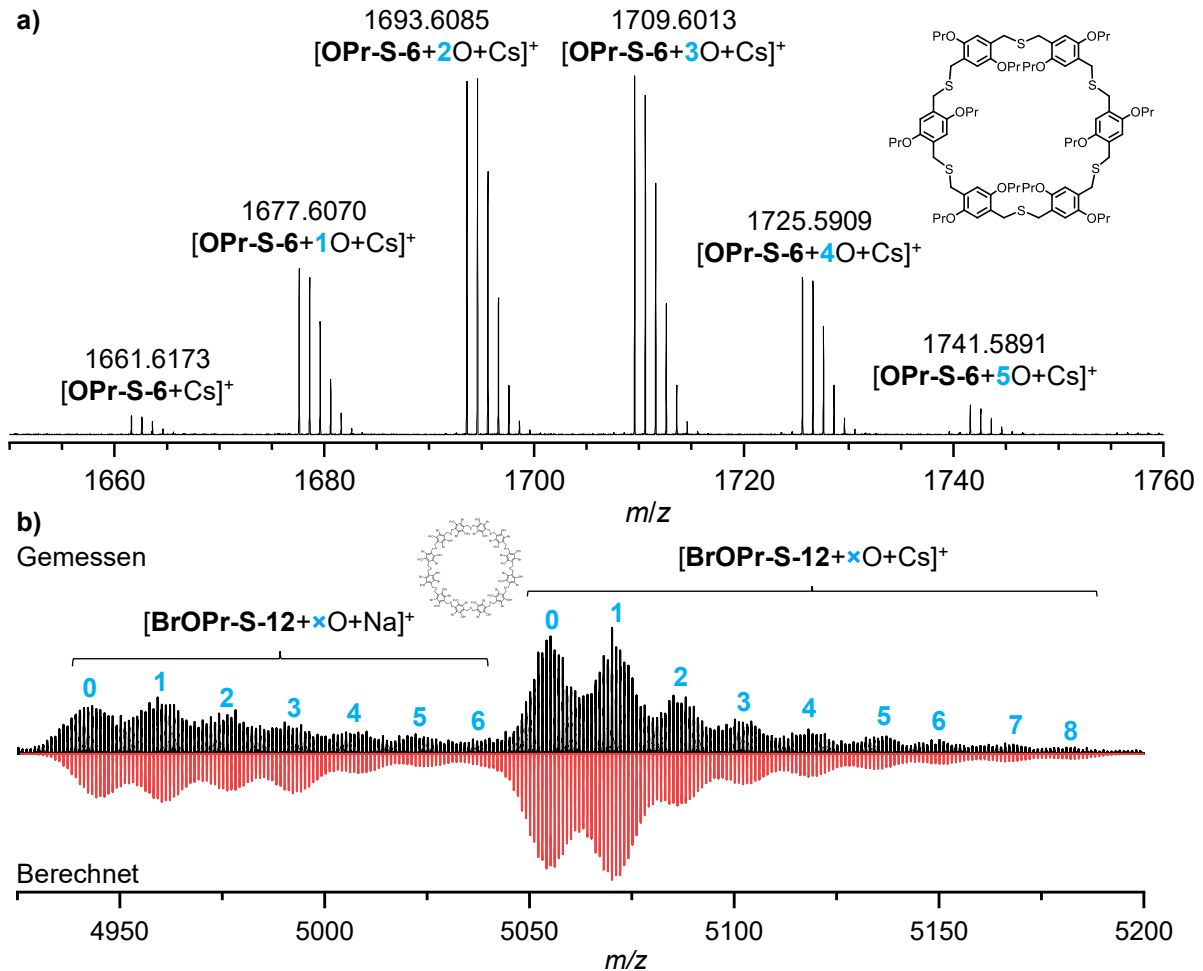


Abbildung 63: Ausschnitte der MALDI-TIMS-TOF-Messungen von a) **OPr-S-6** und b) **BrOPr-S-12** mit Cäsiumiodidzugabe (schwarz) gegenüber des simulierten Signalmusters (rot). In Blau ist die Anzahl der Sauerstoffaddukte des zugehörigen Signalhaufens hervorgehoben.

Die genannten Signalmuster mit einem $\Delta m/z = 16$ werden am Beispiel des MALDI-Massenspektrums von **OPr-S-6** (Abbildung 63a) erläutert. Die Abstände deuten auf verschiedene Sauerstoffaddukte hin. Da die Reinheit der Thioether-Proben mittels NMR-Analytik nachgewiesen wurde, werden diese folglich im Verlauf der MALDI-Messungen teilweise oxidiert. Thioether können zu Sulfoxiden und Sulfonen oxidiert werden, weshalb hier vermutlich Makrozyklen mit solchen Funktionalitäten detektiert worden sind. Die Anzahl der addierten Sauerstoffatome ist in den nachfolgenden Abbildungen blau hervorgehoben. Das Massenspektrum von **OPr-S-6** weist neben dem Molekülion bei $m/z = 1661.6173$ fünf klar unterscheidbare Spezies mit je einem zusätzlichen Sauerstoffatom auf. Dagegen erweist sich das Spektrum der höheren brompropoxy-

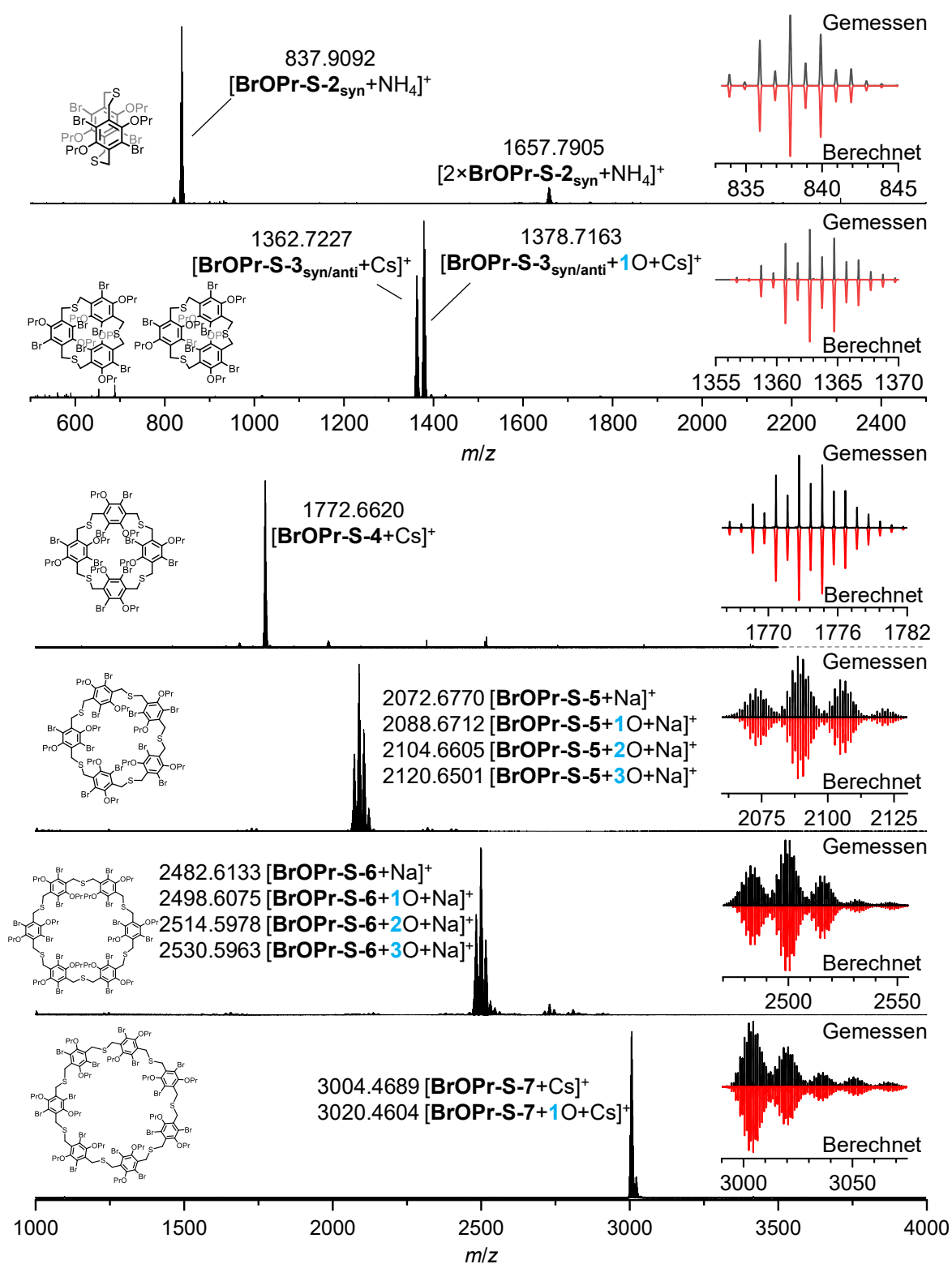


Abbildung 64: Teil I: Massenspektren der isolierten Makrozyklen **BrOPr-S-*n*** mit einem Ausschnitt der jeweiligen HR-MS-Messung (schwarz) gegen das berechnete Isotopenmuster (rot). DART-Massenspektrum von **BrOPr-S-2_{syn}** (oben), MALDI-Massenspektren von **BrOPr-S-3_{syn/anti}** bis **BrOPr-S-7** (von oben nach unten). In blau ist die Anzahl der Sauerstoffaddukte des zugehörigen Signalhaufens hervorgehoben.

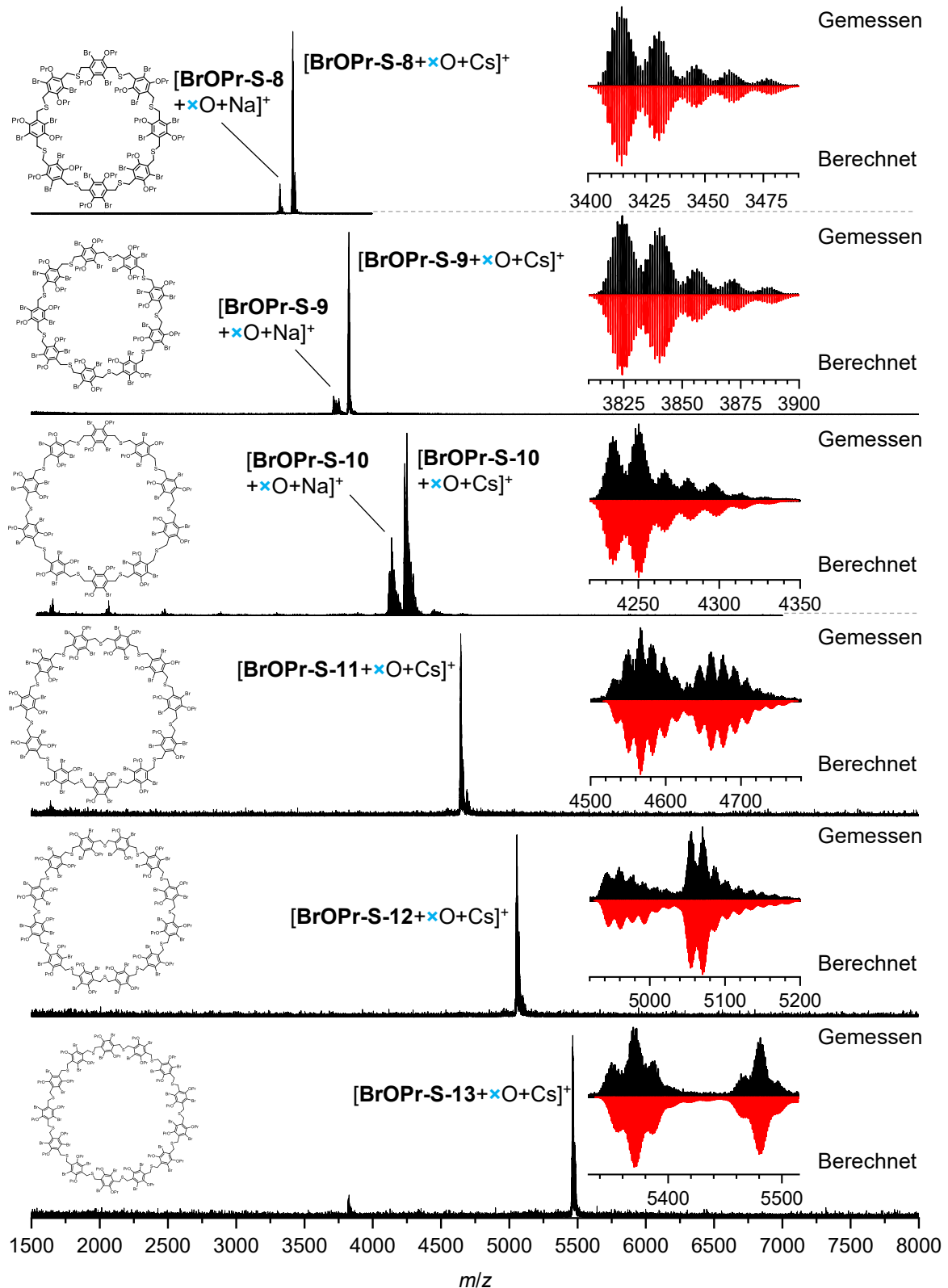


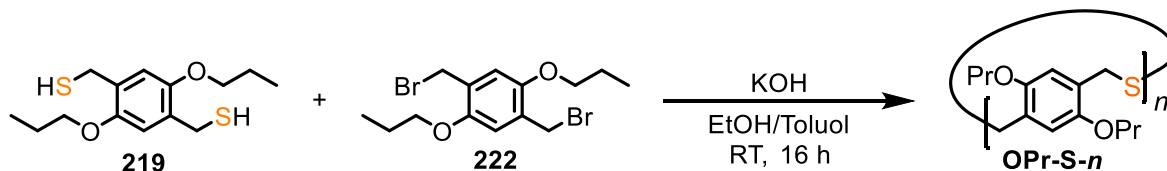
Abbildung 65: Teil II: MALDI-Massenspektren der isolierten Makrozyklen **BrOPr-S-8** bis **BrOPr-S-13** (von oben nach unten) mit einem Ausschnitt der jeweiligen HR-MS-Messung (schwarz) gegen das berechnete Isotopenmuster (rot). Zur Übersicht wurden aufgrund der hohen Anzahl von Sauerstoffaddukten die Signale im Gegensatz zu Teil I nicht mehr aufgelistet und als $x\text{O}$ angegeben.

substituierten Spezies **BrOPr-S-12** als komplexer (Abbildung 63b). Bei derart großen Kongeneren überlappen die Signalserien der Natriumaddukte, sowie die der \times Cäsium-Sauerstoffatom-Addukte, aufgrund des zunehmend komplexeren Bromisotopenmusters. Das Spektrum konnte in guter Übereinstimmung simuliert werden und ist gespiegelt in rot gegenübergestellt.

Mit Ausnahme von **BrOPr-S-2_{syn}**, welches als DART-Spektrum aufgenommen wurde, wurden alle diese Messungen durch MALDI-MS-Experimente erhalten. Die Gesamtspektren zeigen keine Verunreinigungen durch andere Spezies wie offenkettige Oligomere oder kleinere/größere Kongenere (Abbildung 64 und Abbildung 65). Ein Ausschnitt mit Fokus auf das Isotopenmuster (schwarz) und der zugehörigen Simulation (rot) ist jeweils gezeigt. Die hochauflösenden Messungen des TIMS-TOF-Spektrometers verifizieren die Strukturen der Makrozyklen. Die dadurch erhaltenen Isotopenmuster stimmen in allen Fällen mit den simulierten Mustern überein. Es konnte kein Trend festgestellt werden, der auf einen Zusammenhang der Anzahl monomerer Einheiten mit der Anzahl der Sauerstoffaddukte hinweist.

3.5.2.4. Synthese durch nukleophile Substitution

Die Schwefelextrusion zur Synthese von **OPr-S-*n*** und **BrOPr-S-*n*** lieferte eine breite homologe Reihe der Thia-Cyclophane, wobei die Anteile der höheren Vertreter weiterhin gering waren. Daher wurde die nukleophilen Substitution als Alternative Umsetzung von **219** und **222** zur Herstellung von **OPr-S-*n*** erprobt und ist in Schema 65 dargestellt.



Schema 65: Die nukleophile Substitution von **219** und **222** zu **OPr-S-*n*** mit $n = 2, 4, 6, \text{etc.}$

In einem ersten Versuch entsprechend den Bedingungen aus Kapitel 3.2.4 konnte durch zügige Zugabe beider Komponenten **219** und **222** als Toluollösungen zu der Lösung von Kaliumhydroxid in Toluol und Ethanol 80% Ausbeute der Thioether-Mischung **OPr-S-*n*** erhalten werden. Die Extrusion ergab dagegen 53% Gesamtausbeute.

Die Auftrennung per Gelpermeationschromatografie zeigte aufgrund der fehlenden ungeradzahigen Kongenere eine effektive Trennung der Makrozyklen. Ein Ausschnitt des GPC-Elugramms der Extrusion (Abbildung 66a) ist dem der nukleophilen Substitution (Abbildung 66b) gegenübergestellt. Der relative Anteil an **OPr-S-2** ist mit 72% vergleichbar mit dem relativen Anteil von **OPr-S-2** und **OPr-S-3** von 77% aus der Extrusion. Analog gilt dies auch für **OPr-S-4** und **OPr-S-6**. **OPr-S-8** konnte jedoch nach der Schwefelextrusion nicht beobachtet werden, wohingegen diese Spezies im Chromatogramm der nukleophilen Substitution zu beobachten ist. Während aus der Schwefelextrusion ein 1:2-Verhältnis von **OPr-S-2_{syn}** und **OPr-S-2_{anti}** beobachtet wurde, konnte aus der nukleophilen Substitution das statistische 1:1-Verhältnis erhalten werden. Dieses steht in Einklang mit den geringen enthalpischen Differenzen aus den zuvor diskutierten DFT-Rechnungen.

Da die relativen Anteile vergleichbar zu denen der Extrusion waren, wurde eine fünffache Konzentrationserhöhung der Reaktion erprobt. Hierbei wurden sowohl die Kaliumhydroxid-Lösung als auch die Reaktanden-Lösungen gleichermaßen aufkonzentriert. Nach der wässrigen Aufarbeitung konnte eine Rohausbeute von 74% erhalten werden. Durch GPC-Integrale konnte ein nicht weiter aufgetrennter Polymeranteil von 45% neben den Signalen von **OPr-S-2** bis **OPr-S-10** ausgemacht werden. Der Ausschnitt des Chromatogramms ist ebenfalls in Abbildung 66c abgebildet.

OPr-S-8 und **OPr-S-10** waren aufgrund der geringen Mengen und durch mehrfache Auftrennung per GPC nicht nachweisbar. Verunreinigungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wiesen auf in Spuren enthaltene Ethanolat-Addukte hin, wie sie in Kapitel 3.3.2 beobachtet wurden. Die nukleophile Substitution erzielte nach einer Konzentrationserhöhung für **OPr-S-*n*** signifikant höhere Anteile und größere Spezies an Thia-Cyclophanen, wie es auch für **H-S-*n*** der Fall war. Die Trennung der Makrozyklen erfolgte schneller als bei der Extrusion, da die ungeradzahigen Kongenere nicht gebildet wurden. Die Reaktionsergebnisse sind stark von Änderungen abhängig, wie in Kapitel 3.2.4 erörtert wurde. Daher ist zur Herstellung größerer Mengen Thia-Cyclophane von **OPr-S-*n*** und **BOPr-S-*n*** die reproduzier- und skalierbare Schwefelextrusion angewendet worden. Das Potenzial der nukleophilen Substitution konnte jedoch aufgezeigt werden und sollte in künftigen Arbeiten, insbesondere hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Skalierbarkeit tiefergehend untersucht werden.

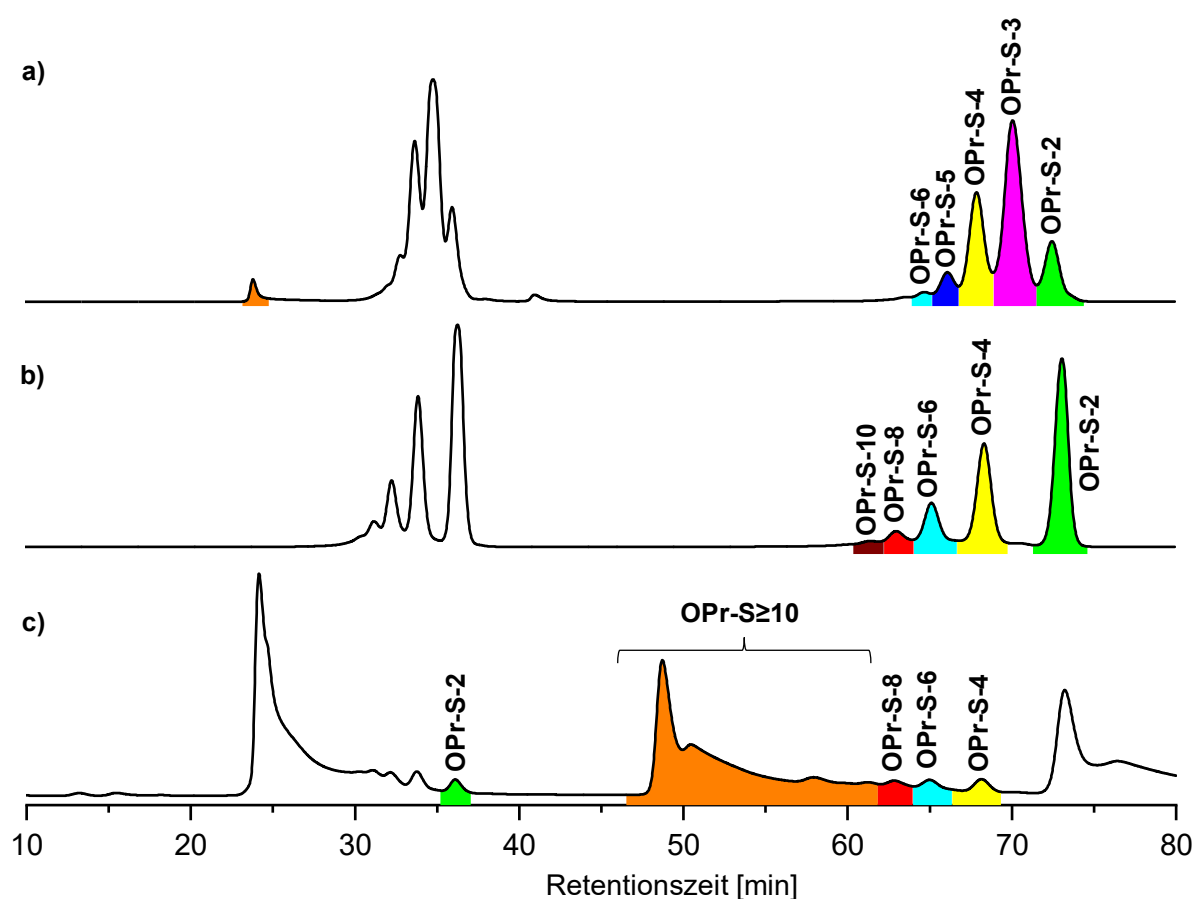


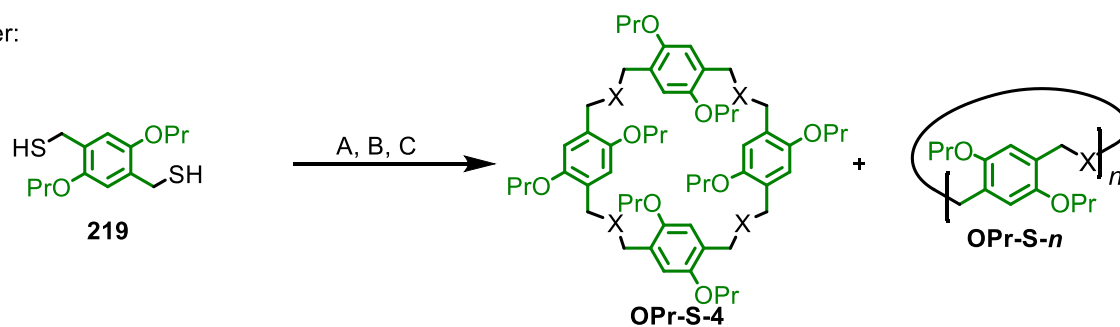
Abbildung 66: GPC-Eluogramme (DCM, 5 mL min^{-1} , $\lambda = 300 \text{ nm}$) der Thioether **OPr-S-*n*** von a) Schwefelextrusion, b) nukleophile Substitution, c) nukleophile Substitution mit erhöhter Konzentration. Der Farbcode stellt Ringgröße und gesammelte Fraktion des entsprechenden Makrozyklus dar: Hellgrün: Dimer, Magenta: Trimer, Gelb: Tetramer, Dunkelblau: Pentamer, Cyan: Hexamer, Rot: Octamer, Braun: Decamer, Orange: Gemisch von Decamer und größer.

3.5.2.5. Eine Syntheseoptimierung durch Präkursorenerweiterung

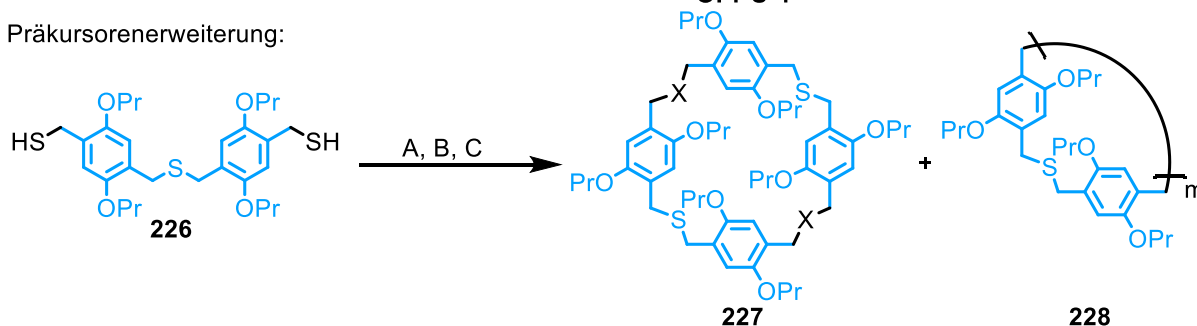
Die bisherigen Ergebnisse zeigten, dass die Breite der Größenverteilung nach der Schwefelextrusion im Zusammenhang mit derjenigen der vorangegangenen Dithia-Paracyclophane zusammenhängt. Für **H-S-*n*** wurden **H-SS-2** bis **H-SS-7** beobachtet und nach der Extrusion **H-S-2** bis **H-S-7** erhalten. In Übereinstimmung damit wurden für **OPr-SS-*n*** Dimer bis Hexamer isoliert und nach der Extrusion **OPr-S-2** bis **OPr-S-6** erhalten. Wohingegen die Serie von **BrOPr-SS-*n*** eine breitere Verteilung bis über das Decamer hinaus zeigte. Nachfolgend wurde aus der Schwefelextrusion **BrOPr-S-2_{syn}** bis **BrOPr-S-13** isoliert. Anschließend war eine Abhängigkeit der Größenverteilung unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen von den Substituenten des Monomers und der vorangegangenen Disulfid-Mischung zu beobachten, wobei sich die unfunctionalisierten und die propoxysubstituierten Disulfide und Thioether in der Breite ihrer Größenverteilung sehr ähnelten. Das Brompropoxy-Substitutionsmuster hatte einen starken Einfluss hin zu größeren Strukturen. Die mit ausschließlich zwei Bromatomen substituierten Spezies der Johnson-Gruppe zeigten diesen Einfluss nicht, sodass für diese ausschließlich Dimer bis hin zum Disulfid-Pentamer erhalten wurden.^[55f] In allen Fällen stellte das jeweilige Trimer als Disulfid und auch als Thioether das Maximum der Ausbeuteverteilung dar. Die Ausbeute nahm dann in allen Fällen mit der Makrozyklengröße ab.

Um den Anteil bzw. die Ausbeute der größeren Thioether-Spezies weiter zu erhöhen, wurde nach den bisherigen Variationen der Herstellung eine alternative Methode erdacht. Durch die Erweiterung des jeweiligen Präkursoren um eine monomere Einheit, bei gleichbleibender Funktionalität, würden die resultierenden, makrozyklischen Oligomere proportional erweitert werden. Dieser Sachverhalt ist in Schema 66 illustriert. Eine Präkursorenerweiterung dieser Art hätte zur Folge, dass ein ehemaliges Tetramer (oben) aus vier benzoiden Einheiten nun durch ein Dimer (unten) repräsentiert werden würde, welches aus zwei monomeren Einheiten mit insgesamt vier benzoiden Einheiten bestünde. Dies setzt sich analog für die höheren Spezies fort. Ein solcher Ansatz ist für Oligomere bekannt,^[96, 99a, 168] wurde jedoch bisher noch nicht zur Synthese von höheren (Di-)Thia-Cyclophanen eingesetzt. Zusätzlich zu potenziell höheren Anteilen größerer Makrozyklen kann dieses Verfahren auch eingesetzt werden, um mit unterschiedlichen Bausteinen gezielt andere alternierende Oligomere zu synthetisieren, als auf dem bisherigen Weg möglich wäre. Die wurde für ein Trimer von der Kohno-Gruppe durchgeführt.^[168]

Bisher:



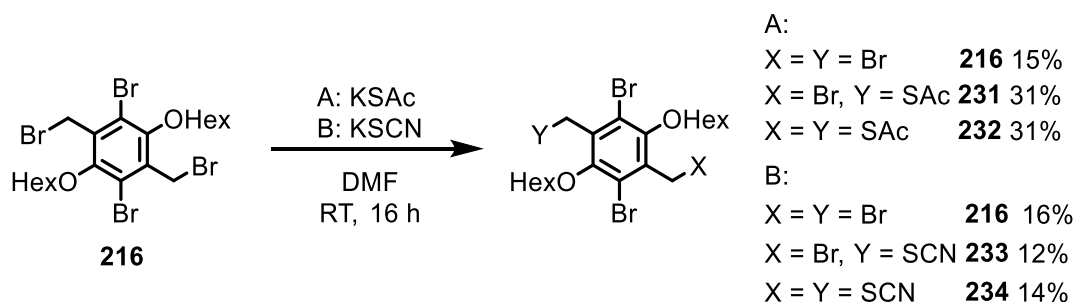
Präkursorenerweiterung:



A: DCC, X = SS. B: 1.) DCC, 2.) Schwefelextrusion oder C: Nukleophile Substitution, X = S.

Schema 66: Illustration der bisherigen Synthese von (Di-)Thia-Paracyclophanen (oben) gegenüber der möglichen Herstellung mit einem erweiterten Monomer (unten).

Um ein solches erweitertes Monomer zu erhalten, wird ein unsymmetrischer Vorläufer benötigt, welcher eine benzyliche Abgangsgruppe enthält und durch Natriumsulfid zum Thioether-System kondensiert werden kann. Dies sollte zunächst durch eine einfache Modifikation der Reaktionsbedingungen der bereits bekannten Syntheseroute des symmetrischen Hexyloxy-Monomers erprobt werden. Hierzu wurde durch das Herabsetzen der Reagenzäquivalente von drei auf eins auf das einfach substituierte **231** abgezielt (Schema 67).



Schema 67: Darstellung eines unsymmetrischen Präkursoren mit 1.0 Äq. von A: KSAc und B: KSCN.

Die Umsetzung erfolgte durch Zutropfen mit einem Äquivalent einer Kaliumthioacetat-Lösung zu **216**. Nach säulenchromatografischer Auftrennung konnten 15% Edukt zurückgewonnen, 31% Ausbeute des Bisthioesters **232** als Beiprodukt und 31% Ausbeute des unsymmetrischen Zielmoleküls erhalten werden. Trotz der Hochverdünnung wurde

eine statistische Mischung erhalten. Ein alternativer Ansatz mit Kaliumthiocyanat erzielte ebenfalls eine statistische Mischung von **216**, **233** und **234**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der unsymmetrischen Zielmoleküle **231** und **233** sind in Abbildung 67 gezeigt, in denen die nicht äquivalenten benzylic Positionen (a) und (b) charakteristisch auffallen.

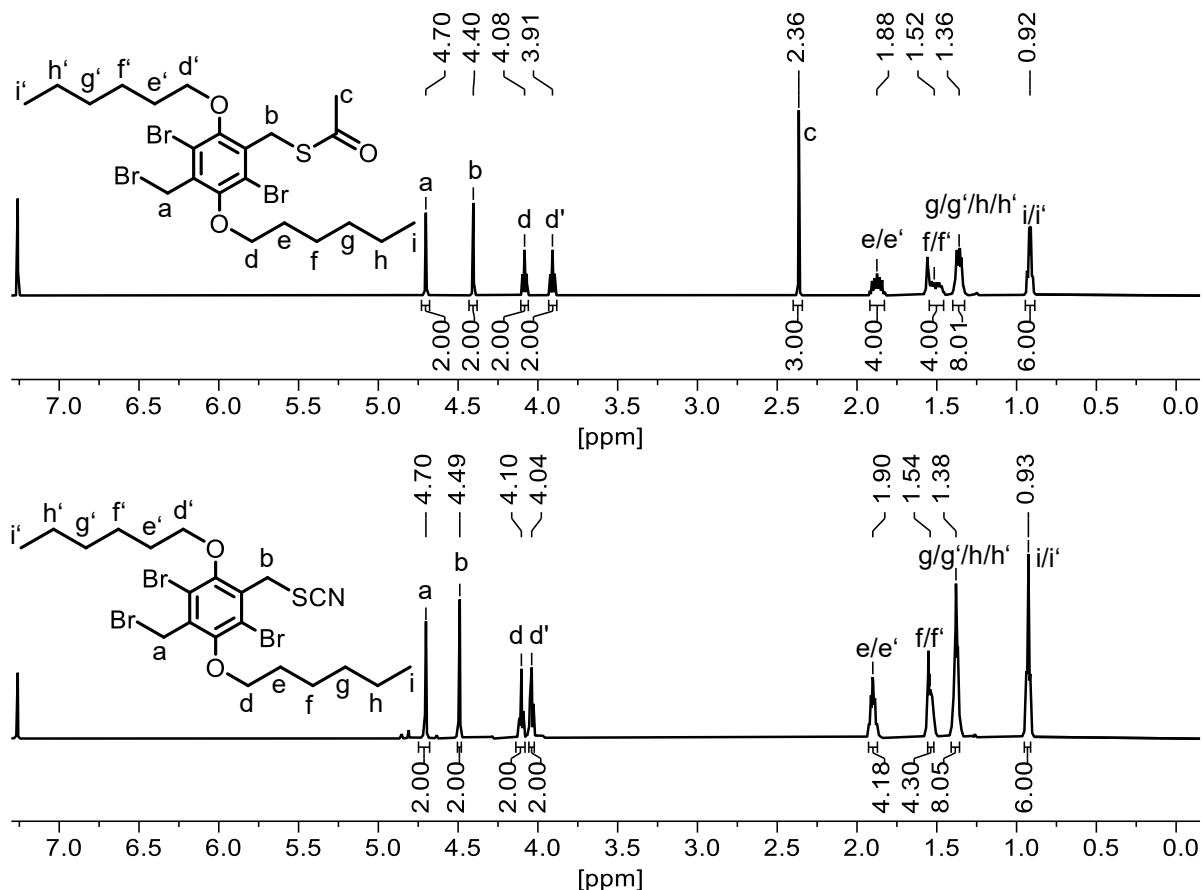
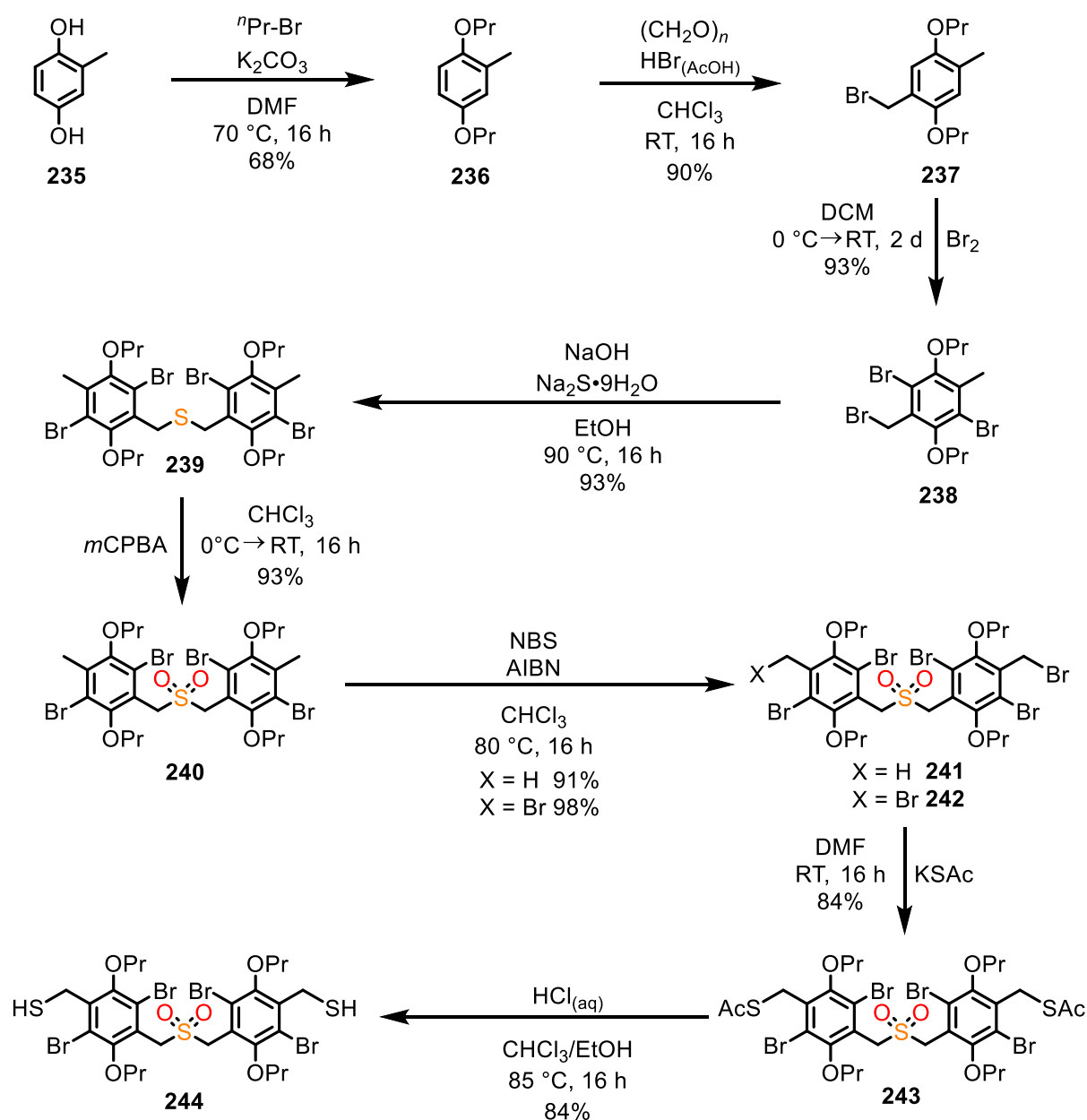


Abbildung 67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) von **231** (oben, 500 MHz) und von **233** (unten, 600 MHz).

In der nachfolgenden Umsetzung mit Natriumsulfid konnte der Thioether weder ausgehend von Thioester **231** noch von Thiocyanat **233** erfolgreich isoliert werden. In der Literatur gibt es Hinweise darauf, dass diese funktionellen Gruppen durch das schwach basische Natriumsulfid gespalten werden können.^[38e] Dies würde das geplante Vorhaben verhindern. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde bei der Untersuchung der propoxysubstituierten Spezies eine andere Möglichkeit erkannt, welche nachfolgend erläutert wird.

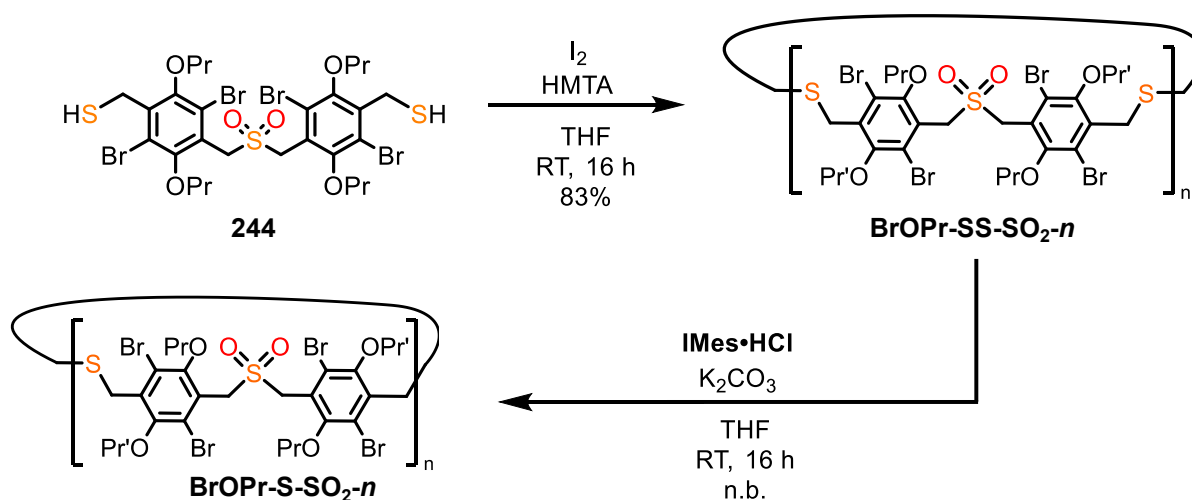
Im Verlauf der Synthese verschiedener Modellverbindungen zur Untersuchung möglicher Postfunktionalisierungen, welche in Kapitel 3.6 noch ausgeführt werden, wurde eine potenzielle Präkursorenerweiterung erkannt und durchgeführt. Die Ausgangsverbindung war die Sulfonyl-Modellverbindung **240** für das Brompropoxysystem (Schema 68).

Die Alkylierung von **235** wurde entsprechend der Literatur durchgeführt.^[169] Die Brommethylierung zu **237** und die nachfolgende Bromierung zu **238** erfolgte analog zu den vorig hergestellten Dithiolen (Kapitel 3.5.2.1), wobei die Brommethylierung entsprechend literaturbekannten Bedingungen adaptiert werden musste.^[170] Die Verknüpfung zweier Einheiten **238** mit Natriumsulfid zum Thioether **239**, gefolgt von der Oxidation mit *m*-CPBA zum Modell-Sulfon **240**, erfolgten ohne Probleme, sodass eine Gesamtausbeute der Modellverbindung über fünf Stufen von 51% erzielt werden konnte. Die darauffolgenden Synthesen dieses Kapitels wurden in Zusammenarbeit mit Hoang Bao Duc Tran im Rahmen eines Forschungspraktikums entwickelt.



Schema 68: Syntheseroute ausgehend von 2-Methylparahydrochinon **235** über Modellsulfon **240** zur erweiterten Dithiol-Struktur **244**.

Die radikalische Bromierung von **240** ergab zunächst beim Einsatz von zwei Äquivalenten an *N*-Bromsuccinimid (NBS) eine Mischung der einfach und zweifach umgesetzten Spezies. Durch die Variation auf 1.2 Äq. NBS konnte das unsymmetrische **241**, sowie mit 4.0 Äq., das symmetrische Produkt **242** selektiv erhalten werden. Die unsymmetrische Spezies bietet das Potenzial die monomere Einheit analog fortlaufend zu erweitern, indem es anstelle von **238** erneut umgesetzt wird, wie es in Schema 71 (S. 157) erörtert wird. Das symmetrische Produkt **242** ergab durch weitere Umsetzung das erweiterte Dithiol **244**. Die Synthese ausgehend von der Modellverbindung erfolgte in 69% Ausbeute über drei Stufen, sodass nach insgesamt acht Stufen ausgehend von **235** eine Gesamtausbeute von 36% für **244** erreicht wurde.



Schema 69: Synthese von Thioether-Sulfon-Makrozyklen **BrOPr-S-SO₂-n** ausgehend von **244** mit DCC zu Disulfid-Sulfon-Makrozyklen **BrOPr-SS-SO₂-n** und nachfolgende Schwefelextrusion.

Die Synthese der Disulfid-Sulfon-Makrozyklen **BrOPr-SS-SO₂-n** erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie für die Serie **BrOPr-SS-n**. Der Nachweis der Disulfid-Spezies erfolgte durch Massenspektrometrie, welche als $[M+Na]^+$ nachgewiesen wurden. Die Disulfid-Mischung wurde der Schwefelextrusion unterzogen. Bei deren Aufarbeitung musste, aufgrund der Sulfongruppen, der Eluent der Filtersäule von Toluol zu Dichlormethan gewechselt werden. Hierdurch konnte das Koppelprodukt **IMes=S** abgetrennt und die Makrozyklen-Mischung mit Ethylacetat von der Säule eluiert werden. Es wurden zwei Fraktionen erhalten, deren Gesamtausbeute 77% entsprach.

Bei der Auftrennung mittels Gelpermeationschromatografie konnten mehrere Fraktionen erhalten werden, welche durch NMR-Analytik und Massenspektrometrie den erwarteten Thioether-Sulfonen **BrOPr-S-SO₂-2**, **BrOPr-S-SO₂-3** und **BrOPr-S-SO₂-4** entsprachen. **BrOPr-S-SO₂-5** konnte durch Massenspektrometrie verifiziert werden, während eine nicht

weiter aufgetrennte Fraktion höherer Spezies per NMR-Spektroskopie analysiert wurde. Ausschnitte der erhaltenen ^1H -NMR-Spektren der isolierten **BrOPr-S-SO₂-n**, sowie dem Thiol-Edukt **244** zum Vergleich, sind in Abbildung 68 gezeigt. Die Oligomermischung **BrOPr-S-SO₂≥5** war der Hauptbestandteil der zweiten Fraktion (58%), während die isolierten Makrozyklen vorwiegend aus der ersten Fraktion erhalten wurden (19%). Neben diesen Produkten traten weitere weniger intensive Signale auf, die im Rahmen der Untersuchungen nicht identifiziert werden konnten. Die erhaltenen Produktmischungen sollten daher in Zukunft weiter untersucht werden. Die isolierten Makrozyklen wurden aus einem Aliquot erhalten und auf 2% (Dimer), 1.4% (Trimer) und 0.8% (Tetramer) Ausbeute bestimmt.

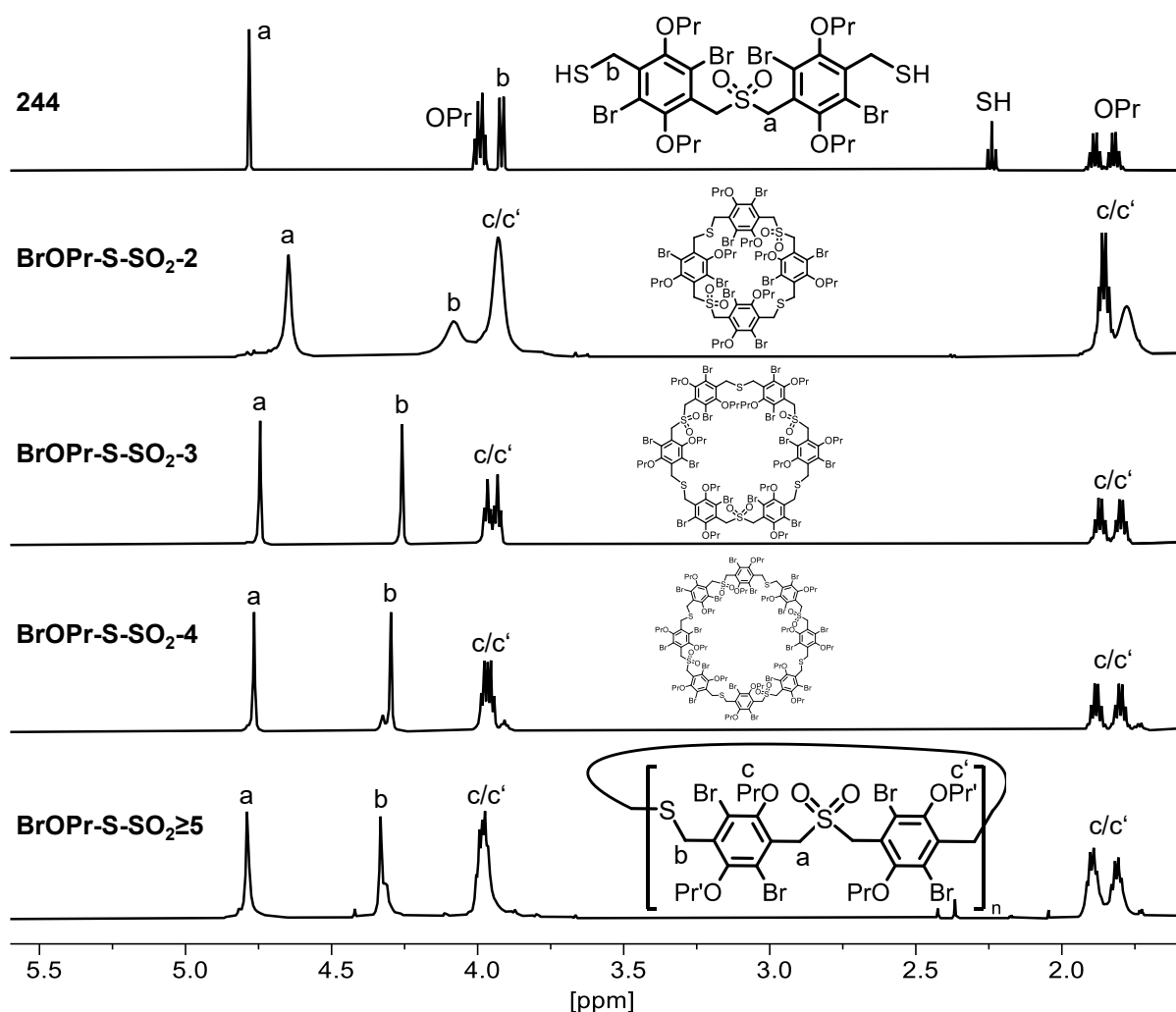


Abbildung 68: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, CDCl_3) von Thiol **244** (oben) und den daraus erzeugten Makrozyklen **BrOPr-S-SO₂-n** mit nach unten hin zunehmender Monomerzahl.

Das Dithiol **198** (oben) weist das charakteristische Dublett (b) und Triplett (SH) der CH₂SH-Gruppe auf. Die zur Sulfon-Gruppe α -ständigen Protonen (a) bei 4.78 ppm sind auch in den nachfolgenden zyklischen Produkten zu finden, wobei diese für das Dimer **BrOPr-S-SO₂-2** bei 4.65 ppm beginnen und sich zum Polymer, zur chemischen Verschiebung des Dithiol-Signals hin, annähern. Neben der fehlenden Kopplung der Methylenprotonen mit dem Thiolproton, unterscheiden sich die ¹H-NMR-Spektren der isolierten Makrozyklen durch das zusätzliche Singulett (b) der benzyllischen Protonen benachbart zum Thioether-Schwefelatom. Das Signal (b) wandert mit zunehmender Ringgröße wie (a) auch zu tieferem Feld. Auffällig ist zudem die Signalverbreiterung des Dimers **BrOPr-SO₂-S-2**, welches aus vier benzoiden Einheiten besteht. Das strukturell ähnliche Tetramer **BrOPr-S-4** zeigt scharfe Signale, welche die eingeschränkte Rotation des Ringsystems durch den sterischen Anspruch^[115] der zusätzlichen Sauerstoffatome am Sulfon erkenntlich machen.

¹H-DOSY-Messungen ergaben solvodynamische Radii (r_s) von 0.79 nm (Dimer), 1.06 nm (Trimer), 0.84 nm (Tetramer) bis 1.85 nm für die Polymermischung. Die r_s -Werte der isolierten Spezies sind in einer vergleichbaren Größe wie die der Makrozyklen **BrOPr-S-n**.

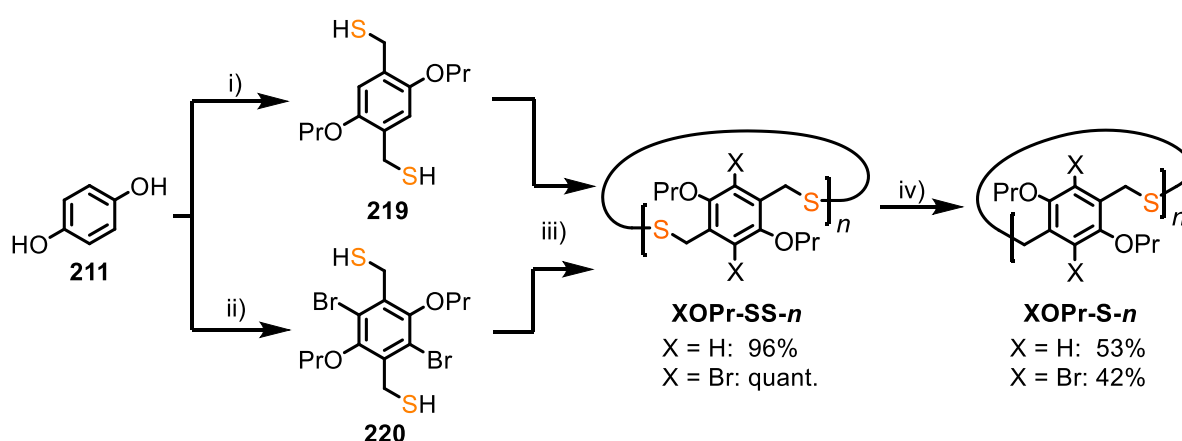
Per MALDI-Massenspektrometrie wurden die Makrozyklen als Signale detektiert, welche sowohl zum Disulfid oder der, vollständig auch an den Thioethern während der Messung oxidierten, Sulfonspezies zuzuordnen wären. Eine Sauerstoffadduktserie wie bei den vorherigen Zyklen wurde nicht beobachtet. Ausschließlich für Dimer **BrOPr-SO₂-S-2** konnte ein Signal mit $\Delta m/z = +71 = 3 \times 16 + 23$ nachgewiesen werden. Dies weist auf drei zusätzliche Sauerstoffatome als Natriumaddukt hin.

3.5.2.6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Darstellung zweier homologer Reihen von Disulfid- und Thioether-Cyclophanen (**XOPr-SS-n** und **XOPr-S-n**) gelang ausgehend von Hydrochinon **211** (Schema 70). Hierzu wurden die Disulfide durch Oxidation der Thiole **219** bzw. **220** mit Iod unter basischen Bedingungen erhalten. Für die Reihe **OPr-SS-n** (X = H) konnte so Dimer bis Hexamer isoliert werden. Die Strukturanaloga wurden auch für die Reihe **BrOPr-SS-n** (X = Br) isoliert, jedoch wies diese Disulfid-Mischung eine signifikant breitere Verteilung auf, sodass im GPC-Eluogramm über das Decamer hinaus Signale beobachtet wurden.

Ausgehend von diesen Disulfid-Mischungen wurde durch die Umsetzung mit **IMes·HCl** und Kaliumcarbonat eine Schwefelextrusion durchgeführt. Diese resultierte in makrozyklischen Thioethern, deren Größenverteilung mit der der vorangegangenen Disulfide

korrelierte. Auf diesem Weg wurden Dimer bis Hexamer der Reihe **OPr-S-*n*** ($X = H$) und Dimer bis Tridecamer für **BrOPr-S-*n*** ($X = Br$) isoliert. Das Dimer **OPr-S-2** wurde sowohl in einer *syn*- und *anti*-Konformation isoliert, wohingegen **BrOPr-S-2** ausschließlich als *syn*-Isomer erhalten wurde. Die Trimere beider Serien lagen als Mischungen von Rotameren vor, welche bis über 100 °C keine Koaleszenz im 1H -NMR-Spektrum aufweisen. Die isolierten Thioether-Cyclophane stellen die, ihre Anzahl enthaltener monomerer Einheiten betreffend, bisher größten Cyclophane ihrer Art dar. Das größte bisher berichtete Thia-Cyclophan war ein Pentamer.^[55c]

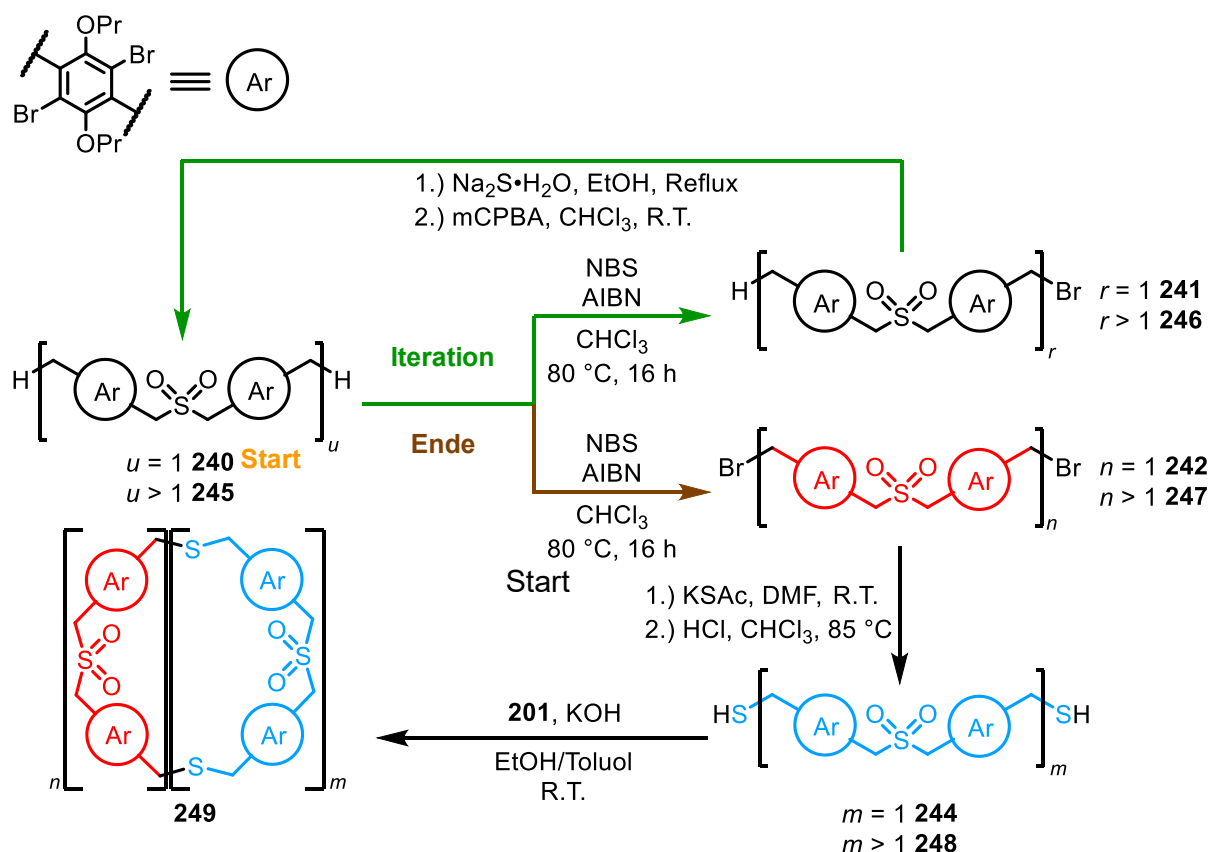


Schema 70: Erzielte Darstellung der Makrozyklen **XOPr-SS-*n*** und **XOPr-S-*n*** ausgehend von **211**. i-ii) Siehe Schema 61, iii) K_2CO_3 , HMTA, Iod, THF, iv) **IMes·HCl**, K_2CO_3 , THF.

Die Ausbeuteverteilung hatte in allen Fällen von Disulfiden und Thioethern ihr Maximum bei der jeweiligen trimeren Spezies. Eine veränderte Syntheseroute durch die nukleophile Substitution führte zu ausschließlich geradzahligem Makrozyklen der Serie **OPr-S-*n***. Auf diesem Wege konnten definierte Signale bis hin zum Decamer beobachtet werden. Dies steht im Kontrast zu der schmalen Verteilung durch die Schwefelextrusion, welche bis zum Hexamer reichte. Eine Konzentrationserhöhung führte von einem Ausbeutemaximum des Dimers und Tetramers zur vorwiegenden Detektion einer nicht aufgetrennten Mischung größerer Kongenere. Die nukleophile Substitution erwies ihr Potenzial zur Darstellung höherer Thia-Cyclophane, deren Trennung durch das Fehlen ungeradzahligem Spezies erleichtert wird.

Eine weitere Veränderung der Syntheseroute sollte über eine Präkursorenerweiterung erfolgen. Ein strukturanaloges Dithiol **244** zu **220** wurde synthetisiert und analog unter DCC-Bedingungen und Schwefelextrusion umgesetzt. Hierdurch wurden nicht die reinen Thioether **BrOPr-S-*n***, sondern alternierende Sulfonyl-Thioether **BrOPr-SO₂-S-*n*** erhalten. Die Darstellung erwies sich in den ersten Versuchen als erfolgreich, führte jedoch

überwiegend zu größeren Spezies, welche mit dem verfügbaren GPC-System nicht weiter aufgetrennt wurden. Auch an dieser Stelle besteht Grund zur weiteren Untersuchung, um die angestrebten höheren Makrozyklen selektiver und in höheren Ausbeuten als bisher zu synthetisieren. Des Weiteren könnte diese Methode mit der nukleophilen Substitution kombiniert werden und durch Verdünnung gesteuert selektiv zu großen Spezies führen, wie es in Schema 71 dargestellt ist. Hierzu könnte ausgehend von **195** die Größe des Startmaterials sowohl für Dithiol als auch Benzylbromid gesteuert werden, sodass eine Verknüpfung zweier Systeme **241** bzw. **246** zu **245** eine erneute Erweiterung zulässt. **241** ließ sich selektiv aus **240** herstellen. Sobald die gewünschte Kettenlänge erreicht ist, kann die Bromierung zu **247** erfolgen, welches in das Dithiol **248** überführt werden kann. Anschließend kann eine DCC gefolgt von einer Schwefelextrusion oder die erwähnte nukleophile Substitution auf dieses System angewandt werden. Durch die Substitutionsreaktion von **248** mit **247** wäre eine Vielzahl von großen Cyclophansystemen darstellbar, deren durch Hochverdünnung selektiv sein kann.

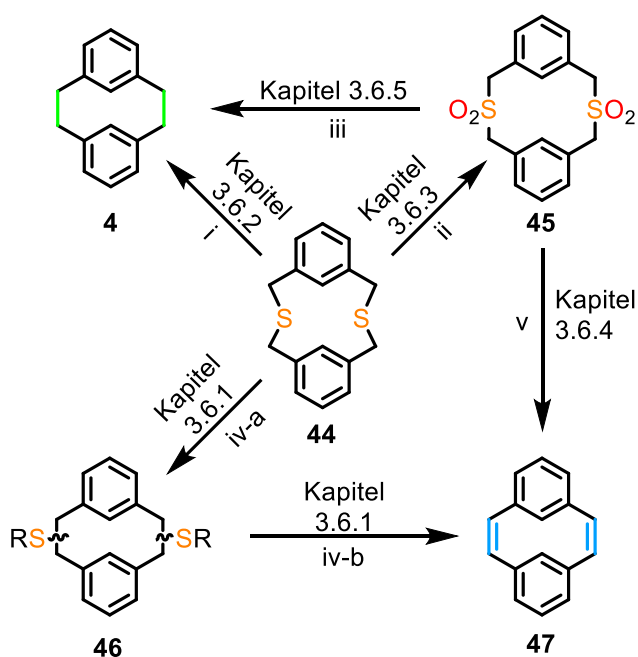


Schema 71: Mögliche selektive Darstellung von höheren Sulfon-Thia-Cyclophanen **203** ausgehend (orange) von dem Startmolekül **240** über eine beliebige Anzahl von Iterationen (grün) der Monobromierung, Beendigung (braun) der Kaskade durch die zweifache Bromierung zu **247** (rot) und nachfolgende Überführung in das Dithiol **248** (blau).

3.6. Postfunktionalisierung der Thia-Cyclophane

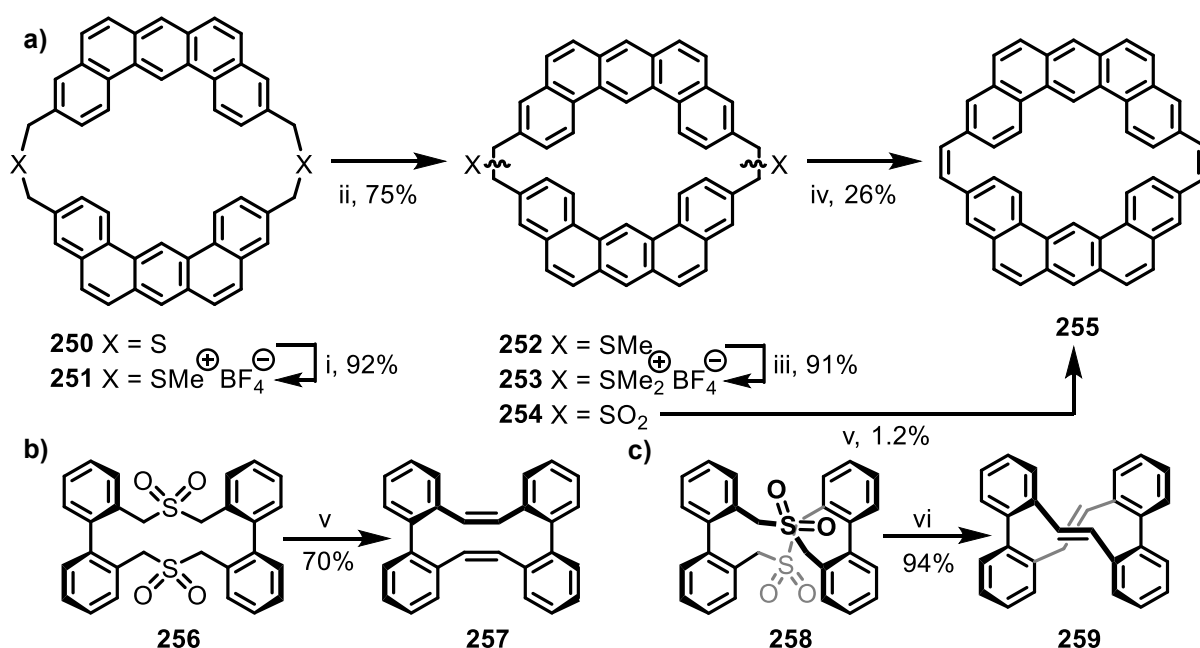
Die Möglichkeiten der Postfunktionalisierung von Thia-Cyclophanen zur Transformation zu Kohlenwasserstoff-Cyclophanen sind vielfältig. Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Reaktionen ist mit den entsprechenden Kapitelnummern in Schema 72 dargestellt. Die Synthese von Cyclophanen mit C-C-Bindungen kann durch Photolyse^[53b, 55d] (i) oder durch Oxidation zu Sulfonen^[58b] (ii) und anschließende Sulfonpyrolyse^[23b, 23d] (iii) erreicht werden. Um eine C=C-Bindung zu erhalten, sind die Alkylierung des Schwefels und anschließende Stevens-Umlagerung^[24a, 24d, 24e, 56] (iv-a), gefolgt von einer Hofmann-Eliminierung^[24a, 56] (iv-b), oder alternativ ausgehend von Sulfonen die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung^[58b, 95b] (v), bewährte Methoden. Obwohl diese Reaktionen für verschiedene Thia-Cyclophane für Dimere und wenige Tri-/ Tetramere erprobt wurden,^[23b, 24a, 24d, 24e, 53b, 55d, 56, 58b, 95b] gibt es beispielsweise keine bekannten Transformationen von Pentameren und höheren Vertretern. Die Komplexität der Reaktionen nimmt mit der Anzahl der monomeren Einheiten n zwangsläufig zu, da diese die Ausbeute A pro reaktive Position exponentiell in Form von $A^n = G$ zur Gesamtausbeute G reduzieren. Daher wurden in fast allen Fällen zunächst Untersuchungen, Kontrollen und Optimierungen der Reaktionen anhand azyklischer Modellverbindungen, wie auch kleinerer Kongenere, durchgeführt.

Aus der Literatur sind mehrere Beispiele bekannt, die zeigen, dass keine der bekannten Postfunktionalisierungsmethoden im Allgemeinen die optimalen Ergebnisse erzielt, um aus schwefelhaltigen Cyclophanen analoge C-C- oder C=C-verknüpfte Cyclophane darzustellen. Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung führte bspw. bei Mitchell und Boekelheide,^[56] sowie der Synthese von Kékulen ein signifikant schlechteres Ergebnis als die vier mit der Stevens-Umlagerung verbundenen Stufen (Schema 73a).^[15b] Martel und Rasmussen hatten ebenfalls Probleme die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung zur Dar-



Schema 72: Übersicht über Transformationsmöglichkeiten von Thia-Cyclophanen, wie **64**, zu Cyclophanen, wie **6** oder **67**. i: Photolyse, ii: Oxidation, iii: Sulfonpyrolyse, iv-a: Stevens-Umlagerung, iv-b: Eliminierung, v: Ramberg-Bäcklund-Umlagerung.

stellung eines Pyridinophans einzusetzen, diese Synthese konnte mit der Sulfonylpyrolyse erzielt werden.^[65b] Die Gruppe um Bestmann zeigte dahingegen eine erfolgreiche Ramberg-Bäcklund-Umlagerung zweier Sulfonyl-Biphenylophane, wobei je nach Diastereomer ein reines *E*- bzw. *Z*-Alken erhalten wurde (Schema 73b-c).^[95b] Das Produkt der Stevens-Umlagerung kann durch die Stevens-Umlagerung,^[24a, 56] Arin-Stevens^[19b-e, 24e] und Thia-Wittig-Umlagerung^[24d] erlangt werden, welche eine substratabhängige Eignung aufweisen.^[24d, 24e] Während die Syntheserouten über das Stevensprodukt und der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung direkt zur C=C-Bindung führen, wurden die zur C-C-Bindung führenden Photo- und Pyrolyse bereits an höheren Cyclophanen als Dimeren erprobt.^[23a, 55d]



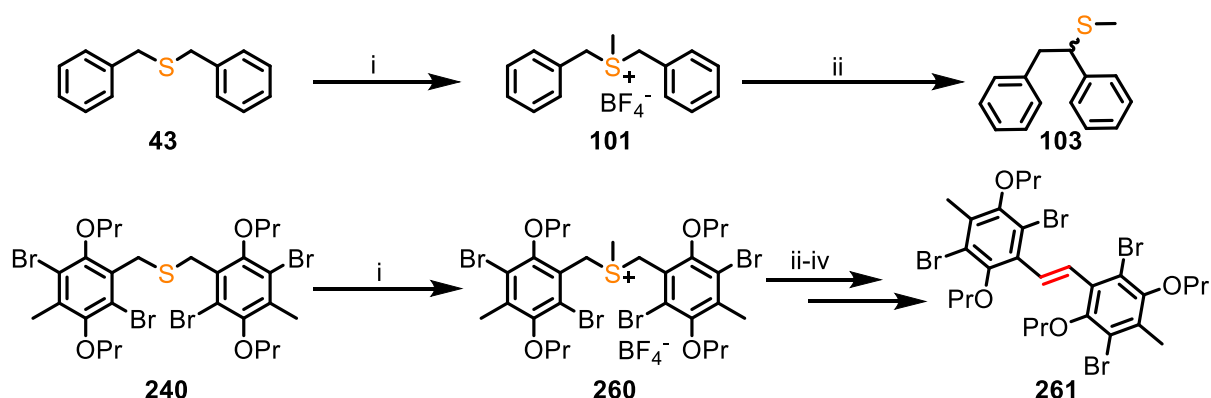
Schema 73: a) Synthese des Kékulé-Vorläufers **255** über die Stevens-Umlagerung mit i: FSO₃Me, DCM, 20 °C, 6 h, ii: KO^tBu, THF, RT, 12 h, iii = i, iv = ii, v: KOH, CCl₄, ^tBuOH, RT, 2 h, b-c) Ramberg-Bäcklund-Umlagerung zweier Biphenylophane **257** und **259** mit vi: KOH, CCl₄, THF/^tBuOH, 80 °C, 16 h.^[95b]

Aus diesen Gründen war es im Rahmen dieser Arbeit wichtig, mehrere Optionen zu erproben, um die Eignung der Methoden für die Postfunktionalisierung der dargestellten Thia-Cyclophane einzuschätzen und die vielversprechendsten Bedingungen auf die höheren Systeme anzuwenden.

3.6.1. Versuche zur Stevens-Umlagerung und Hofmann-Eliminierung

Die Stevens-Umlagerung wurde in der Literatur in einigen Fällen zielführend eingesetzt, wobei es sich bei den Cyclophan-Substraten stets um dimere Systeme handelte.^[15, 24a, 24b, 56, 118a, 127] Mitchell und Boekelheide postulierten, dass die Stevens-Umlagerung nicht aber die Sommelet-Hauser-Umlagerung für Thia-Cyclophan-Dimere möglich ist.^[56] Für höhere Cyclophane gibt es keine bekannten Beispiele, welche dieser Prozedur erfolgreich unterzogen wurden. Aufgrund des Potenzials dieses Verfahrens sollte jenes anhand der hier beschriebenen Systeme erprobt werden.

Zur Untersuchung wurden zwei Modelle betrachtet (Schema 74), das bekannte Dibenzylsulfid **23** und das brompropoxysubstituierte Modell **240**, welches aufgrund seiner vollständig substituierten Aromaten die Sommelet-Hauser-Umlagerung als Nebenreaktion verhindern sollte. **43** und **240** wurden entsprechend der Vorschrift von Mitchell und Boekelheide^[56] mit dem Meerweinsalz in trockenem Dichlormethan methyliert. Die entsprechenden Sulfoniumsalze **101** und **260** wurden beide in quantitativer Ausbeute erhalten.



Schema 74: Untersuchung der Stevens-Umlagerung der Modellverbindungen **101** und **260**. i: Me₃OBF₄, DCM, RT, 16 h, quant., ii: KO^tBu, THF, RT, 16 h, iii: Me₃OBF₄, DCM, RT, 16 h, iv: KO^tBu, THF, RT, 16 h.

Durch die Methylierung des Schwefelatoms werden die Protonen der benzyliischen Methylengruppe diastereotop und erscheinen als zwei Dubletts bei 4.69 ppm und 4.60 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $J = 12.8$ Hz, sowie einem Dacheffekt als AB-System (Abbildung 69). Diese sind für **101** rot und für **240** blau hervorgehoben. Die zusätzliche Methylgruppe (SMe) resoniert als scharfes Singulett bei 2.45 ppm. Die nachfolgende Stevens-Umlagerung wurde entsprechend literaturbekannter Vorschriften^[15, 56, 65a, 171] mit Kalium-*tert*-butoxid in Tetrahydrofuran durchgeführt.

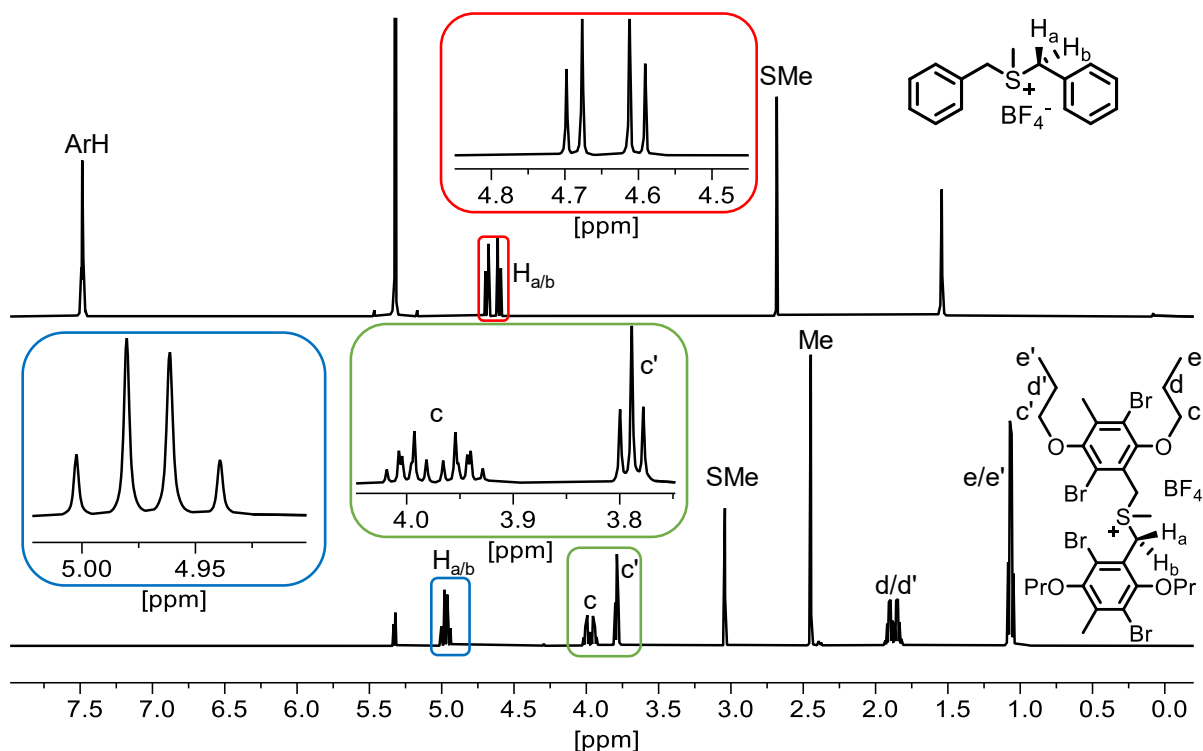


Abbildung 69: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn (CD_2Cl_2 , 600 MHz) der Methylsulfoniumsalze **101** (oben) und **240** (unten).

Die Syntheseroute der Brompropoxyspezies wurde mit der erhaltenen Mischung ausgehend von **260** fortgesetzt, hierfür erfolgte eine erneute Umsetzung (iii) mit dem Meerweinsalz (Schema 74). Das erhaltene $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum weist mit drei Signalen auf drei verschiedene Produkte hin, welche ohne weitere Aufarbeitung der angestrebten Hofmann-Eliminierung (iv) mit Kalium-*tert*-butoxid unterzogen wurden. Aus der erhaltenen Rohmischung konnte das Alken **261** in 6% Ausbeute isoliert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 70 gezeigt.

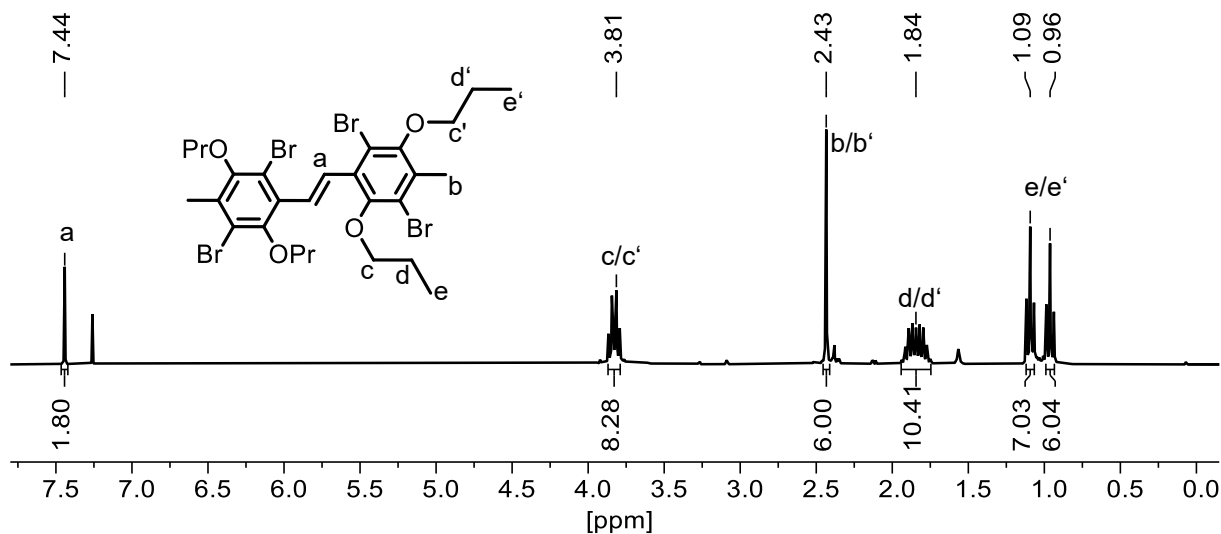
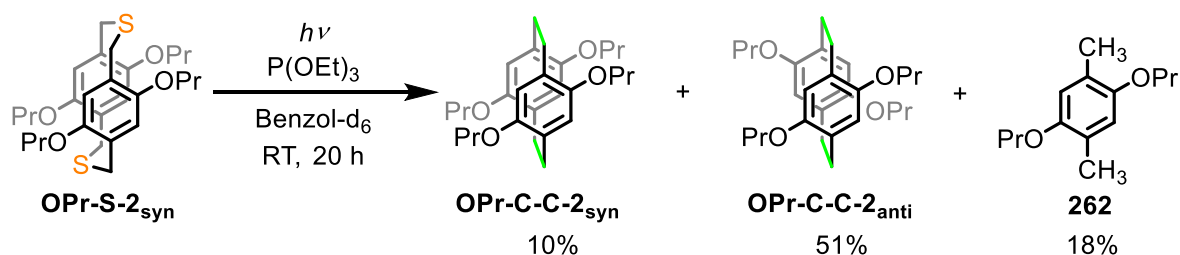


Abbildung 70: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 300 MHz) von Alken **261**.

Die Syntheseroute über die Stevens-Umlagerung wurde aufgrund der zu optimierenden Ergebnisse nicht weiter untersucht, da andere nachfolgend erläuterte Methoden zu vielversprechenderen Ergebnissen führten. Die Basenwahl, Lösungsmittel und Temperatur haben bekannterweise einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion.^[77a, 77b] Aufgrund der Erkenntnis von Mitchell und Boekelheide, dass ein Sommelet-Hauser-Produkt ausgehend von dimeren Thia-Cyclophanen nicht möglich ist, sollte die Optimierung zukünftig an Modellverbindungen wie **101** oder **260** und anschließend an gut erhältlichen trimeren oder tetrameren Systemen erfolgen.

3.6.2. Versuche zur Photolyse von Thia-Cyclophanen

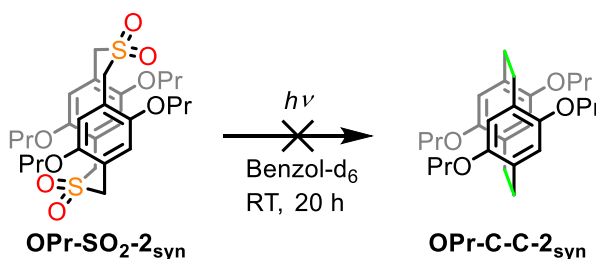
Die photoinduzierte Desulfurisierung von Disulfiden,^[53c] Thioethern^[53a, 53b, 73] und Sulfonen^[63, 72a, 74] dibenzylischer Cyclophane hat sich in vielen Literaturbeispielen bewährt. Die einfache Umsetzbarkeit dieses Verfahrens und die Erfolge der Johnson-Gruppe für trimere biphenylhaltige Thia-Phane^[55d] waren wesentliche Gründe diese Methode auch auf die hier dargestellten Makrozyklen anzuwenden.



Schema 75: Photochemische Schwefeleextrusion von **OPr-S-2_{syn}** mit Triethylphosphit in deuteriertem Benzol.

Um die Bedingungen für diese Schwefeleextrusion zu testen, wurden die Dimere **OPr-S-2_{syn}** und **OPr-S-2_{anti}** eingesetzt. Die Durchführung der Johnson-Gruppe erwies sich als effizient zur Evaluierung, da die Reaktion in einem NMR-Röhrchen in deuteriertem Benzol durchgeführt wurde. Das NMR-Röhrchen wurde unter Argon mit getrocknetem deuteriertem Benzol, dem Edukt und über Natrium destilliertem Triethylphosphit befüllt. Nach einer Homogenisierung durch mehrmaliges Schütteln wurde die Probe in etwa sechs Zentimeter Distanz zu einer TQ-150-Lampe befestigt und über Nacht bestrahlt. Ein ¹H-NMR-Spektrum bestätigte den vollständigen Umsatz. Nach der Aufarbeitung konnten durch Trennung per Gelpermeationschromatografie und HPLC die Isomere des Dimers **Pr-C-C-2_{syn}** und **OPr-C-C-2_{anti}** in 10% bzw. 51% Ausbeute, sowie das Xylol-derivat **262** als Fragment der Cyclophane in 18% Ausbeute isoliert werden. Es wurden keine Signale

höherer gebildeter Spezies im GPC-Eluogramm detektiert. Ausgehend von **OPr-S-2_{anti}** wurde das gleiche Verhältnis mit 65% Gesamtausbeute erhalten. Die gleiche Durchführung ohne Phosphitzugabe wurde, ausgehend von dem im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Sulfon **OPr-SO₂-2_{syn}**, erprobt (Schema 76). Hierbei konnte kein Umsatz beobachtet werden.



Schema 76: Erprobte Photolyse von **OPr-SO₂-2_{syn}**.

In beiden Fällen findet eine Isomerisierung statt, welche zum *anti*-Isomer **OPr-C-C-2_{anti}** als Hauptprodukt im Verhältnis 5:1 zum *syn*-Isomer führt. Ausgehend von den optimierten Strukturen wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G(d,p) mit Dispersionskorrektur: GD3BJ) durchgeführt. Hieraus ergaben sich Enthalpieunterschiede von $\Delta H = 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, wobei es sich bei dem Isomer **OPr-C-C-2_{anti}** um das stabilere handelt. Diese Ergebnisse der Rechnung stehen daher in Einklang mit dem beobachteten Ausbeuteverhältnis.

Die erhaltenen ¹H-NMR-Spektren sind in Abbildung 72 zu sehen. Das isolierte Fragment war anhand der charakteristischen Methylgruppe (Me, oben) direkt im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung detektierbar. Trotz der beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde das Fragment **262** gebildet. Das Produkt eines einfachen Wasserstoffatomtransfers, während der Reaktion, zu einem Bibenzyl **263** (Abbildung 71) konnte nicht detektiert werden.

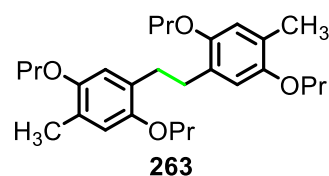


Abbildung 71: Nicht beobachtete, offenkettige Bibenzylstruktur.

Die beiden nach der HPLC-Trennung erhaltenen Isomere **OPr-C-C-2_{syn}** (mittig) und **OPr-C-C-2_{anti}** (unten) weisen ähnliche ¹H-NMR-Spektren zu den Cyclophan-Dimeren der vorherigen Kapitel auf. Die Zuordnung zu *syn*- bzw. *anti*-Isomer erfolgte in einem Analogieschluss durch die größere Aufspaltung des *syn*-Isomers der Methylenprotonen H_{a1} und H_{a2}, da keine Festkörperstruktur erhalten wurde. Dies war mit 0.99 ppm für **OPr-C-C-2_{syn}** gegenüber 0.60 ppm für **OPr-C-C-2_{anti}** der Fall. Ein Unterschied zu den bisherigen schwefelhaltigen Cyclophanen ist die direkte Nachbarschaft der Methylen-

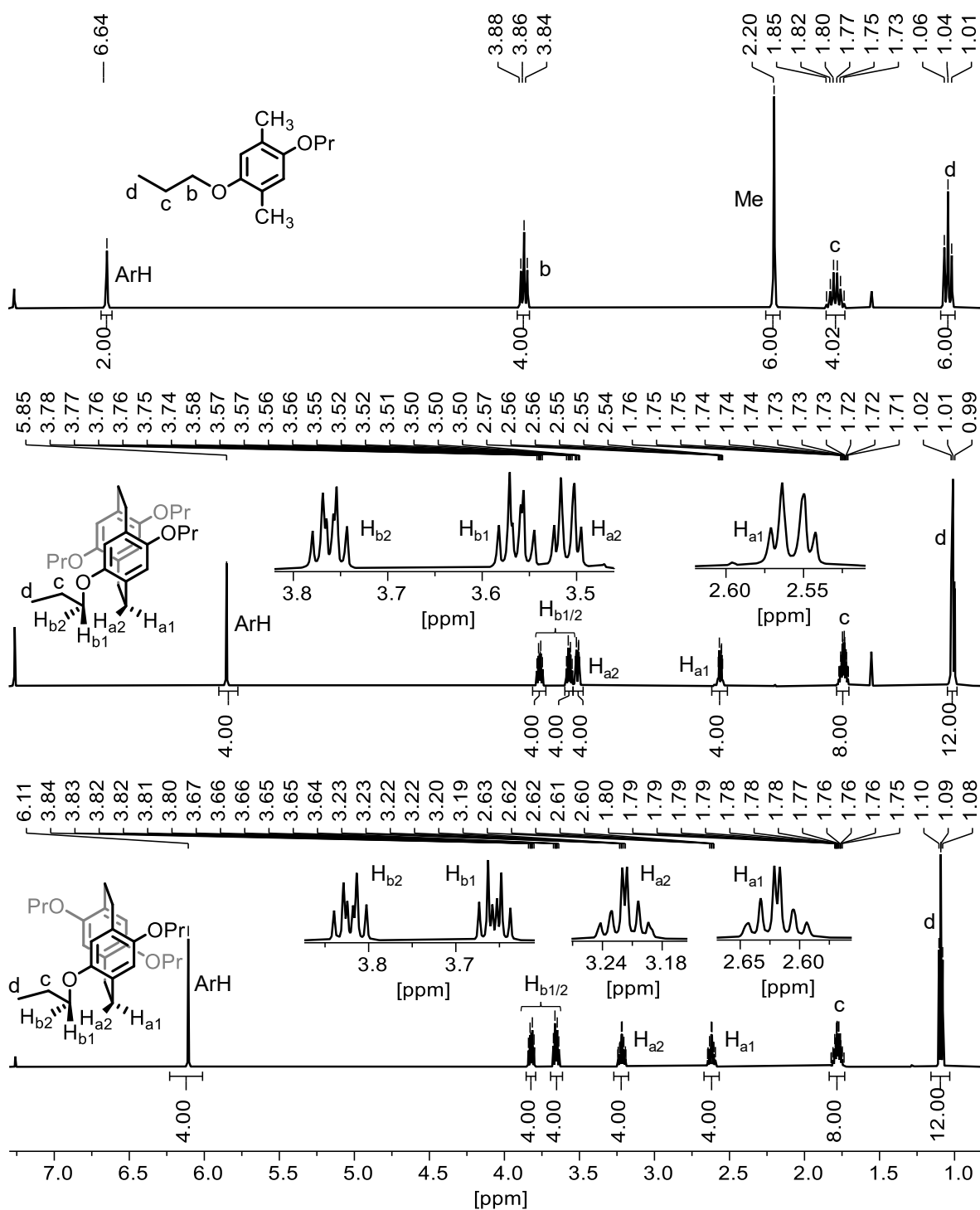


Abbildung 72: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl₃) von **262** (300 MHz, oben), **OPr-C-C-2_{syn}** (600 MHz, mittig) und **OPr-C-C-2_{anti}** (600 MHz, unten).

heiten der Brücke. Die diastereotopen Methylenprotonen H_{a1} und H_{a2} koppeln miteinander und mit den Protonen der benachbarten Methyleneinheit. Dies resultiert in einem Multipllett höherer Ordnung für *syn*- und *anti*-Isomer. Die exakte Zuordnung von H_{a1} und H_{a2} gelang durch $^1\text{H-}^1\text{H-NOE}$ -Messungen (Abbildung 73). Durch die magentafarbene, gestrichelte

Linie wird die NOE-Kopplung der Aromatenprotonen ArH verdeutlicht. Diese zeigen für **OPr-C-C-2_{syn}** keine NOE-Kopplung mit dem tieffeldverschobenen Methylenproton bei 3.54 ppm, womit es sich dabei um das von den Aromaten wegorientierte H_{a2} handeln muss. Entsprechend resoniert H_{a1} in Form des hochfeldverschobenen Signals bei 2.55 ppm. Analog verhält es sich für **OPr-C-C-2_{anti}**, sodass H_{a2} dem Signal bei 3.22 ppm und H_{a1} dem Signal bei 2.62 ppm zugeordnet wurde. Die diastereotopen Protonen H_{b1} und H_{b2} der Propoxyseitenketten spalten sich in beiden Konfigurationsisomeren durch die Kopplung mit dem jeweils anderen H_b-Proton und der benachbarten Methylengruppe (c) in Dubletts von Triplets auf. Die Kopplungskonstanten sind $J = 8.4$ Hz und 6.4 Hz für **OPr-C-C-2_{syn}**, sowie $J = 9.1$ Hz und 6.1 Hz für **OPr-C-C-2_{anti}**. Mittels der ¹H-¹H-NOE-Messungen (Abbildung 73) wurde, wie auch bei den vorherigen Dimeren, ein schwächeres NOE-Kreuzsignal von ArH und H_{b1} detektiert. In einem Analogieschluss zu den Thia-Cyclophanen **OPr-S-2_{syn/anti}** wurde daher darauf geschlossen, dass H_{b2} den tieffeldverschobenen Signalen bei 3.77 ppm bzw. 3.81 ppm des *syn*- bzw. *anti*-Isomers zugeordnet werden kann. Entsprechend resoniert H_{b1} von **OPr-C-C-2_{syn}** bei 3.56 ppm und von **OPr-C-C-2_{anti}** bei 3.64 ppm.

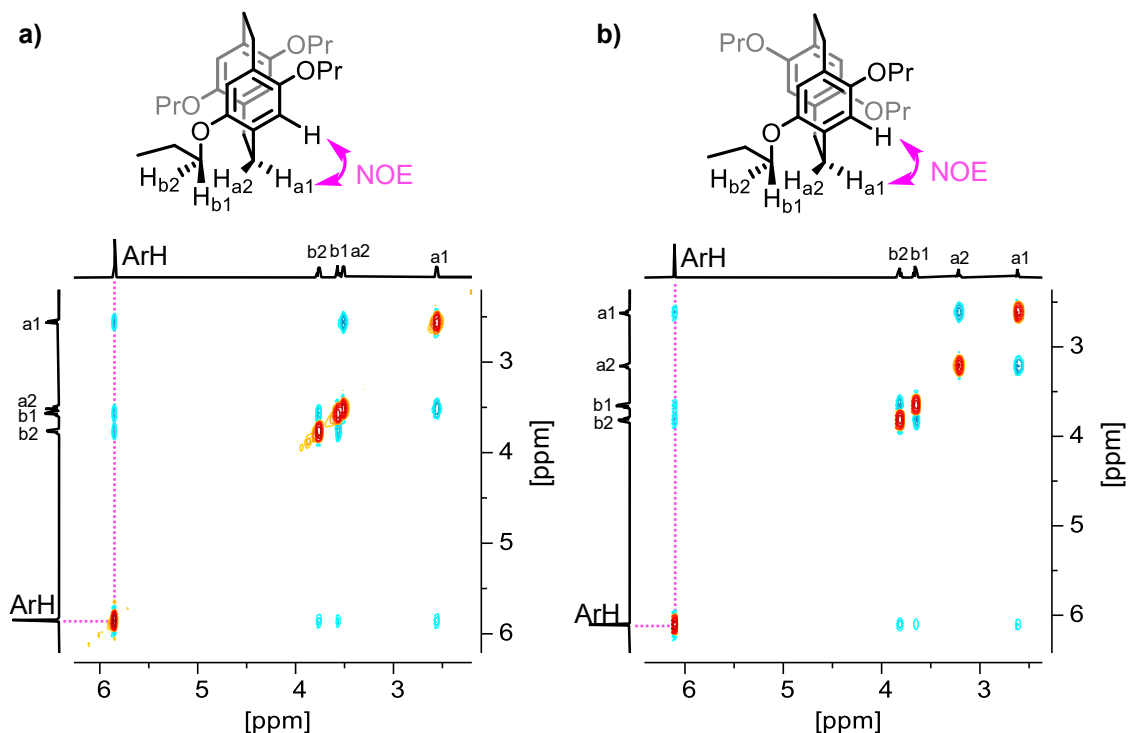


Abbildung 73: ¹H-¹H-NOE-Spektren und Molekülstruktur von a) **OPr-C-C-2_{syn}** und b) **OPr-C-C-2_{anti}**.

Das Tetramer **OPr-S-4** wurde unter den gleichen Bedingungen eingesetzt, wie die Dimere. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle von **OPr-S-2_{syn}** (oben) ist in Abbildung 74 dem von **OPr-S-4** (unten) gegenübergestellt. Die intensiven Alkylsignale bei einer

chemischen Verschiebung von 3.5 ppm bis 4.0 ppm resultieren aus der Überlagerung der Propoxyketten der Produkte, sowie dem im Überschuss vorliegenden Triethylphosphit und dessen sulfurisiertes Folgeprodukt. Im Vergleich zur Reaktion des Dimers können zwei anstatt einer Methylgruppe bei 3.33 ppm bzw. 2.30 ppm detektiert werden, was auf eine Bildung von bspw. bibenzylischen Fragmenten wie **263** neben dem Xylolderivat **262** hindeuten kann. Im tieffeldverschobenen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums können sechs Signale detektiert werden, welche nicht mit denen der Dimere **OPr-C-C-2** oder **262** übereinstimmen.

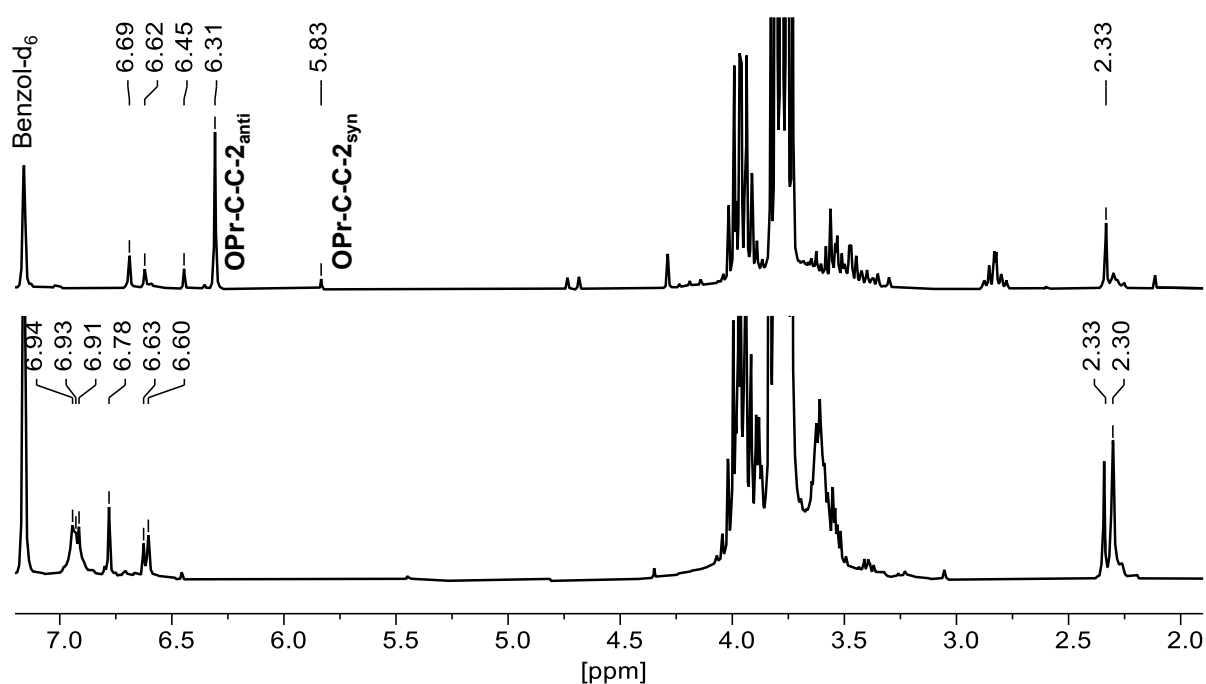
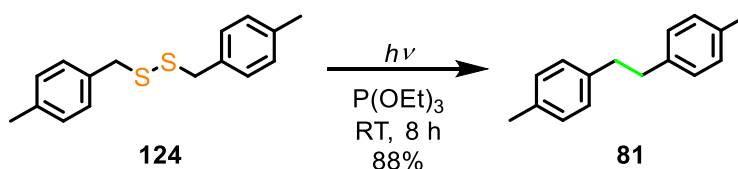


Abbildung 74: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, Benzol- d_6) der Reaktionslösung nach 20 h der Photolyse mit Triethylphosphit von **OPr-S-2_{syn}** (oben) und **OPr-S-4** (unten).

Eine weitere Auftrennung und Analyse dieser Mischung wurde nicht erreicht. Aus den erhaltenen Daten lässt sich jedoch bereits ableiten, dass der bei der Photolyse ablaufende radikalische Prozess zu einer neuen Produktverteilung führen kann, da nicht nur offenkettige Fragmente wie **262**, sondern auch eine Isomerisierung von *syn*- und *anti* stattfindet. Weitere Experimente für höhere Kongenere unter Ausnutzung des Käfigeffekts,^[172] um eine gezielte Rekombination der generierten Radikale im Lösungsmittelkäfig zu erreichen, sollten hier zukünftig in Betracht gezogen werden.

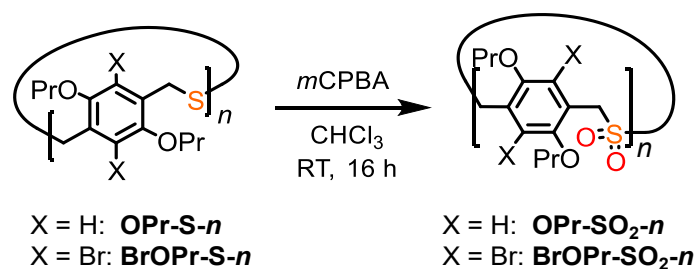
Des Weiteren konnte im Rahmen der Untersuchungen auch eine erfolgreiche Umsetzung des Modelldisulfids **124** unter photolytischen Bedingungen mit 88% Ausbeute erreicht werden (Schema 77). Unter den gleichen Voraussetzungen und Optimierungen wie bei den anderen photochemischen Schwefelextusionen könnte so die Thioetherbildung übersprungen werden und somit die Grundlage für Folgeuntersuchungen bietet, um die entsprechenden Cyclophanstrukturen mit reinen Kohlenwasserstoffbrücken zu erhalten.



Schema 77: Photolyse des Disulfids **124** zur **81**.

3.6.3. Oxidation der Thia-Cyclophane zu Sulfonen

Die Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden und Sulfonen ermöglicht eine Reihe von Reaktionen, welche beispielsweise zu C-C- und C=C-Bindungen führen können. Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung oder auch die Sulfon-Pyrolyse sind bekannte Beispiele, auf welche in den nachfolgenden Kapiteln noch näher eingegangen wird. In diesem Kapitel wird auf die gezielte Oxidation verschiedener Thia-Cyclophane zu entsprechenden Sulfonen und Sulfoxiden, sowie deren Analytik eingegangen.



Schema 78: Darstellung von Sulfon-Cyclophanen ausgehend von **OPr-S-*n*** und **BrOPr-S-*n***.

Die Synthese von Sulfon-Cyclophanen erfolgte durch Zugabe von *meta*-Chlorperbenzoesäure (Schema 78). Nach wässriger Aufarbeitung konnten die Sulfone rein erhalten werden. Auf diesem Wege wurden 14 Sulfon-Cyclophane erhalten, da alle in präparativen Mengen verfügbare Thioether von **OPr-S-*n*** und **BrOPr-S-*n*** oxidiert wurden. Die isolierten Ausbeuten der Sulfone **OPr-SO₂-*n*** und **BrOPr-SO₂-*n*** sind in Abbildung 75 zusammengetragen und reichen von 70%-100%. Die für das Nonamer erhaltenen 72%

entsprechen 97% pro reaktiver Position. **OPr-S-3_{syn/anti}** und **BrOPr-S-3_{syn/anti}** wurden als die beschriebenen Gemische der Rotamere eingesetzt und auch als Mischungen der entsprechenden Sulfone erhalten. Ausschließlich für **BrOPr-S-3_{syn/anti}** wurde eine Produktmischung erhalten, welche per Gelpermeationschromatografie aufgetrennt werden konnte (Kapitel IV-G, Abbildung 682). Mittels MALDI-Massenspektrometrie konnte das Hauptprodukt als das erwartete **BrOPr-SO₂-3_{syn/anti}** identifiziert werden, wohingegen als Nebenprodukt das unvollständig, fünfach statt sechsfach oxidierte, **BrOPr-(SO)(SO₂)₂-3_{syn/anti}** in 20% Ausbeute erhalten wurde. Die Analytik dieser Verbindung ist dem Kapitel IV beigefügt.

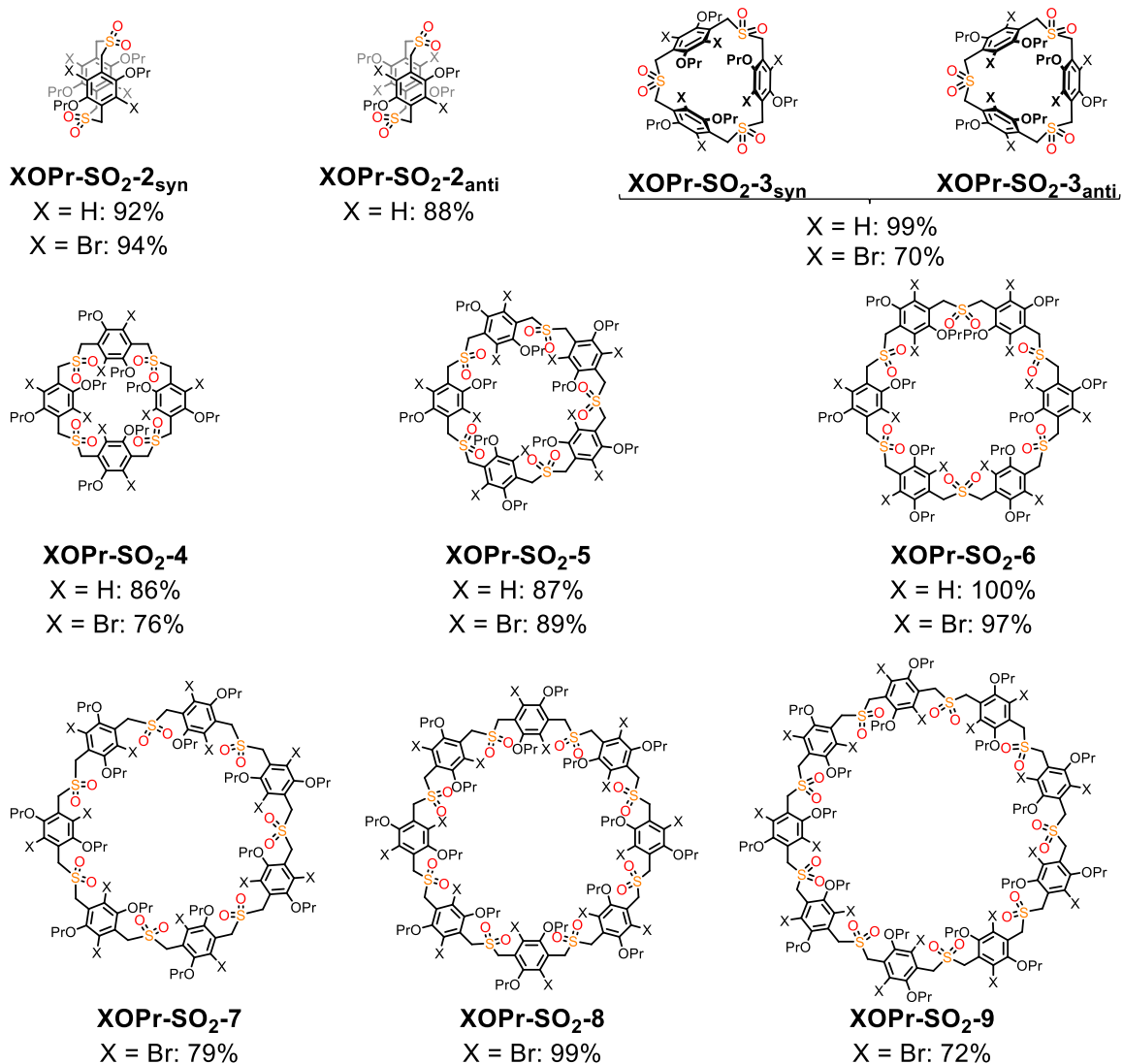


Abbildung 75: Strukturen und Ausbeuten der isolierten Sulfone **OPr-SO₂-n** und **BrOPr-SO₂-n**.

Die erhaltenen ¹H-NMR-Spektren der isolierten Sulfone **OPr-SO₂-n** sind weisen wie ihre korrespondierenden Thioether auch eine zunehmende Tieffeldverschiebung der Signale a-c von **OPr-SO₂-4** bis **OPr-SO₂-6** auf (Abbildung 76a). Die Zuordnung der diastereotopen

Protonen der Isomere **OPr-SO₂-2_{syn}** und **OPr-SO₂-2_{anti}** erfolgte analog der ihrer Thioether **OPr-S-2_{syn/anti}** (S. 133) über die ¹H-¹H-ROE-Spektren (Abbildung 76b). In diesen wird ebenfalls kein Kreuzsignal der Protonen H_{a2} mit den Aromatenprotonen detektiert, sodass das tieffeldverschobene Dublett bei 5.03 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $J = 14.6$ Hz von H_{a2} der Verbindung **OPr-SO₂-2_{syn}** stammt. Dementsprechend resoniert das H_{a1} als Dublett bei 3.84 ppm. Die diastereotopen OCH₂-Protonen liegen als Dubletts von Triplets mit Kopplungskonstanten von $J = 7.0$ Hz bzw. 8.8 Hz vor. In **OPr-SO₂-2_{anti}** ist H_{a2} bei 4.83 ppm und H_{a1} bei 3.91 ppm als Dublett mit $J = 14.6$ Hz zu sehen. Die OCH₂-Protonen resonieren als Dublett vom Triplett bei 4.04 ppm und 3.74 ppm mit $J = 6.5$ Hz bzw. 8.6 Hz.

Die NMR-Spektren von **OPr-SO₂-3_{syn/anti}** unterscheiden sich von denen der anderen Trimere, da hierin die Signale des *anti*-Isomers gut aufgelöst vorliegen (Abbildung 77). Das *syn*-Isomer liegt, wie beim Thioether-Startmaterial auch, im Verhältnis 1:6 vor. Daher ist **OPr-SO₂-3_{syn}** (Abbildung 77a, links) nur teilweise neben den deutlich intensiveren Signalen des *anti*-Isomers (Abbildung 77a, rechts) zu erkennen. Die benzylicischen Protonen H_{a1} und H_{a2} von **OPr-SO₂-3_{syn}** können mittels des ¹H-¹³C-HSQC-Spektrums (Abbildung 77c, magentafarbene, gestrichelte Linie) bei 4.80 ppm und 4.07 ppm als Dubletts mit $J = 14.5$ Hz ermittelt werden (b, blau). Das Signal des Aromatenprotons liegt bei 6.71 ppm und wird von einem der Signale des *anti*-Isomers teilweise verdeckt, sodass dieses nur als kleine Schulter zu erkennen ist (Abbildung 76a, c_{a,s}). Über die Integrale ist es möglich die OCH₂-Protonen H_{b1} und H_{b2} bei 3.85 ppm und 3.66 ppm zu ermitteln, doch werden diese jeweils vollständig von einem Signal des *anti*-Isomers verdeckt (Abbildung 77b, magenta). Da im ¹H-¹H-NOE-Spektrum keine Kreuzsignale der tieffeldverschobenen Dubletts mit den Aromatenprotonen detektiert werden, ist davon auszugehen, dass eine Zuordnung analog der Dimere erfolgen kann (Abbildung 77d). Entsprechend würde es sich bei dem Dublett bei 4.80 ppm um das vom Aromatenproton wegorientierte diastereotope Proton H_{a2} und demjenigen bei 4.07 ppm um H_{a1} handeln.

Das C₂-symmetrische **OPr-SO₂-3_{anti}** lässt den dreifachen Signalsatz im Vergleich zum *syn*-Isomer erwarten. Dies stimmt mit den drei Singulets der Aromatenprotonen überein (Abbildung 76a, c_a). Da die Methylenprotonen (CH₂S und OCH₂) diastereotop sind, führt das zu der Erwartung von sechs Dubletts (CH₂S) und sechs Dubletts von Triplets (OCH₂). Über die Kopplungskonstanten konnten die H_{a1}-H_{a2}- und H_{b1}-H_{b2}-Paare dieser Signale identifiziert werden, welche zur Verdeutlichung in Abbildung 77b, jeweils in der gleichen Farbe, dargestellt sind. Für CH₂S ergaben sich somit die koppelnden Dublettpaare: 4.82 ppm und 3.95 ppm ($J = 14.9$ Hz, rot), 4.50 ppm und 3.99 ppm ($J = 13.8$ Hz, grün), so-

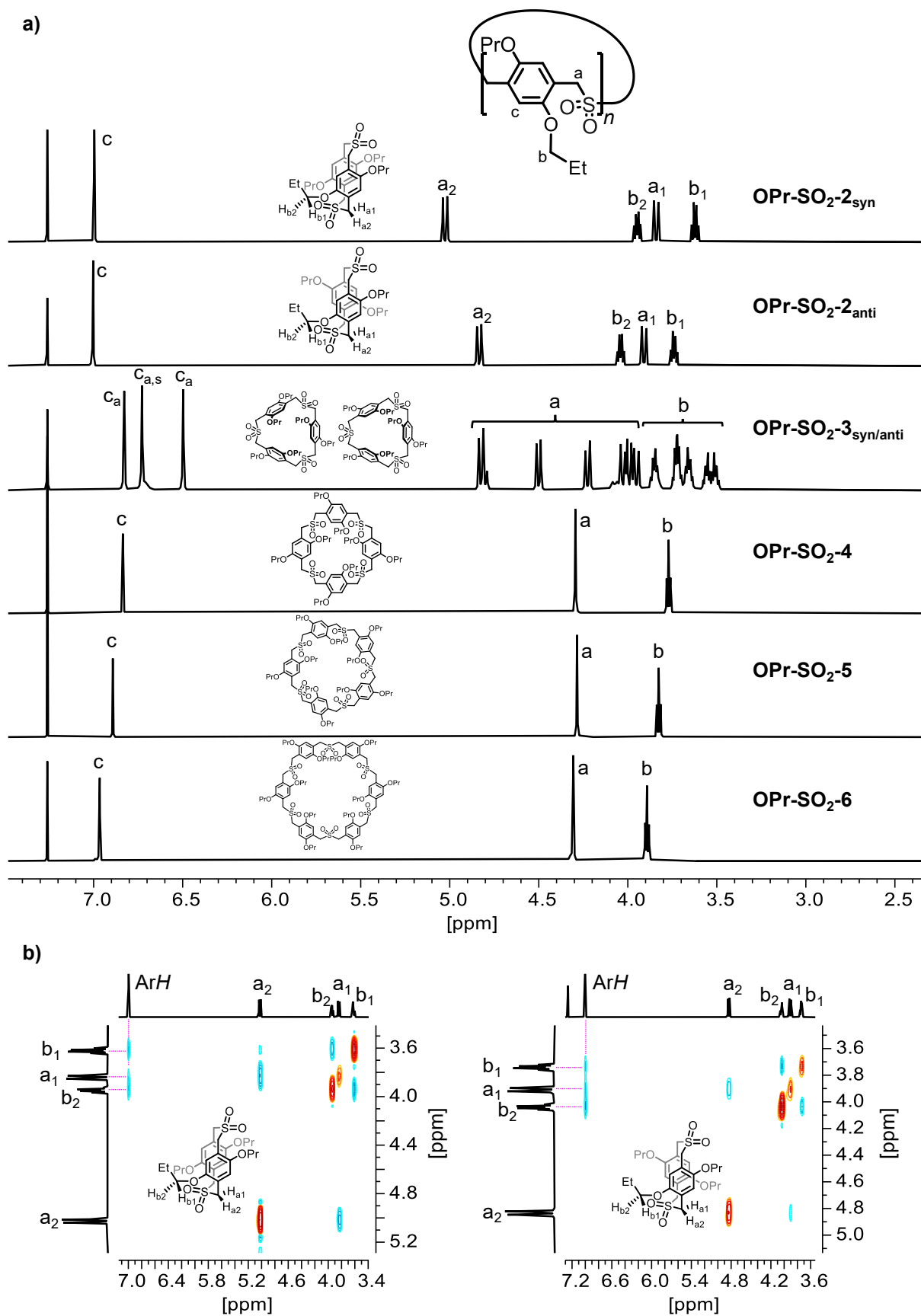


Abbildung 76: a) ¹H-NMR-Spektren (600 MHz, CDCl₃) der isolierten Sulfone **OPr-SO₂-n**. b) ¹H-¹H-ROE-Spektren (600 MHz, CDCl₃) von **OPr-SO₂-2_{syn}** (links) und **OPr-SO₂-2_{anti}** (rechts).

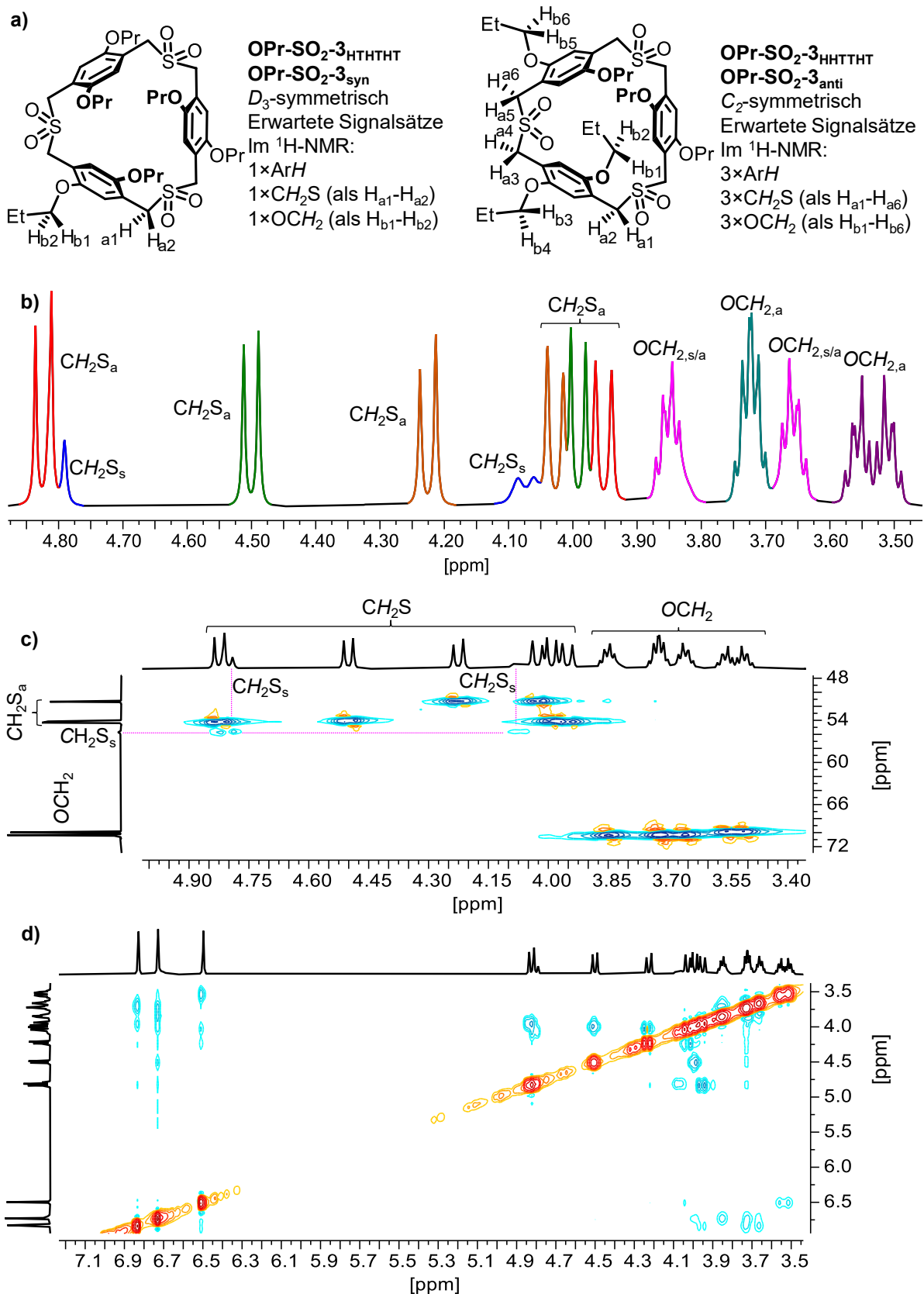


Abbildung 77: a) Strukturen mit Kennzeichnung aller nicht-äquivalenten diastereotopen Protonen H_{a1}-H_{a2} und H_{b1}-H_{b2}. b) Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums (600 MHz, CDCl₃) von **OPr-SO₂-3_{syn/anti}** mit farblicher Zuordnung der Signale mit gleicher Kopplungskonstante. c) Ausschnitt des ¹H-¹³C-HSQC-Spektrums. d) Ausschnitt des ¹H-¹H-NOE-Spektrums.

wie 4.23 ppm und 4.03 ppm ($J = 14.7$ Hz, braun). In Analogie zu den bisherigen Erkenntnissen und den fehlenden Kreuzsignalen des jeweils tieffeldverschobenen Dubletts, handelt es bei diesen um die vom Aromatenproton weg orientierten Protonen H_{a1} , H_{a4} und H_{a6} . Daraus folgt für die jeweils hochfeldverschobenen Dubletts die Zuordnung zu H_{a2} , H_3 und H_{a5} . Eine exaktere Zuordnung ist über das NOE-Spektrum nicht möglich, da die Kreuzsignale zu dicht beieinander liegen und nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die OCH_2 -Protonen weisen fünf anstelle der sechs erwarteten Signale auf, da zwei der Signale direkt übereinanderliegen (petrolfarben). Die übrigen vier Signale ergeben zwei Paare, welche in magenta und violett hervorgehoben sind. Es ist zu erkennen, dass auch diese Signale als Dubletts von Triplets vorliegen, doch sind, aufgrund der Überlagerungen der Signale keine Kopplungskonstanten angegeben. Bei VT-NMR-Messungen war die Mischung der beiden Isomere des Trimers bis 120 °C in deuteriertem *ortho*-Dichlorbenzol (500 MHz) stabil und wies keine Koaleszenz auf (Kapitel IV-C, Abbildung 465).

In den 1H -NMR-Spektren der synthetisierten brompropoxysubstituierten Sulfone **BrOPr-SO₂-2_{syn}** bis **BrOPr-SO₂-9**, ist eine schwach zunehmende Tieffeldverschiebung der Protonen a und b mit wachsender Ringgröße zu beobachten (Abbildung 78). Dies ist auch für die Makrozyklen **OPr-SO₂-n** und deren Aromatenprotonen der Fall und stimmt mit den bisherigen Beobachtungen der vorangegangenen (Di-)Thia-Makrozyklen überein. Die benzyllischen Protonen (a) der Sulfone **OPr-SO₂-n** und **BrOPr-SO₂-n** weisen durch die Oxidation zu den elektronenziehenden Sulfongruppen eine Tieffeldverschiebung von 0.6 ppm bzw. 0.7 ppm gegenüber den Thioethern auf. Die Triplets der OCH_2 -Protonen weisen gleiche Kopplungskonstanten von jeweils $J = 6.7$ Hz auf. **BrOPr-SO₂-2_{syn}** zeigt ein abweichendes Spektrum als die bisherigen Dimere. Die diastereotopen Protonen (H_{a1} und H_{a2}) benachbart zur Sulfongruppe bei 5.00 ppm und 4.86 ppm liegen mit einer Distanz von 0.14 ppm nahe beieinander. Diese Beobachtung ist auffällig, da die bisherigen *syn*-Isomere eine stärkere Aufspaltung (bspw. $\Delta\text{ppm} = 1.19$ ppm, **OPr-SO₂-2_{syn}**) aufwiesen als die *anti*-Isomere (bspw. $\Delta\text{ppm} = 0.92$ ppm, **OPr-SO₂-2_{anti}**). **BrOPr-SO₂-2_{anti}** konnte nicht zum Vergleich untersucht werden, da der entsprechende Thioether in der Schwefelextrusion nicht gebildet wurde. Die starke chemische Verschiebung des Dubletts von H_{a1} im Vergleich zu **OPr-SO₂-2_{syn}** muss aus der höheren Substitution mit Bromatomen resultieren. Diese weisen einen stärkeren transannularen Effekt auf als die Alkoxy substituenten.^[66] Die Dubletts haben eine Kopplungskonstante von $J = 14.1$ Hz. Die Methylenprotonen (OCH_2) resonieren als Dubletts von Triplets mit einer Kopplungskonstante von 6.8 Hz und 8.5 Hz.

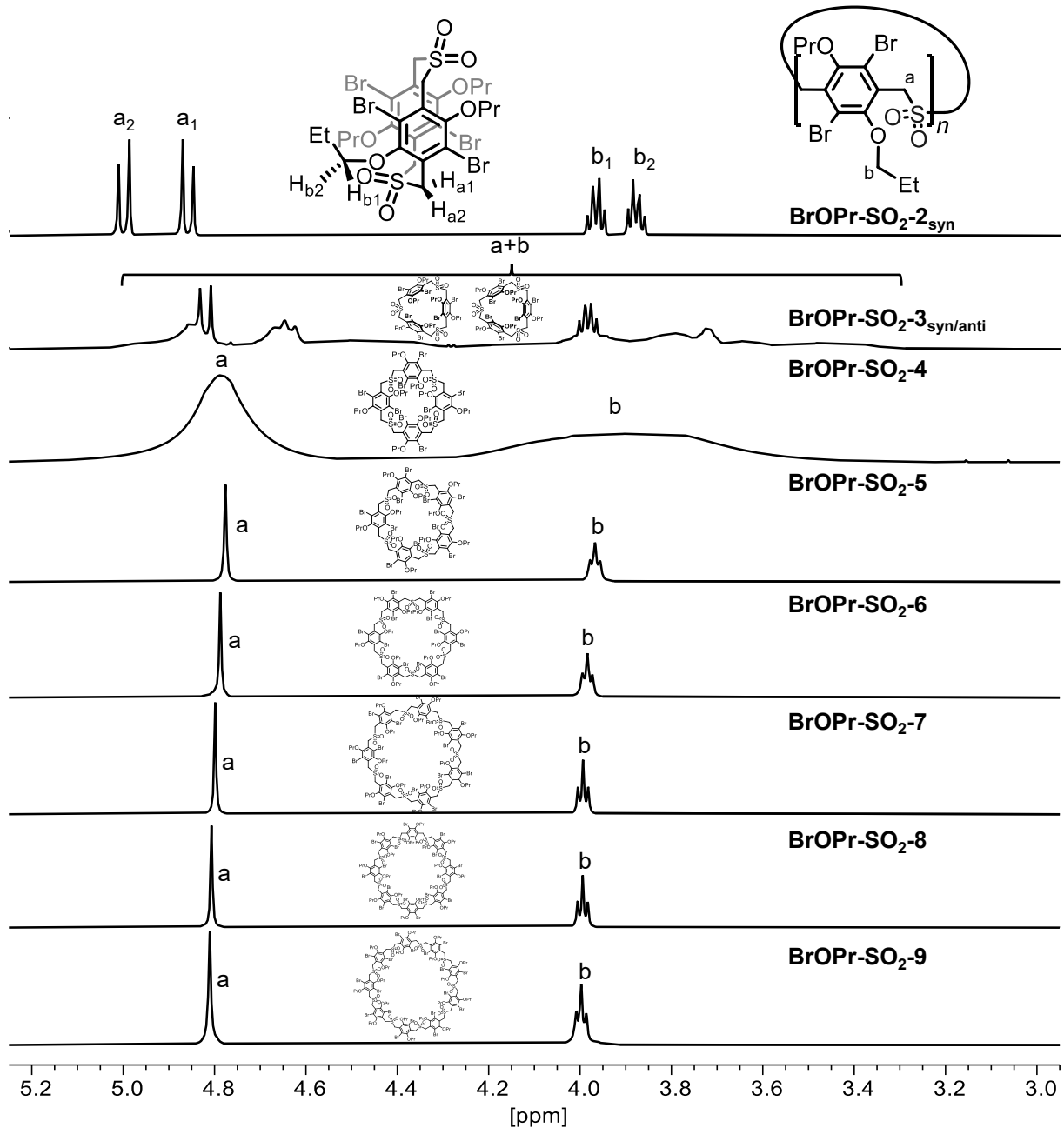


Abbildung 78: Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600 MHz, CDCl_3) der erhaltenen Sulfone **BrOPr-SO₂-2_{syn}** (oben) bis **BrOPr-S-9** (unten) mit Fokus auf die CH_2 -Protonen a und b.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomerengemischs von **BrOPr-SO₂-3_{syn/anti}** weist in deuteriertem Chloroform bei 600 MHz und Raumtemperatur breite überlappende Signale auf (Abbildung 78). In deuteriertem Toluol bei 500 MHz und $0\text{ }^\circ\text{C}$ kann eine höhere Auflösung der Multiplizitäten erhalten werden (Abbildung 79). Es ist ersichtlich, dass bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ beide Isomere vorliegen. Die entsprechenden Signale der Isomere sind in blau (**BrOPr-SO₂-3_{syn}**) und rot (**BrOPr-SO₂-3_{anti}**) markiert. Aus den Integralen ergibt sich ein 1:1-Verhältnis der Rotamere. Die beiden Dubletts bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und 4.79 ppm bzw. 4.47 ppm

des *syn*-Isomers weisen eine Kopplungskonstante von $J = 14.1$ Hz auf. Die OCH_2 -Protonen erscheinen als Multipletts bei 3.79 und 3.65 ppm. Über den Verlauf dieser Signale von 100°C zu niedrigen Temperaturen kann ermittelt werden, dass **BrOPr-SO₂-3_{syn}** bei 0°C in Form breiter Signale (>0.2 ppm) zwischen 3.1 – 3.4 ppm, 3.7 – 4.1 ppm, 4.1 – 4.4 ppm und 4.5 – 4.9 ppm resoniert. Diese breiten Signale beginnen erst bei $60 - 80^\circ\text{C}$ an Schärfe zuzunehmen. Hierdurch wird die Verfolgung der chemischen Verschiebung über die Temperaturen hinweg erschwert. Das C_2 -symmetrische **BrOPr-SO₂-3_{anti}** weist wie zu erwarten sechs Dubletts der benzylicischen Protonen (CH_2S) auf, deren Kopplungspartner über ihre 2J -Kopplungskonstanten identifiziert werden konnten. Bei 100°C lauten diese: 4.71 ppm und 4.48 ppm mit $J = 14.1$ Hz, 4.65 ppm und 4.36 ppm mit $J = 13.7$ Hz und 4.60 ppm und 4.56 ppm mit $J = 13.4$ Hz.

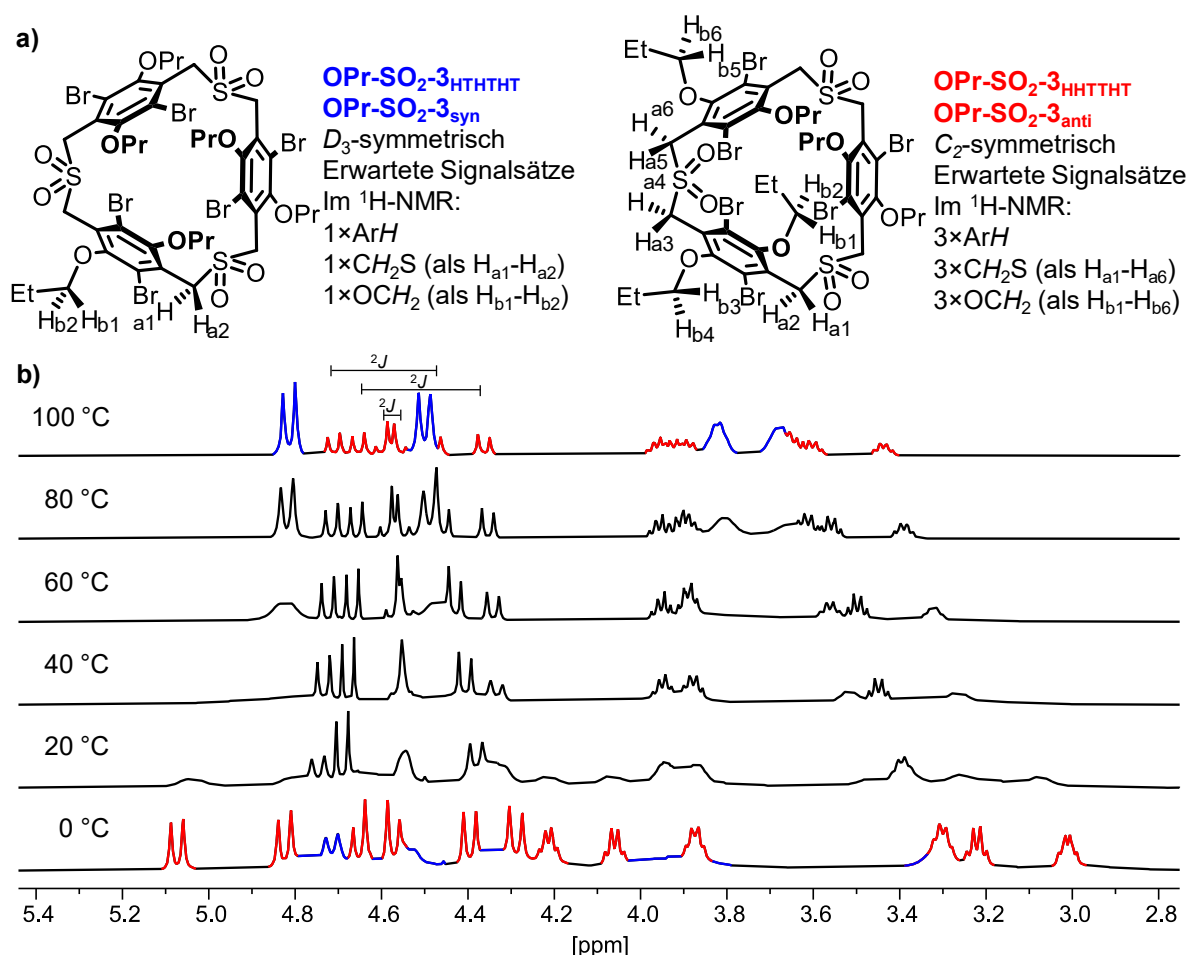


Abbildung 79: a) Strukturen von **BrOPr-SO₂-3_{syn}** (links) und **BrOPr-SO₂-3_{anti}** (rechts) mit Hervorhebung der diastereotopen Protonen H_{a1} - H_{a6} und H_{b1} - H_{b6} . b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, Toluol- d_6) von **BrOPr-SO₂-3_{syn/anti}** bei verschiedenen Temperaturen. Hervorhebung der Signale des *syn*-Isomers (blau) und des *anti*-Isomers (rot) bei 0 und 100°C .

Nachdem **BrOPr-SO₂-2_{syn}** eine fixierte Konformation aufweist und das Trimer als Mischung von Rotameren **BrOPr-SO₂-3_{syn/anti}** vorliegt, erweist sich **BrOPr-SO₂-4** als zunehmend rotationsgehindert und erscheint im gezeigten ¹H-NMR als breites Singulett für die Protonen a und b (Abbildung 78). **BrOPr-SO₂-4** zeigt eine beginnende Koaleszenz bei $T_C = 20\text{ °C}$ (Abbildung 80a, 500 MHz, CDCl₃). Das entspricht $\Delta G = 54.9\text{ kJ mol}^{-1}$. Zum Vergleich durchläuft das nicht bromierte Derivat **OPr-SO₂-4** die Koaleszenztemperatur bei -60 °C (300 MHz, CD₂Cl₂). In weiteren Messungen wurden T_C von -45 °C bis -55 °C für **BrOPr-SO₂-5** bis **BrOPr-SO₂-9** der Protonen b ($\Delta G = 42.0\text{ kJ mol}^{-1}$ bis 43.0 kJ mol^{-1}) ermittelt, während die Protonen a keine sichtbare T_C bei den gemessenen Temperaturen von teilweise bis -100 °C aufweisen.

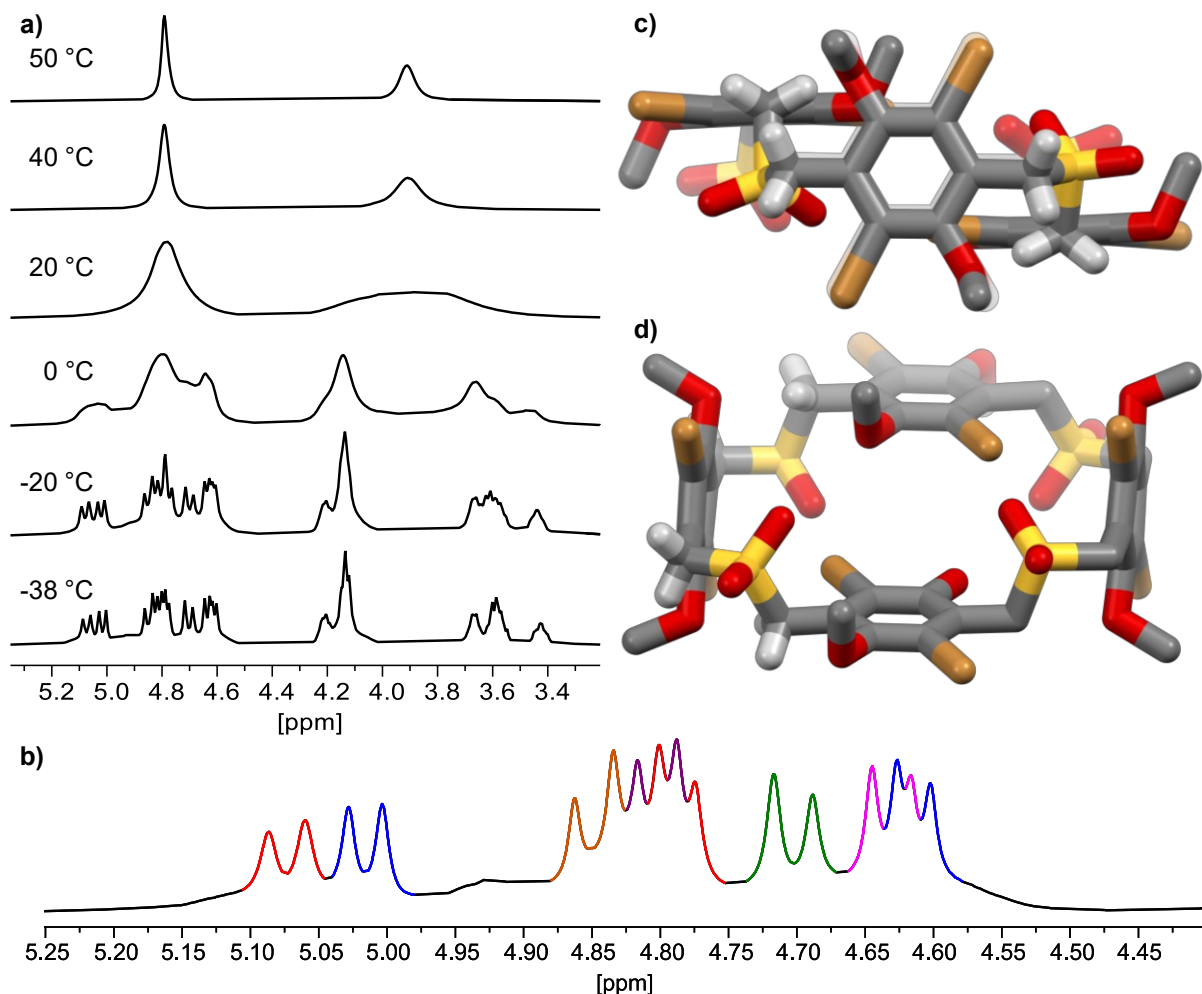


Abbildung 80: a) ¹H-NMR-Spektren von **BrOPr-SO₂-4** bei verschiedenen Temperaturen. b) Ausschnitt aus a) bei -38 °C mit farblicher Hervorhebung der Dubletts der diastereotopen CH₂S-Protonen. c-d) Verschiedene Ansichten der erhaltenen Festkörperstruktur von **BrOPr-SO₂-4**. Zur besseren Übersicht sind die Propoxyketten verkürzt und nur die für besprochenen Wasserstoffatome dargestellt. Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom.

Bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ weist **BrOPr-SO₂-4** acht Dubletts der benzylichen Protonen auf, diese sind in Abbildung 80b farblich hervorgehoben. Über die Kopplungskonstanten können zwei der koppelnden Protonenpaare identifiziert werden: 5.07 ppm und 4.79 ppm mit $J = 13.4\text{ Hz}$ (rot), sowie 5.02 ppm und 4.61 ppm mit $J = 12.3\text{ Hz}$ (blau). Die übrigen vier Signale besitzen Kopplungskonstanten von 14.2-14.3 Hz und konnten einander nicht eindeutig zugeordnet werden (braun, violett, grün und magenta). Diese acht Protonensignale spiegeln das zu erwartende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der erhaltenen Festkörperstruktur wider (Abbildung 80c-d). Die gezeigten CH₂S-Protonen der einen Molekülhälfte orientieren sich vollständig in eine jeweils unterschiedliche chemische Umgebung. Hierdurch werden die ehemals äquivalenten Protonen diastereotop. Aufgrund der Inversionssymmetrie werden somit acht Dubletts für acht nicht-äquivalente benzyliche Protonen erhalten. Die Protonen der OCH₂-Gruppe resonieren bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von fünf Signalen, welche ein Verhältnis von 1:3:1:2:1 aufweisen. Dies stimmt ebenfalls mit den zu erwartenden acht Protonen einer Molekülhälfte überein.

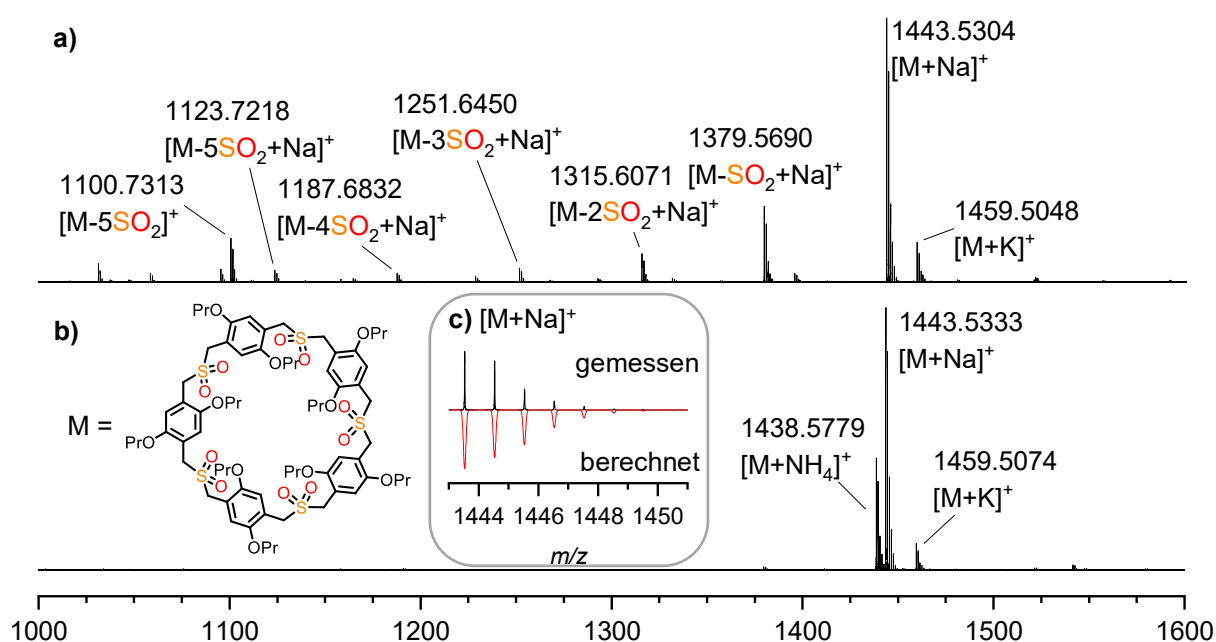


Abbildung 81: Ausschnitt des MALDI-Massenspektrums (a) und ESI-Massenspektrums (b) von **OPr-SO₂-5**. Zur Übersicht wurde **OPr-SO₂-5** als M bezeichnet. c) zeigt das Molekülsignal $[\text{M}+\text{Na}]^+$ aus b) (schwarz) gegenüber des simulierten Signalmusters (rot). Die MALDI-Messung erfolgte mit einem frequenzverdreifachten ND:YAG-Laser ($\lambda = 355\text{ nm}$). Die Energie pro Laserschuss ist im mJ-Bereich auf einen 0.2 mm Flächendurchmesser.

Die Signale der Sulfone konnten mit ESI- und MALDI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. In MALDI-massenspektrometrischen Messungen zeigen mehrere der Sulfone die Tendenz unter SO_2 -Verlust zu fragmentieren. Im Fall von **OPr-SO₂-5** konnte neben dem

Molekülsignal als Natriumaddukt bei $m/z = 1443.5304$ jedes Fragment bis hin zum vollständigen SO_2 -Verlust bei $m/z = 1100.7313$ detektiert werden (Abbildung 81a). Dieses Fragment würde einem Kohlenwasserstoff-Cyclophan entsprechen, welches nach weiterer Postfunktionalisierung erhalten werden soll. Alternativ wären auch offenkettige Strukturen möglich. Eine Differenzierung ist aus den erhaltenen Daten jedoch nicht möglich. Da der SO_2 -Verlust in ESI-massenspektrometrischen Experimenten nicht vorzufinden ist (Abbildung 81b), kann diese Fragmentierung auf den in der MALDI-Methode verwendeten Laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$) zurückgeführt werden. Dies stimmt mit der möglichen SO_2 -Extrusion durch Bestrahlung mit Licht aus der Literatur überein.^[63, 74]

Mittels Einkristallstrukturanalyse wurden Festkörperstrukturen von acht Sulfonen erhalten, sodass die Strukturen von Dimer bis Hexamer näher analysiert werden konnten. In Abbildung 82 (Dimer bis Pentamer) und Abbildung 83 (**OPr-SO₂-6** und **BrOPr-SO₂-6**) sind die entsprechenden Strukturen dargestellt. **OPr-SO₂-2_{syn}** kristallisiert im Kristallsystem $P2_1/c$ mit drei Molekülen pro Elementarzelle (a und b). Die C–SO₂–C-Winkel mit 108.5° sind gegenüber dem Thioether **OPr-S-2_{syn}** um 4.6° geweitet, während der Abstand zwischen den Benzolringen nun mit 3.13 \AA um 0.24 \AA geringer ist. **BrOPr-SO₂-2_{syn}** kristallisiert in C_2/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle und ist in c) und d) dargestellt. Der C–SO₂–C-Winkel war auf 113.5° und somit um 8.3° gegenüber **BrOPr-S-2_{syn}** geweitet. Das ist der größte beobachtete C–S–C- bzw. C–SO₂–C-Winkel in dieser Arbeit. Trotz dieses weiten Winkels liegen die aromatischen Einheiten im geringsten Abstand von 2.93 \AA zueinander und, wie auch in **OPr-SO₂-2_{syn}** parallel verschoben vor. Des Weiteren liegen die Aromaten stark gekrümmt vor, sodass eine Krümmung von 13.6° bestimmt werden konnte. Diese Werte sind größer als diejenigen des entsprechenden Dimers, mit Bromatomen und ohne OPr-Gruppen, der Johnson-Gruppe, welches den bisher weitesten C–SO₂–C-Winkel von $109 - 111^\circ$ bekannter Sulfon-Strukturen aufwies und zu einer Aromaten-krümmung von $9.4^\circ \pm 3.7^\circ$ führte.^[55f] Im unbromierten Derivat **OPr-SO₂-2_{syn}**. Aus der Mischung der Rotamere ist **OPr-SO₂-3_{anti}** in $P2_1/n$ mit zwei unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle auskristallisiert (e und f). Die Struktur ähnelt denen des Disulfid- und Thioether-Trimers **OPr-SS-3** und **BrOPr-S-3_{anti}**, wobei die gegenüberliegenden Aromaten mit 1.67 \AA stärker gegeneinander verschoben vorliegen. Die C–SO₂–C-Winkel betragen 103.0° , 105.3° und 108.6° , wobei der einzelne orthogonal ausgerichtete Aromat eine Krümmung von 12.4° erfährt. Diese ist signifikant höher als die des kleineren Dimers **OPr-SO₂-2_{syn}**.

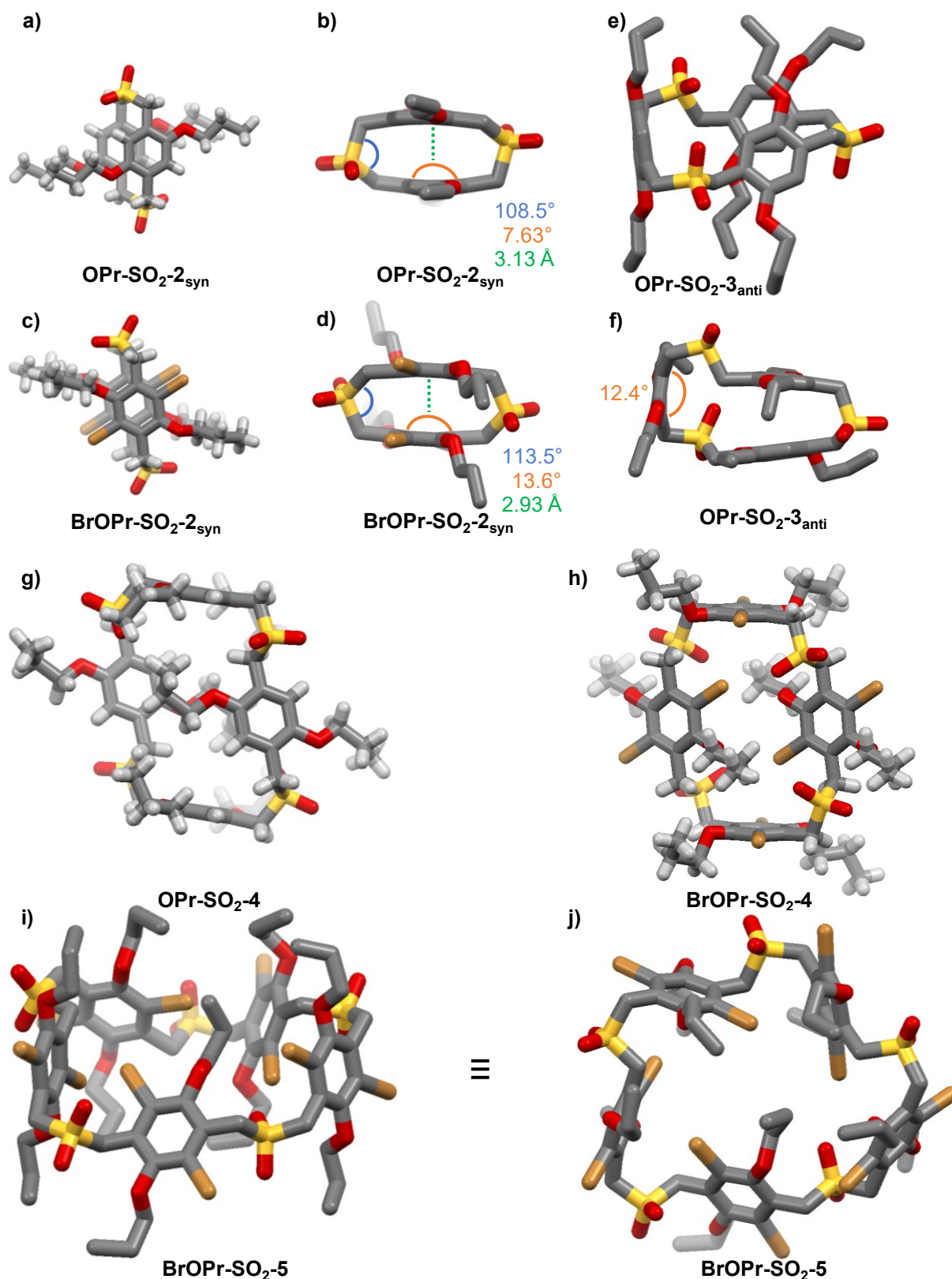


Abbildung 82: Teil I: Stabmodelle der Festkörperstrukturen der Sulfon-Cyclophane $\text{OPr-SO}_2\text{-2}_{\text{syn}}$ (a und b), $\text{BrOPr-SO}_2\text{-2}_{\text{syn}}$ (c und d), $\text{OPr-SO}_2\text{-3}_{\text{anti}}$ (e und f), $\text{OPr-SO}_2\text{-4}$ (g), $\text{BrOPr-SO}_2\text{-4}$ (h) und $\text{BrOPr-SO}_2\text{-5}$ (i und j). In b), d-f), i) und j) wurden die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgeblendet. Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom.

Es konnten auch weitere Festkörper-strukturen von höheren Sulfon-Cyclophanen erhalten werden, welche zum Zeitpunkt dieser Arbeit die bisher größten bekannten Strukturen dieser Art darstellen. Das höchste, als Festkörperstruktur bekannte 1-Thia-[3.]Phan-bisdioxid-(2.2)-Oligomer ist nach derzeitigem Kenntnisstand ein Trimer der Gruppe von Johnson.^[55] Das Tetramer **OPr-SO₂-4** ist in g) gezeigt, dessen Struktur der von **BrOPr-SO₂-4** in h) sehr ähnlich ist. **OPr-SO₂-4** kristallisiert auf einem Inversionszentrum in $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle und C—SO₂—C-Winkeln von 102.8° und 104.8°, während **BrOPr-SO₂-4** auf einem Inversionszentrum in C_2/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle kristallisiert und C—SO₂—C-Winkel von 103.4° bzw. 104.6° aufweist. Die Strukturen der Tetramer-Sulfone ähneln der des Thioether-Tetramers **BrOPr-S-4**, wobei sich je zwei parallel verschobene Aromaten als ein inneres und ein äußeres Paar gegenüberstehen. Der Abstand des inneren Paares beträgt für **OPr-SO₂-4** 3.58 Å und für **BrOPr-SO₂-4** 3.08 Å, während der äußere Abstand auf 10.2 Å bzw. 10.6 Å bestimmt wurde. Die Festkörperstrukturen der Tetramere weisen somit keine signifikanten Anzeichen von geweiteten C—SO₂—C-Winkeln oder Aromatenkrümmung auf, wie es für die Dimere und das Trimer der Fall ist. Nach mehreren Anstrengungen war es auch möglich von Pentamer **BrOPr-SO₂-5** eine Kristallstruktur zu erhalten. Dies stellt insofern eine Besonderheit dar, als dass die ungeradzahigen Thia- und Sulfon-Cyclophane schwierig zu kristallisieren waren, da diese meist beim Eintrocknen der Lösung zu einer erstarrten, homogenen Masse neigten. **BrOPr-SO₂-5** kristallisiert in $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Es wurden fünf unterschiedliche C—SO₂—C-Winkel von 104.°, 104.3°, 104.8°, 105.3° und 105.9° vorgefunden, welche mit denen der Tetramere vergleichbar sind. Die Struktur erweist sich als sehr unterschiedlich zu den vorherigen, da das Trimer einer Erweiterung des Dimers und das Tetramer als einer Erweiterung des Trimers ähnelt, wie es bereits für die Disulfide und Thioether beobachtet wurde. **BrOPr-SO₂-5** dagegen zeigt eine zunehmend zirkuläre Struktur und ist weniger gefaltet als die anderen erhaltenen Strukturen. Eine Drehung einzelner aromatischer Einheiten sorgt dafür, dass die Kavität durch die Seitenketten gefüllt wird.

Die Strukturen der Hexamere **OPr-SO₂-6** und **BrOPr-SO₂-6** sind in Abbildung 83 abgebildet. Beide Festkörperstrukturen liegen im Kristallsystem $R\bar{3}$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle, sowie auf einem Inversionszentrum vor. Die Kalotten- (a und b) und Stabmodelle (c und d) von **OPr-SO₂-6** und **BrOPr-SO₂-6** zeigen die C_3 -symmetrischen, zirkulären Strukturen mit einer inneren Kavität. In e) und f) wird deutlich, dass die Strukturen zweidimensionale Kanäle ausbilden. Bei **OPr-SO₂-6** (e) überlappen die Moleküle entlang der Propoxyseitenketten, wohingegen bei **BrOPr-SO₂-6** (f) terminale

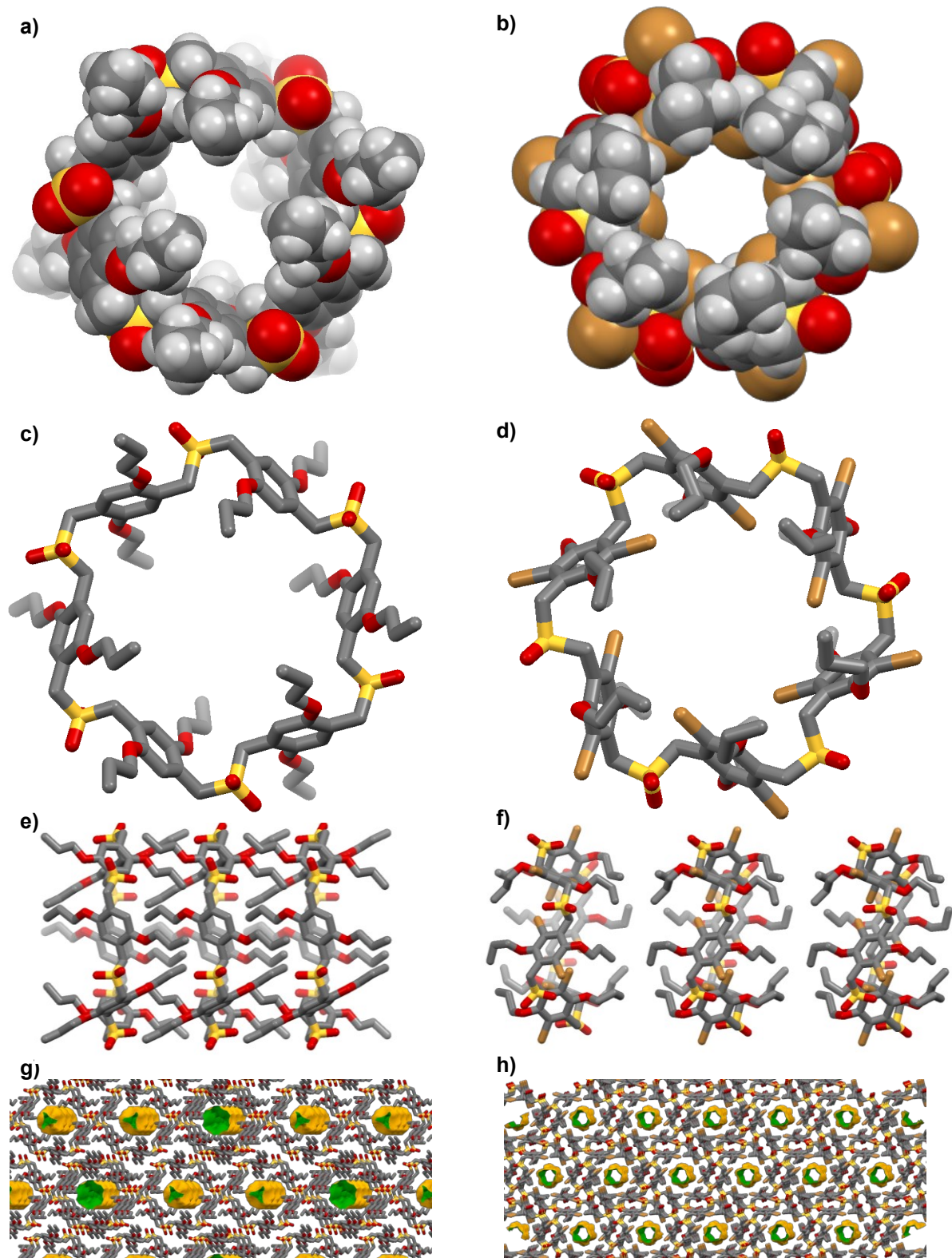


Abbildung 83: Teil II: Festkörperstruktur von **OPr-SO₂-6** (a, c, e, g) und **BrOPr-SO₂-6** (b, d, f, h) als Kalottenmodell (a und b) und Stabmodell (c-h). Die Ansicht ist entlang der kristallographischen c-Achse (a-d), b-Achse (e und f) ausgerichtet. In c-h) sind die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgeblendet. Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Die lösungsmittelzugänglichen Poren wurden für einen Probenradius von 1.2 Å als gelb/grüne Flächen dargestellt.

Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Seitenketten ohne Überlappung der Alkylketten vorliegen. Diese mit ungeordneten Lösungsmittelmolekülen gefüllten Hohlräume wurden in g) und h) als gelbe/ grüne Flächen verdeutlicht. Die C—SO₂—C-Winkel betragen 104.3° für **OPr-SO₂-6** und 105.3° für **BrOPr-SO₂-6**. Der Innendurchmesser von **BrOPr-SO₂-6** beträgt 9.17 Å, während der Außendurchmesser 17.8 Å misst. Letzterer war somit 10% kleiner als die größte gemessene Distanz in der Festkörperstruktur des gefalteten **BrOPr-S-6**. Die Sulfon-Hexamere zeigten beide die zirkuläre Struktur im Festkörper, welche bereits im Pentamer **BrOPr-SO₂-5** teilweise zu bemerken war. Die Strukturen erwiesen sich als sehr unterschiedlich gegenüber dem Thioether-Hexamer **BrOPr-S-6**, welches gefaltet und nicht zirkulär vorlag.

Zusammenfassend zeigen die Thioether und Sulfone im Festkörper, unabhängig von der Substitution mit bzw. ohne Bromatome ähnliche Strukturen der flexiblen Makrozyklen bei gleicher Monomierzahl. Die Packungsmotive sind starke Unterschiede in der Art der intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten. Alle Festkörperstrukturen von **OPr-SO₂-n** und **BrOPr-SO₂-n** weisen Wechselwirkungen der Sulfonsauerstoffatome mit den Protonen der Seitenketten und benzylicischen Methyleneinheiten auf. Die bromsubstituierten Derivate zeigen zusätzlich verschiedene Wechselwirkungen des Bromatoms in Form von Br-Br-, Br-H- und Br-O-Interaktionen.^[173] Eine nennenswerte Feststellung bezüglich der Sulfone war die Tendenz hochviskose, gelartige Masse auszubilden, welche oftmals eine Kristallisation verhinderten. Diese Beobachtung wurde insbesondere bei der Überschichtung von höheren Kongeneren als Chloroformlösungen mit Toluol festgestellt.

Die erhaltenen solvodynamischen Radii (r_s) aus ¹H-DOSY-NMR-Spektren (Abbildung 84a) zeigen für Dimer, Trimer, Tetramer und Hexamer für **OPr-SO₂-n** und **BrOPr-SO₂-n** höhere Werte von r_s als die ermittelten Werte von r_i der modellierten zirkulären Strukturen. Die r_s -Werte der Pentamere stellen jeweils einen Einbruch im Vergleich zu Tetramer und Hexamer dar. Die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von r_i , steht in Einklang mit der erhaltenen Festkörperstruktur (Abbildung 82i-j), welche einer möglichen zirkulären Konformation von **BrOPr-SO₂-5** entspricht. Obwohl auch für die Hexamere eine zirkuläre Konformation in der Festkörperstruktur erhalten wurden, wird anhand der höheren r_s - als r_i -Werte der recht starren Strukturen der Dimere und Trimere deutlich, dass der solvodynamische Radius von weiteren Effekten abhängig ist. **BrOPr-SO₂-7** weist einen signifikant niedrigeren r_s -Wert auf als **BrOPr-SO₂-6**. Anschließend wächst der Wert von r_s bis **BrOPr-SO₂-9** nahezu linear an.

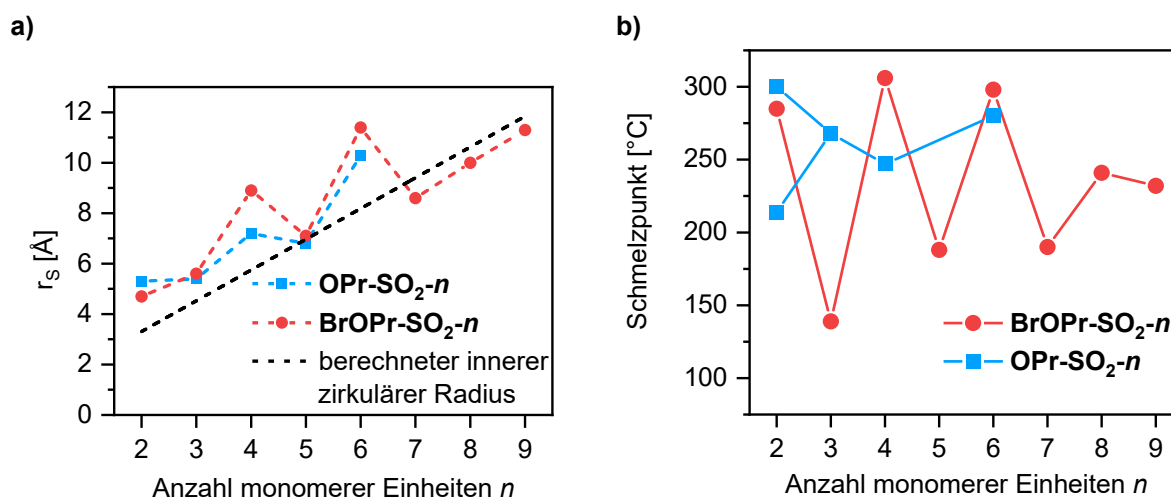


Abbildung 84: a) Grafische Darstellung der solvodynamischen Radii r_s aus ¹H-DOSY-Experimenten (400 MHz, CDCl₃) von **OPr-SO₂- n** (blau), **BrOPr-SO₂- n** (rot) und der berechneten r_i aus kraftfeldoptimierten zirkulären Strukturmodellen (schwarz). b) Grafische Darstellung der gemessenen Schmelzpunkte von **OPr-SO₂- n** (blau), **BrOPr-SO₂- n** (rot).

Die im Rahmen der verfügbaren Datenpunkte der ¹H-DOSY-Messungen zu erkennende Gerade-Ungerade-Beziehung kann eindeutiger bei den Schmelzpunkten nachvollzogen werden. Die Schmelzpunkte der Sulfone **OPr-SO₂- n** (blau) und **BrOPr-SO₂- n** (rot) sind in Abbildung 84b dargestellt. Das *anti*-Isomer **OPr-SO₂-2_{anti}** (81 °C) verfügt über einen um 86 °C niedrigeren Schmelzpunkt als **OPr-SO₂-2_{syn}** (149 °C). Die Schmelzpunkte des Trimers, Tetramers und Pentamers weisen keine großen Differenzen auf. Für die Reihe **BrOPr-SO₂- n** hingegen wird eine ausgeprägte Gerade-Ungerade-Beziehung festgestellt, wie es bei verschiedenen Kohlenwasserstoff-Cyclophanen^[9b-e] beobachtet wurde und es ähnlich bereits bei den Thioethern **H-S- n** der Fall war. Für die ungeradzahligen Kongenere werden um 51 - 167 °C niedrigere Schmelzpunkte ermittelt als für die jeweiligen geradzahligen homologen Nachbarn. Diese Ausschläge nehmen mit der Ringgröße n ab. Wobei zum einen **BrOPr-SO₂-9** höher schmilzt als die ungeraden Vorgänger und zum anderen der Schmelzpunkt von **BrOPr-SO₂-8** im Vergleich zu den kleineren geraden Kongeneren um 57 °C abnimmt. Diese Beobachtungen korrelieren mit denen von Burri und Jenny^[9b] für [2. n]Metacyclophane, welche anhand der Schmelzpunkte Rückschlüsse auf die Konformation der Ringsysteme zogen. Diese erklärten das niedrigere Schmelzverhalten der ungeradzahligen Kongenere folgendermaßen: „[...] wegen dem Vorliegen einer „Störstelle“ - in vielen äquivalenten, in gleicher Weise gestörten Konformationen vorliegen. Der Schmelzvorgang wird also mit einer relativ grossen Zunahme der Entropieänderung (ΔS_m) verbunden sein. Da sich aber (wie schon in der geradzahligen Reihe vorausgesetzt) die Schmelzwärme (ΔH_m) in einer homologen Reihe

nicht stark ändert, muss im vorliegenden Fall (nach der Beziehung $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$) mit einem tieferen Schmelzpunkt (T_m) gerechnet werden. Die Zahl äquivalenter Konformationen wird mit zunehmender Ringgröße ansteigen, womit auch die starke Abnahme der Schmelzpunkte in der ungeradzahligen Reihe eine Erklärung findet.“^[9b] Damit ist der Trend bis zum Heptamer **BrOPr-SO₂-7** zu begründen. Die Verringerung dieser starken Unterschiede durch den abfallenden Schmelzpunkt des geradzahligen **BrOPr-SO₂-8** und erhöhten Schmelzpunktes des ungeradzahligen **BrOPr-SO₂-9** sind auf mit der Ringgröße einhergehende, mögliche Faltungen zurückzuführen. Auf diese Weise wird die Entropiedifferenz (ΔS_m) nach Burri und Jenny^[9b] zunehmen, was sich in einem Absinken der Schmelztemperatur von **BrOPr-SO₂-6** zu **BrOPr-SO₂-8** äußert. Des Weiteren kann so die Anzahl der möglichen Konformationen mit der Ringgröße abnehmen, sodass eine Erhöhung des Schmelzpunktes von **BrOPr-SO₂-7** zu **BrOPr-SO₂-9** auftritt. Zudem ist auch für makrozyklische Kronenether bekannt, dass der Effekt der Gerade-Ungerade-Beziehung mit zunehmender Flexibilität der größeren Makrozyklen abnimmt.^[174] Dies trifft ebenfalls für die Betrachtung der größten Kongenere Octamer und Nonamer zu.

3.6.4. Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung

Wie in der Einleitung I-1.3.5 erörtert, ist die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung eine effektive Methode zur Transformation von Sulfonen zu Alkenen. Eine Untersuchung von Potter und Sutherland^[11a] zeigte, dass die Stevens-Umlagerung für kleinere Cyclophane bessere Resultate lieferte als die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung. Für größere Systeme erwies sich jedoch insbesondere die Sommelet-Hauser-Umlagerung als eine problematische Nebenreaktion, sodass die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung höhere Ausbeuten erzielte. Diese sollte nun auf die erhaltenen Cyclophane angewandt werden.

3.6.4.1. Untersuchungen an Modellsystemen

Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung sollte zunächst an passenden Modellsystemen erprobt werden. Hierzu sind drei zu den einzusetzenden Makrozyklen ähnliche Modellsulfone **113**, **265** und **240** (Abbildung 85) ausgewählt und synthetisiert worden. Sulfon **113** ist kommerziell erhältlich. Die Synthese des bromierten Derivats **240** wurde in Kapitel 3.5.2.5 besprochen. Die Synthese des nicht bromierten Derivats **265** erfolgte analog.

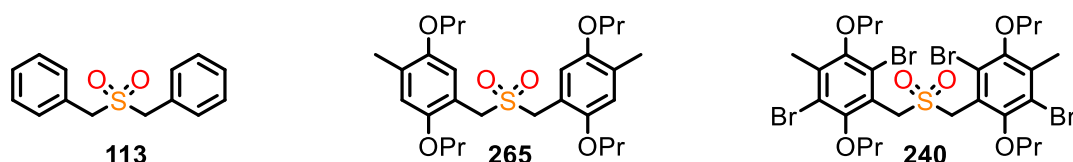
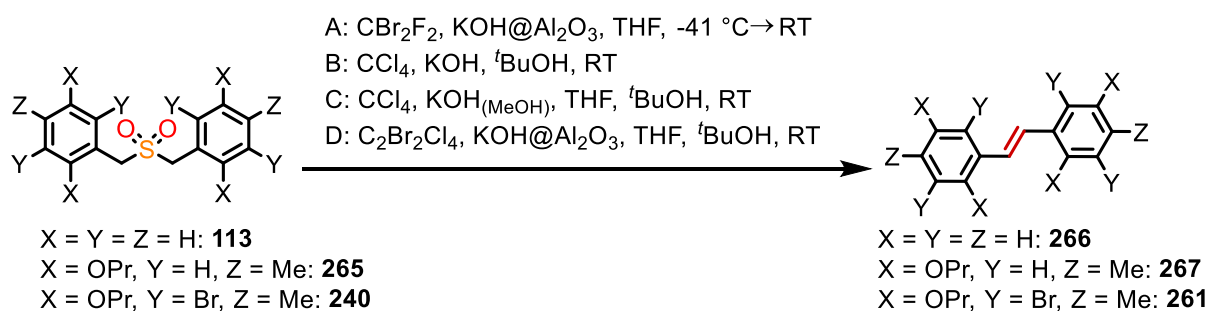


Abbildung 85: Modellverbindungen für die Untersuchung der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung.

Die Modellsulfone aus Abbildung 85 wurden verschiedenen literaturbekannten Eintopfvarianten der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung unterzogen, welche in der Literatur bessere Resultate erzielen als eine schrittweise Reaktion.^[58b, 65b] Die allgemeine Reaktion ist in Schema 79 gezeigt, wobei A den Chan-Bedingungen,^[93, 99c] B und C den Meyers-Bedingungen^[86b, 92, 96] und D modifizierten Franck-Bedingungen von Söderman *et al.*^[94] entspricht.



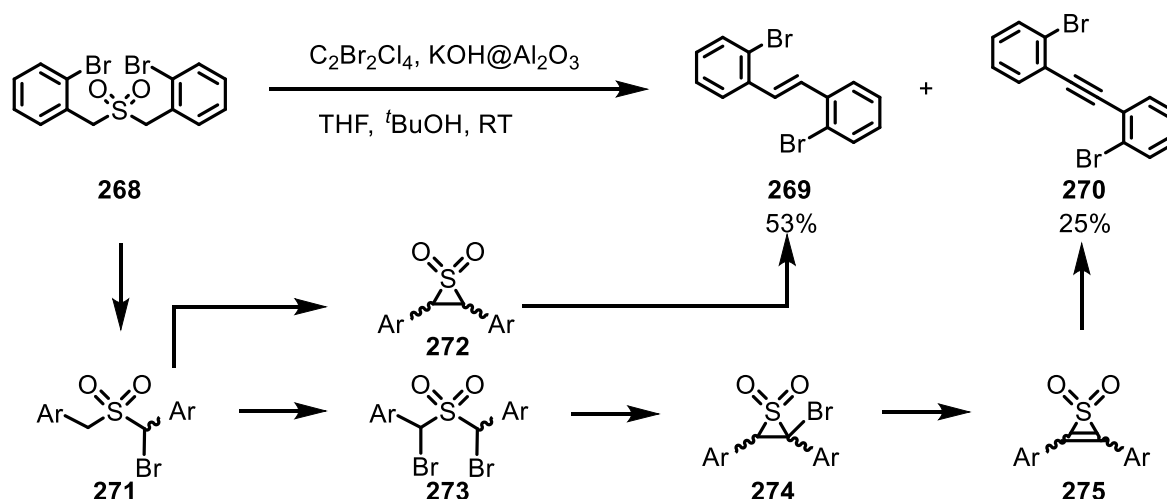
Schema 79: Eintopfvarianten der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung der Modelle **113**, **265** und **240** unter den Bedingungen A-D. Äquivalente Halogenierungsreagenz/Base: A: 20/4, B: 20/25, C: 8/1, D: 1.8/19.

Durch die Eintopfvarianten B und D (Einträge 2 und 4) konnte Stilben **266** in quantitativer Ausbeute isoliert werden, wohingegen die Reaktionen unter A bzw. C (Einträge 1 und 3) in niedrigen Umsätzen resultierten. Die Franck-Bedingung nach Söderman (D) führten für die Substrate **265** und **240** (Einträge 6 und 8) zu besseren Resultaten als die Meyers-Bedingungen (B, Einträge 5 und 7). Ausgehend vom bromierten Derivat **240** konnte das Alken **261** nach säulenchromatografischer Aufarbeitung in 35% Ausbeute isoliert werden. Aufgrund des signifikanten Ergebnisunterschieds von **265** gegenüber **240** wurde zum Vergleich zu **113** Bis(2-bromobenzyl)sulfon **268** unter den Bedingungen D umgesetzt. Hierbei konnte durch Säulenchromatografie das erwartete Stilben **269** in 53% Ausbeute, aber auch das Alkin **270** in 25% Ausbeute erhalten werden (Schema 80).

Der Mechanismus der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung wurde bereits in Kapitel I-1.3.5 (Schema 19) erläutert, weshalb in Schema 80 auf die Zwischenstufen zur Bildung von **269** und **270** entsprechend der Literatur^[58b] eingegangen wird. Nach erfolgter α -Halogenierung des Sulfons **268** zu **271** kann die standardmäßige Ramberg-Bäcklund-Umlagerung über

Tabelle 15: Ergebnisse der Versuchsreihe aus Schema 79.

Eintrag	Modellverbindung	Bedingung	Ergebnis
1	113	A	8% NMR-Umsatz
2	113	B	100% isolierte Ausbeute
3	113	C	17% NMR-Umsatz
4	113	D	100% isolierte Ausbeute
5	265	B	98% isolierte Ausbeute
6	265	D	100% isolierte Ausbeute
7	240	B	Produkt identifiziert, stark verunreinigt
8	240	D	35% isolierte Ausbeute
9	268	D	53% isolierte Ausbeute

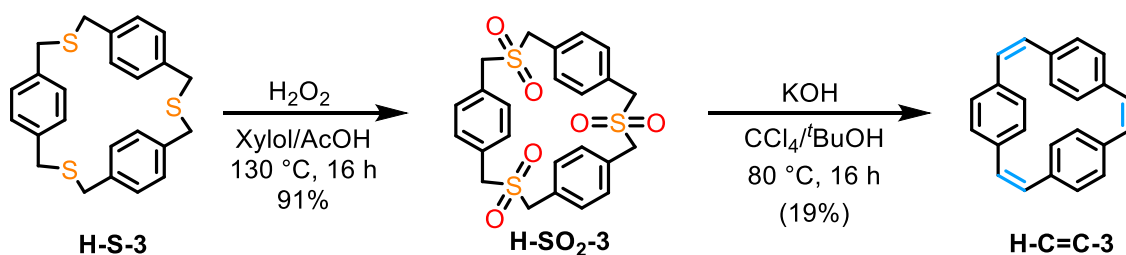


Schema 80: Ramberg-Bäcklund-Umlagerung von Bis(2-bromobenzyl)sulfon **268** und die Zwischenstufen zur Bildung von Alken **269** und Alkin **270**.

das Thiirandioxid **272** ablaufen und das Alken **269** bilden. Alternativ ist eine weitere Bromierung in α -Position möglich. Diese zweite α -Bromierung wird aufgrund der erhöhten Azidität der Position mit dem vorhandenen Bromatom bevorzugt an der gleichen Position stattfinden.^[95a] Das Dihalosulfon **273** kann ebenfalls in ein Thiirandioxid **274** umlagern. In einer nachfolgenden Eliminierung entsteht das Thiirendioxid **275**, aus welchem durch Umlagerung und Freisetzung von Schwefeldioxid das Alkin **270** gebildet wird. Entsprechende Hinweise auf eine Alkinbildung als Nebenreaktion wurden aus der Reaktion von **240** weder im ^{13}C -NMR-Spektrum noch im IR-Spektrum vorgefunden.

3.6.4.2. Ramberg-Bäcklund Umlagerung von makrozyklischen Sulfonen

Nachdem die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung der Modellverbindungen unter Meyers- und Franck-Bedingungen zum Ziel führte, sollten diese nun auch auf die Sulfon-Cyclophane angewandt werden. Sulfon **H-SO₂-3** wurde nach einer anderen Oxidationsmethode^[57] hergestellt, da sich das Sulfon hierdurch mittels Filtration und Waschen rein erhalten ließ. Die anschließende Ramberg-Bäcklund-Umlagerung erfolgte unter den Meyers-Bedingungen.^[95b] Nach wässriger Aufarbeitung und Trennung durch Normalphasen-HPLC eluiert mit Dichlormethan konnte das literaturbekannte^[102c, 175] Trien **H-C=C-3** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Gaschromatografie mit Massenspektrometriekopplung identifiziert werden (Abbildung 86). Bei einem weiteren Aufreinigungsversuch konnten die geringen Produktmengen jedoch nicht mehr isoliert werden, sodass nur eine nicht isolierte Ausbeute von 19% der verunreinigten Substanz angegeben werden kann.



Schema 81: Ramberg-Bäcklund-Umlagerung von **H-SO₂-3** unter Meyers-Bedingungen.

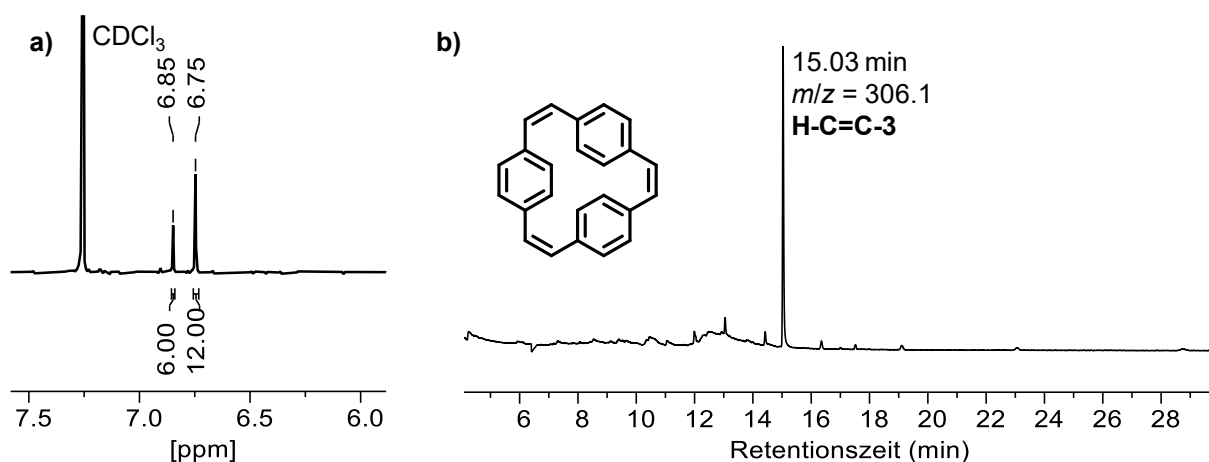
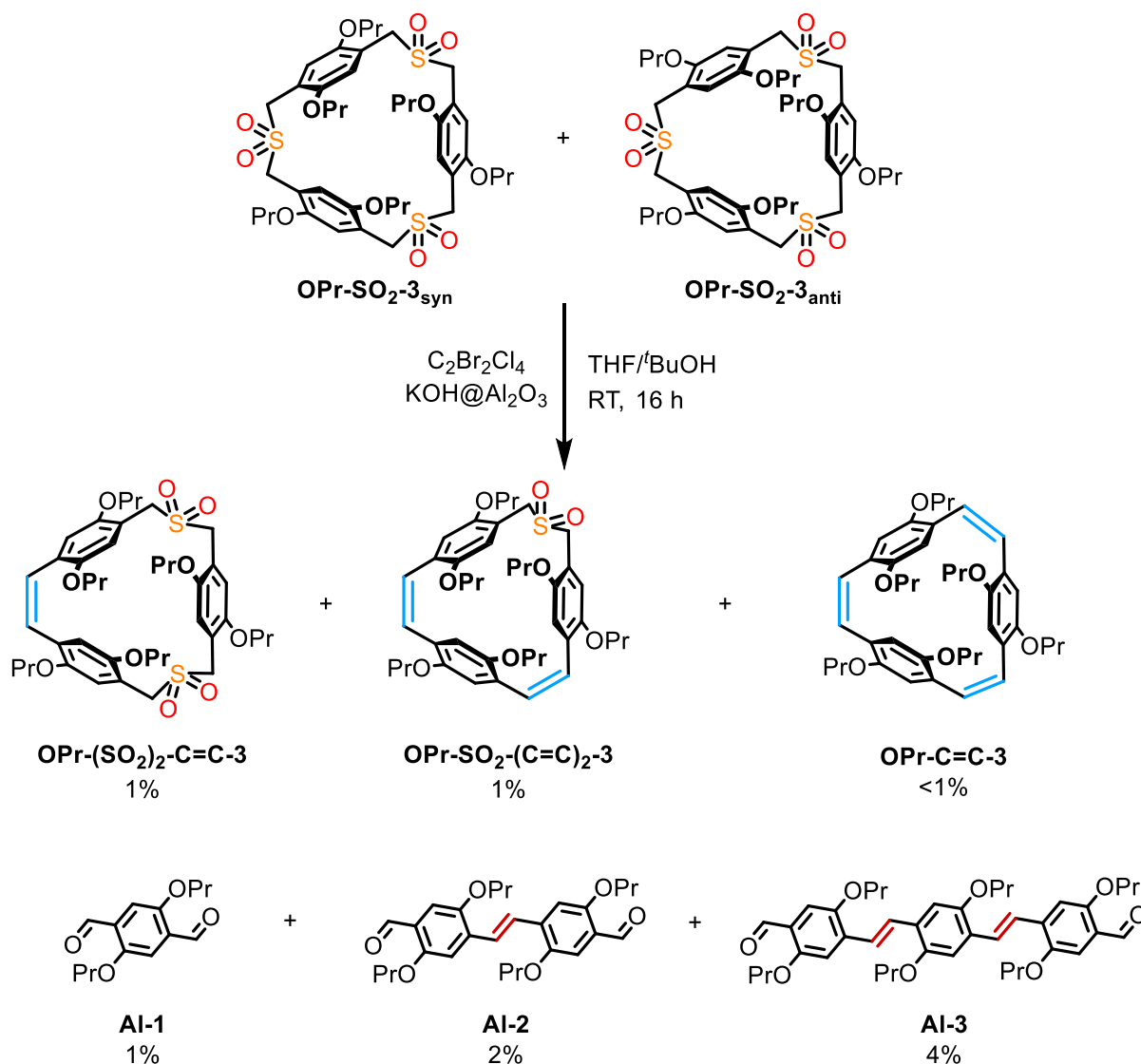


Abbildung 86: a) Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums (300 MHz, CDCl₃) und b) Gaschromatogramm der GC-MS-Messung von **H-C=C-3**.

Für das propoxysubstituierte Modellsulfon **208** waren die Reaktionsbedingungen mit 1,2-Dibromtetrachlorethan als Halogenierungsreagenz am besten zur Ramberg-Bäcklund-Umlagerung geeignet. Aus diesem Grund sollten diese Bedingungen auf die propoxysubstituierten Sulfon-Cyclophane **OPr-SO₂-n** angewandt werden. Analog zur

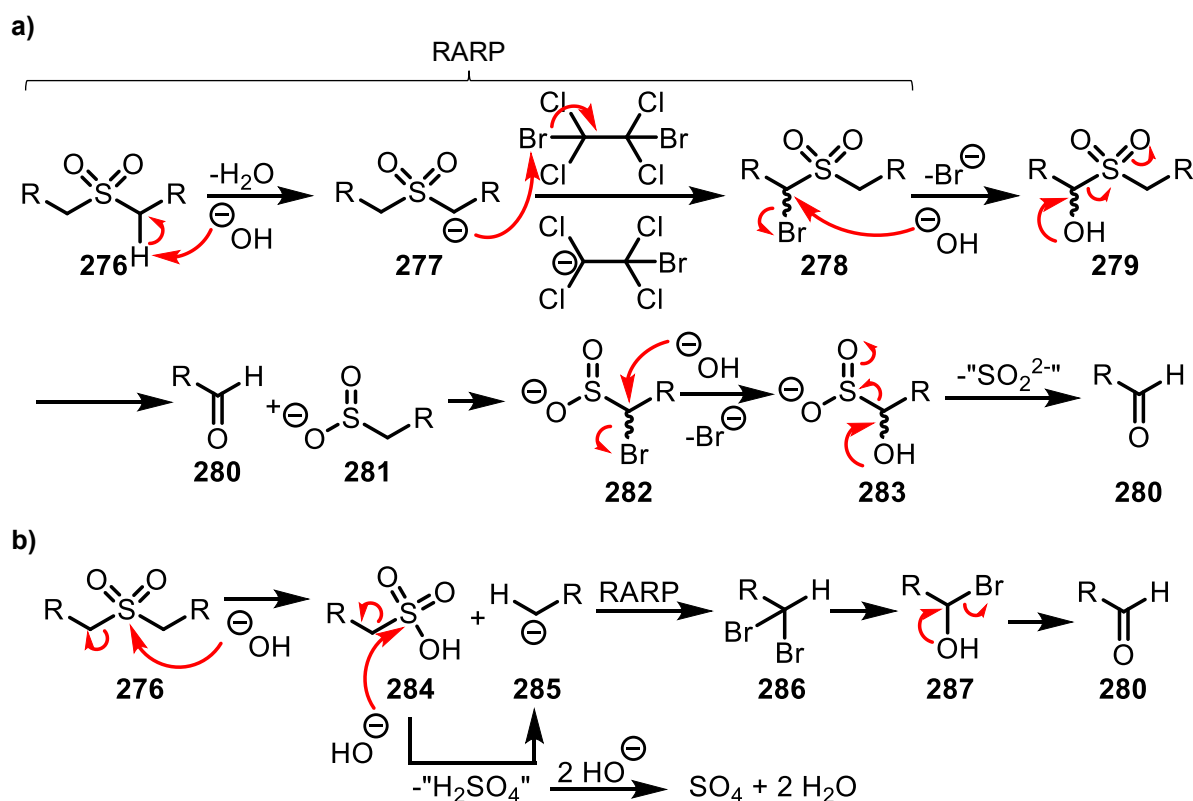
Modellreaktion wurde **OPr-SO₂-3** in Tetrahydrofuran gelöst, mit *tert*-Butanol verdünnt und anschließend mit Kaliumhydroxid auf Aluminiumoxid (KOH@Al₂O₃) auf einmal unter einer Argon-Atmosphäre versetzt. Direkt nachfolgend erfolgte die zügige, tropfenweise Zugabe einer Lösung des Dibromtetrachlorethans in Tetrahydrofuran über eine Spritzenpumpe. Währenddessen wurde eine dunkelrote Färbung der Reaktion beobachtet. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur erfolgte die Aufarbeitung durch Filtration über Celite®, wobei mit Chloroform und Ethylacetat nachgespült wurde.



Schema 82: Reaktionsschema der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung von **OPr-SO₂-3**.

Nach der Auftrennung wurden zwei Zwischenprodukte **OPr-SO₂-(C=C)₂-3** und **OPr-(SO₂)₂-C=C-3** in je 1% Ausbeute, das Alken **OPr-C=C-3** in unter 1% Ausbeute, sowie mehrere Nebenprodukte isoliert (Schema 82). Die Zwischenprodukte werden am Ende des Kapitels besprochen. Die Nebenprodukte konnten per NMR-, IR-Spektroskopie, sowie

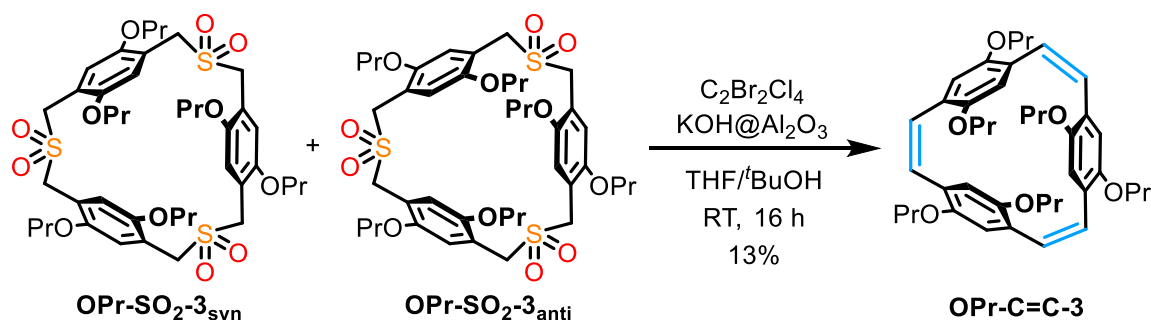
Massenspektrometrie und Einkristallstrukturanalyse als offenkettige Dialdehyde identifiziert werden, welche als Fragmente von ein (**AI-1**) bzw. zwei (**AI-2**) monomeren Einheiten bis zum geöffneten Trimer mit drei monomeren Einheiten (**AI-3**) vorlagen. Die Aromaten sind über *trans*-ständige Doppelbindungen miteinander verbunden, wodurch die teilweise erfolgreiche Umsetzung des Sulfons mit der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung belegt wird.



Schema 83: Zwei mechanistische Vorschläge a) und b) für die beobachtete Aldehydbildung.

Die Bildung von solchen linearen Aldehyden aus der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung, insbesondere ausgehend von makrozyklischen Sulfonen, wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Ein mechanistischer Vorschlag ist in Schema 83a präsentiert: Die darin gezeigten Reste R könnten sowohl unabhängig, wie auch eine verknüpfende Brücke zu einem Makrozyklus sein. Im Anschluss an die Bromierung von **277** erfolgt entsprechend des Radikal-Anion-Radikal-Paar-Mechanismus (RARP)^[95a] die nukleophile Substitution durch ein Hydroxid anion. Daraufhin folgt die Spaltung des α -Hydroxysulfons **279** zu einem terminalen Aldehyd **280** und einer terminalen Sulfinsäure **281**, welche bei einer Wiederholung der bisherigen Schritte **280** unter „SO₂²⁻“-Abspaltung ergibt. Ein „SO₂²⁻“-Äquivalent ist nicht bekannt, jedoch wäre, da Sulfinsäuren dazu tendieren,^[176] bspw. eine Disproportionierung denkbar. In einem zweiten Vorschlag für den Mechanismus erfolgt ein

nukleophiler Angriff des Hydroxidations an das Schwefelatom von Sulfon **277**, wobei ein Substituent als Abgangsgruppe **285** abgespalten wird. Dies würde im Fall der Makrozyklen einer Ringöffnung entsprechen. Die dabei entstandene Sulfonsäure **284** kann diese Reaktion erneut durchlaufen, wobei ein Schwefelsäureäquivalent in Form von Sulfat und Wasser freigesetzt wird. Das benzyliche Anion **285** würde hierbei eine zweifache RARP durchlaufen, wobei Verbindung **286** entsteht. Durch eine weitere nukleophile Substitution des Hydroxids wird dann der Aldehyd **280** gebildet.



Schema 84: Reaktionsschema zur Verwendung von Kalium-*tert*-Butoxid als Base in der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung von **OPr-SO₂-3**.

Da im vorgeschlagenen Mechanismus zur Aldehydbildung Kaliumhydroxid involviert ist, schien es naheliegend zu sein, stattdessen das weniger nukleophile Kalium-*tert*-Butoxid einzusetzen (Schema 84). In einem ersten Versuch konnten so 13% **OPr-C=C-3** isoliert werden, ohne dass eine signifikante Bildung der Aldehyde zu beobachten war. Allerdings gelang es nicht dieses Ergebnis zu reproduzieren, sodass die vorigen Bedingungen weiter untersucht wurden. Die hierzu durchgeführten Versuchsreihen an **OPr-SO₂-3** verliefen analog zu der in Schema 82 gezeigten Reaktion und die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die vollständigen Daten sind in Tabelle 25 (Kapitel II-2.9) dargestellt. Ein Auszug dieser Daten ist in Tabelle 16 zusammengetragen. Hierfür wurde eine externe Kalibrierung zur Quantifizierung der Aldehyde **AI-2** und **AI-3** vorgenommen. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge des Zielmoleküls **OPr-C=C-3** konnte dieses nicht zur Kalibrierung herangezogen werden. Aus diesem Grund wurde darauf geachtet, dass eine möglichst hohe Ausbeute oder Selektivität des höchstmöglichen Aldehyds **AI-3** erreicht wird, da dies eine verringerte „Fragmentierung“ des Makrozyklus bedeutet und im Zusammenhang mit der Bildung des Alken-Makrozyklus stehen kann. Auf diese Weise wurde ermittelt, dass eine höhere Konzentration die Bildung von **AI-3** förderte (Einträge 1 und 2). Eine höhere Konzentration als 39 mM konnte präparativ aufgrund des ungelösten, auf Aluminiumoxid aufgetragenen Kaliumhydroxids nicht mehr durchgeführt werden, da der Rührfisch keine Durchmischung mehr gewährleistete. Die Äquivalente (Einträge 3-5)

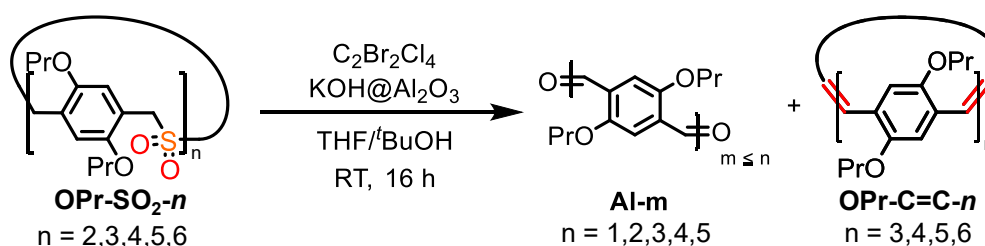
und Zugabegeschwindigkeit (Einträge 6-8) des Dibromtetrafluorethans erwiesen sich als optimal bei 7.2-15 Äquivalenten pro Sulfoneinheit und 50 mL h⁻¹, während eine Erhöhung oder Absenkung dieser Werte zu geringeren Ausbeuten von **AI-3** führte. Die eingesetzten Äquivalente des Kaliumhydroxidsubstrats (Einträge 9-10) ergaben bei 57 Äquivalenten die höchste HPLC-Ausbeute für **AI-2** und **AI-3**. Wurden die Äquivalente erhöht oder verringert resultierte dies in geringeren Ausbeuten. Die nachfolgenden Experimente (Tabelle 17) wurden unter den auf **AI-3** optimierten Bedingungen durchgeführt.

Tabelle 16: Auszug aus Tabelle 25 (Kapitel II-2.9). Die erhaltenen HPLC-Ausbeuten wurden durch externe Kalibrierung der Substrate **AI-2** und **AI-3** erhalten. Alle Äquivalentangaben gelten pro Sulfoneinheit. Die Reaktion erfolgte entsprechend Schema 82.

Eintrag	Variation	AI-2 (%)	AI-3 (%)
Konzentration [mM]			
1	38	22	18
2	2.5	12	13
C ₂ Br ₂ Cl ₄ -Äquivalente			
3	3.3	5	1
4	7.2	16	16
5	30	28	11
Zugabegeschwindigkeit von C ₂ Br ₂ Cl ₄ [min]			
6	0.05	7	3
7	0.6	14	19
8	120	11	17
(KOH@Al ₂ O ₃)-Äquivalente			
9	100 (KOH@Al ₂ O ₃)	17	15
10	57 (KOH@Al ₂ O ₃)	19	24
11	25 (KOH@Al ₂ O ₃)	11	9

Durch Umsetzung aller isolierten Sulfon-Cyclophane **OPr-SO₂-n** in der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung analog Schema 85 wurden die in Tabelle 17 dargestellten Ausbeuten der Aldehyde **AI-m** und Cyclophane **OPr-C=C-n** erhalten. Die Ausbeuten der Aldehyde weisen keinen erkennbaren Trend auf. Es konnte stets als maximale Aldehydlänge *m* die Kettenlänge des eingesetzten Makrozyklus isoliert werden. Dies traf,

ausschließlich für **OPr-SO₂-6** nicht zu (Eintrag 7). Die Cyclophane der Dimere konnten nicht nachgewiesen werden (Einträge 1-2), während **OPr-C=C-3** bis **OPr-C=C-6** unter anderem per MALDI-Massenspektrometrie verifiziert wurden. Die Ausbeuten der anderen Alken-Makrozyklen lagen zwischen 3% und 5%. Obwohl die Anzahl der reaktiven Positionen zunimmt, war die Ausbeute nahezu konstant. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass die zunehmende Kettenlänge der Sulfon-Cyclophane die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung begünstigt. Dies würde mit den Beobachtungen von Potter und Sutherland übereinstimmen.^[11a]



Schema 85: Allgemeine beobachtete Ramberg-Bäcklund-Umlagerung von **OPr-SO₂-n**.

Tabelle 17: Isolierte Ausbeuten der für **OPr-SO₂-n** durchgeführten Ramberg-Bäcklund-Umlagerungen.

Eintrag	OPr-SO ₂ -n	Al-1	Al-2	Al-3	Al-4	Al-5	OPr-C=C-n
1	2 _{syn}	5%	27%	-	-	-	-
2	2 _{anti}	5%	28%	-	-	-	-
3	3	<1%	1%	4%	-	-	3%
4	3 ^[a]	Spur	Spur	Spur	-	-	13%
5	4	1%	14%	9%	16%	-	5%
6 ^[b]	5	-	<3%	-	<1%	2%	4%
7 ^[b]	6	-	10%	4%	<1%	-	4%

^[a]KO^tBu anstelle von ^tBuOH/KOH@Al₂O₃. ^[b]Zu wenig Material zu Reproduktion.

Die ¹H-NMR-Spektren der isolierten Aldehyde sind in Abbildung 87 abgebildet. Die Aromatenprotonen H^c nahe der elektronenziehenden Carbonylgruppe resonieren als Singulets tieffeldverschoben bei 7.34 ppm gegenüber den Protonen H^b bei 7.20 ppm nahe der konjugierten Alkendoppelbindung. Diese Aromatenprotonen erfahren keine signifikante Änderung in der Abschirmung bis **Al-5**. Die hinzukommenden Aromatenprotonen H^e – Hⁱ in **Al-3** – **Al-5** resonieren weiter hochfeldverschoben bei 7.16-7.18 ppm. Neben den Aromatenprotonen ist auch anhand der Verschiebung des Singulets des Aldehyden

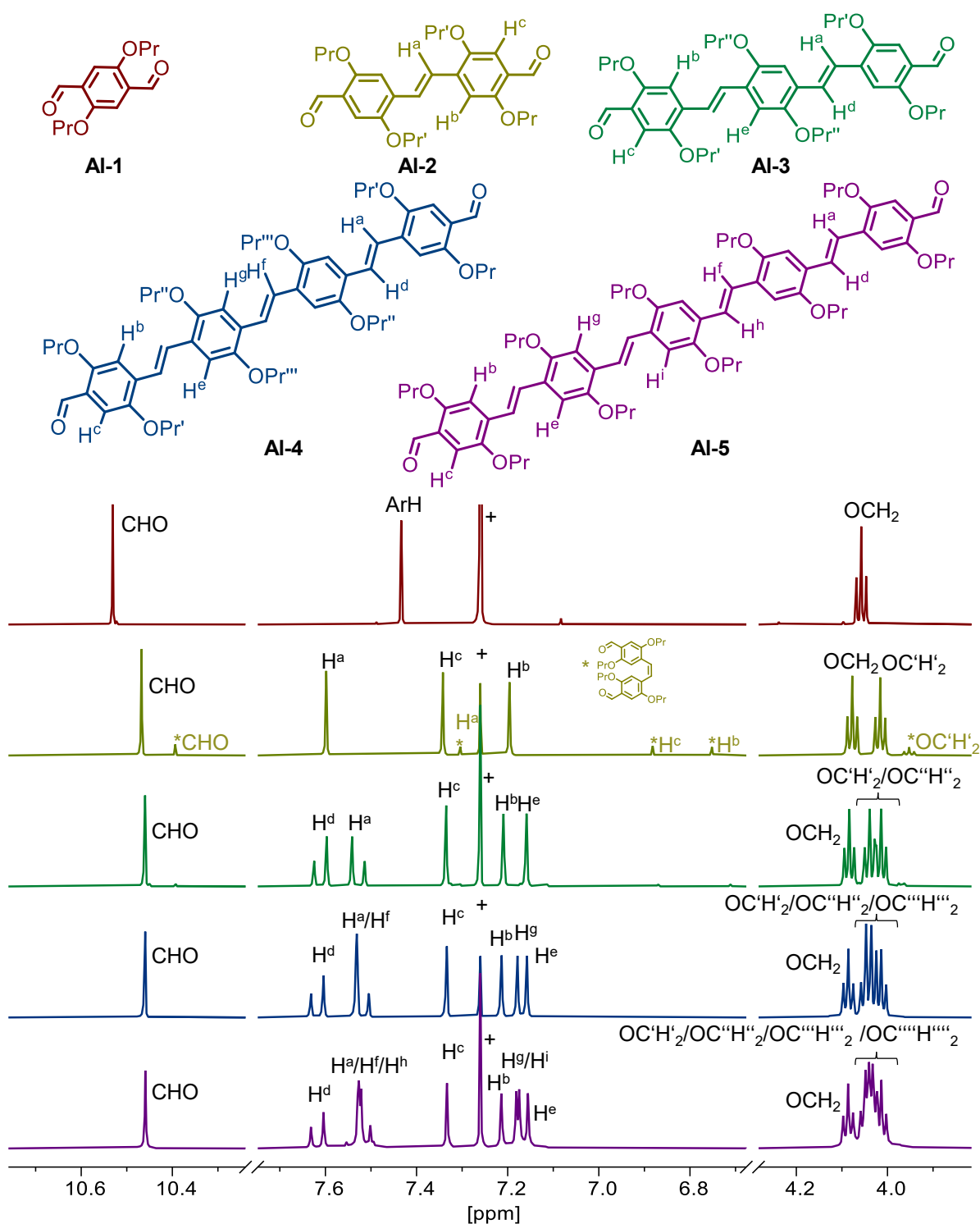


Abbildung 87: Strukturen und Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600 MHz, CDCl_3) der isolierten Aldehyde **AI-1** bis **AI-5**. *(Z)-Isomer von **AI-2**. * CHCl_3 .

CHO zu höherem Feld der zunehmende Abschirmungseffekt der elektronenreichen Doppelbindungen auf die Moleküle im Vergleich zu dem Terephthalaldehyd-Derivat **AI-1** zu sehen. Die Protonen der (*E*)-Doppelbindung resonieren in **AI-2** als Singulett bei 7.60 ppm. Die Alkenprotonen H^a und H^d sind ab **AI-3** nicht mehr äquivalent, sodass diese

als zwei Dublettsignale bei 7.61 und 7.53 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 16.5$ Hz und einem Dacheffekt auftreten. **AI-4** und **AI-5** zeigen weiterhin das Signalset der Alkenprotonen aus **AI-3**. H^d überlagert jedoch mit den Signalen der inneren Alkenprotonen H^g und H^h . H^g resoniert in **AI-4** als Singulett bei 7.53 ppm. Dahingegen werden H^g und H^h in **AI-5** nicht mehr ausreichend aufgelöst, sodass keine Kopplungskonstante des zu erwartenden Dubletts bestimmt werden konnte. **AI-2** enthält einen geringfügigen Anteil des (*Z*)-Isomers, dessen Signale durch * markiert sind. Dieses weist für alle beobachteten Signale eine Hochfeldverschiebung zum (*E*)-Isomer auf. Bis hin zu **AI-5** kann die Anzahl der monomeren Einheiten anhand der Anzahl von Aromatensignalen abgelesen werden, da diese von **AI-1** mit einem Signal bis hin zu **AI-5** mit fünf Signalen aufgelöst werden.

Die (*E*)-Konfiguration von **AI-3** konnte durch eine Festkörperstruktur (Abbildung 88a) verifiziert werden.

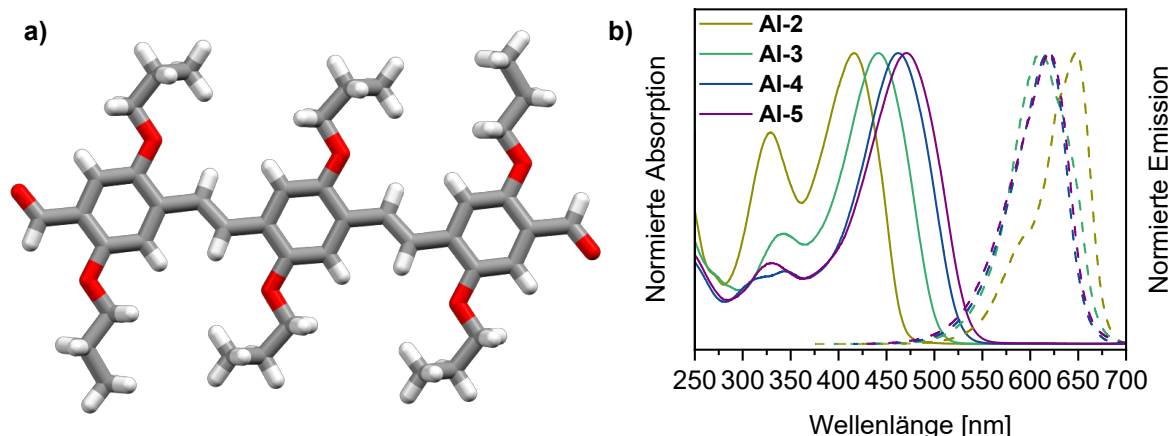


Abbildung 88: a) Stabmodell der Festkörperstruktur von **AI-3**. Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff und Rot: Sauerstoff. B) UV/Vis und Fluoreszenzspektren der Aldehyde **AI-2** bis **AI-5**.

Die optischen Eigenschaften der konjugierten Aldehydsysteme **AI-2** – **AI-5** sind vergleichbar zu analogen octyloxysubstituierten Systemen aus der Literatur.^[177] Der Vergleich der UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linien, Abbildung 88b) zeigt eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von **AI-2** nach **AI-5**. Diese Verschiebung des π - π^* -Übergangs von $\lambda_{\text{Abs}} = 417$ nm, über 442 nm und 463 nm zu 472 nm geht mit der Expansion des konjugierten Systems einher. Die beobachteten Extinktionskoeffizienten liegen bei $24129 - 86650 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die relative Intensität der Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{Abs}} = 417 - 472$ nm) nimmt mit steigender Anzahl monomerer Einheiten gegenüber dem niedrigwelligen Maximum ($\lambda_{\text{Em}} = 328 - 350$ nm) zu. Die ermittelten Quantenausbeuten liegen zwischen 36% von **AI-2** und 71% von **AI-3**. Im Emissionsspektrum werden Stokes-

Verschiebungen von $\Delta\tilde{\nu} = 8543 \text{ cm}^{-1}$ (**AI-2**), 6258 cm^{-1} (**AI-3**), 5443 cm^{-1} (**AI-4**) und 3136 cm^{-1} (**AI-5**) beobachtet. Um vergleichbare Aldehyde zu synthetisieren, werden bisher stufenweise Wittig-Umlagerungen oder Heck-Kreuzkupplungen verwendet,^[177-178] sodass diese Methode nach Optimierungen zur Ausbeute und Selektivität eine Alternative zu den aktuell verfügbaren Syntheseoptionen darstellt.

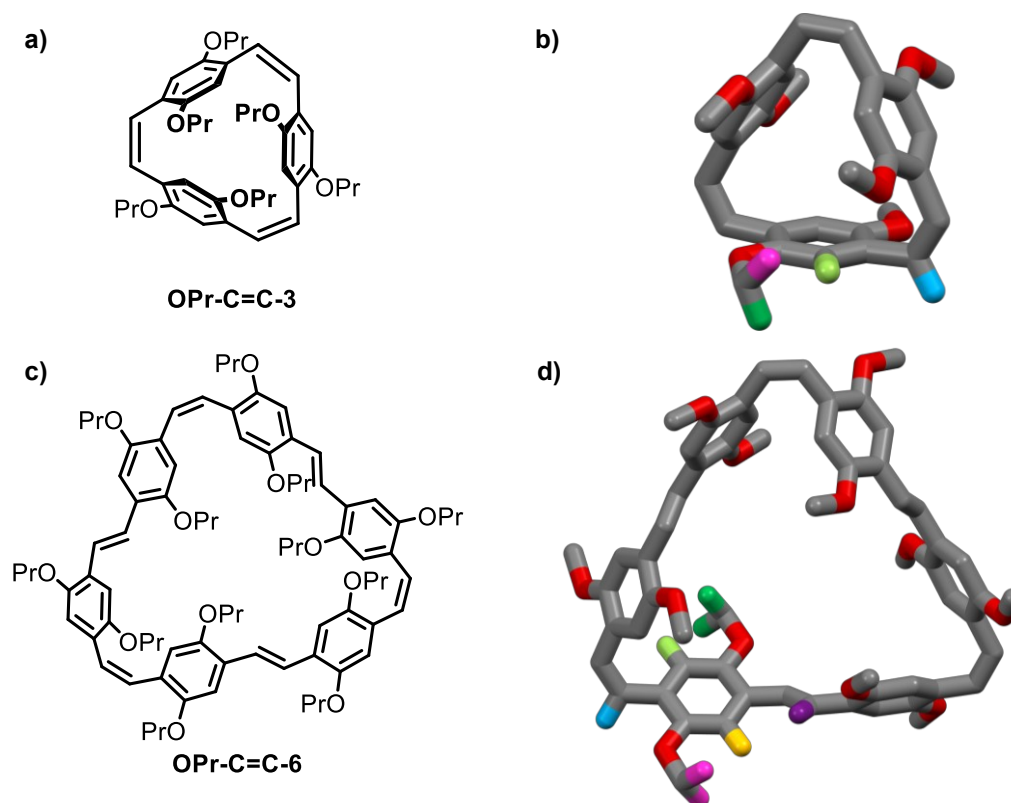


Abbildung 89: Strukturen der isolierten Alken-Cyclophane (*ZZZ*)-**OPr-C=C-3** (a-b) und (*EZEZEZ*)-**OPr-C=C-6** (c-d). b) und d) D_{3h} und C_3 -symmetrische DFT-optimierte Strukturen als Stabmodelle (B3LYP/6-31G(d)). Farbgebung: Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff. Die Farbgebung der gezeigten Wasserstoffatome dient der Zuordnung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 90. Die Propoxyketten wurden zur besseren Übersicht nicht vollständig als Methoxysubstituenten dargestellt.

Die Alken-Cyclophane **OPr-C=C-3** und **OPr-C=C-6** (Abbildung 89) wurden isoliert. Der Erhalt von **OPr-C=C-3** in dieser Reinheit erfolgte aus der Reaktion mit Kalium-*tert*-butoxid und einer Trennung auf einer Normalphasen-HPLC. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 90, oben) zeigt zwei Singuletts im tieffeldverschobenen Bereich bei 6.68 ppm und 6.45 ppm. Dieses Muster erfordert eine C_3 -Achse vertikal zur Molekülebene als Symmetrieelement, sodass drei Mal die gleiche Doppelbindungskonfiguration vorliegt. Aufgrund der Hochfeldverschiebung des Signals der Doppelbindungsprotonen im Vergleich zu denen der (*E*)-Aldehyde, wurde eine All-(*Z*)-Konfiguration interpretiert. Dabei handelt es sich bei dem blau markierten Singulett um das Alkenproton und bei dem

hellgrün markierten um das Aromatenproton, wie es in Abbildung 89b verdeutlicht wird. Zudem resonieren die OPr-Ketten als Multipletts, ähnlich der bereits mehrfach diskutierten, rotationsfixierten Cyclophan-Dimere. Dies lässt im Zusammenhang mit den zwei Singulets auf eine Konformation schließen, in welcher die Aromaten aus der Ringebene herausstehen, wie es in der D_{3h} -symmetrischen Struktur in Abbildung 89a und b) gezeigt ist. Hierdurch handelt es sich bei der ersten Methyleneinheit der Propoxygruppe um diastereotope Protonen mit einer jeweils unterschiedlichen, chemischen Umgebung. Da die Propoxygruppe sich drehen kann und ist auch eine Orientierung des rosa markierten Protons in die Kavität hinein möglich. Aufgrund von darauf einwirkenden Anisotropieeffekten durch die π -Systeme, welche die Kavität aufspannen, wird das rosafarbene, hochfeldverschobene Proton dem zur Kavität orientierten zugeordnet. Entsprechend stammt das dunkelgrün markierte Signal vom von der Kavität weg orientierten Proton. Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit den Zuordnungen der diskutierten Dimer-Cyclophane.

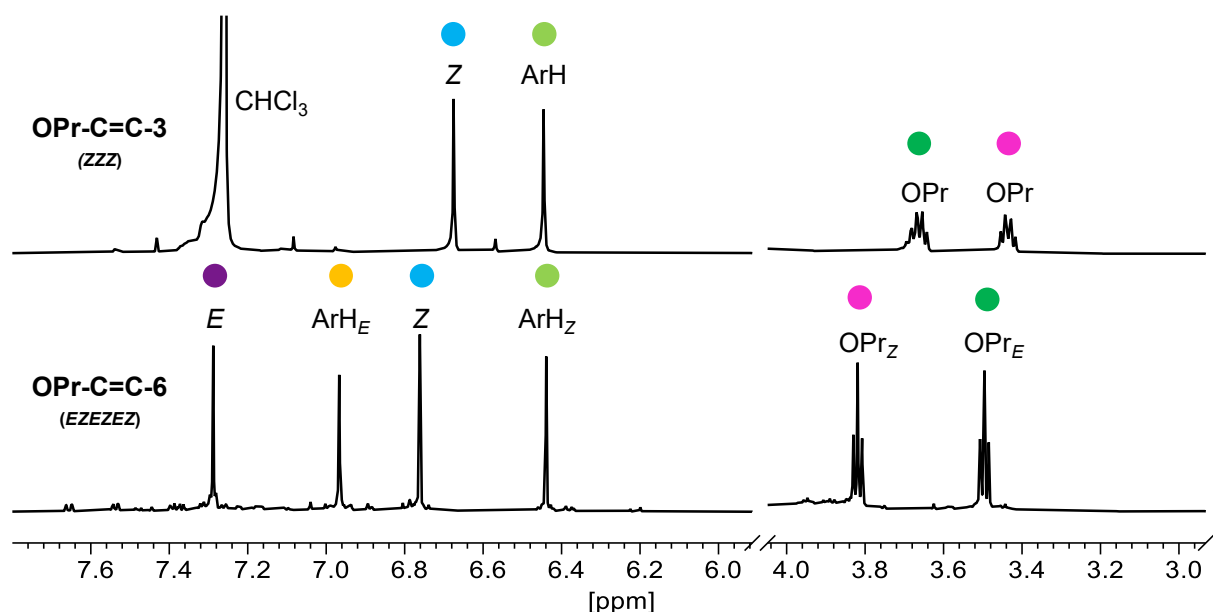


Abbildung 90: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **OPr-C=C-3** (600 MHz, CDCl_3) und **OPr-C=C-6** (600 MHz, CD_2Cl_2). Das DCM-Signal ist zur Übersicht nicht dargestellt. Die vollständigen Spektren sind in Kapitel IV-A abgebildet. Die farbliche Zuordnung der Signale ist in den dreidimensionalen Stabmodellen in Abbildung 93b und d) wiedergegeben.

Für **OPr-C=C-6** ist in Abbildung 89d ein C_3 -symmetrischer Strukturvorschlag in Übereinstimmung mit den erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten abgebildet. Die NMR-Messung wurde in deuteriertem Dichlormethan durchgeführt (Abbildung 90, unten) und weist vier Singulets auf. Diese sind aufgrund der daraus ersichtlichen Symmetrie, chemischen Verschiebungen und 2D-NMR-Spektroskopie zu je drei äquivalenten,

alternierenden (*E*)- und (*Z*)-Doppelbindungen zugeordnet worden. Diese sind als violett (*E*) bzw. hellblau (*Z*) markiert. Die Aromatenprotonen benachbart zur (*Z*)-Doppelbindung ArH_Z (hellgrün) und zur (*E*)-Doppelbindung ArH_E (gelb) wurden ebenfalls identifiziert. Durch diese Alternanz resonieren die Propoxygruppen als zwei Triplets. Vergleichbare hexamere Paracyclophan-hexa-ene wurden durch die Wittig-Umlagerung in 8.6% oder McMurry-Kupplung in 53% erhalten.^[10b, 179] **OPr-C=C-6** konnte in 4% Ausbeute aus der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung isoliert werden. Das entspricht einer Gesamtausbeute von 0.04% über vier Stufen ausgehend vom Dithiol **219**. Hierbei ist jedoch wichtig zu berücksichtigen, dass bei der Schwefelextrusion nicht nur 1% des Hexamers **OPr-S-6**, sondern auch 52% der anderen Makrozyklen von **OPr-S-2** bis **OPr-S-5** erhalten wurden.

Die Cycloalkene **OPr-C=C-4** und **OPr-C=C-5** konnten nicht vollständig mit NMR-Spektroskopie analysiert werden, da die Substanzen sich während der Aufreinigungsversuche veränderten. Um dies näher zu erläutern, ist in Abbildung 91 ein Vergleich dreier ¹H-NMR-Spektren der Aufreinigungsschritte von **OPr-C=C-5** abgebildet. Im oberen Spektrum ist die produktenthaltende Fraktion nach der ersten GPC-Trennung zu sehen (Abbildung 91a). Nach einer weiteren Trennung mit langer Laufzeit, um die verbliebenen signifikanten Verunreinigungen zu entfernen, wurde das mittlere Spektrum erhalten (Abbildung 91b). Dieses weist einen neuen, bisher nicht beobachteten Signalsatz auf. Die markanten Signale sind rot eingerahmt und in f) vergrößert dargestellt. Diese fünf Signale verfügen jeweils über ein etwa gleich großes Integral, überlagern jedoch teilweise mit anderen, kleineren Signalen. Weitere Analytik liegt nicht vor, da die Probe bis zur Messung erneut verändert vorlag (untere Messung, Abbildung 91c), sodass sich nur noch die Signale der Propoxyketten erahnen ließen. Es wird aufgrund der langen GPC-Laufzeiten unter Bestrahlung mit einem PDA-Detektor angenommen, dass es sich bei dem Veränderungsprozess um eine *E-Z*-Isomerisierung handelt. Dies würde auch die zunehmende Anzahl von Signalen im markierten Bereich erklären, da so mehr nicht-äquivalente Protonen vorliegen. Aufgrund der überlagerten Signale, der geringen Intensitäten und den ausschließlich vorhandenen ¹H-NMR-Spektren war eine weitere Zuordnung nicht möglich. **OPr-C=C-5** wird aufgrund der zwei Singulets im ¹H-NMR-Spektrum (oben) als All-(*Z*)-Verbindung (Abbildung 91e) vermutet, wie es für **OPr-C=C-3** auch der Fall ist. Die zwei Triplets der Propoxyketten belegen, dass die Propoxyketten nicht-diastereotope Protonen enthalten (blau hervorgehoben, vergrößert in Abbildung 91d). Die Seitenketten liegen jedoch in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen vor. Dies wäre durch eine Orientierung in die Kavität hinein und aus der Kavität heraus der Fall.

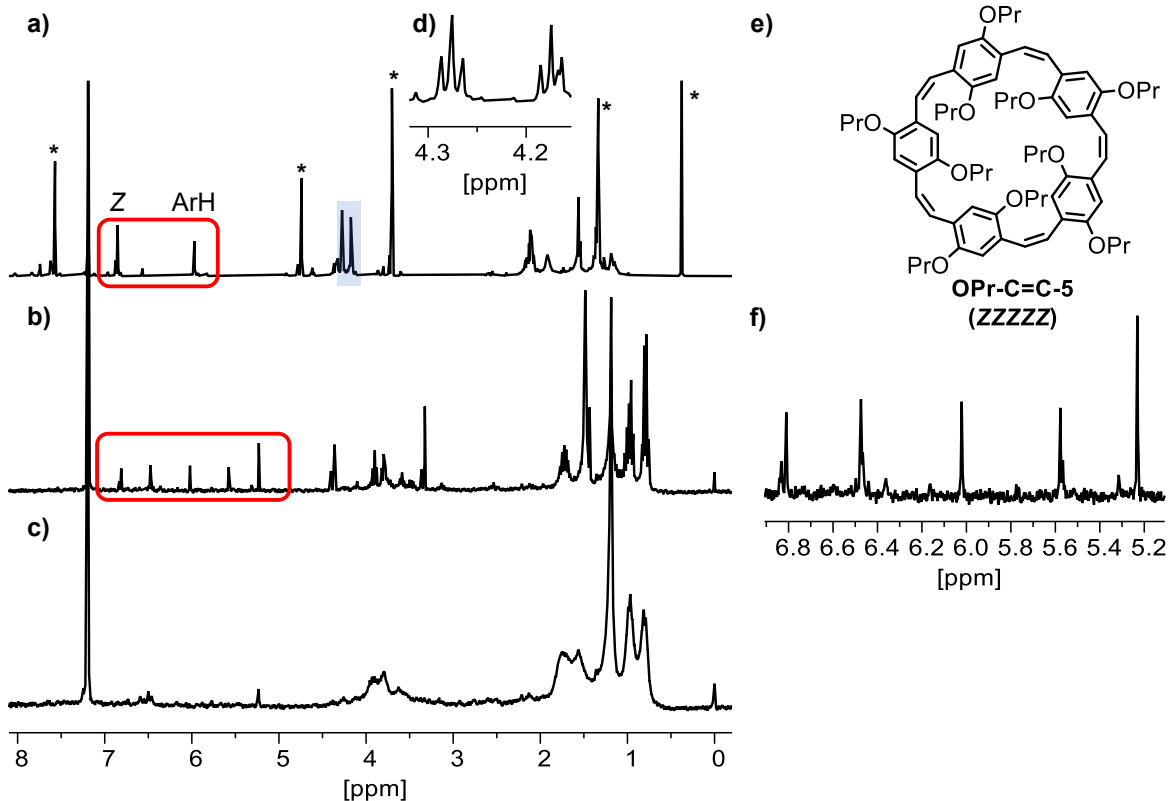


Abbildung 91: ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) der Fraktionen, die **OPr-C=C-5** enthielten. Nach erster GPC-Trennung (oben, 600 MHz), nach erneuter Injektion (mittig, 300 MHz) und nach sieben Tagen Lagerung (unten, 300 MHz)

In Abbildung 92a und b) sind die erhaltenen ¹H-NMR-Spektren zweier Isomere von **OPr-C=C-4** abgebildet. **OPr-C=C-4** wurde aus zwei unabhängigen Ansätzen mit unterschiedlichen ¹H-NMR-Spektren erhalten. Das obere NMR-Spektrum zeigt acht Singulettis im Bereich der Aromatensignale, wohingegen die andere Messung (Abbildung 92b) vier Singulettis mit einer solchen chemischen Verschiebung aufweist. Drei mögliche Konfigurationsisomere sind in Abbildung 92c-e) mit der zu erwartenden Anzahl an Protonensignalen im ¹H-NMR-Spektrum gezeigt. Die Alkenbindungen wurden zur besseren Unterscheidung in Rot (*E*) bzw. Blau (*Z*) hervorgehoben. Entsprechend erfolgte die Zuordnung für das oben gezeigte Spektrum zur Konfiguration mit drei (*Z*) und einer (*E*)-Doppelbindung. Die Struktur ist in Abbildung 92d) zu sehen. Das auffällig stark tieffeldverschobene Singulett bei 7.89 ppm wurde entsprechend als (*E*)-Doppelbindung interpretiert, sodass drei Singulettis für nicht-äquivalente Protonen der drei übrigen (*Z*)-Doppelbindungen, sowie vier Singulettis für die Aromatenprotonen verbleiben. Diese Zuordnung stimmt gut mit den erhaltenen Vergleichsdaten der Aldehyde **Al-m** und Cycloalkene **OPr-C=C-3**, sowie **OPr-C=C-6** überein. Anhand der beobachteten Signale des Isomers (*EZZZ*)-**OPr-C=C-4** wird für das zweite Isomer im unteren Spektrum aufgrund

der chemischen Verschiebung der vier Singulett-Signale ein symmetrisches System mit ausschließlich (Z)-Doppelbindungen vermutet. Dies würde (ZZZZ)-OPr-C=C-4 entsprechen (Abbildung 92c). Hinsichtlich der zwei Signale für Aromaten - und Alkenprotonen wäre jedoch ein Satz von je zwei (E)- und (Z)-Doppelbindungen zutreffender, da (ZZZZ)-OPr-C=C-4 je ein Singulett erwarten lassen würde. Dies könnte sich ändern, sofern die Protonen bspw. durch gehinderte Rotation oder durch ins Ringinnere bzw. aus dem Ring herausragende Protonen in verschiedenen Umgebungen vorliegen. Damit gehen eine Nicht-Äquivalenz der betroffenen Protonen und unterschiedliche chemische Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum einher. Für eine tiefere Analyse wären zweidimensionale NMR-spektroskopische Messungen notwendig gewesen. Diese waren aufgrund des bereits anhand von OPr-C=C-5 erläuterten Verlusts der Substanzen durch lange Bestrahlungszeiten mit dem PDA-Detektor bei der GPC-Trennung nicht möglich.

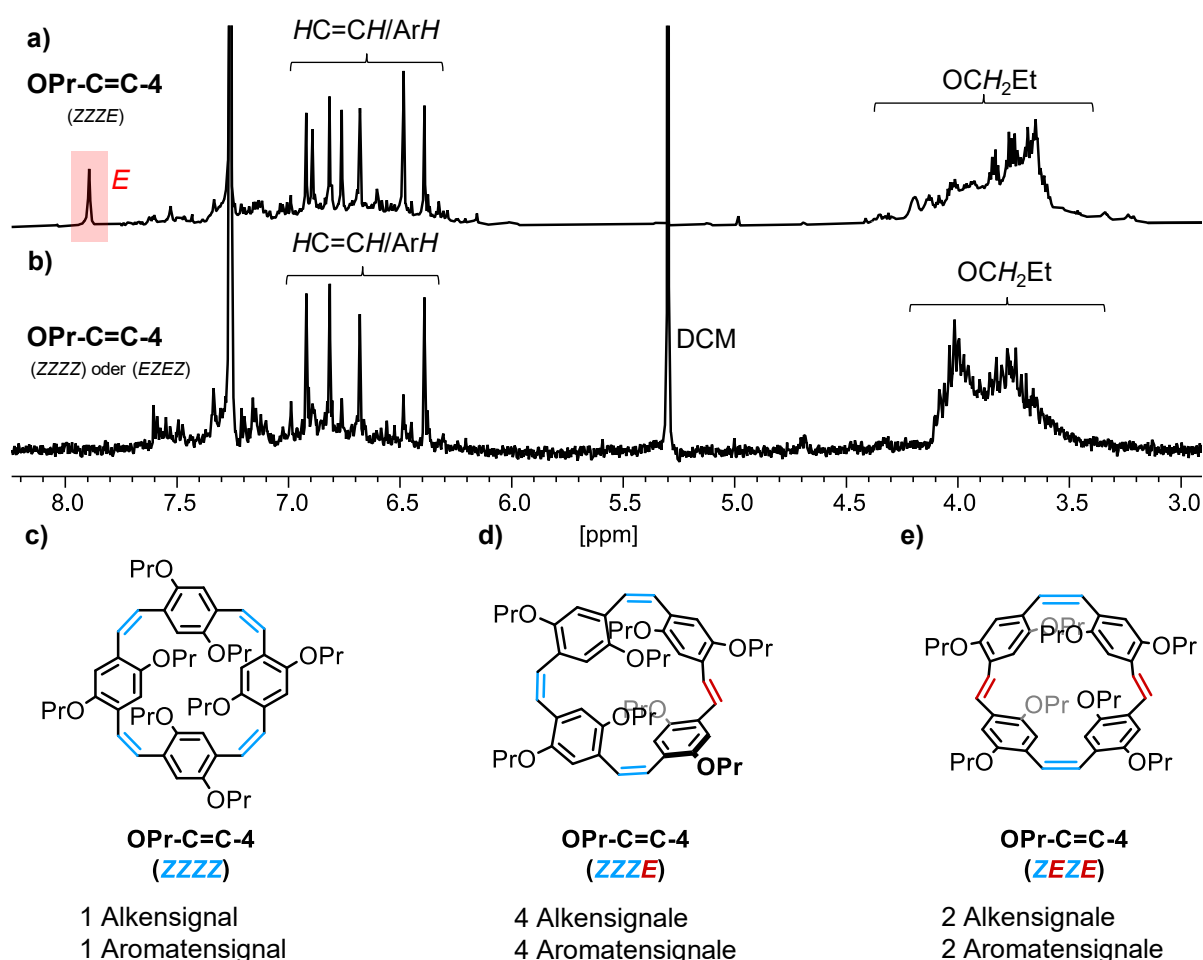


Abbildung 92: a) Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren zweier Isomere von OPr-C=C-4. a) 600 MHz, CDCl_3 , b) 301 MHz, CDCl_3 . Die vollständigen Spektren sind in Kapitel IV-A abgebildet. c-e) Strukturen von möglichen Konfigurationsisomeren von OPr-C=C-4.

Um den Erhalt des Cycloalkens **OPr-C=C-4** zu bestätigen, wurde mit einer Teilfraktion der Fraktion aus Abbildung 92b eine Hydrierung mit einer Spatelspitze Palladium auf Kohlenstoff unter einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Die MALDI-Massenspektren von **OPr-C=C-4** (a) und des aus der Hydrierung (i) erhaltenen Rohprodukts (b) sind in Abbildung 93 abgebildet. Abbildung 93a zeigt neben dem Molekülionensignal zwei Sauerstoffaddukte, wie es auch bei den Thioethern beobachtet wurde und möglicherweise durch eine Epoxidierung von Alkenbindungen in der Messung begründbar ist. Nach der Hydrierung (i) wurde das erwartete Signal $[M+8H]^+$ bei $m/z = 880$ vorgefunden, dessen Isotopenmuster auf einen Anteil mit einer verbleibenden Doppelbindung hinweist. Durch dieses Experiment konnte die erfolgreiche Bildung des Cyclophans **OPr-C=C-4** nachgewiesen werden.

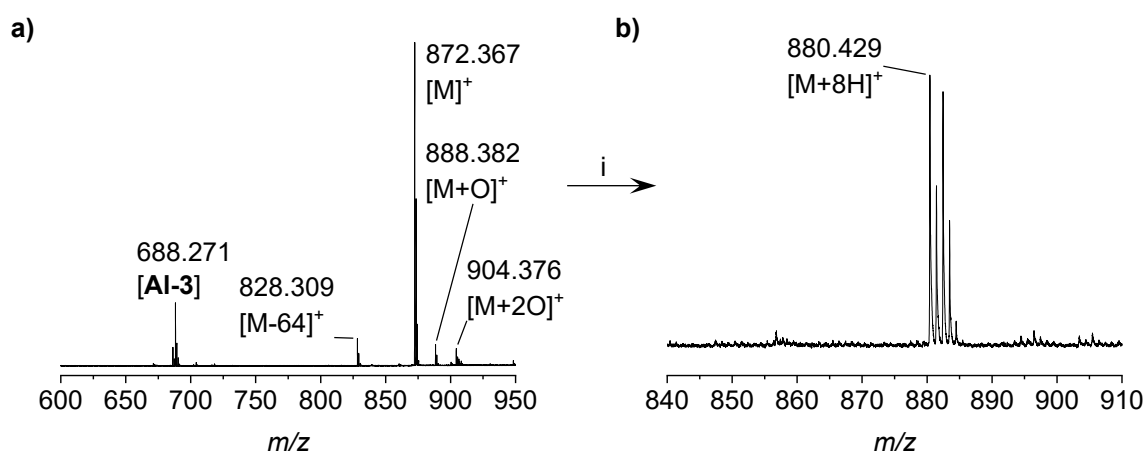


Abbildung 93: Ausschnitte der MALDI-Massenspektren von: a) **OPr-C=C-4** enthaltende Fraktion und b) des nach der Hydrierung durch i erhaltenen Rohprodukts. i Pd/C, EtOH, H₂ (1 atm.), RT, 16 h.

Die ¹H-DOSY-Messung von **OPr-C=C-3** zeigt einen unveränderten solvodynamischen Radius (r_s) von 0.54 nm im Vergleich zum Sulfonvorläufer **OPr-SO₂-3**. Die ¹DOSY-Daten sind in Kapitel IV-B abgebildet. Von **OPr-SO₂-4** zu (*EZZZ*)-**OPr-C=C-4** und **OPr-SO₂-6** zu **OPr-C=C-6** sinken die Werte von r_s erwartungsgemäß durch die Ringverengung von 0.72 nm auf 0.58 nm bzw. 1.03 nm auf 0.88 nm ab.

Neben den Aldehyden und Alken-Cyclophanen war es möglich zwei Zwischenprodukte der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung des Trimers **OPr-SO₂-3** zu isolieren. Wie durch NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Messungen bestätigt, handelt es sich hierbei um das einfach umgesetzte Edukt **OPr-(SO₂)₂-C=C-3** mit zwei SO₂-Einheiten und einer Doppelbindung, sowie das zweifach umgesetzte Dien **OPr-SO₂-(C=C)₂-3** mit einer Sulfon-Einheit und zwei Doppelbindungen.

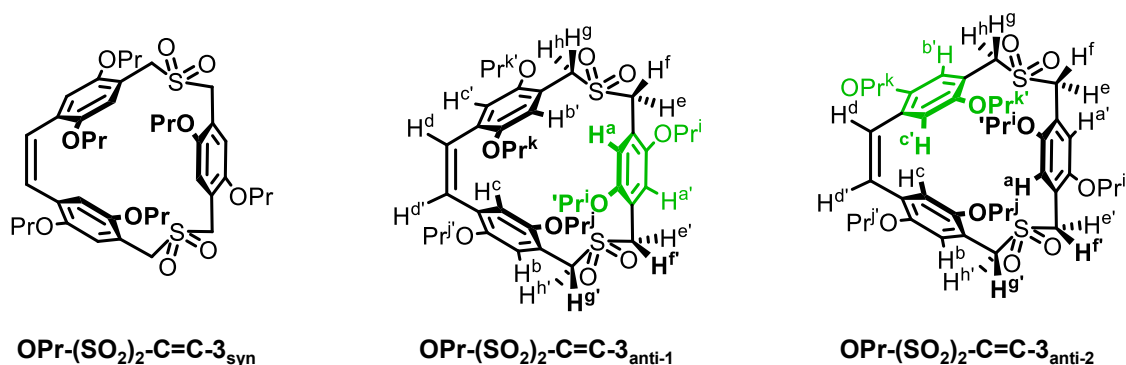


Abbildung 94: Strukturen möglicher Isomere von $\text{OPr}-(\text{SO}_2)_2-\text{C}=\text{C}-\mathbf{3}$ in *syn*- (links) und *anti*-Konformation (mittig und rechts). In grün ist der Unterschied der *anti*-Isomere gegenüber der *syn*-Form markiert. In den *anti*-Isomeren sind zudem alle per ^1H -NMR-Spektroskopie unterscheidbaren Protonen $\text{H}^a - \text{H}^h$ und $\text{H}^{a'} - \text{H}^{h'}$ gekennzeichnet, wobei zur besseren Übersicht die Propoxyseitenketten als OPr zusammengefasst wurden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Monoen $\text{OPr}-(\text{SO}_2)_2-\text{C}=\text{C}-\mathbf{3}$ (Abbildung 95a) erweist sich als komplexer als zunächst angenommen, wenn man auch hier von der *syn*-Form ausgeht, wie es bei dem Trien $\text{OPr}-\text{C}=\text{C}-\mathbf{3}$ und dem Dien $\text{OPr}-\text{SO}_2-(\text{C}=\text{C})_2-\mathbf{3}$ der Fall ist. Daher sind in Abbildung 94 drei mögliche Isomere des Disulfons gezeigt. Die *syn*-Form ($\text{OPr}-\text{SO}_2-(\text{C}=\text{C})_2-\mathbf{3}_{\text{syn}}$, links, HTHTHT, C_2) unterscheidet sich dabei von den beiden *anti*-Isomeren durch jeweils eine um 180° gedrehte aromatische Einheit. Dies war bereits bei den vorherigen besprochenen Paracyclophanstrukturen der Fall, doch sind hier zwei *anti*-Isomere möglich, da die Rotation der monomeren Einheit gegenüber der Alkendoppelbindung ($\text{OPr}-\text{SO}_2-(\text{C}=\text{C})_2-\mathbf{3}_{\text{anti-1}}$, mittig, C_1) zu einer anderen Struktur führt als die entsprechende Drehung eines Aromaten benachbart dazu ($\text{OPr}-\text{SO}_2-(\text{C}=\text{C})_2-\mathbf{3}_{\text{anti-2}}$, rechts, C_1). Zur Verdeutlichung sind die gegenüber dem *syn*-Isomer gedrehten Aromaten in den *anti*-Strukturen grün hervorgehoben. Die *anti*-Isomere besitzen keine Symmetrieelemente und haben daher die Punktgruppe C_1 .

Für beide *anti*-Rotamere ist die doppelte Anzahl an Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu erwarten als es für $\text{OPr}-\text{SO}_2-(\text{C}=\text{C})_2-\mathbf{3}_{\text{syn}}$ der Fall wäre. Im Ausschnitt Abbildung 95b des ^1H -NMR-Spektrums ist der Bereich der tieffeldverschobenen Protonen vergrößert dargestellt (blau eingerahmt). Auffällig ist hierbei, dass die Protonen der Doppelbindung (d/d') nicht äquivalent vorliegen und dadurch als zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von 11.5 Hz aufspalten. Die Doppelbindung wurde aufgrund der chemischen Verschiebung der (*Z*)-Konfiguration zugeordnet. Des Weiteren sind hierin sechs Singulets von Aromatenprotonen zu erkennen, wobei eines mit der Doppelbindung bei 6.51 ppm überlappt und zwei weitere überlagern. Diese sind in einer weiteren Vergrößerung (grün eingerahmt) zu erkennen. Es war möglich die Protonen c/c' in einem

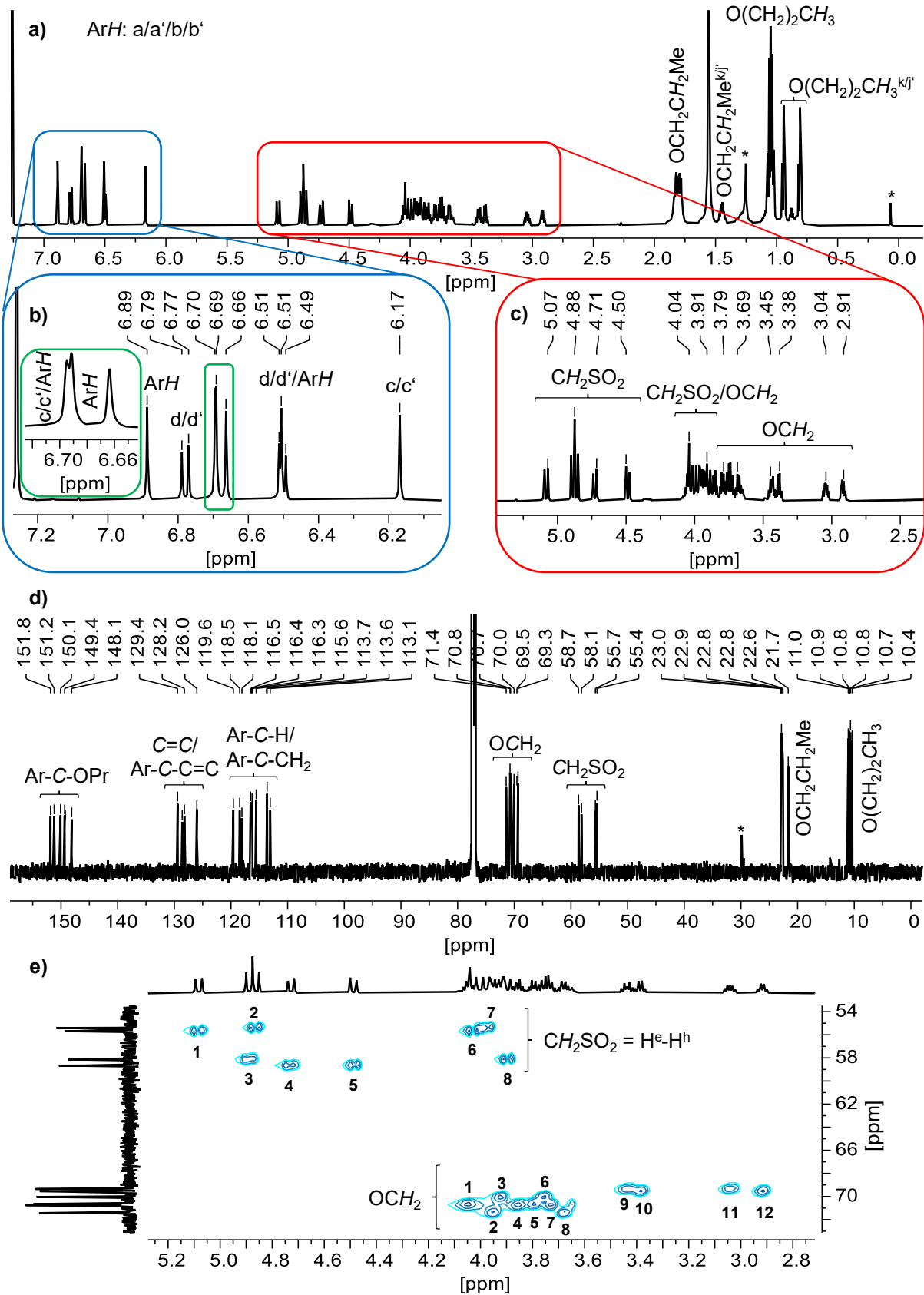


Abbildung 95: NMR-Spektren des isolierten Zwischenprodukts **OPr-(SO₂)₂-C=C-3**. a) ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃) mit vergrößerten Ausschnitten in b) und c). d) ¹³C-NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl₃) und e) Ausschnitt des ¹H-¹³C-HSQC-NMR-Spektrums. *Silikontuff.

3J -Abstand zur Doppelbindung zu identifizieren. Die übrigen Protonen und Kohlenstoffatome konnten mit den erhaltenen NMR-Messungen bei 600 MHz in deuteriertem Chloroform über ^1H - ^{13}C -HSQC- und -HMBC-NMR-Spektren der chemischen Natur, jedoch nicht dem exakten Atom, zugeordnet werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abbildung 95c gezeigt, wobei die Signalgruppen der chemischen Natur zugeordnet worden sind. Eine detaillierte Auflistung der Signale ist in Kapitel II-0 (S. 352) aufgeführt. Der in Abbildung 95c vergrößerte Bereich zeigt erkennbar fünf Dubletts von diastereotopen, benzylichen Protonen CH_2SO_2 , wovon zwei bei einer chemischen Verschiebung von 4.88 ppm überlagern. Im gezeigten Ausschnitt des ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektrums (Abbildung 95e) wird deutlich, dass weitere benzyliche Protonen im Bereich der überlagernden Multipletts der diastereotopen OCH_2 -Protonen liegen. Insgesamt lassen sich somit acht CH_2SO_2 -Signale und zwölf Resonanzen von OCH_2 -Protonen identifizieren. Wie auch die Protonen der Doppelbindung spalten die benzylichen Protonen mit einer Kopplungskonstanten von $J = 14.1\text{-}15.0$ Hz auf. Die doppelte Anzahl der Protonen- und Kohlenstoffsignale bestätigt den Erhalt einer der *anti*-Strukturen, wobei auf Basis der vorliegenden Daten nicht bestimmt werden kann, um welche der beiden es sich handelt. Die niedrige Symmetrie des Moleküls äußert sich bis zu den peripheren Protonen der Propoxyketten, da die Protonen der zweiten Methylengruppe drei Signale aufweisen, wovon eines mit dem Signal des Wassers überlagert. Das gleiche gilt für die Methylgruppen, welche ebenfalls ein Multiplett von vier Methylgruppen und zwei Triplets von je einer weiteren Methylgruppe aufweist. Aufgrund der Zuordnung des nachfolgend besprochenen anderen Zwischenprodukts wurden in einem Analogieschluss die hochfeldverschobenen Signale der Seitenkette den Propoxyseitenketten benachbart zur Alkendoppelbindung zugeordnet.

In Abbildung 96a ist die Struktur von **OPr-SO₂-(C=C)₂-3_{syn}** aufgezeigt (links). Zudem wurde die Struktur mit Kennzeichnung aller per ^1H -NMR-Spektroskopie unterscheidbaren Protonen dargestellt (rechts). Bei der Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrums von **OPr-SO₂-(C=C)₂-3** (Abbildung 96b) wird aufgrund der geringeren Anzahl von Signalen die höhere Symmetrie gegenüber dem Disulfon deutlich. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass es sich hierbei um das Isomer in *syn*-Form handelt. Die Vergrößerung auf den Bereich der Aromatenprotonen (Abbildung 96c) zeigt drei Singuletts der Protonen der Aromaten (a-c), was der Erwartung für das System entspricht. Des Weiteren werden zwei Dubletts als AB-System mit einem Dacheffekt und einer Kopplungskonstante von 11.2 Hz bei 6.63 ppm und 6.55 ppm detektiert, welche den Protonen der Alkene (d und e) zugeordnet wurden. Der ^1H -NMR-Ausschnitt Abbildung 96d zeigt zwei Dubletts der

benzylichen Protonen neben der Sulfongruppe und vier Multipletts für die sechs OCH₂-Gruppen. Daraus lässt sich ableiten, dass auch in diesem Molekül die Protonen benachbart zur Sulfongruppe (g und h), als auch die OCH₂-Protonen (i – n), als diastereotope Protonen vorliegen. Die übrigen Protonen der Alkylkette weisen je drei Signale auf, welche den entsprechenden Seitenketten zugeordnet werden konnten.

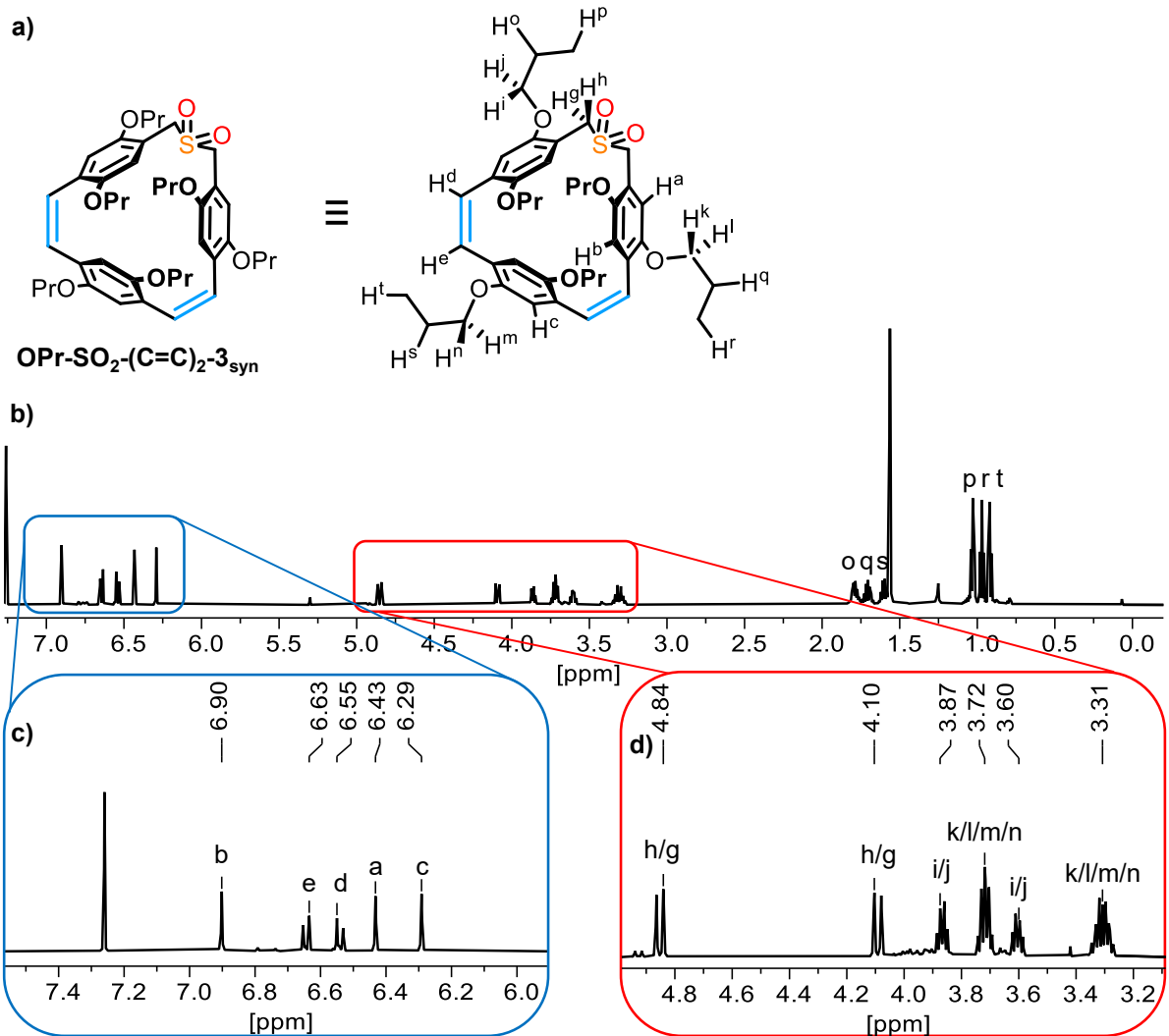


Abbildung 96: a) Struktur des isolierten Zwischenprodukts **OPr-SO₂-(C=C)₂-3_{syn}** (links) mit Kennzeichnung aller per ¹H-NMR-Spektroskopie unterscheidbaren Protonen H^a – H^t (rechts). b) ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃) der Struktur aus a) mit vergrößerten Ausschnitten in c) und d).

Die besprochenen Ergebnisse der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung der Sulfone **OPr-SO₂-n** weisen mehrere Besonderheiten auf, welche in weiterführenden Arbeiten untersucht werden können. So wurde das Gemisch der beiden Rotamere **OPr-SO₂-3_{syn}** und **OPr-SO₂-3_{anti}** eingesetzt und ausschließlich der Alkenzyklus entsprechend der *syn*-Orientierung isoliert. Dies kann sterische Gründe haben, da die Seitenketten durch die Ringverengung näher beieinander liegen und in der *anti*-Form zwei Propoxy substituenten

zu nahe beieinanderstehen würden. Dies ist in Abbildung 97 anhand der in blau bzw. rot hervorgehobenen Seitenketten veranschaulicht. Die erhaltenen Zwischenprodukte unterstützen diesen Verdacht, da das Monoalken-Disulfon als ein *anti*-Isomer **OPr-SO₂-(C=C)₂-3_{anti-1/2}** und das weiter verengte Bisalken-Monosulfon als *syn*-Isomer **OPr-SO₂-(C=C)₂-3_{syn}** isoliert wurden. Im Fall der Umsetzung des Tetramers **OPr-SO₂-4** kam es zu zwei unterschiedlich-

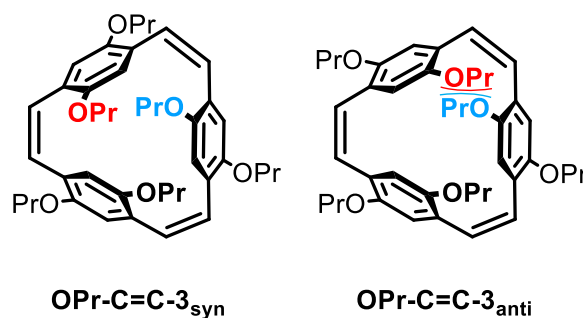
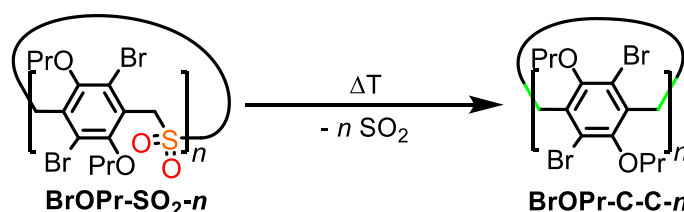


Abbildung 97: Gegenüberstellung der *syn*- und *anti*-Isomere von **OPr-C=C-3** mit Hervorhebung der sterisch konkurrierenden Seitenketten.

en isolierten Spezies von **OPr-C=C-4**, was zum einen eine vorhandene Selektivität der Reaktion für ein Konfigurationsisomer, zum anderen aber auch die Empfindlichkeit des Reaktionsergebnisses auf die Reaktionsbedingungen hervorhebt. Zumal kein signifikanter, präparativer Unterschied in der Reaktionsführung durchgeführt wurde. Neben diesen Auffälligkeiten kam es noch zur Bildung der konjugierten Bisaldehyde als Produkte der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung. Diese Nebenreaktion ist nach aktuellem Kenntnisstand der Literatur noch nicht verzeichnet worden.

3.6.5. Die Sulfonpyrolyse

Die Sulfonpyrolyse wurde in der Literatur^[23a] bereits für ein tetrameres Sulfon-Cyclophan eingesetzt (Kapitel 1.3.2, Schema 13) und sollte für die weitere Funktionalisierung der Sulfone **BrOPr-SO₂-n** erprobt werden, da aus dieser Reihe die höchsten Cyclophanvertreter bis hin zum Nonamer erhalten wurden.

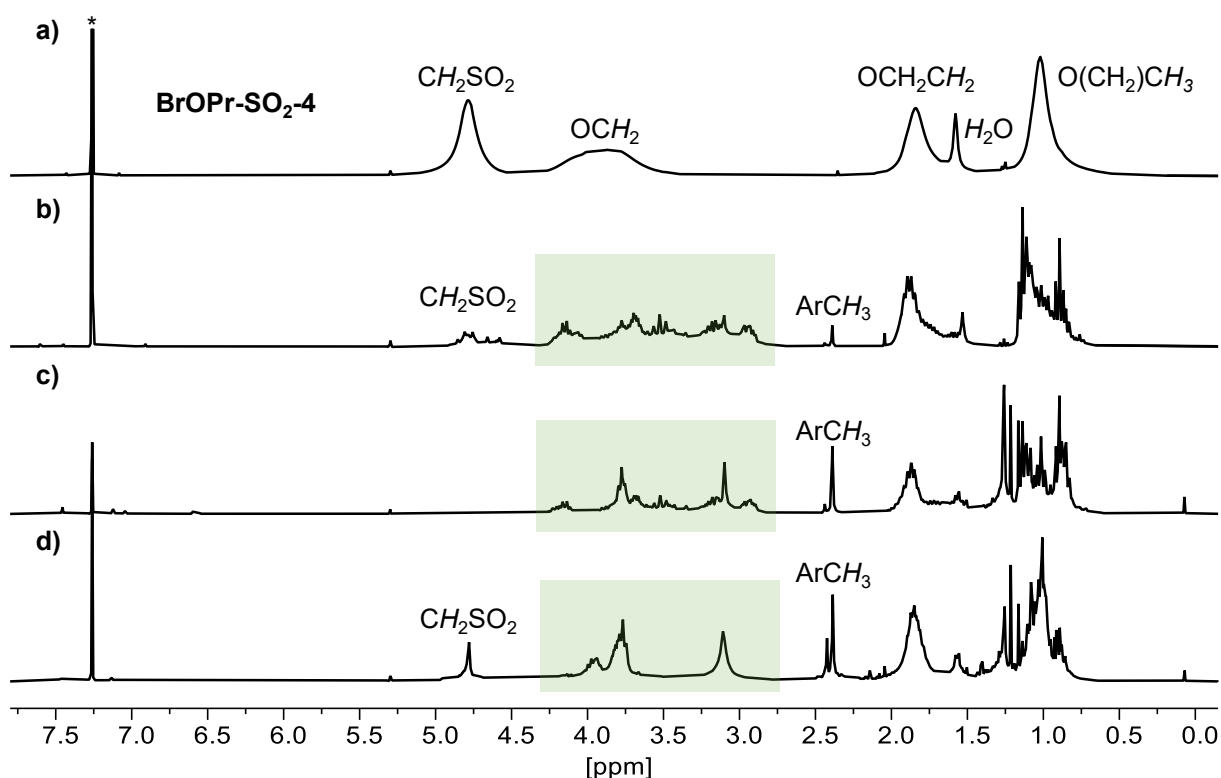


Schema 86: Angestrebte Sulfonpyrolyse von **BrOPr-SO₂-n**.

Aus den bisherigen Methoden war es nur durch die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung möglich die entschwefelten höheren Cyclophane bis hin zum Hexamer nachzuweisen. Eine zur Sulfonpyrolyse gängige Blitz-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur stand nicht zur Verfüg-

Tabelle 18: Versuchsreihe verschiedener Methoden zur Sulfonylpyrolyse von **BrOPr-SO₂-4** nach Schema 86.

Eintrag	Methode	Bedingungen	Ergebnis
1	Heißluftföhn	500 °C/ 10 ⁻² mbar/ 5 min	MS-Nachweis von BrOPr-C-C-4 -Fragmenten
2	In Toluollösung	140 °C/ n.b./ 16 h	Zersetzung
3	In Xylollösung	180 °C/ n.b./ 16 h	Edukt
4	Kugelrohrföfen	300 °C/ 10 ⁻³ mbar/ 24 h	Edukt
5	Thermogravimetrie	310 °C/ 1 bar/ 30 min	MS-Nachweis von BrOPr-C-C-4

**Abbildung 98:** ¹H-NMR-Spektren (301 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-4** (a), ¹H-NMR-Spektrum der Rohsubstanz nach Erhitzen mittels Heißluftföhn (b), mittels TGA (c-d). Fraktion 1 (c, eluiert mit PE:DCM, 2:1) und Fraktion 2 (d, eluiert mit Ethylacetat) nach Filtersäule.

ung, daher wurden anhand von **BrOPr-SO₂-4** entsprechend Schema 86 verschiedene Durchführungen erprobt. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 18 zusammengetragen.

Das Erhitzen mit einem Heißluftföhn von **BrOPr-SO₂-4** in einem evakuierten Schlenkrohr führte zu einem farblosen, kondensierten Film (Eintrag 1). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt im direkten Vergleich zu dem Startmaterial **BrOPr-SO₂-4** (Abbildung 98a) noch Spuren von Protonen in α -Position zu einer Sulfoneinheit (Abbildung 98b). Per MALDI-Massen-

spektrometrie wurde das Produkt **BrOPr-C-C-4** mit Abspaltung von Propeneinheiten detektiert, durch Zugabe von Cäsiumiodid dagegen wurde die Serie der SO_2 -Verluste von **BrOPr-SO₂-4** bis **BrOPr-C-C-4** detektiert (Kapitel IV-J, Abbildung 734). Die in den Einträgen 2-4 aufgelisteten Bedingungen führten nicht zu der angestrebten Reaktion.

Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) sollte mehr Aufschluss über die benötigte Temperatur zum SO_2 -Verlust von **BrOPr-SO₂-4** geben. Die Messung wurde unter einem Stickstoffstrom mit 10 °C min^{-1} durchgeführt (Abbildung 99a). Bei 300 °C beginnt in der Gewichtskurve eine signifikante Massenabnahme, die bis 328 °C anhält und 16% beträgt (grüner Rahmen). Dieser Massenverlust wird von einem negativen Ausschlag der DSC-Kurve begleitet, sodass ein endothermer Prozess nachgewiesen wird. Dieser kann durch den Verlust von gasförmigem Schwefeldioxid erklärt werden. Der Gewichtsverlust durch die Abspaltung von Schwefeldioxid bei der Transformation von **BrOPr-SO₂-4** zu **BrOPr-C-C-4** (Schema 87) würde 14.5% betragen und stimmt damit sehr gut mit den beobachteten Daten überein. Nach weiterem Erhitzen tritt ab 350 °C ein starker Gewichtsverlust begleitet von einem positiven DSC-Ausschlag auf (brauner Rahmen). Das anschließend erhaltene schwarze Material war unlöslich in Chlorform, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid. In einem Folgeexperiment (Abbildung 99b) wurde die Temperatur bei 310 °C für 30 min gehalten und anschließend wieder heruntergefahren, sodass nur der erwartete Verlust von Schwefeldioxid (grüner Rahmen) nicht aber die vollständige Zersetzung eingeleitet wird.

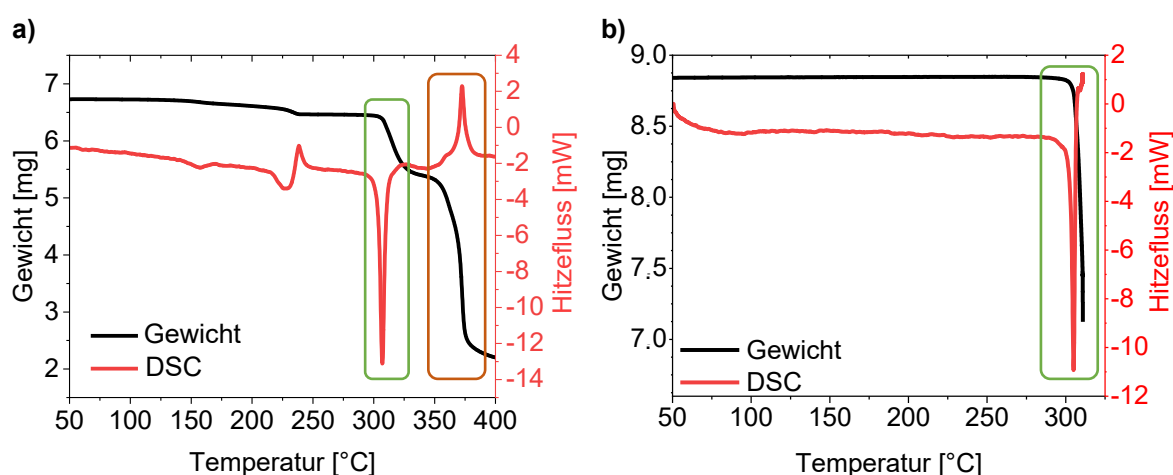
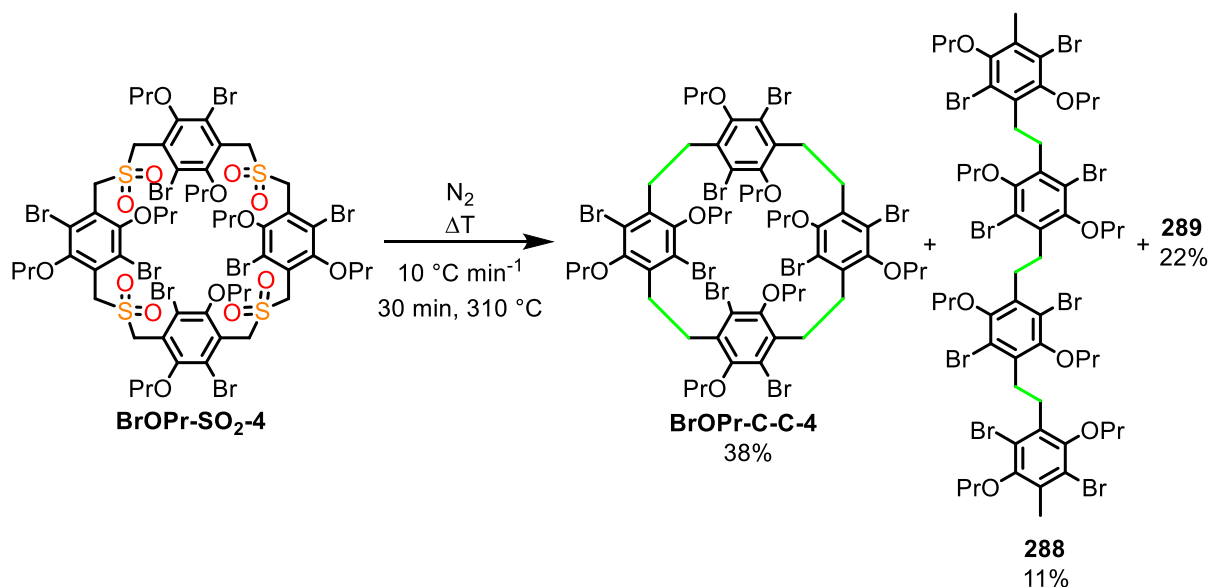


Abbildung 99: TGA (10 °C min^{-1} , N_2 -Strom) von **BrOPr-SO₂-4**. Schwarze Linie: Gewichtskurve, rote Linie: DSC-Kurve. Grüner Rahmen: SO_2 -Verlust, brauner Rahmen: Zersetzung. a) $50\text{--}400\text{ °C}$. b) $50\text{--}311\text{ °C}$.

Das erhaltene Material war ein braunes, vollständig lösliches Öl, welches säulenchromatografisch in zwei Fraktionen (Abbildung 98c und d) aufgetrennt wurde. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Rohsubstanzen ist bereits ein ähnliches Reaktionsergebnis zu Abbildung 98b zu erkennen. Die polarere, zweite Fraktion enthielt weiterhin Sulfongruppen, was an dem CH_2SO_2 -Signal ersichtlich ist. In dem grün hervorgehobenen Bereich ist eine signifikante Veränderung gegenüber dem Startmaterial auszumachen, während in b) und c) Methylgruppen als Singulets identifiziert werden können.



Schema 87: Durchgeführte Sulfonpyrolyse von **BrOPr-SO₂-4** mittels TGA. Die möglichen Strukturen von **289** sind in Abbildung 100 aufgeführt.

Eine Auftrennung der in Abbildung 98c gezeigten Fraktion per Gelpermeationschromatografie ergab wiederum zwei Produkte. Diese wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie als das Zielmolekül **BrOPr-C-C-4** in 38% isolierter Ausbeute, sowie als die offenkettige Struktur **288** in 11% isolierter Ausbeute identifiziert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei 4.78 ppm (Abbildung 98d) entspricht benzyllischen Protonen in α -Position zu einer SO_2 -Gruppe. Zudem können an den Singulets von Methylgruppen bei 2.42 ppm und 2.39 ppm offenkettige Strukturen erkannt werden. Per MALDI-Massenspektrometrie wurde diese Fraktion als eine Mischung von Makrozyklus und offenkettiger Struktur mit zwei verbliebenen SO_2 -Einheiten bestimmt, welche in 22% Ausbeute aus der Pyrolyse erhalten wurden. Offenkettige Strukturen sind wie in der Einleitung erörtert (Kapitel 1.3.2), gängige Nebenprodukte bei der Sulfonpyrolyse und können durch Vakuum oder kurzzeitiges Erhitzen umgangen werden.^[23d] Beide Parameter können in weiteren Arbeiten mit einer Blitz-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur berücksichtigt werden, um diese Sulfonpyrolyse der Sulfon-Cyclophane zu optimieren.

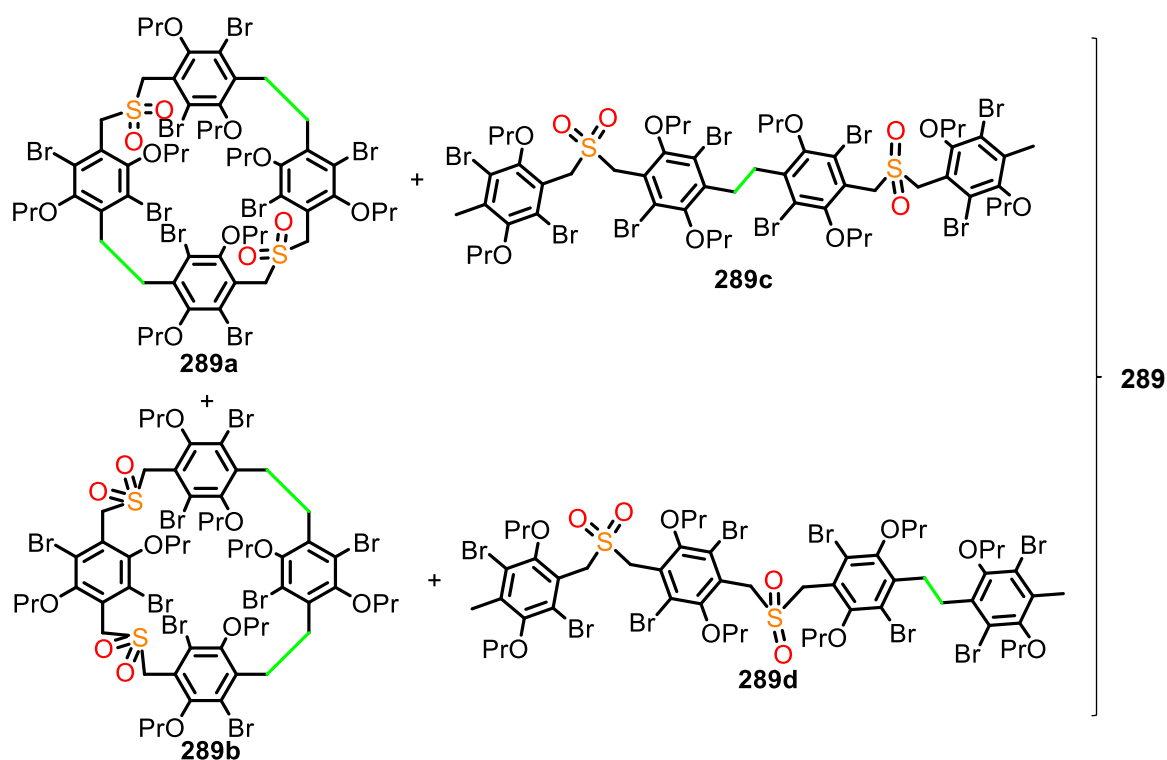


Abbildung 100: Strukturen der möglichen unvollständig pyrolysierten Produkte **289** der Fraktion aus Abbildung 98d.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **BrOPr-C-C4** zeigt in Chloroform bei 600 MHz mehrere überlappende Multipletts der OCH₂- und Ethylenbrückenprotonen (Abbildung 101a). Darunter liegen noch weitere breite Signale. Anhand des ¹³C-NMR-Spektrums ist ersichtlich, dass das Tetramer isoliert wurde (Abbildung 101b). Auffällig ist jedoch, dass für jede Kohlenstoffposition vier Signale detektiert wurden, was in dem Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums der Ethylenprotonen zu sehen ist (Abbildung 101c). Die für das ¹H-NMR-Spektrum erfolgte Zuordnung gelang mit dem in Abbildung 101d gezeigten HSQC-NMR-Spektrum. Eine exakte Zuordnung war mit den gegebenen Daten nicht möglich. Eine Erklärung für die multiplen Signale im ¹³C-Spektrum wäre der Erhalt eines Isomerengemischs von **BrOPr-C-C-4**. Bereits bei dem Sulfonylprodukt der Pyrolyse **BrOPr-SO₂-4** war bei Raumtemperatur eine Koaleszenz zu beobachten. Durch die mit dem SO₂-Verlust einhergehende Ringverengung um weitere vier Brückenatome ist zu erwarten, dass die Einschränkung der Rotationsfähigkeit des Systems weiter zunimmt. Folglich könnten mehrere, stabile Isomere vorliegen, wie es bei den diskutierten, trimeren Cyclophanen der Fall ist. Diese Schlussfolgerung wird durch die zu beobachtenden Signale im ¹H-NMR-Spektrum unterstützt, da die Signale der Ethylenbrücken auf Dubletts schließen lassen, wie z. B. bei 3.36 ppm mit $J = 10.6$ Hz. Eine weitere Untersuchung der übrigen Dubletts von 2.90-3.23 ppm und 3.43-3.57 ppm war aufgrund der starken Über-

lagerung nicht zweifelsfrei möglich. Ein analoges, unsubstituiertes [2.4]Paracyclophan der Tabushi-Gruppe hat einen Koaleszenzpunkt bei $-88\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CS_2 , 100 MHz).^[9e] Zur weiteren Untersuchung wurden von **BrOPr-C-C-4** ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen bis $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 700 MHz in Tetrachlorethan aufgenommen (Abbildung 102). Der Ausschnitt beschränkt sich auf den Bereich der benzylichen und OCH_2 -Protonen. Die Signale fallen mit steigender Temperatur zunehmend zusammen, doch konnte ein sichtbarer Koaleszenzpunkt nicht beobachtet werden.

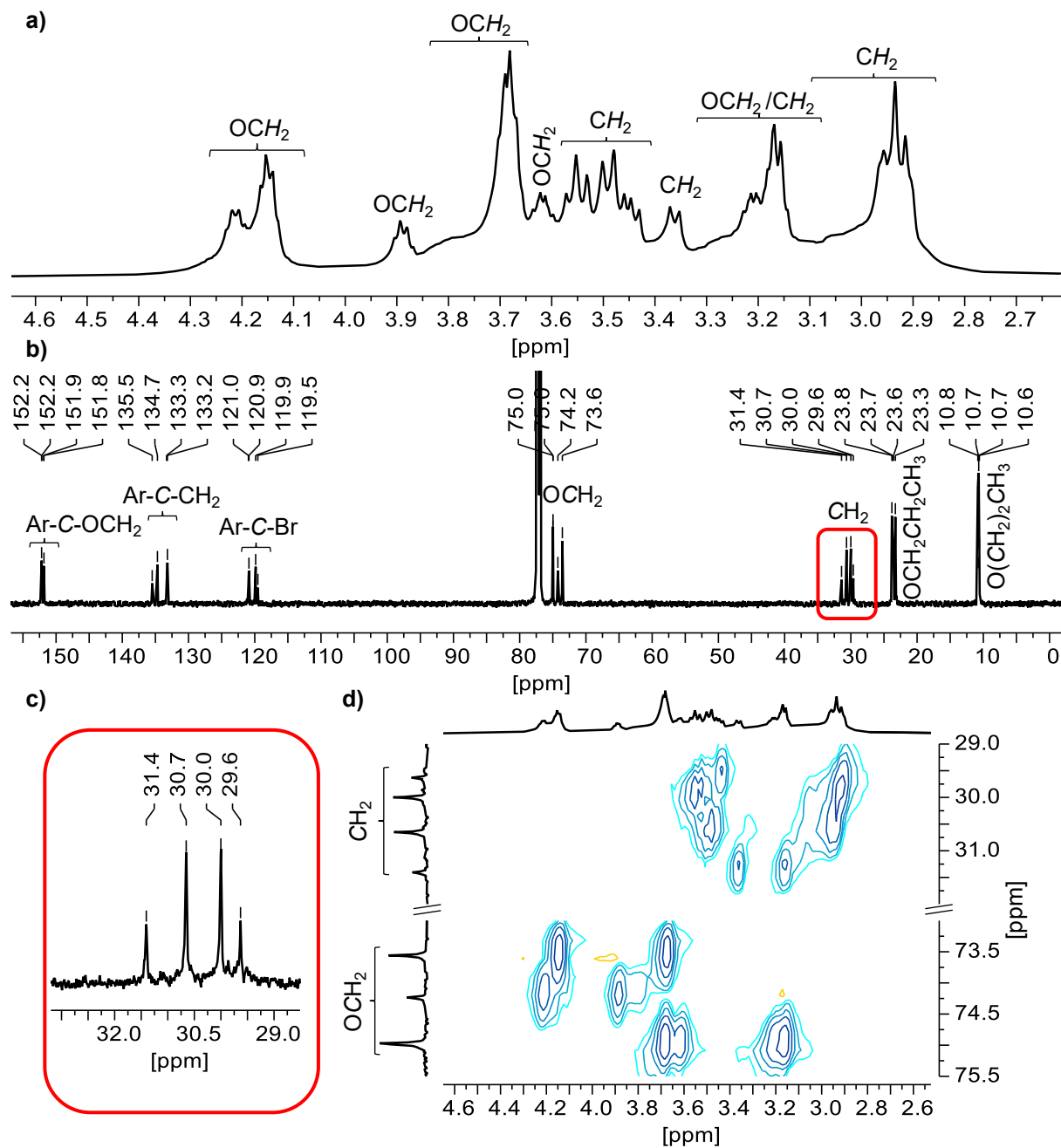


Abbildung 101: a) ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3), b) ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3), c) Ausschnitt von b) und d) ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von **BrOPr-C-C-4**.

Nachdem die Sulfonpyrolyse für das Tetramer **BrOPr-SO₂-4** zielführend angewendet werden konnte und die Durchführung innerhalb der TGA eine kontrollierte Umgebung darstellt, sollte dies nun auch für die übrigen homologen Vertreter **BrOPr-SO₂-3** bis **BrOPr-SO₂-9** erprobt werden. Die Reaktionen wurden analog zur Pyrolyse von **BrOPr-SO₂-4** durchgeführt und aufgearbeitet.

Die ¹H-NMR- und MALDI-Massenspektren der erhaltenen Produktgemische sind in Abbildung 735 (Kapitel IV-J) abgebildet. Die ¹H-NMR-Spektren aller erhaltenen Pyrolyseprodukte ausgehend von **BrOPr-SO₂-3**, **BrOPr-SO₂-5** bis **BrOPr-SO₂-8** zeigen das charakteristische Methyl-Signal entsprechender offenkettiger Strukturen wie **225**. Die MALDI-Massenspektren stimmen in allen Fällen mit den erwarteten Signalen der angestrebten Makrozyklen überein. Im Fall der Pyrolyse von **BrOPr-SO₂-8** wurde der Erhalt der tetrameren Spezies durch ¹H-NMR-Spektroskopie (offenkettig, **225**) und MALDI-Massenspektrometrie (Cyclophan, **BrOPr-C-C4**) bestätigt. Durch MALDI-MS-Methoden wird der Erhalt der Makrozyklen suggeriert, wohingegen die ¹H-NMR-Spektren anhand der Methylgruppen belegen, dass der überwiegende Anteil

offenkettig vorlag. Dies kann durch eine signifikant bessere Ionisation der Makrozyklen gegenüber den offenkettigen Strukturen erklärt werden. Zwar konnten aus den weiteren Experimenten mit den übrigen Kongeneren keine weiteren C-C-verbrückten Cyclophane isoliert werden, doch wurden diese bereits in massenspektrometrischen Messungen nachgewiesen. Zudem lässt sich anhand der Integrale der Rohsubstanzen abschätzen, dass die offenkettigen Strukturen jeweils einer einzelnen Ringöffnung zuzuordnen sind, sodass keine starke Fragmentierung vermerkt werden kann. Auf Basis der vielver-

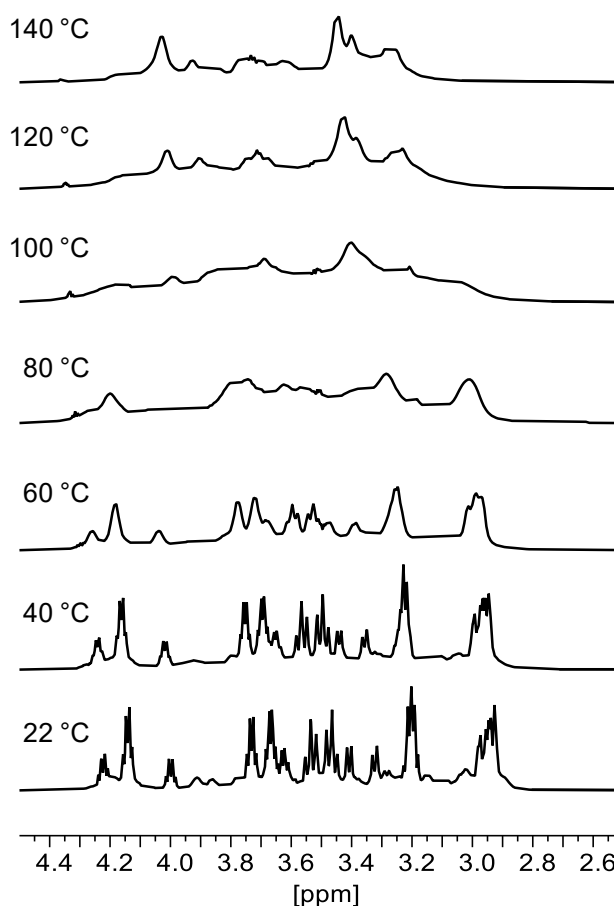


Abbildung 102: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren (700 MHz, C₂D₂Cl₄) von **BrOPr-C-C4** bei variabler Temperatur. Die vollständigen Spektren sind in Abbildung 478 (Kapitel IV-C) abgebildet.

sprechenden Ergebnisse der Pyrolyse und Beobachtungen aus der Literatur^[23d] kann dieses Projekt zukünftig durch Modifikation der Bedingungen, wie zum Beispiel durch eine Reaktionsführung unter Hochvakuum, optimiert werden, sodass die angestrebten makrozyklischen Spezies isoliert werden können.

Die aufgetragenen Datensätze der thermogravimetrischen Analysen sind in Kapitel IV-H beigefügt. Es soll abschließend noch auf die TGA von **BrOPr-SO₂-8** eingegangen werden, welche in der DSC ein auffälliges Verhalten zeigt und in Abbildung 103 dargestellt ist. Der Hitzefluss weist mehrere Ausschläge auf. Insbesondere die, welche in b) hervorgehoben sind, zeigen ein auffälliges Verhalten, das bei den anderen Sulfonen nicht beobachtet wurde. Die DSC zeigt einen kurzen negativen Ausschlag bei 318 °C, bevor diese positiv anwächst. Zusammen mit der abnehmenden Masse lässt dies eine beginnende exotherme Zersetzung vermuten. Bei 325 °C beginnt eine Reihe von sechs negativen Ausschlägen, welche teilweise eine Schulter aufweisen und alle von einem stufenweisen, gleichmäßigen Abfall des Gewichts begleitet werden (graue Linien). Dies lässt daher auf einen stufenweisen Schwefeldioxidverlust schließen, welcher bei keinem der anderen Sulfone in dieser Form beobachtet wurde. Die Massenverluste der Stufen wurden auf 1.25-2.23% bestimmt und pendeln damit um den erwarteten Wert von 1.81% pro SO₂-Verlust. Der Ausschlag bei 318 °C könnte aus dem ersten SO₂-Verlust resultieren, wobei die Stufe in der bereits abnehmenden Massenkurve nicht auffällig wäre. Analog verhält es sich für den negativen Ausschlag bei 260 °C.

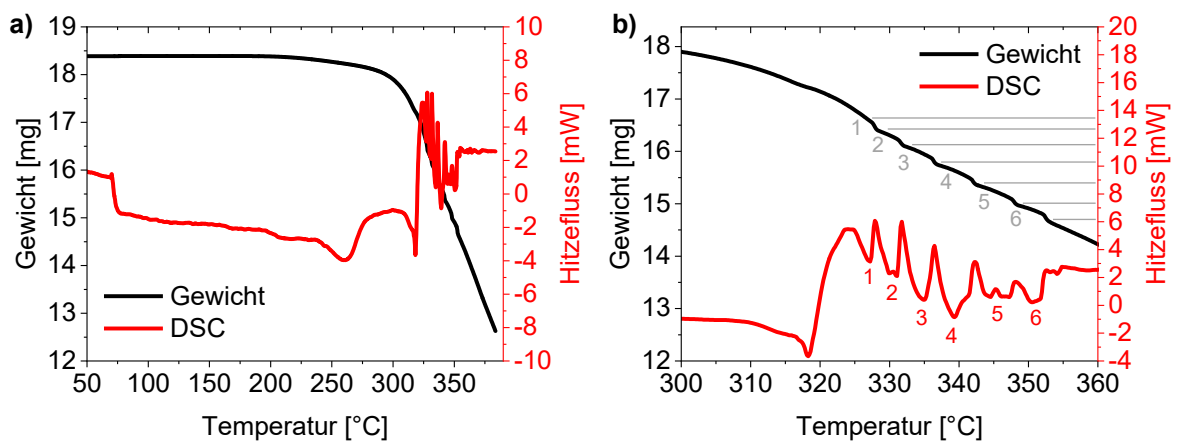
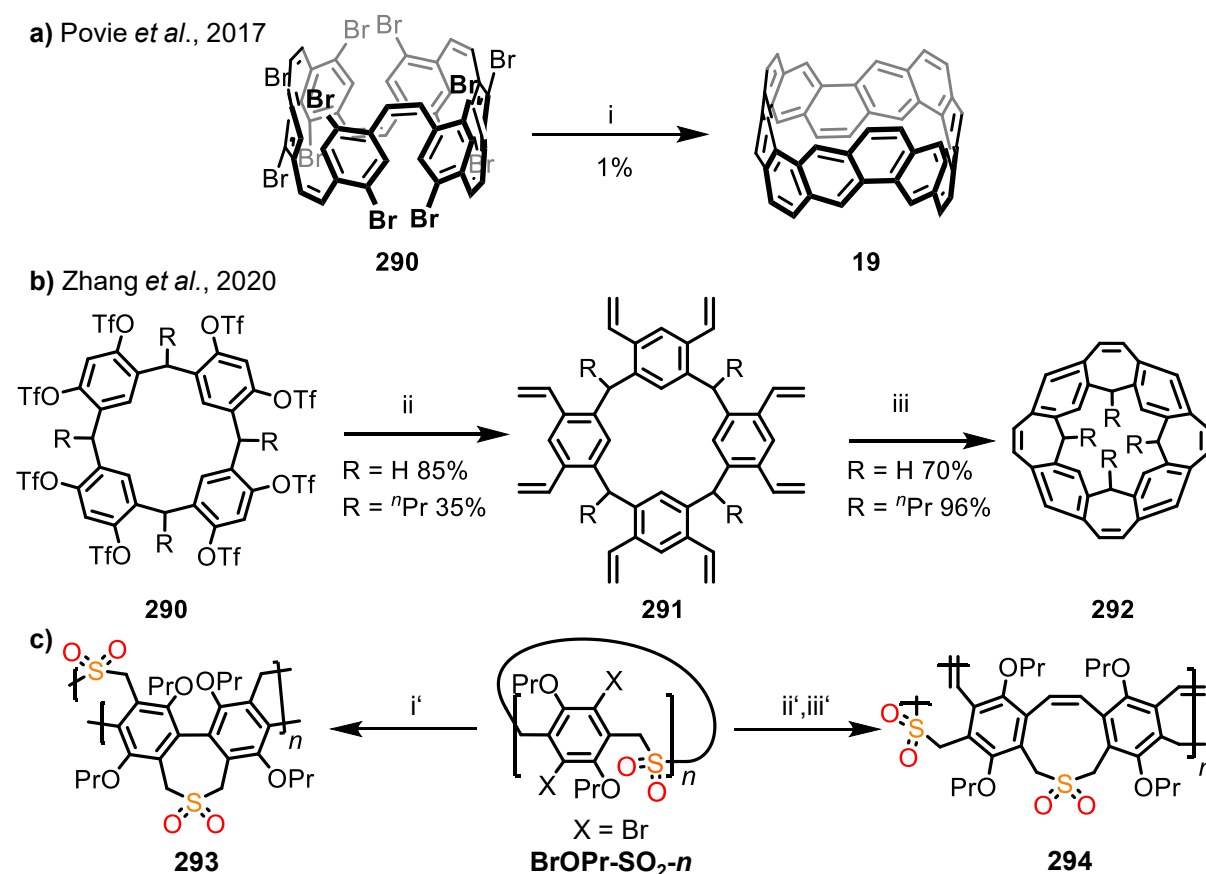


Abbildung 103: TGA von **BrOPr-SO₂-8**. a) Globale Ansicht, b) Vergrößerung mit Fokus auf SO₂-Verlust.

3.6.6. Kreuzkupplung an makrozyklischen Sulfonen

Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen sind bewährte Methoden zur Funktionalisierung von Cyclophanen, wie es insbesondere an [2.2]Paracyclophan als Strukturelement in Polymeren oder als Ausgangsmaterial zur Polymersynthese durch Alkenmetathese gezeigt wurde.^[18-19, 22] Auch an mehreren makrozyklischen Systemen wurden solche Postfunktionalisierungen erfolgreich vorgenommen (Schema 88a-b).^[17, 103, 159, 180]



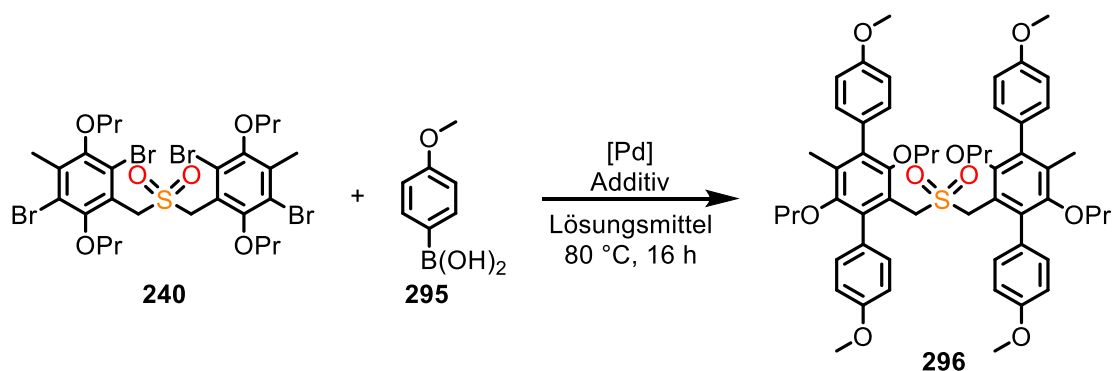
Schema 88: Postfunktionalisierung von Makrozyklen durch Übergangsmetallkatalyse. a) Yamamoto-Kreuzkupplung unter i: Ni(COD)₂, 2,2'-bipyridyl, DMF, 70 °C^[17] und b) Alkenmetathese unter ii: Bu₃SnCH=CH₂, LiCl, R = H: Ni(dppp)Cl₂, DMAc, 80 °C, R = *n*-Pr: PdCl₂, DMF, 100 °C; gefolgt von iii: Grubbs-II-Katalysator, DCM, Reflux.^[159a] c) Angestrebte Funktionalisierung von BrOPr-SO₂-*n* unter analogen Bedingungen i'-iii' wie in a) und b).

Die Gruppe von Itami konnte ein bromsubstituiertes [2.6]Paracyclophan **290** durch Wittig-Umlagerungen aufbauen und dieses über einen sechsfachen intramolekularen Ringschluss mittels einer Yamamoto-Kreuzkupplung zum Kohlenstoffnanogürtel **19** überführen (Schema 88a).^[17, 103] Zhang *et al.* erreichten einen Ringschluss durch intramolekulare Alkenmetathese der vorher eingeführten Vinylgruppen von **291**, um so

ebenfalls einen Kohlenwasserstoffnanogürtel **292** zu erhalten (Schema 88b).^[159a] Im Nachfolgenden sollte untersucht werden, ob eine analoge Postfunktionalisierung an den erhaltenen makrozyklischen Sulfonen **BrOPr-SO₂-n** ebenfalls möglich ist. Auf diesem Wege könnten die Ringe ein Kohlenstoffrückgrat erhalten, welches eine nachfolgende Entfernung des Schwefeldioxids durch Ramberg-Bäcklund-Umlagerung, Photolyse oder Sulfon-Pyrolyse erleichtern könnte. Hierbei würde trotz der partiellen Ringöffnung an den benzylicchen Positionen das Ringsystem über eine Verknüpfung zwei benachbarter Aromaten erhalten bleiben. Die monomeren Einheiten dieser angestrebten Strukturen **293** und **294** sind in Schema 88c dargestellt.

Zu Beginn der Untersuchung sollten potenzielle Bedingungen an einem Modellsystem erprobt werden. Die nachfolgenden Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Zusammenarbeit mit Hoang Bao Duc Tran im Rahmen eines Forschungspraktikums erhalten.

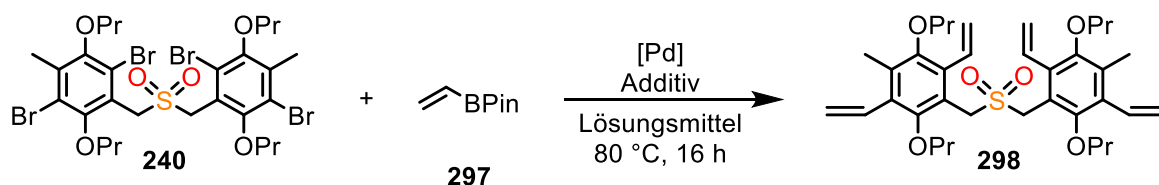
Durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung konnte Anisylboronsäure **232** in einer Testreaktion erfolgreich an Sulfon **194** zu Tetraanisylsulfon **233** gekuppelt werden (Schema 89). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengetragen. Die Verwendung von [Bis(diphenyl-phosphino)ferrocen]palladium(II)chlorid oder Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) mit Fu-Ligand führte zu 85% bzw. 89% Ausbeute von **233** (Einträge 3 und 10) und übertrafen die anderen getesteten Bedingungen (Einträge 1, 2 und 4-9).



Schema 89: Suzuki-Kreuzkupplung von **240** und **295** zu Tetraanisylsulfon **296**.

Tabelle 19: Übersicht über die untersuchten Reaktionsbedingungen zur Synthese von **296** (Schema 89). Alle Reaktionen wurden bei 80 °C über 16 h gerührt.

Eintrag	Prä-Katalysator	295	Additiv	Medium	Ausbeute
1	Pd(OAc) ₂ (20 mol%)	4.4 Äq	PPh ₃ , Cs ₂ CO ₃	1,4-Dioxan	-
2	Pd(PPh ₃) ₄ (10 mol%)	12 Äq	K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	55%
3	Pd(dppf) ₂ Cl ₂ (10 mol%)	12 Äq	K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	85%
4	Pd ₂ dba ₃ (5 mol%)	12 Äq	^t Bu ₃ P ₂ BF ₄ , KF•2H ₂ O	THF	30%
5	Pd ₂ dba ₃ (5 mol%)	12 Äq	^t Bu ₃ P ₂ BF ₄ , KF•2H ₂ O	THF	-
6	Pd ₂ dba ₃ (5 mol%)	12 Äq	SPhos, K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	70%
7	Pd ₂ dba ₃ (3 mol%)	9.0 Äq	XPhos, K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	60%
9	Pd ₂ dba ₃ (5 mol%)	12 Äq	^t Bu ₃ P ₂ BF ₄ , K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	74%
10	Pd ₂ dba ₃ (5 mol%)	12 Äq	^t Bu ₃ P ₂ BF ₄ , K ₂ CO ₃	DMF	89%



Schema 90: Suzuki-Kreuzkupplung von **240** und **297** zu Tetravinylsulfon **298**.

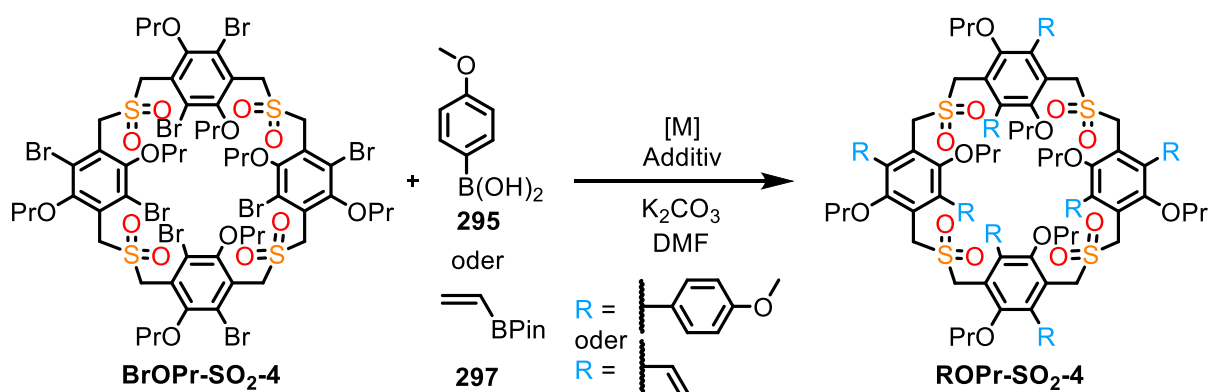
Tabelle 20: Übersicht über die untersuchten Reaktionsbedingungen zur Synthese von **235** (Schema 90). Alle Reaktionen wurden bei 80 °C über 16 h gerührt.

Eintrag	Prä-Katalysator	297	Additiv	Medium	Ausbeute
1	Pd(OAc) ₂ (20 mol%)	4.4 Äq	PPh ₃ , Cs ₂ CO ₃	1,4-Dioxan	-
2	PdCl ₂ (2 mol%)	12 Äq ^[a]	PPh ₃ , Cs ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	-
3	Pd(dppf)Cl ₂ (10 mol%)	12 Äq	K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	-
4	Pd ₂ dba ₃ (5 mol%)	12 Äq	^t Bu ₃ P ₂ BF ₄ , KF•2H ₂ O	THF	43%
5	Pd ₂ dba ₃ (3 mol%)	9.0 Äq	XPhos, K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	58%
6	Pd ₂ dba ₃ (5 mol%)	12 Äq	^t Bu ₃ P ₂ BF ₄ , K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	95%
7	Pd ₂ dba ₃ (5 mol%)	12 Äq	^t Bu ₃ P ₂ BF ₄ , K ₂ CO ₃	DMF	85%
8	Pd ₂ dba ₃ (5 mol%)	12 Äq	SPhos, K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	90%

^[a]Anstelle von **297** wurde Vinyl-KBF₄ eingesetzt.

Die Boronsäure **295** reagierte als Kupplungspartner anders als der Pinakolester **297**, weshalb hierfür ebenfalls eine eigene Versuchsreihe durchgeführt wurde (Schema 90, Tabelle 20). Beispielhaft hierfür war das vorig potente System mit [Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)chlorid, welches mit **297** kein Produkt ergab (Eintrag 3). Die Ansätze mit Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) führten mit Fu-Ligand und Kaliumcarbonat zum am geeignetsten Katalysatorsystem (Einträge 4-8). Auf diesem Weg konnte eine 95%-ige Ausbeute an **298** isoliert werden.

Es war von Bedeutung eine hohe Ausbeute zu erzielen, um diese Reaktionen auch zielführend auf die Makrozyklen anzuwenden. Für **296** und **298** konnten als höchste Ausbeuten 89% bzw. 95% für vier reaktive Positionen erreicht werden. Als erstes makrozyklische Substrat wurde **BrOPr-SO₂-4** gewählt. Die erste Anwendung der palladiumkatalysierten Reaktionen auf **BrOPr-SO₂-4** (Schema 91) zeigten, dass die Löslichkeit von **BrOPr-SO₂-4** in Dimethylformamid signifikant höher war als in Tetrahydrofuran. Die für **233** und **235** ermittelten Bedingungen mit Sulfon **240** (Tabelle 21, Eintrag 1), XPhos als Ligand (Eintrag 2), der SPhos-Pd-G3-Katalysator (Eintrag 3) und Nickel(II)acetylacetonat (Eintrag 4) führten zu keinem nachweisbaren Umsatz des Sulfon-Makrozyklus. Der PEPPSI-IPr-Pd-Katalysator erzielte dagegen eine Umsetzung des Edukts. Per ¹H-NMR-Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie wurde verifiziert, dass es sich dabei um das debromierte Derivat **OPr-SO₂-4** handelte (Eintrag 5). Bei einer Reduktion der Katalysatorladung von 10 mol% auf 5 mol% (Eintrag 6) wurde erneut Startmaterial zurückerhalten.



Schema 91: Palladiumkatalysierte Postfunktionalisierung von **BrOPr-SO₂-4**.

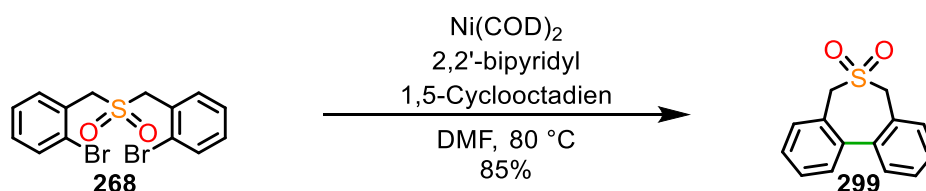
Die erfolgreiche Funktionalisierung des Modellsulfons **240** unter Suzuki-Bedingungen zu **296** und **298** erschien vielversprechend. Im weiteren Verlauf konnten jedoch keine Erfolge der Kreuzkupplung an **BrOPr-SO₂-4** beobachtet werden. Es wurde nahezu jedes Mal das Startmaterial zurückerhalten, was ausschließlich auf 10 mol% des PEPPSI-IPr-Pd-Kataly-

sators nicht zutrifft, welcher einer vollständige Debromierung zu **OPr-SO₂-4** erzielte. Mögliche Fortsetzungen dieses Projekts wären durch das Testen weiterer Bedingungen denkbar. Alternativ wäre es auch möglich die Propoxygruppen abzuspalten und durch eine Triflierung alternatives Startmaterial zu generieren, wie es bereits für Resorcinarene oder Pillar[6]aren ähnlich durchgeführt wurde.^[159]

Tabelle 21: Erprobte Katalysatorsysteme für die Suzuki-Kreuzkupplung nach Schema 91.

Eintrag	Prä-Katalysator	Additiv	Ergebnis
1	Pd ₂ dba ₃ (10mol%)	Fu-Ligand	BrOPr-SO₂-4
2	Pd ₂ dba ₃ (10mol%)	XPhos	BrOPr-SO₂-4
3	SPhos-Pd-G3 (10mol%)	-	BrOPr-SO₂-4
4	Ni(acac) ₂ (5mol%)	XPhos	BrOPr-SO₂-4
5	PEPPSI-IPr-Pd (10mol%)	-	OPr-SO₂-4
6	PEPPSI-IPr-Pd (5mol%)	-	BrOPr-SO₂-4

In einem weiteren Versuch zur Kreuzkupplung der makrozyklischen Sulfone wurde die Yamamoto-Kreuzkupplung getestet. Die intramolekulare Reaktion wurde an Modellverbindung **268** erprobt (Schema 92). Die Umsetzung erfolgte entsprechend der Literatur.^[17] Nach wässriger Aufarbeitung konnte das intramolekular verknüpfte Sulfon **299** in 85% Ausbeute isoliert werden. Der Versuch diese Bedingungen auf **BrOPr-SO₂-6** anzuwenden, führte zu keinem Hinweis auf die Zielstruktur per ¹H-NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie. Das Startmaterial wurde vollständig umgesetzt, doch gelang es nicht das Produkt oder Nebenprodukte nachzuweisen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es hierbei zu intermolekularen Kreuzkupplungen kam, sodass undefinierte Polymere gebildet wurden. Im Zuge dieser Arbeit standen keine entsprechenden Materialmengen zur Verfügung, um eine Versuchsreihe wie bspw. in der Literatur^[103] durchzuführen.



Schema 92: Intramolekulare Yamamoto-Kreuzkupplung von Sulfon **268**.

3.6.7. Zusammenfassung und Ausblick zur Postfunktionalisierung

Im Zuge mehrerer untersuchter Postfunktionalisierungsmethoden an den makrozyklischen Thioethern und Sulfonen erwiesen sich die Sulfon-Pyrolyse und die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung als aussichtsreichste Methoden.

Die Stevens-Umlagerung birgt Nebenreaktionen wie die Sommelet-Hauser-Umlagerung oder im Fall der Paracyclophane die 1,4-Eliminierung, welche mit der Anzahl der Reaktionszentren zunehmend schwieriger zu vermeiden sind. Aus diesem Grund wäre eine breite Versuchsreihe mit Parametervariation von bspw. Temperatur, Lösungsmittel, Substratsubstitution und Base anhand von Modellverbindungen ein aufschlussreiches, zukünftiges Projekt.

Die Oxidation der Thia-Cyclophane Sulfonen konnte problemlos durchgeführt werden, wodurch weitere Methoden, wie die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung und die Sulfon-Pyrolyse, ermöglichte. Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung verlief überaus effizient an Modellverbindungen. Sie führte jedoch bei der Anwendung auf die Sulfone **OPr-SO₂-n** als Hauptprodukt zu einer Reihe von offenkettigen Oligovinylendialdehyden **Al-n** und in Ausbeuten von bis zu 4% zu den makrozyklischen Alkenen **OPr-C=C-n**. Versuchsreihen zur Optimierung der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung ergaben keine signifikanten Verbesserungen der Ergebnisse. Weitere Untersuchungen zur Verwendung einer nicht nukleophilen Base, wie das getestete Kalium-*tert*-butoxid erscheint zielführend. Zudem sollte der alternative Einsatz der makrozyklischen Sulfoxide anstelle von Sulfonen erprobt werden, da Sulfoxide in der Herstellung von gespannten Cyclobutenen erfolgreich waren.^[88, 91]

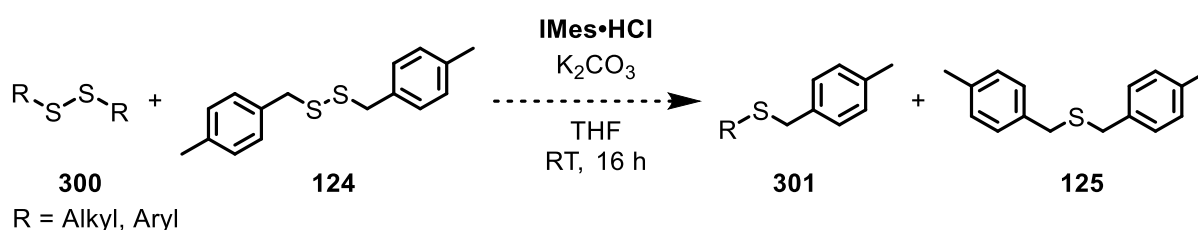
Unter den getesteten Methoden war die Sulfon-Pyrolyse, welche in Untersuchungen in der TGA zu mehreren Erfolgen führte, die Vielversprechendste. Das Tetramer **BrOPr-C-C-4** konnte auf diesem Weg in 38% Ausbeute isoliert werden, wobei die offenkettige Struktur **288** und unvollständig pyrolysiertes Material ebenfalls in signifikanten Mengen anfielen. Diese Nebenprodukte sollten durch weitere Optimierungen wie durch die Verwendung einer Blitz-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur zu Gunsten des Produkts vermieden werden können.^[144] Die ersten Untersuchungen der anderen Kongenere von **BrOPr-SO₂-n** ergaben massenspektrometrische Nachweise für die Bildung der entsprechenden Cyclophane bis einschließlich zum Nonamer. Im ¹H-NMR-Spektrum dominierten die entsprechenden offenkettigen Spezies, welche jedoch mit genannten Optimierungen vielversprechende Hinweise auf den zukünftigen Erfolg dieser Methode darstellen.

3.7. Synthese alternierender Aryl-Benzyl-Thia-Cyclophane

Zur selektiven Herstellung von Cyclophanen mit zwei alternierenden unterschiedlichen Monomereinheiten ist die konventionelle Methode durch die Wurtz-Reaktion ungeeignet, da Mischungen aller möglichen Spezies zu erwarten sind.^[23b] Aus diesem Grund ist eine Synthese über die Thia-Cyclophane eine attraktive Methode. Diese können alternierend über nukleophile Substitution^[53b, 130d] oder als Mischungen durch DCC und anschließende Schwefeleextrusion erhalten werden.^[55c, 55d] Das nachfolgende Kapitel befasst sich mit der selektiven Synthese von alternierenden Aryl-Benzyl-Thia-Cyclophanen, welche bisher als Dimere zu analytischen Untersuchungen oder zur Herstellung von Polymerbeschichtungen synthetisiert wurden.^[130c, 181] Die in diesem Kapitel besprochenen Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Verena Waibel im Rahmen einer Bachelorarbeit erarbeitet.

3.7.1. Modellreaktionen

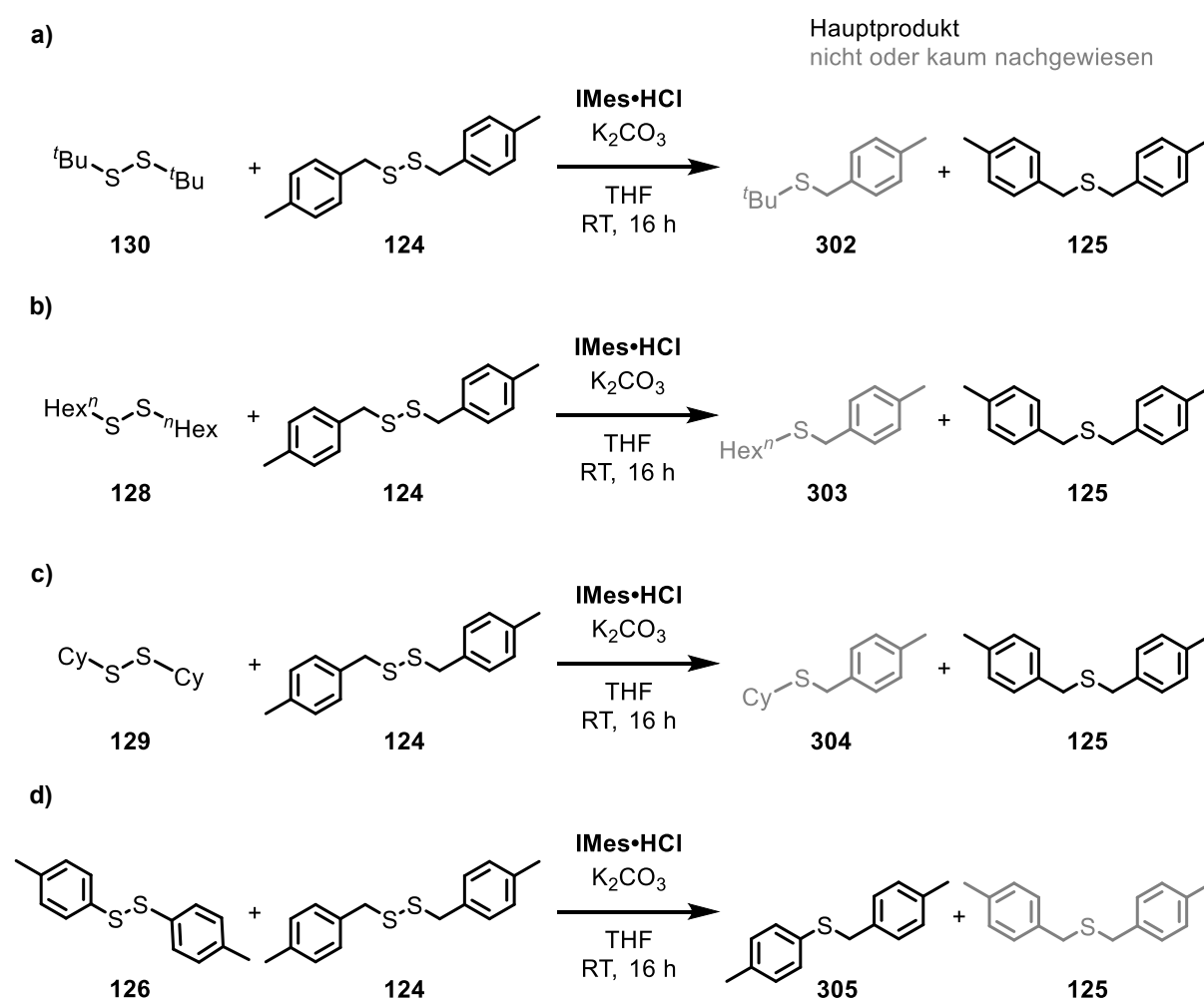
Aufgrund der Austauschexperimente über die Schwefeleextrusion mit HEPT durch Gleason und Harpp,^[49a] sowie über die DCC durch die Johnson-Gruppe,^[55c, 55d] sollte aufbauend auf den bisherigen Thia-[3.n]-Cyclophansynthesen über die NHC-vermittelte Schwefeleextrusion auch die Eignung zur Herstellung von alternierenden Systemen untersucht werden. In Kapitel 3.2.3 wurden bereits Austauschexperimente mit zwei benzylicchen Disulfiden durchgeführt, welche zur Mischung führen. Das erste Experiment hierzu war die Schwefeleextrusion einer Disulfid-Mischung von **300** und **124** (Schema 93).



Schema 93: Allgemeines Reaktionsschema für angestrebte Austauschexperimente mit dem dibenzylischen Disulfid **124** unter Schwefeleextrusionsbedingungen.

Ausgehend von ausschließlich einem Disulfid zeigten die alkyl- und arylsubstituierten Disulfide keine Reaktion zu den entsprechenden Thioethern unter NHC-Zugabe. Da jedoch eine Disulfidmetathese stattfindet, wie es auch die Veröffentlichung der Nguyen-Gruppe^[42a] zeigte, sollte das jeweilige unsymmetrische Mischprodukt **301** aufgrund der benzylicchen Teilstruktur ermöglicht werden, sofern **300** und **124** gemischt werden. Die durchgeführten Reaktionen sind in Schema 94 aufgeführt und wurden qualitativ per

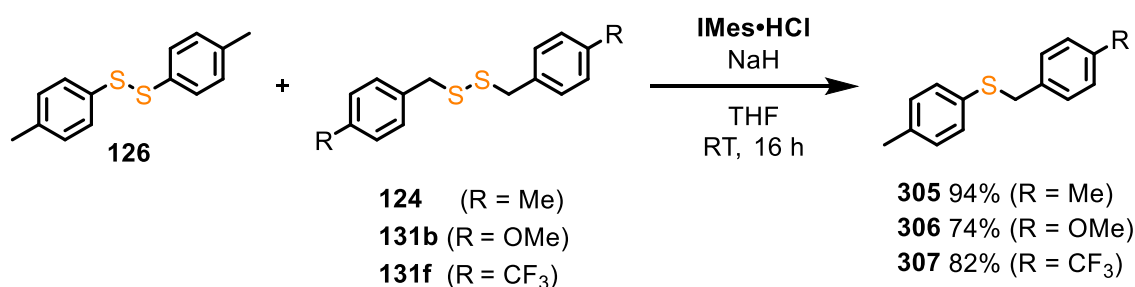
GC-MS analysiert. Es stellte sich heraus, dass **130** ($R = t\text{Bu}$) auch unter Zugabe von **124** ($R = \text{Bn}$) nicht nachweislich reagierte. Es wurde eine Mischung aus dem Disulfid **130** und dem Thioether **125** erhalten. Diese Beobachtung stimmte mit den Ergebnissen der Nguyen-Gruppe überein, welche keine Disulfidmetathese von **130** detektierten.^[42a] Die Mischung von **128** ($R = n\text{Hex}$) und **129** ($R = \text{Cy}$) mit **124** zeigten beide in geringer Intensität die Signale der Mischthioether **303-304**, sowie intensivere Signale des jeweiligen Disulfids **128-129** und des Thioethers **125**. Die Mischung des Aryldisulfids **126** mit **124** ergab dahingegen selektiv den Heterothioether **305**.



Schema 94: Durchgeführte Austauschexperimente unter Schwefelextrusionsbedingungen. Nicht oder kaum gebildete Produkte sind in grau dargestellt.

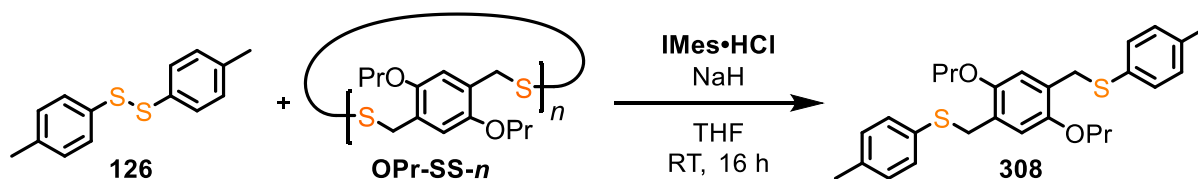
Diese selektive Reaktion sollte nun tiefergehend untersucht werden. Bei der Verwendung von **IMes•HCl** mit Kaliumcarbonat bzw. Natriumhydrid wurden 85% bzw. 94% des Heterothioethers isoliert. Die Umsetzung mit dem freien Carben **IMes** führte zu 89%. Nebenprodukte konnten in keinem Fall festgestellt werden.

Im Weiteren wurden zwei unterschiedliche dibenzylische Disulfide mit dem Diaryl-disulfid **126** umgesetzt (Schema 95), wobei der elektronschiebende Methoxysubstituent zu 74% und der elektroneziehende Trifluormethansubstituent zu 82% Ausbeute führte.



Schema 95: Schwefelextrusion von Mischungen aus Diaryl-disulfid **126** und dibenzylischen Disulfid **131**.

Nachdem diese asymmetrische Schwefelextrusion so selektiv verlief, sollte diese Reaktion auch zur Synthese von Makrozyklen verwendet werden. Dazu sollte die Reaktion anhand der Synthese einer Modellverbindung **308** überprüft werden (Schema 96). Hierzu wurde für eine erhöhte Löslichkeit die Disulfid-Mischung **OPr-SS-n** eingesetzt.



Schema 96: Modellreaktion des Aryl-disulfids **126** und der Mischung benzylischer Disulfide **OPr-SS-n**.

Tabelle 22: Übersicht zu Änderungen und Ergebnissen der Modellextrusion (Schema 96).

Eintrag	126 Äq	IMes·HCl Äq	NaH Äq	Zutropfdauer [min]	Ausbeute [%]
1	1.0	3.0	3.0	0 min ^[a]	57
2	1.0	3.0	3.0	5	79
3	1.0	3.0	3.0	120	70
4	1.0	6.0	6.0	5	77
5	2.0	3.0	3.0	5	75

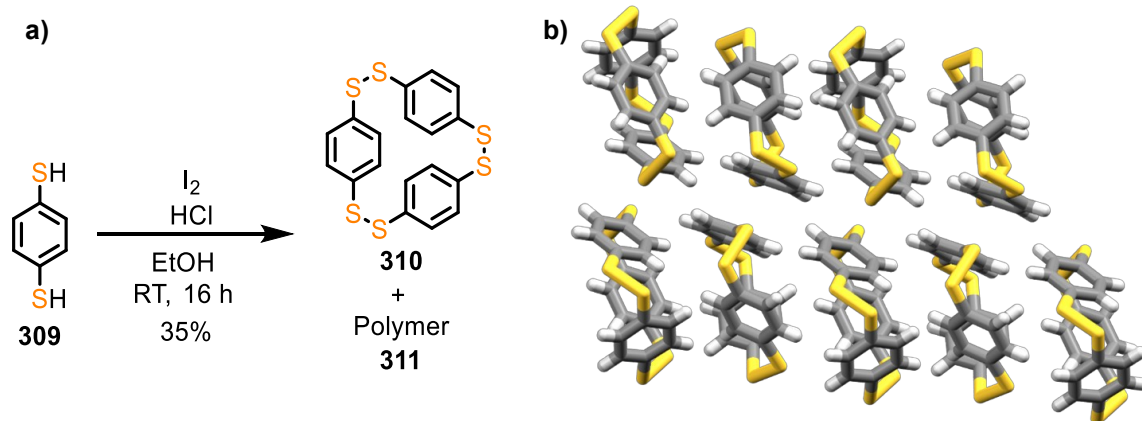
^[a]Reaktanden zu Reaktionsbeginn durchmischt.

Zunächst wurde die Reaktion analog der vorigen Experimente durchgeführt, indem **126** und **OPr-SS-n** gemeinsam gelöst wurden und anschließend **IMes·HCl** und Natriumhydrid zugegeben wurden. Dabei wurde das Produkt **308** in 57% isoliert (Eintrag 1), weshalb die Reaktion weiteren Variationen unterzogen wurde (Tabelle 22). Da **126** mit dem NHC keine

irreversible Reaktion eingeht, konnte die Durchführung über die Zugabe des dibenzylischen Substrats modifiziert werden. **OPr-SS-n** wurde in Tetrahydrofuran gelöst und über eine Spritzenpumpe zur Mischung von **126**, **IMes•HCl** und Natriumhydrid in Tetrahydrofuran gegeben. Eine Zutropfdauer von fünf Minuten bewirkte eine Erhöhung der Ausbeute auf 79% (Eintrag 2). Durch Ausdehnung der Zutropfdauer auf 120 min wurde eine geringfügig verringerte Ausbeute von 70% erhalten (Eintrag 3). Mit einer Erhöhung der Äquivalente an Extrusionsreagenzien (Eintrag 4) oder **126** (Eintrag 5) wurde keine signifikante Auswirkung auf die Ausbeute gegenüber Eintrag 2 beobachtet.

3.7.2. Schwefelextusion und Substitution zu Thia-[2.n]-Paracyclophanen

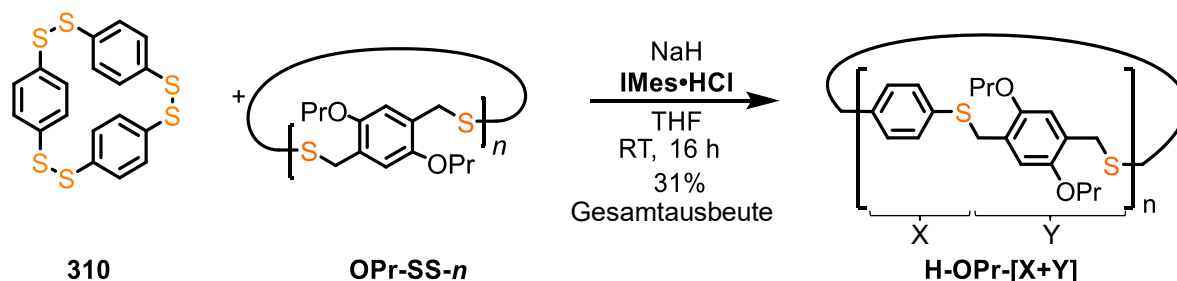
Nachdem die Reaktion anhand von **308** weiter optimiert worden war, folgte daraufhin die Synthese von alternierenden Aryl-Benzyl-Thia-Cyclophanen. Als dibenzylisches Disulfid sollte weiterhin die Mischung **OPr-SS-n** eingesetzt werden, doch wurde ebenfalls ein zyklisches Aryldisulfid benötigt. Dazu wurde eine literaturbekannte Synthese durchgeführt von **310** ausgehend von **309** unter Hochverdünnung (Schema 97a).^[182] Von **310** konnte zudem die bisher nicht bekannte Festkörperstruktur erhalten werden, in welcher die Moleküle **310** säulenförmig angeordnet sind (Schema 97b). Neben dem definierten Trimer **310** konnte zudem polymeres Material in 42% Ausbeute erhalten werden.



Schema 97: a) Synthese des Aryldisulfid-Trimers **310**. b) Stabmodell der Festkörperstruktur von **310**. Farbgebung: Weiß: Wasserstoff, Grau: Kohlenstoff, Gelb: Schwefel.

Mit den Materialien **310** und **OPr-SS-n** konnte die Herstellung der alternierenden Thia-Cyclophane untersucht werden. Das Reaktionsschema ist in Schema 98 gezeigt. Die daraus resultierenden Makrozyklen wurden folgendermaßen benannt: In eckigen Klammern wird die Zahl der entsprechenden Monomeren Einheiten X bzw. Y notiert. Davor

werden die Substituenten verzeichnet. Beide Notationen erfolgen zuerst für die Arylkomponente und anschließend für die Benzylkomponente. So ergibt sich für ein Dimer aus **310** und **OPr-SS-*n*** die Bezeichnung **H-OPr-[1+1]**. Da es in diesem Fall um streng alternierende Systeme geht, sind X und Y stets gleich.



Schema 98: Umsetzung von **310** mit **OPr-SS-*n*** unter Schwefelextrusionsbedingungen zu **H-OPr-[X+Y]**.

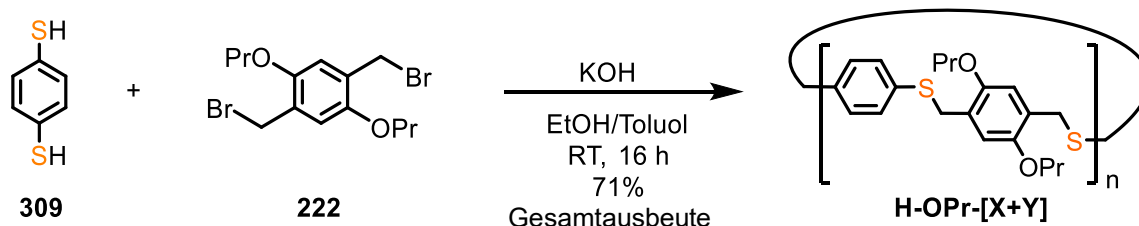
Die Synthese erfolgte analog zur Modellverbindung **308** mit fünfminütiger Zugabe von **OPr-SS-*n***. Die Reaktionsmischung wurde analog zur Schwefelextrusion von **OPr-SS-*n*** zu **OPr-S-*n*** vom Lösungsmittel befreit und anschließend säulenchromatografisch mit Toluol als Eluent aufgetrennt. Hierbei konnte eine Spezies von der restlichen Mischung großteilig abgetrennt werden. Nach Auftrennung per Gelpermeationschromatografie (GPC) wurde eine Produktverteilung erhalten, die sich nach weiterer Analytik als **H-OPr-[2+2]**, **H-OPr-[3+3]** und **H-OPr-[4+4]** erwies. Die erhaltene Rohausbeute vor der GPC-Trennung betrug 32% (Tabelle 23, Eintrag 1). Zur Überprüfung wurden zwei weitere Experimente mit 120 Minuten Zugabezeit (Eintrag 2) und einer direkten Mischung von **310** und **OPr-SS-*n*** vor der Zugabe der Extrusionsreagenzien (Eintrag 3) durchgeführt. Durch die verlängerte Zugabe konnte eine vergleichbare Verteilung und Ausbeute erhalten werden, wie davor (Eintrag 2). Die Verteilung reichte in Spuren auch bis zu **H-OPr-[5+5]** und **H-OPr-[6+6]**. Erfolgte eine Durchmischung der Reaktanden vor der Reaktion wies das Chromatogramm Signale mit Schultern auf, sowie Signale zwischen den alternierenden Produkten, sodass auf mehrere, nicht vollständig alternierende Spezies geschlossen wurde und dieses Vorgehen somit ungeeignet war (Eintrag 3). Des Weiteren wurde geprüft, ob das unlösliche Polymer, welches als Beiprodukt zu **310** anfiel, ebenfalls als Reaktand einsetzbar ist (Eintrag 4). Es zeigte sich, dass auch das Polymer von **310** zu den Makrozyklen **H-OPr-[2+2]** bis **H-OPr-[6+6]** in 35% Rohausbeute führte. Dies ermöglicht anstelle der 35% Ausbeute von **310** zusätzlich die 42% des Polymers einzusetzen und potenziell auf den Syntheseweg unter Hochverdünnung zu verzichten, da die isolierte Spezies **310** nicht notwendig ist.

Tabelle 23: Übersicht über die getesteten Reaktionsbedingungen zur Synthese der alternierenden Thia-Cyclophane **H-OPr-[X+Y]** über die Schwefelextrusion.

Eintrag	Edukt 1	Zugabezeit von OPr-SS-n	Gesamtausbeute H-OPr-[X+Y]
1	310	5 min	32%
2	310	120 min	31%
3	310	0 min ^[a]	n. b. ^[b]
4	311	120 min	35%

^[a] Vermischung der Disulfide vor der Zugabe der Extrusionsreagenzien. ^[b] Mischung vieler Spezies, keine Ausbeutebestimmung der alternierenden Makrozyklen erfolgt.

Die selektive Herstellung dieser in der Literatur bisher wenig beschriebenen Systeme konnte mit der NHC-vermittelten Schwefelextrusion erfolgen. Wie auch bei der Schwefelextrusion der anderen Systeme sollte ein Vergleich zur nukleophilen Substitution erbracht werden. Hierzu wurden die gleichen Bedingungen wie aus Kapitel 3.2.4 verwendet, ausgehend von Dithiophenol **309** und **222** (Schema 99).



Schema 99: Nukleophile Substitution von **309** und **222** zu **H-OPr-[X+Y]**.

Nach der wässrigen Aufarbeitung konnte die Produktmischung **H-OPr-[X+Y]** in 71% Rohausbeute erhalten werden. Das GPC-Chromatogramm der Schwefelextrusion (5 min Zugabe, a), mit Polymer anstelle von **310** (b) und der nukleophilen Substitution (c) sind in Abbildung 104 gegenübergestellt. Die Trennung von a) erfolgte mit einer anderen Säulenkombination ($1 \times 500 \text{ \AA} + 4 \times 100 \text{ \AA}$) als b) und c) ($3 \times 100 \text{ \AA}$), weshalb die Retentionszeiten unterschiedlich sind. Die Farbgebung spiegelt in a) die tatsächliche Fraktionssammlung wider. In den Chromatogrammen b) und c) sind Ausschnitte der Elugramme dargestellt, sodass die Farbgebung dem besseren Vergleich von a-c) dient.

H-OPr-[2+2] stellt in beiden Reaktionen das Hauptprodukt dar. In der nukleophilen Substitution konnte ein größerer Anteil der höheren Kongenere verzeichnet werden, sodass auch **H-OPr-[7+7]** isoliert werden konnte. **H-OPr-[1+1]** konnte in keiner Reaktion nachgewiesen werden. Die Trennung war vergleichbar zu derjenigen der Schwefelextrusion.

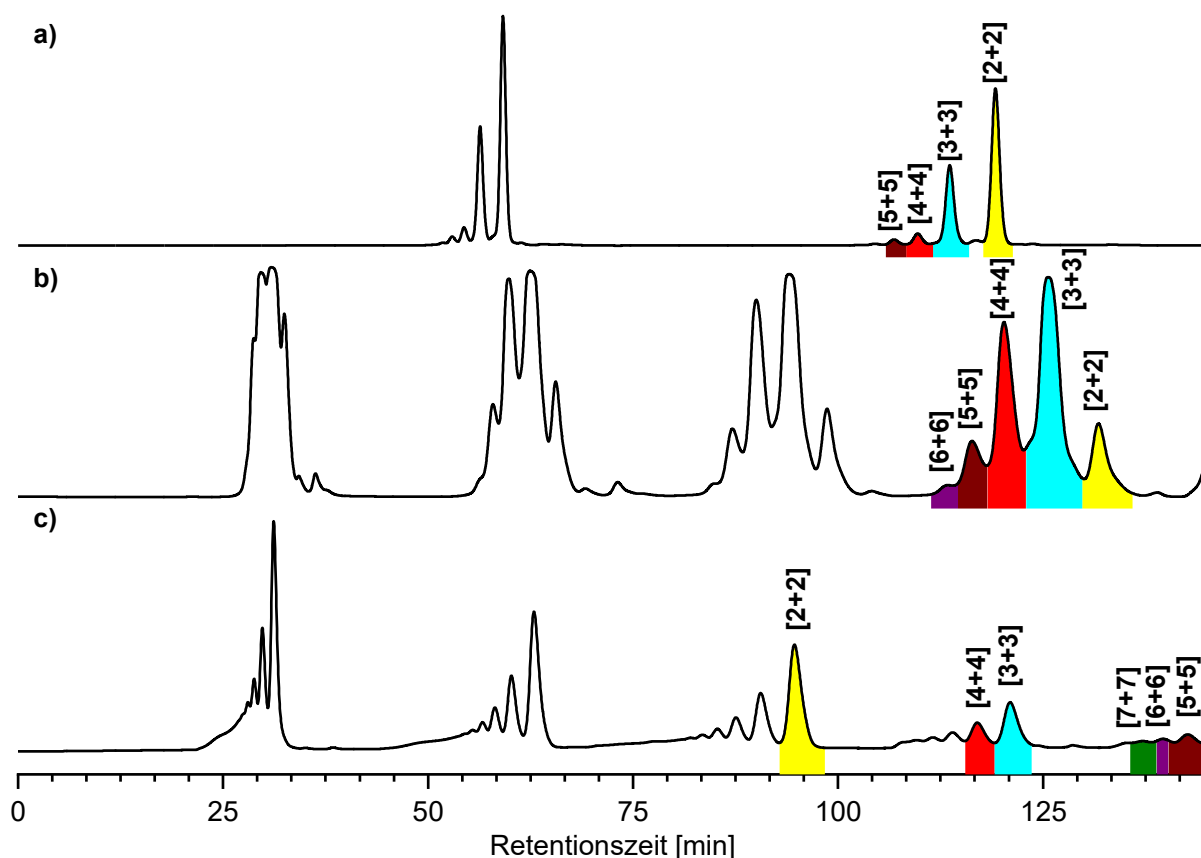
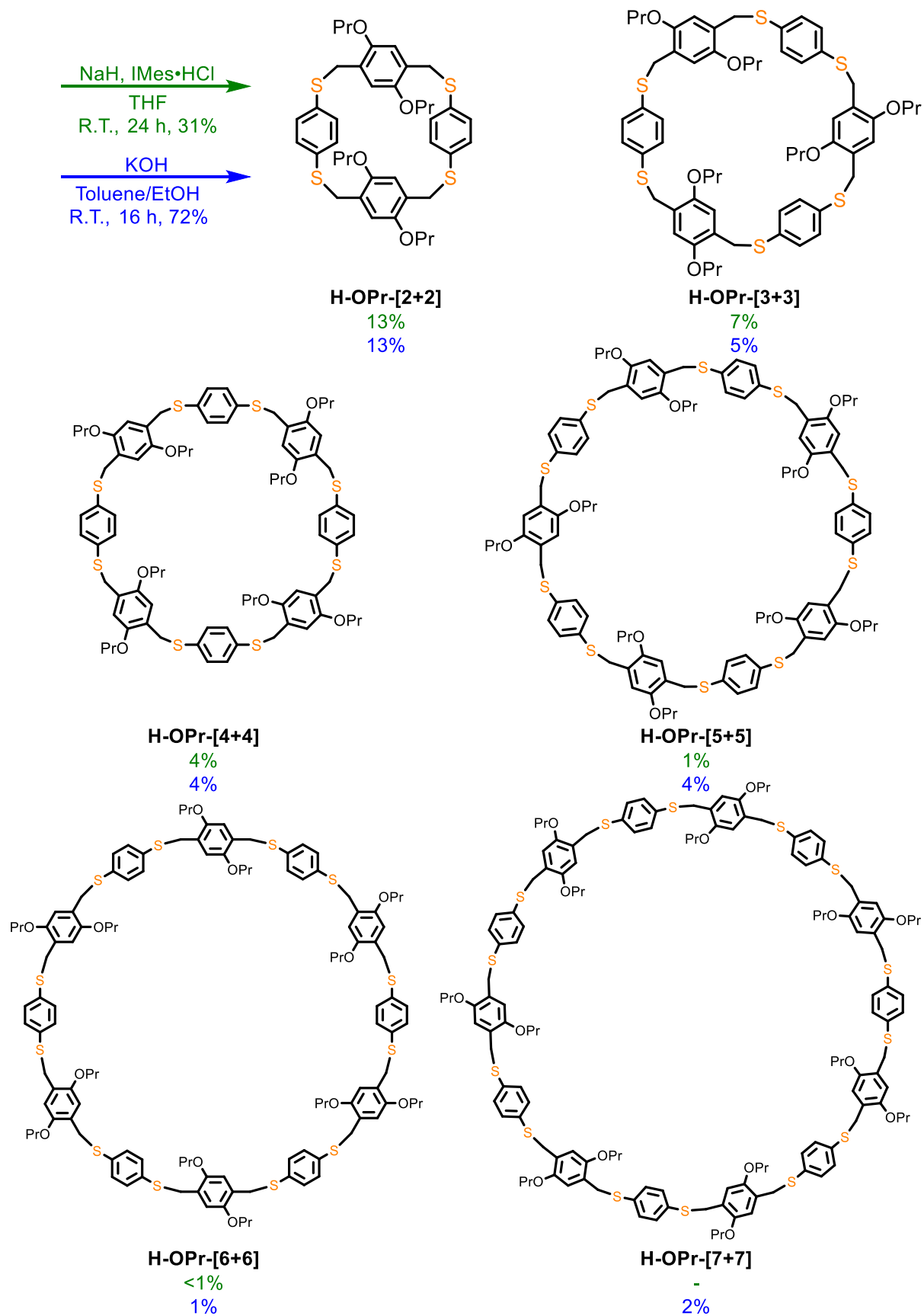


Abbildung 104: GPC-Elugramme (5 mL min^{-1}) der Mischungen **H-OPr-[X+Y]** hergestellt durch die Schwefelextrusion ausgehend von Trimer **310** (a, $\lambda = 254 \text{ nm}$, DCM), Polymer (b, $\lambda = 300 \text{ nm}$, CHCl_3) und durch die nukleophile Substitution (c, $\lambda = 254 \text{ nm}$, CHCl_3). Der Farbcode stellt Ringgröße entsprechenden **H-OPr-[X+Y]**-Makrozyklus dar: Gelb: [2+2], Cyan: [3+3], Rot: [4+4], Braun: [5+5], Violett: [6+6] und Grün [7+7].

In beiden Fällen fiel die aufsummierte Ausbeute nach der GPC-Trennung geringer aus als die vorig gemessene Rohausbeute der Mischung (Schema 100). Im Fall der nukleophilen Substitution (blau) betrug diese jedoch 29% anstatt der vorherigen 71%. Dieser Ausbeuteverlust war reproduzierbar, ließ sich jedoch nicht aufklären, da keine analytischen Hinweise auf abgetrennte Verunreinigungen in der Rohsubstanz vorlagen. Aufgrund dieses Phänomens ergab die Substitution vergleichbare Ausbeuten der einzelnen Makrozyklen mit denen der Extrusion (grün), aber zusätzlich die höhere Struktur **H-OPr-[7+7]**. Da die Verwendung von Polymermischungen in der Extrusion möglich ist, sind die Startmaterialien vergleichbar aufwendig herzustellen.



Schema 100: Übersicht über die durch Schwefeleextrusion (grün) und nukleophile Substitution (blau) erhaltenen Thia-[2..n]Cyclophane.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Cyclophane sind in Abbildung 105 gezeigt. Die Protonen (a) der Arylkomponente resonieren zwischen 6.93 ppm (**H-OPr-[2+2]**) und 7.18 ppm (**H-OPr-[7+7]**). Damit liegen diese bei tieferem Feld als die Aromatenprotonen (b) der benzylicchen Komponente zwischen 6.65 ppm (**H-OPr-[2+2]**) und 6.71 ppm (**H-OPr-[7+7]**). Für (a), (c) und (d) kann mit der Ringgröße eine zunehmende Tieffeldverschiebung beobachtet werden, während (b) eine Hochfeld-verschiebung erfährt. Für **OPr-S-n** wurde auch für (b) eine Tieffeldverschiebung beobachtet, womit sich dieses System abweichend verhält. Aus den gezeigten, gesättigten $^1\text{H-NMR}$ -Lösungen von **H-OPr-[4+4]** und **H-OPr-[6+6]** wird anhand der geringeren Signalintensitäten deutlich, dass die Löslichkeit niedriger limitiert ist als die der anderen Systeme. Beide Makrozyklen wurden im siedenden Chloroform in Lösung gebracht und anschließend zeitnah gemessen, bevor die Proben wieder ausflockten.

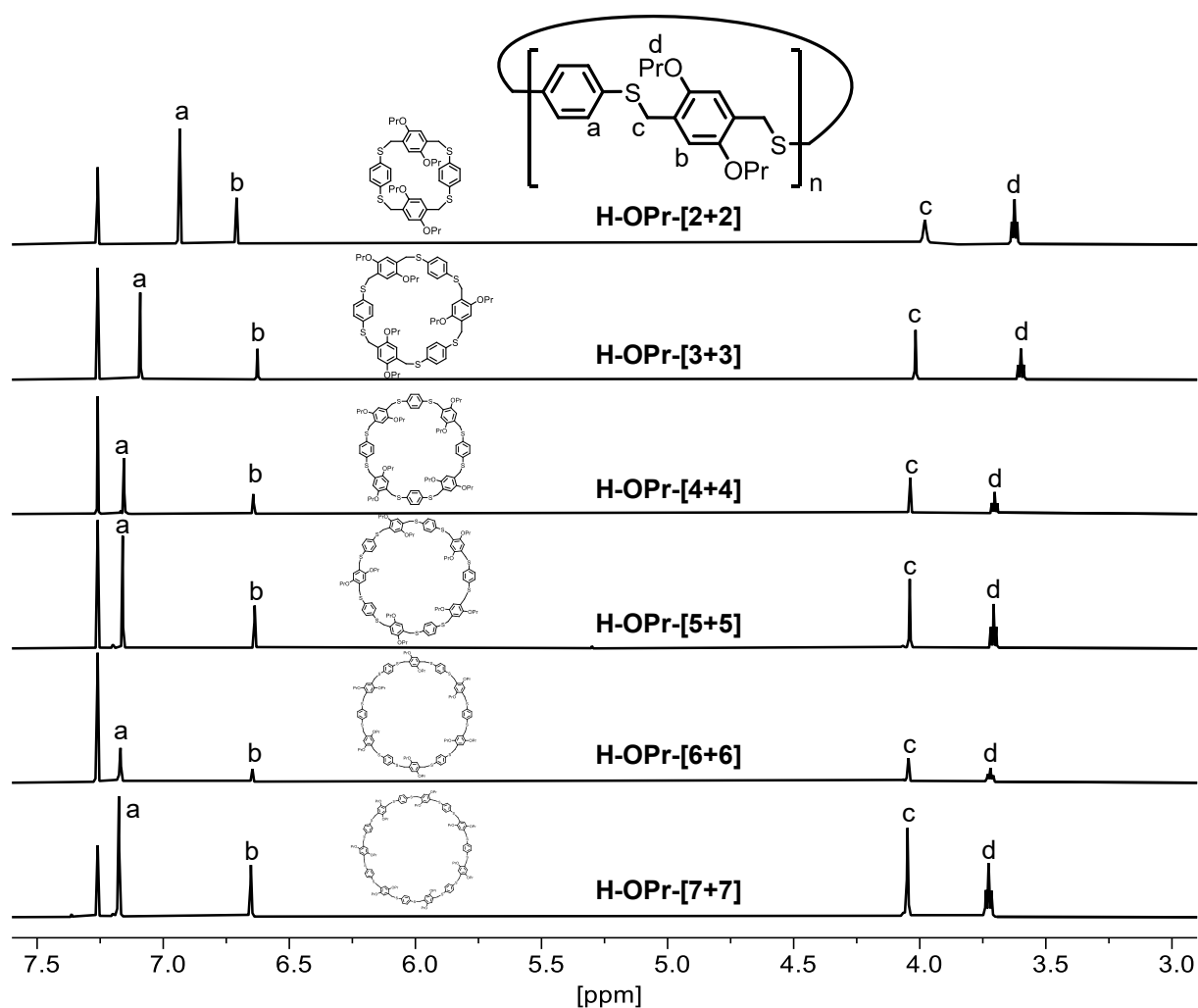


Abbildung 105: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600 MHz, CDCl_3) von **H-OPr-[2+2]** bis **H-OPr-[7+7]**.

Alle Makrozyklen konnten massenspektrometrisch nachgewiesen werden, wie auch bei **OPr-S-*n*** und **BrOPr-S-*n*** wurde hierbei stets eine Serie der Sauerstoffaddukte detektiert (Abbildung 106). Das experimentelle Spektrum (schwarz) ist der Simulation (rot) gegenübergestellt und stimmte sehr gut überein.

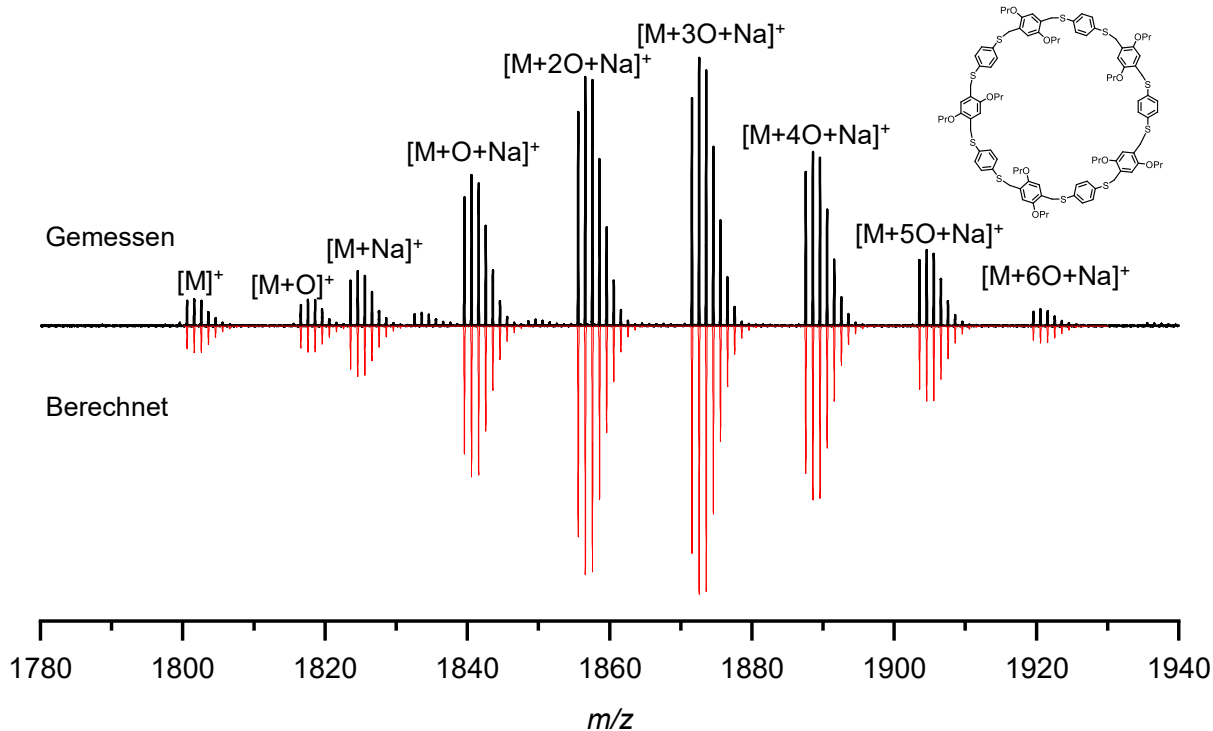


Abbildung 106 MALDI-Massenspektren von **H-OPr-[5+5]**. Gemessen: Schwarz, berechnet: Rot.

Von **H-OPr-[2+2]** konnte eine Festkörperstruktur durch Einkristallröntgenbeugungsspektroskopie erhalten werden (Abbildung 107a). Das Molekül liegt auf einem Inversionszentrum und kristallisiert im Kristallsystem $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die C–S–C-Winkel des zirkulären Systems betragen 104.2° und 104.6° . Wie in Abbildung 107b dargestellt, sind die Makrozyklen versetzt angeordnet, sodass die Seitenketten die Kavität des Nachbarn ausfüllen.

Die Reinheit wurde über GPC-Reinzelogrammen bestätigt. Diese sind in Abbildung 108 gezeigt. Obwohl **H-OPr-[6+6]** und **H-OPr-[7+7]** ebenfalls zwölf bzw. vierzehn Benzoleinheiten beinhalten, war die Trennung innerhalb von zehn GPC-Zyklen mit drei 100 Å-Säulen möglich, wohingegen **BrOPr-S-10** bis **BrOPr-S-13** mit zehn bis dreizehn Einheiten einen signifikant höheren Trenaufwand benötigten. Betrachtet man die Makrozyklen jedoch nach der Anzahl atomarer Ringglieder, so ergibt sich für die beiden zwölf Benzoleinheiten enthaltenden Spezies **BrOPr-S-6** und **H-OPr-[6+6]** ein 108-gliedriger gegenüber einem 96-gliedrigen Makrozyklus. Auch die ^1H -DOSY-Daten bestät-

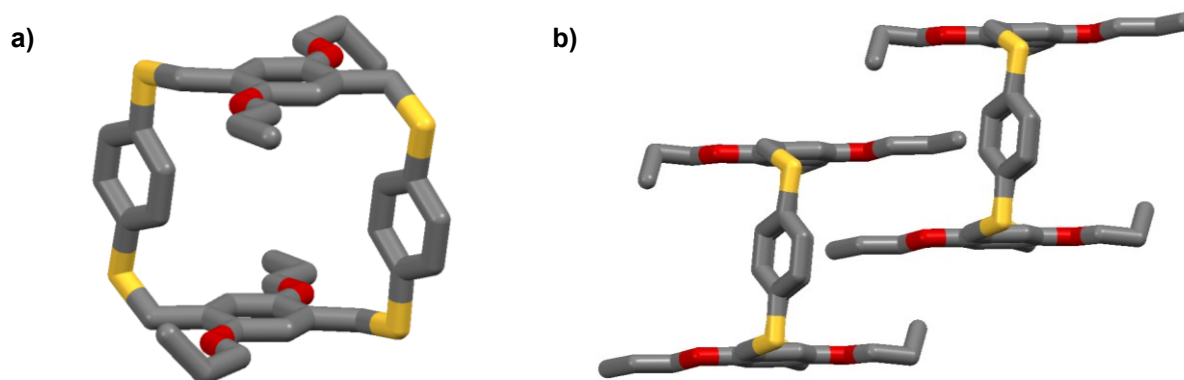


Abbildung 107: Stabmodelle der Festkörperstruktur von **H-OPr-[2+2]**. a) Einzelmolekül mit Ansicht entlang der kristallographischen a-Achse. b) Darstellung der Anordnung zweier Moleküle zueinander. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoffatome wurden zur Übersicht nicht dargestellt.

igen, dass die alternierenden Cyclophane einen kleineren solvodynamischen Radius als ihre jeweilig vergleichbaren homomonomeren Vertreter aufweisen. In Bezug auf die beiden genannten Beispiele steht hier 1.23 \AA gegenüber 0.92 \AA . Damit kann belegt werden, warum die alternierenden Spezies im effektiveren Trennbereich der 100 \AA -Säulen vorlagen und besser separiert werden konnten.

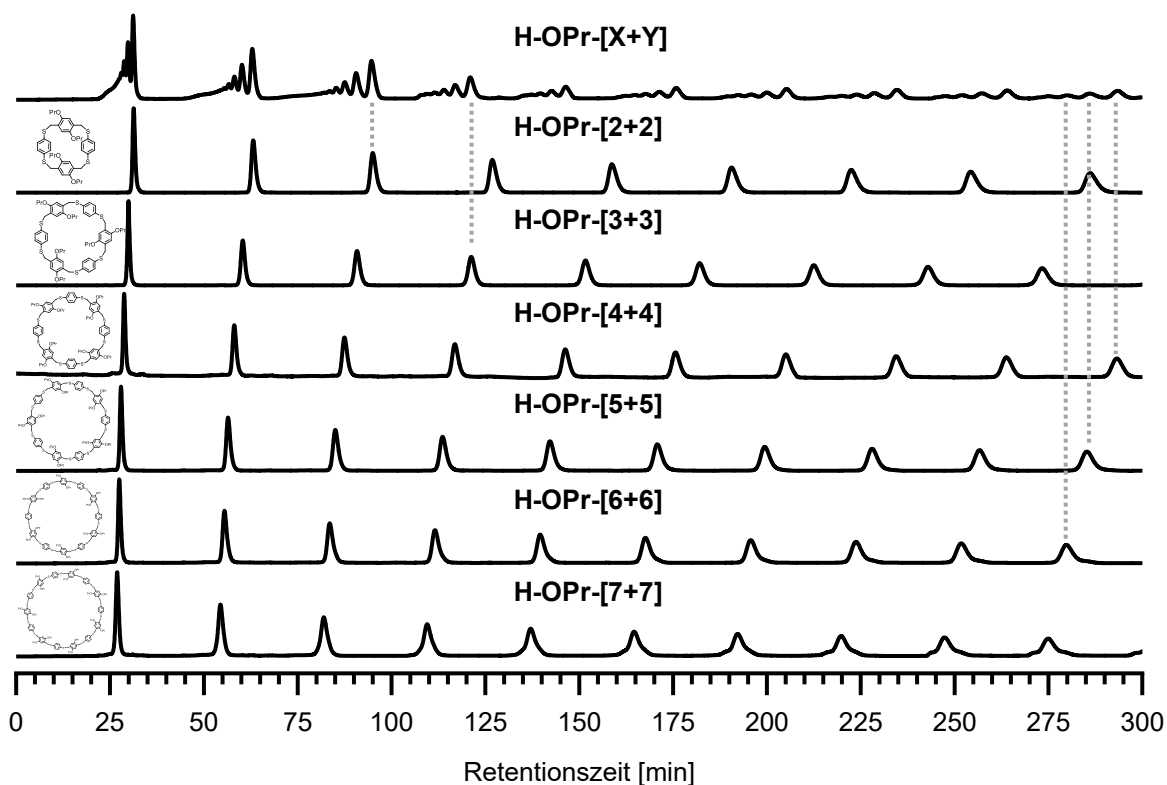
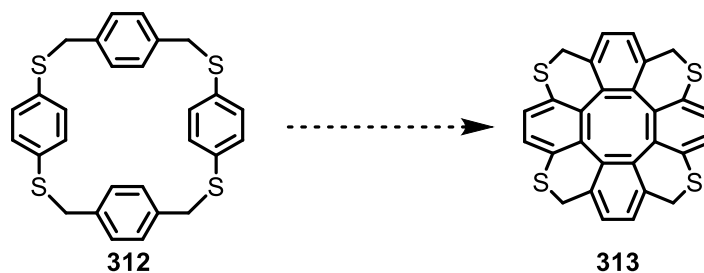


Abbildung 108: GPC-Eluogramme der Mischung **H-OPr-[X+Y]** (oben), sowie der isolierten Spezies.

3.7.3. Zusammenfassung und Ausblick

Der selektive Erhalt alternierender Aryl-Benzyl-Thia-Cyclophane war sowohl durch die Schwefelextrusion als auch die nukleophile Substitution erfolgreich. Es konnten Makrozyklen aus vier bis vierzehn Benzoleinheiten isoliert werden. In der Literatur wurde zur Chemie solcher Systeme wenig berichtet. Auf Basis bereits bekannter Reaktionen^[183] wäre es jedoch beispielsweise denkbar eine Synthese von unvollständig konjugierten Heterozirkulenen wie **312** ausgehend von solchen alternierenden Makrozyklen **313** zu realisieren (Schema 101).

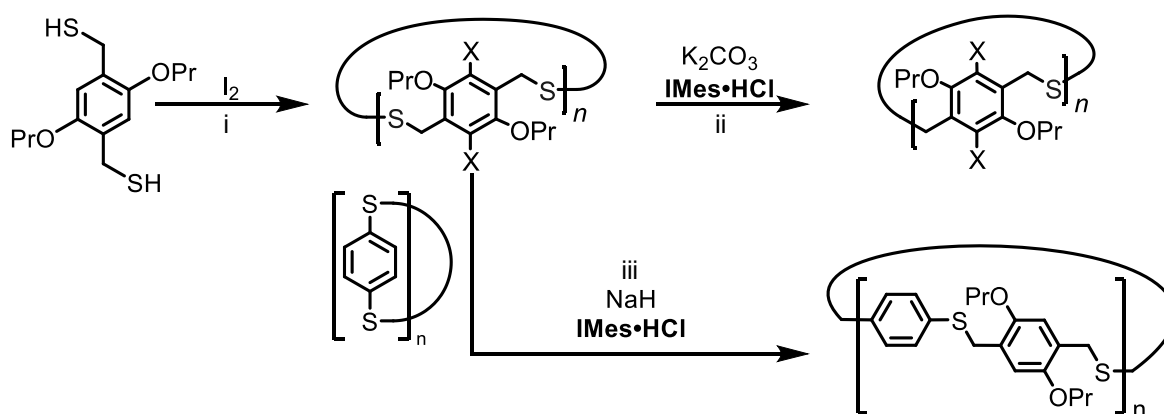


Schema 101: Potenzielle Transformation von **312** zu **313**.

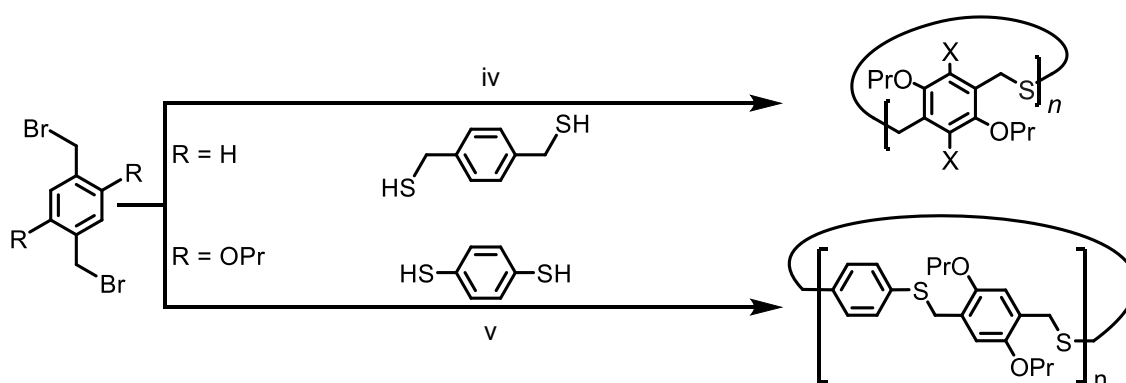
4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte eine neue Methode zur Schwefelextrusion von organischen Disulfiden mit *N*-heterozyklischen Carbenen (NHC) als Reagenzien entwickelt werden. Durch den Einsatz von NHCs ist die Vermeidung von karzinogenen Triaminophosphinen und Phosphoramiden^[104] in der Schwefelextrusion von vor allem benzylich substituierten Disulfiden möglich. Mit dieser Methode gelang es geschützte Cystinderivate in die entsprechenden Lanthionine zu überführen, sodass die mögliche Anwendung bspw. in der Synthese von Lantibiotika aufgezeigt wurde. Im Verlauf dieser Arbeit wurde diese NHC-vermittelte Schwefelextrusion zur Transformation von verschiedenen makrozyklischen Disulfid-Systemen angewandt (Schema 102a, ii).

a) Schwefelextrusion zur Darstellung von Thioether-Makrozyklen



b) Nukleophile Substitution zur Darstellung von Thioether-Makrozyklen



Schema 102: Darstellung von Thia-Cyclophanen über a) DCC (i) und nachfolgende Schwefelextrusion (ii, iii) oder b) Nukleophile Substitution (v, vi).

Die der Schwefelextrusion unterzogenen makrozyklischen Disulfide wurden aus Dithiolen durch dynamisch kovalente Chemie (DCC) erhalten (Schema 102a, i). Bisarylsubstituierte Disulfide ließen sich mit NHCs nicht extruieren. Aus der Mischung mit bisbenzyllischen Disulfiden war es jedoch möglich daraus alternierende Aryl-Benzyl-Thioether über die Schwefelextrusion zu erhalten (Schema 102a, iii).

Die Ergebnisse der Schwefelextrusion zur Synthese von makrozyklischen Thioethern wurde mit denen verglichen, welche aus der nukleophilen Substitution von Dithiolen und bisbenzyllischen Bromiden erhalten wurden (Schema 102b, iv und v). Die nukleophile Substitution ergab in der Literatur die höheren Thia-Cyclophane als Beiprodukte zu den Dimeren. In dieser Arbeit führte eine Modifikation der Bedingungen hinsichtlich Reaktionsvolumina und Zugabezeit der Reaktanden gezielt zu einer Makrozyklenverteilung. Neben den Unterschieden in Skalierbarkeit, Startmaterialien, Selektivität und Größenverteilung birgt die NHC-vermittelte Schwefelextrusion ein vorgelagertes zur Extrusion konkurrierendes Gleichgewicht. In diesem Gleichgewicht durchmischen die eingesetzten Disulfide, wie es auch bei der DCC der Fall ist.

Alle erhaltenen Makrozyklen wurden mittels Gelpermeationschromatografie aufgetrennt, weshalb exemplarisch das Elugramm der durch Schwefelextrusion erhaltenen Thia-Cyclophane **BrOPr-S-*n*** in Abbildung 109 abgebildet ist.

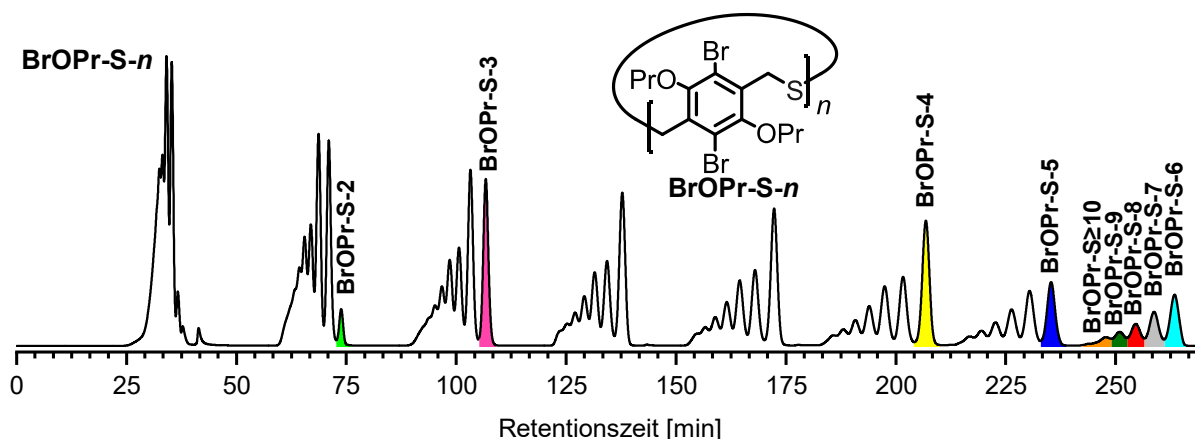
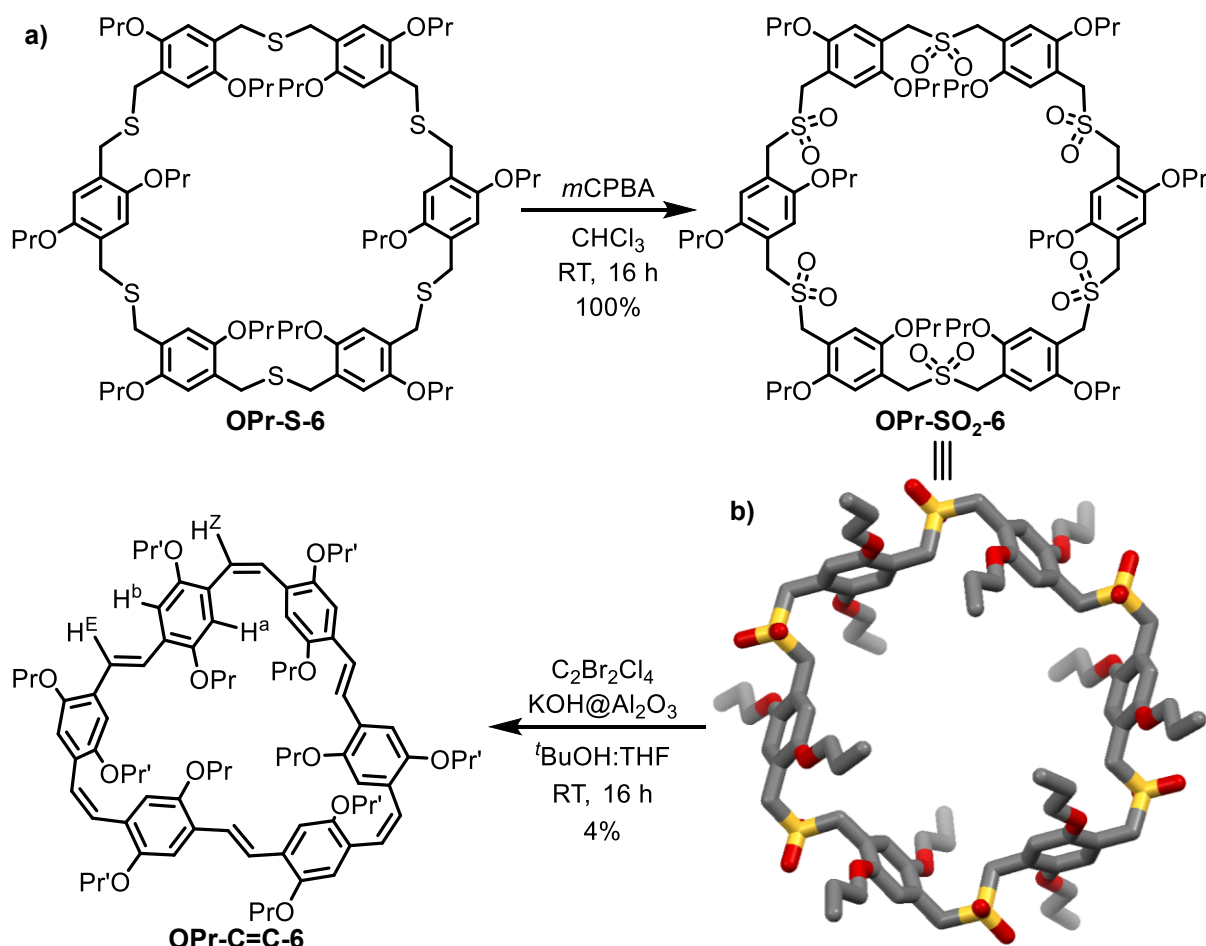


Abbildung 109: GPC-Chromatogramm der Mischung der Thia-Cyclophane **BrOPr-S-*n***. Farbgebung: Hellgrün: Dimer, magenta: Trimer, gelb: Tetramer, dunkelblau: Pentamer, cyan: hexamer, grau: Heptamer, rot: Octamer, dunkelgrün: Nonamer, orange: Mischung aus Decamer und größer.

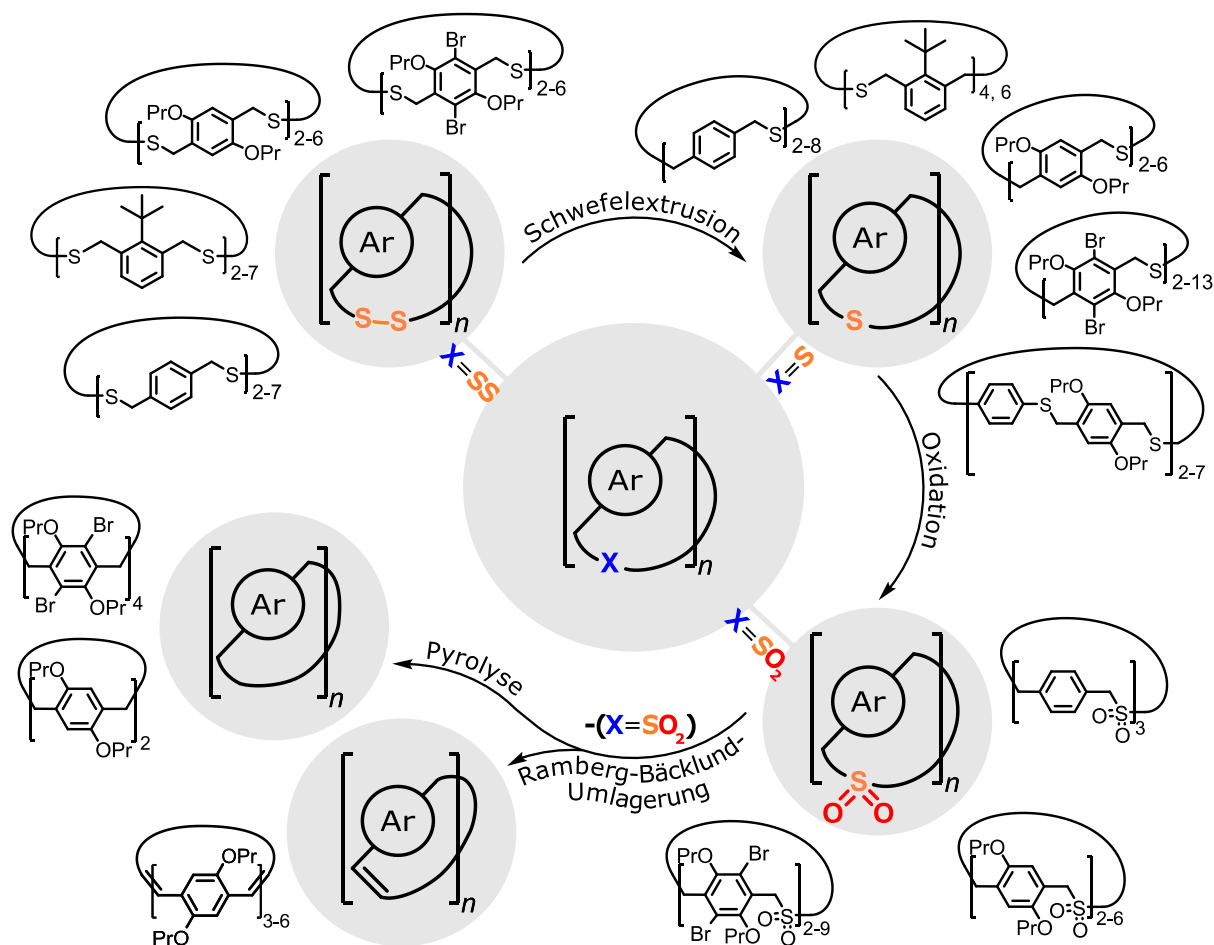
Die Postfunktionalisierung der Thia-[3.*n*]Cyclophane zu [2.*n*]Cyclophanen wurde auf mehreren Routen erprobt. Die Oxidation der Thioether-Oligomere erfolgte problemlos zur Synthese von 15 Sulfon-Paracyclophanen. Diese konnten dann in weiteren Reaktionen eingesetzt werden. Durch Umsetzung in Ramberg-Bäcklund-Umlagerungen konnten die

makrozyklische Oligoene von Trimer bis Hexamer per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die erfolgte Synthese des Sulfon-Hexamers **OPr-SO₂-6** und der nachfolgenden Ramberg-Bäcklund-Umlagerung zu **OPr-C=C-6** ist in Schema 103a dargestellt. In b) ist die erhaltene Festkörperstruktur des Sulfons als Stabmodell gezeigt. Das Hexamer wurde in 4% Ausbeute in einer alternierenden (*E/Z*)-Konfiguration der Doppelbindungen erhalten.



Schema 103: a) Oxidation von **OPr-S-6** zu **OPr-SO₂-6** und nachfolgende Ramberg-Bäcklund-Umlagerung zu **OPr-C=C-6**. b) Festkörperstruktur von **OPr-SO₂-6** als Stabmodell. Farbgebung: Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff und Gelb: Schwefel.

Durch Sulfonpyrolyse war es möglich eine Reihe von [2._n]Cyclophanen bis hin zum Nonamer massenspektrometrisch nachzuweisen. Per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der erhaltenen Rohmischungen wurden die entsprechenden einmalig geöffneten Strukturen als Hauptprodukte verifiziert. Für ein Tetramer **BrOPr-SO₂-4** wurden in 38% das Cyclophan, neben 11% der geöffneten Struktur **288** und 22% halbpyrolysierter Verbindungen erhalten. Dieser Erfolg ist vergleichbar mit dem in 48% dargestellten Tetramer durch Sulfonpyrolyse von Böckmann und Vögtle.^[23a]



Schema 104: Übersicht über die isolierten und nachgewiesenen Struktur motive von Makrozyklen.

Abschließend ist eine Übersicht der in dieser Arbeit isolierten, makrozyklischen Struktur motive in Schema 104 dargestellt. Die erhaltenen homologen Reihen erstreckten sich über *para*- und *meta*-substituierte Cyclophane. Es konnten insgesamt über 16 Di-Thia-[4.*n*]Cyclophane und 26 Thia-[3.*n*]Cyclophane isoliert werden. All diese makrozyklischen Strukturen wurden mindestens durch NMR-Spektroskopie, ¹H-DOSY-Messungen, GPC-Elugramme und hochauflösende Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert. Die in dieser Arbeit isolierten Thioether und Sulfone stellen die bisher größten Vertreter ihrer Art hinsichtlich der Anzahl monomerer Einheiten dar. Das 84-gliedrige aryl-benzyl-alternierende **H-OPr-[7+7]** verfügt über vierzehn inkludierte benzoide Einheiten und bildet mit dem 91-gliedrigen, rein benzylischen Tridecamer **BrOPr-S-13** die größten isolierten Thia-Cyclophane in dieser Arbeit. Das größte berichtete Thia- und Sulfonyl-Cyclophan waren ein Pentamer^[55c] bzw. ein Tetramer.^[23a] Ausgehend von dieser Arbeit und der darin erarbeiteten Methoden kann in zukünftigen Folgeprojekten die Postfunktionalisierung zu höheren Cyclophanen weiter studiert werden.

II. Experimental Section

1. General Remarks

Chemicals and Solvents

All reagents and solvents were purchased from abcr, Acros Organics, Carbolution, Carl Roth, Deutero, Fisher Scientific, Honeywell, Sigma Aldrich, Grüssing, Merck, TCI or VWR Chemicals and were used without further purification unless otherwise noted. 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium chloride was synthesized according to a literature known procedure.^[184]

Thermogravimetric Measurements

Thermogravimetric analysis were performed using a Mettler Toledo TGA/DSC1 instrument with a TGA/DSC-Sensor 1100 equipped with a MX1 balance (Mettler Toledo) and a GC100 gas control box for nitrogen supply. TGA samples were measured in a 40 μ L aluminium crucibles. All measurements were carried out under a flow of nitrogen 20 mL min⁻¹.

Photoreactor

The photoreactor consisted of a novaLIGHT TXE 150 220 W xenon irradiation lamp with a Heraeus noblelight power supply.

Thin Layer and Flash Chromatography

For thin layer chromatography silica gel 60 F254 plates from Merck were used and examined under UV-light irradiation (254 nm and 365 nm). Flash column chromatography was performed on silica gel from Sigma-Aldrich (particle size: 0.04-0.063 mm) using petroleum ether, dichloromethane, toluene and/or ethyl acetate.

Size Exclusion Chromatography

The synthesized macrocycle mixtures were purified using a recycling size exclusion chromatography system from Shimadzu containing for A: a control unit (CBM-20A), a

degassing unit (DGU-20A), a pump system (LC-20AD), an autosampler (SIL-20A HT), a column oven (CTO-20A), a high pressure switching valve (FCV-20AH2), a photo diode array (PDA) detector (SPC-M20A) and a fraction collector (FRC-10A). As stationary phase one 20 × 50 mm pre-column and three 20 × 300 mm columns containing SDV preparative 100 Å SEC material purchased from Polymer Standards Service. Chloroform (chromatography GPC grade) from Fisher Scientific was used as mobile phase at a flow rate of 5 mL min⁻¹. During the separation the oven temperature was set to 40 °C. B: a control unit (CBM-40), a degassing unit (DGU-403), a pump system (LC-40D), an autosampler (SIL-40C), a column oven (CTO-40C), a high pressure switching valve (FCV-20AH2), a photo diode array (PDA) detector (SPD-M40) and a fraction collector (FRC-10A). As stationary phase a: one 20 × 50 mm pre-column and three 20 × 300 mm columns containing SDV preparative 100 Å SEC material; b: one 20 × 50 mm pre-column, one 20 × 300 mm columns containing SDV preparative 500 Å SEC material and four 20 × 300 mm columns containing SDV preparative 100 Å SEC material, purchased from Polymer Standards Service. Dichloromethane (chromatography HPLC grade) from Fisher Scientific was used as mobile phase at a flow rate of 5 mL min⁻¹. During the separation the oven temperature was set to 20 °C.

High Performance Liquid Chromatography

Recycling high performance liquid chromatography was performed with a Shimadzu LC-20AP preparative pump unit, CBM-20A communication bus module, SPD-M20A diode array detector and a FCV-20AH2 valve unit. For separation a Restek ultra silica 5 µm (250 × 21.2 mm) normal phase column, a C-18 end-capped reversed phase column (250 × 21.2 mm) or a Chiralpak® IE column from Daicel were used. HPLC DCM was stabilized with 0.2% ethanol. Analytical HPLC was performed on a Shimadzu LC-40 Nexera HPLC-System with a normal phase column or a Chiralpak® IE column from Daicel.

Melting Point Measurements

Melting points (not corrected) were measured with a Büchi Melting Point B-540 device.

NMR Spectroscopy

NMR spectra were taken on a Bruker DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance 300 III (300 MHz), Bruker Fourier 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz), Bruker Avance III 600 (600 MHz) and Bruker Avance NEO 700 (700 MHz). The chemical shifts δ are shown in parts per million (ppm) and the coupling constants J in Hertz (Hz). The spectra were recorded at 298 K, if not mentioned otherwise. The obtained signals of ^1H and $\{^{13}\text{C}\}$ NMR spectra were referred to known solvent signals (CDCl_3 : ^1H NMR 7.26 ppm, $\{^{13}\text{C}\}$ NMR 77.2 ppm; THF-d_8 : ^1H NMR 3.58 ppm, 1.73 ppm, $\{^{13}\text{C}\}$ NMR 67.6 ppm, 25.3 ppm).^[185] Multiplicities were labelled with s (singlet), d (doublet), dd (doublet of doublet), t (triplet), td (triplet of doublet), q (quartet), quin. (quintet), sext. (sextet) and m (multiplet).

IR Spectroscopy

IR-Spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 spectrometer on a ZnSe ATR crystal or in a plate of potassium bromide.

Mass spectrometry

High resolution mass spectrometry experiments were carried out on a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) mass spectrometer ApexQe hybrid 9.4 T (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) equipped with a 9.4 T superconducting magnet and interfaced to an Apollo II MTP Dual ESI/MALDI source for DART, ESI and MALDI experiments. HR-MS MALDI were alternatively measured on a Bruker timsTOFfleX instrument equipped with an IM-Q-TF. MALDI-TOF MS experiments were carried out on a Bruker AutoFlex Speed time-of-flight with DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malo-nitrile) as matrix. All MALDI measurements used a frequency tripled ND:YAG laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$) with an energy in mJ range per laser shot onto a spot with 0.2 mm in diameter. Electron ionization (EI) mass spectra were recorded on a Varian 3800, on a JEOL JMS-700 or on a JEOL AccuTOF GCx spectrometer. Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Finnigan LCQ quadrupole ion trap. Molecule fragments were given as a mass-to-charge proportion (m/z).

Elemental Analysis

Elemental analysis was performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using a vario MICRO cube from Elementar.

UV/Vis

UV/vis absorption spectra have been recorded using a Jasco V-730 spectrophotometer. Molar extinction coefficients (ϵ) were calculated by absorption measurements of five different concentrated solutions prepared by standard addition method.

Fluorescence

Emission spectra were recorded on a Jasco FP-8300. Quantum yields Φ were measured with an integrating sphere ILF-835 | 100 nm.

Single Crystal X-Ray Diffraction

X-ray crystal structure analyses were recorded with a Bruker APEX-II Quazar diffractometer using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at 200 K or with a Stoe Stadivari using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) at 100 K. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects, an empirical scaling and absorption correction was applied using SADABS^[186] or X-Area LANA 1.70.0.0^[187] based on the Laue symmetry of the reciprocal space (μ , T_{\min} , T_{\max}). The structures were solved with SHELXT-2014 (Sheldrick 2014)^[188] and refined against F² with a Full-matrix least-squares algorithm using the SHELXL-2018/1 software.^[189]

Computational Details

All quantumchemical calculations were performed by employing either the Gaussian16 program packages.^[190] The theoretical approach is based on Kohn-Sham density functional methodologies^[191] using the B3LYP^[192] functional. As basis set the polarized triple- ζ -basis (6-311G(d,p))^[193] was used and, if mentioned, dispersion correction using Grimme's D3 dispersion including Becke-Johnson damping^[194] was applied. The geometries of the regarded species were fully optimized using ultra-tight convergence

criteria of the representative computational method. Ground states were confirmed by using frequency calculations to not exhibit any imaginary frequency. The thermochemistry was calculated at 25 °C (298.15K), if not stated otherwise, and corrected using the Goodvibes program package^[195] applying the Grimme and the Head-Gordon corrections.^[196]

Software

Microsoft Word 2019 was used to write this thesis. Chemical formulas were drawn using ChemDraw® Ultra 18.1^[197] by Cambridgesoft. Graphs, chromatograms, TGA, IR and MS spectra were plotted with Origin Pro^[198] by OriginLab Corp. IR spectra were processed using ACD/Spectrus Processor^[199] by Advanced Chemistry Development, Inc. NMR spectra were integrated and processed with MestReNova (14.0.1-23559)^[200] by Mestrelab Research. X-ray structures of molecules were analysed and plotted using Mercury.^[201] Monomer drawings of macrocycles, images and figures were processed using Inkscape^[202] and PowerPoint 365.^[203] This thesis was written with Word 365.^[203]

2. Syntheses

2.1. General Procedures

General Note

Several of the following procedures started/ended from/with mixtures of cyclic oligomeric products as starting materials/products. The stoichiometric amounts given don't directly refer to the amount of substance but the total consisted number of monomeric units in mole.

General Procedure for the Synthesis of Thiols GP1

Halogenide (10.0 mmol, 1.0 eq) was dissolved in ethanol (5 mL). Thiourea (800 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq) was added and the solution was stirred under reflux conditions overnight. The mixture was allowed to gain room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was redissolved in 2.5 M sodium hydroxide solution (20 mL) and was refluxed for 2 h at 85 °C. The mixture was allowed to gain room temperature and was acidified to pH 1-2 with sulfuric acid (15% (v/v), 5 mL). The mixture

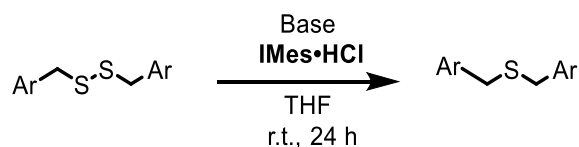
was extracted with dichloromethane (2 × 20 mL) and the combined organic layer were dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure to obtain the product. The product was used for the synthesis of the corresponding disulfide without further purification or characterization.

General Procedure for the Synthesis of Disulfides GP2

The synthesis of disulfides was performed according to a literature known procedure.^[111b] Thiol (10.0 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a 5:1 mixture of acetonitrile (20 mL) and water (5 mL). Afterwards iodine (1.27 g, 5.00 mmol, 0.5 eq) was added and the reaction was stirred at room temperature for 15 min. After TLC indicated full completion, a saturated solution of sodium sulfite in water (30 mL) was added to the reaction. The mixture was extracted with dichloromethane (2 × 50 mL) and the combined organic layers were dried over anhydrous sodium sulfate. The solvents were removed under reduced pressure to obtain the disulfide.

For cyclic disulfides the procedure was modified as follows: Dithiol (2.00 mmol, 1.0 eq), base (2.00 mmol, 1.0 eq) and additive (if not the same) (2.00 mmol, 1.0 eq) were dissolved in THF (15 mM, 133 mL). Under stirring iodine (508 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) was added at once and the reaction was stirred for two days at room temperature. Afterwards the reaction was quenched with a saturated aqueous solution of sodium sulfite. The organic solvent was removed under reduced pressure and the residue was taken up with DI water (100 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 20 mL). The combined organic layers were washed with hydrochloric acid (2 M, 100 mL), if an amine was used as base or additive. The organic solution was dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was evaporated under reduced pressure to obtain the mixture of macrocycles. The mixture of cycles was directly used for the sulfur extrusion without further separations. If larger quantities were required, the reaction scale was not enhanced but several batches were set up and merged for purification.

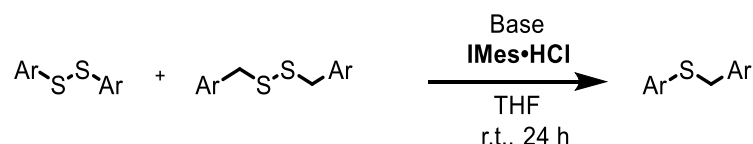
General Procedure for Sulfur Extrusion of Disulfides to Thioethers GP3



Disulfide (1.0 eq) was dissolved in tetrahydrofuran (33 mM). Base (3.0 eq) and 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium chloride (**IMes•HCl**, 1.5 eq) were added in one portion. The suspension was stirred at room temperature overnight before the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography.

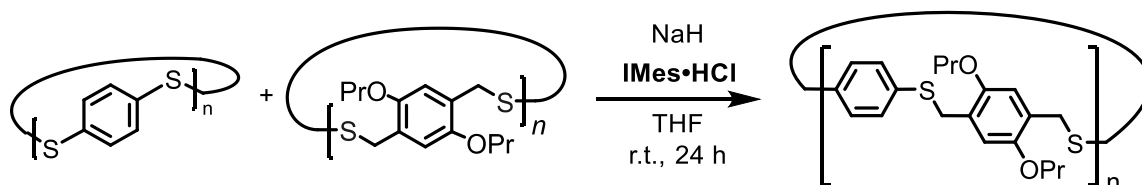
For cyclic disulfides the procedure was analogue with the following modifications: Potassium carbonate (9.0 eq) and **IMes•HCl** (3.0 eq) were added, the reaction was stirred over three days at room temperature, before the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by a filter column (SiO₂, toluene, 1 cm/2 mmol in diameter) to obtain the mixture of thioether cycles.

General Procedure for the Sulfur Extrusion of different Disulfides GP4



Under an argon atmosphere bis(aryl)disulfide (300 μmol, 1.0 eq) and bis(benzyl)disulfide (300 μmol, 1.0 eq) were dissolved in 12 mL of dry THF. Then **IMes•HCl** (900 μmol, 3.0 eq) and base (900 μmol, 3.0 eq) were added. The reaction was stirred at room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining product was purified by column chromatography.

General Procedure for Synthesis of Aryl-Benzyl-Cycles via Extrusion GP5



Under an argon atmosphere benzylic disulfide (143 mg, 500 μmol, 1.0 eq) was dissolved in 7 mL of dry THF. Aryl disulfide (71.1 mg, 500 μmol, 1.0 eq), **IMes•HCl** (511 mg, 1.50 mmol, 3.0 eq) and sodium hydride (60 wt% in mineral oil, 60.0 mg, 1.50 mmol, 3.0 eq) were dissolved in 13 mL of dry THF. The solution of benzylic disulfide was added to the other solution over a period of 120 min. The reaction was stirred at room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining product

was purified by column chromatography (SiO₂, toluene). The solvent of the obtained fractions was removed under reduced pressure and the mixture of cyclic products was obtained.

General procedure for Oxidation of Sulfides to Sulfones GP6

Following a procedure reported in the literature^[12b] sulfide (1.0 eq) was dissolved in chloroform (30 mM for *m*CPBA) and *meta*-chloroperoxybenzoic acid (≥77%, 2.5 eq per sulfur atom) was added portion wise at 0 °C. The reaction was stirred overnight at room temperature. The mixture was washed with saturated aqueous sodium sulfite solution and washed two times with a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate. The organic layer was dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the product.

General Procedure for Ramberg Bäcklund Rearrangement GP7

The Ramberg Bäcklund rearrangement was performed according to a procedure described in the literature.^[94b] Potassium hydroxide on aluminium oxide was prepared according to a procedure described by the group of Chan.^[93] For purification the reaction mixture was diluted with brine and extracted with dichloromethane until organic extraction layer was colourless. The combined organic phases were dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuum and the residue was filtrated over a pad of silica eluted with dichloromethane followed by ethyl acetate. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was filtered through a syringe filter and separated by GPC.

General Procedure for Nucleophilic Substitution to form Macrocycles GP8

Under an argon atmosphere potassium hydroxide (982 mg, 17.5 mmol, 14 eq) was dissolved in a mixture of ethanol (25 mL) and toluene (25 mL). Dithiol (1.25 mmol, 1.0 eq) and Dibromide (1.25 mmol, 1.0 eq) were dissolved in toluene (25 mL) respectively. Those solutions were added simultaneously at once to the potassium hydroxide solution. The mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was taken up with water (200 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 100 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the mixture of sulfide cycles.

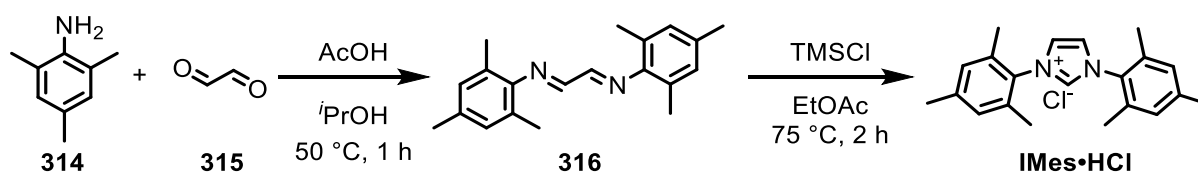
2.2. Compounds of Chapter 3.1

The molecular numbering of the carbon atoms in the benzene units was done in chapter 3.1 starting with Ar-C-1 at the carbon atom directly linked to the benzylic position.

The analytical data of the compounds in this chapter was previously reported.^[110]

2.2.1. Synthesis of Reagents and Analytical Samples

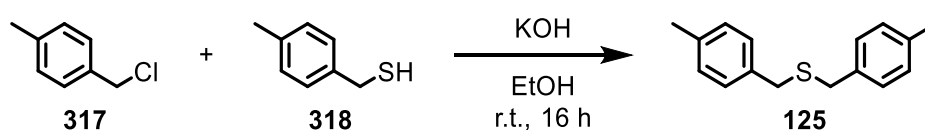
Synthesis of 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1H-imidazole-3-iumchloride **IMes•HCl**



The synthesis of 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1H-imidazole-3-iumchloride **IMes•HCl** was done according to a literature known procedure.^[184] Afterwards the product was recrystallized from dichloromethane/petroleum ether twice to obtain the product **IMes•HCl** as colourless crystals (10.0 g, 29.4 mmol, 70%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[204]

M.p.: >300 °C (Lit.: >250 °C). **¹H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.65 (s, 1H, CH), 8.28 (s, 2H, CH), 7.20 (s, 4H, ArH), 2.35 (s, 6H, CH₃), 2.12 (s, 12H, CH₃).

Synthesis of bis(4-methylbenzyl)sulfide **125**

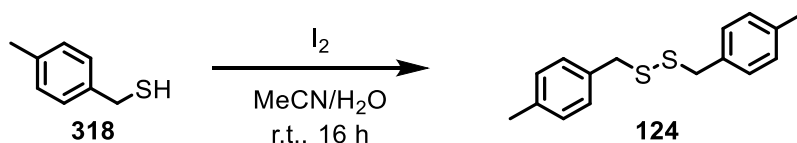


Potassium hydroxide (840 mg, 15.0 mmol, 2.0 eq) was suspended in ethanol (10 mL). 4-Tolylmethanethiol **318** (1.0 mL, 1.03 g, 7.49 mmol, 1.0 eq) and 4-methylbenzylchloride **317** (990 μL, 1.05 g, 7.49 mmol, 1.0 eq) were added. The reaction was stirred at room temperature overnight. The precipitate was filtered off and washed with ethanol (50 mL) and water (100 mL). The product **125** was obtained as a colourless solid (1.15 g, 4.79 mmol, 64%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[111a]

M.p.: 69 °C (Lit.: 76-78 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.14 (m, 8H, Ar-H), 3.57 (s, 4H, Ar-CH₂-S), 2.34 (s, 6H, CH₃).

2.2.2. Synthesis of Disulfides

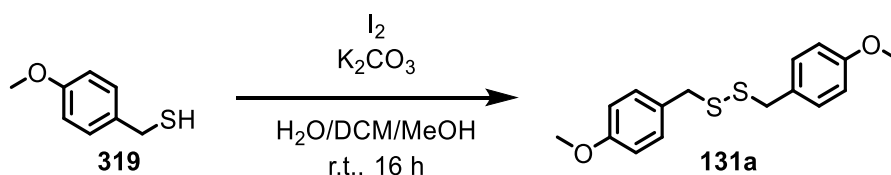
Synthesis of 1,2-bis(4-methylbenzyl)disulfide **124**



Disulfide **124** was synthesized according to **GP2** from 4-methylbenzylmercaptane **318** (1.05 mL, 1.09 g, 7.86 mmol, 1.0 eq) and obtained as a colourless solid (1.05 g, 3.83 mmol, quant.). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[111b]

M.p.: 46 °C (Lit.: 46 °C). **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.12 (m, 8H, ArH), 3.61 (s, 4H, CH_2), 2.32 (s, 6H, CH_3).

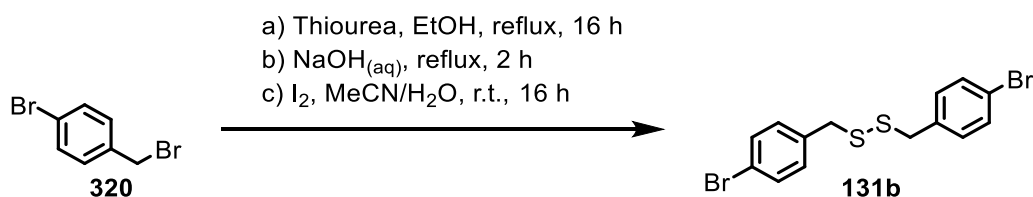
Synthesis of 1,2-bis(4-methoxybenzyl)disulfide **131a**



Disulfide **131a** was synthesized according to a literature known procedure.^[111a] The product was obtained as a colourless solid (2.48 g, 8.10 mmol, quant.). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[42f]

M.p.: 94 °C (Lit.: 99 °C).^[205] **¹H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.17 (m, 4H, ArH), 6.86 (m, 4H, ArH), 3.80 (s, 6H, CH_2), 3.59 (s, 4H, OCH_3).

Synthesis of 1,2-bis(4-bromobenzyl)disulfide **131b**

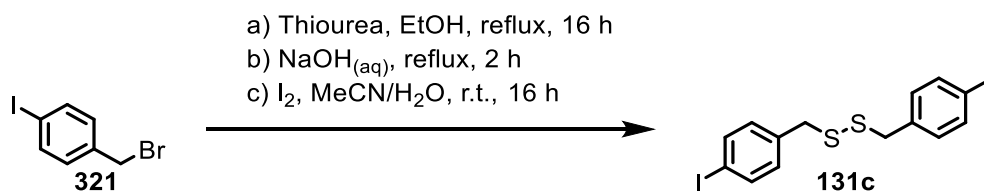


Disulfide **131b** was synthesized according to **GP1** followed by **GP2** from 4-bromobenzylbromide **320** (5.00 g, 11.4 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a

colourless solid (4.61 g, 4.37 mmol, 93%, over two steps). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[206]

M.p.: 80 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.43 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-*H*), 3.62 (s, 4H, CH₂).

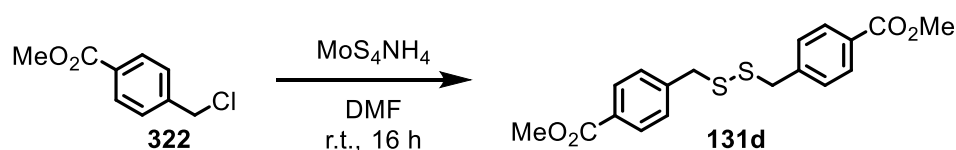
Synthesis of 1,2-bis(4-iodobenzyl)disulfide **131c**



Disulfide **131c** was synthesized according to **GP1** followed by **GP2** from 4-bromobenzyl bromide **321** (5.00 g, 11.4 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless solid (3.27 g, 6.57 mmol, 82%, over two steps).

M.p.: 96 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-3-*H*), 6.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-2-*H*), 3.55 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.8 (Ar-C-3), 137.1 (Ar-C-CH₂), 131.4 (Ar-C-2), 93.1 (Ar-C-I), 42.8 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3079 (vw), 3047 (w), 3017 (w), 2973 (vw), 2953 (w), 2936 (w), 2898 (w), 2845 (vw), 2782 (vw), 2658 (vw), 2620 (vw), 2588 (w), 2575 (vw), 2536 (vw), 2450 (vw), 2409 (vw), 2368 (vw), 2302 (w), 2284 (vw), 2114 (vw), 2065 (vw), 2015 (vw), 1939 (vw), 1918 (w), 1900 (w), 1881 (w), 1808 (w), 1786 (w), 1696 (w), 1661 (w), 1583 (w), 1563 (w), 1495 (w), 1479 (s), 1432 (w), 1407 (m), 1394 (m), 1306 (w), 1274 (w), 1227 (w), 1190 (m), 1143 (w), 1120 (w), 1099 (w), 1080 (w), 1057 (m), 1005 (vs), 971 (w), 954 (w), 869 (m), 829 (s), 814 (vs), 798 (s), 726 (s), 718 (m), 674 (m), 640 (w), 629 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 497.8470, found: 497.8479 (<10) [M]⁺, 216.9519 (100), 90.0475 (13). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂I₂S₂: C 33.75, H 2.43; found: C 33.94, H 2.63.

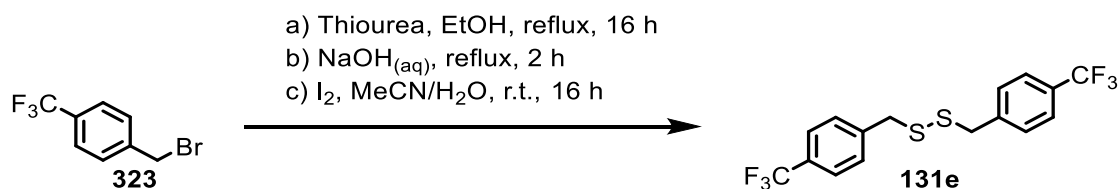
Synthesis of 1,2-bis(4-methylbenzoate)disulfide **131d**



Disulfide **131d** was synthesized according to a procedure for direct conversion of benzylic halogenides to disulfides^[207] from methyl-4-(chloromethyl)benzoate **322** (1.85 g, 10.0 mmol, 1.0 eq). The crude product was further purified by column chromatography (SiO₂, PE:DCM 1:1) to obtain the pure product as a colourless solid (1.16 g, 3.20 mmol, 64%).

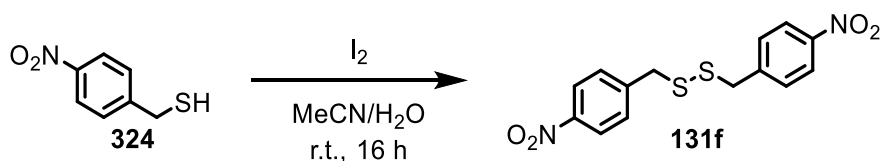
M.p.: 79 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.99 (d, J = 8.20 Hz, 4H, Ar-3-*H*), 7.28 (d, J = 8.20 Hz, 4H, Ar-2-*H*), 3.91 (s, 6H, CO₂CH₃), 3.61 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.9 (Ar-CO₂Me), 142.7 (Ar-C-CH₂), 129.9 (Ar-C-3), 129.5 (Ar-C-2), 129.4 (Ar-C-4), 52.3 (CO₂CH₃), 43.0 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063 (vw), 3028 (w), 2999 (w), 2951 (w), 2914 (w), 2842 (w), 2081 (vw), 1989 (vw), 1964 (vw), 1907 (vw), 1718 (vs), 1606 (w), 1588 (w), 1485 (w), 1445 (m), 1433 (m), 1305 (m), 1283 (vs), 1223 (m), 1199 (s), 1104 (s), 1079 (m), 988 (m), 916 (w), 872 (w), 857 (vw), 818 (w), 794 (m), 758 (s), 717 (m), 699 (s), 673 (m), 660 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 362.0647, found: 362.0641 (<10) [M]⁺, 149.0598 (100), 121.0662 (14), 90.0466 (11). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₈H₁₈O₄S₂: C 59.65, H 5.01; found: C 59.67, H 5.15.

Synthesis of 1,2-bis(4-trifluoromethylbenzyl)disulfide **131e**



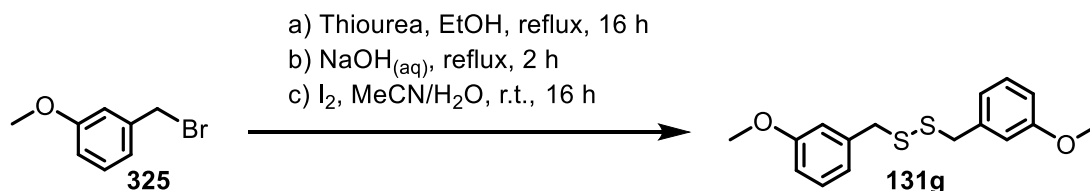
Disulfide **131e** was synthesized according to **GP1** followed by **GP2** from 4-trifluoromethylbenzylbromide (2.39 g, 10.0 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless solid (1.67 g, 4.37 mmol, 87%, over two steps). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[207-208]

M.p.: 67 °C (Lit.: 65-68 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.59 (d, J = 8.1 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.32 (d, J = 8.1 Hz, 4H, Ar-*H*), 3.65 (s, 4H, CH₂).

Synthesis of 1,2-bis(4-nitrobenzyl)disulfide 131f

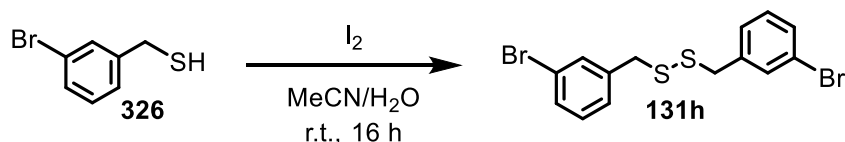
Disulfide **131f** was synthesized according to **GP2** from 4-nitrobenzylmercaptane **324** (1.00 g, 5.91 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless solid (1.00 g, 2.96 mmol, quant.). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[209]

M.p.: 120 °C (Lit.: 125 °C). **¹H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.21 (d, J = 8.6 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.39 (d, J = 8.6 Hz, 4H, Ar-*H*), 3.70 (s, 4H, CH_2).

Synthesis of 1,2-bis(3-methoxybenzyl)disulfide 131g

Disulfide **131g** was synthesized according to **GP1** followed by **GP2** from 3-methoxybenzylbromide **325** (1.66 mL, 2.39 g, 11.9 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless oil (1.37 g, 4.48 mmol, 77%, over two steps). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[210]

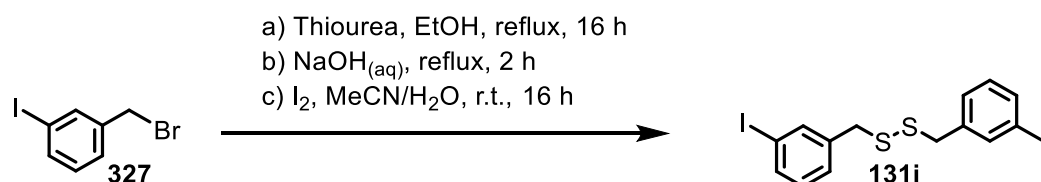
¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.23 (m, 2H, Ar-*H*), 6.83 (m, 6H, Ar-*H*), 3.81 (s, 6H, CH_2), 3.61 (s, 4H, OCH_3).

Synthesis of 1,2-bis(3-bromobenzyl)disulfide 131h

Disulfide **131h** was synthesized according to **GP2** from 3-bromobenzylmercaptane **326** (1.00 g, 4.92 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless oil (664 mg, 1.64 mmol, 67%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[211]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.41 (m, 4H, Ar-*H*), 7.19 (m, 4H, Ar-*H*), 3.55 (s, 4H, CH₂).

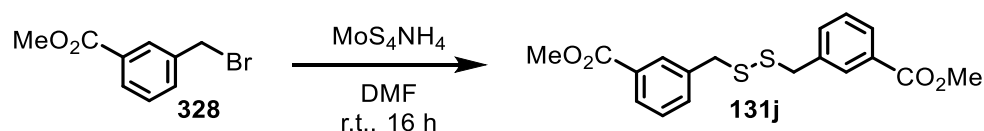
Synthesis of 1,2-bis(3-iodobenzyl)disulfide **131i**



Disulfide **131i** was synthesized according to **GP1** followed by **GP2** from 3-iodobenzylbromide **327** (970 mg, 3.27 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless solid (271 mg, 544 μmol, 33%, over two steps). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[211]

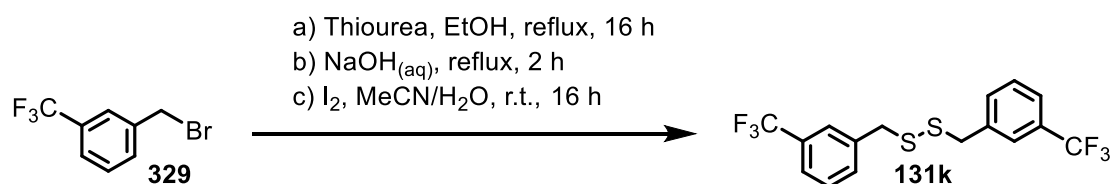
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.61 (m, 4H, Ar-*H*), 7.20 (m, 2H, Ar-*H*), 7.07 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, Ar-*H*), 3.81 (4H, CH₂).

Synthesis of 1,2-bis(3-methylbenzoate)disulfide **131j**



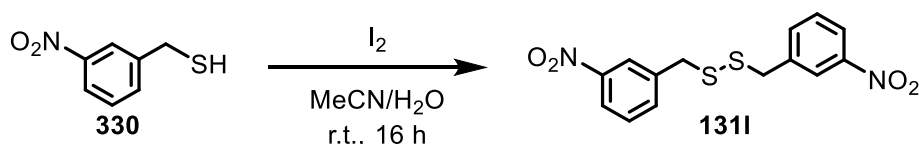
Disulfide **131j** was synthesized as **131d**. The product was obtained as a sticky colourless oil (872 mg, 2.40 mmol, 48%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.97-7.94 (m, 2H, Ar-5-*H*), 7.90 (m, 2H, Ar-2-*H*), 7.42-7.40 (m, 4H, Ar-4/6-*H*), 3.93 (s, 6H, CO₂CH₃), 3.64 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.9 (Ar-CO₂Me), 137.9 (Ar-C-CH₂), 134.0 (Ar-C-4), 130.7 (Ar-C-3), 130.6 (Ar-C-2), 128.9 (Ar-C-5), 128.8 (Ar-C-6), 52.3 (CO₂CH₃), 42.9 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3061 (vw), 3026 (w), 2999 (w), 2951 (w), 2913 (w), 2842 (w), 2080 (vw), 1988 (vw), 1965 (vw), 1905 (vw), 1717 (vs), 1606 (w), 1589 (w), 1485 (w), 1445 (m), 1433 (m), 1305 (m), 1283 (vs), 1223 (s), 1199 (s), 1104 (s), 1079 (m), 988 (m), 916 (w), 872 (w), 819 (w), 794 (m), 757 (s), 717 (m), 699 (s), 674 (m), 660 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 362.0647, found: 362.0645 (<10) [M]⁺, 149.0597 (100), 119.0499 (11). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₈H₁₈O₄S₂: C 59.65, H 5.01; found: C 59.88, H 5.19.

Synthesis of 1,2-bis(3-trifluoromethylbenzyl)disulfide 131k

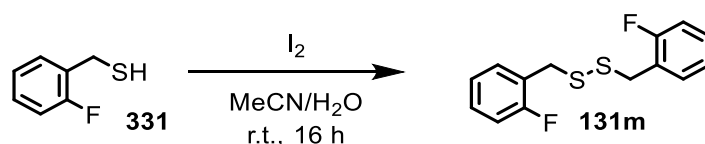
Disulfide **131k** was synthesized according to **GP1** followed by **GP2** from 3-trifluoromethylbenzylbromide **329** (1.53 mL, 2.39 g, 10.0 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless oil (2.21 g, 5.79 mmol, quant., over two steps). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[212]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.55 (m, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 6H, Ar-H), 3.62 (s, 4H, CH₂S).

Synthesis of 1,2-bis(3-nitrobenzyl)disulfide 131l

Disulfide **131l** was synthesized according to **GP2** from 3-nitrobenzylmercaptane **330** (1.00 g, 5.91 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless solid (1.00 g, 2.96 mmol, quant.). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[212]

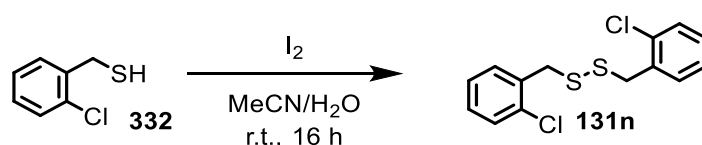
M.p.: 106 °C (103 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17-8.14 (m, J = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.07 (s, 2H, Ar-H), 7.59-7.50 (m, 4H, Ar-H), 3.74 (s, 4H, CH₂).

Synthesis of 1,2-bis(2-fluorobenzyl)disulfide 131m

Disulfide **131m** was synthesized according to **GP2** from 2-fluorobenzylmercaptane **331** (1.00 g, 7.03 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless oil, which solidified overnight (980 mg, 3.47 mmol, 99%).

M.p.: 57-59 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.28 (m, 4H, Ar-4/6-*H*), 7.13 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 2H, Ar-3-*H*), 7.07 (m, 2H, Ar-5-*H*), 3.74 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 161.4 (d, *J* = 247 Hz, Ar-C-F), 132.0 (d, *J* = 4.0 Hz, Ar-C-6), 129.8 (d, *J* = 8.3 Hz, Ar-C-4), 125.0 (d, *J* = 14.6 Hz, Ar-C-CH₂), 124.5 (d, *J* = 3.6 Hz, Ar-C-3), 115.8 (d, *J* = 21.5 Hz, Ar-C-5), 36.5 (d, *J* = 2.5 Hz, CH₂). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 118 (s, Ar-2-F). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071 (vw), 3040 (vw), 2980 (vw), 2937 (vw), 1954 (vw), 1917 (vw), 1881 (vw), 1801 (vw), 1701 (vw), 1670 (vw), 1612 (vw), 1582 (w), 1487 (m), 1456 (w), 1418 (w), 1306 (vw), 1283 (vw), 1231 (m), 1207 (w), 1188 (m), 1155 (w), 1086 (m), 1030 (w), 978 (vw), 941 (w), 874 (m), 858 (w), 843 (w), 758 (vs), 660 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 282.0348, found: 282.0334 (11) [M]⁺, 109.0442 (100). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂F₂S₂: C 59.55, H 4.28; found: C 59.43, H 4.28.

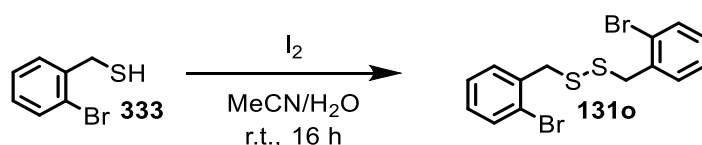
Synthesis of 1,2-bis(2-chlorobenzyl)disulfide **131n**



Disulfide **131n** was synthesized according to **GP2** from 3-bromobenzylmercaptane **332** (5.00 g, 31.5 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless solid (4.83 g, 15.3 mmol, 97%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[211]

M.p.: 89 °C (Lit.: 89-90 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.38 (m, 2H, Ar-*H*), 7.23 (m, 6H, Ar-*H*), 3.79 (s, 4H, CH₂).

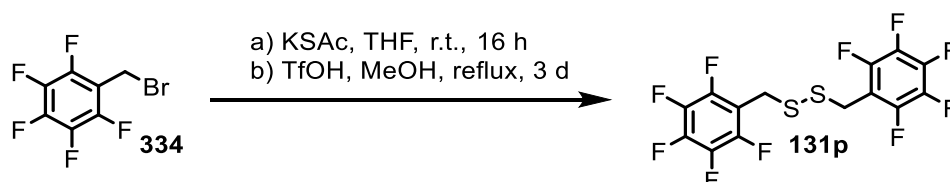
Synthesis of 1,2-bis(2-bromobenzyl)disulfide **131o**



Disulfide **131o** was synthesized according to **GP2** from 3-bromobenzylmercaptane **333** (1.00 g, 4.92 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless solid (700 mg, 1.73 mmol, 70%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[213]

M.p.: 87 °C (Lit.: 86-87 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.56 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.27 (dd, *J* = 0.7, 4.2 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.14 (m, 2H, Ar-*H*), 3.81 (s, 4H, CH₂).

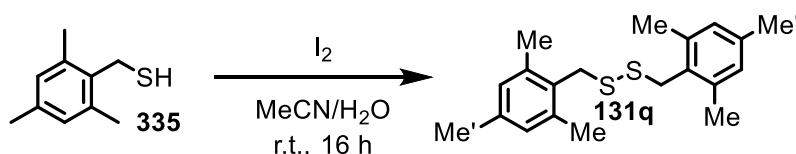
Synthesis of 1,2-bis((perfluorophenyl)methyl)disulfide **131p**



Disulfide **131p** was synthesized by addition of perfluorophenylmethyl bromide **334** (2.61 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) to a solution of potassium thioacetate (1.37 g, 10.5 mmol, 1.2 eq) in tetrahydrofuran (30 mL). The reaction was stirred at room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in methanol (5 mL). Trifluoroacetic acid (5 mL) was added and the reaction was stirred under reflux conditions for 3 days. The mixture was diluted with water (200 mL) and aqueous sodium hydroxide solution (20 wt%, 40 mL) was added. The aqueous mixture was extracted with dichloromethane (3 × 50 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous sodium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The product **131p** was obtained as a colourless solid (700 mg, 1.70 mmol, 34%, over two steps). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[214]

M.p.: 135-138 °C (Lit.^[215]: 145.5 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.91 (s, 4H, CH₂).

Synthesis of 1,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)methyl)disulfide **131q**

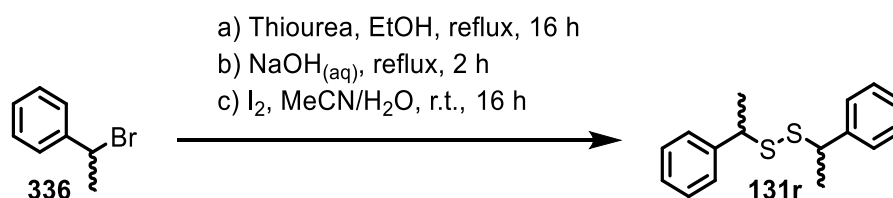


Disulfide **131q** was synthesized according to **GP2** from 2,4,6-trimethylbenzylmercaptane **335** (5.00 g, 30.1 mmol, 1.0 eq) and obtained as a colourless solid (4.77 g, 14.6 mmol, 97%).

M.p.: 96 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.83 (s, 4H, Ar-*H*), 3.92 (s, 4H, CH₂), 2.36 (s, 12H, CH₃), 2.24 (s, 6H, CH₃'). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.5 (Ar-

C-CH₂), 137.2 (Ar-C-Me'), 130.1 (Ar-C-Me), 129.3 (Ar-C-H), 38.7 (CH₂), 21.1 (CH₃'), 20.0 (CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)= 3000 (w), 2966 (w), 2949 (w), 2910 (w), 2862 (w), 2724 (vw), 2670 (vw), 2395 (vw), 2326 (vw), 2253 (vw), 2186 (vw), 2152 (vw), 2141 (vw), 2056 (vw), 1990 (vw), 1951 (vw), 1913 (vw), 1886 (vw), 1765 (vw), 1726 (vw), 1691 (w), 1640 (vw), 1610 (m), 1577 (w), 1534 (w), 1481 (m), 1459 (m), 1440 (m), 1421 (m), 1373 (m), 1222 (w), 1195 (w), 1140 (w), 1120 (w), 1029 (m), 1015 (w), 943 (vw), 851 (vs), 768 (w), 742 (w), 679 (m), 643 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 330.1476, found: 330.1470 (<1) [M]⁺, 133.1009 (100). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₀H₂₆S: C 72.67, H 7.93; found: C 72.41, H 8.19.

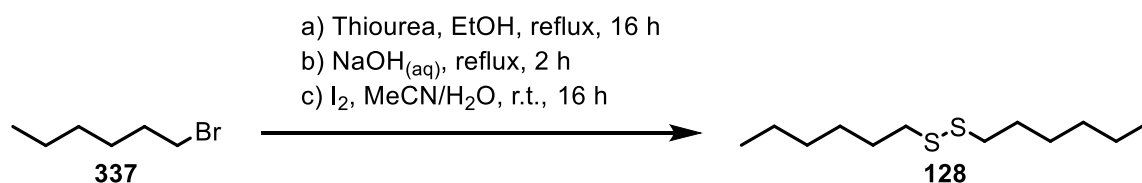
Synthesis of 1,2-bis(1-phenylethyl)disulfide **131r**



Disulfide **131r** was synthesized from (1-bromoethyl)benzene **336** (10.5 g, 56.7 mmol, 1.0 eq) according to **GP1** followed by **GP2**. Methanol was used as solvent as mentioned in a literature known procedure.^[15] The product still contained thiol residues which were removed by column chromatography (SiO₂, PE) to obtain the product as a mixture of isomers of **131r** as a colourless oil (5.63 g, 20.5 mmol, 91%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[51d]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.35-7.20 (m, 10H, Ar-*H*^{a/b}), 3.62 (q, J = 7.0 Hz, 1H, Ar-*CH*^a-S), 3.54 (q, J = 7.0 Hz, 1H, Ar-*CH*^b-S), 1.56 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃^a), 1.55 (d, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃^b).

Synthesis of 1,2-bis(*n*-hexyl)disulfide **128**

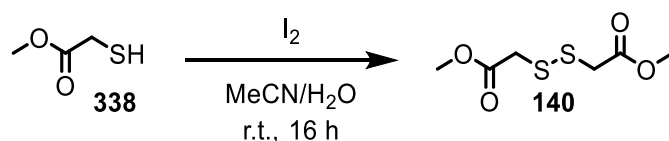


1,2-bis(*n*-hexyl)disulfide **128** was synthesized according to **GP1** followed by **GP2** from *n*-hexyl bromide **337** (5.6 mL, 6.60 g, 40 mmol, 1.0 eq). Dichloromethane (50 mL) was used

as the solvent in for **GP2** instead of acetonitrile/water. The disulfide was obtained as a colourless oil (4.63 g, 20 mmol, quant. over two steps). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[216]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.68 (t, *J* = 7.50 Hz, 4H, CH₂), 1.67 (quin., *J* = 7.40 Hz, 4H, CH₂), 1.41-1.35 (m, 4H, CH₂), 1.34-1.26 (m, 8H, CH₂), 0.89 (t, *J* = 6.90 Hz, 6H, CH₃).

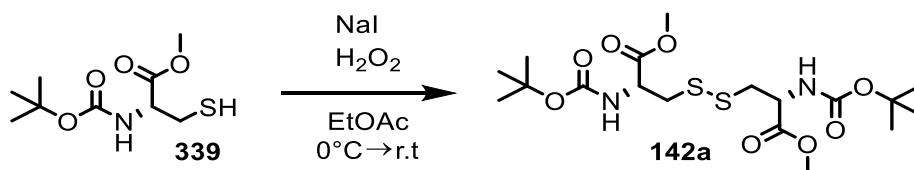
Synthesis of dimethyl 2,2'-disulfidediyl diacetate **140**



Disulfide **140** was synthesized according to **GP2** from methylthioglyconate **338** (1.06 g, 10.0 mmol, 1.0 eq). The product was obtained as a colourless oil (1.05 g, 5.00 mmol, quant.). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[217]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.77 (s, 6H, CO₂CH₃) 3.59 (s, 4H, CH₂).

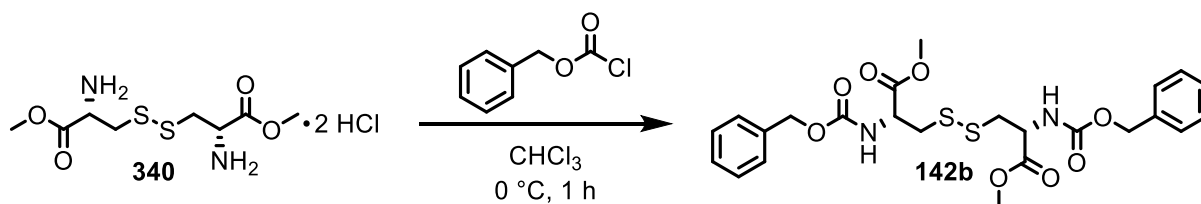
Synthesis of 3,3'-disulfidediyl(2R,2'R)-bis(2-((tert-butoxycarbonyl) amino) propanoate) **142a**



Disulfide **142a** was synthesized according to a literature known procedure.^[218] The product was obtained as a colourless oil which solidified after several days at room temperature to **3a** colourless solid (1.74 g, 3.70 mmol, 74%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[218]

M.p.: 92 °C (Lit.: 99-100 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.36 (m, 2H, NH), 4.59 (m, 2H, CHCO₂Me), 3.77 (s, 6H, CO₂CH₃), 3.17 (d, *J* = 4.7 Hz, CH₂S), 1.45 (s, 18H, C(CH₃)₃).

Synthesis of dimethyl 3,3'-disulfidediyl(2R,2'R)-bis(2-(((benzyloxy)carbonyl)amino)propanoate 142b

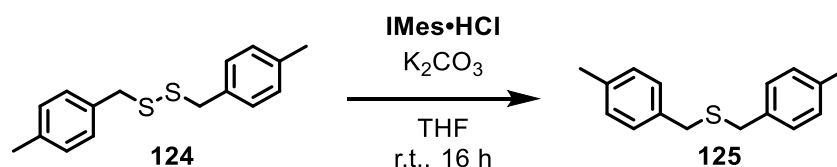


Disulfide **119b** was synthesized according to a literature known procedure.^[19] The pure product was obtained by washing the oily residue with a mixture of ethyl acetate/*n*-hexane (*v/v* 1:2, 40 mL) *via* ultrasonic irradiation. The product separated as an oil and the wash solution was decanted. The colourless oily residue solidified over several days at room temperature (3.73 g, 6.95 mmol, 70%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[219]

M.p.: 65-68 °C (Lit.: 68-69 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.35 (s, 10H, Ar-*H*), 5.65 (m, 2H, NH), 5.12 (s, 4H, Ar-CH₂), 4.68 (m, 2H, CHCO₂Me), 3.75 (s, 6H, CH₃), 3.16 (d, *J* = 4.9 Hz, 4H, CH₂S).

2.2.3. Sulfur Extrusion of Disulfides

Synthesis of bis(4-methylbenzyl)sulfide 124

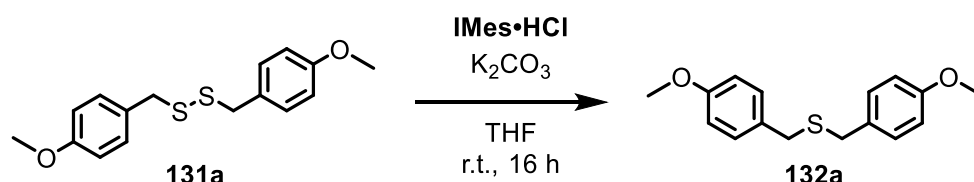


98 was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:EE 20:1, *R_f* = 0.83) to obtain the product as a colourless solid (470 mg, 1.94 mmol, 97%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[111a]

M.p.: 69 °C (Lit.: 76-78 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.14 (m, 8H, Ar-*H*), 3.57 (s, 4H, CH₂), 2.34 (s, 6H, CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.7 (Ar-C-CH₂/Me), 135.3 (Ar-C-CH₂/Me), 129.3 (Ar-C-H), 129.0 (Ar-C-H), 35.4 (CH₂), 21.3 (CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3126 (vw), 3089 (vw), 3048 (w), 3021 (w), 2954 (m), 2921 (m), 2855 (m), 2733 (vw), 1906 (w), 1802 (vw), 1725 (w), 1705 (w), 1664 (vw), 1610 (w), 1575 (vw), 1511 (m), 1456 (w), 1428 (w), 1415 (m), 1378 (w), 1317 (w), 1258 (w), 1234 (w), 1212 (w), 1201

(w), 1178 (w), 1109 (m), 1040 (m), 1021 (m), 963 (w), 897 (vw), 817 (vs), 750 (m), 727 (s), 699 (w), 679 (m), 660 (w), 642 (vw). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 242.1129, found: 242.1111 (23) $[M]^+$, 137.0413 (14), 105.0698 (100), 77.0387 (13). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{16}H_{18}S$: C 79.29, H 7.49; found: C 79.10, H 7.33.

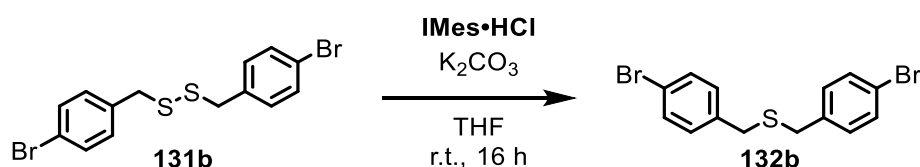
Synthesis of bis(4-methoxybenzyl)sulfide **132a**



132a was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by column chromatography (SiO_2 , PE:EE 20:1, $R_f = 0.20$) to obtain the product as a colourless solid (499 mg, 1.82 mmol, 91%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[220]

M.p.: 30 °C (Lit.: 30 °C). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.22-7.19 (m, 4H, Ar-*H*), 6.87-6.83 (m, 4H, Ar-*H*), 3.81 (s, 6H, OCH_3), 3.56 (s, 4H, CH_2). **$^{13}\text{C NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 159.2 (Ar-C-OMe), 130.7 (Ar-C-H), 129.6 (Ar-C- CH_2), 114.1 (Ar-C-H), 55.4 (OCH_3), 43.0 (CH_2). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3067 (vw), 3008 (w), 2957 (w), 2933 (w), 2837 (w), 2052 (vw), 1989 (vw), 1888 (w), 1768 (vw), 1650 (vw), 1608 (m), 1582 (w), 1507 (vs), 1466 (m), 1457 (m), 1443 (m), 1417 (m), 1316 (w), 1301 (m), 1242 (vs), 1172 (s), 1106 (m), 1029 (s), 953 (vw), 939 (vw), 902 (vw), 828 (vs), 765 (w), 748 (m), 737 (m), 679 (m), 663 (w), 636 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]$: 274.1028, found: 274.1012 (12) $[M]^+$, 121.0643 (100). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{16}H_{18}O_2S \cdot \frac{1}{11} \text{EtOAc}$: C 69.69, H 6.68; found: C 69.57, H 6.65.

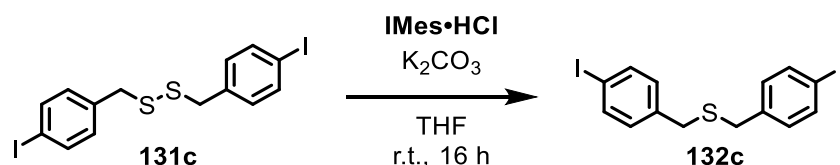
Synthesis of bis(4-bromobenzyl)sulfide **132b**



132b was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by column chromatography (SiO_2 , PE:DCM 10:1, $R_f = 0.36$) to obtain the product as a colourless solid (45.6 mg, 123 μmol , 35%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[221]

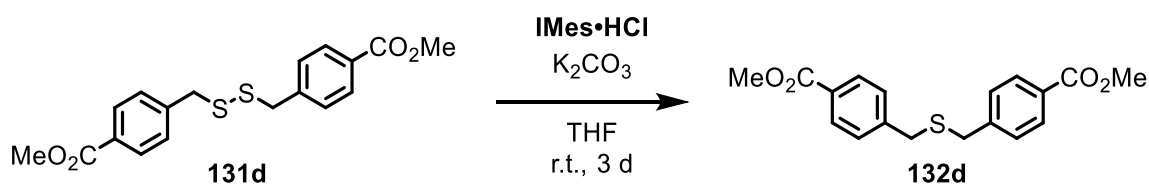
M.p.: 51 °C (Lit.: 59-60 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.47 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.19 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-*H*), 3.58 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.9 (Ar-C-CH₂), 132.0 (Ar-C-H), 131.3 (Ar-C-H), 121.3 (Ar-C-Br), 35.6 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3084 (vw), 3061 (vw), 3048 (vw), 3026 (vw), 2959 (vw), 2923 (w), 2912 (w), 2851 (vw), 2816 (vw), 2782 (vw), 2657 (vw), 2614 (vw), 2594 (vw), 2559 (vw), 2551 (vw), 2478 (vw), 2439 (vw), 2403 (vw), 2371 (vw), 2311 (vw), 2281 (vw), 2232 (vw), 1983 (vw), 1953 (vw), 1904 (w), 1783 (vw), 1725 (vw), 1709 (vw), 1660 (w), 1586 (w), 1483 (s), 1443 (w), 1415 (w), 1400 (m), 1351(vw), 1304 (vw), 1280 (vw), 1250 (vw), 1231 (w), 1198 (w), 1172 (w), 1157 (vw), 1140 (vw), 1097 (w), 1069 (s), 1038 (w), 1009 (s), 957 (w), 884 (w), 826 (vs), 804 (s), 752 (m), 724 (m), 693 (w), 680 (w), 646 (w), 630 (w), 626 (w), 609 (m). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 371.9006, found: 371.8987 (20) [M]⁺, 168.9641 (100), 122.0179 (10), 90.0461 (20). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂Br₂S: C 45.19, H 3.25; found: C 45.45, H 3.55.

Synthesis of bis(4-iodobenzyl)sulfide **132c**



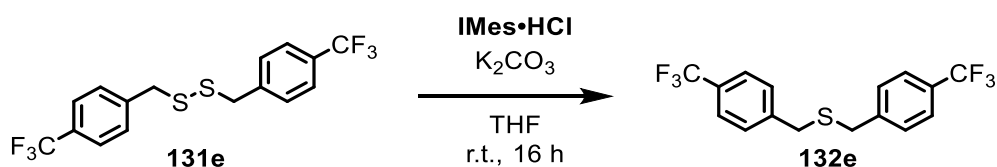
132c was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:DCM 40:1, *R_f* = 0.27) to obtain the product as a colourless solid (31.0 mg, 66.5 μmol, 19%).

M.p.: 86-89 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.63 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-3-*H*), 7.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-2-*H*), 3.51 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.8 (Ar-C-2-*H*), 137.7 (Ar-C-CH₂), 131.1 (Ar-C-3-*H*), 92.5 (Ar-C-I), 35.2 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3080 (vw), 3053 (vw), 3024 (vw), 2957 (vw), 2922 (vw), 2817 (vw), 2778 (vw), 2666 (vw), 2652 (vw), 2587 (vw), 2575 (vw), 2476 (vw), 2405 (vw), 2362 (vw), 2312 (vw), 2284 (vw), 234 (vw), 2183 (vw), 2112 (vw), 2063 (vw), 1907 (w), 1787 (vw), 1658 (w), 1582 (w), 1479 (m), 1440 (w), 1414 (w), 1395 (m), 1350 (vw), 1304 (vw), 1277 (vw), 1249 (vw), 1230 (w), 1197 (w), 1177 (vw), 1103 (w), 1055 (m), 1004 (m), 958 (w), 899 (vw), 824 (vs), 802 (m), 726 (s), 691 (m), 666 (w), 625 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 465.8749, found: 465.8729 (32) [M]⁺, 248.9226 (10), 216.9506 (100), 90.0465 (16). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂I₂S: C 36.08, H 2.60; found: C 36.13, H 2.69.

Synthesis of bis(4-methylbenzoate)sulfide **132d**

132d was synthesized according to **GP3** but the reaction time was extended to three days for full conversion. The sulfide was purified by column chromatography (SiO_2 , PE:EE 2:1, $R_f = 0.35$). Final purification was achieved by NP-HPLC (DCM:EE 9:1, 20 mL min⁻¹, $R_t = 3.4$ min) to isolate the sulfide (238 mg, 720 μmol , 36%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[222]

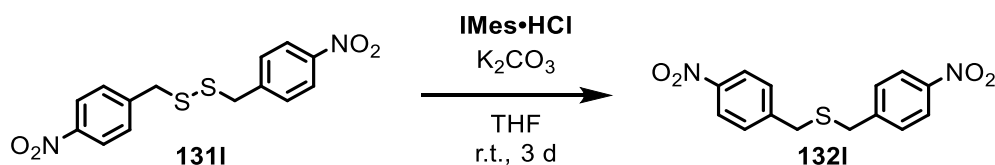
M.p.: 93 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-2-H), 7.33 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-3-H), 3.92 (s, 6H, CO_2CH_3), 3.61 (s, 4H, CH_2). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167.0 (CO_2Me), 143.3 (Ar-C- CO_2Me), 130.0 (Ar-C-2-H), 129.2 (Ar-C- CH_2), 129.2 (Ar-C-3-H), 52.3 (CO_2CH_3), 35.5 (CH_2). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3035 (vw), 3007 (vw), 2960 (w), 2939 (w), 2910 (vw), 2851 (vw), 2119 (vw), 2074 (vw), 1952 (vw), 1936 (vw), 1925 (vw), 1712 (s), 1606 (m), 1573 (w), 1505 (vw), 1440 (m), 1419 (m), 1406 (w), 1305 (m), 1275 (vs), 1212 (w), 1197 (m), 1172 (m), 1150 (m), 1114 (s), 1103 (s), 1015 (m), 983 (vw), 965 (m), 915 (w), 860 (m), 837 (w), 796 (w), 771 (m), 727 (vs), 689 (m), 636 (w), 619 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}]^+$: 330.0926, found: 330.0924 (40) $[\text{M}]^+$, 299.0741 (14), 181.0328 (15), 149.0608 (100), 121.0662 (27), 90.0471 (18). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$: C 65.44, H 5.49; found: C 65.02, H 5.69.

Synthesis of bis(4-trifluoromethylbenzyl)sulfide **132e**

132e was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by column chromatography (SiO_2 , PE:EE 20:1, $R_f = 0.34$) to obtain the product as a colourless oil (210 mg, 600 μmol , 30%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[223]

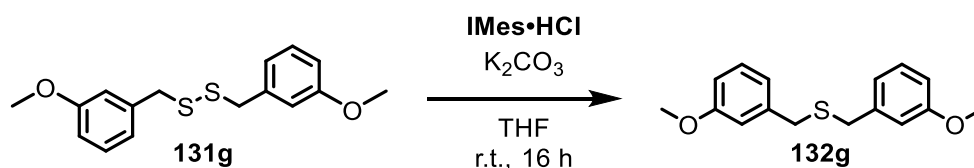
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.59 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.33 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, Ar-*H*), 3.65 (s, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 141.9 (Ar-C-CH₂), 129.4 (Ar-C-CF₃), 129.3 (Ar-C-H-2), 126.2 (q, *J* = 697 Hz, CF₃), 125.7 (q, *J* = 3.8 Hz, Ar-C-H-3), 35.4 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071 (vw), 3046 (vw), 3020 (vw), 2926 (vw), 2855 (vw), 1922 (vw), 1803 (vw), 1710 (w), 1618 (w), 1584 (vw), 1514 (vw), 1420 (w), 1321 (vs), 1236 (w), 1162 (s), 1119 (s), 1104 (s), 1066 (vs), 1018 (s), 955 (vw), 896 (w), 849 (m), 754 (w), 709 (w), 616 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for C₁₆H₁₂F₆S [M]⁺: 350.0564, found 350.0559 (30) [M]⁺, 191.0137 (21), 159.0416 (100), 109.0454 (12). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₆H₁₂F₆S · $\frac{1}{6}$ THF: C 55.27, H 3.66; found: C 55.21, H 3.81.

Synthesis of bis(4-nitrobenzyl)sulfide **132I**



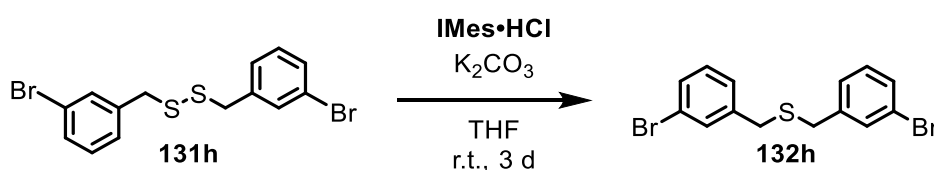
132I was synthesized according to **GP3** but the reaction time was extended to three days for full conversion. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, toluene, *R_f* = 0.59) to obtain the product as a colourless solid (44.7 mg, 147 μmol, 42%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[222]

M.p.: 142-143 °C (Lit.: 153-157 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.44 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 3.68 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.4 (Ar-C-NO₂/ CH₂), 145.3 (Ar-C-NO₂/ CH₂), 130 (Ar-C-2/3-H), 124.1 (Ar-C-2/3-H), 35.4 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3107 (vw), 3076 (vw), 2956 (m), 2924 (s), 2854 (m), 2445 (vw), 2317 (vw), 2288 (vw), 2212 (vw), 1931 (vw), 1797 (vw), 1730 (vw), 1593 (m), 1507 (vs), 1465 (m), 1428 (w), 1376 (vw), 1340 (vs), 1273 (w), 1194 (w), 1177 (w), 1106 (m), 1013 (w), 973 (w), 958 (w), 918 (w), 893 (vw), 859 (s), 823 (m), 801 (m), 754 (w), 718 (s), 690 (m), 635 (w), 621 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 304.0518, found: 304.0519 (49) [M]⁺, 168.0114 (15), 136.0390 (100), 121.0108 (29), 106.0415 (48), 89.0385 (47), 78.0462 (64), 63.0229 (17). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for: C 55.26, H 3.97, N 9.21; found: C 55.13, H 4.22, N 9.08.

Synthesis of bis(3-methoxybenzyl)sulfide 132g

132g was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:EE 20:1, *R_f* = 0.23) to obtain the product as a colourless oil (417 mg, 1.52 mmol, 76%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[111a]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.15 (t, *J* = 7.81 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.81-6.78 (m, 4H, Ar-*H*), 6.72 (m, 2H, Ar-*H*), 3.73 (s, 6H, OCH₃), 3.52 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 159.9 (Ar-C-OMe), 139.9 (Ar-C-CH₂), 129.6 (Ar-C-2/4/5/6), 121.6 (Ar-C-2/4/5/6), 114.6 (Ar-C-2/4/5/6), 112.8 (Ar-C-2/4/5/6), 55.4 (OCH₃), 35.8 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3052 (w), 2999 (w), 2957 (w), 2939 (w), 2913 (w), 2833 (w), 2093 (vw), 2073 (vw), 2037 (vw), 1999 (vw), 1930 (vw), 1888 (vw), 1843 (vw), 1599 (s), 1583 (s), 1489 (s), 1465 (m), 1453 (m), 1436 (m), 1314 (m), 1297 (m), 1262 (vs), 1189 (w), 1150 (s), 1089 (w), 1078 (w), 1041 (s), 995 (w), 934 (w), 915 (w), 874 (m), 781 (s), 747 (m), 737 (m), 711 (m), 690 (s). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 274.1028, found: 274.1028 (10) [M]⁺, 138.0677 (16), 122.0727 (100), 109.0648 (17), 91.0544 (29), 77.0383 (18). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₆H₁₈O₂S: C 70.04, H 6.61; found: C 70.18, H 6.58.

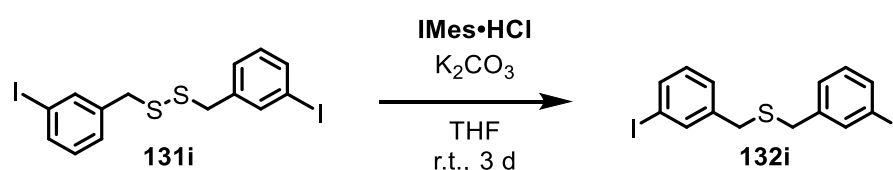
Synthesis of bis(3-bromobenzyl)sulfide 132h

132h was synthesized according to **GP3** but the reaction time was extended to three days for full conversion. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:DCM 10:1, *R_f* = 0.21) to obtain the product as a colourless oil (33.3 mg, 89.3 μmol, 28%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[224]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.39 (m, 4H, Ar-*H*), 7.18 (m, 4H, Ar-*H*), 3.55 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.3 (Ar-C-CH₂), 132.1 (Ar-C-H), 130.4 (Ar-C-H), 130.2 (Ar-C-H), 127.7 (Ar-C-H), 122.7 (Ar-C-Br), 35.3 (CH₂). **FT-IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071 (vw), 3047 (w), 3007 (vw), 2955 (w), 2922 (w), 2849 (w), 1936 (vw), 1873 (vw), 1811 (vw), 1697 (vw), 1585 (m), 1564 (m), 1466 (m), 1439 (w), 1416 (m), 1396 (w), 1300 (w), 1277 (vw), 1244 (vw), 1215 (m), 1192 (w), 1163 (w), 1119 (w), 1063 (m), 1020 (w), 991 (m), 974 (w), 905 (m), 879 (m), 829 (m), 785 (s), 737 (vs), 717 (vs), 683 (vs), 654 (s), 563 (m). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 371.9006, found: 371.8993 (46) [M]⁺, 200.9347 (49), 168.9643 (100), 122.0181 (28) **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂Br₂S: C 45.19, H 3.25; found: C 45.26, H 3.32.

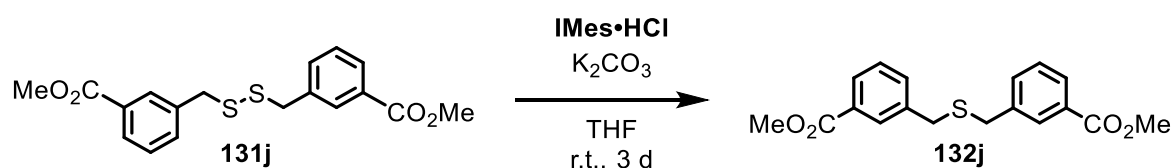
Synthesis of bis(3-iodobenzyl)sulfide **132i**



132i was synthesized according to **GP3** but the reaction time was extended to three days for full conversion. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:DCM 10:1, R_f = 0.22) to obtain the product as a colourless solid (32.0 mg, 69.0 μ mol, 23%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.59 (m, 4H, Ar-2/4/6-H), 2.23 (d, J = 7.7 Hz, 2H, Ar-2/4/6-H), 7.05 (t, J = 7.6 Hz, 2H, Ar-3-H), 3.52 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.4 (Ar-C-CH₂), 138.0 (Ar-C-2/4/6-H), 136.4 (Ar-C-2/4/6-H), 130.4 (Ar-C-3-H), 128.4 (Ar-C-2/4/6-H), 94.5 (Ar-C-I), 35.1 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055 (vw), 3015 (vw), 2947 (vw), 2914 (w), 2847 (vw), 1940 (vw), 1869 (vw), 1801 (vw), 1753 (vw), 1695 (vw), 1591 (m), 1566 (m), 1472 (m), 1425 (m), 1294 (vw), 1232 (w), 1196 (w), 1167 (w), 1088 (w), 1069 (m), 997 (w), 972 (vw), 922 (w), 883 (m), 847 (m), 783 (s), 735 (s), 708 (s), 683 (vs), 663 (s), 577 (m), 536 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 465.8749, found: 465.8732 (28) [M]⁺, 371.8996 (23), 248.9229 (30), 216.9506 (70), 200.9358 (37), 168.9636 (100), 122.0176 (30), 90.0459 (60). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂I₂S: C 36.08, H 2.60; found: C 36.55, H 2.77.

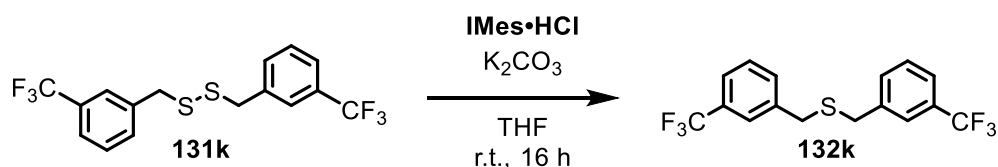
Synthesis of bis(3-methylbenzoate)sulfide **132j**



132j was synthesized according to **GP3** but the reaction time was extended to three days for full conversion. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:EE 2:1, $R_f = 0.35$) to obtain the product as colourless needles (515 mg, 1.56 mmol, 78%).

M.p.: 90-93 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.93-7.91 (m, 4H, Ar-2/4-*H*), 7.48-7.46 (m, 2H, Ar-6-*H*), 7.38 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-5-*H*), 3.92 (s, 6H, CO₂CH₃), 3.64 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.0 (CO₂Me), 138.5 (Ar-C-CH₂), 133.6 (Ar-C-2-*H*), 130.6 (Ar-C-CO₂Me), 130.2 (Ar-C-6), 128.8 (Ar-C-5), 128.5 (Ar-C-4), 52.3 (CO₂CH₃), 35.6 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3058 (vw), 2971 (w), 2958 (w), 2939 (w), 2928 (w), 2874 (vw), 2839 (vw), 2184 (vw), 2159 (vw), 2098 (vw), 2073 (vw), 1982 (vw), 1960 (vw), 1903 (vw), 1854 (vw), 1789 (vw), 1718 (vs), 1678 (w), 1638 (w), 1606 (w), 1585 (w), 1542 (vw), 1484 (w), 1458 (w), 1444 (m), 1379 (vw), 1283 (vs), 1231 (s), 1195 (s), 1143 (w), 1106 (m), 1084 (m), 1057 (w), 1041 (m), 992 (m), 934 (w), 908 (vw), 878 (w), 854 (w), 833 (w), 820 (w), 794 (w), 758 (s), 733 (w), 711 (s), 690 (m), 667 (w), 635 (vw). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 330.0926, found: 330.0904 (22) [M]⁺, 299.0721 (10), 181.0322 (32), 149.0601 (100), 119.0489 (26), 91.0542 (29). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₈H₁₈O₄S: C 65.44, H 5.49; found: C 65.56, H 5.64.

Synthesis of bis(3-trifluoromethylbenzyl)sulfide **132k**

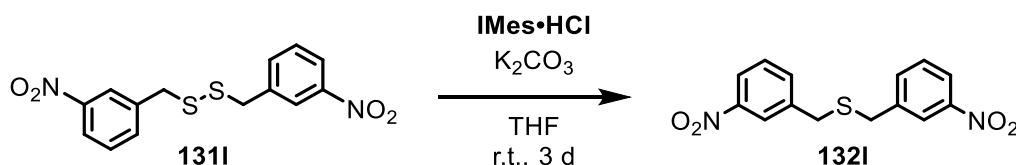


132k was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:EE 20:1, $R_f = 0.50$) to obtain the product as a colourless oil in satisfying purity (301 mg, 1.24 mmol, 62%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.52-7.40 (m, 8H, Ar-2/4/5/6-*H*), 3.64 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 139.0 (Ar-C-CH₂), 132.4 (Ar-C-6-*H*), 131.1 (q, $J = 32$ Hz, Ar-C-CF₃), 129.2 (Ar-C-5-*H*), 125.8 (q, $J = 3.9$ Hz, Ar-C-2-*H*), 124.2 (q, $J = 272$ Hz, CF₃), 124.2 (q, $J = 3.9$ Hz, Ar-C-4-*H*), 35.5 (CH₂). **¹⁹F NMR** (283 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 62.7 (CF₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3112 (vw), 3066 (vw), 3047 (vw), 3023 (vw), 2921 (vw), 1960 (vw), 1901 (vw), 1612 (vw), 1596 (w), 1493 (w), 1449 (m), 1422 (w), 1329 (vs), 1234 (w), 1194 (m), 1162 (s), 1117 (vs), 1092 (s), 1072 (s), 1003 (w), 982 (vw), 934 (w), 904 (m), 886 (m), 828 (w), 801 (m), 759 (w), 732 (m), 699 (s), 659 (m), 629 (vw).

HRMS (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 350.0564, found: 350.0551 (20) $[M]^+$, 191.0126 (17), 159.0405 (100), 109.0433 (20). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{16}H_{12}F_6S \cdot \frac{1}{7} THF$: C 55.19, H 3.67; found: C 55.19, H 3.85.

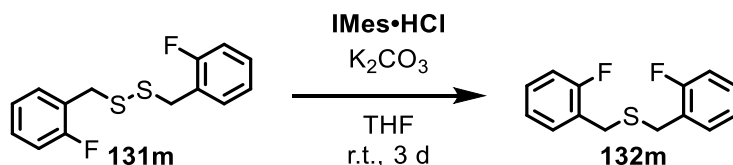
Synthesis of bis(3-nitrobenzyl)sulfide **132l**



132l was synthesized according to **GP3** but the reaction time was extended to three days for full conversion. The sulfide was purified by column chromatography (SiO_2 , toluene, $R_f = 0.44$) to obtain the product as a colourless solid (27.7 mg, 91.0 μmol , 26%).

M.p.: 100-102 °C. **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.12-8.10 (m, 4H, Ar-2/4-H), 7.61-7.59 (m, 2H, Ar-6-H), 7.49 (m, 2H, Ar-5-H), 3.71 (s, 4H, CH_2). **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 148.6 (Ar-C- NO_2), 140.0 (Ar-C- CH_2), 135.1 (Ar-C-6), 129.8 (Ar-C-5), 123.9 (Ar-C-4), 122.5 (Ar-C-2), 35.5 (CH_2). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3104 (vw), 3077 (vw), 3041 (vw), 3014 (vw), 2956 (vw), 2923 (vw), 2862 (vw), 2826 (vw), 2788 (vw), 2580 (vw), 2555 (vw), 2443 (vw), 2388 (vw), 2361 (vw), 2327 (vw), 2303 (vw), 1963 (vw), 1908 (vw), 1789 (vw), 1730 (vw), 1581 (vw), 1519 (s), 1475 (w), 1438 (w), 1422 (w), 1347 (vs), 1316 (m), 1247 (w), 1231 (w), 1204 (w), 1161 (vw), 1135 (vw), 1088 (w), 1071 (m), 998 (w), 985 (w), 934 (vw), 916 (w), 893 (m), 879 (w), 833 (w), 808 (s), 798 (m), 748 (w), 718 (vs), 677 (vs), 661 (m). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 304.0518, found: 304.0509 (30) $[M]^+$, 168.0112 (31), 136.0391 (100), 121.0109 (13), 90.0463 (40). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{14}H_{12}N_2O_4S$: C 55.26, H 3.97, N 9.21; found: C 55.09, H 4.27, N 9.09.

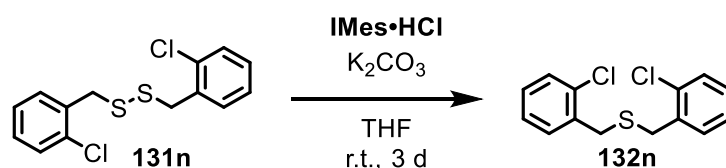
Synthesis of bis(2-fluorobenzyl)sulfide **132m**



132m was synthesized according to **GP3** but the reaction time was extended to three days for full conversion. The sulfide was purified by column chromatography (SiO_2 , PE:DCM 10:1, $R_f = 0.22$) to obtain the product as a colourless oil (42.8 mg, 171 μmol , 57%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.35 (td, *J* = 7.7, 1.9 Hz, 2H, Ar-6-*H*), 7.25 (m, 2H, Ar-4-*H*), 7.11 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 2H, Ar-3-*H*), 7.05 (m, 2H, Ar-5-*H*), 3.73 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 161.4 (d, *J* = 246 Hz, Ar-C-F), 131.4 (d, *J* = 3.9 Hz, Ar-C-6-*H*), 129.3 (d, *J* = 8.1 Hz, Ar-C-4-*H*), 126.0 (d, *J* = 14.7 Hz, Ar-C-CH₂), 124.6 (d, *J* = 3.8 Hz, Ar-C-3-*H*), 115.8 (d, *J* = 21.7 Hz, Ar-C-5-*H*), 29.5 (d, *J* = 3.2 Hz, CH₂). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 118.5 (s, Ar-F). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063 (vw), 3047 (vw), 2924 (vw), 1946 (vw), 1915 (vw), 1798 (vw), 1699 (vw), 1614 (vw), 1585 (w), 1489 (m), 1454 (w), 1420 (w), 1283 (vw), 1231 (m), 1184 (w), 1151 (vw), 1090 (w), 1051 (w), 1034 (w), 941 (w), 905 (vw), 845 (w), 822 (vw), 746 (vs), 694 (m), 675 (m). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 250.0628, found: 250.0667 (27) [M]⁺, 109.0463 (100), 83.0308 (11). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂F₂S: C 67.18, H 4.83; found: C 67.17, H 5.14.

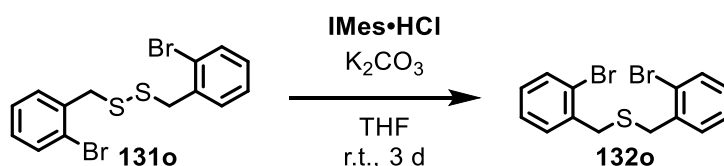
Synthesis of bis(2-fluorobenzyl)sulfide **132n**



132n was synthesized according to **GP3** but the reaction time was extended to three days for full conversion. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:DCM 10:1, *R_f* = 0.21) to obtain the product as a colourless oil (46.7 mg, 165.0 μmol, 55%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[225]

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37 (m, 4H, Ar-*H*), 7.20 (m, 4H, Ar-*H*), 3.82 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 135.8 (Ar-C-Cl/CH₂), 134.3 (Ar-C-Cl/CH₂), 130.8 (Ar-C-H), 129.9 (Ar-C-H), 128.6 (Ar-C-H), 127.0 (Ar-C-H), 33.9 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3065 (vw), 2964 (vw), 2932 (w), 2847 (vw), 1969 (vw), 1935 (vw), 1900 (vw), 1817 (vw), 1701 (vw), 1643 (vw), 1620 (vw), 1591 (vw), 1572 (w), 1472 (m), 1435 (m), 1281 (vw), 1219 (w), 1190 (w), 1140 (vw), 1126 (vw), 1099 (w), 1051 (m), 1036 (m), 1022 (m), 945 (w), 901 (w), 812 (w), 787 (w), 770 (s), 743 (vs), 698 (m), 675 (s). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 282.0037, found: 282.0040 (20) [M]⁺, 156.9865 (11), 125.0159 (100), 89.0397 (14). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂Cl₂S: C 59.37, H 4.27; found: C 59.75, H 4.21.

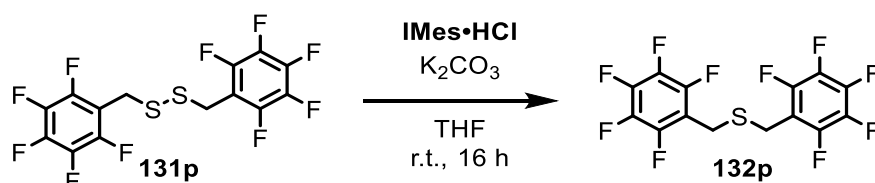
Synthesis of bis(2-fluorobenzyl)sulfide **132o**



132o was synthesized according to **GP3** but the reaction time was extended to three days for full conversion. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:DCM 10:1, $R_f = 0.22$) to obtain the product as a colourless oil (101 mg, 270 μmol , 90%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[226]

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.57 (dd, $J = 8.0$ Hz, 1.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.38 (dd, $J = 7.6$, 1.8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.28 (td, $J = 7.5$, 1.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.13 (td, $J = 7.7$, 1.8 Hz, 2H, Ar-*H*), 3.84 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 137.9 (Ar-C-Br/CH₂), 133.4 (Ar-C-Br/CH₂), 131.2 (Ar-C-H), 129.1 (Ar-C-H), 128.0 (Ar-C-H), 124.9 (Ar-C-H), 37.0 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055 (vw), 3013 (vw), 2955 (vw), 2926 (w), 2851 (vw), 1965 (vw), 1950 (vw), 1917 (vw), 1798 (vw), 1734 (vw), 1707 (vw), 1587 (vw), 1566 (w), 1466 (m), 1437 (m), 1420 (m), 1369 (vw), 1292 (vw), 1277 (vw), 1234 (w), 1200 (w), 1159 (vw), 1099 (w), 1045 (w), 1022 (s), 941 (w), 887 (w), 860 (vw), 837 (vw), 818 (w), 762 (s), 733 (vs), 692 (m), 675 (m), 656 (s), 577 (m), 552 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 371.9006, found: 371.8989 (24) [M]⁺, 168.9644 (100), 121.0108 (36), 90.0465 (46). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂Br₂S: C 45.19, H 3.25; found: C 45.36, H 3.53.

Synthesis of bis(perfluorophenyl(methyl))sulfide **132p**

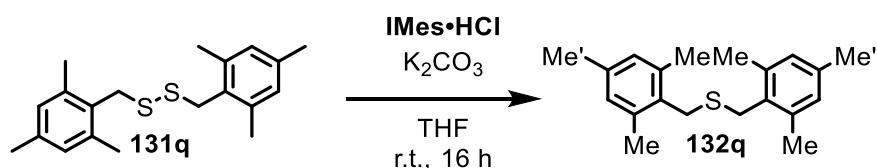


132p was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:DCM 40:1, $R_f = 0.24$) to obtain the product as a colourless solid in satisfying purity (37.3 mg, 94.5 μmol , 27%).

M.p.: 58-62 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.86 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.1 (md, Ar-C-3-F), 140.9 (md, Ar-C-4-F), 137.8 (md, Ar-C-2-F), 122.2 (dt, $J = 3.4$, 18 Hz, Ar-C-CH₂), 23.9 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2948 (vw), 2931 (vw), 2647 (vw), 2433 (vw), 2409 (vw), 2117 (vw), 2087 (vw),

2071 (vw), 1899 (vw), 1860 (vw), 1719 (vw), 1657 (w), 1520 (m), 1499 (vs), 1430 (w), 1415 (w), 1365 (vw), 1311 (w), 1289 (vw), 1254 (vw), 1244 (vw), 1192 (w), 1171 (w), 1123 (s), 1036 (w), 987 (s), 962 (vs), 920 (w), 890 (m), 877 (w), 773 (vw), 752 (w), 714 (w), 699 (w), 655 (w), 645 (w), 602 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 393.9874, found: 393.9879 (10) $[M]^+$, 181.0061 (100). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for: C 42.65, H 1.02; found: C 42.37, H 1.41.

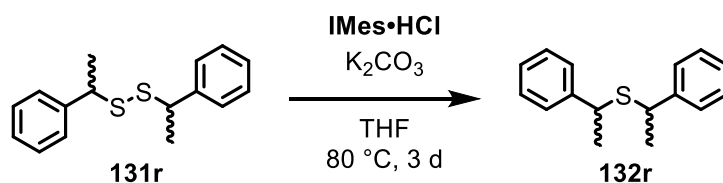
Synthesis of bis(2,4,6-trimethylphenyl(methyl))sulfide 132q



132q was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by column chromatography (SiO₂, PE:methyl *tert* butylether 10:1, R_f = 0.73) to obtain the product as a colourless solid (89.8 mg, 301 μ mol, 86%).

M.p.: 140 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.81 (s, 4H, Ar-*H*), 3.76 (s, 4H, CH₂), 2.33 (s, 12H, CH₃), 2.24 (s, 6H, CH₃'). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.1 (Ar-C-Me), 136.5 (Ar-C-Me'), 131.2 (Ar-C-CH₂), 129.1 (Ar-C-H), 31.1 (CH₂), 21.0 (CH₃'), 19.6 (CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3006 (w), 2963 (m), 2945 (w), 2909 (w), 2856 (w), 2727 (vw), 2468 (vw), 2392 (vw), 2359 (vw), 2331 (vw), 2059 (vw), 1999 (vw), 1947 (vw), 1908 (vw), 1883 (vw), 1754 (vw), 1723 (w), 1611 (m), 1578 (w), 1543 (w), 1503 (w), 1480 (m), 1458 (m), 1440 (m), 1422 (m), 1371 (m), 1243 (vw), 1216 (w), 1190 (m), 1140 (w), 1031 (m), 1013 (m), 948 (w), 872 (w), 848 (vs), 801 (w), 752 (w), 692 (s). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for C₂₀H₂₆S $[M]^+$: 298.1755, found: 298.1755 (15) $[M]^+$, 133.1007 (100). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₀H₂₆S: C 80.48, H 8.78; found: C 80.47, H 8.79.

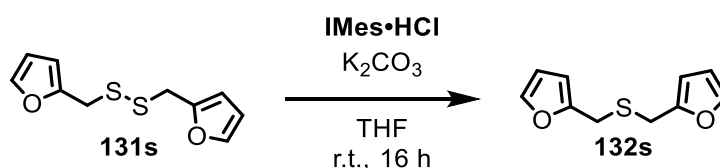
Synthesis of bis(phenylethyl)sulfide 132r



132r was synthesized according to **GP3** with several variations as stirring under reflux conditions for 5 days with large excess of **IMes•HCl** (10 eq) and potassium carbonate (45 eq). The reaction mixture was purified by column chromatography (SiO₂, PE:DCM 10:1, $R_f = 0.52$). The obtained material was further purified by NP-HPLC (DCM, 20 mL min⁻¹, $R_t = 4.5$ min). The product was obtained as a mixture of isomers a and b of **132r** as a colourless oil (14.0 mg, 57.0 μmol, 16%).

The diastereomers were not separated and therefore it is not possible to give a detailed assignment for all protons. In following NMR analytics the isomers are mentioned as ^a and ^b to assign their signals. **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.33-7.21 (m, Ar-*H*-2^{a/b}/3^{a/b}/4^{a/b}, 10H), 3.78 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH^aS), 3.53 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH^bS), 1.54 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH₃^a), 1.40 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, CH₃^b). **¹³C NMR** (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 145.1 (Ar-C-CH^b), 144.2 (Ar-C-CH^a), 128.8 (Ar-C-3-H^a), 128.7 (Ar-C-3-H^b), 127.8 (Ar-C-2-H^b), 127.6 (Ar-C-2-H^a), 127.3 (Ar-C-4-H^a), 127.3 (Ar-C-4-H^b), 44.1 (CH^b), 43.9 (CH^a), 23.1 (CH₃^b), 22.6 (CH₃^a). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3081 (w), 3061 (w), 3027 (w), 3002 (vw), 2965 (w), 2923 (w), 2866 (w), 1947 (vw), 1874 (vw), 1803 (vw), 1748 (vw), 1674 (vw), 1601 (w), 1583 (w), 1491 (m), 1450 (m), 1372 (w), 1340 (vw), 1300 (vw), 1274 (vw), 1221 (w), 1195 (w), 1179 (w), 1156 (vw), 1084 (w), 1054 (m), 1026 (m), 1002 (vw), 966 (w), 909 (w), 842 (vw), 762 (s), 696 (vs), 654 (vw), 618 (vw). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 242.1129, found: 242.1124 (<10) [M]⁺, 105.0699 (100), 77.0389 (13). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₆H₁₈S: C 79.29, H 7.49; found: C 78.47, H 7.42.

Synthesis of bis(furan-2-ylmethyl)sulfide **132s**

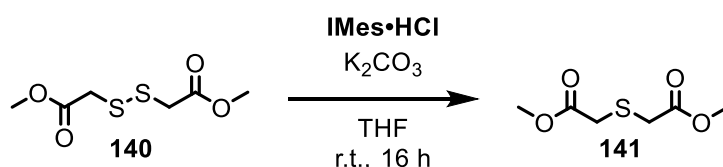


132s was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by filtration over a silica plug (8 cm, SiO₂, PE:EE 20:1) to obtain the product (64.8 mg, 333 μmol, 95%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[227]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37 (dd, $J = 1.8$ Hz, 0.7 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.32 (dd, $J = 3.1$ Hz, 1.9 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.20 (d, $J = 3.1$ Hz, 2H, Ar-*H*), 3.70 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.5 (Ar-C-CH₂), 142.4 (Ar-C-H), 110.5 (Ar-C-H), 107.9 (Ar-C-H), 27.9 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3061 (vw), 3028 (w), 2998 (w), 2951

(w), 2842 (w), 2080 (vw), 1988 (vw), 1965 (vw), 1905 (vw), 1717 (vs), 1606 (w), 1589 (w), 1485 (w), 1445 (m), 1433 (m), 1305 (m), 1283 (vs), 1223 (s), 1199 (s), 1104 (s), 1079 (m), 988 (m), 916 (w), 872 (w), 819 (w), 794 (m), 757 (s), 717 (m), 699 (s), 674 (m), 660 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 194.0402, found: 194.0386 (12) $[M]^+$, 126.0129 (10), 113.0045 (16), 81.0330 (100), 53.0386 (24). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{10}H_{10}O_2S$: C 61.83, H 5.19; found: C 61.91, H 5.45.

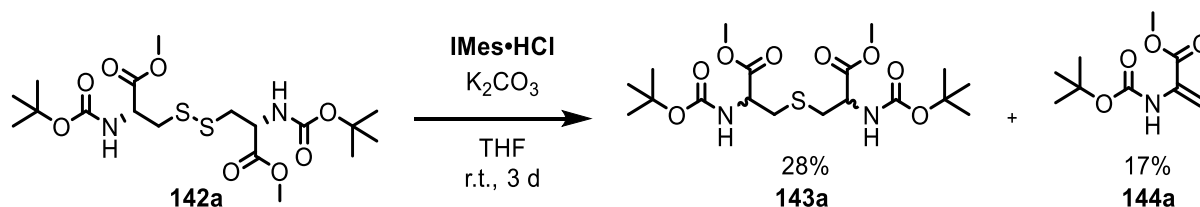
Synthesis of dimethyl 2,2'-thiodiacetate **141**



141 was synthesized according to **GP3**. The sulfide was purified by bulb-to-bulb distillation (70 °C, 10^{-3} mbar) and obtained as a colourless oil (228 mg, 1.28 mmol, 64%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[224]

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.74 (s, CO_2CH_3), 3.39 (s, CH_2). **¹³C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.4 (CO_2Me), 52.6 (CH_2), 33.6 (CH_3). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3002 (w), 2955 (w), 2845 (vw), 1733 (vs), 1436 (s), 1411 (w), 1392 (w), 1276 (s), 1194 (m), 1153 (s), 1126 (s), 1005 (s), 930 (w), 879 (w), 833 (w), 772 (w), 708 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 178.0300, found: 178.0291 (12) $[M]^+$, 163.0976 (91), 146.0021 (65), 134.0953 (100), 120.0804 (56), 87.0429 (94). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{10}H_{10}O_2S$: C 40.44, H 5.66; found: C 40.66, H 5.76.

Synthesis of 3,3'-thiobis(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)propanoate) **143a**

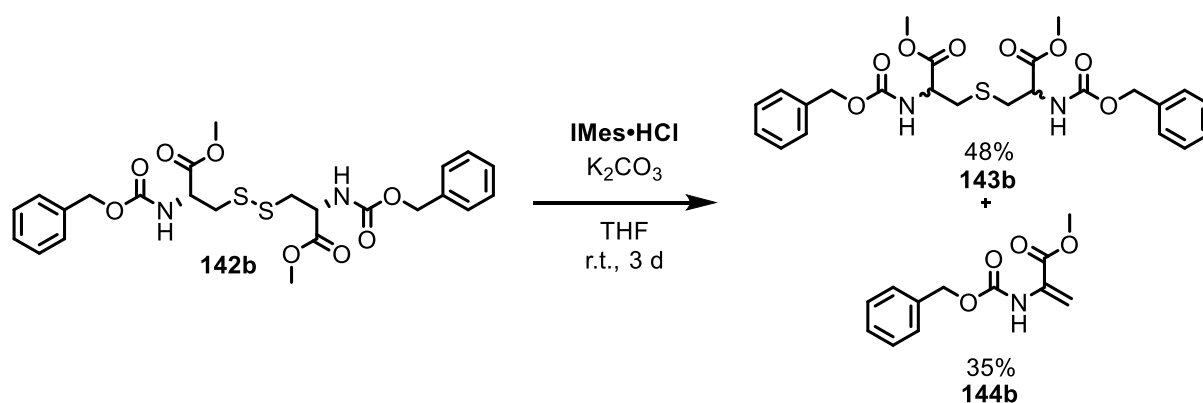


143a was synthesized according to **GP3**. The sulfide was filtrated over a silica plug (8 cm, SiO_2 , ethyl acetate) followed by ultrasonication in acetonitrile (3 mL). The resulting solution was decanted and further purified by RP-HPLC ($MeCN$ 10 mL m^{-1} , R_t = 6.50 min **143a**, R_t = 7.38 min **144a**, R_t = 8.00 min **IMes=S**) to obtain the pure product **143a** as a colourless oil which solidified over several days at room temperature to a colourless solid (42.8 mg, 98.0 μ mol, 28%), whereas **144a** was isolated as a yellow oil (23.2 mg, 116 μ mol, 17%).

143a: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.37 (m, 2H, NH), 4.50 (m, 2H, CH-CO₂Me) 3.74 (s, 6H, CO₂CH₃), 2.97 (m, 4H, S-CH₂-CH), 1.43 (s, 18H, OC(CH₃)₃). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.4 (CO₂Me), 155.3 (NHC=O), 80.3 (OC(CH₃)₃), 55.4 (CHCO₂Me), 52.7 (CO₂CH₃), 35.4 (SCH₂CH), 28.39 (OCCH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3435 (vw), 3392 (vw), 3369 (vw), 3001 (vw), 2978 (w), 2961 (w), 2934 (w), 2874 (vw), 2849 (vw), 1745 (m), 1699 (s), 1503 (m), 1454 (w), 1437 (w), 1393 (w), 1367 (m), 1350 (m), 1316 (w), 1266 (m), 1248 (m), 1213 (m), 1159 (vs), 1053 (m), 1015 (m), 987 (w), 917 (w), 860 (w), 778 (w), 759 (w), 709 (vw). **HRMS** (ESI, DCM/MeOH, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 459.1772, found: 459.1775 [M+Na]⁺, 475.1515 [M+K]⁺, 895.3662 [2M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₈H₃₂O₈N₂S: C 49.53, H 7.39, N 6.42; found: C 49.35, H 7.32, N 6.51.

144a: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.00 (s, 1H, NH), 6.15 (s, 1H, (E)-CH₂), 5.73 (d, J = 1.4 Hz, 1H, (Z)-CH₂), 3.83 (s, 3H, CO₂CH₃), 1.48 (s, 9H, OC(CH₃)₃). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.6 (CO₂Me), 152.7 (NHC=O), 131.5 (C=CH₂), 105.3 (C=CH₂), 80.9 (OC(CH₃)₃), 53.0 (CO₂CH₃), 28.4 (OC(CH₃)₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3461 (vw), 3422 (w), 3401 (vw), 3340 (vw), 2980 (w), 2958 (w), 2934 (w), 2874 (vw), 2855 (vw), 1782 (w), 1715 (s), 1634 (w), 1509 (s), 1441 (m), 1393 (w), 1368 (m), 1326 (s), 1244 (m), 1204 (m), 1153 (vs), 1066 (s), 1039 (w), 1018 (w), 998 (w), 980 (w), 964 (w), 885 (m), 845 (w), 806 (m), 775 (w), 759 (w), 711 (w), 643 (vw). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 201.1001, found: 201.0993 (<10) [M]⁺, 145.0373 (12), 101.0473 (11), 57.0699 (100), 41.0374 (39). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₉H₁₅O₄N · $\frac{1}{18}$ MeCN: C 53.77, H 7.51, N 7.27; found: C 53.83, H 7.37, N 7.12.

Synthesis of 3,3'-thiobis(2-(((benzyloxy)carbonyl)amino)propanoate 143b

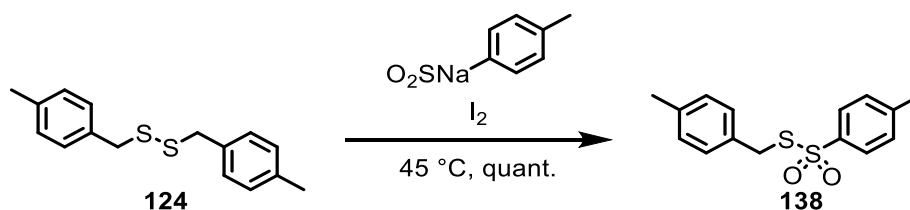


143b was synthesized according to **GP3**. The sulfide was filtrated over a silica plug (8 cm, SiO₂, ethyl acetate) followed by ultrasonication in acetonitrile (3 mL). The resulting solution was decanted and further purified by RP-HPLC (MeCN, rt, 10 mL min⁻¹, *R*_t = 6.30 min **143b**, *R*_t = 7.00 min **144b**, *R*_t = 8.00 min **IMes=S**) to obtain the pure product **143b** as a colourless oil which solidified over several days at room temperature to a colourless solid (82.9 mg, 168 μmol, 48%), whereas **144b** was isolated as a yellow oil (53.9 mg, 229 μmol, 35%). The separation of isomers of **143b** was achieved in two steps. First the diastereomers were separated by NP-HPLC (*n*-hexane:ethyl acetate, 2:1) followed by the separation of the enantiomers by HPLC with a semipreparative Chiralpak® IE column (*n*-heptane:isopropanol, 1:1).

143b: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.34 (m, 10H, Ar-2/3/4-*H*), 5.63 (m, 2H, *NH*), 5.12 (s, 4H, Ar-CH₂), 4.58 (m, 2H, CH-CO₂Me), 3.75 (s, 6H, CO₂CH₃), 2.98 (m, 4H, SCH₂-CH). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 171.0 (CO₂Me), 155.9 (HN-C-C=O), 136.3 (Ar-C-1), 128.7 (Ar-C-3), 128.4 (Ar-C-4), 128.3 (Ar-C-2), 67.4 (Ar-CH₂), 53.8 (CH-CO₂Me), 52.9 (CO₂Me), 35.4 (SCH₂CH). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3332 (w), 3114 (vw), 3091 (vw), 3067 (vw), 3033 (w), 2955 (w), 2888 (vw), 2847 (vw), 1745 (s), 1716 (s), 1690 (vs), 1587 (vw), 1521 (s), 1454 (w), 1438 (m), 1407 (w), 1382 (vw), 1367 (vw), 1348 (m), 1319 (m), 1282 (m), 1237 (s), 1207 (vs), 1178 (m), 1144 (m), 1081 (m), 1058 (s), 1040 (m), 1027 (s), 1014 (s), 986 (m), 961 (w), 907 (w), 856 (w), 842 (w), 832 (w), 777 (m), 737 (s), 696 (s), 677 (vw), 636 (vw). HRMS (ESI, DCM/MeOH, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 1031.3025, found: 1047.2776 [2M+K]⁺, 1031.3032 [2M+Na]⁺, 527.1461 [M+Na]⁺. Elem. Anal. (%): Calcd. for C₂₄H₂₈O₈N₂S: C 57.13, H 5.59, N 5.55; found: C 57.03, H 5.64, N 6.35.

144b: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.38-7.34 (m, 5H, Ar-2/3/4-*H*), 7.25 (s, 1H, *NH*), 6.25 (s, 1H, (*E*)-CH₂), 5.79 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, (*Z*)-CH₂), 5.17 (s, 2H, ArCH₂), 3.83 (s, 3H, CO₂CH₃). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.3 (CO₂CH₃), 153.3 (HN-C-C=O), 135.9 (Ar-C-CH₂), 131.1 (C=CH₂), 128.8 (Ar-C-3-*H*), 128.6 (Ar-C-4-*H*), 128.4 (Ar-C-2-*H*), 106.2 (C=CH₂), 67.2 (ArCH₂), 53.1 (CO₂CH₃). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3705 (vw), 3412 (w), 3350 (w), 3151 (vw), 3091 (vw), 3066 (vw), 3034 (w), 2955 (w), 2899 (vw), 2851 (vw), 1803 (vw), 1739 (m), 1713 (vs), 1654 (vw), 1637 (m), 1610 (vw), 1517 (vs), 1453 (m), 1441 (s), 1377 (w), 1321 (vs), 1222 (s), 1200 (s), 1177 (m), 1084 (m), 1065 (vs), 1029 (w), 1002 (w), 990 (w), 955 (w), 896 (m), 856 (w), 847 (w), 805 (m), 770 (w), 746 (m), 697 (s), 678 (vw), 651 (vw). HRMS (EI, pos): *m/z* calcd. for [M-CO₂Me]⁺: 176.0712 found: 176.0708 (5) [M]⁺, 91.0540 (100). Elem. Anal. (%): Calcd. for C₁₂H₁₃O₄N₂: C 61.27, H 5.57, N 5.95; found: C 61.74, H 5.61, N 6.08.

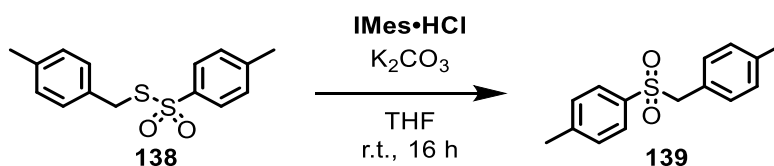
Synthesis of S-(4-methylbenzyl) 4-methylbenzenesulfonylthioate **138**



Sulfone **138** was synthesized according to a literature known procedure from disulfide **138** (2.74 g, 10.0 mmol) to obtain the product as a colourless oil (5.88 g, 20.0 mmol, quant).^[228] The analytical data are in accordance with those previously reported.^[229]

M.p.: 57 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.71 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.31 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.05 (s, 4H, Ar-*H*), 4.20 (s, 2H, CH₂), 2.44 (s, 3H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃).

Synthesis of 1-methyl-4-((4-methylbenzyl)sulfonyl)benzene **139**

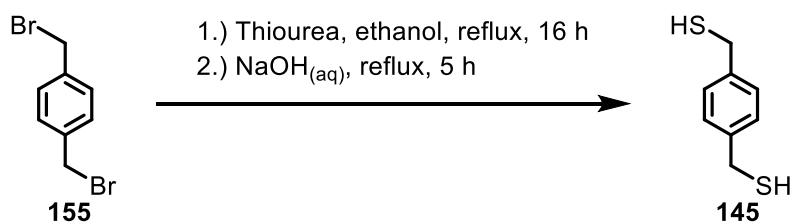


Sulfone **139** was synthesized according to **GP3** from **138** (102 mg, 350 μmol). The sulfone was purified by HPLC (SiO₂, DCM) to obtain the product as a colourless solid (21.0 mg, 80.0 μmol, 23%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[230]

M.p.: 156 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.25 (d, *J* = 8.1 Hz, Ar-*H*), 7.07 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.97 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ar-*H*), 4.25 (s, 2H, CH₂), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.7 (Ar-C_q), 138.8 (Ar-C_q), 135.3 (Ar-C_q), 130.8 (Ar-C-H), 129.6 (Ar-C-H), 129.4 (Ar-C-H), 128.8 (Ar-C-H), 125.3 (Ar-C_q), 62.8 (CH₂), 21.8 (CH₃), 21.4 (CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2974 (vw), 2924 (vw), 2856 (vw), 2384 (vw), 2345 (vw), 2338 (vw), 1666 (vw), 1659 (vw), 1593 (vw), 1543 (vw), 1510 (w), 1493 (vw), 1454 (vw), 1414 (w), 1381 (w), 1302 (m), 1286 (m), 1213 (vw), 1184 (vw), 1144 (s), 1082 (m), 1043 (w), 1018 (w), 976 (vw), 955 (vw), 893 (vw), 843 (vw), 816 (vs), 758 (m), 733 (w), 708 (m), 690 (w), 660 (vs), 611 (vw). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 260.0871, found: 260.0871 (<10) [M]⁺, 105.0701 (100). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₅H₁₆O₂S · $\frac{1}{4}$ H₂O: C 68.02, H 6.28; found: C 67.95, H 6.66.

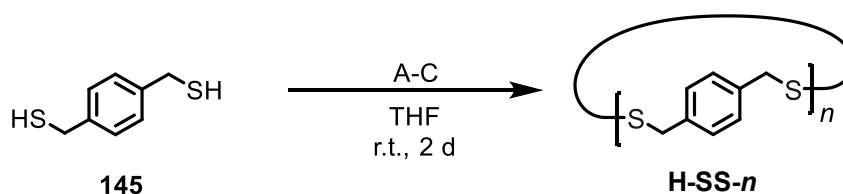
2.3. Compounds of Chapter 3.2

2.3.1. Synthesis of Disulfide Cyclophanes H-SS-*n*



Dithiol **145** was synthesized according to a procedure known from the literature,^[36b] to obtain the product as a colourless solid (11.3 g, 66.7 mmol, 89%). The analytical data were consistent with those from literature.^[36b]

M.p.: 45 °C (Lit. 46 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.28 (s, 4H, Ar-*H*), 3.73 (d, J = 7.6 Hz, 4H, CH₂), 1.75 (t, J = 7.5 Hz, 2H, SH).



Thiol oxidation according to Johnson group (A): This reaction was performed according to a literature known procedure^[55e] from **145** (85.1 mg, 500 μ mol, 1.0 eq) to obtain the mixture of cycles **H-SS-*n*** as a colourless powder (59.0 mg, 350 μ mol, 70%). 20 mg were dissolved in chloroform (1 mL) and separated by GPC (CHCl₃) to obtain seven fractions: $n = 2$, $R_t = 35.8$ min (2.4 mg, 7.13 μ mol, 13%); $n = 3$, $R_t = 34.2$ min (4.9 mg, 9.71 μ mol, 27%); $n = 4$, $R_t = 33.1$ min (3.5 mg, 5.20 μ mol, 15%); $n = 5$, $R_t = 32.3$ min (2.1 mg, 2.50 μ mol, 8%); $n = 6$, $R_t = 31.6$ min (1.2 mg, 1.19 μ mol, 6%).

Standard thiol oxidation conditions (B): **145** (341 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) was dissolved in acetonitrile (160 mL). Potassium carbonate (1.24 g, 9.00 mmol, 4.5 eq) and iodine (507 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) dissolved in acetonitrile (20 mL) were added at once. The reaction was stirred at room temperature overnight. Afterwards the iodine was quenched with a saturated solution of sodium sulfite (50 mL) and the mixture was extracted with dichloromethane (3 \times 100 mL). The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the mixture of cycles **H-SS-*n*** as a colourless powder (237 mg, 1.41 mmol, 70%). 30 mg were dissolved in chloroform (1.5 mL) and separated by GPC (CHCl₃) to obtain seven fractions: $n = 2$,

$R_t = 35.8$ min (8.5 mg, 25.3 μ mol, 14%); $n = 3$, $R_t = 34.2$ min (15.2 mg, 30.1 μ mol, 27%); $n = 4$, $R_t = 33.1$ min (3.7 mg, 5.50 μ mol, 12%); $n = 5$, $R_t = 32.3$ min (1.1 mg, 1.31 μ mol, 6%); $n = 6$, $R_t = 31.6$ min (0.4 mg, 396 nmol, 3%).

Standard thiol oxidation conditions with urotropine as additive (C): **145** (341 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) was dissolved in acetonitrile (200 mL). Potassium carbonate (1.24 g, 9.00 mmol, 4.5 eq), urotropine (280 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) and iodine (507 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) were added and the mixture was stirred over two days at room temperature. Afterwards the reaction was quenched with an aqueous saturated solution of sodium sulfite (20 mL) and the suspension was concentrated under reduced pressure. The residue was taken up in water/dichloromethane (1:1, 30 mL). The organic layer was separated and the aqueous layers extracted with dichloromethane (2 \times 20 mL). The combined organic phases were washed with hydrochloric acid (1 M, 2 \times 40 mL) to remove the template. The organic phase was dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the mixture of disulfide cycles **H-SS-*n*** as a colourless solid (233 mg, 69%). 90 mg were dissolved in chloroform (4.5 mL) and separated by GPC (CHCl_3) to obtain seven fractions: $n = 2$, $R_t = 35.8$ min (10.6 mg, 31.5 μ mol, 7%); $n = 3$, $R_t = 34.2$ min (38.0 mg, 75.3 μ mol, 31%); $n = 4$, $R_t = 33.1$ min (22.5 mg, 33.4 μ mol, 18%); $n = 5$, $R_t = 32.3$ min (8.0 mg, 9.51 μ mol, 7%); $n = 6$, $R_t = 31.6$ min (4.9 mg, 4.85 μ mol, 4%); $n = 7$, $R_t = 30.8$ min (1.2 mg, 1.02 μ mol, 1%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[55e]

Disulfide dimer H-SS-2: **M.p.:** 250 °C (Lit: 250-252 °C^[231]). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.86 (s, 8H, Ar-*H*), 3.65 (s, 8H, CH_2S). **$^{13}\text{C NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 137.5 (Ar-C- CH_2), 128.9 (Ar-C-*H*), 43.8 (CH_2S). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3047 (vw), 3024 (w), 2949 (w), 2920 (w), 2872 (w), 2853 (vw), 1906 (vw), 1790 (vw), 1736 (vw), 1701 (vw), 1630 (w), 1510 (m), 1466 (vw), 1420 (vs), 1308 (w), 1271 (vw), 1252 (m), 1234 (m), 1202 (w), 1167 (w), 1103 (m), 1065 (vw), 1020 (w), 988 (vw), 947 (vw), 872 (s), 856 (w), 837 (m), 797 (m), 777 (w), 741 (w), 690 (m), 671 (w), 629 (vw), 592 (vw), 567 (w), 554 (m), 471 (vw), 446 (w). **HRMS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}^+]$: 336.0135, found: 335.9729 $[\text{M}^+]$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_4$: C 57.10, H 4.79; found: C 56.17, H 4.81.

Disulfide trimer H-SS-3: **M.p.:** 171 °C (dec.). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.13 (s, 12H, Ar-*H*), 3.62 (s, 12H, CH_2S). **$^{13}\text{C NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 136.5 (Ar-C- CH_2), 129.8 (Ar-C-*H*), 43.1 (CH_2S). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3053 (vw), 3024 (w), 2959 (w), 2922 (w), 2872 (w), 2855 (w), 1911 (vw), 1695 (w), 1609 (w), 1574 (vw), 1510

(m), 1462 (w), 1420 (s), 1364 (vw), 1302 (vw), 1229 (m), 1202 (m), 1121 (w), 1099 (m), 1020 (w), 974 (vw), 949 (vw), 866 (m), 825 (vs), 768 (s), 744 (w), 696 (w), 665 (s), 611 (vw). **MS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for $[M^+]$: 504.0202, found: 503.9775 $[M^+]$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{24}H_{24}S_6$: C 57.10, H 4.79; found: C 56.29, H 5.04.

Disulfide tetramer H-SS-4: **M.p.**: 147 °C (dec.). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.14 (s, 16H, Ar-H), 3.56 (s, 16H, CH_2S). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 136.8 (Ar-C- CH_2), 129.6 (Ar-C-H), 43.0 (CH_2S). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3047 (vw), 3020 (vw), 2955 (w), 2924 (m), 2853 (w), 1929 (vw), 1909 (vw), 1796 (vw), 1703 (vw), 1676 (vw), 1610 (vw), 1576 (vw), 1553 (vw), 1510 (m), 1464 (w), 1441 (w), 1418 (m), 1379 (vw), 1315 (vw), 1300 (vw), 1263 (vw), 1232 (m), 1200 (m), 1138 (w), 1115 (w), 1096 (w), 1080 (w), 1051 (vw), 1018 (w), 945 (vw), 907 (vw), 862 (w), 847 (vs), 835 (vs), 760 (m), 741 (m), 692 (s), 660 (s), 636 (w), 611 (vw). **HRMS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for $[M^+]$: 672.0, found: 672.1. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{32}H_{32}S_8$: C 57.10, H 4.79; found: C 56.86, H 4.97.

Disulfide pentamer H-SS-5: **M.p.**: 124 °C (dec.). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.14 (s, 20H, Ar-H), 3.54 (s, 20H, CH_2S). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 136.8 (Ar-C- CH_2), 129.7 (Ar-C-H), 42.9 (CH_2S). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2953 (m), 2922 (vs), 2853 (s), 2735 (vw), 1908 (vw), 1691 (s), 1605 (m), 1574 (w), 1543 (vw), 1510 (w), 1460 (w), 1420 (m), 1377 (w), 1302 (w), 1286 (w), 1267 (w), 1231 (w), 1200 (s), 1169 (m), 1119 (m), 1094 (m), 1045 (w), 1016 (w), 964 (vw), 914 (w), 885 (w), 868 (w), 835 (s), 777 (m), 764 (m), 729 (w), 700 (w), 648 (m), 609 (vw). **MS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for $[M^+]$: 840.0, found: 840.1. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{32}H_{32}S_8$: C 57.10, H 4.79; found: C 56.38, H 5.16.

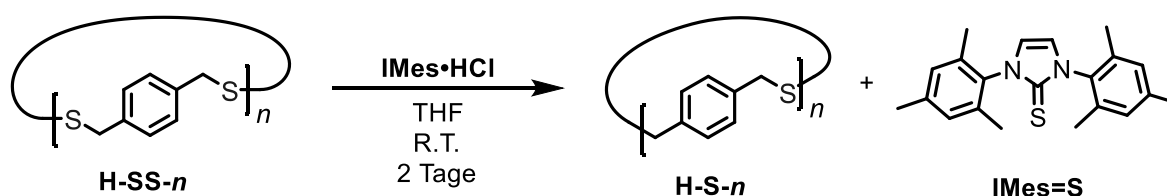
Disulfide hexamer H-SS-6: **M.p.**: 121 °C (dec.). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.14 (s, 24H, Ar-H), 3.54 (s, 24H, CH_2S). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 136.8 (Ar-C- CH_2), 129.7 (Ar-C-H), 43.0 (CH_2S). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3051 (vw), 3024 (vw), 2955 (m), 2922 (vs), 2853 (s), 1909 (vw), 1796 (vw), 1695 (w), 1605 (vw), 1574 (vw), 1510 (m), 1497 (w), 1462 (m), 1420 (m), 1377 (w), 1300 (w), 1263 (w), 1231 (m), 1198 (m), 1140 (w), 1119 (w), 1097 (w), 1080 (w), 1018 (w), 962 (w), 908 (w), 885 (w), 868 (w), 831 (s), 764 (m), 731 (vs), 692 (m), 662 (s), 636 (w). **MS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for $[M^+]$: 1008.0, found: 1008.1. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{32}H_{32}S_8$: C 57.10, H 4.79; found: C 55.05, H 4.95.

Disulfide heptamer H-SS-7: **M.p.**: 100-102 °C (dec.). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.14 (s, 28H, Ar-H), 3.53 (s, 28H, CH_2S). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$):

δ (ppm) = 136.8 (Ar-C-CH₂), 129.7 (Ar-C-H), 42.9 (CH₂S). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (m), 2922 (vs), 2853 (m), 1726 (w), 1690 (w), 1641 (m), 1508 (w), 1460 (w), 1421 (m), 1383 (w), 1312 (vw), 1227 (w), 1211 (m), 1126 (w), 1094 (m), 1049 (m), 1026 (w), 986 (w), 837 (w), 764 (vw), 698 (vw), 652 (vw), 523 (w), 474 (w). **MS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for [M⁺]: 1176.0, found: 1176.1. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₃₂H₃₂S₈: C 57.10, H 4.79; found: C 56.85, H 5.34.

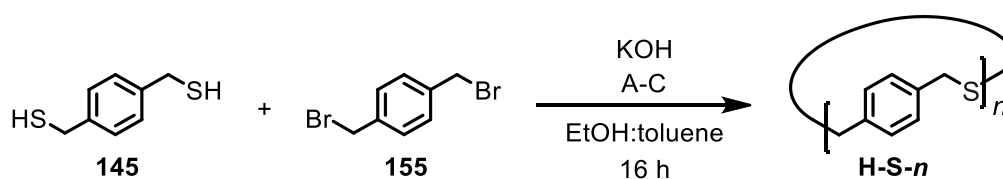
2.3.2. Synthesis of Thioether Cyclophanes H-S-*n*

Via NHC Mediated Sulfur Extrusion:



The sulfur cycles were synthesized by sulfur extrusion from the corresponding disulfide cycles from the mixture of disulfide cycles **H-S-*n*** (300 mg) according to **GP3**. The mixture was stirred over two days until the reaction turned to a dark green colour. Afterwards the solvent was removed under reduced pressure and the crude material was purified by a silica plug with toluene as eluent to obtain the mixture of sulfides **H-S-*n***. The product mixture **H-S-*n*** was obtained as an off-white powder (75.2 mg, 569 μmol , 31%). 50 mg were dissolved in chloroform and separated by GPC (A) to obtain seven fractions (B/C): $n = 2$, $R_t = 35.4$ min (14.6 mg, 53.6 μmol , 6%/ 19.4 mg, 73.4 μmol , 8%); $n = 3$, $R_t = 33.5$ min (9.7 mg, 24.4 μmol , 4%/ 17 mg, 42.9 μmol , 7%); $n = 4$, $R_t = 32.3$ min (14.6 mg, 27.6 μmol , 6%/ 4.9 mg, 9.27 μmol , 2%); $n = 5$, $R_t = 31.4$ min (24.3 mg, 36.8 μmol , 10%/ 31.6 mg, 47.8 μmol , 13%); $n = 6$, $R_t = 30.7$ min (17.0 mg, 21.4 μmol , 7%/ 7.3 mg, 9.20 μmol , 3%).

Via nucleophilic substitution:



Under an argon atmosphere potassium hydroxide (982 mg, 17.5 mmol, 14 eq) was dissolved in a mixture of ethanol (25 mL) and toluene (25 mL). **145** (213 mg, 1.25 mmol, 1.0 eq) and **132** (339 mg, 1.25 mmol, 1 eq) were dissolved each in toluene (25 mL). The prepared reactant solutions were added simultaneously at once to the potassium hydroxide solution. The mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was taken up with water (200 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 100 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the mixture of sulfide cycles **H-S-*n*** as a colourless powder (201 mg, 1.52 mmol, 59%). 200 mg were dissolved in chloroform and separated by GPC (A) to obtain seven fractions: *n* = 2, *R*_t = 35.4 min (64.6 mg, 244 μmol, 19%); *n* = 4, *R*_t = 32.3 min (37.3 mg, 70.5 μmol, 11%); *n* = 6, *R*_t = 30.7 min (54.2 mg, 68.3 μmol, 15%); *n* = 8, *R*_t = 29.6 min (27.4 mg, 25.9 μmol, 8%).

Sulfide dimer **H-S-2**: **M.p.**: 223 °C (Lit: 224 °C^[26a]). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.86 (s, 8H, Ar-*H*), 3.81 (s, 8H, CH₂). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 135.7 (Ar-C-CH₂), 129.7 (Ar-C-H), 38.5 (CH₂). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3088 (w), 3051 (m), 3024 (s), 3003 (m), 2957 (m), 2934 (m), 2905 (s), 2849 (w), 2816 (w), 2658 (vw), 2629 (vw), 2604 (vw), 2340 (vw), 2278 (w), 1909 (m), 1792 (w), 1659 (w), 1610 (m), 1576 (w), 1510 (vs), 1420 (vs), 1319 (w), 1302 (w), 1229 (s), 1200 (vs), 1140 (w), 1121 (w), 1097 (s), 1049 (w), 1020 (m), 964 (w), 947 (w), 895 (w), 868 (s), 843 (vs), 827 (vs), 768 (s), 696 (s), 667 (s), 652 (s), 565 (s), 519 (s), 498 (s), 469 (w), 451 (m). **MS** (LIFDI, pos): *m/z* calcd. for [M⁺]: 272.0693, found: 272.0671. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₃₂H₃₂S₄: C 70.54, H 5.92; found: C 70.44, H 6.02.

Sulfide trimer **H-S-3**: **M.p.**: 228-234 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.85 (s, 12H, Ar-*H*), 3.62 (s, 12H, CH₂S). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.6 (Ar-C-CH₂), 128.8 (Ar-C-H), 36.2 (CH₂S). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3020 (vw), 2937 (vw), 2914 (w), 1909 (vw), 1794 (vw), 1688 (w), 1610 (vw), 1576 (vw), 1508 (m), 1421 (m), 1367 (vw), 1360 (vw), 1315 (vw), 1296 (vw), 1256 (w), 1231 (w), 1198 (m), 1142 (w), 1101 (w), 1069 (vw), 1036 (vw), 1018 (w), 991 (vw), 968 (vw), 951 (w), 912 (w), 891 (w), 845 (s), 831 (m), 810 (s), 773 (m), 764 (m), 706 (vs), 687 (s), 671 (m), 635 (w), 609 (vw). **MS** (LIFDI, pos): *m/z* calcd. for [M⁺]: 408.1, found: 408.1. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₄H₂₄S₃: C 70.54, H 5.92; found: C 70.10, H 6.04.

Sulfide tetramer **H-S-4**: **M.p.**: 196-200 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.01 (s, 16H, Ar-H), 3.56 (s, 16H, CH₂S). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.9 (Ar-C-CH₂), 129.1 (Ar-C-H), 35.5 (CH₂S). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (m), 2924 (vs), 2855 (m), 1695 (s), 1634 (m), 1607 (m), 1578 (w), 1510 (w), 1462 (w), 1423 (w), 1385 (w), 1310 (w), 1259 (w), 1207 (m), 1171 (w), 1121 (m), 1043 (m), 1022 (w), 887 (vw), 851 (w), 833 (w), 781 (vw), 704 (vw), 619 (w), 596 (vw), 588 (vw), 538 (w), 521 (w). **MS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for [M⁺]: 544.1387, found: 544.0938. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₃₂H₃₂S₄: C 70.54, H 5.92; found: C 70.11, H 5.93.

Sulfide pentamer **H-S-5**: **M.p.**: 107 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.18 (s, 20H, Ar-H), 3.56 (s, 20H, CH₂S). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.9 (Ar-C-CH₂), 129.3 (Ar-C-H), 35.1 (CH₂S). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3045 (w), 3022 (m), 3001 (w), 2909 (m), 2845 (w), 2820 (w), 1908 (w), 1794 (vw), 1693 (m), 1605 (m), 1574 (w), 1508 (vs), 1421 (vs), 1317 (w), 1302 (w), 1234 (m), 1198 (m), 1171 (w), 1144 (w), 1099 (m), 1047 (w), 1018 (m), 964 (vw), 949 (vw), 899 (w), 849 (s), 775 (m), 714 (s), 636 (vw), 563 (m), 511 (m), 465 (w). **MS** (FD, pos): m/z calcd. for [M⁺]: 680.4, found: 680.4. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₀H₄₀S₅: C 70.54, H 5.92; found: C 70.35, H 5.90.

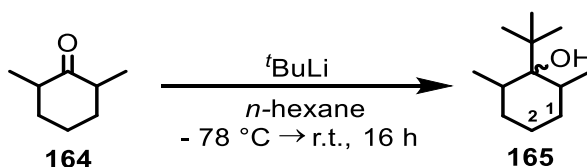
Sulfide hexamer **H-S-6**: **M.p.**: 198 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.21 (s, 24H, Ar-H), 3.57 (s, 24H, CH₂S). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.0 (Ar-C-CH₂), 129.3 (Ar-C-H), 35.3 (CH₂S). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (vw), 2922 (w), 2853 (w), 1736 (vw), 1693 (w), 1632 (m), 1510 (w), 1464 (vw), 1420 (w), 1385 (vw), 1304 (vw), 1231 (vw), 1200 (w), 1167 (vw), 1119 (w), 1094 (w), 1020 (vw), 870 (vw), 835 (w), 766 (vw), 694 (vw), 652 (w), 588 (w), 561 (w), 521 (w), 459 (vw). **MS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for [M⁺]: 8167.2080, found: 816.3088. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₈H₄₈S₆: C 70.54, H 5.92; found: C 70.16, H 5.96.

Sulfide octamer **H-S-8**: **M.p.**: 196 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.21 (s, 32H, Ar-H), 3.57 (s, 32H, CH₂S). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.0 (Ar-C-CH₂), 129.3 (Ar-C-H), 35.3 (CH₂S). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3051 (vw), 3026 (vw), 3003 (vw), 2936 (vw), 2910 (w), 1904 (vw), 1699 (vw), 1661 (vw), 1510 (m), 1421 (m), 1252 (w), 1234 (w), 1198 (w), 1138 (w), 1097 (m), 1057 (w), 1020 (w), 914 (w), 889 (w), 849 (m), 820 (m), 802 (w), 785 (m), 766 (w), 706 (vs), 683 (m), 635 (vw), 609 (vw). **MS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for [M⁺]: 1088.2774, found: 1088.2332. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₆₄H₆₄S₈: C 70.54, H 5.92; found: C 70.09, H 6.18.

2.4. Compounds of Chapter 3.3

2.4.1. Synthesis of Precursors

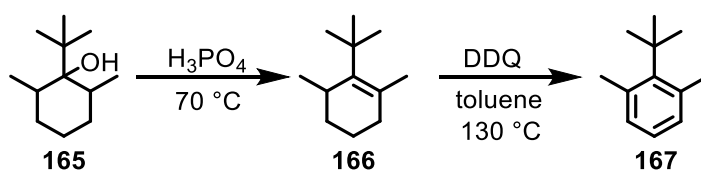
Synthesis of 1-(tert-butyl)-2,6-dimethylcyclohexan-1-ol **164**



Tert-butyllithium (1.70 M in heptane, 100 mL, 170 mmol, 1.02 eq) was added to dry n -hexane (200 mL) at $-79\text{ }^\circ\text{C}$. Dimethylcyclohexan-1-one **164** (22.7 mL, 166 mmol, 1.00 eq) was added dropwise. The reaction was allowed to gain room temperature overnight. Full conversion was confirmed *via* GC-MS. The reaction was quenched by addition of ethanol (5 mL) and water (300 mL), extracted three times with diethyl ether (600 mL) and washed with brine (150 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. 1-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylcyclohexan-1-ol **165** was obtained as a colorless, liquid (26.8 g, 146 mmol, 87%), which was used without further purification for the next step.

$R_D = 1.4719$ ($23.2\text{ }^\circ\text{C}$). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 3.23 (s, 1H, OH), 1.95 – 1.92 (m, 2H, CH-Me), 1.66 – 1.45 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-2}$), 1.45–1.20 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-1}$), 0.93 (s, 3H, CH CH_3), 0.92 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.92 (s, 3H, CH CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 76.1 (C-OH), 41.0 ($\text{C}(\text{Me})_3$), 32.7 (CH-Me), 28.6 ($\text{CH}_2\text{-1}$), 27.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.6 (CH_2CH_3), 17.1 ($\text{CH}_2\text{-2}$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2935 (s), 2871 (s), 1396 (m), 1379 (s), 1282 (m), 1186 (m), 1137 (m), 1080 (m), 1039 (m), 989 (m), 974 (s), 943 (s), 771 (w), 671 (w), 611 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}]^+$: 184.1827, found: 184.1835 (<10) $[\text{M}]^+$, 164.1570 (15), 149.1343 (25), 127.1131 (60), 109.1025 (100). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$: C 78.20, H 13.12; found: C 78.00, H 12.97.

Synthesis of 1-(tert-butyl)-2,6-dimethylbenzene **167**

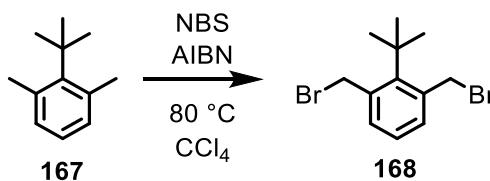


Alcohol **165** (49.9 g, 271 mmol, 1.0 eq) was stirred at 70 °C in phosphoric acid (24.9 mL, 367 mmol, 1.36 eq) overnight. Full conversion was confirmed *via* GC-MS. The reaction was quenched by addition of water (100 mL), extracted with diethyl ether (450 mL) and washed with saturated hydrogen carbonate solution until no gas evolution could be observed. The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. 1-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylcyclohex-1-ene **166** was obtained as a slightly yellow, thin liquid (32.0 g, 193 mmol, 71%) and was used without further purification for the next step.

1-(*tert*-Butyl)-2,6-dimethylbenzene was synthesized following a procedure described in the literature.^[129a, 134c] Cyclohex-1-ene **166** (20.5 g, 123 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry toluene (700 mL). DDQ (84.1 g, 370 mmol, 3.0 eq) was added and the reaction was stirred at reflux conditions overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was extracted over a celite[®] pad using a reflux column with petroleum ether (2.00 L) overnight. The product was further purified by column chromatography (SiO₂, PE, TLC: dye through iodine vapors). 1-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylbenzene **167** was obtained as a colorless, thin liquid (6.99 g, 43.1 mmol, 35%).

¹H NMR (301 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.99 (s, 3H, Ar-3/4-H), 2.59 (s, 6H, Ar-CH₃), 1.58 (s, 9H, C(CH₃)₃). ¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.1 (Ar-C-^tBu), 137.0 (Ar-C-Me), 131.6 (Ar-C-3), 125.2 (Ar-C-4), 38.7 (C(CH₃)₃), 33.3 (C(CH₃)₃), 26.4 (ArCH₃). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2868 (s), 2829 (w), 1461 (m), 1452 (m), 1396 (m), 1375 (s), 1363 (s), 1234 (m), 1193 (w), 1055 (w), 1018 (w), 979 (m), 948 (w), 891 (s), 866 (w), 848 (w), 686 (w). HRMS (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 162.14, found: 159.11 (100), 105.07 (10), 77.04 (5).

Synthesis of 1,3-bis(bromomethyl)-2-(*tert*-butyl)benzene **168**

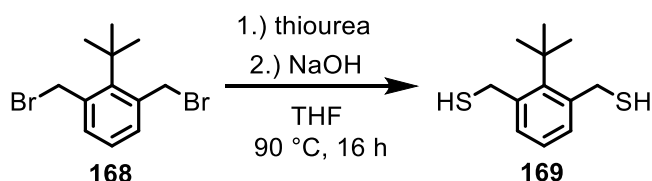


(1-(*tert*-Butyl)-2,6-Dimethylbenzene **167** (1.52 g, 9.37 mmol, 1.0 eq) was stirred in CCl₄ (12 mL). AIBN (77.0 mg, 468 μmol, 0.05 eq) and NBS (3.33 g, 18.7 mmol, 2.0 eq) were added and the reaction was stirred at reflux conditions overnight. The precipitate was filtrated, washed with saturated aqueous sodium sulfite solution and dried over anhydrous magnesium sulfate. The filter cake was thoroughly washed with dichloromethane (50 mL), the washing process was repeated with this fraction. The solvent was removed under

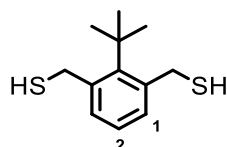
reduced pressure and the fractions were combined. 1,3-Bis(bromomethyl)-2-(*tert*-butyl)benzene **168** was purified by recrystallisation from *n*-hexane and chloroform and was obtained as colorless, crystalline needles (2.21 g, 6.90 mmol, 74%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[129a]

M.p.: 101 °C (Lit.: 111–112 °C).^[129a] **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.35 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-3-*H*), 7.16 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ar-4-*H*), 4.88 (s, 4H, CH₂Br), 1.68 (s, 9H, C(CH₃)₃). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.3 (Ar-C-*t*Bu), 137.8 (Ar-C-CH₂), 135.6 (Ar-C-3), 126.9 (Ar-C-4), 38.9 (Ar-C-*t*Bu), 36.5 (ArCH₂), 34.0 (C(CH₃)₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3007 (m), 2956 (m), 2926 (m), 2889 (m), 1504 (w), 1469 (m), 1447 (m), 1400 (w), 1371 (m), 1241 (w), 1210 (s), 1170 (w), 1029 (m), 874 (m), 842 (s), 755 (s), 670 (m). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 319.9598, found: 319.9594 (5) [M]⁺, 159.1171 (100), 129.0699 (16). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₂H₁₆Br₂: C 45.03, H 5.04; found: C 44.77, H 5.16.

Synthesis of (2-(*tert*-butyl)-1,3-phenylene)dimethanethiol **169**



1,3-bis(bromomethyl)-2-(*tert*-butyl)benzene **168** (2.19 g, 8.29 mmol, 1.0 eq) was refluxed in dry THF (250 mL) with thiourea (2.52 g, 33.2 mmol, 4.0 eq) overnight. The reaction was filtrated and the filter cake was isolated. The solvent was removed from the filtrate, the residue and filter cake were combined and refluxed in a sodium hydroxide solution (4 M, 125 mL) for two hours. Chloroform and hydrochloric acid (6 M) were added at room temperature until the reaction reached pH 1. The mixture was extracted with chloroform (3 × 150 mL) and the combined organic layers was dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and dithiol **169** was obtained as a highly viscous oil (1.67 g, 7.38 mmol, 89%).

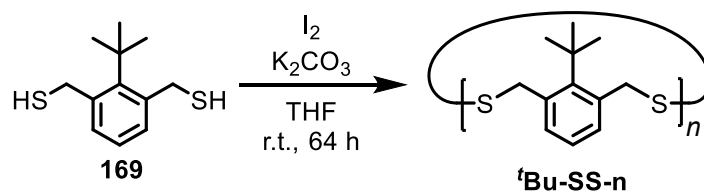


R_D = 1.605 (27.2 °C). **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.20–7.16 (m, 2H, Ar-1-*H*), 7.09 (dd, *J* = 8.6, 6.4 Hz, 1H, Ar-2-*H*), 4.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H, CH₂SH), 1.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 278

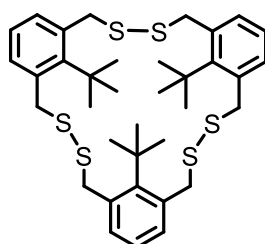
2H, SH), 1.62 (s, 9H, C(CH₃)₃). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 147.7 (Ar-C-^tBu), 145.7 (Ar-C-CH₂), 132.8 (Ar-C-1), 126.8 (Ar-C-2), 38.8 (C(Me)₃), 34.2 (C(CH₃)₃), 30.6 (CH₂SH). FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3273 (w), 3255 (w), 3132 (m), 1641 (s), 1519 (w), 1433 (m), 1406 (s), 1242 (w), 1049 (m), 893 (w), 877 (w), 765 (m), 696 (m), 675 (s), 630 (w). HRMS (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 226.0850, found: 226.0846 (45) [M]⁺, 159.1169 (100). Elem. Anal. (%): Calcd. for C₁₂H₁₈S₂: C 63.66, H 8.01; found: C 63.57, H 8.03.

2.4.2. Synthesis of 2-*tert*-Butyl-Substituted 1,3-Cyclophanes

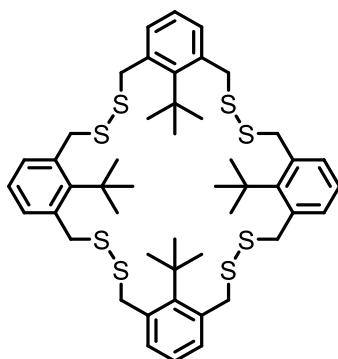
Synthesis of disulfides ^tBu-SS-*n*



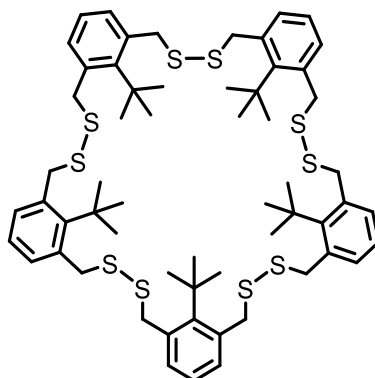
The synthesis of the disulfide rings was executed according to **GP2** originating from dithiols **169** (45.0 mg, 200 μmol). The obtained mixture of disulfide cycles (27.7 mg, 124 μmol, 62%) was separated by GPC (B-a, 254 nm) to obtain the following distribution: **^tBu-SS-3** (6.1 mg, 9.06 μmol, 14%), **^tBu-SS-4** (3.33 mg, 3.70 μmol, 7%), **^tBu-SS-5** (1.6 mg, 143 μmol, 4%), **^tBu-SS-6** (1.0 mg, 74.3 μmol, 2%) and **^tBu-SS-7** (0.7 mg, 390 nmol, 1%).



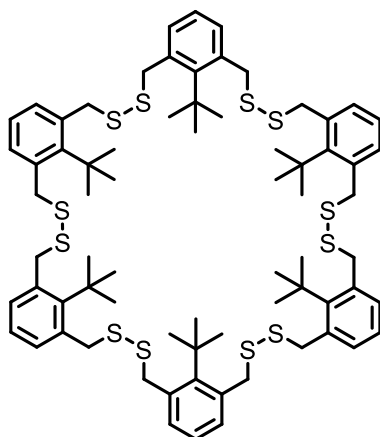
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.14 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 3H, Ar-5-*H*), 6.93 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H, Ar-4/6-*H*), 3.50 (s, 12H, CH₂S), 1.54 (s, 27H, C(CH₃)₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.8 (Ar-C-^tBu), 136.4 (Ar-C-CH₂), 134.9 (Ar-C-H-4/6), 125.0 (Ar-C-H-5), 45.2 (CH₂S), 38.8 (C(Me)₃), 34.1 (C(CH₃)₃). IR (Transmittance, CDCl₃): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2975 (w), 1725 (w), 1498 (w), 1460 (m), 1441 (m), 1396 (w), 1366 (m), 1221 (m), 1060 (m), 887 (w), 809 (m), 756 (s), 707 (w), 638 (w). HRMS (LIFDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 672.2080, found: 672.2385 [M]⁺, 608.2848 [M-2S]⁺.



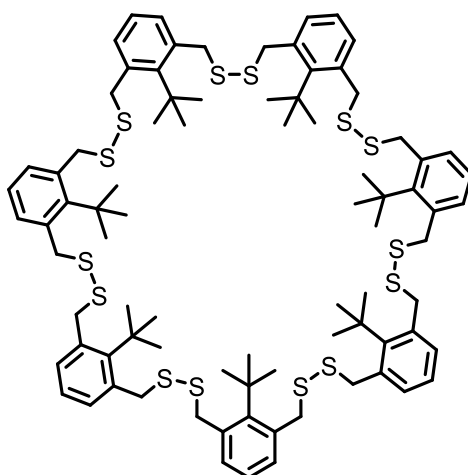
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.08–7.03/ 6.98 (m, 12H, Ar-4/5/6-*H*), 3.95 (s, 16H, CH₂S), 1.51 (s, 36H, C(CH₃)₃). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 147.1 (Ar-C-^{*t*}Bu), 137.0 (Ar-C-CH₂), 134.0 (Ar-C-H-4/6), 125.4 (Ar-C-H-5), 46.3 (CH₂S), 38.7 (C(Me)₃), 34.6 (C(CH₃)₃). **IR** (Transmittance, CDCl₃): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2985 (m), 2256 (s), 1793 (s), 1647 (m), 1637 (m), 1505 (m), 1382 (s), 1167 (m), 987 (s), 924 (s), 905 (s), 769 (s), 760 (s), 726 (s), 696 (s), 645 (s), 473 (m). **HRMS** (LIFDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 896.2774, found: 896.4320 [M]⁺, 832.4697 [M-2S]⁺.



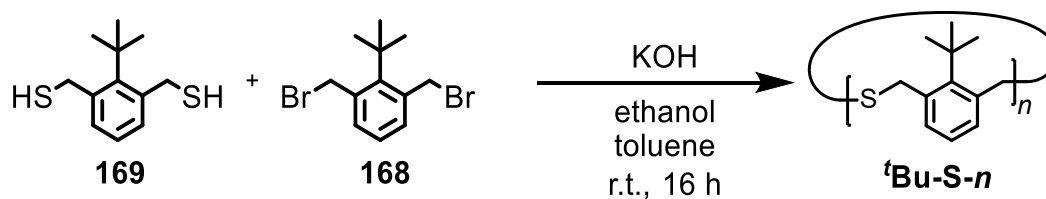
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.09-7.00 (m, 15H, Ar-4/5/6-*H*), 3.96 (s, 20H, ArCH₂S), 1.53 (m, 45H, C(CH₃)₃). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.2 (Ar-C-^{*t*}Bu), 136.8 (Ar-C-CH₂), 134.0 (Ar-C-H-4/6), 125.7 (Ar-C-H-5), 46.5 (CH₂S), 38.8 (C(Me)₃), 34.5 (C(CH₃)₃). **IR** (Transmittance, CDCl₃): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3155 (s), 2930 (s), 2256 (s), 1817 (m), 1793 (s), 1682 (m), 1559 (m), 1470 (s), 1382 (s), 1239 (m), 1165 (m), 1096 (s), 987 (s), 892 (s), 740 (s), 699 (s), 652 (s), 624 (s), 543 (m), 473 (w). **HRMS** (LIFDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 1120.3467, found: 1120.3772 [M]⁺, 1056.4420 [M-2S]⁺, 832.3840 [^{*t*}Bu-SS-3-2S]⁺, 800.4092 [^{*t*}Bu-SS-3-3S]⁺.



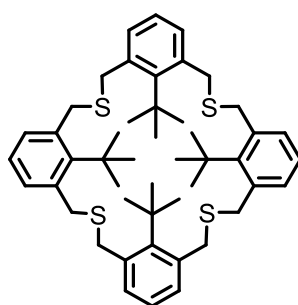
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.13–6.93 (m, 18H, Ar-4/5/6-H), 4.01 (s, 24H, ArCH₂S), 1.55 (s, 54H, C(CH₃)₃).



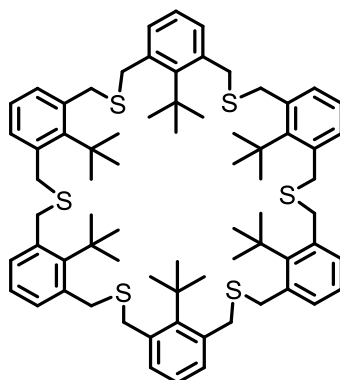
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.12–6.78 (m, 21H, Ar-4/5/6-H), 3.97 (s, 28H, CH₂S), 1.49 (s, 63H, C(CH₃)₃). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.9 (Ar-C-^tBu)*, 136.4 (Ar-C-CH₂)*, 133.7 (Ar-C-H-4/6)*, 125.6 (Ar-C-H-5)*, 46.5 (CH₂S), 38.6 (C(Me)₃)*, 34.5 (C(CH₃)₃). *: Due to the low concentration of the sample, various ¹³C signals were not visible in the ¹³C spectrum, those could be detected in HSQC and HMBC spectra. **IR** (Transmittance, CDCl₃): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2985 (m), 2901 (m), 2256 (s), 1817 (m), 1793 (s), 1645 (m), 1559 (m), 1382 (s), 1167 (m), 1096 (s), 987 (s), 916 (s), 885 (s), 769 (s), 739 (s), 710 (s), 689 (s), 657 (s), 543 (s). **HRMS** (LIFDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 1568.4854, found: 1568.55 (100) [M]⁺.

Synthesis of thia cyclophanes ^tBu-S-*n*

Nucleophilic substitution of dithiol **169** (136 mg, 600 μmol) and dibromide **168** (192 mg, 600 μmol) was performed according to **GP8**. The product mixture was obtained (89.3 mg) and separated by rGPC (B-a) to isolate the following species: **^tBu-S-4** (31.1 mg, 80.9 μmol , 14%), **^tBu-S-6** (8.8 mg, 7.71 μmol , 4%).



¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.08 (d, $J = 7.5$ Hz, 8H, Ar-4/6-*H*), 6.97 (dd, $J = 8.1$, 6.9 Hz, 4H, Ar-5-*H*), 3.91 (s, 16H, CH_2S), 1.08 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.5 (Ar-C-^tBu), 137.7 (Ar-C- CH_2), 132.7 (Ar-C-H-4/6), 124.3 (Ar-C-H-5), 38.5 ($\text{CH}_2\text{S}/\text{C}(\text{Me})_3$), 33.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). **IR** (Transmittance, CDCl_3): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2985 (m), 2901 (m), 2256 (s), 1817 (m), 1601 (m), 1559 (m), 1382 (s), 1167 (m), 987 (s), 934 (s), 879 (s), 769 (s), 749 (s), 689 (s), 624 (s), 543 (m), 473 (w). **HRMS** (LIFDI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}]^+$: 768.3891, found: 768.4180 $[\text{M}]^+$.

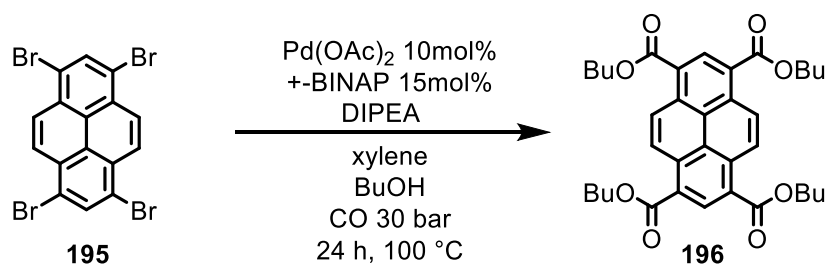


¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.11 (d, $J = 7.6$ Hz, 12H, Ar-4/6-*H*), 6.97 (dd, $J = 8.0$, 7.1 Hz, 6H, Ar-5-*H*), 3.96 (s, 24H, CH_2S), 1.43 (s, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.2 (Ar-C-^tBu), 137.4 (Ar-C- CH_2), 133.0 (Ar-C-H-4/6), 125.2

(Ar-C-H-5), 39.2 (C(Me)₃), 38.7 (CH₂S), 34.0 (C(CH₃)₃). **IR** (Transmittance, CDCl₃): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3155 (s), 2984 (m), 2901 (m), 1817 (m), 1644 (m), 1601 (m), 1470 (s), 1215 (w), 1167 (m), 1096 (s), 914 (s), 905 (s), 879 (s), 747 (s), 725 (s), 703 (s), 689 (s), 624 (s), 543 (m), 474 (w). **HRMS** (LIFDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 1152.5836, found: 1169.5965, 1152.61 [M]⁺, 1095.5469, 960.5400 [**Bu-S-5**]⁺, 767.4030.

2.5. Compounds of Chapter 3.4

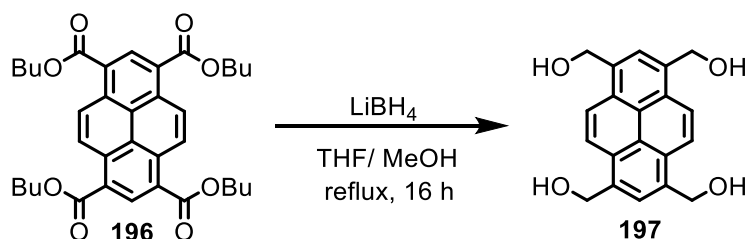
Synthesis of Tetrabutyl pyrene-1,3,6,8-tetracarboxylate **196**



Tetrabutyl pyrene-1,3,6,8-tetracarboxylate (**196**) was synthesized according to a literature known procedure^[232] and was obtained as crystalline yellow needles (1.44 g, 2.39 mmol, 23%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[232]

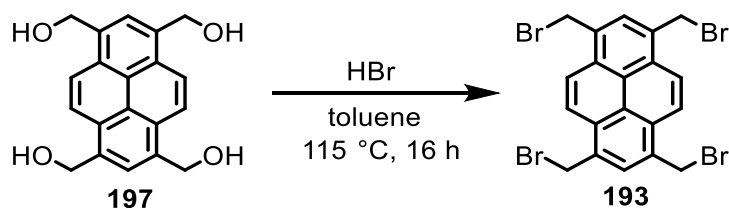
M.p.: 186 °C.^[232] **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.43 (s, 4H), 9.24 (s, 2H), 4.56 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H), 1.91 (quin., *J* = 6.7 Hz, 8H), 1.61 (sext., *J* = 14.6, 7.3 Hz, 8H), 1.06 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H).

Synthesis of Pyrene-1,3,6,8-tetraoltetramethanol **197**



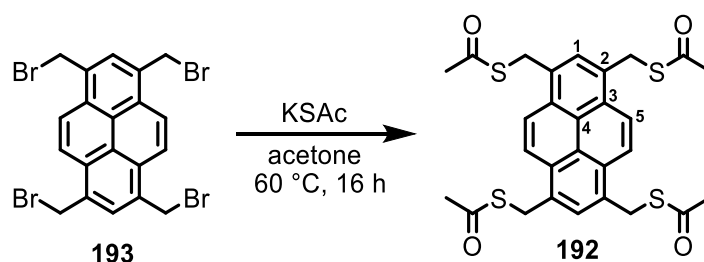
Pyrene-1,3,6,8-tetraoltetramethanol **197** was synthesized according to a literature known procedure^[232] from **196** (684 mg, 1.13 mmol). **197** was obtained as a colourless solid (342 mg, 1.06 mmol, 94%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[232]

M.p.: 323 °C (dec.). **¹H NMR** (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.34 (s, 4H), 8.22 (s, 2H), 5.48 (t, *J* = 5.4 Hz, 4H), 5.24 (d, *J* = 5.4 Hz, 8H).

Synthesis of 1,3,6,8-tetrakis(bromomethyl)pyrene 193

197 (265 mg, 820 μmol) was suspended in toluene (17 mL), and aqueous hydrobromic acid (8.3 mL, 48% in water) was added to the mixture. The mixture was stirred under reflux conditions for 16 hours, resulting in a yellow suspension. The yellow precipitate was filtered off and washed with ethanol (30 mL). After drying under reduced pressure, 1,3,6,8-tetrakis(bromomethyl)pyrene **193** was obtained as an insoluble bright yellow solid (404 mg, 700 μmol , 86%).

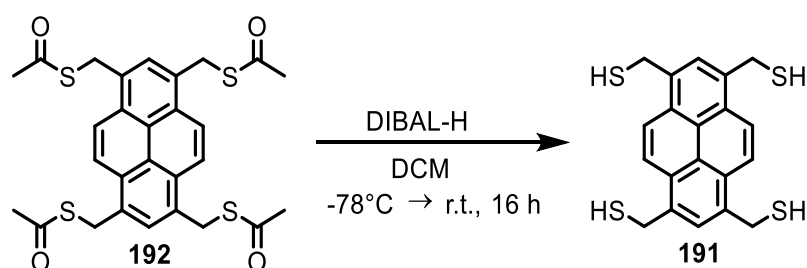
M.p.: 300 °C (dec.). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3065 (vw), 3022 (vw), 2976 (vw), 2918 (vw), 2378 (vw), 2349 (vw), 2307 (vw), 1925 (vw), 1782 (vw), 1678 (vw), 1647 (vw), 1607 (vw), 1570 (vw), 1448 (w), 1396 (vw), 1319 (vw), 1277 (vw), 1225 (w), 1205 (s), 1151 (w), 1094 (w), 966 (w), 912 (w), 891 (w), 864 (m), 831 (vs), 779 (w), 741 (m), 721 (m), 704 (m), 685 (m), 650 (w), 627 (w), 604 (vs). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}]^+$: 573.7788; found: 573.7745 $[\text{M}]^+$, 492.8585 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 413.9422 (72) $[\text{M}-2\text{Br}]^+$, 335.0265 (28) $[\text{M}-3\text{Br}]^+$, 254.1080 (60) $[\text{M}-4\text{Br}]^+$.

Synthesis of Pyrene-1,3,6,8-tetrayltetrakis(methylene))tetraethanethioate 192

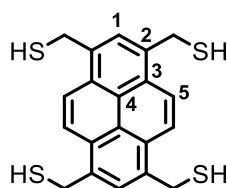
1,3,6,8-tetrakis(bromomethyl)pyrene **193** (590 mg, 1.03 mmol, 1.0 eq) was suspended in acetone (3 mL) and potassium thioacetate (1.41 g, 12.3 mmol, 12 eq) was added. The mixture was stirred at reflux conditions overnight. The suspension was filtrated and washed with water (50 mL) and methanol (50 mL) to obtain the product **192** after drying under vacuum as a yellow solid (226 mg, 410 μmol , 86%).

M.p.: 265 °C (dec.). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.23 (s, 4H, Ar-3-*H*), 8.04 (s, 2H, Ar-1-*H*), 4.83 (s, 8H, ArCH₂), 2.38 (s, 12H, CH₃). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 195.2 (C=O), 132.0 (Ar-C-4/5), 130.9 (Ar-C-2), 129.1 (Ar-C-1), 126.3 (Ar-C-4/5), 123.9 (C-5), 32.0 (CH₂SAc), 30.8 (CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3061 (vw), 2991 (vw), 2920 (vw), 1691 (vs), 1609 (vw), 1510 (vw), 1466 (vw), 1421 (w), 1396 (vw), 1352 (w), 1317 (vw), 1244 (vw), 1231 (w), 1190 (vw), 1130 (s), 1109 (m), 1009 (vw), 959 (m), 932 (w), 897 (vw), 870 (vw), 856 (w), 825 (m), 758 (vw), 727 (w), 698 (m), 675 (w), 627 (vs). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M⁺]: 554.0714, found: 554.0712 [M]⁺, 479.0805 [M-SAc]⁺. **Elem. Anal.** (%): Cald. Cald. for C₂₈H₂₆O₄S₄: C 60.62, H 4.72; found: C 60.24, H 4.60. **UV/Vis** (DCM): λ_{abs} (log ϵ): 253 nm (4.59), 270.5 nm (4.00), 281.5 nm (4.39), 293 nm (4.70), 345 nm (4.08), 362 nm (4.46), 382 nm (4.59).

Synthesis of Pyrene-1,3,6,8-tetrayltetramethanethiol **152**

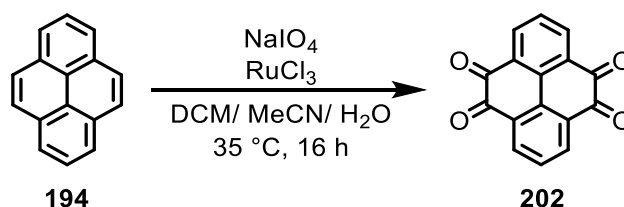


According to an adapted procedure known from the literature^[151] compound **192** (100 mg, 180 μmol , 1.00 eq) was dissolved in a dried Schlenk flask under argon in dry dichloromethane (30 mL) and cooled to -78 °C. Diisobutylaluminium hydride (3.6 mL, 3.61 mmol, 20 eq, 1 M in toluene) was added to the solution. The mixture was allowed to warm to gain room temperature and was stirred overnight, resulting in a slightly yellow suspension. 1 M hydrochloric acid was added to the reaction mixture until pH 1 was reached. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 \times 150 mL) and the combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure to obtain pyrene-1,3,6,8-tetrayltetramethanethiol **191** as a yellow solid (35.0 mg, 90.5 μmol , 50%).



M.p.: 120 °C (dec.). **¹H NMR** (500 MHz, *o*-DCB-*d*₄): δ (ppm) = 8.29 (s, 4H, Ar-5-*H*), 7.89 (s, 2H, Ar-1-*H*), 4.39 (d, J = 7.3 Hz, 12H, CH₂SH), 1.94 (t, J = 6.8 Hz, 4H, SH). **¹³C NMR** (126 MHz, *o*-DCB-*d*₄): δ (ppm) = 135.1 (Ar-C-2), 127.9 (Ar-C-3/4), 127.8 (Ar-C-1), 122.9 (Ar-C-5), 26.5 (Ar-C-CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2924 (w), 2855 (vw), 2546 (vw), 1778 (vw), 1682 (w), 1609 (w), 1572 (vw), 1504 (w), 1466 (vw), 1441 (w), 1394 (vw), 1377 (vw), 1315 (w), 1259 (w), 1238 (m), 1202 (w), 1130 (w), 1092 (w), 1022 (w), 970 (w), 893 (w), 866 (w), 829 (vs), 721 (s), 700 (w), 673 (s), 631 (vw). **MS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 386.0291, found: 386.0273 (48), 353.0469 (100), 320.0673 (50). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₀H₁₈S · $\frac{1}{2}$ H₂O: C 60.72, H 4.84; found: C 60.84, H 5.04.

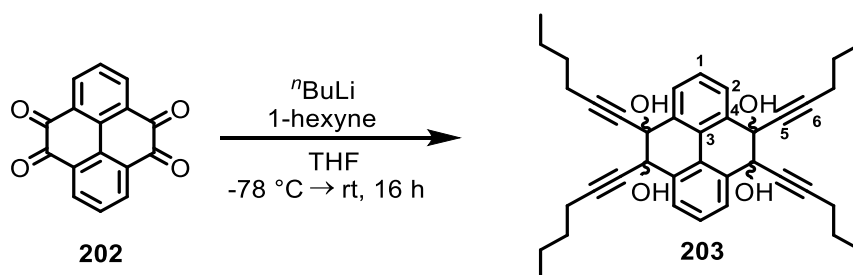
Synthesis of Pyrene-4,5,9,10-tetraone **202**



Pyrene-4,5,9,10-tetraone **202** was synthesized according to the literature.^[233] The product **202** was obtained as a yellow solid (2.22 g, 8.46 mmol, 13%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[233]

M.p.: 351 °C (dec.). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.52 (d, J = 7.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.73 (t, J = 7.7 Hz, 2H, Ar-*H*).

Synthesis of 4,5,9,10-tetra(hex-1-yn-1-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene-4,5,9,10-tetraol **203**

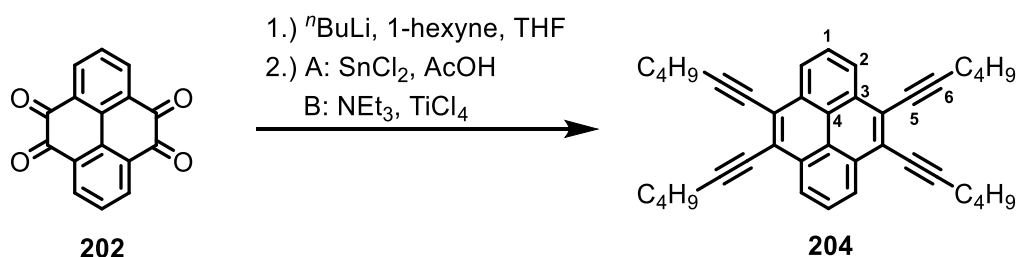


To a solution of 1-hexyne (1.4 mL, 12.0 mmol, 12.0 eq) in dry tetrahydrofuran (25 mL) in a dried Schlenk flask under argon atmosphere at -78 °C *n*-butyllithium (4.0 mL, 10 mmol, 10.0 eq, 2.5 M in hexane) was added and stirred for 1 hour. Pyrene-4,5,9,10-tetraone **20**

(262 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) was added in portions to the solution at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The cooling bath was allowed to slowly warm to room temperature. Water (20 mL) was added, and the aqueous phase was extracted with dichloromethane ($3 \times 50\text{ mL}$). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE/DCM = 10:1, $R_f = 0.17$). 4,5,9,10-Tetra(hex-1-yn-1-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene-4,5,9,10-tetraol **203** was obtained as a slightly yellow solid (202 mg, $342\text{ }\mu\text{mol}$, 34%).

M.p.: $123\text{ }^{\circ}\text{C}$. **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.87 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 4H, Ar-2-*H*), 7.41 (t, $J = 7.7\text{ Hz}$, 2H, Ar-1-*H*), 2.88 (s, 4H, ArOH), 2.19 (s, 8H, CH_2Pr), 1.41-12.4 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Et}/(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Me}$), 0.82 (s, 12H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$). **$^{13}\text{C NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 135.4 (Ar-C-4), 129.0 (Ar-C-3), 127.2 (Ar-C-1), 125.8 (Ar-C-2), 88.78 (Ar-C-OH), 77.4 (C-5), 75.6 (C-6), 30.5 (CH_2Et), 21.9 (CH_2Me), 18.6 (CH_2Pr), 13.7 (CH_3). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3421 (s), 2955 (s), 2929 (s), 2868 (m), 2235 (w), 1712 (w), 1587 (w), 1570 (w), 1462 (s), 1429 (m), 1377 (w), 1362 (w), 1327 (m), 1302 (w), 1261 (w), 1245 (w), 1207 (w), 1155 (w), 1124 (m), 1103 (m), 1053 (m), 1001 (w), 966 (w), 798 (s), 717 (s), 686 (w), 644 (w). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 613.3294, found: 1203.6729 $[\text{2M}+\text{Na}]^+$, 613.3308 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Synthesis of 4,5,9,10-tetra(hex-1-yn-1-yl)pyrene **204**

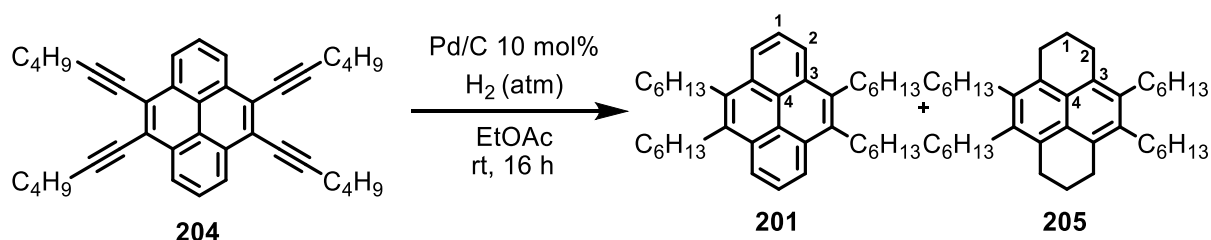


A literature known procedure^[154] was modified as follows: To a solution of 1-hexyne (5.2 mL, 45.6 mmol, 12.0 eq) in dry tetrahydrofuran (150 mL) under an argon atmosphere *n*-butyllithium (15.2 mL, 38.0 mmol, 10.0 eq, 2.5 M in hexane) was added at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction was stirred for one hour at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pyrene-4,5,9,10-tetraone **202** (996 mg, 3.80 mmol, 1.00 eq) was added in portions wise and the temperature was held at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture was allowed to slowly warm to room temperature. This procedure was followed by one the following reactions: **Procedure A:** After stirring overnight tin(II) chloride dihydrate (6.92 g, 36.5 mmol, 9.60 eq) and acetic acid (50 mL) were added to the reaction mixture. After 16 h water (200 mL) and hydrochloric acid (6 M, 100 mL) were

added and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 250 mL). The combined organic layers were washed with water (250 mL) and dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE/DCM = 10:1, *R_f* = 0.28). 4,5,9,10-Tetra(hex-1-yn-1-yl)pyrene **204** was obtained as a slightly yellow solid (156 mg, 298 μmol, 8%). **Procedure B:** After stirring overnight triethylamine (4.4 mL, 32.0 mmol, 8.40 eq) was added to the reaction mixture at 0 °C. A solution of titanium tetrachloride (4.4 mL, 40.3 mmol, 10.6 eq) in dichloromethane (50 mL) was added dropwise at 0 °C under an argon atmosphere. The mixture was stirred overnight at room temperature, resulting in a dark solution which was quenched with a saturated aqueous ammonium chloride solution (30 mL). The organic layer was separated, and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 250 mL). The combined organic layers were washed with brine and dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvents were removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE/DCM = 10:1, *R_f* = 0.35). 4,5,9,10-Tetra(hex-1-yn-1-yl)pyrene **204** was obtained as an orange solid (385 mg, 736 μmol, 19%).

M.p.: 102 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.69 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, Ar-*H*-2), 8.07 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, Ar-*H*-1), 2.73 (t, *J* = 7.0 Hz, 8H, CH₂Pr), 1.80 (quin., *J* = 6.9 Hz, 8H, CH₂Et), 1.68 (sext., *J* = 7.3 Hz, 8H, CH₂Me), 1.05 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H, CH₃). **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 130.40 (Ar-C-4), 126.7 (Ar-C-1), 125.3 (Ar-C-2), 124.40 (Ar-C-C≡C), 122.7 (Ar-C-3), 100.4 (Ar-C-6), 78.7 (Ar-C-5), 31.2 (CH₂Et), 22.3 (CH₂Me), 20.0 (CH₂Pr), 13.9 (CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071 (w), 2955 (s), 2930 (s), 2868 (m), 2216 (w), 1712 (w), 1705 (w), 1587 (w), 1570 (w), 1462 (s), 1429 (m), 1377 (w), 1362 (w), 1327 (m), 1302 (w), 1261 (w), 1246 (w), 1155 (w), 1124 (m), 1103 (m), 1053 (m), 1001 (m), 966 (w), 798 (s), 717 (s), 686 (w), 644 (w). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 522.3269, found: 522.3269 [M]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₀H₄₂: C 91.90, H 8.10; found: C 91.77, H 8.04.

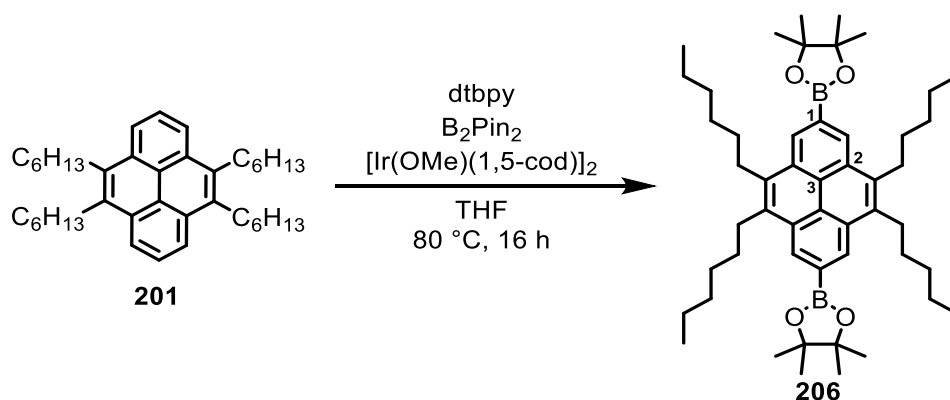
Synthesis of 4,5,9,10-tetrahexylpyrene 201



4,5,9,10-tetra(hex-1-yn-1-yl)pyrene **204** (342 mg, 654 μmol) and palladium on charcoal (5 wt%, 139 mg, 65.4 μmol , 10 mol%) were added to a round bottom flask. Ethyl acetate (4 mL) was added to the mixture, and the flask was pressurized with a hydrogen balloon. The reaction was stirred vigorously at room temperature for 16 hours and the resulting dark suspension was filtered over a celite[®] plug. The solvent was removed under reduced pressure. The mixture of products **201** and **205** was obtained as a slightly yellow solid (330 mg). The obtained product distribution varied. The mixture was separated by HPLC (*n*-hexane) resulting in two main fractions containing 4,5,9,10-tetrahexylpyrene **201** (23%, 81.3 mg, 150 μmol , R_t = 6.0 min) and 4,5,9,10-tetrahexyl-1,2,3,6,7,8-hexahydro-pyrene **205** (29%, 104.5 mg, 190 μmol , R_t = 6.6 min).

201: M.p.: 80 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.34 (d, J = 8.0 Hz, 4H, Ar-*H*-2), 8.03 (t, J = 8.0 Hz, 2H, Ar-*H*-1), 3.36–3.27 (m, 8H, CH₂Pent), 1.87–1.74 (m, 8H, CH₂Bu), 1.63 (p, J = 7.1 Hz, 8H, CH₂Pr), 1.51–1.32 (m, 16H, CH₂Me), 0.95 (t, J = 7.1 Hz, 12H, CH₃). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 134.5 (Ar-C-Hex), 131.0 (Ar-C-3), 125.6 (Ar-C-2), 123.7 (Ar-C-4), 121.1 (Ar-C-1), 32.0 (CH₂Et/CH₂Me), 31.0 (CH₂Bu), 30.3 (CH₂Pr), 29.8 (CH₂Pent), 22.9 (CH₂Et/CH₂Me), 14.3 (CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (m), 2922 (m), 2872 (w), 2851 (m), 1585 (w), 1454 (m), 1431 (w), 1373 (w), 1301 (w), 808 (w), 793 (m), 717 (s). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 538.4539, found: 538.4526 [M]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₀H₅₈: C 89.15, H 10.85; found: C 89.16, H 11.56.

205: M.p.: 102 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.01 (t, J = 6.1 Hz, 8H, CH₂-2), 2.72 (t, J = 8.0 Hz, 8H, CH₂Pent), 2.01 (pent., J = 6.1 Hz, 4H, CH₂-1), 1.49–1.47 (m, 16H, CH₂Bu/ CH₂Pr), 1.41–1.41 (m, 16H, CH₂Et/ CH₂Me), 0.92 (t, J = 6.1 Hz, 12H, CH₃). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 134.4 (Ar-C-Hex), 130.5 (Ar-C-3), 128.2 (Ar-C-4), 31.9 (CH₂Et/CH₂Me), 30.6 (CH₂-2), 30.3 (CH₂Et/CH₂Me), 29.9 (CH₂Bu), 28.2 (CH₂Pent), 23.5 (CH₂Pr), 22.9 (CH₂-1), 14.3 (CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2954 (s), 2916 (s), 2871 (m), 2850 (s), 1575 (w), 1465 (m), 1379 (w), 1365 (w), 1330 (w), 1265 (w), 1218 (w), 1188 (w), 1055 (w), 1022 (w), 887 (w), 752 (w), 727 (m), 696 (w), 624 (w). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 544.5008, found: 544.4988 [M]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₀H₆₄: C 87.19, H 12.81; found: C 86.12, H 11.50.

Synthesis of compound **206**

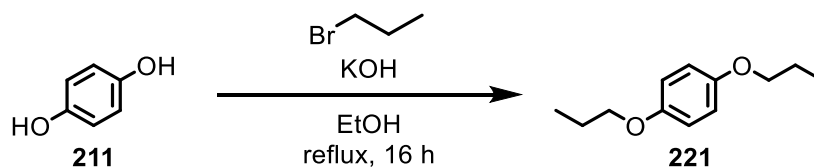
Under an argon atmosphere (1,5-Cyclooctadien)(methoxy)iridium(I)dimer (2.00 mg, 3.00 μmol , 5 mol%), 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl (1.60 mg, 6.00 μmol , 0.10 eq) and bis(pinacolato)diboron (3.00 mg, 11.8 μmol , 0.20 eq) were dissolved in dry tetrahydrofuran (0.3 mL). The mixture was stirred for 5 minutes and added to a solution of 4,5,9,10-tetrahexylpyrene **201** (32.0 mg, 59.4 μmol , 1.00 eq) and bis(pinacolato)diboron (101 mg, 397 μmol , 2.15 eq) in dry tetrahydrofuran (0.2 mL). After addition of dry tetrahydrofuran (0.4 mL), the mixture was stirred at 80 $^\circ\text{C}$ for overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was washed with methanol (15 mL) to give **206** as a colorless solid (22.0 g, 27.8 μmol , 47%).

M.p.: 96 $^\circ\text{C}$. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.77 (s, 4H, Ar-H), 3.41–3.26 (m, 8H, CH_2Pent), 1.82 (quin., $J = 7.3$ Hz, 8H, CH_2Bu), 1.64 (quin., $J = 7.0$ Hz, 8H, CH_2Pr), 1.52–1.35 (m, 42H, $\text{CH}_2\text{Et}/\text{CH}_2\text{Me}/\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H, CH_3). **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 134.9 (Ar-C-2), 130.6 (Ar-C-Hex), 127.3 (Ar-C-H), 125.4 (Ar-C-3), 84.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.8 ($\text{CH}_2\text{Et}/\text{CH}_2\text{Me}$), 30.9 (CH_2Bu), 30.0 (CH_2Pr), 29.4 (CH_2Pent), 25.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 ($\text{CH}_2\text{Et}/\text{CH}_2\text{Me}$), 14.3 (CH_2CH_3). Ar-C-1 was not detected. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2956 (m), 2927 (m), 2871 (w), 2852 (m), 1597 (w), 1485 (w), 1436 (w), 1415 (m), 1390 (m), 1371 (m), 1315 (s), 1296 (m), 1259 (m), 1222 (w), 1201 (w), 1141 (s), 1124 (m), 1049 (w), 1031 (w), 997 (w), 970 (m), 910 (w), 894 (w), 883 (w), 848 (m), 831 (w), 804 (w), 729 (m), 686 (s), 661(w). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}]^+$: 790.6243, found: 790.6252 $[\text{M}]^+$. **UV/Vis** (DCM): λ_{abs} ($\log \epsilon$): 271.5 nm (4.92), 280 nm (4.70), 292 nm (4.58), 322 nm (3.93), 337 nm (4.33), 353.5 nm (4.52), 386.5 nm (3.38), 408 nm (3.62).

2.6. Compounds of Chapter 3.5

2.6.1. Syntheses of Precursors

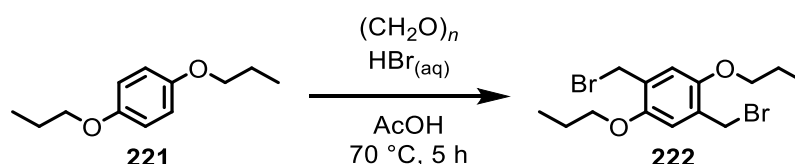
Synthesis of compound 221



1,4-Dipropoxybenzene **221** was synthesized according to a literature known procedure^[160] from *para*-hydroquinone **211** (55.1 g, 500 mmol, 1.0 eq) and obtained as a colourless solid (86.3 g, 444 mmol, 89%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[160]

M.p.: 48 °C (Lit.: 49 °C). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.83 (s, Ar-*H*), 3.88 (t, J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂Et), 1.79 (sext., J = 7.1 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.03 (t, J = 7.4 Hz, O(CH₂)₂CH₃).

Synthesis of compound 222

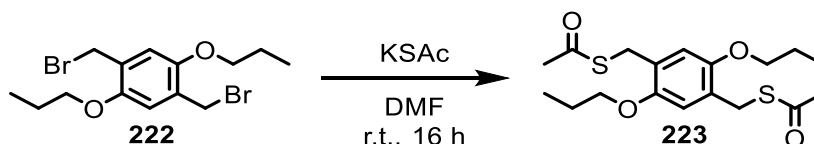


Following a procedure from the literature^[161] 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-dipropoxybenzene **222** was synthesized from 1,4-dipropoxybenzene **221** (86.3 g, 444 mmol, 1.0 eq) and the product was obtained as an off-white powder (149 g, 392 mmol, 88%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[161]

M.p.: 100 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.86 (s, 2H, Ar-*H*), 4.53 (s, 4H, CH₂Br), 3.96 (t, J = 6.4 Hz, 4H, OCH₂Et), 1.84 (sext., J = 7.4 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.08 (t, J = 7.4 Hz, 4H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.8 (Ar-C-OPr), 127.7 (Ar-C-CH₂), 114.9 (Ar-C-H), 70.7 (OCH₂Et), 28.8 (CH₂Br), 22.9 (OCH₂CH₂Me), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2961 (w), 2939 (w), 2909 (vw), 2874 (w), 1508 (m), 1472 (w), 1448 (m), 1408 (m), 1393 (m), 1312 (m), 1269 (vw), 1225 (vs), 1204 (vs), 1128 (w), 1103 (w), 1043 (m), 1020 (vs), 905 (m), 856 (m), 837 (w), 768 (w), 725 (m), 685 (vs). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 379.9810, found: 379.9812 (19), 299.0656 (100),

257.0191 (41), 214.9722 (40), 177.0946 (30), 107.0494 (27), 67.0177 (23). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{14}H_{20}O_2Br_2$: C 44.24, H 5.30; found: C 44.37, H 5.26.

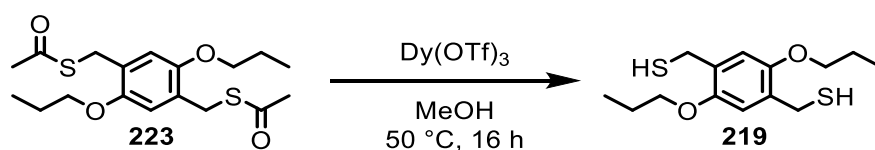
Synthesis of compound 223



223 was synthesized adapting a reported procedure from the literature,^[162] 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-dipropoxybenzene **222** (42.6 g, 112 mmol, 1.0 eq) was stirred in dimethyl formamide (1.00 L). The mixture was cooled to 0 °C and potassium thioacetate (38.4 g, 336 mmol, 3.0 eq) was added. The reaction was stirred at room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was taken up in methyl *tert*-butyl ether (300 mL) and water (600 mL). The remaining precipitate was filtered and washed thoroughly with water. The organic layer of the filtrate was separated and the aqueous phase was extracted with methyl *tert*-butyl ether (100 mL). The organic layers were combined, washed with water (2 × 300 mL) and dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure to obtain the product as a yellow solid, which was combined with the previous precipitate. The crude product was further purified by washing with boiling methanol (500 mL) to obtain the product as a colourless powder (36.3 g, 112 mmol, 87%).

M.p.: 106 °C. **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.84 (s, Ar-H), 4.09 (s, 4H, CH_2S Ac), 3.89 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2Et), 2.31 (s, 6H, $S(C=O)CH_3$), 1.79 (sext., $J = 7.4$ Hz, 4H, OCH_2CH_2Me), 1.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, $O(CH_2)_2CH_3$). **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 196.1 ($S(C=O)Me$), 150.5 (Ar-C-OPr), 126.1 (Ar-C- CH_2), 114.2 (Ar-C-H), 70.4 (OCH_2Et), 30.5 ($(C=O)CH_3$), 28.7 (CH_2S Ac), 22.9 (OCH_2CH_2Me), 10.9 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2963 (w), 2941 (w), 2905 (vw), 2872 (w), 1680 (vs), 1512 (m), 1474 (w), 1460 (w), 1429 (m), 1394 (m), 1358 (w), 1313 (w), 1215 (s), 1138 (s), 1109 (m), 1047 (s), 1026 (s), 968 (s), 907 (w), 860 (m), 829 (w), 770 (vw), 737 (m), 721 (s), 638 (s), 613 (m). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 370.1273; found: 370.1275 (100), 295.1393 (98), 253.0942 (25), 219.1430 (58), 169.0330 (29). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{18}H_{26}O_4S_2$: C 58.35, H 7.07; found: C 58.20, H 7.25.

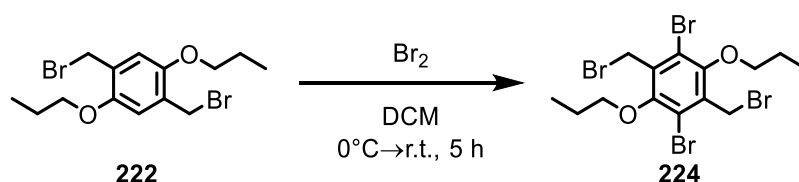
Synthesis of compound 219



219 was synthesized adapting a reported procedure from the literature^[150b] from *S,S'*-((2,5-dipropoxy-1,4-phenylene)bis(methylene)) diethanethioate **223** (11.1 g, 30.0 mmol, 1.0 eq) with dysprosium(III)-trifluoromethanesulfonate (913 mg, 1.50 mmol, 5 mol%) stirred in methanol (100 mL) at 50 °C overnight. The solution was concentrated under reduced pressure before water was added. The precipitate collected by filtration and was washed with water to obtain the pure product as a colourless powder (8.13 g, 28.4 mmol, 95%).

M.p.: 53 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.79 (s, 2H, Ar-*H*), 3.94 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂Et), 3.70 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, CH₂SH), 1.95 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 1.83 (sext., *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.07 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H). **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.3 (Ar-C-OPr), 129.5 (Ar-C-CH₂), 113.5 (Ar-C-H), 70.5 (OCH₂Et), 24.1 (CH₂SH), 23.0 (OCH₂CH₂Me), 10.9 ((OCH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2961 (w), 2936 (w), 2874 (w), 1510 (m), 1470 (w), 1435 (w), 1404 (m), 1312 (w), 1277 (vw), 1246 (w), 1215 (vs), 1150 (w), 1130 (w), 1069 (vw), 1043 (s), 1022 (s), 991 (m), 930 (w), 905 (w), 860 (m), 766 (w), 716 (s), 613 (w), 586 (w), 559 (w), 550 (w), 511 (vw). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 286.1061; found: 286.1055 (100), 253.1287 (78), 211.0808 (60), 152.0473 (53). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₂₂O₂S₂: C 58.70, H 7.74; found: C 58.41, H 7.61.

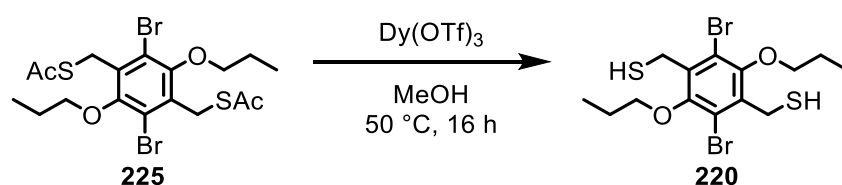
Synthesis of compound 224



1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dipropoxybenzene **222** (15.0 g, 32.3 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dichloromethane (70 mL) and cooled to 0 °C. Bromine (16.5 mL, 323 mmol, 10 eq) was added dropwise over two hours before the mixture was allowed to gain room temperature. The reaction was stirred over three days and was quenched afterwards by careful addition of a saturated aqueous solution of sodium sulfite. The precipitate was collected by filtration. washed with water and dried under fine vacuum to obtain the product

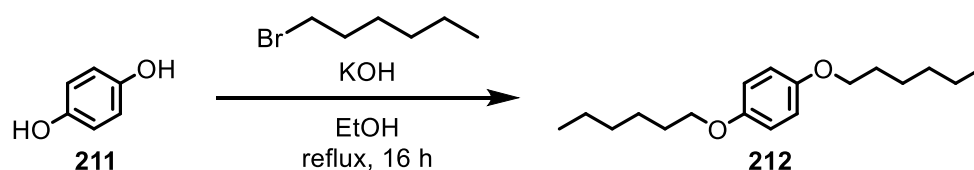
OCH₂CH₂Me), 1.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 194.5 (S(C=O)Me), 152.3 (Ar-C-OPr), 132.2 (Ar-C-CH₂), 120.7 (Ar-C-Br), 76.2 (OCH₂Et), 30.3 (S(C=O)CH₃), 29.9 (CH₂SAc), 23.4 (CH₂CH₂Me), 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2993 (vw), 2968 (w), 2943 (vw), 2932 (vw), 2876 (vw), 2860 (vw), 1761 (vw), 1690 (s), 1655 (w), 1472 (vw), 1462 (vw), 1420 (m), 1366 (m), 1340 (w), 1265 (w), 1240 (vw), 1198 (m), 1128 (m), 1101 (m), 1057 (m), 1003 (w), 982 (vs), 959 (m), 918 (w), 903 (m), 885 (w), 849 (w), 785 (w), 764 (w), 725 (vw), 667 (w), 627 (s). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 527.9462, found: 527.9463 (51), 485.9107 (11), 451.9589 (48), 401.8445 (100), 367.8614 (81), 325.8445 (97), 288.9488 (60), 245.9292 (34), 216.9296 (13), 109.0120 (10). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₈H₂₆O₄S₂: C 40.92, H 4.58.; found: C 40.90, H 4.70.

Synthesis of compound 220



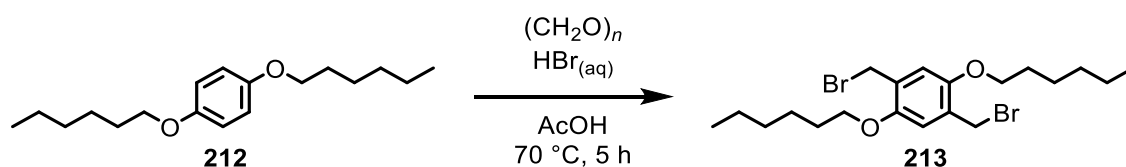
Following a literature known procedure^[150b] S,S'-((2,5-dibromo-3,6-dipropoxy-1,4-phenylene)bis(methylene)) diethanethioate **225** (9.50 g, 18.0 mmol, 1.0 eq) and dysprosium(III)trifluoromethanesulfonate (548 mg, 899 μ mol, 5 mol%) were suspended in methanol (50 mL) and stirred at 50 °C overnight. The suspension was allowed to gain room temperature and was filtered. After washing with methanol (20 mL) the solid was dried under fine vacuum to obtain the product **220** as a colourless powder (7.45 g, 16.8 mmol, 93%).

M.p.: 123 °C (dec.). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, OCH₂Et), 3.91 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, CH₂SH), 2.24 (t, $J = 8.4$ Hz, 2H, SH), 1.90 (sext, $J = 7.1$ Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.11 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.5 (Ar-C-OPr), 137.3 (Ar-C-CH₂), 120.6 (Ar-C-Br), 77.2 (OCH₂Et), 25.9 (CH₂SH), 24.6 (OCH₂CH₂Me), 11.7 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (w), 2932 (w), 2878 (w), 1472 (w), 1423 (m), 1371 (m), 1342 (w), 1273 (w), 1246 (w), 1196 (m), 1144 (w), 1101 (vw), 1057 (m), 1032 (vw), 993 (vs), 953 (m), 912 (vw), 885 (w), 802 (w), 773 (vw), 752 (vw), 690 (vw), 660 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 443.9251, found: 443.9250 (27), 359.8336 (15), 325.8439 (100), 244.9293 (13). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₈H₂₆O₄S₂: C 37.85, H 4.54; found: C 37.78, H 4.43.

Synthesis of compound **212**

1,4-bis(hexyloxy)benzene **212** was synthesized according to a literature known procedure,^[234] to obtain the product as a colourless oil, which solidified at room temperature overnight to an oily solid (72.7 g, 261 mmol, 95%). The product was used without further purification for the next reaction. The analytical data are in accordance with those previously reported.^[234]

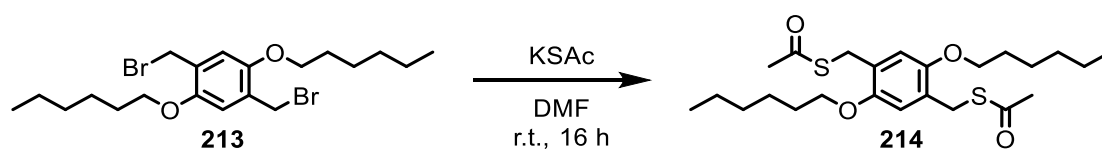
M.p.: 43 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.82 (s, 4H, Ar-*H*), 3.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂Pent), 1.75 (quint., *J* = 8.1 Hz, 4H, OCH₂CH₂Bu), 1.40 (m, 12H, O(CH₂)₂(CH₂)₃Me), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

Synthesis of compound **213**

1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(hexyloxy)benzene **213** was synthesized according to a literature known procedure.^[235] The crude material was obtained as a yellow powder which was further purified by washing with methanol (200 mL) to obtain the product as a colourless powder (81.0 g, 174 mmol, 78%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[235]

M.p.: 89 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.87 (s, 2H, Ar-*H*), 4.55 (s, 4H, CH₂Br), 4.01 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂Pent), 1.84 (quint., *J* = 8.1 Hz, 4H, OCH₂CH₂Bu), 1.53 (quint., *J* = 7.6 Hz, 4H, O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₂Me), 1.38 (m, 8H, O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 0.94 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, O(CH₂)₅CH₃).

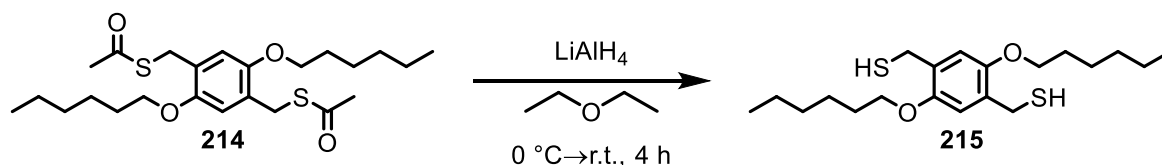
Synthesis of compound 214



214 was synthesized adapting a reported procedure from the literature.^[162] 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(hexyloxy)benzene **213** (23.2 g, 50.0 mmol, 1.0 eq) and potassium thioacetate (17.1 g, 150 mmol, 3.0 eq) were suspended in dimethylformamide (300 mL). The reaction was stirred at room temperature overnight. Afterwards water (200 mL) was added and the precipitate was filtrated and washed thoroughly with water and methanol (200 mL). The product was obtained as a fluffy colourless solid (14.8 g, 32.0 mmol, 64%).

M.p.: 64.5 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.83 (s, 2H, Ar-*H*), 4.08 (s, 4H, CH₂SAc), 3.92 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂Pent), 2.31 (s, 6H, S(C=O)CH₃), 1.76 (quint., *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂CH₂Bu), 1.47 (quint., *J* = 6.1 Hz, 4H, O(CH₂)₂CH₂Pr), 1.35 (sext., *J* = 3.7 Hz, 8H, O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 0.91 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, O(CH₂)₅CH₃). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 196.0 (S(C=O)Me), 150.6 (Ar-C-OHex), 126.1 (Ar-C-SAc), 114.2 (Ar-C-H), 68.9 (OCH₂Pent), 31.7 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 30.5 (S(C=O)CH₃), 29.5 (OCH₂CH₂Bu), 28.7 (CH₂-SAc), 25.9 (O(CH₂)₂CH₂Pr), 22.8 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 14.2 (O(CH₂)₅CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2957 (w), 2937 (m), 2920 (w), 2870 (w), 2856 (w), 1684 (vs), 1651 (vw), 1512 (m), 1472 (m), 1454 (w), 1429 (m), 1398 (m), 1356 (w), 1313 (w), 1292 (vw), 1242 (w), 1213 (vs), 1136 (s), 1109 (m), 1099 (m), 1061 (m), 1034 (s), 997 (w), 964 (m), 897 (w), 866 (m), 831 (w), 810 (vw), 721 (s), 638 (s), 615 (m). **HRMS** (ESI, DCM/MeOH, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 477.2104, found: 477.2101 [M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₄H₃₈O₄S₂: C 63.40, H 8.42; found: C 63.32, H 8.48.

Synthesis of compound 215

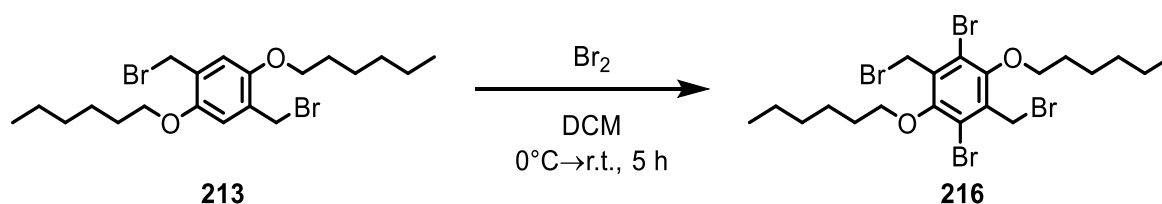


A procedure of the literature^[150c] was modified as follows: Thioester **214** (830 mg, 1.83 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry diethyl ether under an argon atmosphere. Lithium aluminium hydride (554 mg, 14.6 mmol, 8.0 eq) was added portion wise at

0 °C. After four hours the reaction was allowed to gain room temperature. The reaction was carefully quenched with hydrochloric acid (1 M) until the gas evolution stopped. The mixture was extracted with diethyl ether (3 × 20 mL), the combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the pure dithiol **215** (638 mg, 1.72 mmol, 94%). If necessary, the product could be further purified by washing with methanol (15 mL) under ultrasonication and filtration.

M.p.: 64.8 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.78 (s, 2H, Ar-H), 3.96 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂Pent), 3.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, CH₂SH), 1.96 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, SH), 1.80 (quint., *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂(CH₂)Bu), 1.49 (quint., *J* = 7.5 Hz, 4H, O(CH₂)₃CH₂Pr), 1.36 (m, 8H, O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, O(CH₂)₅CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.2 (Ar-C-OHex), 129.4 (Ar-C-CH₂SH), 113.4 (Ar-C-H), 68.9 (OCH₂Pent), 31.7 (OCH₂(CH₂)₂Me), 29.6 (OCH₂CH₂Bu), 26.0 (O(CH₂)₂CH₂Pr), 24.1 (CH₂-SH), 22.8 (OCH₂(CH₂)₂Me), 14.2 (O(CH₂)₅CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2937 (m), 2920 (m), 2868 (m), 2856 (m), 1684 (m), 1510 (m), 1472 (m), 1431 (w), 1398 (m), 1356 (w), 1312 (w), 1244 (w), 1213 (vs), 1159 (w), 1134 (m), 1061 (m), 1030 (s), 997 (m), 966 (w), 895 (w), 862 (m), 831 (vw), 808 (vw), 721 (s), 638 (w), 613 (w). **HRMS** (ESI, DCM/MeOH, pos): *m/z* calcd. for [2M+Na]⁺: 763.3893, found: 763.3889. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₀H₃₄O₂S₂: C 64.82, H 9.25; found: C 65.03, H 9.36.

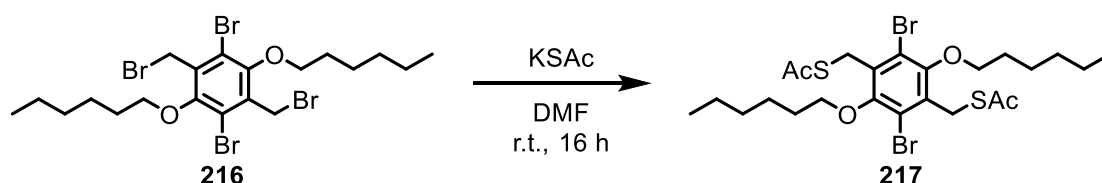
Synthesis of compound 216



To a solution of 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-bis(hexyloxy)benzene **213** (2.32 g, 5.00 mmol, 1.0 eq) in dichloromethane (20 mL) bromine (700 μL, 2.00 g, 12.5 mmol, 2.5 eq) was added dropwise at 0 °C. After the addition the reaction was allowed to gain room temperature and stirred overnight. The reaction was quenched by addition of a saturated aqueous solution of sodium sulfite (30 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 × 30 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was recrystallized from ethanol to obtain the pure product **216** as colourless needles (2.80 g, 4.50 mmol, 90%).

M.p.: 103 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.71 (s, 4H, CH₂Br), 4.11 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, OCH₂Pent), 1.91 (quint., *J* = 6.8 Hz, 4H, OCH₂CH₂Bu), 1.55 (m, 4H, O(CH₂)₂CH₂Pr), 1.37 (m, 8H, O(CH₂)₃(CH₂)Me), 0.93 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, O(CH₂)₅CH₃). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.6 (Ar-C-OHex), 134.2 (Ar-C-CH₂), 120.8 (Ar-C-Br), 74.6 (OCH₂Pent), 31.8 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 30.1 (OCH₂CH₂Bu), 28.4 (CH₂-Br), 25.6 (O(CH₂)₂CH₂Et), 22.8 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 14.2 (O(CH₂)₅CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (w), 2930 (m), 2870 (w), 2855 (w), 1697 (w), 1466 (w), 1454 (w), 1423 (s), 1404 (w), 1369 (s), 1362 (s), 1261 (m), 1221 (s), 1192 (s), 1142 (w), 1117 (w), 1069 (m), 1034 (s), 1015 (m), 988 (vs), 961 (m), 895 (m), 851 (w), 820 (w), 768 (m), 741 (m), 725 (w), 698 (w), 640 (m). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 621.8938, found: 621.8928 (<10), 453.7058 (69), 372.7909 (100), 293.8719 (20), 83.0856 (32). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₀H₃₀Br₄O₂· $\frac{1}{4}$ EtOH: C 38.86, H 5.01; found: C 39.11, H 5.22.

Synthesis of compound 217

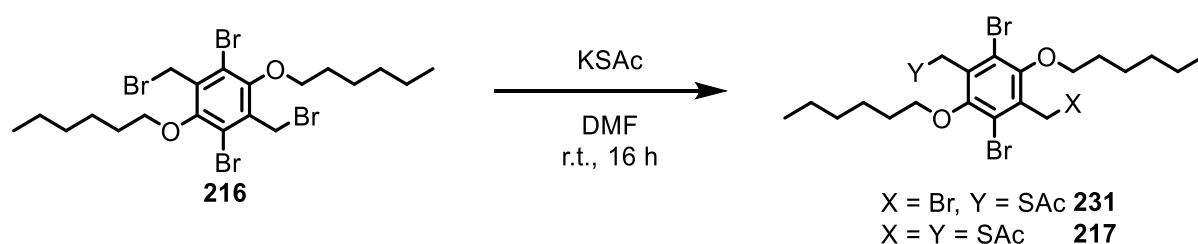


217 was synthesized adapting a reported procedure from the literature.^[162] Potassium thioacetate (1.71 g, 15.0 mmol, 3.0 eq) was added in one portion to a solution of 1,4-dibromo-2,5-bis(bromomethyl)-3,6-bis(hexyloxy)benzene **216** (3.11 g, 5.00 mmol, 1.0 eq) in dimethylformamide (75 mL) at room temperature. After stirring overnight, the solution was concentrated under reduced pressure. The residue was taken up with *tert*-butyl-methyl-ether (300 mL). The organic phase was washed with water (3 × 200 mL) and was dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure to obtain the pure product as a colourless solid (2.75 g, 4.49 mmol, 90%).

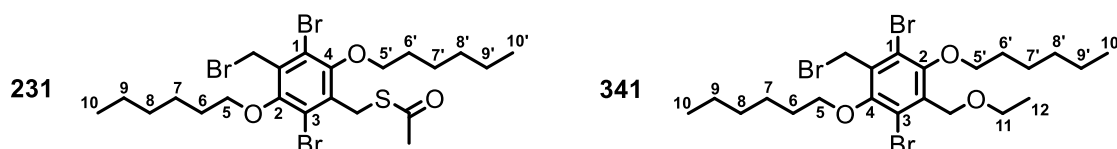
M.p.: 80 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.40 (s, 4H, CH₂SAc), 3.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, OCH₂Pent), 2.36 (s, 6H, S(C=O)CH₃), 1.85 (quint., *J* = 6.9 Hz, 4H, OCH₂CH₂Bu), 1.48 (m, 4H, O(CH₂)₂CH₂Pr), 1.35 (m, 8H, O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 0.91 (t, *J* = 10 Hz, 6H, O(CH₂)₅CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 194.6 (S(C=O)Me), 152.3 (Ar-C-OHex), 132.1 (Ar-C-CH₂), 120.6 (Ar-C-Br), 74.9 (OCH₂Pent), 31.8 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 30.4 (S(C=O)CH₃), 30.0 (OCH₂CH₂Bu), 30.0 (CH₂SAc), 25.6 (O(CH₂)₂CH₂Pr), 22.8 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 14.2 (O(CH₂)₅CH₃). **FT-IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953 (w), 2928 (w), 2870 (vw), 2856 (w), 2847 (vw), 1695 (vs), 1661 (vw), 1468 (w), 1423 (m), 1369 (m), 1261 (w), 1234 (w), 1196 (w), 1138 (s), 1123 (m), 1107 (w), 1065 (w), 1036 (m), 1020 (w), 989 (m), 968 (w), 899 (w), 856 (w), 824 (w), 777 (w), 758 (vw), 739 (vw), 723 (w), 662 (vw), 629 (s). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 612.0401, found: 612.0394 (13), 443.8615 (17), 401.8426 (100), 367.8563 (52), 325.8433 (29), 288.9404 (23), 245.9265 (14). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₄H₃₆Br₄O₂S₂: C 47.07, H 5.92; found: C 47.21, H 5.85.

Synthesis of compound **231**



231 was synthesized analogue to thioester **217**: Bromide **216** (311 mg, 50 μ mol, 1.0 eq) was dissolved in DMF (50 mL). Potassium thioacetate (57.2 mg, 500 μ mol, 1.0 eq) was dissolved in water (0.5 mL) and DMF (15 mL). This blue solution was added to the solution of **216** dropwise over two hours. The reaction was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was taken up with *tert*-butyl-methyl-ether (30 mL). The organic layer was washed with water (3 \times 20 mL) and was dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure to obtain the crude product as a colourless solid. For further purification column chromatography (SiO₂, PE:DCM, 1:1) was performed to obtain the following fractions: bromide **216** (*R_f* = 0.73, 47.3 mg, 75.7 μ mol, 15%), mono-ethyl ether (*R_f* = 0.43, oil, 18.4 mg, 31.3 μ mol, 6%), mono-SAc **231** (*R_f* = 0.41, 97.0 mg, 157 μ mol, 31%), bis-SAc **217** *R_f* = 0.23 (94.0 mg, 154 μ mol, 31%).

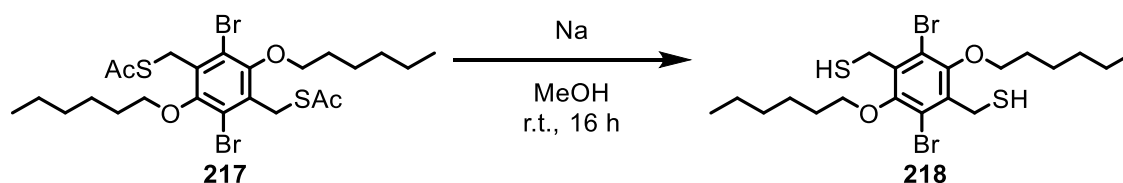


231: **M.p.**: 55 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.70 (s, 2H, CH₂Br), 4.40 (s, 2H, CH₂SAc), 4.08 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, *H*-5'), 3.91 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, *H*-5), 2.36 (s, 3H, S(CO)CH₃), 1.88 (m, 4H, *H*-6/6'), 1.52 (m, 4H, *H*-7/7'), 1.36 (m, 8H, *H*-8/8'/9/9'), 0.92 (m,

6H, *H*-10/10'). **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 194.5 (S(C=O)Me), 152.5 (Ar-C-4), 152.4 (Ar-C-2), 133.3 (Ar-C-CH₂SAc), 133.1 (Ar-C-CH₂Br), 120.7 (Ar-C-1), 120.7 (Ar-C-3), 75.0 (C-5), 74.4 (C-5'), 31.8/ 31.8 (C-8/8'/9/9'), 30.4 (S(C=O)CH₃), 30.1/30.1 (C-6/6'), 30.0 (CH₂SAc), 28.6 (CH₂-Br), 25.6 (C-7/7'), 22.8/22.8 (C-8/8'/9/9'), 14.2 (C-10/10'). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953 (m), 2930 (m), 2870 (m), 1688 (vs), 1466 (w), 1423 (s), 1367 (s), 1261 (w), 1219 (m), 1192 (s), 1136 (s), 1119 (m), 1096 (m), 1067 (m), 1034 (s), 1015 (m), 989 (vs), 962 (m), 895 (m), 851 (w), 822 (w), 773 (m), 752 (w), 731 (w), 631 (s). **MS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 615.97, found: 616.0 (12) [M]⁺, 447.8 (32), 407.8 (100), 371.8 (25), 326.9 (23), 293.9 (10), 246.9 (12), 83.1 (28), 55.1 (70). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₂H₃₃O₃Br₃S: C 42.81, H 5.39; found: C 42.98, H 5.59.

341: **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.71 (s, 2H, CH₂Br), 4.64 (s, 2H, CH₂OEt), 4.11 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, *H*-5), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, *H*-5'), 3.65 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, *H*-11), 1.88 (m, 4H, *H*-6/6'), 1.51 (m, 4H, *H*-7/7'), 1.37 (m, 8H, *H*-8/8'/9/9'), 1.26 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, *H*-12), 0.92 (m, 6H, *H*-10/10'). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.3 (Ar-C-4), 152.4 (Ar-C-2), 134.2 (Ar-C-CH₂Br), 133.7 (Ar-C-CH₂OEt), 121.5 (Ar-C-1), 120.8 (Ar-C-3), 75.9 (C-5'), 74.4 (C-5), 67.7 (CH₂OEt), 66.7 (C-11), 31.8 (C-8/8'/9/9'), 30.1 (C-6/6'), 28.7 (CH₂Br), 25.8/ 25.6 (C-7/7'), 22.8 (C-8/8'/9/9'), 15.4 (C-12), 14.2 (C-10/10'). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953 (m), 2930 (s), 2862 (m), 1462 (m), 1423 (s), 1371 (vs), 1267 (m), 1221 (m), 1192 (s), 1130 (m), 1092 (s), 1065 (m), 1018 (vs), 991 (s), 959 (m), 935 (w), 899 (m), 866 (w), 820 (w), 781 (w), 725 (w), 642 (vw). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 586.0, found: 586.0 (11), 417.9 (10), 371.8 (100), 291.9 (13), 83.1 (24), 55.1 (50). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₂H₃₅O₃Br₃: C 45.00, H 6.01; found: C 45.37, H 6.18.

Synthesis of compound 218

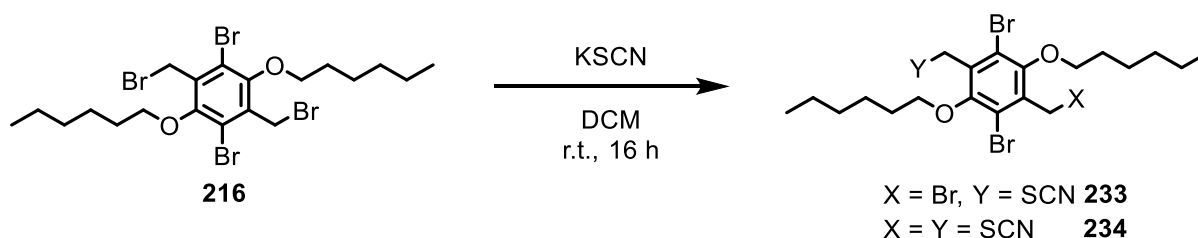


Under an argon atmosphere sodium (40.0 mg, 1.74 mmol, 12 eq) was added to dry methanol (3 mL). When the sodium was dissolved the reaction was stirred for further 15 min before Thioester **217** (92.0 mg, 150 μ mol, 1.0 eq) was added in one portion. After stirring overnight at room temperature, the reaction was quenched by addition of hydrochloric acid (1 M, 4 mL) and the mixture was extracted with diethyl ether (3 \times 4 mL).

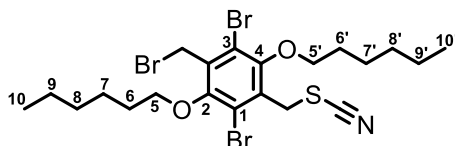
The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The pure product was obtained as a colourless solid (76.0 mg, 144 μmol , 96%).

M.p.: 83 °C. **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.01 (t, J = 6.6 Hz, OCH_2Pent), 3.90 (d, J = 8.4 Hz, 4H, 4H, CH_2SH), 2.24 (t, J = 8.4 Hz, 2H, CH_2SH), 1.53 (quint., J = 6.7 Hz, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Bu}$), 1.53 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Pr}$), 1.37 (m, 8H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Me}$), 0.92 (t, J = 7.2 Hz, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.4 (Ar-C-OHex), 136.2 (Ar-C- CH_2), 119.5 (Ar-C-Br), 74.7 (OCH_2Pent), 31.8 ($\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Me}$), 30.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Bu}$), 25.7 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Pr}$), 24.9 (CH_2SH), 22.8 ($\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Me}$), 14.2 ($\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955 (w), 2928 (m), 2874 (w), 2855 (w), 1690 (vw), 1466 (w), 1423 (s), 1369 (s), 1275 (w), 1248 (w), 1227 (vw), 1196 (m), 1146 (w), 1124 (vw), 1069 (m), 1038 (s), 1015 (m), 995 (vs), 934 (w), 887 (m), 820 (w), 797 (w), 773 (w), 744 (w), 727 (w), 690 (vw), 663 (w), 594 (w), 569 (vw), 519 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}]^+$: 528.0190, found: 528.0191 (11) $[\text{M}]^+$, 359.8335 (28), 325.8448 (100). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C 45.46, H 6.10; found: C 45.42, H 6.21.

Synthesis of compound 233



Benzyl bromide **216** (3.11 g, 5.00 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dimethylformamide (50 mL) before potassium thiocyanate (586 mg, 5.00 mmol, 1.0 eq) was added. The suspension was stirred at room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was taken up with *tert*-butyl-methyl ether (50 mL) and washed with water (2 \times 20 mL). Organic layer was dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the product mixture as a colourless solid. The products were separated by column chromatography (SiO_2 , PE:DCM, 2:1) to obtain the following fractions as colourless solids: bromide **216** (R_f = 0.53, 378 mg, 608 μmol , 16%), mono-SCN **233** (R_f = 0.24, 476 mg, 793 μmol , 12%), bis-SCN **234** (R_f = 0.06 (400 mg, 692 μmol , 14%).



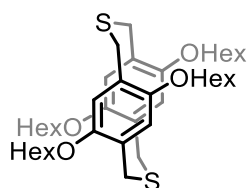
233: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.70 (s, 2H, CH_2Br), 4.49 (s, 2H, CH_2SCN), 4.10 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $H-5$), 4.04 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $H-5'$), 1.90 (m, 4H $H-6/6'$), 1.54 (m, 4H, $H-7/7'$), 1.38 (m, 8H, $H-8/8'/9/9'$), 0.93 (m, 6H, $H-10/10'$). $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 152.7 (Ar-C-4), 152.6 (Ar-C-2), 134.9 (Ar-C- CH_2), 131.0 (Ar-C-SCN), 120.8 (Ar-C-1), 120.4 (Ar-C-3), 111.8 (SCN), 75.4/74.7 (C-5/5'), 34.6 (CH_2SCN), 31.8 (C-8/8'/9/9'), 30.1/30.1 (C-6/6'), 28.2 (CH_2Br), 25.6/25.6 (C-7/7'), 22.8/22.7 (C-8/8'/9/9'), 14.2 (C-10/10'). **MS** (EI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}]^+$: 599.0, found: 599.0 (<10) $[\text{M}]^+$, 371.8 (100), 327.9 (10), 239.9 (13), 85.1 (40), 55.1 (63). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Br}_3\text{NO}_2\text{S} \cdot \frac{1}{6}$ MTBE: C 42.64, H 5.25, N 2.28; found: C 42.80, H 5.14, N 2.12.

234: **M.p.:** 83-85 °C. $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.48 (s, 4H, CH_2SCN), 4.04 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, OCH_2Pent), 1.90 (quint., $J = 6.5$ Hz, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Bu}$), 1.54 (quint., $J = 7.8$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Pr}$), 1.38 (m, 8H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Me}$), 0.93 (t, $J = 7.0$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 152.7 (Ar-C-OHex), 131.7 (Ar-C- CH_2), 120.5 (Ar-C-Br), 111.6 (SCN), 75.5 (OCH_2Pent), 34.4 (CH_2SCN), 31.8 ($\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Me}$), 30.1 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Bu}$), 25.6 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Pr}$), 22.7 ($\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Me}$), 14.2 ($\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3015 (vw), 2949 (m), 2928 (s), 2856 (m), 2149 (m), 1468 (w), 1425 (s), 1398 (w), 1371 (vs), 1258 (m), 1240 (m), 1194 (s), 1121 (w), 1042 (m), 1011 (vs), 999 (vs), 899 (w), 856 (w), 818 (vw), 777 (m), 750 (vw), 719 (w), 681 (w), 650 (w), 571 (m), 550 (vw), 530 (vw), 511 (vw). **MS** (EI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}]^+$ for: 578.0, found: 578.0 (<10) $[\text{M}]^+$, 350.9 (100), 323.9 (34), 291.9 (21). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C 45.68, H 5.23, N 4.84; found: C 45.81, H 5.12, N 4.48.

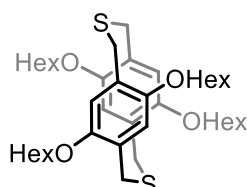
2.6.2. Cyclophane Compounds of Chapter 3.5.1

Hexyloxysubstituted Macrocycles

(Di-)Thia cyclophanes of type **OHex-SS-*n***, **BrOHex-SS-*n*** and **OHex-S-*n*** were synthesized analogue to the series of **OPr-SS-*n***, **BrOPr-SS-*n***, **OPr-S-*n*** and **BrOPr-S-*n***. As those hexyloxy derivatives were not completely isolated and characterized no yields but the obtained data to verify the obtained compounds are given. For the analytical data of higher congeners see chapter III-J.

OHex-S-2_{syn}**OHex-S-2_{syn}**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.59 (s, 2H), 3.99 (m, 4H, CH₂S/ OCH₂Pent), 3.73 (m, 2H, OCH₂Pent), 3.44 (d, J = 14.5 Hz, CH₂S), 1.77 (quint., J = 7.0 Hz, 4H, OCH₂CH₂Bu), 1.51 (m, 4H, O(CH₂)₂CH₂Pr), 1.38 (m, 8H, O(CH₂)₃(CH)₂Me), 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 6H, O(CH₂)₅CH₃). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.2 (Ar-C-OHex), 125.2 (Ar-C-CH₂), 114.9 (Ar-C-H), 69.1 (OCH₂Pent), 32.1 (CH₂S), 31.9 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 29.9 (OCH₂CH₂Bu), 26.2 (O(CH₂)₂CH₂Pr), 22.8 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 14.2 (O(CH₂)₅CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953 (m), 2928 (m), 2858 (m), 1734 (w), 1680 (m), 1610 (w), 1501 (m), 1468 (m), 1423 (s), 1387 (m), 1310 (w), 1207 (vs), 1124 (m), 1018 (s), 947 (w), 874 (w), 727 (w), 700 (w). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 672.4246, found: 727.4037 [M+2O+Na]⁺, 711.4096 [M+O+Na]⁺, 688.4181 [M+O]⁺, 672.4251 [M]⁺, 640.4528 [M-S]⁺.

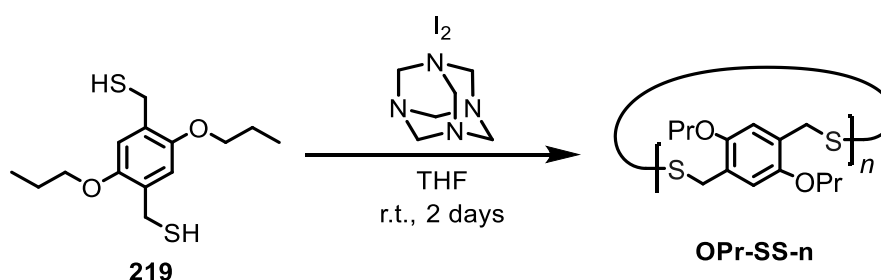
OHex-S-2_{anti}**OHex-S-2_{anti}**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.56 (s, 2H, Ar-H), 4.47 (d, J = 15.2 Hz, 2H, CH₂S), 3.84 (m, 2H, OCH₂Pent), 3.59 (m, 2H, OCH₂Pent), 3.25 (d, J = 15.1 Hz, CH₂S), 1.70 (m, 4H, OCH₂CH₂Bu), 1.42 (m, 12H, O(CH₂)₂(CH₂)₃Me). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.7 (Ar-C-OHex), 125.4 (Ar-C-CH₂), 114.0 (Ar-C-H), 69.0 (OCH₂Pent), 32.0 (CH₂S), 30.9 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 29.8 (OCH₂CH₂Bu), 26.1 (O(CH₂)₂CH₂Pr), 22.8 (O(CH₂)₃(CH₂)₂Me), 14.2 (O(CH₂)₅CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953 (m), 2930 (m), 2856 (m), 1680 (m), 1610 (w), 1504 (m), 1468 (m), 1420 (m), 1389 (m), 1312 (w), 1263 (w), 1209 (vs), 1126 (w), 1040 (s), 1022 (m), 947 (w), 910 (w), 866 (w), 766 (w), 746 (w), 725 (w), 698 (m), 660 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 672.4246, found:

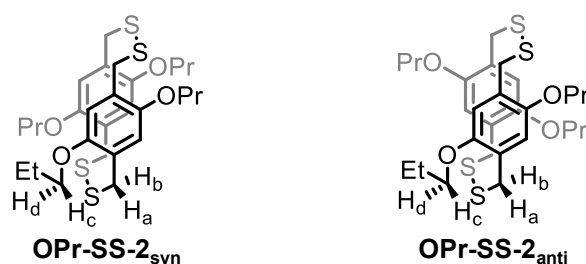
727.4027 $[M+2O+Na]^+$, 711.4092 $[M+O+Na]^+$, 688.4185 $[M+O]^+$, 672.4249 $[M]^+$, 640.4527 $[M-S]^+$.

2.6.3. Syntheses of Disulfide Cyclophanes OPr-SS-*n* and BrOPr-SS-*n*

Synthesis of OPr-SS-*n*



OPr-SS-*n* was synthesized according to **GP2** from thiol **219** (573 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) and obtained as a yellow viscous oil (551 mg, 1.93 mmol, 96%). For analytical samples 100 mg of the mixture were filtered through a syringe filter and were separated by GPC (B-b, 0.5 mL injection with 160 mg/mL, 20 °C): 59.8 min (12.3 mg, 21.6 μ mol, 13%, **OPr-SS-2_{syn/anti}**), 57.5 min (45.1 mg, 52.7 μ mol, 47%, **OPr-SS-3_{syn/anti}**), 55.9 min (27.1 mg, 23.8 μ mol, 28%, **OPr-SS-4**), 54.7 min (7.0 mg, 4.92 μ mol, 7%, **OPr-SS-5**), 53.5 min (2.4 mg, 1.41 μ mol, 3%, **OPr-SS-6**), 46.4-52.5 min (4.4 mg, 5%, **OPr-SS-*n*≥7**).



OPr-SS-2_{syn/anti} was isolated as colourless crystals (12.3 mg, 21.6 μ mol, 13%). **M.p.:** 149-151 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.41-6.39 (m, 4H, Ar-*H*), 4.05-3.81 (m, 8H, CH_aS/OCH₂Et), 3.70-3.62 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 3.35-3.25 (m, 4H, CH_bS), 1.83-1.75 (m, 8H, OCH₂CH₂Me), 1.06 (t, J = 7.4 Hz, 12H, O(CH₂)CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.3/149.7 (Ar-C-OPr), 127.1/125.3 (Ar-C-CH₂), 115.1/114.4 (Ar-C-H), 70.1/69.9 (OCH₂Et), 38.8/37.5 (CH₂S), 23.1 (OCH₂CH₂Me), 10.9 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (w), 2930 (w), 2870 (w), 1693 (vw), 1506 (m), 1474 (m), 1425 (m), 1391 (m), 1313 (w), 1240 (w), 1211 (vs), 1132 (w), 1047 (m), 1022 (s), 974 (m), 905 (m), 851 (m), 766 (w), 721 (s), 631 (vw). **HRMS** (DART, 250 °C, pos): m/z calcd. for $[M+NH_4]^+$:

586.2148; found: 586.2141 [M+NH₄]⁺, 569.1878 [M+H]⁺, 536.1645 [M-S]⁺. **MS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 591.1702; found: 591.133 [M]⁺, 568.145 [M-S]⁺, 536.174 [M-S]⁺, 504.208 [M-2S]⁺, 472.242 [M-3S]⁺, 440.267 [M-4S]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₄₀O₄S₄: C 59.12, H 7.09; found: C 59.36, H 7.25.

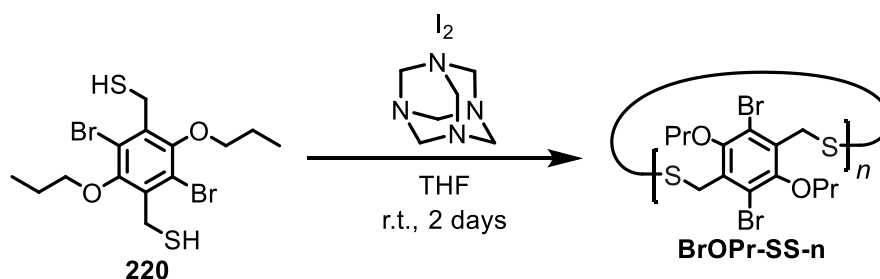
The mixture of rotamers of **OPr-SS-3** was isolated as viscous oil, that to a certain extent crystallized (45.1 mg, 52.7 μmol, 47%). **M.p.**: 118-120 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.47 (s, 6H, Ar-*H*), 3.82 (s, 12H, CH₂S), 3.58 (s, 12H, OCH₂Et), 1.81 (sext., *J* = 7.1 Hz, 12H), 1.07 (t, *J* = 7.4 Hz, 18H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.8 (Ar-C-OPr), 126.9 (Ar-C-CH₂), 114.3 (Ar-C-H), 70.3 (OCH₂Et), 40.0 (CH₂S), 23.1 (OCH₂CH₂Me), 10.9 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (w), 2928 (w), 2872 (w), 1508 (s), 1475 (w), 1458 (w), 1427 (m), 1391 (m), 1313 (w), 1281 (vw), 1211 (vs), 1148 (vw), 1128 (w), 1109 (vw), 1067 (m), 1049 (m), 1030 (w), 1018 (m), 984 (m), 903 (w), 885 (w), 854 (m), 779 (vw), 764 (w), 708 (m), 652 (vw). **HRMS** (DART, 250 °C, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 870.3052 [M+NH₄]⁺, found: 870.3050 [M+NH₄]⁺, 586.2150 [OPr-SS-2+NH₄]⁺. **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 875.3603; found: 891.2379 [M+K]⁺, 875.2616 [M+Na]⁺, 852.2712 [M]⁺, 568.1803 [OPr-SS-2]⁺, 536.2082 [OPr-SS-2-S]⁺, 504.2366 [OPr-SS-2-2S]⁺, 440.2924 [OPr-SS-2-4S]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₂H₆₀O₆S₃: C 59.12, H 7.09; found: C 59.23, H 7.04.

OPr-SS-4 was isolated as a colourless powder (27.1 mg, 23.8 μmol, 28%). **M.p.**: 147-149 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.62 (s, 8H, Ar-*H*), 3.68-3.66 (m, 32H, CH₂S/OCH₂Et), 1.69 (sext., *J* = 7.4 Hz, 16H, OCH₂CH₂Me), 0.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 24H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.2 (Ar-C-OPr), 126.5 (Ar-C-CH₂), 114.6 (Ar-C-H), 70.6 (OCH₂Et), 39.3 (CH₂S), 23.0 (OCH₂CH₂Me), 10.9 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (m), 2934 (w), 2905 (w), 2874 (w), 1508 (m), 1474 (w), 1425 (w), 1410 (w), 1391 (m), 1312 (w), 1227 (s), 1209 (vs), 1148 (vw), 1124 (w), 1109 (w), 1067 (w), 1047 (m), 1024 (m), 1011 (m), 976 (m), 907 (w), 881 (w), 862 (m), 781 (vw), 752 (w), 712 (m), 652 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 1159.3511; found: 1175.3305 [M+K]⁺, 1159.3511 [M+Na]⁺, 568.1797 [OPr-SS-2]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₅₆H₈₀O₈S₄: C 59.12, H 7.09; found: C 59.13, H 7.11.

OPr-SS-5 was isolated as a colourless powder (7.0 mg, 4.92 μmol, 7%). **M.p.**: 137 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.62 (s, 10H, Ar-*H*), 3.83 (t, *J* = 6.5 Hz, 20H, OCH₂Et), 3.67 (s, 20H, CH₂S), 1.75 (sext., *J* = 7.4 Hz, 20H, OCH₂CH₂Me), 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 30H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.3 (Ar-C-OPr), 126.3 (Ar-C-CH₂), 115.0 (Ar-C-H), 70.7 (OCH₂Et), 38.8 (CH₂S), 23.0 (OCH₂CH₂Me), 10.9

(O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (w), 2930 (w), 2874 (w), 1506 (s), 1472 (w), 1429 (w), 1393 (m), 1313 (w), 1277 (vw), 1231 (m), 1207 (vs), 1150 (vw), 1121 (w), 1065 (m), 1045 (m), 1016 (s), 974 (m), 903 (w), 883 (vw), 860 (m), 781 (vw), 766 (vw), 756 (vw), 727 (w), 704 (m). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 1443.4461; found: 1443.4431 [M+Na]⁺, 1459.4228 [M+K]⁺; 1223.2966 [OPr-SS-4+2S+Na]⁺, 1159.3528 [OPr-SS-4+Na]⁺, 872.2612 [OPr-SS-3+Na]⁺, 568.1794 [OPr-SS-2]⁺; (MALDI, pos, CsI): m/z calcd. for [M+Cs]⁺: 1553.3573; found: 1553.3557 [M+Cs]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₇₀H₁₀₀O₁₀S₁₀: C 59.12, H 7.09; found: C 59.23, H 6.89.

Synthesis of BrOPr-SS-*n*



BrOPr-SS-*n* was synthesized according to **GP2** from (2,5-dibromo-3,6-dipropoxy-1,4-phenylene)dimethanethiol (888 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) and obtained as a colourless solid foam (885 mg, 2.00 mmol, quant.). For analytical samples the mixture was filtered through a syringe filter (0.2 μm) and separated by GPC (B-b, 0.5 mL injection with 160 mg/mL, 20 °C): 60.8 min (18.5 mg, 20.9 μmol , 9%, **BrOPr-SS-2_{syn/anti}**), 58.3 min (40.5 mg, 30.5 μmol , 19%, **BrOPr-SS-3_{syn/anti}**), 56.5 min (22.0 mg, 12.4 μmol , 11%, **BrOPr-SS-4**), 54.8 min (13.3 mg, 6.02 μmol , 5%, **BrOPr-SS-5**), 53.5 min (11.7 mg, 4.41 μmol , 1%, **BrOPr-SS-6**), 48.0-53.0 min (81.4 mg, 41%, **BrOPr-SS-*n*≥7**). The mixture of cycles was directly used for the sulfur extrusion without further separations.

BrOPr-SS-2_{syn/anti} was obtained as colourless crystals (18.5 mg, 20.9 μmol , 9%). **M.p.**: 221 °C (Dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.38-3.48 (m, 16H, CH₂S/OCH₂Et), 1.89-1.77 (m, 7H, OCH₂CH₂Me), 1.12-1.06 (m, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.2/ 151.7/ 151.2/ 150.5 (Ar-C-OPr), 135.1/ 134.6/ 134.2/ 133.7 (Ar-C-CH₂), 121.0/ 120.9/ 120.6/ 120.5 (Ar-C-Br), 76.2/ 75.8/ 75.7 (OCH₂Et), 39.9/ 39.2/ 37.0/ 36.5 (CH₂S), 23.5/ 23.5/ 23.4/ 23.4 (OCH₂CH₂Me), 11.0/ 10.9/ 10.8/ 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (s), 2934 (m), 2876 (m), 1690 (vw), 1657 (w), 1639 (w), 1620 (w), 1510 (w), 1462 (m), 1423 (s), 1393 (m), 1369 (vs), 1342 (w), 1308 (vw), 1269 (m), 1242 (w), 1232 (w), 1213 (w), 1194 (m), 1136 (w), 1099 (w), 1059 (s), 1043 (w),

1003 (m), 982 (vs), 955 (w), 918 (w), 899 (w), 885 (w), 866 (vw), 839 (w), 812 (vw), 783 (vw), 752 (vw), 708 (vw), 627 (vw), 588 (vw), 511 (w), 480 (vw), 465 (vw), 440 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M+Na]^+$: 883.8188, found: 922.8007 $[M+K]^+$, 906.8075 $[M+Na]^+$, 883.8174 $[M]^+$, 851.8446 $[M-S]^+$, 819.8736 $[M-2S]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{28}H_{36}Br_4O_4S_4$: C 38.02, H 4.10; found: C 37.75, H 4.08.

BrOPr-SS-3 was obtained as a yellow oil that solidified over several days at room temperature (40.5 mg, 30.5 μ mol, 19%). **M.p.**: 195 °C (Dec.). **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.31-3.75 (m, $CH_2S/O(CH)_2Et$), 1.89-1.83 (m, 8H, OCH_2CH_2Me), 1.10-1.06 (m, 18H, $O(CH_2)_2CH_3$). **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 151.5 (Ar-C-OPr), 134.0 (Ar-C- CH_2), 119.9 (Ar-C-Br), 76.4/75.6 (OCH_2Et), 41.1 (CH_2S), 23.5/ 23.5/ 23.4/ 23.4 (OCH_2CH_2Me), 10.8/ 10.7/ 10.7/ 10.7 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2963 (s), 2934 (m), 2876 (m), 1637 (vw), 1628 (vw), 1570 (vw), 1462 (w), 1421 (s), 1398 (w), 1367 (vs), 1342 (m), 1304 (vw), 1263 (w), 1225 (w), 1192 (s), 1124 (w), 1096 (w), 1059 (m), 1038 (w), 1003 (s), 984 (s), 953 (w), 903 (w), 843 (w), 781 (vw), 752 (vw), 584 (vw), 503 (vw), 434 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M+Na]^+$: 1348.7176, found: 1364.7006 $[M+K]^+$, 1348.7203 $[M+Na]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{42}H_{54}Br_6O_6S_6$: C 38.02, H 4.10; found: C 37.80, H 3.99.

BrOPr-SS-4 was obtained as a yellow oil (22.0 mg, 12.4 μ mol, 11%). **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.00 (s, 16H, CH_2-S), 3.88 (t, J = 6.7 Hz, 16H, OCH_2Et), 1.87 (sext., J = 7.2 Hz, 16H, OCH_2CH_2Me), 1.09 (t, J = 7.4 Hz, 24H, $O(CH_2)_2CH_3$). **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 151.9 (Ar-C-OPr), 133.6 (Ar-C- CH_2), 120.1 (Ar-C-Br), 76.0 (OCH_2Et), 41.7 (CH_2S), 23.5 (OCH_2CH_2Me), 10.7 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2963 (s), 2936 (m), 2876 (m), 1637 (vw), 1630 (vw), 1462 (w), 1421 (s), 1367 (vs), 1342 (w), 1306 (vw), 1261 (w), 1223 (w), 1192 (m), 1121 (w), 1096 (w), 1059 (m), 1038 (w), 1003 (s), 984 (s), 953 (w), 903 (w), 851 (w), 777 (vw), 752 (vw), 507 (vw), 434 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M+Na]^+$: 1790.6270; found: 1806.6118 $[M+K]^+$, 1790.6302 $[M+Na]^+$; m/z calcd. for $[M+Cs]^+$: 1900.5427; found: 1900.5465 $[M+Cs]^+$, 1790.6319 $[M+Na]^+$, 1522.5807 **[BrOPr-SS-3+2S+Cs]**. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{56}H_{72}Br_8O_8S_8$: C 38.02, H 4.10; found: C 37.79, H 4.20.

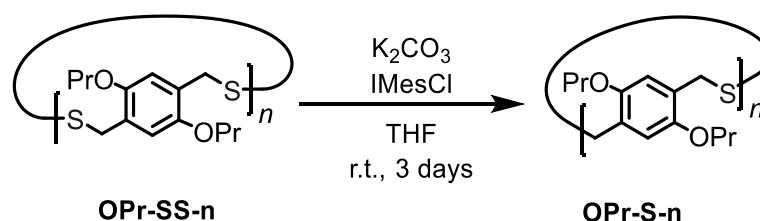
BrOPr-SS-5 was obtained as a yellow oil (13.3 mg, 6.02 μ mol, 5%). **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.16 (s, 20H, CH_2S), 3.88 (t, J = 6.6 Hz, 20H, OCH_2Et), 1.85 (sext., J = 7.2 Hz, 20H, OCH_2CH_2Me), 1.05 (t, J = 7.4 Hz, 30H, $O(CH_2)_2CH_3$). **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 152.2 (Ar-C-OPr), 133.1 (Ar-C- CH_2), 120.3 (Ar-C-Br), 76.2 (OCH_2Et), 41.2 (CH_2S), 23.5 (OCH_2CH_2Me), 10.7 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (KBr):

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (s), 2934 (m), 2876 (m), 1691 (vw), 1680 (vw), 1657 (vw), 1649 (vw), 1639 (vw), 1632 (vw), 1462 (w), 1421 (vs), 1400 (w), 1367 (vs), 1342 (w), 1306 (vw), 1261 (w), 1221 (m), 1192 (m), 1121 (w), 1096 (w), 1059 (m), 1038 (w), 1001 (s), 984 (s), 953 (w), 905 (w), 851 (w), 779 (vw), 754 (vw), 729 (vw), 500 (vw), 434 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 2232.5365; found: 2248.5264 [M+K]⁺, 2232.5407 [M+Na]⁺, 1854.5762 [M+2S+Na]⁺; **HRMS** (MALDI, Csl, pos): m/z calcd. for [M+Cs]⁺: 2342.4521; found: 2342.4570 [M+Cs]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₇₀H₉₀Br₁₀O₁₀S₁₀: C 38.02, H 4.10; found: C 37.80, H 3.99.

BrOPr-SS-6 was obtained as a yellow oil (11.7 mg, 4.41 μ mol, 1%). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.20 (s, 24H, CH₂S), 3.91 (t, J = 6.6 Hz, OCH₂Et, 24H), 1.86 (J = 7.4 Hz, OCH₂CH₂Me), 1.06 (t, J = 7.4 Hz, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.2 (Ar-C-OPr), 133.0 (Ar-C-CH₂), 120.4 (Ar-C-Br), 76.3 (OCH₂Et), 41.1 (CH₂-S), 23.5 (OCH₂CH₂Me), 10.7 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (s), 2924 (s), 2876 (m), 2851 (m), 1738 (w), 1690 (vw), 1678 (vw), 1657 (vw), 1639 (w), 1630 (w), 1564 (vw), 1462 (m), 1423 (s), 1402 (w), 1367 (vs), 1342 (m), 1306 (vw), 1261 (w), 1223 (m), 1192 (m), 1157 (vw), 1146 (vw), 1096 (w), 1059 (m), 1038 (w), 1001 (s), 984 (s), 953 (w), 905 (w), 852 (w), 779 (vw), 754 (vw), 727 (vw), 498 (vw), 434 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 2676.4461; found: 2692.4201 [M+K]⁺, 2676.4432 [M+Na]⁺; **HRMS** (MALDI, Csl, pos): m/z calcd. for [M+Cs]⁺: 2782.3636, found: 2786.3645 [M+Cs]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₈₄H₁₀₈Br₁₂O₁₂S₁₂: C 38.02, H 4.10; found: C 37.90, H 4.10.

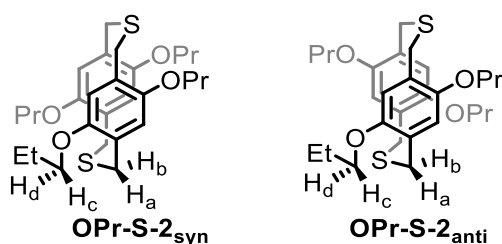
2.6.4. Syntheses of Thioether Cyclophanes OPr-S-*n* and BrOPr-S-*n*

Synthesis of OPr-S-*n*



Sulfide cyclophanes **OPr-S-*n*** were synthesized from mixture of disulfide cycles **OPr-SS-*n*** (9.20 g, 20.8 mmol, 1.0 eq) by **GP3**. After a filter column (SiO₂, toluene, 10 cm diameter) two fractions A and B were obtained: A: 1.67 g, 20%; **OPr-S-2_{syn}** (R_f = 0.74), **OPr-S-2_{anti}** (R_f = 0.45) and **OPr-S-3_{syn/anti}** (R_f = 0.43) and B: (3.08 g, 38%; all cycle sizes **OPr-S-*n*** (R_f = 0.22-0.04) as a yellow viscous oil. A was separated by column chromatography

(SiO₂, toluene:hexanes 1:1) to obtain the following fractions **OPr-S-2_{syn}** (*R_f* = 0.35, 224 mg, 888 μmol, 3%), **OPr-S-2_{anti}** (*R_f* = 0.13, 530 mg, 1.05 mmol, 6%) and **OPr-S-3_{syn/anti}** (*R_f* = 0.04, 908 mg, 1.20 mmol, 11%). B was dissolved in dichloromethane for GPC separation (B-a, 0.5 mL injection with 200 mg/mL, 20 °C). The yield distribution was calculated from an aliquot of 200 mg of B: 35.9 min (26.9 mg, 53.3 μmol, 5%, **OPr-S-2_{syn/anti}**), 34.9 min (91.4 mg, 121 μmol, 16%, **OPr-S-3_{syn/anti}**), 33.9 min (53.3 mg, 52.7 μmol, 9%, **OPr-S-4**), 32.9 min (13.3 mg, 10.6 μmol, 2%, **OPr-S-5**), 32.3 min (4.1 mg, 2.71 μmol, 1%, **OPr-S-6**).



OPr-S-2_{syn} was isolated as a colourless solid (A+B: 5%). **M.p.:** 149 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.57 (s, 4H, Ar-H), 4.48 (d, *J* = 15.1 Hz, 4H, CH_aS), 3.82 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 3.56 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 3.26 (d, *J* = 15.1 Hz, 4H, CH_bS), 1.79 (m, 8H, OCH₂CH₂Me), 1.03 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.7 (Ar-C-OPr), 125.4 (Ar-C-CH₂), 113.9 (Ar-C-H), 70.4 (OCH₂Et), 30.9 (CH₂S), 23.0 (OCH₂CH₂Me), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3441 (w), 3067 (vw), 3042 (vw), 2959 (s), 2936 (s), 2907 (m), 2889 (m), 2876 (s), 2758 (vw), 2739 (vw), 1684 (vw), 1641 (vw), 1610 (w), 1589 (vw), 1506 (s), 1475 (s), 1418 (s), 1393 (s), 1315 (m), 1294 (w), 1246 (m), 1225 (s), 1211 (vs), 1186 (s), 1163 (w), 1136 (m), 1101 (w), 1051 (vs), 1028 (s), 976 (vw), 964 (vw), 918 (m), 908 (w), 879 (w), 862 (m), 843 (w), 764 (m), 748 (m), 702 (m), 656 (w), 501 (w), 453 (vw), 424 (vw). **HRMS** (DART, 350 °C, pos): *m/z* calcd. for [M+H]⁺: 505.2441 [M+H]⁺, found: 505.2431 [M+H]⁺, 1009.4785 [2M+H]⁺, 1026.5043 [2M+NH₄]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₄₀O₄S₂: C 66.63, H 7.99; found: C 66.73, H 7.78.

OPr-S-2_{anti} was isolated as a colourless solid (A+B: 9%). **M.p.:** 81 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.60 (s, 4H, Ar-H), 4.02 (d, *J* = 14.5 Hz, 4H, CH_aS), 3.96 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 3.70 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 3.45 (d, *J* = 14.5 Hz, 4H, CH_bS), 1.80 (sext., *J* = 7.1 Hz, 8H, OCH₂CH₂Me), 1.09 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.1 (Ar-C-OPr), 125.2 (Ar-C-CH₂), 114.8 (Ar-C-H), 70.4 (OCH₂Et), 32.0 (CH₂S), 23.1 (OCH₂CH₂Me), 11.0 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (w), 2932 (w), 2914 (w), 2903 (w), 2874 (w), 1612 (vw), 1506 (s), 1472 (m), 1454 (w), 1427 (m), 1412 (w), 1394

(m), 1377 (w), 1313 (w), 1242 (w), 1225 (s), 1204 (vs), 1186 (m), 1155 (w), 1138 (w), 1126 (w), 1099 (w), 1047 (vs), 1022 (s), 922 (w), 907 (w), 862 (m), 847 (w), 837 (w), 814 (w), 766 (w), 748 (m), 731 (w), 694 (m), 663 (w), 608 (vw). **HRMS** (DART, 350 °C, pos): m/z calcd. for $[M+H]^+$: 505.2441; found: 505.2431 $[M+H]^+$, 1009.4785 $[2M+H]^+$, 1026.5043 $[2M+NH_4]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{28}H_{40}O_4S_2$: C 66.63, H 7.99; found: C 66.63, H 7.95.

The mixture of rotamers of **OPr-S-3**_{syn/anti} was isolated as a light-yellow oil (A+B: 27%). **M.p.**: 96 °C. Due to the formation of rotamers, it is not possible to give a detailed assignment for all protons. The aromatic proton at 6.60 ppm was calibrated to an integral of 2.0. The sum of integrals resulting thereof fitted with those expected and lead to the assignment as follows: **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.60 (s, 2H, Ar-*H*), 6.53 (s, 2H, Ar-*H*), 6.51 (s, 1H, Ar-*H*), 6.35 (s, 2H, Ar-*H*), 4.12 (d, $J = 14.8$ Hz, 2H, CH_2S), 4.02 (d, $J = 14.8$ Hz, 2H, CH_2S), 3.77 (d, $J = 13.9$ Hz, 2H, CH_2S), 3.73-3.68 (m, 4H, CH_2S/OCH_2Et), 3.65-3.62 (m, 6H, CH_2S/OCH_2Et), 3.60-3.56 (m, 4H, CH_2S/OCH_2Et), 3.53-3.43 (m, 7H, Ar CH_2/OCH_2Et), 3.37-3.33 (m, 2H, OCH_2Et), 1.79-1.63 (m, 14H, OCH_2CH_2Me), 1.06-1.03 (m, 9H, OCH_2CH_2Me), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, $O(CH_2)_2CH_3$). **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 150.4/ 150.2/ 150.1 (Ar-C-OPr), 127.0/ 126.7/ 126.5, 125.7 (Ar-C- CH_2), 113.7/ 113.4/ 113.4/ 113.1 (Ar-C-H), 70.1/ 70.1/ 70.0/ 69.9 (OCH_2Et), 31.3/ 30.8/ 30.0/ 29.3 (CH_2S), 22.9/ 22.9/ 22.9/ 22.9 (OCH_2CH_2Me), 10.9/ 10.9/ 10.8/ 10.8 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2963 (w), 2930 (w), 2874 (w), 1612 (vw), 1504 (m), 1464 (w), 1421 (m), 1389 (m), 1313 (w), 1234 (m), 1202 (vs), 1148 (w), 1132 (vw), 1105 (w), 1065 (m), 1047 (m), 1016 (s), 986 (s), 907 (w), 870 (m), 831 (vw), 768 (w), 737 (w), 708 (w), 675 (w), 619 (vw). **HRMS** (DART, 350 °C, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 774.3890 $[M+NH_4]^+$, found: 774.3877 $[M+NH_4]^+$, 757.3627 $[M+H]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{42}H_{60}O_6S_3$: C 66.63, H 7.99; found: C 66.59, H 8.06.

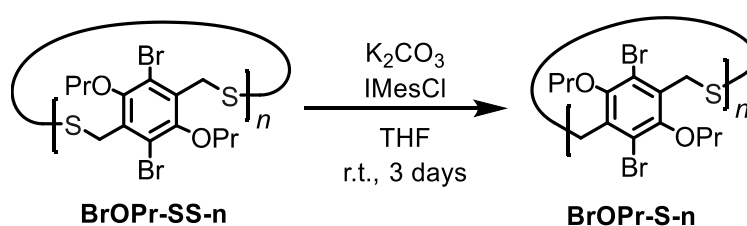
OPr-S-4 was isolated as a colourless oil (9%). **M.p.**: 119 °C. **¹H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.62 (s, 8H, Ar-*H*), 3.68-3.66 (m, 32H, CH_2S/OCH_2Et), 1.69 (sext., $J = 6.8$ Hz, 16H, OCH_2CH_2Me), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 24H, $O(CH_2)_2CH_3$). **¹³C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 150.4 (Ar-C-OPr), 126.6 (Ar-C- CH_2), 113.7 (Ar-C-H), 70.3 (OCH_2Et), 31.0 (CH_2S), 22.9 (OCH_2CH_2Me), 10.9 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2963 (w), 2934 (w), 2874 (w), 1678 (vw), 1610 (vw), 1504 (s), 1468 (m), 1418 (m), 1389 (m), 1315 (w), 1277 (vw), 1232 (m), 1204 (vs), 1132 (w), 1109 (w), 1065 (m), 1047 (m), 1020 (m), 988 (m), 976 (m), 905 (w), 885 (w), 860 (w), 781 (w), 744 (w), 712 (w), 663 (vw). **HRMS** (DART, 400 °C, pos): m/z calcd. for $[M+NH_4]^+$: 1026.5074; found: 1026.5060 $[M+NH_4]^+$, 1009.4901 $[M+H]^+$, 1042.4998 $[M+O+NH_4]^+$, 1058.4803 $[M+2O+NH_4]^+$,

1074.4720 $[M+3O+NH_4]^+$, 1090.4526 $[M+4O+NH_4]^+$; **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M+Na]^+$: 1031.4628; found: 1031.4638 $[M+Na]^+$, 1047.4377 $[M+O+Na]^+$, 1063.4321 $[M+2O+Na]^+$, 1079.4267 $[M+3O+Na]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{56}H_{80}O_8S_4$: C 66.63, H 7.99; found: C 66.42, H 8.07.

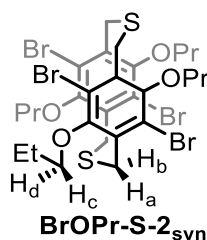
OPr-S-5 was isolated as a colourless oil (2%). **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.70 (s, 10H, Ar-H), 3.75 (t, $J = 6.5$ Hz, 20H, OCH_2Et), 3.69 (s, 20H, CH_2S), 1.68 (sext., $J = 7.3$ Hz, 20H, OCH_2CH_2Me), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 30H, $O(CH_2)_2CH_3$). **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 150.7 (Ar-C-OPr), 126.4 (Ar-C- CH_2), 114.3 (Ar-C-H), 70.5 (OCH_2Et), 30.5 (CH_2S), 22.9 (OCH_2CH_2Me), 10.8 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2963 (m), 2928 (m), 2874 (w), 1612 (vw), 1502 (s), 1468 (m), 1412 (m), 1387 (m), 1313 (w), 1277 (vw), 1232 (m), 1204 (vs), 1132 (w), 1107 (w), 1065 (m), 1047 (m), 1016 (m), 986 (s), 907 (w), 864 (w), 781 (w), 758 (w), 739 (w), 706 (w). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M+2O+Na]^+$: 1315.5711; found: 1347.5650 $[M+4O+Na]^+$, 1331.5714 $[M+3O+Na]^+$, 1315.5767 $[M+2O+Na]^+$, 1299.5832 $[M+O+Na]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{70}H_{100}O_{10}S_{10}$: C 66.63, H 7.99; found: C 66.35, H 7.88.

OPr-S-6 was isolated as a colourless oil (1%). **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.76 (s, 12H, Ar-H), 3.80 (t, $J = 6.4$ Hz, 24H, OCH_2Et), 3.78 (s, 24H, CH_2S), 1.69 (sext., $J = 7.3$ Hz, 24H, OCH_2CH_2Me), 0.95 (t, $J = 7.4$ Hz, 36H, $O(CH_2)_2CH_3$). **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 150.7 (Ar-C-OPr), 126.5 (Ar-C- CH_2), 114.4 (Ar-C-H), 70.6 (OCH_2Et), 30.6 (CH_2S), 22.9 (OCH_2CH_2Me), 10.8 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3443 (w), 3042 (vw), 2964 (s), 2930 (s), 2874 (m), 2756 (vw), 1736 (vw), 1680 (w), 1612 (w), 1506 (s), 1470 (m), 1418 (s), 1389 (s), 1313 (w), 1277 (w), 1232 (s), 1207 (vs), 1130 (w), 1107 (w), 1065 (m), 1047 (m), 1018 (m), 988 (s), 907 (w), 864 (w), 781 (w), 760 (w), 743 (w), 708 (w), 453 (vw). **HRMS** (MALDI, CsI, pos): m/z calcd. for $[M+Cs]^+$: 1709.5950; found: 1741.5891 $[M+5O+Cs]^+$, 1725.5909 $[M+4O+Cs]^+$, 1709.6013 $[M+3O+Cs]^+$, 1693.6085 $[M+2O+Cs]^+$, 1677.6070 $[M+O+Cs]^+$, 1661.6173 $[M+Cs]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{84}H_{120}O_{12}S_6$: C 66.63, H 7.99; found: C 66.37, H 8.02.

Synthesis of BrOPr-S-n



Sulfide Cyclophanes **BrOPr-S-*n*** were synthesized from mixture of disulfide cycles **BrOPr-SS-*n*** (3.30 g, 7.46 mmol, 1.0 eq) by **GP3**. After the filter column (SiO₂, toluene, 10 cm diameter) the mixture of sulfide cycles was obtained as a yellow viscous oil (1.38 g, 3.36 mmol, 45%). The mixture of cycles was dissolved in dichloromethane for GPC separation (B-a, 0.5 mL injection with 200 mg/mL): 36.5 min (6.2 mg, 7.56 μmol, 3%, **BrOPr-S-2_{syn}**), 35.0 min (26.9 mg, 21.9 μmol, 14%, **BrOPr-S-3_{syn/anti}**), 34.5 min (20.3 mg, 12.4 μmol, 11%, **BrOPr-S-4**), 33.4 min (11.8 mg, 5.75 μmol, 6%, **BrOPr-S-5**), 32.4 min (7.3 mg, 2.97 μmol, 4%, **BrOPr-S-6**), 31.7 min (4.2 mg, 1.46 μmol, 2%, **BrOPr-S-7**), 30.8 min (1.8 mg, 549 nmol, 1%, **BrOPr-S-8**), 30.5 min (1.2 mg, 325 nmol, 0.6%, **BrOPr-S-9**), 29.0-30.0 min (1.3 mg, 0.7%, **BrOPr-S-*n*>9**). **BrOPr-S-*n*>9** were collected over several experiments and separated as merged mixture for analytical samples by GPC (B-b): 51.5 min (**BrOPr-S-9**), 50.8 min (**BrOPr-S-10**), 50.4 min (**BrOPr-S-11**), 50.3 min (**BrOPr-S-12**), 49.4 min (**BrOPr-S-13**).



BrOPr-S-2_{syn} was obtained as a colourless solid (6.2 mg, 7.56 μmol, 3%). **M.p.**: 176 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.22 (d, *J* = 14.8 Hz, 4H, CH_{ab}S), 3.91 (m, 8H, CH_{a/b}S/OCH_{c/d}), 3.67 (m, 4H, OCH_{c/d}), 1.84 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₃), 1.11 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.8 (Ar-C-OPr), 131.1 (Ar-C-CH₂), 119.8 (Ar-C-Br), 75.6 (OCH₂Et), 32.9 (CH₂S), 23.5 (OCH₂CH₂Me), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2959 (m), 2930 (m), 2922 (m), 2872 (w), 1564 (vw), 1472 (w), 1458 (w), 1421 (s), 1408 (m), 1375 (m), 1362 (s), 1340 (m), 1294 (w), 1271 (m), 1238 (w), 1215 (vw), 1192 (s), 1153 (w), 1126 (vw), 1092 (m), 1057 (s), 1007 (s), 986 (vs), 955 (m), 945 (m), 922 (m), 905 (m), 885 (m), 862 (w), 818 (vw), 783 (m), 756 (w), 708 (w), 685 (w), 669 (w), 654 (vw), 625 (vw), 608 (vw). **HRMS** (DART, 350 °C, pos): *m/z* calcd. for [M+NH₄]⁺: 837.9085; found: 837.9092 [M+NH₄]⁺, 1657.7905 [2M]⁺. **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 842.8640; found: 858.8584 [M+O+Na]⁺, 858.8374 [M+K]⁺, 842.8643 [M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₃₆Br₄O₄S₂: C 41.00, H 4.42; found: C 40.99, H 4.47.

BrOPr-S-3_{syn/anti} was obtained as a colourless solid (26.9 mg, 21.9 μmol, 14%, **BrOPr-S-3_{syn/anti}**). **M.p.**: 96-105 °C. Due to the formation of rotamers, it is not possible to

give a detailed assignment for all protons. The integral of the proton signals of the benzylic CH₂ group and OCH₂ belong to all contained rotamers and were calibrated 24.0. The sum of integrals resulting thereof fitted with those expected and lead to the assignment as follows: **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.14-3.54 (m, 24H, CH₂S/OCH₂Et), 1.89-1.79 (m, 12H, OCH₂CH₂Me), 1.13-1.02 (m, 18H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.5/ 152.3/ 151.8/ 151.7 (Ar-C-OPr), 132.6/ 131.7/ 131.5/ 131.1 (Ar-C-CH₂), 120.7/ 120.7/ 120.5/ 120.5 (Ar-C-Br), 76.2/ 76.1/ 75.8/ 75.7 (OCH₂Et), 32.6/ 32.4/ 31.6/ 31.4 (CH₂S), 23.5/ 23.5/ 23.5/ 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.8/ 10.7/ 10.7/ 10.6 (O(CH₂)₂Me). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (w), 2934 (w), 2874 (w), 1566 (vw), 1462 (w), 1421 (s), 1367 (vs), 1302 (w), 1269 (m), 1234 (w), 1192 (s), 1126 (w), 1094 (m), 1057 (m), 986 (vs), 949 (s), 905 (m), 781 (m), 731 (w), 687 (w), 654 (w), 627 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+K]⁺: 1268.7753, found: 1268.7999 [M+K]⁺, 1284.7918 [M(S=O)+K]⁺, 1300.7835 [M(2O)+K]⁺, **HRMS** (MALDI, CsI, pos): *m/z* calcd. for [M+Cs]⁺: 1362.7170, found: 1362.7227 [M+Cs]⁺, 1378.7163 [M+O+Cs]⁺, 1394.7048 [M+2O+Cs]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₂H₅₄Br₆O₆S₃ · $\frac{1}{3}$ H₂O: C 40.80, H 4.46; found: C 40.63, H 4.59.

BrOPr-S-4 was obtained as a colourless solid (20.3 mg, 12.4 μmol, 11%). **M.p.:** 113-114 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.97 (s, 4H, CH₂S), 3.80 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂Et), 1.75 (sext., *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.2 (Ar-C-OPr), 132.9 (Ar-C-CH₂), 120.5 (Ar-C-Br), 76.2 (OCH₂Et), 32.3 (CH₂S), 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.7 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (m), 2934 (w), 2874 (w), 1460 (w), 1421 (s), 1366 (vs), 1342 (m), 1304 (w), 1267 (w), 1231 (w), 1192 (s), 1124 (vw), 1094 (w), 1057 (m), 1038 (w), 1001 (vs), 982 (vs), 953 (m), 903 (m), 879 (w), 864 (w), 779 (w), 756 (w), 725 (w), 690 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Cs]⁺: 1772.6544, found: 1772.6620 [M+Cs]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₅₆H₇₂Br₈O₈S₄: C 41.00, H 4.42; found: C 37.97, H 4.22.

BrOPr-S-5 was obtained as a colourless solid (11.8 mg, 5.75 μmol, 6%). **M.p.:** 116 - 117 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.04 (s, 4H, CH₂S), 3.91 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂Et) 1.79 (sext., *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.02 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.2 (Ar-C-OPr), 132.8 (Ar-C-CH₂), 120.6 (Ar-C-Br), 76.4 (OCH₂Et), 32.9 (CH₂S), 23.5 (OCH₂CH₂Me), 10.7 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (w), 2934 (w), 2876 (w), 1460 (w), 1421 (s), 1367 (vs), 1342 (m), 1306 (vw), 1265 (w), 1232 (w), 1192 (s), 1119 (w), 1096 (w), 1057 (m), 1038 (w), 999 (vs), 982 (vs), 953 (m), 920 (w), 903 (m), 878 (w), 781 (w), 756 (w), 733 (w), 669 (vw).

HRMS (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M+Na]^+$: 2072.6761, found: 2082.6143. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{70}H_{90}Br_{10}O_{10}S_5$: C 41.00, H 4.42; found: C 40.83, H 4.68.

BrOPr-S-6 was obtained as a colourless solid (7.3 mg, 2.97 μ mol, 4%). **M.p.**: 117 - 118 °C. **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.05 (s, 24H, CH_2), 3.91 (t, J = 7.1 Hz, 24H, OCH_2Et), 1.78 (sext., J = 7.1 Hz, 24H, OCH_2CH_2Me), 1.01 (t, J = 7.4 Hz, 36H, $O((CH_2)_2CH_3)$). **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 152.1 (Ar-C-OPr), 133.0 (Ar-C- CH_2), 120.5 (Ar-C-Br), 76.3 (OCH_2Et), 33.1 (CH_2S), 23.5 (OCH_2CH_2Me), 10.7 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2962 (m), 2934 (m), 2876 (w), 1462 (w), 1421 (s), 1366 (vs), 1342 (m), 1306 (vw), 1265 (w), 1231 (w), 1192 (s), 1121 (w), 1095 (w), 1057 (m), 1038 (w), 999 (vs), 982 (vs), 953 (m), 920 (w), 903 (m), 876 (w), 866 (w), 781 (w), 756 (w), 731 (w), 692 (vw), 669 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M+Na]^+$: 2482.6135; found: 2498.6075 $[M+O+Na]^+$, 2482.6133 $[M+Na]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{84}H_{108}Br_{12}O_{12}S_6 \cdot H_2O$: C 40.70, H 4.47; found: C 40.92, H 4.85.

BrOPr-S-7 was obtained as a colourless solid (4.2 mg, 1.46 μ mol, 2%). **M.p.**: 118 °C. **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.07 (s, 28H, CH_2S), 3.92 (t, J = 6.6 Hz, 28H, OCH_2Et), 1.79 (sext., J = 7.2 Hz, 28H, OCH_2CH_2Me), 1.02 (t, J = 7.3 Hz, 42H, $O(CH_2)_2CH_3$). **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 152.1 (Ar-C-OPr), 133.1 (Ar-C- CH_2), 120.5 (Ar-C-Br), 76.3 (OCH_2Et), 33.3 (CH_2S), 23.5 (OCH_2CH_2Me), 10.6 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2963 (w), 2934 (w), 2874 (w), 1460 (w), 1421 (s), 1366 (vs), 1342 (m), 1306 (w), 1265 (w), 1231 (w), 1192 (s), 1119 (w), 1096 (w), 1057 (m), 1038 (w), 999 (vs), 982 (vs), 953 (m), 920 (w), 903 (m), 878 (w), 864 (w), 781 (w), 756 (w), 733 (w), 671 (vw). **HRMS** (MALDI, Csl, pos): m/z calcd. for $[M+Cs]^+$: 3004.4682; found: 3020.4604 $[M+O+Cs]^+$, 3004.4689 $[M+Cs]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for: C 41.00, H 4.42; found: C 41.15, H 4.52.

BrOPr-S-8 was obtained as a colourless solid (1.8 mg, 549 nmol, 1%). **M.p.**: 119 °C. **1H NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 4.07 (s, 32H, CH_2S), 3.91 (t, J = 6.6 Hz, 32H, OCH_2Et), 1.79 (sext., J = 7.1 Hz, 32H, OCH_2CH_2Me), 1.02 (t, J = 7.4 Hz, 48H, $O(CH_2)_2CH_3$). **^{13}C NMR** (150 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 152.1 (Ar-C-OPr), 133.1 (Ar-C- CH_2), 120.5 (Ar-C-Br), 76.3 (OCH_2Et), 33.3 (CH_2S), 23.5 (OCH_2CH_2Me), 10.6 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2963 (w), 2934 (w), 2876 (w), 1460 (w), 1421 (s), 1367 (vs), 1342 (m), 1306 (vw), 1265 (w), 1231 (w), 1192 (s), 1119 (w), 1096 (w), 1057 (m), 1038 (w), 1001 (vs), 984 (vs), 953 (m), 920 (w), 903 (m), 876 (w), 862 (w), 781 (w), 756 (w), 735 (w), 690 (vw). **HRMS** (MALDI, Csl, pos): m/z calcd. for $[M+Cs]^+$: 3414.4062; found: 3430.3983 $[M+O+Cs]^+$, 3414.4062 $[M+Cs]^+$, 3336.4777 $[M+2O+Na]^+$, 3320.4763 $[M+O+Na]^+$,

3304.4862 [M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₁₂H₁₄₄Br₁₆O₁₆S₈ · 8 H₂O: C 41.00, H 4.42; found: C 39.48, H 4.82.

BrOPr-S-9 was obtained as a colourless solid (1.2 mg, 325 nmol, 0.6%). **M.p.**: 110 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.07 (s, 36H, CH₂S), 3.91 (t, *J* = 6.6 Hz, 36H, OCH₂Et), 1.79 (sext., *J* = 7.1 Hz, 36H, OCH₂CH₂Me), 1.02 (t, *J* = 7.4 Hz, 54H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.1 (Ar-C-OPr), 133.1 (Ar-C-CH₂), 120.5 (Ar-C-Br), 76.3 (OCH₂Et), 33.3 (CH₂S), 23.5 (OCH₂CH₂Me), 10.6 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (w), 2934 (w), 2876 (w), 1460 (w), 1421 (s), 1367 (s), 1342 (w), 1304 (vw), 1265 (w), 1231 (w), 1192 (m), 1119 (w), 1096 (w), 1057 (m), 1038 (w), 1001 (vs), 984 (vs), 953 (m), 920 (w), 903 (m), 876 (w), 866 (w), 783 (w), 754 (w), 733 (w), 706 (w), 687 (w), 667 (w), 635 (w), 617 (w). **HRMS** (MALDI, Csl, pos): *m/z* calcd. for [M+Cs]⁺: 3824.3426; found: 3824.3427 [M+Cs]⁺, 3762.4220 [M+3O+Na]⁺, 3746.4114 [M+2O+Na]⁺, 3730.4349 [M+O+Na]⁺, 3714.4254 [M+Na]. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₂₆H₁₆₂Br₁₈O₁₈S₉ · 7 H₂O: C 39.48, H 4.67; found: C 41.82, H 4.55.

BrOPr-S-10 was obtained as a colourless solid (3.2 mg, 780 nmol). **M.p.**: Due to low amount of the substrate not measured. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.07 (s, 40H, CH₂S), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 40H, OCH₂Et), 1.79 (sext. *J* = 7.0 Hz, 40H, OCH₂CH₂Me), 1.02 (t, *J* = 7.4 Hz, 60H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.1 (Ar-C-OPr), 133.1 (Ar-C-CH₂), 120.5 (Ar-C-Br), 76.3 (OCH₂Et), 33.3 (CH₂S), 23.5 (OCH₂CH₂Me), 10.6 (O(CH₂)₂CH₃). **HRMS** (MALDI, Csl, pos): *m/z* calcd. for [M+Cs]⁺: 4234.2822; found: 4330.2579 [M+6O+Cs]⁺, 4314.2588 [M+5O+Cs]⁺, 4298.2686 [M+4O+Cs]⁺, 4282.2669 [M+3O+Cs]⁺, 4266.2745 [M+2O+Cs]⁺, 4250.2709 [M+O+Cs]⁺, 4234.2769 [M+Cs]⁺.

BrOPr-S-11 was obtained as a colourless solid (5.4 mg, 1.20 μmol). **M.p.**: Due to low amount of the substrate not measured. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.07 (s, 44H, CH₂S), 3.92 (t, *J* = 6.6 Hz, 44H, OCH₂Et), 1.80 (sext., *J* = 7.0 Hz, 44H, OCH₂CH₂Me), 1.02 (t, *J* = 7.3 Hz, 66H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.1 (Ar-C-OPr), 133.1 (Ar-C-CH₂), 120.5 (Ar-C-Br), 76.3 (OCH₂Et), 33.3 (CH₂S), 23.5 (OCH₂CH₂Me), 10.6 (O(CH₂)₂CH₃). **HRMS** (MALDI, Csl, pos): *m/z* calcd. for [M+Cs]⁺: 4644.2204; found: 4692.1889 [M+3O+Cs]⁺, 4660.1980 [M+O+Cs]⁺, 4644.2221 [M+Cs]⁺.

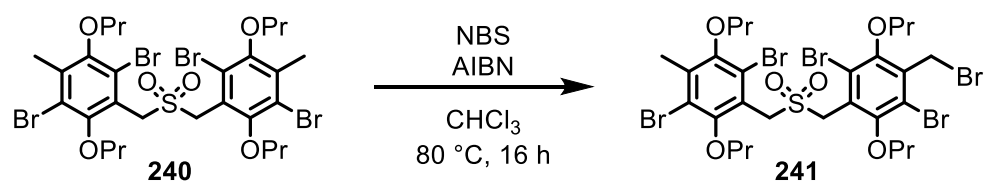
BrOPr-S-12 was obtained as a colourless solid (3.5 mg, 711 nmol). **M.p.**: Due to low amount of the substrate not measured. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.07 (s, 48H, CH₂S), 3.92 (t, *J* = 6.5 Hz, 48H, OCH₂Et), 1.79 (sext., *J* = 7.1 Hz, 48H, OCH₂CH₂Me), 1.02 (t, *J* = 7.3 Hz, 72H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.1 (Ar-C-OPr), 133.1 (Ar-C-CH₂), 120.5 (Ar-C-Br), 76.3 (OCH₂Et), 33.4 (CH₂S), 23.5 (OCH₂CH₂Me), 10.6

(O(CH₂)₂CH₃). **HRMS** (MALDI, CsI, pos): *m/z* calcd. for [M+Cs]⁺: 5054.1580; found: 5102.1400 [M+3O+Cs]⁺, 5086.1412 [M+2O+Cs]⁺, 5070.1679 [M+O+Cs]⁺, 5054.1750 [M+Cs]⁺.

BrOPr-S-13 was obtained as a colourless solid (1.9 mg, 358 nmol). **M.p.**: Due to low amount of the substrate not measured. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.07 (s, 52H, CH₂S), 3.92 (t, *J* = 6.3 Hz, 52H, OCH₂Et), 1.79 (sext. *J* = 6.9 Hz, 52H, OCH₂CH₂Me), 1.02 (t, *J* = 7.4 Hz, 78H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.1 (Ar-C-OPr), 133.1 (Ar-C-CH₂), 120.5 (Ar-C-Br), 76.5 (OCH₂Et), 33.3 (CH₂S), 23.5 (OCH₂CH₂Me), 10.6 (O(CH₂)₂CH₃). **HRMS** (MALDI, CsI, pos): *m/z* calcd. for [M+Cs]⁺: 5464.0960; found: 5480.1126 [M+O+Cs]⁺, 5464.0902 [M+Cs]⁺.

2.6.5. Compounds of Chapter 3.5.2.5

Synthesis of sulfone **241**

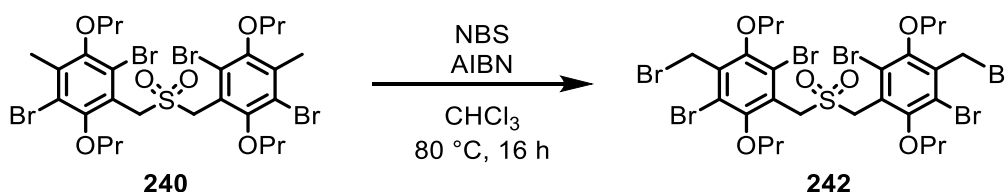


Sulfone **240** (500 mg, 608 μmol), azobisisobutyronitrile (5 mg, 30.4 μmol, 5 mol%) and *N*-Bromosuccinimide (130 mg, 730 μmol, 1.2 eq) were dissolved in chloroform (6.0 mL). The mixture was stirred overnight at 80 °C. The mixture was quenched by addition of a saturated aqueous solution of sodium sulfite (10 mL). The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 30 mL), and the combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed, and a colourless solid was obtained (500 mg, 608 μmol, 91%).

M.p.: 117 °C. **¹H NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 4.79 (m, 4H, CH₂SO₂), 4.72 (s, 2H, CH₂Br), 4.08 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂Et), 4.00 (m, 4H, OCH₂Et), 3.81 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂Et), 2.43 (s, 3H, ArCH₃), 1.97 – 1.75 (m, 8H, OCH₂CH₂Me), 1.13 - 0.97 (m, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 153.4/ 152.7/ 152.6/ 152.1 (Ar-C-OPr), 136.0 (Ar-C-Me), 134.9 (Ar-C-CH₂Br), 125.9/ 122.4/ 122.2/ 121.7/ 120.5/ 120.5 (Ar-C-CH₂SO₂/ Ar-C-Br), 76.3/ 76.0/ 76.0/ 75.2 (OCH₂Et), 57.2/ 56.7 (CH₂SO₂), 28.3 (CH₂Br), 23.5/ 23.5/ 23.4 (OCH₂CH₂Me), 18.0 (ArCH₃), 10.6/ 10.5/ 10.5/ 10.4 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3010 (w), 2962 (m), 2935 (m), 2875 (m), 1423 (s),

1365 (s), 1342 (m), 1321 (m), 1257 (m), 1218 (m), 1193 (s), 1163 (w), 1118 (m), 1101 (w), 1058 (s), 1026 (s), 997 (s), 975 (s), 952 (m), 923 (m), 900 (m), 881 (w), 864 (m), 783 (m), 744 (m), 703 (s), 640 (w). **HRMS** (MALDI, pos): calculated: 918.8120 [M+Na]⁺, found: 918.8125 [M+Na]⁺, calcd.: 844.8974 [M-Br+Na]⁺, found: 844.8992 [M-Br+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Cald. for C₂₈H₃₇Br₅O₆S: C 37.32, H 4.14; found: C 37.53, H 4.04.

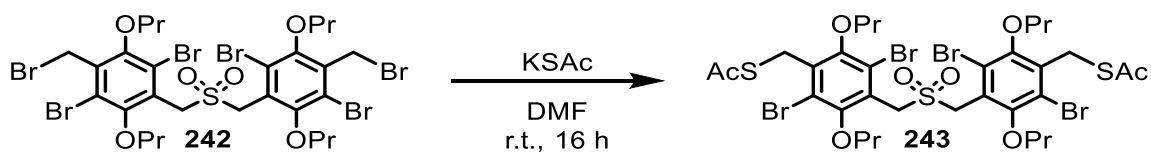
Synthesis of sulfone **242**



Sulfone **240** (500 mg, 608 μ mol), azobisisobutyronitrile (5.0 mg, 30.4 μ mol, 5 mol%) and *N*-Bromosuccinimide (433 mg, 2.43 mmol, 4.00 eq) were dissolved in chloroform (6.0 mL). The mixture was stirred overnight at 80 °C. The mixture was quenched by addition of a saturated aqueous solution of sodium sulfite (10 mL). The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 \times 30 mL), and the combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure, and a colourless solid was obtained (541 mg, 600 μ mol, 98%).

M.p.: 112 °C. **¹H NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 4.80 (s, 4H, CH₂SO₂), 4.72 (s, 4H, CH₂Br), 4.07 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂Et), 4.01 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, OCH₂Et), 1.92 (sext., *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.83 (sext., *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.11 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃), 1.02 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 153.3/ 152.6 (Ar-C-OPr), 135.0 (Ar-C-CH₂Br), 125.7 (Ar-C-CH₂SO₂), 122.3 (Ar-C-Br), 120.5 (Ar-C-Br), 76.3/ 76.0 (OCH₂Et), 56.9 (CH₂SO₂), 28.2 (CH₂Br), 23.5/ 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.5/ 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2962 (m), 2935 (m), 2887 (w), 2850 (w), 1722 (w), 1473 (w), 1425 (s), 1367 (s), 1342 (m), 1321 (m), 1259 (m), 1195 (s), 1136 (s), 1118 (m), 1101 (m), 1058 (s), 1027 (m), 999 (s), 981 (s), 952 (m), 923 (m), 900 (m), 881 (w), 860 (m), 850 (m), 783 (w), 746 (w), 703 (s), 640 (w), 603 (w). **HRMS** (MALDI, pos): calcd.: 996.7225 [M+Na]⁺, found: 996.7244 [M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Cald. for C₂₈H₃₈Br₄O₆S: C 34.31, H 3.70; found: C 32.41, H 3.52.

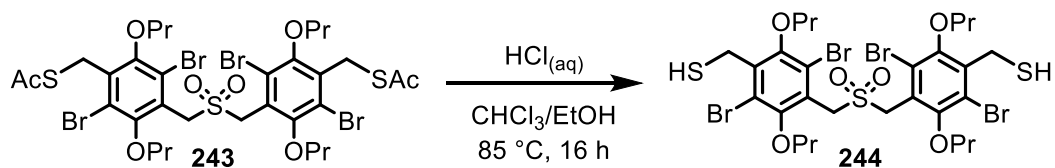
Synthesis of thioester **243**



Thioester **242** (19.8 g, 20.2 mmol) was suspended in DMF (300 mL) and potassium thioacetate (6.90 g, 60.5 mmol, 3.00 eq) was added under water cooling. The mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure. Afterwards, the mixture was diluted with water and DCM. The aqueous phase was extracted with DCM (3 × 400 mL), and the combined organic phases were dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and a brown solid was obtained (16.3 g, 16.8 mmol, 84%).

M.p.: 143 °C. **¹H NMR** (CDCl₃, 700 MHz): δ (ppm) = 4.78 (s, 4H, CH₂SO₂), 4.43 (s, 4H, CH₂SAc), 3.99 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, OCH₂Et), 3.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, OCH₂Et), 2.37 (s, 6H, S(CO)CH₃), 1.88 (sext, *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.81 (sext, *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.06 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃), 1.01 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) = 194.4 (S(C=O)Me), 153.1/ 152.6 (Ar-C-OPr), 134.2 (Ar-C-CH₂SAc), 124.7 (Ar-C-CH₂SO₂), 122.2 (Ar-C-Br), 120.5 (Ar-C-Br), 76.4/ 76.2 (OCH₂Et), 56.9 (CH₂SO₂), 30.3 (CH₂SAc), 30.0 (S(C=O)CH₃), 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2962 (m), 2935 (w), 2875 (w), 1693 (s), 1496 (w), 1463 (m), 1425 (s), 1375 (s), 1344 (m), 1321 (w), 1261 (m), 1236 (m), 1197 (m), 1136 (s), 1122 (s), 1055 (s), 1001 (m), 920 (m), 900 (s), 881 (m), 873 (w), 852 (m), 815 (w), 763 (m), 707 (m), 659 (w), 626 (s). **HRMS** (MALDI, pos): calcd.: 988.8668 [M+Na]⁺, found: 988.8654 [M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Cald. for C₃₂H₄₀Br₄O₈S₃: C 39.60, H 4.36; found: C 39.94, H 4.60.

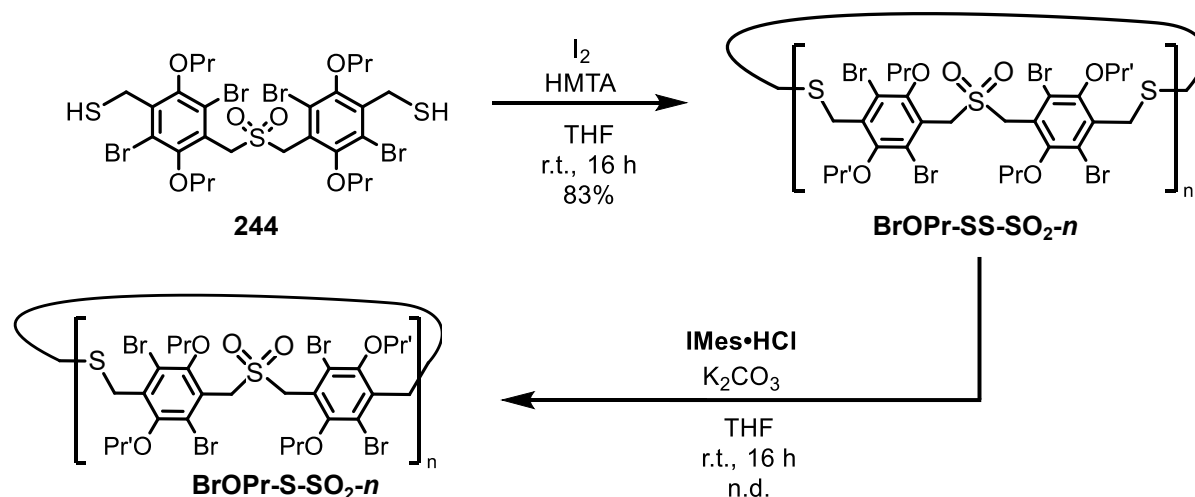
Synthesis of thiol **244**



Dithiol **244** (16.3 g, 16.8 mmol) was dissolved in chloroform (30 mL) and ethanol (50 mL). Concentrated aqueous hydrochloric acid (16 mL) was added. The mixture was stirred overnight at 85 °C. The solvents were removed using distillation. Afterwards, the mixture

was diluted with water and dichloromethane. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 250 mL), washed with water and the combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed, under reduced pressure and a brown solid was obtained (16.3 g, 16.8 mmol, 84%).

M.p.: 133 °C. **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) = 4.78 (s, 4H, CH₂SO₂), 3.99 (m, 8H, OCH₂Et), 3.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, CH₂SH), 2.24 (t, *J* = 8.5 Hz, 2H, SH), 1.89 (sext, *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.82 (sext, *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.09 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃), 1.01 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (CDCl₃, 151 MHz): δ (ppm) = 153.1/ 151.7 (Ar-C-OPr), 138.8 (Ar-C-CH₂SH), 124.0 (Ar-C-Br), 122.2, 199.3 (Ar-C-Br/ Ar-C-CH₂SO₂), 76.2/ 76.2 (OCH₂Et), 56.8 (CH₂SO₂), 24.9 (CH₂SH), 23.5/ 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.6/ 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3003 (w), 2962 (s), 2935 (m), 2875 (m), 2358 (w), 2339 (w), 1772 (w), 1730 (m), 1697 (w), 1652 (m), 1473 (w), 1458 (w), 1423 (s), 1387 (s), 1342 (m), 1323 (m), 1265 (s), 1193 (s), 1124 (m), 1097 (w), 1058 (m), 997 (s). **MS** (DART, pos): calculated: 903.8862 [M+NH₄]⁺, found: 903.8895 [M+NH₄]⁺, calculated: 867.9182 [M-SH+NH₄]⁺, found: 867.9182 [M-SH+NH₄]⁺, calculated: 1781.7466 [2M+NH₄]⁺, found: 1781.7466 [2M+NH₄]⁺, calcd.: 1749.7746 [2M-SH+NH₄]⁺, found: 1749.7746 [2M-SH+NH₄]⁺. **Elem. Anal.** (%): Cald. for C₂₈H₃₈Br₄O₆S₃: C 37.94, H 4.32; found: C 37.99, H 4.35.

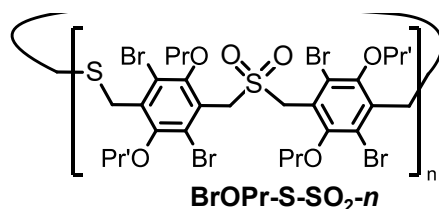


The two stepped synthesis was performed starting from dithiol **244** (2.22 g, 2.50 mmol) following **GP2**. A colorless crude product was obtained containing a mixture of disulfide rings **BrOPr-SS-SO₂-n** (1.85 g, 2.09 mmol, 83%). 20.0 mg of the product mixture were injected into the GPC (B-b) for analytical mass samples.

BrOPr-SS-SO₂-2: **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 1790.6635; found: 1822.6345 [M+O+K]⁺/[M+2O+Na]⁺, 1806.6421 [M+K]⁺/[M+O+Na]⁺, 1790.6669 [M+Na]⁺,

1748.6193 [M-propene+Na]⁺. **BrOPr-SS-SO₂-3**: **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 2676.4997; found: 2706.4768 [M+O+K]⁺/[M+2O+Na]⁺, 2690.4746 [M+K]⁺/[M+O+Na]⁺, 2676.4983 [M+Na]⁺, 2634.4485 [M-propene+Na]⁺. **BrOPr-SS-SO₂-4**: **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 3560.3379; found: 3560.3359 [M+Na]⁺, 3518.2983 [M-propene+Na]⁺.

Sulfur extrusion was executed according **GP3** from the mixture of disulfides **BrOPr-SO₂-SS-*n*** (3.60 g, 4.07 mmol) over two days. After solvent evaporation the residue was dissolved in dichloromethane and adsorbed onto Celite®. The crude product was separated by column chromatography (SiO₂, DCM to ethyl acetate) to obtain two fractions containing a mixture of sulfide sulfone cyclophanes **BrOPr-SO₂-S-*n***. An aliquot (250 mg aliquot in dichloromethane) of the combined product mixture (2.84 g, 3.33 mmol, 61%) was separated by GPC (B-b).



BrOPr-S-SO₂-2: was obtained as a colourless solid (8.4 mg, 9.86 μmol, 2%). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.65 (s, 8H, CH₂SO₂), 4.08 (bs, 12H, CH₂S), 3.93 (bs, 16H, OCH₂Et/ OC'H₂Et'), 1.86 (sext., *J* = 7.1 Hz, 8H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.77 (bs, 8H, OC'H₂C'H₂Me'/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.05-1.01 (m, 24H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.9/152.8 (Ar-C-OPr/ Ar-C-OPr'), 134.4 (Ar-C-CH₂S), 124.5/122.1 (Ar-C-Br/Ar-C-CH₂SO₂), 120.8 (Ar-C-Br'), 76.4/76.2 (OCH₂Et/ OC'H₂Et), 55.7 (ArCH₂SO₂), 40.6 (ArCH₂S), 23.4/ 23.4 (OCH₂CH₂Me/OC'H₂C'H₂Me'), 10.5/10.5 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+4O+Na]⁺: 1790.6992; found: 1806.6394 [M+4O+K]⁺, 1790.6644 [M+Na]⁺, 1774.6860 [M+3O+Na]⁺.

BrOPr-S-SO₂-3: was obtained as a colourless solid (5.9 mg, 6.92 μmol, 1.4%). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.74 (s, 12H, CH₂SO₂), 4.26 (s, 12H, CH₂S), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H, OCH₂Et), 3.93 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H, OC'H₂Et'), 1.87 (sext., *J* = 7.2 Hz, 12H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.80 (sext., *J* = 7.2 Hz, 12H, OC'H₂C'H₂Me'/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.06 (t, *J* = 7.4 Hz, 18H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃), 1.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 18H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.0 (Ar-C-OPr), 152.6 (Ar-C-OPr'), 135.0 (Ar-C-CH₂S), 124.4/122.2 (Ar-C-Br/ Ar-C-CH₂SO₂), 120.3 (Ar-C-Br'), 76.5 (OC'H₂Et), 76.2 (OCH₂Et), 56.5 (CH₂SO₂), 41.1 (CH₂S), 23.5/ 23.4 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 10.6/10.5 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **HRMS** (MALDI,

pos): m/z calcd. for $[M+6O+Na]^+$: 2674.5547; found: 2690.4770 $[M+6O+K]^+$, 2674.5047 $[M+6O+Na]^+$.

BrOPr-S-SO₂-4: was obtained as a colourless solid (3.5 mg, 4.11 μ mol, 0.8%). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.77 (s, 12H, CH₂SO₂), 4.30 (s, 12H, CH₂S), 3.97 (m, 32H, OCH₂Et/ OC'H₂Et'), 1.88 (sext., $J = 7.1$ Hz, 16H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.80 (sext., $J = 7.1$ Hz, 16H, OCH₂CH₂Me), 1.80 (sext., $J = 7.2$ Hz, 12H, OC'H₂C'H₂Me'/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.07 (t, $J = 7.4$ Hz, 24H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 24H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.1 (Ar-C-OPr), 152.6 (Ar-C-OPr'), 134.8 (Ar-C-CH₂S), 124.5/ 122.2 (Ar-C-Br/ Ar-C-CH₂SO₂), 120.3 (Ar-C-Br'), 76.5 (OC'H₂Et), 76.2 (OCH₂Et), 56.7 (CH₂SO₂), 40.9 (CH₂S), 23.5/ 23.4 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 10.6/ 10.5 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M+8O+Na]^+$: 3560.4094; found: 3576.3166 $[M+8O+K]^+$, 3560.3390 $[M+8O+Na]^+$.

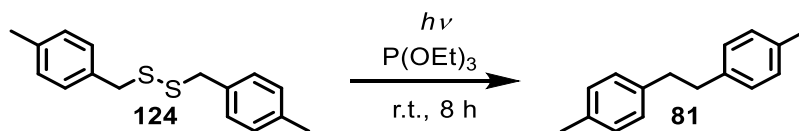
BrOPr-S-SO₂-5: was obtained as an analytical sample. **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M+10O+Cs]^+$: 4554.0848; found: 4554.0848 $[M+10O+Na]^+$.

BrOPr-S-SO₂- $n \geq 5$: was obtained as a colourless solid (221 mg, 258 μ mol, 80%). Reference integrals in ¹H NMR were set to those of a monomeric unit for the product mixture. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.79 (s, 4H, CH₂SO₂), 4.33 (s, 4H, CH₂S), 4.01-3.96 (m, 8H, OCH₂Et/ OC'H₂Et'), 1.93-1.78 (m., 8H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.09-0.99 (m, 12H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.1/ 152.6 (Ar-C-OPr/ Ar-C-OPr'), 134.7 (Ar-C-CH₂S), 124.6/ 122.1 (Ar-C-Br/ Ar-C-CH₂SO₂), 120.3 (Ar-C-Br'), 76.6/ 76.2 (OC'H₂Et/ OCH₂Et), 56.9 (CH₂SO₂), 41.0 (CH₂S), 23.5/ 23.4 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 10.6/ 10.5 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃).

2.7. Compounds of Chapter 3.6

2.7.1. Syntheses of Model Compounds

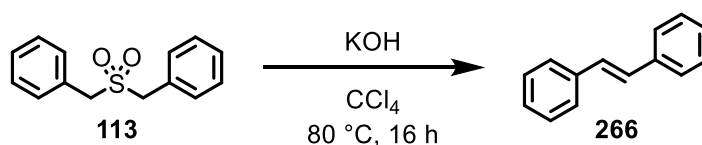
Synthesis of 1,2-di-p-tolyethane 81 by photolytic sulfur extrusion



Under an argon atmosphere 1,2-bis(4-methylbenzene)disulfid **124** (16.5 mg, 60.1 μmol , 1.0 eq) was dissolved in trimethylphosphite (20 mL) and stirred at room temperature. The solution was irradiated by a 500 W mercury high pressure lamp for six hours. Afterwards the solvent was removed by distillation and the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , PE) to obtain the desulfurized product **81** as a colourless solid (11.1 mg, 52.8 μmol , 88%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[236]

M.p.: 82 °C (Lit: 83-84 °C).^[236] **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (s, 8H, Ar-H), 2.86 (s, 4H, CH_2), 2.32 (s, 6H, CH_3).

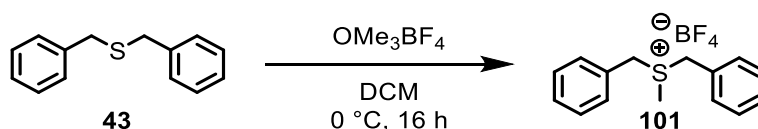
Synthesis of E-1,2-diphenylethene **266**



E-1,2-diphenylethene was synthesized from benzylsulfone (135 mg, 550 μmol) following a procedure described by the literature.^[95b] After work up a colourless solid was obtained (96.4 mg, 534 μmol , 97%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[237]

M.p.: 120 °C. **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.37 (m, 4H, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.14 (s, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$).

Synthesis of dibenzyl(methyl)sulfonium tetrafluoroborate **101**

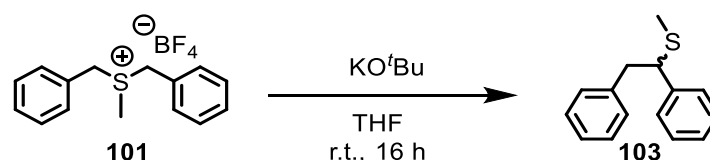


Methylsulfonium salt **101** was synthesized according to the literature^[56] and obtained as a colourless powder (2.11 g, 6.54 mmol, quant.).

M.p.: 76-80 °C. **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.49 (m, Ar-H-2/3/4), 4.65 (dd, J = 12.8 Hz, 38.6 Hz, 4H, CH_2), 2.68 (s, 3H, SCH_3); (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 7.46 (s, 10H, Ar-2/3/4-H), 4.69 (dd, J = 12.7 Hz, J = 54, 13 Hz, 4H, ArCH_2), 2.69 (s, 3H, SCH_3). **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 131.0 (Ar-C-2/6), 130.9 (Ar-C-4), 130.4 (Ar-C-3/5),

126.7 (Ar-C-CH₂), 46.6 (ArCH₂), 21.1 (SCH₃); (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 130.6 (Ar-C-2/6), 129.6 (Ar-C-4), 129.3 (Ar-C-3/5), 128.2 (Ar-C-CH₂), 45.2 (CH₂), 21.3 (SCH₃). **¹⁹F NMR** (282.7 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 148.3 (d, J = 2.3, 1.1 Hz, BF₄). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3597 (w), 3404 (w), 3250 (vw), 1632 (w), 1529 (vw), 1497 (vw), 1456 (vw), 1433 (w), 1418 (vw), 1335 (vw), 1286 (vw), 1246 (vw), 1047 (vs), 1030 (vs), 930 (w), 785 (w), 768 (w), 729 (m), 698 (s), 660 (m). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for [M-BF₄]⁺: 229.1051, found: 229.1047 [M-BF₄]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₅H₁₇SBF₄·H₂O: C 53.91, H 5.73; found: C 53.70, H 6.48.

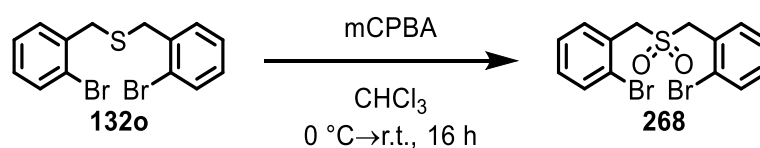
Synthesis of (1,2-diphenylethyl)(methyl)sulfane



Methylsulfonium salt **101** was converted by a procedure described by the literature.^[56] The analytical data are in accordance with those previously reported.^[56]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.59 (m, 1H, Ar-*H*), 7.39 (2H, Ar-*H*), 7.29 (2H, Ar-*H*), 7.22 (2H, Ar-*H*), 7.14 (2H, Ar-*H*), 5.25 (1H, CHSMe), 2.35 (s, 3H, SCH₃), 2.01 (s, 3H, ArCH₃). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 228.0973, found: 228.0972 (<10) [M]⁺, 181.1015 (100) [M-SMe⁺], 166.0781 (36), 137.0422 (22) [M-PhCH₂⁺].

Synthesis from bis(2-bromo)benzylsulfone 268

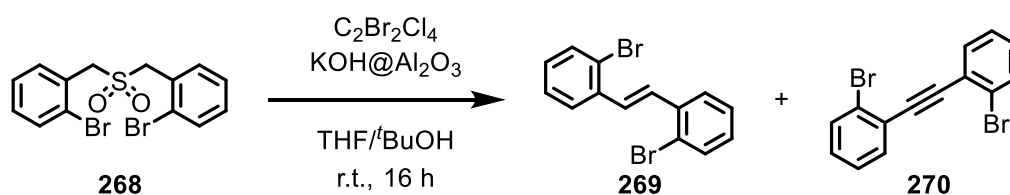


Sulfone **268** was synthesized according to **GP6**, to obtain the product **268** as a colourless solid (364 mg, 90.1 μ mol, 90%).

M.p.: 210-212 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.66 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, Ar-2-*H*), 7.54 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, Ar-5-*H*), 7.39 (dt, J = 7.6, 1.3 Hz, Ar-3-*H*), 7.28 (dt, J = 7.6, 1.3 Hz, Ar-4-*H*), 4.54 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 133.8 (Ar-C-2), 133.4 (Ar-C-5), 131.1 (Ar-C-4), 128.13 (Ar-C-3), 128.0 (Ar-C-1), 126.1 (Ar-C-6), 58.9 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3076 (vw), 3059 (vw), 2947 (vw), 2853 (vw), 1981 (vw),

1942 (vw), 1904 (vw), 1819 (vw), 1701 (vw), 1643 (vw), 1591 (vw), 1566 (vw), 1468 (w), 1437 (w), 1412 (w), 1313 (m), 1283 (m), 1244 (w), 1169 (vw), 1148 (w), 1124 (s), 1043 (w), 1024 (m), 953 (vw), 920 (vw), 895 (w), 878 (vw), 860 (vw), 818 (w), 777 (m), 727 (vs), 656 (m), 635 (vw), 613 (m), 598 (vw), 584 (w), 527 (m). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 403.8904, found: 403.8935 (<10) $[M]^+$, 168.9647 (100), 90.0460 (39). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{14}H_{12}Br_2O_2S$: C 41.61, H 2.99; found: C 41.83, H 3.29.

Synthesis of (E)-1,2-bis(2-bromophenyl)ethene **269**



(E)-1,2-bis(2-bromophenyl)ethene was synthesized from the corresponding sulfone (101 mg, 205 μ mol) by following **GP7**. From the filtrate a product mixture was obtained, which was separated by column chromatography (SiO_2 , PE:DCM 20:1). The two colourless solid products were identified as (E)-1,2-bis(2-bromophenyl)ethene ($R_f = 0.37$, 45.0 mg, 133 μ mol, 53%) and 1,2-bis(2-bromophenyl)ethyne ($R_f = 0.26$, 21.0 mg, 62.5 μ mol, 25%).

The analytical data of **269** are consistent with those from literature.^[238]

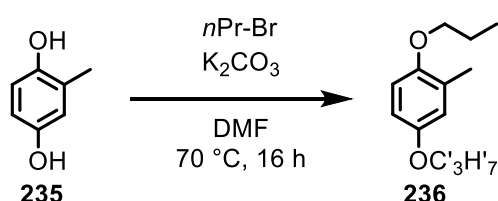
M.p.: 108 °C. **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.73 (dd, 2H, Ar-*H*), 7.60 (dd, 2H, Ar-*H*), 7.41 (s, 2H, Ar-CH=CH-Ar), 7.35 (dt, 2H, Ar-*H*), 7.16 (Ar-*H*). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 137.0 (Ar-C-1/2), 133.2 (Ar-C-H), 130.3 (Ar-C=C-Ar), 129.4 (Ar-C-H), 127.8 (Ar-C-H), 127.3 (Ar-C-H), 124.4 (Ar-C-1/2). **FT-IR** (ATR): 3057 (vw), 2959 (vw), 2924 (vw), 2855 (vw), 1950 (vw), 1917 (vw), 1882 (vw), 1792 (vw), 1726 (vw), 1695 (vw), 1651 (vw), 1585 (w), 1556 (w), 1518 (vw), 1470 (m), 1433 (w), 1394 (w), 1321 (vw), 1275 (vw), 1250 (w), 1215 (w), 1153 (w), 1109 (w), 1069 (m), 1047 (m), 1016 (s), 982 (w), 955 (m), 856 (vw), 831 (vw), 798 (vw), 750 (vs), 716 (m), 689 (w), 654 (m). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 337.9129; found: 337.9110 (30), 178.0778 (100), 89.0386 (18).

The analytical data of **270** are consistent with those from literature.^[239]

M.p.: 70 °C. **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.64.-7.60 (m, 4H, Ar-*H*), 7.31 (dt, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.21 (dt, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H, Ar-*H*). **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 133.8 (Ar-C-H), 132.7 (Ar-C-H), 129.9 (Ar-C-H), 127.2 (Ar-C-H), 125.7 (Ar-C-

1/2), 125.3 (Ar-C-1/2), 92.4 (C≡C). **FT-IR** (ATR): 3061 (vw), 3044 (vw), 2949 (vw), 2924 (vw), 2853 (vw), 1956 (vw), 1921 (vw), 1890 (vw), 1842 (vw), 1805 (vw), 1728 (vw), 1695 (vw), 1672 (vw), 1664 (vw), 1643 (vw), 1618 (vw), 1587 (vw), 1556 (vw), 1516 (vw), 1495 (vw), 1477 (m), 1429 (m), 1321 (vw), 1273 (vw), 1250 (vw), 1157 (vw), 1117 (vw), 1045 (w), 1022 (m), 982 (vw), 945 (w), 907 (vw), 858 (vw), 849 (w), 806 (vw), 746 (vs), 660 (m). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 335.8972; found: 335.8968 (100), 176.0625 (70), 150.0474 (13), 88.0306 (25).

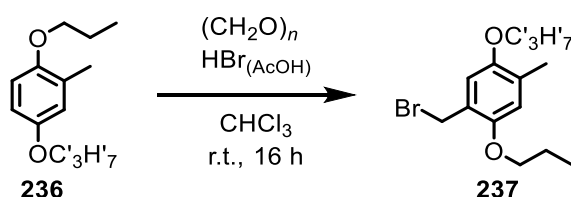
Synthesis of 2-methyl-1,4-dipropoxybenzene **236**



2-methyl-1,4-dipropoxybenzene **236** was synthesized by dissolving under a nitrogen atmosphere n -propyl bromide (50 mL, 67.7 g, 550 mmol), potassium carbonate (86.4 g, 625 mmol) and 2-methylhydroquinone (31.0 g, 250 mmol) in degassed DMF (200 mL). The mixture was stirred at $70\text{ }^\circ\text{C}$ overnight. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was taken up with water (500 mL) and was extracted with methyl-*tert*-butyl ether ($3 \times 300\text{ mL}$). The combined organic layers were washed with water ($2 \times 200\text{ mL}$) and dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure to obtain the product (35.7 g, 171 mmol, 68%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[169]

B.p.: $124\text{ }^\circ\text{C}$ at 10 mbar. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.73 (m, 2H, Ar- H), 6.65 (m, 1H, Ar- H), 6.87 (m, 4H, OCH_2Et), 3.86 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{Et}/\text{OC}'\text{H}'_2\text{Et}'$), 2.22 (s, 3H, ArCH_3), 1.79 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}/\text{OC}'\text{H}'_2\text{C}'\text{H}'_2\text{Me}'$), 1.03 (m, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3/\text{O}(\text{C}'\text{H}'_2)_2\text{C}'\text{H}'_3$).

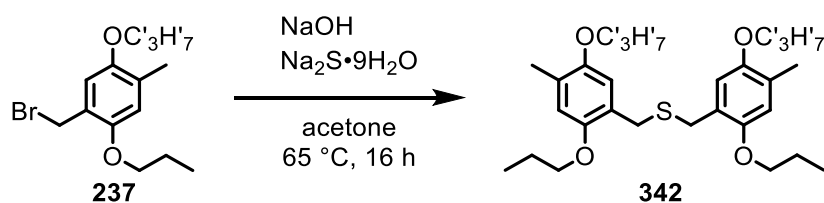
Synthesis of 2-bromomethyl-5-methyl-1,4-dipropoxybenzene **237**



237 was synthesized from **236** (34.5 g, 165 mmol) according to a procedure described by the literature.^[170] For further purification the product was distilled (140 °C Oil bath, 68°C, 0.5 mbar) to obtain the pure product as a colourless wax (44.7 g, 148 mmol, 90%).

M.p.: 42-44 °C. **B.p.:** 68°C at 0.5 mbar. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.79 (s, 1H, Ar-*H*-6), 6.69 (s, 1H, Ar-*H*-3), 4.57 (s, 2H, CH₂Br), 3.94 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OCH₂Et), 3.88 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OC'H₂Et), 2.21 (s, 3H, ArCH₃), 1.82 (m, 4H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.06 (m, 6H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.1 (Ar-C-OC₃H₇), 150.8 (Ar-C-OC₃H₇), 129.2 (Ar-C-Me), 123.9 (Ar-C-CH₂), 115.5 (Ar-C-6), 114.0 (Ar-C-3), 70.7 (OCH₂Et), 70.4 (OC'H₂Et'), 29.9 (CH₂Br), 23.0/ 22.9 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 16.6 (ArCH₃), 10.9/ 10.8 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3522 (vw), 2964 (m), 2934 (w), 2905 (w), 2872 (w), 1614 (vw), 1506 (m), 1470 (m), 1456 (m), 1391 (m), 1302 (w), 1204 (vs), 1126 (w), 1067 (w), 1045 (m), 1024 (m), 986 (m), 905 (m), 852 (m), 770 (w), 760 (w), 729 (w), 694 (m), 663 (m), 606 (w), 555 (m). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 300.0725, found: 300.0722 (21) [M]⁺, 221.1545 (100), 179.1084 (53), 137.0609 (89). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₂₁O₂Br: C 55.82, H 7.03; found: C 55.94, H 6.97.

Synthesis of bis(4-methyl-2,5-dipropoxybenzyl)sulfide **342**

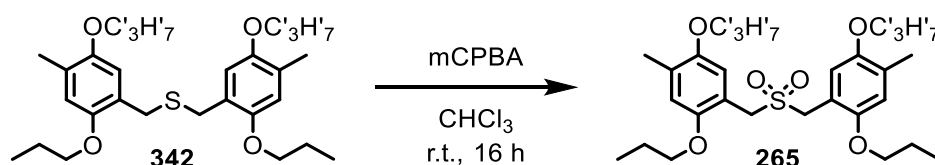


237 (6.10 g, 20.3 mmol) was dissolved in acetone (200 mL), 2 pellets of sodium hydroxide and sodium sulfide (2.43 g, 10.1 mmol) were added. The mixture was stirred under reflux conditions overnight before the solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in water (100 mL) and was extracted with diethyl ether (3 × 50 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous and the solvent removed under reduced pressure to obtain the product as a colourless solidifying oil (4.76 g, 10.0 mmol, 99%).

M.p.: 50-52 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.76 (s, 2H, Ar-*H*-5), 6.66 (s, 2H, Ar-*H*-2), 3.85 (m, 8H, OCH₂Et/ OC'H₂Et), 3.73 (s, 2H, CH₂S), 2.19 (s, 6H, ArCH₃), 1.76 (m, 8H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.02 (m, 12H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.2 (Ar-C-OC₃H₇), 150.6 (Ar-C-OC₃H₇), 126.4

(Ar-C-CH₂), 125.3 (Ar-C-Me), 115.5 (Ar-C-5), 114.1 (Ar-C-2), 70.9/ 70.5 (OCH₂Et/ OC'H₂Et'), 30.8 (CH₂S), 23.0/ 23.0 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 16.3 (ArCH₃), 10.8/ 10.8 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (m), 2930 (w), 2874 (w), 1506 (s), 1468 (m), 1387 (m), 1306 (w), 1231 (w), 1204 (vs), 1150 (w), 1107 (w), 1065 (m), 1049 (m), 1015 (m), 982 (m), 907 (w), 858 (m), 762 (w), 685 (w), 582 (w), 557 (w), 536 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 474.2804, found: 474.2815 (34) [M]⁺, 221.1548 (100), 179.1085 (32), 137.0608 (46). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₄₂O₂S: C 70.85, H 8.92; found: C 70.77, H 9.12.

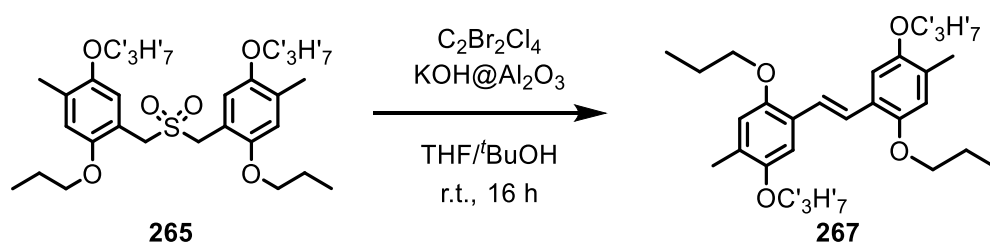
Synthesis of bis(4-methyl-2,5-dipropoxybenzyl)sulfone **265**



Sulfone **265** was synthesized according to **GP6**, to obtain the product **265** as a colourless solid (3.10 g, 6.12 mmol, 90%).

M.p.: 90 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.85 (s, 2H, Ar-*H*-5), 6.72 (s, 2H, Ar-*H*-2), 4.29 (s, 4H, CH₂SO₂), 3.87 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH₂Et/ OC'H₂Et), 2.21 (s, 6H, ArCH₃), 1.78 (sext., *J* = 7.3 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.72 (sext., *J* = 7.1 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.02 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.3 (Ar-C-1), 151.1 (Ar-C-4), 129.0 (Ar-C-Me), 115.3 (Ar-C-2), 115.2 (Ar-C-5), 114.0 (Ar-C-CH₂), 70.9/ 70.3 (OCH₂Et/ OC'H₂Et'), 52.6 (CH₂SO₂), 22.9/ 22.9 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 16.6 (ArCH₃), 10.8/10.7 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2966 (w), 2932 (w), 2876 (w), 1512 (m), 1470 (w), 1458 (w), 1394 (m), 1298 (m), 1248 (w), 1211 (vs), 1151 (m), 1119 (m), 1067 (m), 1042 (w), 1013 (m), 988 (m), 974 (m), 918 (w), 897 (m), 870 (m), 845 (w), 793 (w), 771 (w), 741 (vw), 687 (w), 646 (m), 629 (w), 611 (vw), 569 (w), 550 (w), 534 (w), 525 (vw). **HRMS** (DART, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 506.2702, found: 506.2664 (17) [M]⁺, 524.3003 (100) [M+NH₄]⁺, 1030.5623 (21) [2M+NH₄]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₄₂O₆S: C 66.37, H 8.36; found: C 66.51, H 8.56.

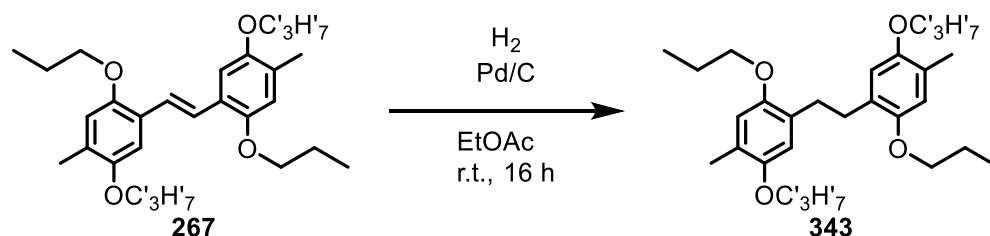
Synthesis of (E)-1,2-bis(4-methyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethane **267**



Propoxy stilbene **267** was synthesized according to **GP7** from sulfone (253 mg, 49.9 μ mol) to obtain the product **267** as a colourless solid (221 mg, 50.2 μ mol, quant.).

M.p.: 83°C. **1H NMR** (700 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.39 (s, 2H, ArHC=CHAr), 7.06 (s, 2H, Ar-*H*-2), 6.74 (s, 2H, Ar-*H*-5), 3.93 (m, 8H, OCH_2Et / $OC'H_2Et$), 2.22 (s, 6H, ArCH₃), 1.83 (m, 8H, OCH_2CH_2Me / $OC'H_2C'H_2Me'$), 1.07 (m, 12H, $O(CH_2)_2CH_3$ / $O(C'H_2)_2C'H_3$). **^{13}C NMR** (175 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 151.9 (Ar-C- OC_3H_7), 150.8 (Ar-C- OC_3H_7), 127.7 (Ar-C-Me), 125.5 (Ar-C-C=C), 123.1 (Ar-C=CAr), 116.5 (Ar-C-6), 109.5 (Ar-C-2), 71.6 ($OC'H_2Et$), 70.7 (OCH_2Et), 23.3 ($OC'H_2C'H_2Me'$), 23.3 (OCH_2CH_2Me), 16.5 (ArCH₃), 10.9 ($O(C'H_2)_2C'H_3$), 10.8 ($O(CH_2)_2CH_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3051 (vw), 2966 (m), 2934 (w), 2922 (w), 2901 (w), 2876 (w), 2853 (w), 1510 (m), 1464 (w), 1454 (w), 1414 (m), 1391 (m), 1337 (w), 1300 (w), 1271 (vw), 1250 (w), 1205 (vs), 1126 (w), 1105 (w), 1067 (m), 1049 (m), 1020 (s), 1005 (w), 980 (m), 962 (m), 907 (w), 876 (w), 849 (m), 768 (w), 754 (vw), 692 (m), 660 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 440.2927, found: 441.2955 $[M+H]^+$, 440.22921 $[M]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{28}H_{40}O_4$: C 76.33, H 9.15; found: C 76.20, H 9.37.

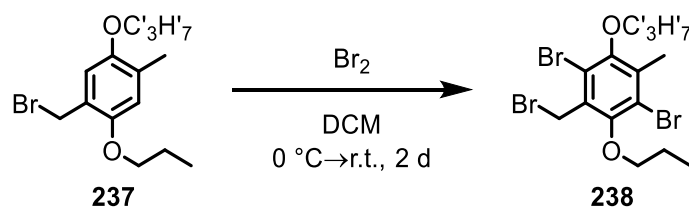
Synthesis of 1,2-bis(4-methyl-2,5-dipropoxyphenyl)ethane **343**



Stilbene **267** (44.1 mg, 100 μ mol) was dissolved in ethyl acetate (2 mL). Palladium on charcoal (10 wt%, 10 mol%) was added. The atmosphere was exchanged with hydrogen three times and the reaction was stirred at room temperature overnight. The mixture was filtrated over a plug of celite® and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the product **343** (44.2 mg, 100 μ mol, quant.) as a colourless solidifying oil.

M.p.: 44-48 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.67 (s, 2H, Ar-*H*-3), 6.59 (s, 2H, Ar-*H*-6), 3.87 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂Et), 3.81 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OC'H'₂Et), 2.83 (s, 4H, ArCH₂), 2.20 (s, 6H, ArCH₃), 1.78 (m, 8H, OCH₂CH₂Me/ OC'H'₂C'H'₂Me'), 1.06 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H'₂)₂C'H'₃), 1.02 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H'₂)₂C'H'₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.0 (Ar-C-OC'₃H'₇), 150.8 (Ar-C-OC₃H₇), 129.2 (Ar-C-CH₂), 125.0 (Ar-C-Me), 115.1 (Ar-C-6), 114.5 (Ar-C-3), 70.7/ 70.6 (OCH₂Et / OC'H'₂Et), 31.3 (Ar-CH₂), 23.1/ 23.0 (OCH₂CH₂Me/ OC'H'₂C'H'₂Me'), 16.2 (ArCH₃), 11.0/ 10.8 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H'₂)₂C'H'₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (m), 2932 (m), 2872 (w), 1726 (w), 1510 (m), 1466 (m), 1408 (m), 1389 (m), 1294 (w), 1275 (w), 1205 (vs), 1138 (w), 1065 (m), 1047 (m), 1020 (m), 972 (m), 908 (w), 885 (w), 854 (m), 770 (w), 743 (w), 727 (vw), 681 (m), 658 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 442.3038, found: 442.3085 (51) [M]⁺, 221.1543 (100), 179.1089 (31), 137.0609 (57). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₄₂O₄: C 76.33, H 9.15; found: C 74.95, H 9.43.

Synthesis of 1,4-dibromo-2-bromomethyl-5-methyl-3,6-dipropoxybenzene **238**

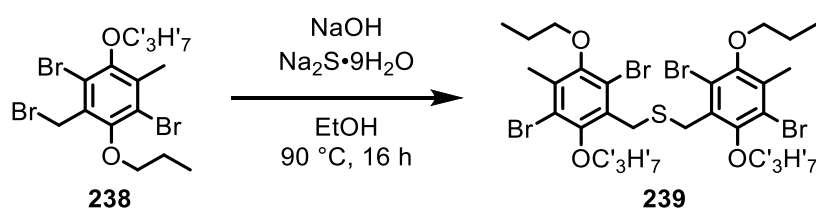


237 (30.1 g, 100 mmol) was dissolved in dichloromethane (500 mL) at 0 °C. Bromine (20.5 mL, 63.9 g, 400 mmol) was added dropwise. Afterwards the reaction was allowed to gain room temperature. The mixture was stirred over two days before the reaction was quenched by slow addition of a saturated aqueous sodium sulfite solution until the bromine colour disappeared. The organic layer was removed and the aqueous layer extracted with chloroform (2 × 150 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the product **238** (42.9 g, 93.4 mmol, 93%) as a colourless solid.

M.p.: 72-74 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.73 (s, 2H, CH₂Br), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂Et/ OC'H'₂Et), 3.81 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂Et/ OC'H'₂Et), 2.41 (s, 3H, ArCH₃), 1.90 (m, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.11 (m, 6H, O((CH₂)₂CH₃)). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.0/ 151.9 (Ar-C-OC₃H₇/ Ar-C-OC'₃H'₇), 135.2 (Ar-C-Me), 130.8 (Ar-C-CH₂), 120.7 (Ar-C-Br), 120.3 (Ar-C-Br), 75.6/ 75.1 (OCH₂Et / OC'H'₂Et), 29.1 (CH₂Br), 23.5/ 23.5 (OCH₂CH₂Me/ OC'H'₂C'H'₂Me'), 17.9 (ArCH₃), 10.7/ 10.5

(O(CH₂)₂)CH₃/ O(C'H'₂)₂C'H'₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (m), 2936 (w), 2878 (w), 2851 (vw), 1707 (vw), 1439 (m), 1425 (m), 1367 (s), 1342 (w), 1306 (w), 1277 (vw), 1254 (w), 1217 (m), 1190 (s), 1134 (vw), 1101 (w), 1057 (s), 1026 (s), 995 (m), 968 (vs), 897 (m), 879 (w), 858 (w), 775 (w), 762 (w), 741 (m), 679 (w), 633 (m), 586 (w), 544 (s), 519 (w). **HRMS** (EI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 457.8915, found: 457.8912 (13) [M]⁺, 378.9740 (24), 336.9272 (39), 294.8801 (100). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₉O₂Br₃: C 36.63, H 4.17; found: C 36.86, H 4.13.

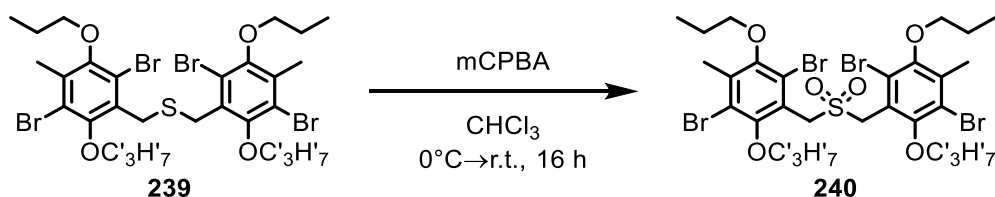
Synthesis of bis(2,5-dibromo-4-methyl-3,6-dipropoxybenzyl)sulfide **239**



238 (11.5 g, 25 mmol) was dissolved in ethanol (250 mL). Six pellet of sodium hydroxide and sodium sulfide (3.00 g, 12.5 mmol) were added. The mixture was stirred under reflux overnight before the solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in water (150 mL) and extracted with diethyl ether (2 × 100 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the product **239** (9.60 g, 12.2 mmol, 97%) as an off-white solid.

M.p.: 90-94 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.08 (s, 4H, CH₂S), 3.92 (t, J = 6.6 Hz, 4H, OC'H'₂Et), 3.77 (t, J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂Et), 2.39 (s, 6H, ArCH₃), 1.86 (sext., J = 7.1 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.79 (sext., J = 7.1 Hz, 4H, OC'H'₂C'H'₂Me'), 1.07 (t, J = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃), 1.02 (t, J = 7.4 Hz, 6H, O(C'H'₂)₂C'H'₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.7 (Ar-C-OC'₃H'₇), 151.6 (Ar-C-OC₃H₇), 133.2 (Ar-C-Me), 131.3 (Ar-C-CH₂), 120.5 (Ar-C-Br), 120.2 (Ar-C-Br), 76.1 (OC'H'₂Et), 75.0 (OCH₂Et), 33.3 (CH₂S), 23.5/ 23.5 (OCH₂CH₂Me/ OC'H'₂C'H'₂Me'), 17.7 (ArCH₃), 10.7 (O(CH₂)₂)CH₃), 10.6 (O(C'H'₂)₂)C'H'₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (w), 2932 (w), 2876 (w), 2849 (vw), 1472 (vw), 1435 (m), 1423 (m), 1377 (m), 1366 (s), 1342 (w), 1306 (vw), 1279 (vw), 1256 (w), 1229 (w), 1192 (m), 1144 (w), 1101 (w), 1059 (s), 1026 (s), 976 (vs), 922 (w), 901 (m), 874 (m), 835 (w), 800 (w), 779 (m), 743 (m), 721 (w), 663 (m), 644 (m), 619 (m), 609 (m), 602 (m), 594 (m), 577 (m), 565 (m), 554 (m), 540 (m), 527 (m), 517 (m). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 812.9076; found: 1602.8336 [2M+Na]⁺, 812.9095 [M+Na]⁺; **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₃₈Br₄O₂S: C 42.56, H 4.85; found: C 42.77, H 4.92.

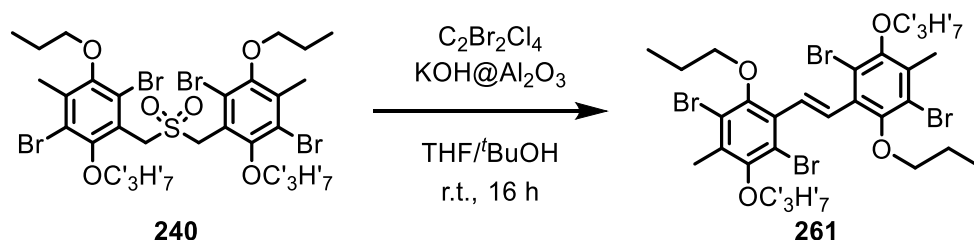
Synthesis of bis(2,5-dibromo-4-methyl-3,6-dipropoxybenzyl)sulfone **240**



Sulfone **240** was synthesized according to **GP6**, to obtain the product **239** as a colourless solid (33.0 g, 40.1 mmol, 93%).

M.p.: 149 °C. **¹H NMR** (700 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.78 (s, 4H, CH₂SO₂), 3.97 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, OC'H₂Et), 3.80 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂Et), 2.42 (s, 6H, ArCH₃), 1.86 (sext., *J* = 6.9 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.80 (sext., *J* = 7.2 Hz, 4H, OC'H₂C'H₂Me'), 1.07 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃), 0.99 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (176 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.7 (Ar-C-OC₃H₇), 152.0 (Ar-C-OC₃H₇), 135.8 (Ar-C-Me), 122.4 (Ar-C-CH₂), 121.6 (Ar-C-Br), 120.5 (Ar-C-Br), 76.0 (OC'H₂Et), 75.2 (OCH₂Et), 56.7 (CH₂SO₂), 23.5/ 23.4 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 18.0 (Ar-CH₃), 10.6 (O(CH₂)₂CH₃), 10.5 (O(C'H₂)₂C'H₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3007 (vw), 2963 (m), 2934 (m), 2876 (w), 1722 (vw), 1441 (m), 1423 (m), 1366 (vs), 1344 (m), 1321 (m), 1277 (vw), 1254 (m), 1219 (vw), 1196 (s), 1132 (s), 1099 (w), 1061 (s), 1028 (s), 997 (s), 974 (s), 953 (m), 922 (w), 903 (m), 876 (w), 856 (m), 783 (m), 743 (m), 702 (m), 638 (w), 617 (w), 598 (vw), 577 (m), 563 (w), 550 (w), 530 (m), 519 (m). **HRMS** (ESI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 844.8974, found: 1666.8240 [2M+Na]⁺, 844.9026 [M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₃₈O₆Br₄S: C 40.90, H 4.66; found: C 40.88, H 4.74.

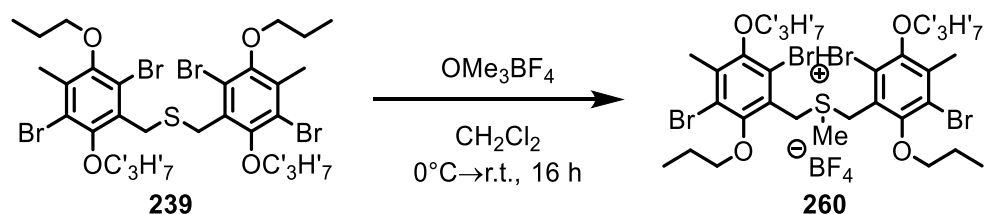
Synthesis of (E)-1,2-bis(2,5-dibromo-4-methyl-3,6-dipropoxyphenyl)ethene **261**



Stilbene **261** was synthesized according to **GP7** from sulfone (411 mg, 811 μmol) to obtain the product **261** after column chromatography (SiO₂, PE:DCM, 2:1) as a colourless solid (131 mg, 205 μmol, 35%).

M.p.: 111-115°C. **¹H NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.45 (s, 2H, ArHC=CH), 3.84 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, OCH₂Et/ OC'H₂Et), 3.81 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂Et/ OC'H₂Et), 2.43 (s, 6H, ArCH₃), 1.87 (sext., *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.80 (sext., *J* = 7.2 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.08 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃), 0.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 151.8/ 151.6 (Ar-C-OC₃H₇/ Ar-C-OC₃H₇), 133.5 (Ar-C-Me), 131.4 (ArC=CAr), 130.9/ 121.7/ 119.6 (Ar-C-C=C/ Ar-C-Br/ Ar-C-Br), 75.1/ 74.9 (OC'H₂Et), 23.8/ 23.7 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 18.0 (ArCH₃), 10.7/ 10.6 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (m), 2936 (w), 2922 (w), 2878 (w), 1460 (m), 1435 (m), 1371 (s), 1302 (vw), 1275 (m), 1219 (w), 1196 (m), 1117 (w), 1032 (s), 999 (vs), 970 (m), 920 (vw), 901 (m), 773 (s), 760 (m), 694 (vw), 677 (vw). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 755.9306, found: 755.9310 (100), 629.7919 (15), 585.7375 (33), 547.8698(29), 505.8218 (34), 469.9596 (20), 427.9067 (51), 376.9571 (79), 336.9211 (40), 294.8792 (46), 253.9955 (20), 67.0181 (41). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₃₆O₄Br₄: C 44.47, H 4.80; found: C 44.32, H 4.95.

Synthesis of bis(2,5-dibromo-4-methyl-3,6-dipropoxybenzyl)methylsulfonium tetrafluoroborate **260**



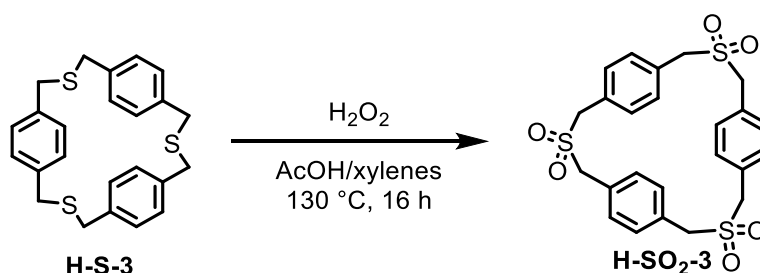
Methylsulfonium salt **260** was synthesized adapting a reported procedure from the literature^[56] and obtained as a colourless powder (825 mg, 2.61 mmol, quant.).

M.p.: 61 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 4.97 (q, *J* = 13.4 Hz, 4H, CH₂S), 4.02-3.93 (m, 4H, OCH₂Et), 3.79 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OC'H₂Et), 3.04 (s, 3H, SCH₃), 2.45 (s, 6H, ArCH₃), 1.92-1.82 (m, 8H, OCH₂CH₂Me/OC'H₂C'H₂Me'), 1.08-1.05 (m, 12H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 153.1/ 152.7 (Ar-C-OC₃H₇/ Ar-C-OC₃H₇), 138.5 (Ar-C-Me), 121.5/ 121.4/ 120.8 (Ar-C-Br/ Ar-C-Br/ Ar-C-CH₂), 77.1/ 75.7 (OCH₂Et/ OC'H₂Et'), 44.8 (CH₂S), 24.2 (SCH₃), 23.7/ 23.5 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 18.2 (ArCH₃), 10.6/ 10.4 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹⁹F NMR** (283 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 194.94 (s, BF₄). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3018 (vw), 2964 (w), 2936 (w), 2878 (w), 1439 (m), 1421 (m), 1366 (s), 1344 (w), 1308 (w), 1281 (w), 1246

(w), 1196 (m), 1055 (s), 1026 (vs), 1001 (s), 970 (s), 947 (m), 905 (m), 879 (m), 773 (m), 764 (m), 743 (m), 702 (w), 669 (w). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for $[M]^+$: 804.9418, found: 1696.8876 $[2M-(BF_4)]^+$, 804.9412 $[M-(BF_4)]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{29}H_{41}O_4Br_4SBF_4$: C 39.04, H 4.63; found: C 38.95, H 4.57.

2.7.2. Syntheses of Sulfone Cyclophanes of Chapter 3.6.3

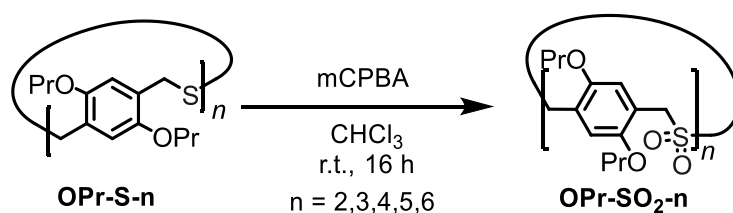
Synthesis of H-SO₂-3



The sulfone was synthesized according to a modified literature known procedure.^[57] The corresponding thioether (35.0 mg, 64.2 μmol , 1.0 eq) was stirred in acetic acid (10 mL) and xylene (20 mL). Hydrogen peroxide was added (660 μL , 6.42 mmol, 100 eq) and the mixture was stirred at 70 $^\circ\text{C}$ overnight. The reaction turned yellow and the precipitate was collected by filtration. The remaining solid was washed with methanol (20 mL) and diethyl ether (20 mL) to obtain the product as a colourless solid (39.4 mg, 78.2 μmol , 91%).

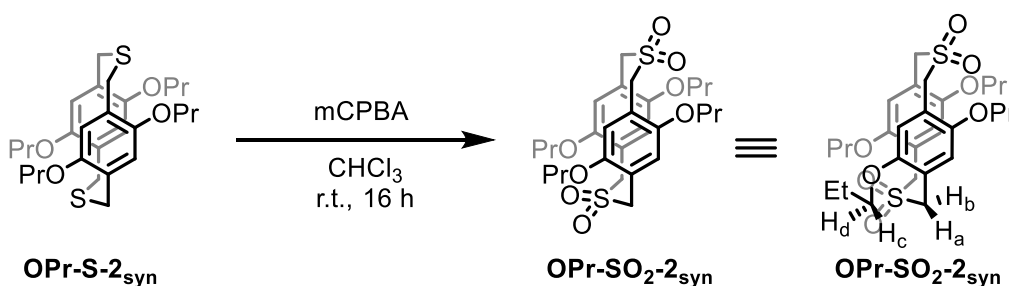
M.p.: 372-375 $^\circ\text{C}$. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.98 (s, 16H, Ar-H), 4.40 (s, 16H, CH_2SO_2). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 131.2 (Ar-C-H), 129.2 (Ar-C- CH_2), 60.6 (CH_2SO_2). **FT-IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3051 (vw), 3038 (vw), 3003 (vw), 2976 (vw), 2937 (vw), 2926 (vw), 2286 (vw), 1952 (vw), 1929 (vw), 1906 (vw), 1811 (vw), 1715 (vw), 1609 (vw), 1510 (w), 1454 (vw), 1423 (w), 1410 (w), 1379 (vw), 1296 (s), 1254 (s), 1204 (w), 1157 (m), 1138 (w), 1107 (vs), 1024 (w), 974 (vw), 957 (w), 914 (w), 893 (m), 868 (m), 856 (m), 827 (m), 793 (m), 777 (m), 748 (w), 716 (s), 673 (w), 640 (vw), 617 (s). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for $[M+\text{Na}]^+$: 527.0627, found: 1031.1376 $[2M+\text{Na}]^+$, 527.2112 $[M+\text{Na}]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $C_{32}H_{32}O_8S_4 \cdot \frac{2}{5}\text{DCM}$: C 55.06, H 4.68; found: C 54.90, H 4.89.

Synthesis of Propoxy Cyclophanes OPr-SO₂-*n*



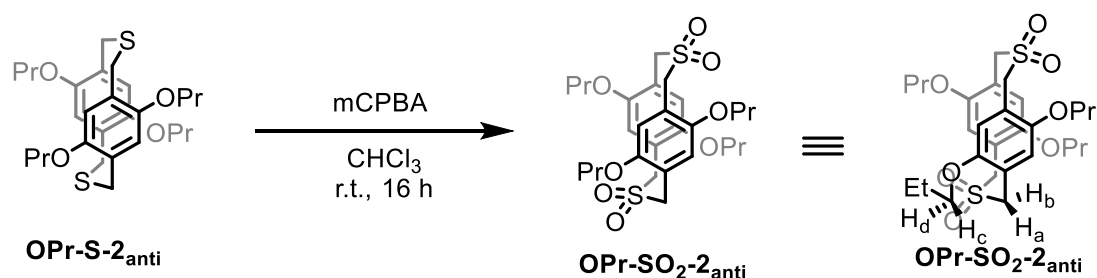
The sulfone macrocycles **OPr-SO₂-*n*** were synthesized according to **GP6** from the corresponding isolated sulfide macrocycle **OPr-S-*n***.

Synthesis of OPr-SO₂-2_{syn}



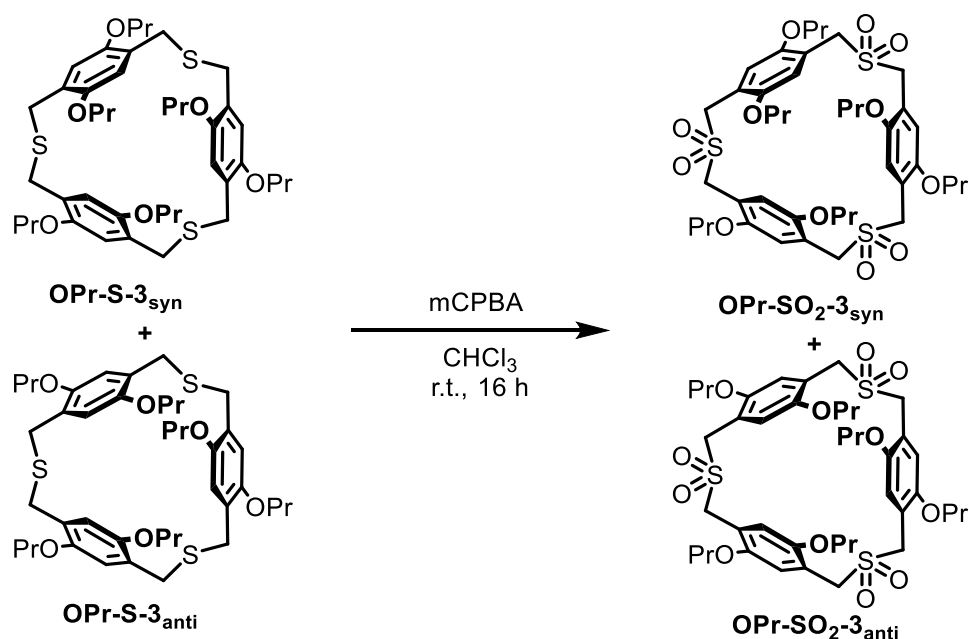
OPr-SO₂-2_{syn} was synthesized from **OPr-S-2_{syn}** according to **GP6** and obtained as a colourless powder (260 mg, 457 μmol , 92%).

M.p.: 300 °C (dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.00 (s, 4H, Ar-H), 5.03 (d, $J = 14.6$ Hz, 4H, CH_aSO₂), 3.95 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 3.84 (d, $J = 14.5$ Hz, 4H, CH_bSO₂), 3.62 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 1.80 (m, 8H, OCH₂CH₂Me), 1.02 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.1 (Ar-C-OPr), 118.8 (Ar-C-CH₂), 114.3 (Ar-C-H), 71.0 (OCH₂Et), 54.5 (OCH₂CH₂Me), 22.8 (CH₂SO₂), 10.7 (O(CH₂)CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2988 (vw), 2966 (w), 2943 (vw), 2928 (vw), 2899 (vw), 2878 (w), 1614 (vw), 1514 (m), 1477 (w), 1421 (m), 1404 (w), 1321 (w), 1310 (w), 1288 (m), 1258 (w), 1223 (s), 1194 (m), 1153 (w), 1134 (w), 1111 (vs), 1047 (m), 1028 (s), 974 (w), 905 (m), 891 (m), 878 (m), 858 (w), 793 (w), 766 (w), 727 (m), 644 (m). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 591.2057; found: 591.2057 [M+Na]⁺, 1159.4227 [2M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₈H₂₆O₈S₂ · $\frac{1}{7}$ H₂O: C 58.87, H 7.11; found: C 58.71, H 7.16.

Synthesis of OPr-SO₂-2_{anti}

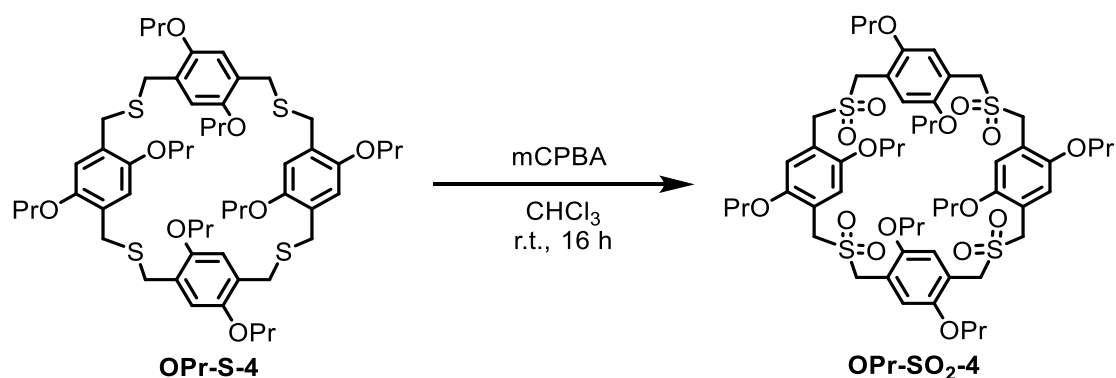
OPr-SO₂-2_{anti} was synthesized from OPr-S-2_{anti} according to GP6 and obtained as a colourless powder (250 mg, 450 μmol, 88%).

M.p.: 213-215 °C (Melting); 230 °C (dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.00 (s, 4H, Ar-H), 4.84 (d, *J* = 14.6 Hz, 4H, CH_aSO₂), 4.04 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 3.91 (d, *J* = 14.7 Hz, 4H, CH_bSO₂), 3.74 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 1.85 (sext., *J* = 7.1 Hz, 8H, OCH₂CH₂Me), 1.08 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.5 (Ar-C-OPr), 119.4 (Ar-C-CH₂), 115.5 (Ar-C-H), 71.2 (OCH₂Et), 56.7 (OCH₂CH₂Me), 22.9 (CH₂SO₂), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (w), 2939 (w), 2907 (w), 2878 (w), 1726 (vw), 1612 (vw), 1508 (m), 1475 (w), 1421 (m), 1389 (m), 1300 (vs), 1259 (w), 1238 (m), 1219 (s), 1188 (m), 1136 (w), 1109 (vs), 1067 (m), 1045 (m), 1016 (m), 988 (m), 976 (m), 914 (w), 897 (m), 881 (m), 851 (w), 789 (w), 779 (w), 760 (w), 737 (vw), 704 (w), 652 (m), 623 (w), 608 (w). **HRMS** (ESI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 591.2057; found: 591.2057 [M+Na]⁺, 1159.4227 [2M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₈H₂₆O₈S₂: C 59.13, H 7.09; found: C 58.41, H 7.08.

Synthesis of OPr-SO₂-3_{syn/anti}

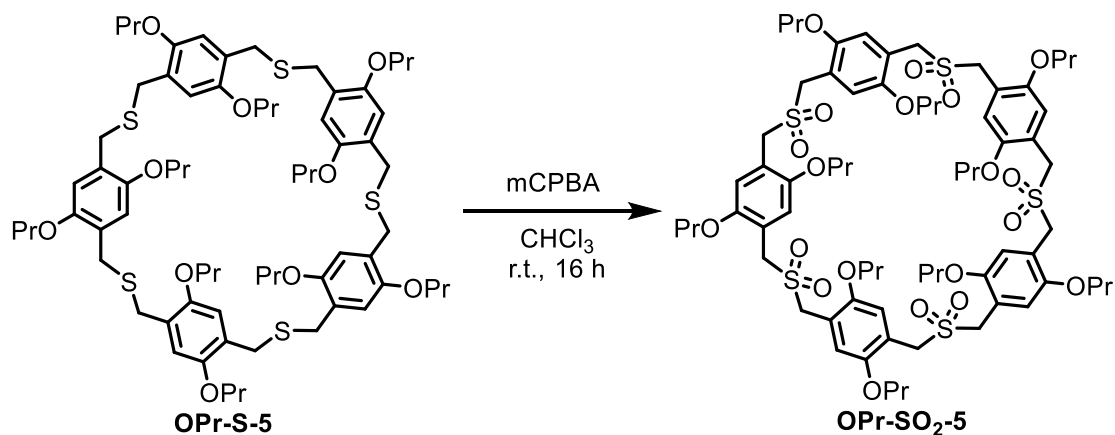
OPr-SO₂-3_{syn/anti} was synthesized from **OPr-S-3_{syn/anti}** according to **GP6** and obtained as a colourless powder (2.55 g, 2.99 mmol, 99%). The mixture was not separated, therefore the different observed isomers by NMR were noted as a and b, but not assigned to *syn* or *anti*.

M.p.: 268 °C (dec.). Due to the formation of rotamers, as shown above exemplaric for *syn* and *anti*, it is not possible to give a detailed assignment for all protons. The aromatic proton at 6.83 ppm was calibrated to an integral of 2.0 and was mentioned as isomer a, whereas the broad singlet at 6.50 ppm was assigned as isomer b. The whole assignment originated from this definition and the sum of integrals fitted with those expected. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.83^a (s, 2H, Ar-H), 6.73^a (s, 2H, Ar-H), 6.71^b (bs), 6.50^a (s, 2H, Ar-H), 4.81^{a/b} (m, 3H, CH₂SO₂), 4.50^a (d, *J* = 13.8 Hz, 2H, CH₂SO₂), 4.23^a (d, *J* = 14.7 Hz, 2H, CH₂SO₂), 4.09-4.06^b (m, 1H, CH₂SO₂), 4.04-3.94^a (m, 6H, CH₂SO₂), 3.87-3.83^{a/b} (m, 3H, OCH₂Et), 3.75-3.70^a (m, 4H, OCH₂Et), 3.67-3.64^{a/b} (m, 3H OCH₂Et), 3.58-3.49^a (m, 4H, OCH₂Et), 1.80-1.72^{a/b} (m, 10H, OCH₂CH₂Me), 1.69-1.63^a (m, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.05-0.99^{a/b} (m, 15H, O(CH₂)₂CH₃), 0.96^a (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.0^a (Ar-C-OPr), 150.6^b (Ar-C-OPr), 150.4^a (Ar-C-OPr), 150.1^a (Ar-C-OPr), 118.9^a (Ar-C-CH₂), 118.7^a (Ar-C-CH₂), 118.2^a (Ar-C-CH₂), 116.9^a (Ar-C-CH₂), 114.7^a (Ar-C-H), 114.5^a (Ar-C-H), 114.5^a (Ar-C-H), 113.8^b (Ar-C-H), 70.4^a (OCH₂Et), 70.4^b (OCH₂Et), 70.4^a (OCH₂Et), 70.0^a (OCH₂Et), 55.7^b (CH₂SO₂), 54.3^a (CH₂SO₂), 54.2^a (CH₂SO₂), 51.3^a (CH₂SO₂), 22.6^b (OCH₂CH₂Me), 22.5^a (OCH₂CH₂Me), 22.4^a (OCH₂CH₂Me), 22.3^a (OCH₂CH₂Me), 10.6^b (O(CH₂)₂CH₃), 10.5^a (O(CH₂)₂CH₃), 10.5^a (O(CH₂)₂CH₃), 10.3^a (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (w), 2937 (w), 2878 (w), 1612 (vw), 1510 (m), 1475 (w), 1421 (m), 1394 (m), 1312 (s), 1302 (s), 1215 (vs), 1155 (w), 1140 (m), 1119 (vs), 1065 (m), 1043 (m), 1013 (m), 986 (m), 905 (m), 781 (w), 766 (w), 708 (w), 692 (vw), 665 (m), 621 (vw). **HRMS** (ESI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 875.3139; found: 1727.6426 [2M+Na]⁺, 870.3095 [M+NH₄]⁺, 875.3148 [M+Na]⁺, 891.2888 [M+K]⁺. **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 875.3139; found: 875.3142 [M+Na]⁺, 811.3525 [M-SO₂+Na]⁺, 747.3905 [M-2SO₂+Na]⁺, 683.4286 [M-3SO₂+Na]⁺, 660.4389 [M-3SO₂]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₂H₆₀O₁₂S₃ · CHCl₃: C 53.11, H 6.32; found: C 52.78, H 6.48.

Synthesis of OPr-SO₂-4

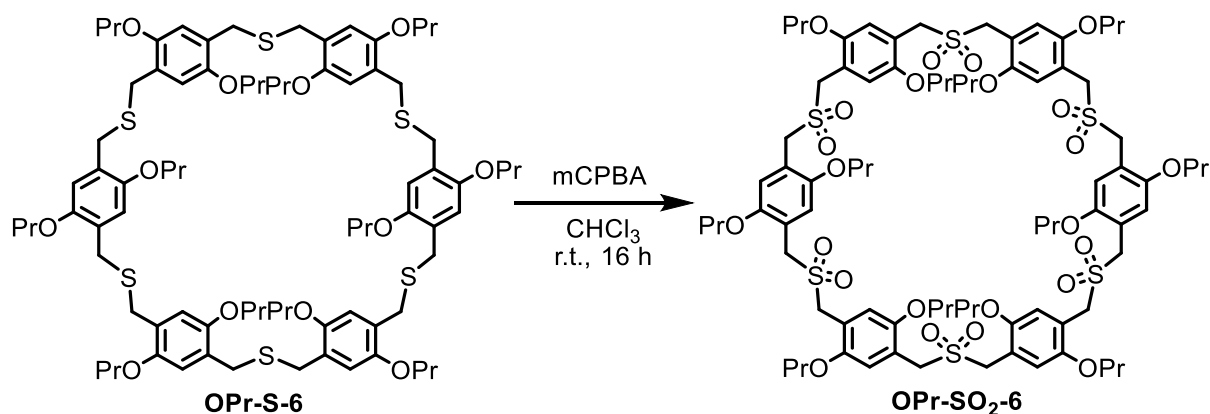
OPr-SO₂-4 was synthesized from **OPr-S-4** according to **GP6** and was obtained as a colourless powder (83.4 mg, 73.3 μmol , 86%).

M.p.: 240-254 °C (dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.84 (s, 8H, Ar-H), 4.29 (s, 16H, CH₂SO₂), 3.77 (t, J = 6.5 Hz, 16H, OCH₂Et), 1.68 (sext., J = 7.1 Hz, 16H, OCH₂CH₂Me), 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 24H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.9 (Ar-C-OPr), 118.2 (Ar-C-CH₂), 115.6 (Ar-C-H), 70.7 (OCH₂Et), 53.4 (CH₂SO₂), 22.6 (OCH₂CH₂Me), 10.7 (O(CH₂)CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2966 (w), 2936 (w), 2876 (w), 1728 (vw), 1670 (vw), 1614 (vw), 1510 (s), 1474 (w), 1462 (w), 1421 (m), 1391 (m), 1313 (s), 1304 (s), 1242 (m), 1215 (vs), 1182 (m), 1155 (m), 1142 (m), 1121 (m), 1105 (m), 1063 (m), 1043 (m), 1013 (s), 970 (m), 905 (m), 887 (w), 874 (m), 847 (w), 783 (w), 764 (w), 731 (vw), 698 (w), 675 (vw), 660 (m). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 1159.4221; found: 1159.4232 [M+Na]⁺, 1154.4679 [M+NH₄]⁺; **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 1159.4221; found: 1159.4227 [M+Na]⁺, 1095.4610 [M-SO₂+Na]⁺, 1031.4992 [M-2SO₂+Na]⁺, 967.5372 [M-3SO₂+Na]⁺, 903.5755 [M-4SO₂+Na]⁺, 880.5855 [M-4SO₂]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₅₆H₈₀O₁₆S₄ · $\frac{7}{8}$ CHCl₃: C 55.01, H 6.56; found: C 55.14, H 6.39.

Synthesis of OPr-SO₂-5

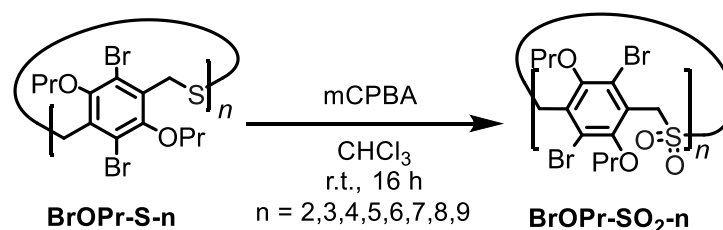
OPr-SO₂-5 was synthesized from **OPr-S-5** according to **GP6** and was obtained as a colourless powder (58.0 mg, 40.8 μ mol, 87%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.89 (s, 10H, Ar-H), 4.29 (s, 20H, CH₂SO₂), 3.83 (t, J = 6.5 Hz, 20H, OCH₂Et), 1.72 (sext., J = 7.1 Hz, 20H, OCH₂CH₂Me), 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 30H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.2 (Ar-C-OPr), 118.0 (Ar-C-CH₂), 115.9 (Ar-C-H), 70.8 (OCH₂Et), 52.8 (CH₂SO₂), 22.7 (OCH₂CH₂Me), 10.7 (O(CH₂)CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2966 (s), 2936 (m), 2878 (m), 1722 (vw), 1680 (vw), 1618 (w), 1512 (s), 1474 (m), 1423 (s), 1394 (m), 1308 (s), 1242 (m), 1217 (vs), 1184 (m), 1136 (m), 1119 (s), 1065 (m), 1045 (m), 1016 (m), 988 (m), 897 (m), 874 (w), 793 (w), 770 (vw), 692 (vw), 663 (w), 636 (vw), 509 (m), 451 (vw). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 1443.5304, found: 1459.5074 [M+K]⁺, 1443.5333 [M+Na]⁺, 1438.5779 [M+NH₄]⁺; **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 1443.5304; found: 1459.5048 [M+K]⁺, 1443.5303 [M+Na]⁺, 1379.5690 [M-SO₂+Na]⁺, 1315.6071 [M-2SO₂+Na]⁺, 1251.6450 [M-3SO₂+Na]⁺, 1187.6832 [M-4SO₂+Na]⁺, 1123.7218 [M-5SO₂+Na]⁺, 1100.7313 [M-5SO₂]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₇₀H₁₀₀O₂₀S₅ · $\frac{5}{3}$ CHCl₃: C 53.11, H 6.32; found: C 53.15, H 6.56.

Synthesis of OPr-SO₂-6

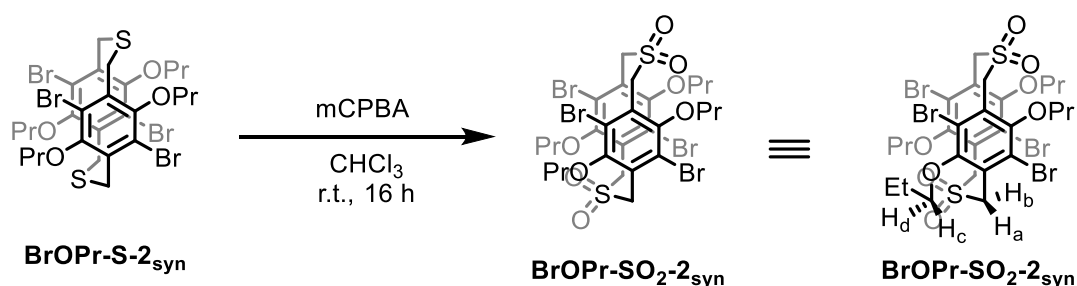
OPr-SO₂-6 was synthesized from **OPr-S-6** according to **GP6** and was obtained as a colourless powder (30.5 mg, 17.8 μmol , 100%).

M.p.: 280 °C (320-325 °C dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.97 (s, 12H, Ar-H), 4.31 (s, 24H, CH₂SO₂), 3.89 (t, J = 6.5 Hz, 24H, OCH₂Et), 1.74 (sext., J = 7.1 Hz, 24H, OCH₂CH₂Me), 0.98 (t, J = 7.4 Hz, 36H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.3 (Ar-C-OPr), 117.8 (Ar-C-CH₂), 116.2 (Ar-C-H), 70.9 (OCH₂Et), 52.7 (CH₂SO₂), 22.8 (OCH₂CH₂Me), 10.7 (O(CH₂)CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3078 (vw), 3055 (vw), 2966 (s), 2930 (s), 2878 (m), 2764 (vw), 2741 (vw), 1734 (w), 1680 (w), 1614 (w), 1512 (s), 1474 (m), 1425 (s), 1396 (s), 1315 (s), 1248 (m), 1219 (vs), 1184 (m), 1161 (m), 1128 (s), 1065 (m), 1047 (m), 1028 (s), 988 (m), 901 (m), 860 (w), 785 (w), 766 (vw), 692 (w), 638 (m), 563 (vw), 509 (m), 492 (w), 473 (w), 444 (w). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 1727.6386, found: 1727.6398 [M+Na]⁺, 875.3144 [M+2Na]⁺. **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 1727.6386; found: 1727.6410 [M+Na]⁺, 1663.6790 [M-SO₂+Na]⁺, 1599.7166 [M-2SO₂+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₈₄H₁₂₀O₂₄S₆ · $\frac{7}{4}$ CHCl₃: C 53.78, H 6.41; found: C 53.53, H 6.63.

Synthesis of Bromopropoxy Cyclophanes BrOPr-SO₂-*n*

The sulfone macrocycles **BrOPr-SO₂-*n*** were synthesized according to **GP6** from the corresponding sulfide macrocycle **BrOPr-S-*n***.

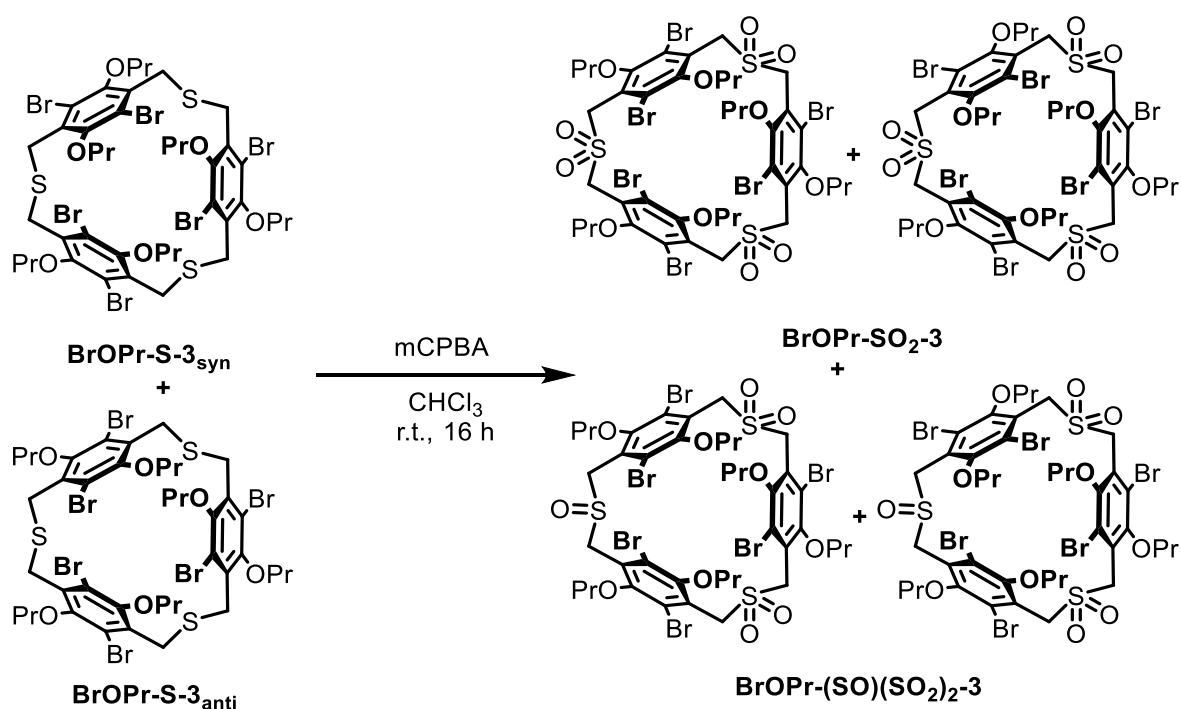
Synthesis of BrOPr-SO₂-2_{syn}



BrOPr-SO₂-2_{syn} was synthesized according to **GP6** and was obtained as a colourless powder (8.30 mg, 9.39 μmol , 94%).

M.p.: 285 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.00 (d, J = 14.1 Hz, 4H, CH_{a/b}SO₂), 4.86 (d, J = 14.1 Hz, 4H, CH_{a/b}SO₂), 3.97 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 3.88 (m, 4H, OCH_{c/d}Et), 1.92 (m, 8H, OCH₂CH₂Me), 1.10 (t, J = 7.4 Hz, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.7 (Ar-C-OPr), 126.4 (Ar-C-CH₂), 121.7 (Ar-C-Br), 76.1 (OCH₂Et), 63.3 (CH₂SO₂), 23.3 (OCH₂CH₂Me), 10.6 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2966 (w), 2939 (w), 2889 (w), 2878 (w), 2853 (vw), 1481 (w), 1458 (w), 1427 (s), 1396 (m), 1381 (m), 1366 (s), 1344 (m), 1313 (s), 1283 (m), 1263 (s), 1246 (w), 1234 (w), 1194 (m), 1151 (m), 1115 (vs), 1059 (m), 1038 (w), 1001 (vs), 945 (w), 922 (w), 908 (m), 883 (w), 858 (s), 798 (s), 752 (m), 733 (w), 685 (w), 660 (w), 625 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 906.8442, found: 922.8180 [M+K]⁺, 906.8442 [M+Na]⁺, 842.8822 [M-SO₂+Na]⁺, 755.9304 [M-2SO₂]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₃₆Br₄O₈S₂: C 38.03, H 4.10; found: C 38.57, H 4.34.

Synthesis of BrOPr-SO₂-3_{syn/anti}



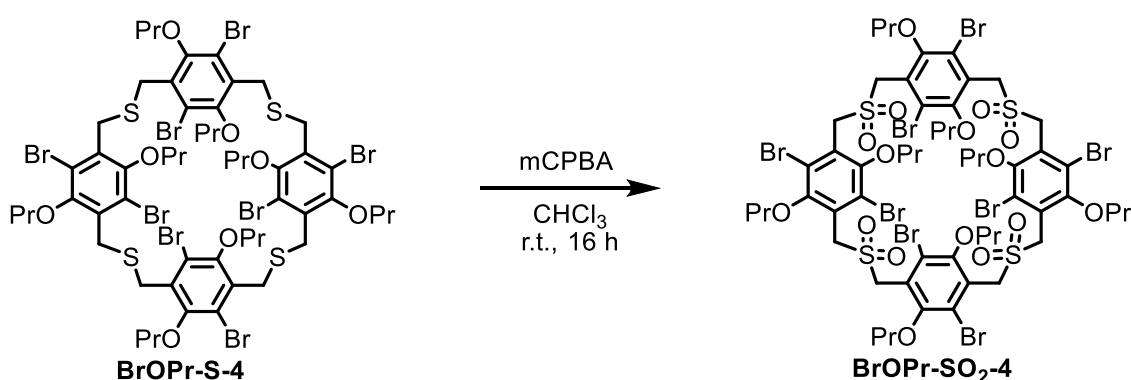
Oxidation of **BrOPr-S-3_{syn/anti}** was performed according to **GP6** and the products were obtained as a colourless powder in a total yield of (121 mg, 91.2 μ mol, 91%). This powder consisted not only of **BrOPr-SO₂-3** but also of an incomplete oxidation product **BrOPr-(SO)(SO₂)₂-3**. An aliquot of 50.0 mg of this mixture was separated by GPC (B-a) to obtain the products **BrOPr-SO₂-3** (38.6 mg, 29.1 μ mol, 70%) and **BrOPr-(SO)(SO₂)₂-3** (11.2 mg, 8.44 μ mol, 20%). No further analysis of those products regarding containing isomers was performed.

BrOPr-SO₂-3: M.p.: 137-142 °C (252 °C dec.). Due to the formation of rotamers, it is not possible to give a detailed assignment for all protons. No clear reference integral could be determined; therefore, no defined integrals could be given. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.10 (d, J = 14.9 Hz, CH₂SO₂), 4.97 (m, CH₂SO₂), 4.84 (m, CH₂SO₂), 4.77 (s, CH₂SO₂), 4.31 (m, CH₂SO₂/ OCH₂Et), 3.97 (m, CH₂SO₂/ OCH₂Et), 3.80 (m, OCH₂Et), 3.60 (m, OCH₂Et), 3.52 (m, OCH₂Et), 3.45 (m, OCH₂Et), 3.38 (m, OCH₂Et), 3.30 (m, OCH₂Et), 3.20 (m, OCH₂Et), 1.93 (m, OCH₂Et), 1.77 (m, OCH₂Et), 1.70 (m, OCH₂Et), 1.60 (m, OCH₂Et), 1.38 (t, J = 7.1 Hz, O(CH₂)₂CH₃), 1.15 (m, O(CH₂)₂CH₃), 1.07 (m, O(CH₂)₂CH₃), 0.96 (t, J = 7.4 Hz, O(CH₂)₂CH₃), 0.90 (m, O(CH₂)₂CH₃), 0.85 (t, J = 7.5 Hz, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.9/ 153.8/ 153.7/ 153.6/ 153.4/ 151.6 (Ar-C-OPr), 129.6/ 129.2/ 127.8/ 126.9/ 124.8/ 124.4/ 122.1/ 121.5/ 121.3/ 121.2/ 121.1/ 120.4 (Ar-C-Br/ Ar-C-CH₂), 76.6/ 76.6/ 76.5/ 76.5/ 76.4/ 76.4/ 76.2/ 76.0/ 75.4/ 75.1/ 75.0 (OCH₂Et), 68.0 (OCH₂Et), 60.5/ 60.4/ 60.2/ 59.5/ 58.7/ 58.0/ 52.8 (CH₂SO₂), 23.6/ 23.5/ 23.4/ 23.3/ 23.3/ 23.2/ 23.2/ 23.1/ 23.0 (OCH₂CH₂Me), 15.3 ((OCH₂)₂CH₃), 10.9/ 10.7/ 10.6/ 10.6/ 10.5/ 10.5/ 10.4/ 10.4/ 10.2 ((OCH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (w), 2932 (w), 2876 (w), 1720 (vw), 1566 (vw), 1462 (w), 1423 (s), 1369 (s), 1327 (s), 1261 (m), 1194 (m), 1119 (vs), 1055 (m), 991 (vs), 947 (m), 903 (m), 858 (m), 791 (w), 758 (w), 702 (w), 635 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 1348.7708, found: 1364.7454 [M+K]⁺, 1348.7719 [M+Na]⁺, 1284.8105 [M-SO₂+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₂H₅₄Br₆O₁₂S₃: C 38.03, H 4.10; found: C 38.54, H 4.37.

BrOPr-(SO)(SO₂)₂-3: M.p.: 141-144 °C (250 °C dec.). Due to the formation of rotamers, it is not possible to give a detailed assignment for all protons. The integral of the proton signal of the CH₃-groups belong to all contained rotamers and were calibrated 18.0. The sum of integrals resulting thereof fitted with those expected and lead to the assignment as follows: **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.93-4.48 (m, 12H, CH₂S/ OCH₂Et), 4.16-3.46 (m, 12H, CH₂S/ OCH₂Et), 1.95 (m, 12H, OCH₂CH₂Me), 1.10-0.99 (m, 18H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.6/ 153.2/ 152.5 (Ar-C-OPr),

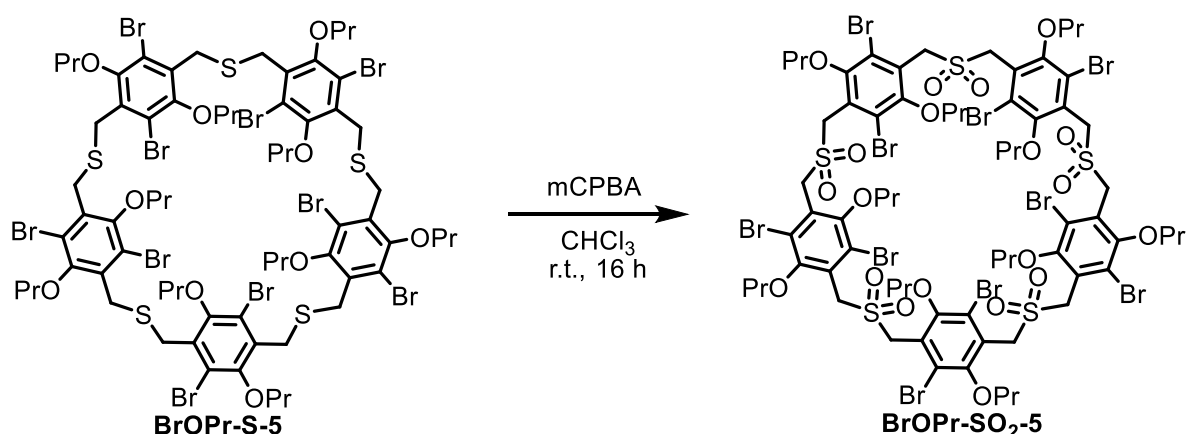
126.6/ 126.6 (Ar-C-Br), 122.0/ 121.8/ 121.6 (Ar-C-CH₂), 76.3/ 76.2/ 75.8 (OCH₂Et), 60.6 (CH₂S), 23.4/ 23.3/ 23.2 (OCH₂CH₂Me), 10.5/10.4 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (m), 2934 (w), 2878 (w), 1564 (vw), 1462 (w), 1423 (s), 1369 (s), 1327 (s), 1261 (m), 1194 (s), 1119 (vs), 1055 (m), 989 (vs), 947 (m), 903 (m), 858 (m), 785 (w), 764 (w), 729 (w), 702 (w), 635 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 1332.7766, found: 1348.7550 [M+O+Na]⁺, 1332.7750 [M+Na]⁺, 1300.8024 [M-SO+K]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₂H₅₆Br₆O₁₁S₃: C 38.49, H 4.15; found: C 38.33, H 4.35.

Synthesis of BrOPr-SO₂-4



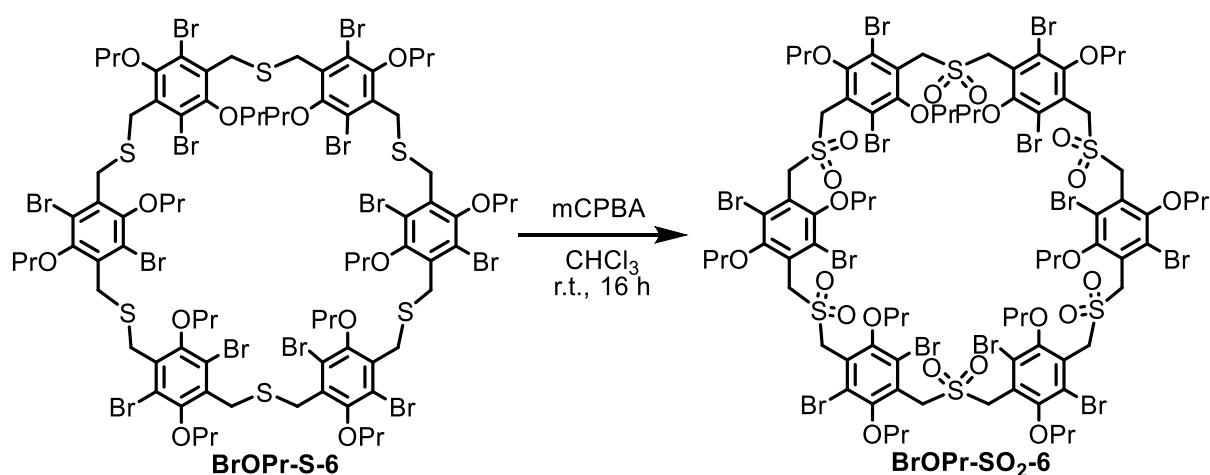
BrOPr-SO₂-4 was synthesized according to **GP6** and obtained as a colourless powder (135 mg, 76.1 μ mol, 76%).

M.p.: 306-307 °C (325-333 °C dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.79 (bs, 16H, CH₂SO₂), 4.02-3.84 (bm, 16H, OCH₂Et), 1.84 (bs, 16H, OCH₂CH₂Me), 1.02 (bs, 24H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.2 (bs, Ar-C-OPr), 126.7 (bs, Ar-C-CH₂), 122.3 (bs, Ar-C-Br), 76.2 (OCH₂Et), 57.3 (bs, CH₂SO₂), 23.3 (OCH₂CH₂Me), 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2997 (vw), 2966 (w), 2937 (w), 2878 (w), 1460 (w), 1421 (s), 1367 (s), 1325 (s), 1265 (m), 1246 (m), 1194 (m), 1150 (m), 1117 (vs), 1096 (m), 1055 (m), 999 (s), 982 (vs), 951 (m), 939 (m), 899 (m), 866 (m), 856 (m), 791 (w), 754 (m), 716 (w), 700 (m), 644 (w), 625 (w). **HRMS** (ESI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 1790.6992, found: 1790.6977 [M+Na]⁺, 1806.6715 [M+K]⁺; **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+K]⁺: 1806.6731, found: 1807.015 [M+K]⁺, 1790.6977 [M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₅₆H₇₂Br₈O₁₆S₄: C 38.03, H 4.10; found: C 37.97, H 4.22.

Synthesis of BrOPr-SO₂-5

BrOPr-SO₂-5 was synthesized according to **GP6** and obtained as a colourless powder (39.4 mg, 17.8 μmol , 89%).

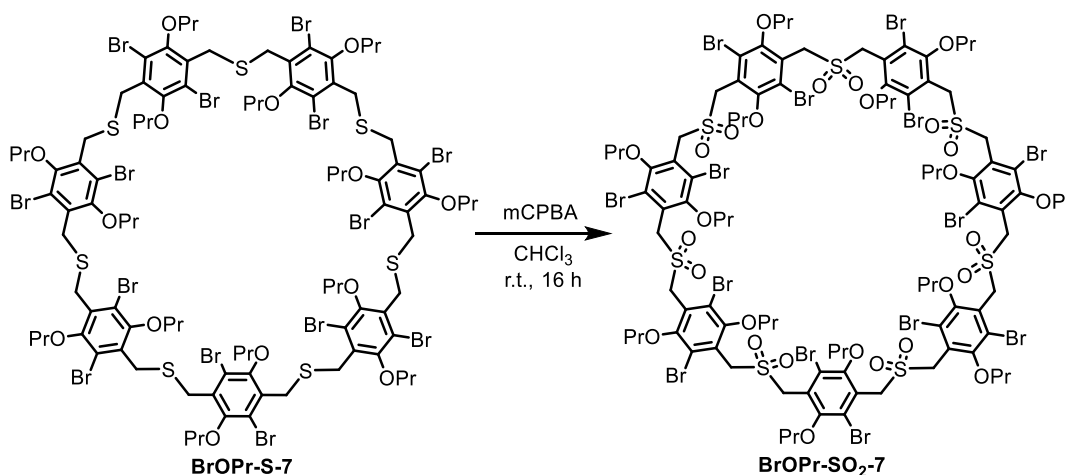
M.p.: 185-191 °C (290 °C dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.78 (s, 20H, CH₂SO₂), 3.97 (t, J = 6.7 Hz, 20H, OCH₂Et), 1.80 (sext., J = 7.2 Hz, 20H, OCH₂CH₂Me), 1.00 (t, J = 7.3 Hz, 30H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.4 (Ar-C-OPr), 126.5 (Ar-C-CH₂), 122.1 (Ar-C-Br), 76.5 (OCH₂Et), 56.8 (CH₂SO₂), 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3024 (vw), 2966 (w), 2937 (w), 2878 (w), 1728 (vw), 1466 (w), 1421 (m), 1371 (s), 1323 (m), 1261 (m), 1194 (s), 1171 (w), 1159 (w), 1121 (s), 1055 (m), 984 (vs), 947 (w), 899 (m), 862 (s), 791 (w), 758 (w), 727 (m), 698 (w), 642 (vw), 615 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 2232.6268, found: 2248.6011 [M+K]⁺, 2232.6299 [M+Na]⁺, 2168.6727 [M-SO₂+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₇₀H₉₀Br₁₀O₂₀S₅: C 38.03, H 4.10; found: C 38.55, H 4.20.

Synthesis of BrOPr-SO₂-6

BrOPrSO₂-6 was synthesized according to **GP6** and obtained as a colourless powder (51.5 mg, 19.4 μ mol, 97%).

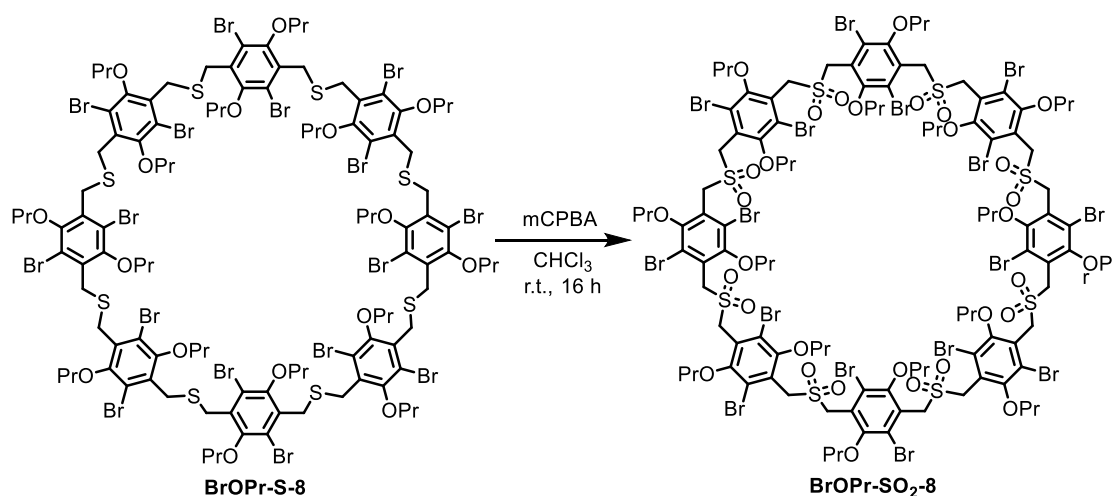
M.p.: 298 °C (300 °C dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.79 (s, 24H, CH₂SO₂), 3.98 (t, J = 6.7 Hz, 24H, OCH₂Et), 1.82 (sext., J = 7.0 Hz, 24H, OCH₂CH₂Me), 1.01 (t, J = 7.4 Hz, 36H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.3 (Ar-C-OPr), 126.4 (Ar-C-CH₂), 122.0 (Ar-C-Br), 76.4 (OCH₂Et), 56.8 (CH₂SO₂), 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (w), 2936 (w), 2876 (w), 1464 (w), 1421 (s), 1371 (s), 1327 (s), 1259 (m), 1192 (m), 1119 (s), 1055 (m), 988 (vs), 947 (m), 901 (m), 862 (s), 789 (w), 758 (w), 725 (w), 700 (w), 640 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 2674.5547, found: 2674.5548 [M+Na]⁺, 2690.5261 [M+K]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₈₄H₁₀₈Br₁₂O₂₄S₆: C 38.03, H 4.10; found: C 38.63, H 4.36.

Synthesis of BrOPr-SO₂-7



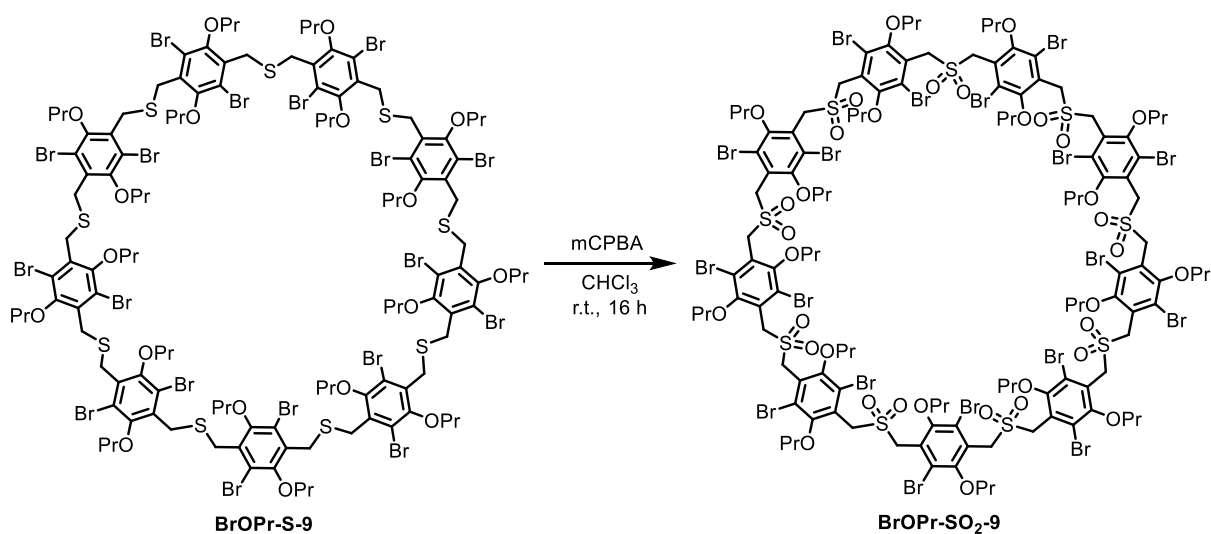
BrOPr-SO₂-7 was synthesized according to **GP6** and obtained as a colourless powder (12.3 mg, 3.97 μ mol, 79%).

M.p.: 186-194 °C (246 °C dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.80 (s, 28H, CH₂SO₂), 3.99 (t, J = 6.7 Hz, 28H, OCH₂Et), 1.83 (sext., J = 7.2 Hz, 28H, OCH₂CH₂Me), 1.01 (t, J = 7.4 Hz, 42H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.4 (Ar-C-OPr), 126.5 (Ar-C-CH₂), 122.1 (Ar-C-Br), 76.4 (OCH₂Et), 57.0 (CH₂SO₂), 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (w), 2936 (w), 2876 (w), 1722 (vw), 1464 (w), 1421 (s), 1369 (s), 1327 (s), 1259 (m), 1192 (m), 1142 (m), 1119 (s), 1055 (m), 989 (vs), 947 (m), 903 (m), 862 (s), 789 (w), 756 (w), 729 (m), 698 (w), 640 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 3318.4815, found: 3134.4630 [M+K]⁺, 3118.4861 [M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₉₈H₁₂₆Br₁₄O₂₈S₇: C 38.03, H 4.10; found: C 38.62, H 4.32.

Synthesis of BrOPr-SO₂-8

BrOPr-SO₂-8 was synthesized according to **GP6** and obtained as a colourless powder (35.0 mg, 9.89 μmol , 99%).

M.p.: 241 °C (dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.81 (s, 32H, CH₂SO₂), 3.99 (t, J = 6.7 Hz, 32H, OCH₂Et), 1.82 (sext., J = 7.2 Hz, 32H, OCH₂CH₂Me), 1.00 (t, J = 7.4 Hz, 48H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.4 (Ar-C-OPr), 126.6 (Ar-C-CH₂), 122.0 (Ar-C-Br), 76.4 (OCH₂Et), 57.1 (CH₂SO₂), 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (s), 2934 (m), 2878 (m), 2855 (w), 1732 (vw), 1718 (vw), 1636 (w), 1462 (w), 1425 (vs), 1369 (vs), 1329 (s), 1263 (m), 1194 (s), 1148 (m), 1119 (s), 1097 (w), 1057 (m), 1038 (w), 999 (s), 951 (w), 922 (w), 905 (w), 862 (m), 791 (w), 760 (vw), 731 (vw), 698 (w), 638 (vw), 617 (vw), 600 (vw), 590 (vw), 532 (vw), 480 (m), 432 (w). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 3560.4094, found: 3576.3975 [M+K]⁺, 3560.4218 [M+Na]⁺, 3544.4256 [M+Li]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₁₂H₁₄₄Br₁₆O₃₂S₈: C 38.03, H 4.10; found: C 38.58, H 4.35.

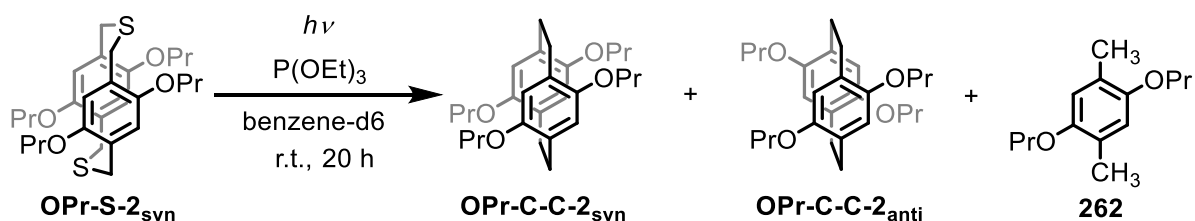
Synthesis of BrOPr-SO₂-9

BrOPr-SO₂-9 was synthesized according to **GP6** and obtained as a colourless powder (9.6 mg, 2.41 μmol , 72%).

M.p.: 228-236 °C (276 °C dec.). **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 4.81 (s, 36H, CH₂SO₂), 3.99 (t, J = 6.7 Hz, 36H, OCH₂Et), 1.82 (sext., J = 7.3 Hz, 36H, OCH₂CH₂Me), 1.00 (t, J = 7.3 Hz, 54H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.4 (Ar-C-OPr), 126.6 (Ar-C-CH₂), 122.0 (Ar-C-Br), 76.4 (OCH₂Et), 57.1 (CH₂SO₂), 23.4 (OCH₂CH₂Me), 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (s), 2934 (s), 2878 (m), 2853 (w), 1734 (vw), 1636 (w), 1462 (m), 1425 (vs), 1369 (vs), 1344 (m), 1329 (s), 1263 (m), 1194 (s), 1146 (m), 1119 (s), 1096 (w), 1057 (m), 1038 (w), 999 (s), 951 (w), 922 (w), 905 (w), 864 (m), 791 (w), 758 (vw), 731 (vw), 698 (w), 679 (vw), 640 (vw), 619 (vw), 596 (vw), 586 (vw), 577 (vw), 480 (m), 432 (w). **HRMS** (ESI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 4002.3372, found: 4018.3171 [M+K]⁺, 4002.3479 [M+Na]⁺, 3986.3608 [M+Li]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₂₆H₁₆₂Br₁₈O₃₆S₉: C 38.03, H 4.10; found: C 38.57, H 4.34.

2.7.3. Sulfur Extruded Cyclophanes

Transformation by Photolysis

Photolysis of OPr-S-2_{syn}

OPr-S-2_{syn} (50.5 mg, 100 μmol) was dissolved in dry deuterated benzene (2 mL) in a NMR tube according to a procedure reported in the literature,^[55d] pre dried triethylphosphite (140 μL , 800 μmol) was added under a cone of argon. The solution was shaken and irradiated afterwards overnight. After full conversion was confirmed by NMR, two of this batches were merged and the solvent was removed under vacuo. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , toluene: hexanes 1:1, $R_f = 0.4$). By GPC (B-b) the dipropoxyxylene fragment (8.0 mg, 36.1 μmol , 18%) was separated from the cyclophanes. The two isomers **OPr-C-C-2_{syn}** and **OPr-C-C-2_{anti}** were separated by HPLC (*n*-hexane:DCM 4:1) to obtain **OPr-C-C-2_{syn}** (8.4 mg, 19.1 μmol , 10%) and **OPr-C-C-2_{anti}** (44.7 mg, 101 μmol , 51%) as colourless solids.

Photolysis of OPr-S-2_{anti}

OPr-S-2_{anti} (50.5 mg, 100 μmol) was photolysed and purified analogue to **OPr-S-2_{syn}**. The two isomers **OPr-C-C-2_{syn/anti}** (57.0 mg, 129 μmol , 65%) were obtained in the same ratio as for **OPr-S-2_{syn}** determined by ^1H NMR.



OPr-C-C-2_{syn}: **M.p.**: 65 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.85 (s, 4H, Ar-H), 3.78-3.74 (m, 4H, $\text{CH}^{c/d}$), 3.58-3.55 (m, 4H, $\text{CH}^{c/d}$), 3.52-3.50 (m, 4H, $\text{CH}^{a/b}$), 2.57-2.54 (m, 4H, $\text{CH}^{a/b}$), 1.77-1.70 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 153.1 (Ar-C-OPr), 128.3 (Ar-C- CH_2), 120.5 (Ar-C-H), 71.3 (OCH_2Et), 29.4 (Ar CH_2), 23.1 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 10.8 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$). **FT-IR** (KBr):

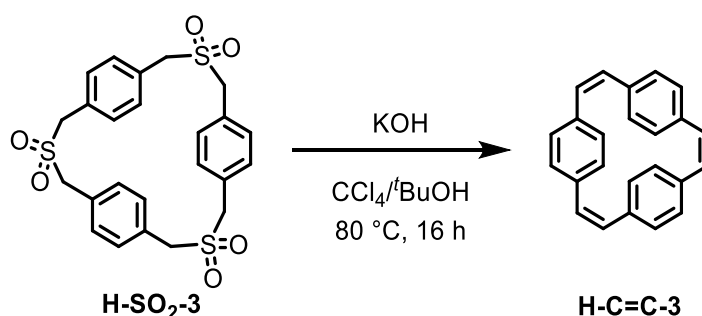
$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (s), 2936 (m), 2878 (m), 1718 (w), 1684 (w), 1676 (w), 1663 (vw), 1653 (w), 1645 (w), 1636 (w), 1616 (vw), 1595 (w), 1568 (vw), 1560 (vw), 1499 (m), 1474 (w), 1437 (vw), 1406 (m), 1393 (m), 1321 (vw), 1296 (w), 1211 (vs), 1128 (w), 1096 (w), 1069 (m), 1051 (m), 1022 (w), 989 (w), 978 (w), 908 (vw), 874 (w), 845 (vw), 766 (vw), 717 (vw), 663 (vw), 473 (vw). **HRMS** (DART, pos): m/z calcd. for [M+H]⁺: 441.2999, found: 441.2992 [M+H]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₄₀O₄ · $\frac{1}{3}$ H₂O: C 75.30, H 9.18.; found: C 75.13, H 8.83.

OPr-C-C-2anti: **M.p.**: 60 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.11 (s, 4H, Ar-*H*), 3.84-3.80 (m, 4H, OCH^{c/d}), 3.67-3.64 (m, 4H, OCH^{c/d}), 3.24-3.19 (m, 4H, CH^{a/b}), 2.65-2.59 (m, 4H, CH^{a/b}), 1.82-1.74 (m, 8H, OCH₂CH₂Me), 1.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.5 (Ar-C-OPr), 129.3 (Ar-C-CH₂), 117.9 (Ar-C-H), 70.3 (OCH₂Et), 29.7 (ArCH₂), 23.2 (OCH₂CH₂Me), 11.1 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2962 (m), 2932 (m), 2891 (w), 2874 (w), 1734 (vw), 1711 (vw), 1678 (vw), 1599 (vw), 1495 (m), 1474 (m), 1458 (m), 1429 (w), 1404 (m), 1391 (m), 1319 (w), 1292 (w), 1240 (w), 1205 (vs), 1126 (w), 1095 (m), 1049 (s), 1026 (m), 986 (m), 970 (m), 957 (m), 905 (m), 874 (m), 854 (w), 825 (w), 766 (w), 700 (w), 677 (w), 665 (w). **HRMS** (DART, pos): m/z calcd. for [M+H]⁺: 441.2999, found: 441.2995 [M+H]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₂₈H₄₀O₄ · $\frac{1}{11}$ CH₂Cl₂: C 75.25, H 9.03.; found: C 75.22, H 9.11.

262: **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.64 (s, 2H, Ar-*H*), 3.88 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, OCH₂Et), 2.20 (s, 6H, ArCH₃), 1.79 (sext., $J = 7.4$ Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.0 (Ar-C-OPr), 124.8 (Ar-C-CH₂), 115.2 (Ar-C-H), 70.7 (OCH₂Et), 23.2 (OCH₂CH₂Me), 16.2 (ArCH₃), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃).

Transformation by Ramberg Bäcklund Rearrangement

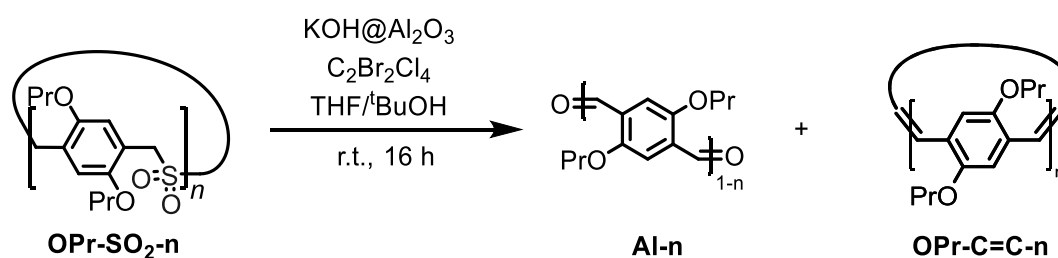
Synthesis of H-C=C-3



The Synthesis of triene **H-SO₂-3** was adapted from a procedure described in the literature.^[58b] The corresponding sulfone (33.6 mg, 50.0 μmol, 1.0 eq) was stirred in *tert*-butanol/tetrachlormethane (1:9, 10 mL). Freshly powdered potassium hydroxide (560 mg, 10 mmol, 200 eq) was added and the mixture was stirred at 70 °C overnight. Water (20 mL) was added and the aqueous phase was extracted with chloroform (3 × 15 mL). The combined organic layers were washed with water (2 × 20 mL) and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure to obtain the desired product with minor impurities as a colourless solid (3.8 mg, 12.4 μmol, 19%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[102c]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.85 (s, 6H, HC=CH), 6.75 (s, 12H, Ar-H). **GC-MS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 306.1, found: 306.2.

Ramberg-Bäcklund Rearrangement of OPr-SO₂-*n*



The Ramberg Bäcklund Rearrangement of **OPr-SO₂-*n*** lead to differing results and product mixtures consisting mainly of **AI-*n*** and **OPr-C=C-*n*** in minor amounts. The procedures, as well as product distributions, are shown together below, followed by the analytical data collected on the isolated compounds.

Ramberg-Bäcklund from OPr-SO₂-2_{syn}

OPr-SO₂-2_{syn} (100 mg, 176 μmol) was converted under the conditions described in **GP7**. After complete separation of the generated product mixture by GPC (A) the following product distribution was obtained: 32.8 min (0.4 mg, 1.60 μmol, 1%, **AI-1**), 31.1 min (22.0 mg, 47.0 μmol, 27%, **AI-2**).

Ramberg-Bäcklund from OPr-SO₂-2_{anti}

OPr-SO₂-2_{anti} (100 mg, 176 μmol) was converted under the conditions described in **GP7**. After complete separation of the generated product mixture by GPC (B-b) the following product distribution was obtained: 58.3 min (4.1 mg, 16.4 μmol, 5%, **AI-1**), 58.9 min (23.0 mg, 49.1 μmol, 27%, **AI-2**).

Ramberg-Bäcklund from OPr-SO₂-3_{syn/anti}

OPr-SO₂-3_{syn/anti} (85.3 g, 100 μmol) was converted under the conditions described in **GP7**. After complete separation of the generated product mixture by GPC (B-b) the following product distribution was obtained: 58.9 min (0.3 mg, 1.20 μmol, 1%, **AI-1**), 58.6 min (1.1 mg, 2.35 μmol, 2%, **AI-2**), 58.3 min (3.0 mg, 100 μmol, 4%, **AI-3**), 57.3 min (1.0 mg, 1.27 μmol, 1%, **OPr-(SO₂)₂-C=C-3**), 58 min (1.0 mg, 1.39 μmol, 1%, **OPr-SO₂-(C=C)₂-3**), 57.1 min (traces, **OPr-C=C-3**).

OPr-SO₂-3_{syn/anti} (21.3 mg, 25 μmol) was alternatively converted with a modification of **GP7** by using KO^tBu (28.1 mg, 250 μmol) instead of KOH@Al₂O₃. Instead of GPC, HPLC (DCM, 0.5% EtOAc, R_t = 1.16 min) was used for purification to obtain **OPr-C=C-3** (2.2 mg, 3.36 μmol, 13%).

Ramberg-Bäcklund from OPr-SO₂-4

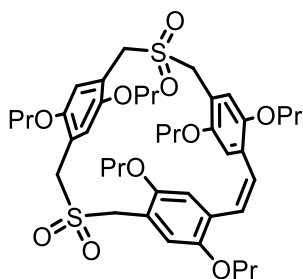
OPr-SO₂-4 (160 mg, 141 μmol) was converted under the conditions described in **GP7**. After complete separation of the generated product mixture by GPC (B-b) the following product distribution was obtained: 57.8 min (14.1 mg, 30.1 μmol, 11%, **AI-2**), 55.5 min (8.0 mg, 11.7 μmol, 6%, **AI-3**), 53.8 min (14.0 mg, 15.5 μmol, 11%, **AI-4**), 57.6 min (3.2 mg, 3.66 μmol, 1%, **OPr-C=C-4**).

Ramberg-Bäcklund from OPr-SO₂-5

OPr-SO₂-5 (170 mg, 120 μmol) was converted under the conditions described in **GP7**. After complete separation of the generated product mixture by GPC (A) the following product distribution was obtained: 31.3 min (2.7 mg, 5.76 μmol, 2%, **AI-2**), 30.1 min (1.7 mg, 2.47 μmol, 1%, **AI-3**), 29.7 min (1.1 mg, 1.22 μmol, 1%, **AI-4**), 28.5 min (3.2 mg, 2.85 μmol, 2%, **AI-5**), (2.4 mg, 2.20 μmol, 2%, **OPr-C=C-5**).

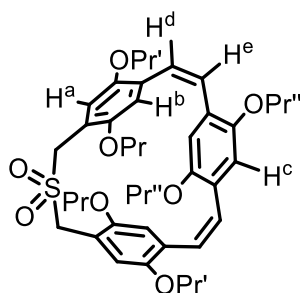
Ramberg-Bäcklund from OPr-SO₂-6

OPr-SO₂-6 (70.0 mg, 41.0 μmol) was converted under the conditions described in **GP7**. After complete separation of the generated product mixture by GPC (A) the following product distribution was obtained: 31.3 min (5.8 mg, 12.4 μmol, 10%, **AI-2**), 30.1 min (2.2 mg, 3.20 μmol, 4%, **AI-3**), 29.7 min (0.3 mg, 331 nmol, 1%, **AI-4**), 28.5 min (0.2 mg, 178 nmol, <1%, **AI-5**), 29.4 min (2.4 mg, 1.83 μmol, 4%, **OPr-C=C-6**).

Analytical Data of Cyclic Di-sulfone-mono-(Z)-en

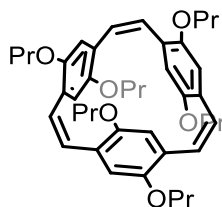
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.89 (s, 1H, Ar-H), 6.78 (d, *J* = 11.5 Hz, 1H, C=CH), 6.70 (m, 2H, Ar-H), 6.66 (s, 1H, Ar-H), 6.51 (m, Ar-H/C=CH), 6.17 (s, 1H, Ar-H), 5.08 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H, CH₂SO₂), 4.88 (m, 2H, CH₂SO₂), 4.73 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H, CH₂SO₂), 4.49 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H, CH₂SO₂), 4.07-3.65 (m, CH₂SO₂/ OCH₂Et), 3.46-3.42 (m, 1H, OCH₂Et), 3.41-3.37 (m, 1H, OCH₂Et), 3.06-3.02 (m, 1H, OCH₂Et), 2.94-2.90 (m, 1H, OCH₂Et), 1.85-1.76 (m, 8H, OCH₂CH₂Me), 1.56-1.53 (m, 2H OCH₂CH₂Me), 1.48-1.41 (m, 2H, OCH₂CH₂Me), 1.07-1.02 (m, 12H, O(CH₂)₂CH₃), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, O(CH₂)₂CH₃), 0.81 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.8 (Ar-C-OPr), 151.2 (Ar-C-OPr), 150.1 (Ar-C-OPr), 149.4 (Ar-C-OPr), 149.2 (Ar-C-OPr), 148.1 (Ar-C-OPr), 129.4 (C=C), 128.6 (Ar-C-C=C), 128.2 (Ar-C-C=C), 126.0 (C=C), 119.6 (Ar-C-CH₂), 118.5 (Ar-C-CH₂), 118.1 (Ar-C-CH₂), 116.5 (Ar-C-H), 116.4 (Ar-C-CH₂), 116.3 (Ar-C-H), 115.6 (Ar-C-H), 113.7 (Ar-C-H), 113.6 (Ar-C-H), 113.1 (Ar-C-H), 71.4 (OCH₂Et), 70.8 (OCH₂Et), 70.7 (OCH₂Et), 70.0 (OCH₂Et), 69.5 (OCH₂Et), 69.3 (OCH₂Et), 58.7 (CH₂SO₂), 58.1 (CH₂SO₂), 55.7 (CH₂SO₂), 55.4 (CH₂SO₂), 23.0 (OCH₂CH₂Me), 22.9 (OCH₂CH₂Me), 22.8 (OCH₂CH₂Me), 22.8 (OCH₂CH₂Me), 22.6 (OCH₂CH₂Me), 21.7 (OCH₂CH₂Me), 11.0 (O(CH₂)₂CH₃), 10.9 (O(CH₂)₂CH₃), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃), 10.7 (O(CH₂)₂CH₃), 10.4 (O(CH₂)₂CH₃). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 809.3364; found: 809.3384 [M+Na]⁺, 786.3485 [M]⁺, 722.3865 [M-SO₂]⁺, 658.4246 [M-2SO₂]⁺.

Analytical Data of Cyclic Mono-sulfone-di-(Z)-en

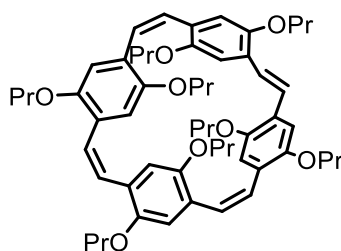


¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.90 (s, 2H, Ar-*H*^b), 6.64 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H, C=CH^e), 6.54 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H, C=CH^d), 6.43 (s, 2H, Ar-*H*^a), 6.29 (s, 2H, Ar-*H*^c), 4.85 (d, *J* = 14.5 Hz, 2H, CH₂SO₂), 4.09 (d, *J* = 14.5 Hz, 2H, CH₂SO₂), 3.89-3.85 (m, 2H, OCH₂Et), 3.74-3.69 (m, 4H, OCH₂Et/ OCH₂Et'), 3.62-3.59 (m, 2H, OCH₂Et'), 3.35-3.27 (m, 4H, OCH₂Et''), 1.83-1.75 (m, 4H, OCH₂CH₂Me) 1.74-1.67 (m, 4H, OC'H₂C'H₂Me') 1.63-1.56 (m, 4H, OC''H₂C''H₂Me''), 1.03 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(C'H₂)C'H₃), 0.92 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(C''H₂)C''H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.1 (Ar-C-OPr), 150.3 (Ar-C-OPr'), 149.1 (Ar-C-OPr''), 131.1 (Ar-C-CH^d=C), 129.3 (C=C-H^e), 127.6 (C=C-H^d), 125.5 (Ar-C-CH^e=C), 118.4 (Ar-C-CH₂), 117.7 (Ar-C-H^b), 115.0 (Ar-C-H^a), 113.8 (Ar-C-H^c), 72.2 (OCH₂Et), 71.0 (OC'H₂Et'), 69.6 (OC''H₂Et''), 59.2 (CH₂SO₂), 23.0 (OCH₂CH₂Me), 22.8 (OC'H₂C'H₂Me'), 22.5 (OC''H₂C''H₂Me''), 10.9 (O(CH₂)₂CH₃), 10.8 (O(C'H₂)C'H₃), 10.6 (O(C''H₂)C''H₃). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 720.3696, found: 743.3330 [M+Na]⁺, 720.3690 [M]⁺, 656.4074 [M-SO₂]⁺.

Analytical Data of Cyclic tris-(Z)-en



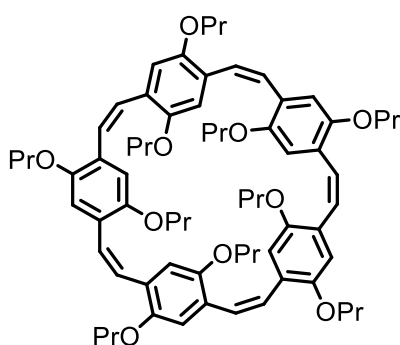
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.68 (s, 6H, HC=CH), 6.45 (s, 6H, Ar-*H*), 3.69-3.64 (m, 6H, OCH₂Et), 3.45-3.42 (m, 6H, OCH₂Et), 1.72-1.68 (m, 12H, OCH₂CH₂Me), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 18H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.9 (Ar-C-OPr), 129.2 (Ar-C-C=C), 127.0 (C=C (Z)), 114.3 (Ar-C-H), 70.1 (OCH₂Et), 23.0 (OCH₂CH₂Me), 10.7 (O(CH₂)₂CH₃). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 654.3920, found: 654.3233 [M]⁺.

Analytical Data of Cyclic (E)-tris-(Z)-en OPr-C=C-4

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.89 (s, 2H, HC=CH (*E*)), 6.92 (s, 2H), 6.89 (s, 2H), 6.82 (s, 2H), 6.76 (s, 2H), 6.68 (s, 2H), 6.48 (s, 2H), 4.36-3.34 (m, OCH₂Et), 1.87-1.76 (m, OCH₂CH₂Me), 1.09-1.05 (m, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.6/ 151.4/ 150.7/ 149.9 (Ar-C-OPr), 131.8, 128.2, 127.5, 126.1, 125.8, 123.0, 117.1, 115.4, 115.1, 107.1, 93.0, 71.8/ 71.4/ 71.2/ 70.2 (OCH₂Et), 29.9 (OCH₂CH₂Me), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 872.5227, found: 872.5234 [M]⁺.

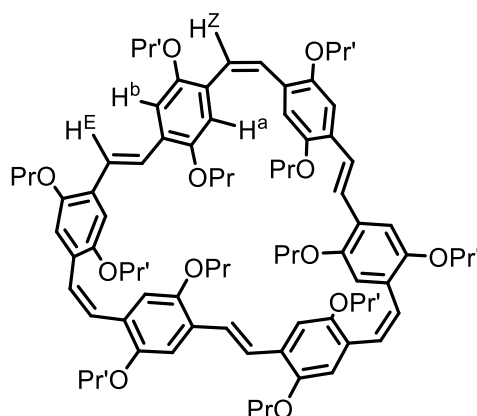
Analytical Data of Cyclic Tetra-(Z)-en or Di-(Z)-Di(E) derivative of OPr-C=C-4

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.85 (s, 4H), 6.75 (s, 4H), 6.61 (s, 4H), 6.32 (s, 4H), 4.01-3.59 (m, OCH₂Et), 1.77-1.68 (m, OCH₂CH₂Me), 1.03-0.97 (m, O(CH₂)₂CH₃). **MS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 872.523, found: 872.367 [M]⁺.

Analytical Data of Cyclic Penta(Z)en OPr-C=C-5

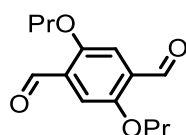
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.88 (s), 6.54 (s), 3.97 (t, OCH₂Et), 3.86 (t, OCH₂Et), 1.82-1.78 (m, OCH₂CH₂Me), 1.04-1.01 (m, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.6 (Ar-C-OPr), 146.1*, 139.6*, 117.8*, 113.6 (Ar-C-H/ HC=CH), 100.2 (Ar-C-H/ HC=CH), 71.4/ 70.6 (OCH₂Et), 22.9/ 22.8 (OCH₂CH₂Me), 10.8/ 10.6 (O(CH₂)₂CH₃). *Due to impure sample not further distinguishable. **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 872.5227, found: 872.5234 [M]⁺.

Analytical Data of (EZEZEZ)-OPr-C=C-6

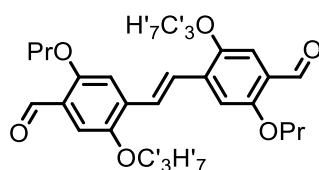


¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.29 (s, 6H, HC=CH (E)), 6.97 (s, 6H, Ar-H^b), 6.76 (s, 6H, HC=CH (Z)), 6.44 (s, 6H, Ar-H^a), 3.82 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H, OC'H₂Et'), 3.50 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H, OCH₂Et), 1.74 (sext., *J* = 6.7 Hz, 12H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.54 (sext., *J* = 6.7 Hz, 12H, OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 18H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃), 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 18H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 151.1 (Ar-C-OPr'), 150.8 (Ar-C-OPr), 127.8 (Ar-C-CH=C (E)), 127.6 (HC=CH (Z)), 127.2 (Ar-C-CH=C (Z)), 124.8 (HC=CH (E)), 115.5 (Ar-C-H^a), 110.6 (Ar-C-H^b), 70.9/ 70.8 (OCH₂Et/ OC'H₂Et'), 23.1/ 22.9 (OCH₂CH₂Me/ OC'H₂C'H₂Me'), 10.7/ 10.7 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H₂)₂C'H₃). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 1308.7841, found: 1340.7709 [M+2O]⁺, 1308.7813 [M]⁺.

Analytical Data of 2,5-dipropoxyterephthalaldehyde Al-1



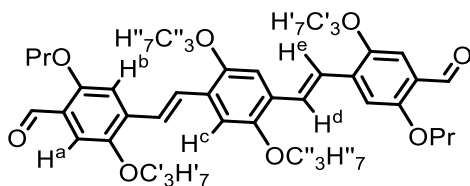
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.53 (s, 2H, CHO), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 4.06 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂Et), 1.87 (sext., *J* = 7.1 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 1.06 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 189.6 (CHO), 155.4 (Ar-C-OPr), 129.4 (Ar-C-CHO), 111.8 (Ar-C-H), 70.8 (OCH₂Et), 22.6 (OCH₂CH₂Me), 10.7 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (m), 2926 (m), 2878 (w), 2856 (m), 1742 (m), 1682 (vs), 1649 (w), 1636 (w), 1489 (m), 1475 (m), 1429 (m), 1393 (m), 1285 (w), 1213 (s), 1151 (w), 1121 (w), 1065 (w), 1045 (w), 1022 (m), 986 (w), 910 (w), 881 (w), 764 (vw), 710 (w), 596 (vw), 563 (vw), 455 (vw). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 250.1205, found: 250.1182 (19), 166.0246 (100).

Analytical Data of (E)-4,4'-(ethene-1,2-diyl)bis(2,5-dipropoxybenzaldehyde) AI-2

AI-2 was always obtained in a mixture with the (*Z*) isomer (*Z*)-**AI-2**.

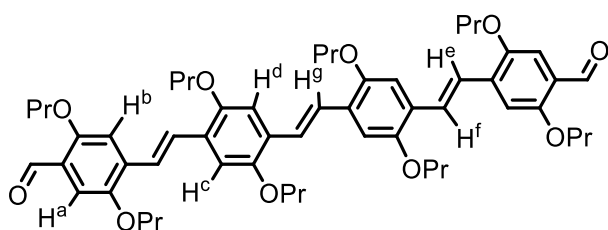
M.p.: 134 °C. (**E**) isomer: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.47 (s, 2H, CHO), 7.60 (s, 2H, CH=CH), 7.34 (s, 2H, Ar-H-3), 7.20 (s, 2H, Ar-H-6), 4.08 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2Et), 4.02 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, $\text{OC}'\text{H}'_2\text{Et}'$), 1.92-1.85 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}/\text{OC}'\text{H}'_2\text{C}'\text{H}'_2\text{Me}'$), 1.10-1.07 (m, 12H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3/\text{O}(\text{C}'\text{H}'_2)_2\text{C}'\text{H}'_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 189.5 (CHO), 156.4 (Ar-C-OPr), 151.2 (Ar-C-C' $_3\text{H}'_7$), 134.4 (Ar-C-C=C), 126.8 (ArC=CAr), 125.0 (Ar-C-CHO), 111.3 (Ar-C-H-6), 110.5 (Ar-C-H-3), 71.0/ 70.9 ($\text{OCH}_2\text{Et}/\text{OC}'\text{H}'_2\text{Et}'$), 22.9/ 22.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}/\text{OC}'\text{H}'_2\text{C}'\text{H}'_2\text{Me}'$), 11.0/ 10.9 ($\text{O}(\text{CH}_2)\text{CH}_3/\text{O}(\text{C}'\text{H}'_2)_2\text{C}'\text{H}'_3$). (**Z**) isomer: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.39 (s, 2H, CHO), 7.30 (s, 2H, Ar-C-H-3), 7.34 (s, 2H, HC=CH), 7.20 (s, 2H, Ar-H-6), 4.08 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2Et), 4.02 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, $\text{OC}'\text{H}'_2\text{Et}'$), 1.79 (sext., $J = 6.7$ Hz, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}/\text{OC}'\text{H}'_2\text{C}'\text{H}'_2\text{Me}'$), 1.62 (sext., $J = 6.7$ Hz, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}/\text{OC}'\text{H}'_2\text{C}'\text{H}'_2\text{Me}'$), 1.03 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3/\text{O}(\text{C}'\text{H}'_2)_2\text{C}'\text{H}'_3$), 0.89 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3/\text{O}(\text{C}'\text{H}'_2)_2\text{C}'\text{H}'_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 189.5 (CHO), 155.6/ 151.2 (Ar-C-OPr), 134.3 (Ar-C-C=C), 127.6 (ArC=CAr), 124.6 (Ar-C-CHO), 115.2 (Ar-C-H-6), 109.9 (Ar-C-H-3), 70.7 (OCH_2Et), 22.8/ 22.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 10.9/ 10.7 ($\text{O}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3067 (vw), 2961 (w), 2928 (m), 2864 (m), 2764 (vw), 2729 (vw), 1738 (vw), 1678 (s), 1601 (m), 1499 (m), 1470 (w), 1423 (s), 1385 (s), 1329 (m), 1288 (vw), 1263 (w), 1200 (vs), 1130 (m), 1065 (w), 1042 (w), 1015 (s), 972 (s), 908 (w), 862 (m), 791 (w), 766 (w), 735 (vw), 710 (m), 660 (w). **UV/Vis** (CH_2Cl_2): $\lambda_{(\text{max})}$ (nm) ($\log \epsilon$) = 328 (4.25), 417 (4.38). **Fluorescence** (CH_2Cl_2): λ_{em} (λ_{ex}) (nm) = 591, 648 (417). $\Phi = 36.4\%$. **HRMS** (DART, 350 °C, pos): m/z calcd. for $[\text{M}+\text{H}]^+$: 469.2585; found: 469.2563 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 937.5002 $[\text{2M}+\text{H}]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_6$: C 71.77, H 7.74; found: C 72.15, H 8.08.

Analytical Data of 4, 4'-((1E,1'E)-(2,5-dipropoxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-dipropoxybenzaldehyde) AI-3



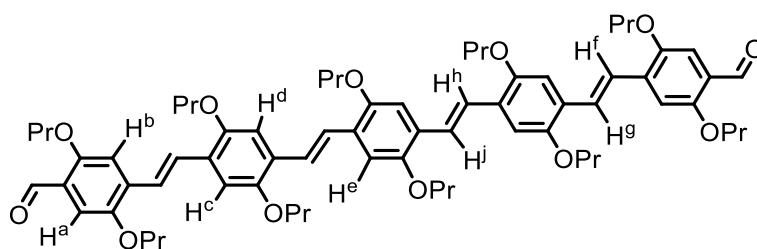
M.p.: 172-175 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.46 (s, 2H, CHO), 7.61 (d, *J* = 16.5 Hz, 2H, C=CH^d), 7.53 (d, *J* = 16.6 Hz, 2H, C=CH^e), 7.33 (s, 2H, Ar-H^a), 7.21 (s, 2H, Ar-H^b), 7.16 (s, 2H, Ar-H^c), 4.08 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH₂Et), 4.05-4.00 (m, 8H, OC''H''₂Et'/ OC'H'₂Et'), 1.94-1.85 (m, 12H, OCH₂CH₂Me), 1.13-1.08 (m, 18H, O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H'₂)C'H'₃/ O(C''H''₂)C''H''₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 189.3 (CHO), 156.4 (Ar-C-OPr), 151.5 (Ar-C-OC''₃H''₇), 150.8 (Ar-C-OC'₃H'₇), 135.1 (Ar-C-CH^e=C), 127.6 (Ar-C-CH^d=C), 127.2 (C=CH^d), 124.3 (Ar-C-CHO), 123.5 (C=CH^e), 111.2 (Ar-C-H^c), 110.7 (Ar-C-H^b), 110.3 (Ar-C-H^a), 71.1/ 70.8/ 70.7 (OCH₂Et/ OC'H'₂Et'/ OC''H''₂Et'), 22.9/ 22.8 (OCH₂CH₂Me/ OC'H'₂C'H'₂Me'/ OC''H''₂C''H''₂Me'), 10.9/ 10.8/ 10.8 (O(CH₂)₂CH₃/ O(C'H'₂)C'H'₃/ O(C''H''₂)C''H''₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3065 (vw), 2964 (w), 2928 (m), 2864 (m), 2766 (vw), 2727 (vw), 1736 (w), 1676 (m), 1593 (m), 1502 (m), 1468 (w), 1421 (s), 1387 (m), 1342 (m), 1258 (m), 1200 (vs), 1157 (w), 1124 (m), 1067 (m), 1045 (w), 1016 (m), 986 (m), 970 (m), 907 (w), 881 (vw), 852 (m), 798 (w), 770 (w), 706 (m), 671 (w). **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{(\max)}$ (nm) (log ϵ) = 345 (4.29), 442 (4.71). **Fluorescence** (CH₂Cl₂): λ_{em} (λ_{ex}) (nm) = 611 (442). Φ = 71.1%. **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 686.3819, found: 686.3820 [M]⁺. **HRMS** (DART, 350 °C, pos): *m/z* calcd. for [M+H]⁺: 687.3891; found: 719.3732 [M+O+H]⁺, 703.3783 [M+O+H]⁺, 687.3836 [M+H]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₄₂H₅₄O₈ · $\frac{2}{7}$ CH₂Cl₂: C 71.42, H 7.74; found: C 71.29, H 7.81.

Analytical Data of 4,4'-((1E,1'E)-(((E)-ethene-1,2-diyl)bis(2,5-dipropoxy-4,1-phenylene))bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-dipropoxybenzaldehyde) AI-4



M.p.: 230 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.46 (s, 2H, CHO), 7.63-7.50 (m, 6H, C=CH^f/H^e/H^g), 7.33 (s, 2H, ArH^a), 7.21 (s, 2H, ArH^b), 7.18 (s, 2H, ArH^d), 7.16 (s, 2H, ArH^c), 4.10-4.00 (m, 16H, OCH₂Et), 1.94-1.85 (m, 16H, OCH₂CH₂Me), 1.14-1.08 (m, 24H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 189.3 (CHO), 156.4/ 151.6/ 151.2/ 150.8 (Ar-C-OPr), 135.3 (Ar-C-CH^e=C), 128.4 (Ar-C-CH^g=C), 127.4 (C=CH^f), 126.8 (Ar-C-CH^f=C), 124.1 (Ar-C-CHO), 124.0 (H^gC=CH^g), 123.0 (H^eC=C), 111.3 (Ar-C-H^c), 110.8 (Ar-C-H^d), 110.6 (Ar-C-H^b), 110.3 (Ar-C-H^a), 71.2/ 71.1/ 70.8/ 70.7 (OCH₂Et), 23.0/ 23.0/ 22.8/ 22.8 (OCH₂CH₂Me), 10.9/ 10.9/ 10.8/ 10.8 (O(CH₂)CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063 (vw), 2966 (w), 2932 (w), 2868 (w), 1736 (vw), 1678 (m), 1591 (m), 1504 (m), 1470 (w), 1421 (s), 1389 (m), 1346 (m), 1258 (m), 1200 (vs), 1123 (m), 1067 (m), 1047 (w), 1018 (m), 988 (m), 962 (m), 908 (w), 851 (m), 770 (w), 708 (m), 677 (w), 650 (vw). **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{(\max)}$ (nm) (log ϵ) = 350 (4.33), 463 (4.94). **Fluorescence** (CH₂Cl₂): λ_{em} (λ_{ex}) (nm) = 619 (463). Φ = 67.8%. **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 904.5125, found: 920.5065 [M+O]⁺, 904.5118 [M]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₅₆H₇₂O₁₀ · $\frac{5}{3}$ H₂O: C 71.92, H 8.12; found: C 72.07, H 7.99.

Analytical Data of 4,4'-((1E,1'E)-(((1E,1'E)-(2,5-dipropoxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-dipropoxy-4,1-phenylene))bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-dipropoxybenzaldehyde) Al-5

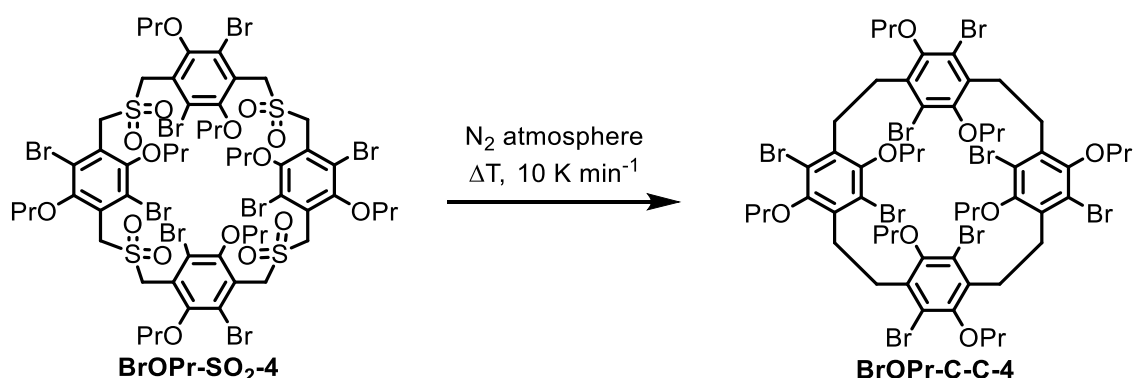


M.p.: 256 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.46 (s, 2H, CHO), 7.62 (d, J = 16.5 Hz, 2H, C=CH^g), 7.52 (m, 6H, C=CH^f/ H^h/ Hⁱ), 7.33 (s, 2H, Ar-H^a), 7.21 (s, 2H, Ar-H^b), 7.18 (s, 2H, Ar-H^d/ H^e), 7.17 (s, 2H, Ar-H^d/ H^e), 7.16 (s, 2H, Ar-H^c), 4.10-4.00 (m, 16H, OCH₂Et), 1.94-1.85 (m, 16H, OCH₂CH₂Me), 1.14-1.08 (m, 24H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 189.3 (CHO), 156.4/ 151.6/ 151.3/ 151.2/ 150.8 (Ar-C-OPr), 135.4 (Ar-C-CH^f=C), 128.6/ 127.6 (Ar-C=CH^h/Ar-C=CHⁱ), 127.4 (C=CH^g), 126.6 (Ar-C=CH^g), 124.2 (C=CHⁱ), 124.1 (Ar-C-CHO), 123.5 (C=CH^h), 122.9 (C=CH^f), 111.3 (Ar-C-H^c), 110.9/110.7 (Ar-C-H^{d/e}), 110.6 (Ar-C-H^b), 110.3 (Ar-C-H^a), 71.3/ 71.2/ 71.1/ 70.8/ 70.7 (OCH₂Et), 23.0/ 23.0/ 23.0/ 22.8/ 22.8 (OCH₂CH₂Me), 10.9/ 10.9/ 10.8/ 10.8/ 10.8 (O(CH₂)CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063 (vw), 2966 (m), 2934 (m), 2874 (m), 358

2764 (vw), 1736 (w), 1680 (s), 1593 (s), 1506 (m), 1474 (m), 1425 (s), 1389 (m), 1350 (m), 1263 (m), 1252 (m), 1205 (vs), 1161 (w), 1148 (w), 1123 (m), 1069 (m), 1047 (w), 1020 (m), 993 (m), 982 (m), 964 (m), 924 (vw), 908 (vw), 862 (w), 849 (w), 808 (vw), 791 (vw), 770 (vw), 710 (w), 598 (vw), 542 (vw). **UV/Vis** (CH₂Cl₂): $\lambda_{(\max)}$ (nm) (log ϵ) = 332 (4.34), 472 (4.89). **Fluorescence** (CH₂Cl₂): λ_{em} (λ_{ex}) (nm) = 554 (472). Φ = 51.2%. **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 1122.6432, found: 1138.6366 [M+O]⁺, 1122.6423 [M]⁺.

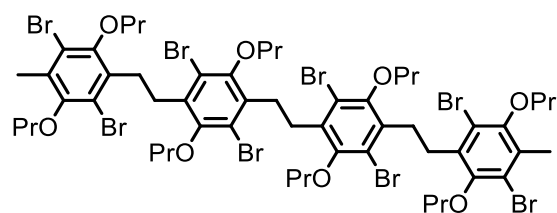
Transformation by Pyrolysis

Synthesis of BrOPr-C-C-4 by Pyrolysis of BrOPr-SO₂-4

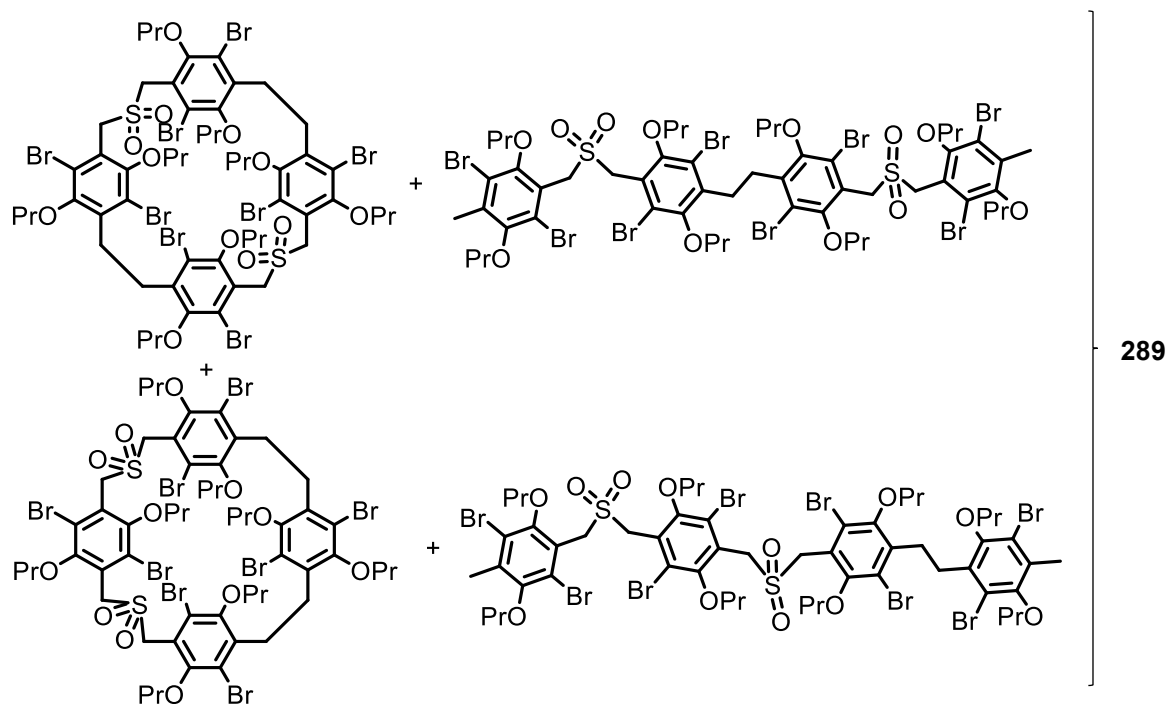


BrOPr-SO₂-4 (80 mg, 45.2 μmol) was divided in eight portions heated in an aluminium crucible under a flow of nitrogen with 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ until 310 $^\circ\text{C}$. This temperature was hold for 30 min before cooling down to room temperature again. The dark brown to black oily residue was dissolved completely in dichloromethane a separated by a filtration column (SiO₂, PE:DCM 2:1 not gradually changed to ethyl acetate). Two fractions were obtained A containing **BrOPr-C-C-4** and **288** (43.6 mg) and B as a brown fraction containing incomplete reacted disulfone species (15.0 mg, 9.14 μmol , 22%). An aliquot of 25.0 mg of fraction A was separated by GPC (B-b) to obtain **BrOPr-C-C-4** (15.1 mg, 9.98 μmol , 38%) and **288** (4.50 mg, 2.97 μmol , 11%) as colourless oils.

BrOPr-C-C-4: **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.16-2.90 (m, 16H, OCH₂Et/ ArCH₂), 1.96-1.55 (m, 8H, OCH₂CH₂Me), 0.94-0.83 (O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.2/ 152.2/ 151.9/ 151.8 (Ar-C-OPr), 135.5/ 134.7/ 133.3/ 133.2 (Ar-C-CH₂), 121.0/ 120.9/ 119.9/ 119.5 (Ar-C-Br), 75.0/ 74.2/ 73.6 (OCH₂Et), 31.4/ 30.7/ 30.0/ 29.6 (ArCH₂), 23.8/ 23.7/ 23.6/ 23.3 (OCH₂CH₂Me), 10.8/ 10.7/ 10.7/ 10.6 (O(CH₂)₂CH₃). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M+Na]⁺: 1534.8519, found: 1550.8295 [M+K]⁺, 1534.8551 [M+Na]⁺. **HRMS** (MALDI, Csl, pos): m/z calcd. for [M+Cs]⁺: 1642.7675; found: 1642.7720 [M+Cs]⁺.



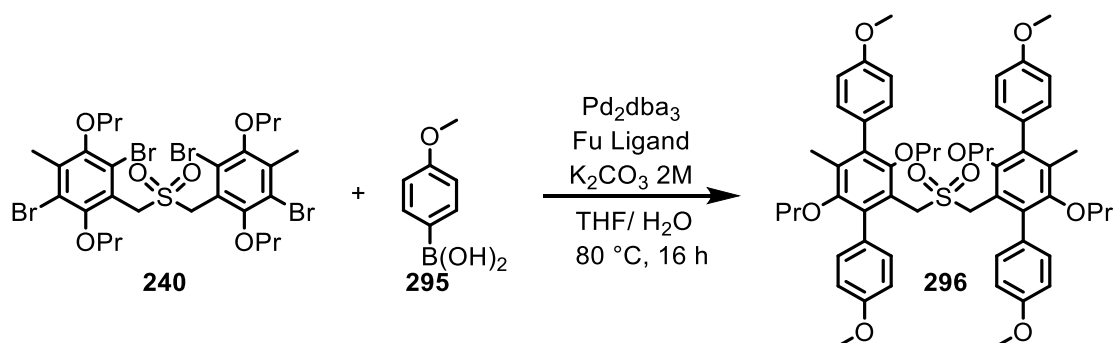
288: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.79-3.76 (m, 16H, OCH_2Et), 3.10 (s, 12H, ArCH_2), 2.39 (s, 6H, ArCH_3), 1.89-1.83 (m, 16H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 1.08 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.01 (t, $J = 7.5$ Hz, 18H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.9 / 151.3 (Ar-C-OPr), 135.1 / 135.1 / 134.4 / 132.0 (Ar-C- CH_2), 120.5 / 120.4 / 120.4 / 120.2 (Ar-C-Br), 75.5 / 75.4 / 74.9 (OCH_2Et), 31.1 / 31.0 / 29.9 (ArCH_2), 23.6 / 23.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 17.6 (ArCH_3), 10.7 / 10.6 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 1536.8675, found: 1552.8456 $[\text{M}+\text{K}]^+$, 1536.8586 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1513.8660 $[\text{M}]^+$.



289: **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 1662.7755, found: 1678.7556 $[\text{M}+\text{K}]^+$, 1662.7780 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1600.8263 $[\text{M}-\text{SO}_2+2\text{H}+\text{Na}]^+$, 1598.8267 $[\text{M}-\text{SO}_2+\text{Na}]^+$. **HRMS** (MALDI, Csl, pos): m/z calcd. for $[\text{M}+\text{Cs}]^+$: 1772.6912; found: 1772.6921 $[\text{M}+\text{Cs}]^+$.

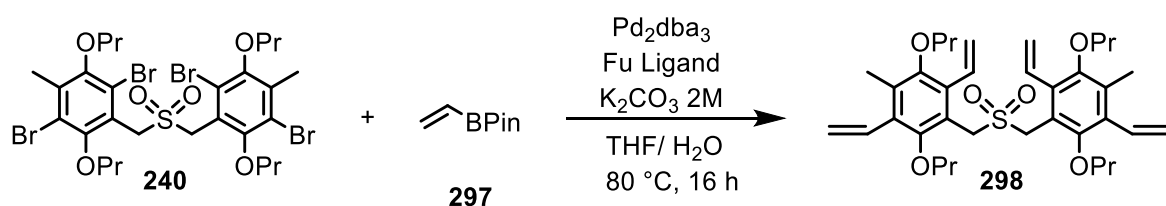
2.7.4. Syntheses of Cross Coupling Model Compounds

Synthesis of compound 296



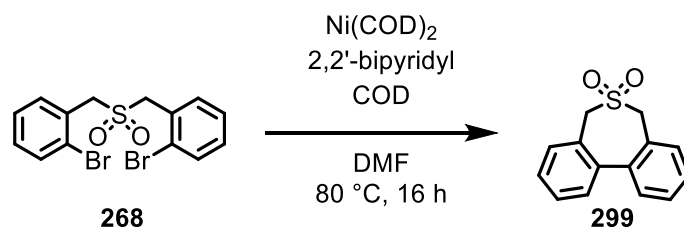
Sulfone **240** (164 mg, 200 μmol), **295** (364 mg, 2.40 mmol), Fu Ligand (11.6 mg, 40 μmol , 20 mol%), K_2CO_3 (1 mL, 2M solution in degassed water, 10 eq) and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (9.16 mg, 10.0 μmol , 5 mol%) were dissolved in prior degassed THF. The mixture was stirred overnight at 80 $^\circ\text{C}$. The aqueous phase was extracted with dichloromethane, and the combined organic phases were dried over anhydrous magnesium sulfate. The crude material was purified by silica gel column chromatography (SiO_2 , PE:EA = 20:1, R_f = 0.28). A colourless solid was obtained (138 mg, 148 μmol , 74%).

M.p.: 75 $^\circ\text{C}$. **$^1\text{H NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) = 7.19 (dd, J = 8.7, 2.9 Hz, 8H, Ar-*H*), 6.96 (d, J = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 6.88 (d, J = 8.9 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.15 (s, 4H, CH_2SO_2), 3.84 (s, 6H, OCH_3), 3.81 (s, 6H, OCH_3), 3.31 (t, J = 6.4 Hz, 4H, OCH_2Et), 3.24 (t, J = 6.6 Hz, 4H, OCH_2Et), 2.04 (d, J = 2.1 Hz, 6H, ArCH_3), 1.35 – 1.27 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 1.22–1.16 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 0.64 (t, J = 7.4 Hz, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.58 (t, J = 7.4 Hz, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$). **$^{13}\text{C NMR}$** (CDCl_3 , 151 MHz): δ (ppm) = 159.2 (Ar-C-OMe), 152.9 (Ar-C-OPr), 152.3 (Ar-C-OPr), 137.6 (Ar-C- CH_2), 135.8 (Ar-C-Ar), 132.8 (Ar-C-H), 132.4 (Ar-C-H), 131.8 (Ar-C-Ar), 129.9 (Ar-C-Ar), 129.0 (Ar-C-Ar), 119.6 (Ar-C- CH_3), 113.8 (Ar-C-H), 113.3 (Ar-C-H), 75.0 (OCH_2Et), 74.6 (OCH_2Et), 55.6/ 55.5 (OCH_3), 53.9 (CH_2SO_2), 23.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 23.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 14.5 (ArCH_3), 10.4 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3041 (w), 2962 (m), 2935 (m), 2875 (w), 2837 (w), 1650 (w), 1635 (w), 1610 (w), 1577 (w), 1515 (s), 1456 (m), 1423 (m), 1406 (m), 1379 (m), 1371 (m), 1344 (w), 1319 (m), 1284 (s), 1242 (s), 1174 (s), 1130 (s), 1118 (m), 1109 (m), 1024 (s), 1008 (s), 983 (s), 958 (m), 948 (m), 921 (w), 908 (w), 827 (s), 811 (m), 784 (w), 676 (w), 651 (w), 638 (w), 624 (w), 609 (m). **HRMS** (MALDI, pos): calculated: 953.4269 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, found: 953.4278 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, calculated: 866.4580 $[\text{M}-4\text{OMe}]^+$, found: 866.4759 $[\text{M}-4\text{OMe}]^+$, calculated: 1883.8673 $[\text{2M}+\text{Na}]^+$, found: 1883.8646 $[\text{2M}+\text{Na}]^+$. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for $\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{O}_{10}\text{S}$: C 72.23, H 7.14; found: C 70.97, H 7.54.

Synthesis of compound **298**

298 was synthesized and purified analogue to **296** to obtain the product as a colourless solid (58.0 mg, 95.0 μmol , 95%).

R_f: 0.31 (SiO_2 , PE:EA = 20:1). **M.p.**: $75\text{ }^\circ\text{C}$. **¹H NMR** (CHCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) = 6.87 (dd, $J = 17.9, 11.6$ Hz, 2H, ArCHCH₂), 6.70 (dd, $J = 18.0, 11.6$ Hz, 2H, ArCHCH₂), 5.62 – 5.39 (m, 8H, ArCHCH₂), 4.53 (s, 4H, CH₂S), 3.68 (dt, $J = 34.4, 6.7$ Hz, 8H, OCH₂Et), 2.26 (s, 6H, ArCH₃), 1.85–1.50 (m, 8H, OCH₂CH₂Me), 0.96 (dt, $J = 32.4, 7.4$ Hz, 12H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (CDCl_3 , 151 MHz): δ (ppm) = 152.6 (Ar-C-CHCH₂), 152.1 (Ar-C-CHCH₂'), 134.1 (Ar-C-CH₂), 132.1 (Ar-C-CH₃), 131.8 (ArCHCH₂), 131.5 (ArCHCH₂'), 120.9 (ArCHCH₂), 120.5 (ArCHCH₂'), 118.1 (Ar-C-OPr), 75.0 (OCH₂Et), 74.3 (OCH₂Et), 52.0 (CH₂S), 23.5 (OCH₂CH₂Me), 13.8 (ArCH₃), 10.5 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2933 (m), 2875 (m), 1627 (w), 1454 (m), 1427 (m), 1406 (m), 1367 (s), 1342 (m), 1315 (m), 1265 (s), 1238 (s), 1182 (m), 1137 (s), 1122 (s), 1085 (m), 1062 (s), 1041 (s), 977 (s), 941 (s), 923 (s), 798 (w), 761 (m), 748 (m), 723 (s), 692 (m), 661 (m), 624 (w), 607 (m). **HRMS** (MALDI, pos): calculated: 633.3220 [M+Na]⁺, found: 633.3220 [M+Na]⁺, calculated: 1243.6548 [2M+Na]⁺, found: 1243.6549 [2M+Na]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₃₆H₅₀O₆S: C 70.79, H 8.25; found: C 70.47, H 8.27.

Synthesis of 5,7-dihydrodibenzo[*c,e*]thiepine 6,6-dioxide **299**

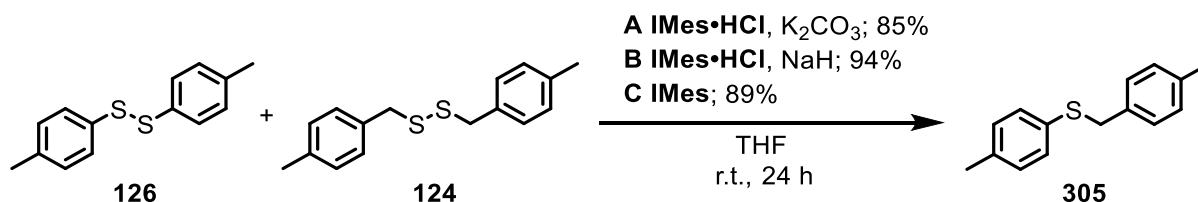
Under an argon atmosphere bis(cyclooctadiene)nickel (165 mg, 600 μmol , 3.0 eq), 2,2'-bipyridyl (93.9 mg, 600 μmol , 3.0 eq) and cyclooctadiene (64.9 mg, 60.0 μmol , 3.0 eq) were dissolved in dry DMF (15 mL). The deep purple mixture was stirred for 30 min at room temperature before it was heated to $80\text{ }^\circ\text{C}$. Dibromo sulfone **268** (80.8 mg, 200 μmol , 1.0 eq) was added as a solution in dry DMF (35 mL) at once. The reaction was stirred over

night at 80 °C before it was quenched by addition of hydrochloric acid (4M, 10 mL) and extracted with dichloromethane (4 × 15 mL). The combined organic layers were washed with water (2 × 50 mL) and dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure to obtain the product **299** as a colourless solid (41.5 mg, 169 μmol, 85%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[240]

M.p.: 205-208 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.51 (m, 8H, Ar-3/4/5/6-*H*), 4.03 (s, 4H, CH₂). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.1 (Ar-C-1), 131.0 (Ar-C-6), 129.7 (Ar-C-3/4/5), 129.6 (Ar-C-3/4/5), 129.2 (Ar-C-3/4/5), 128.3 (Ar-C-2), 57.6 (CH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2961 (w), 2928 (m), 2855 (w), 1728 (w), 1510 (w), 1466 (w), 1443 (m), 1408 (w), 1393 (w), 1308 (s), 1252 (m), 1236 (m), 1207 (m), 1194 (m), 1151 (m), 1113 (vs), 1069 (m), 1047 (w), 1022 (m), 1003 (w), 984 (w), 891 (vw), 874 (m), 829 (w), 814 (w), 783 (m), 770 (w), 752 (vs), 727 (m), 683 (w), 656 (vw), 615 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 244.0558, found: 244.0549 (15), 180.0929 (100) 89.0387 (24). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₄H₁₂O₂S: C 68.83, H 4.95; found: C 63.01, H 4.82.

2.8. Compounds of Chapter 3.7

Synthesis of 4-methylbenzyl)(*p*-tolyl)sulfane **305**

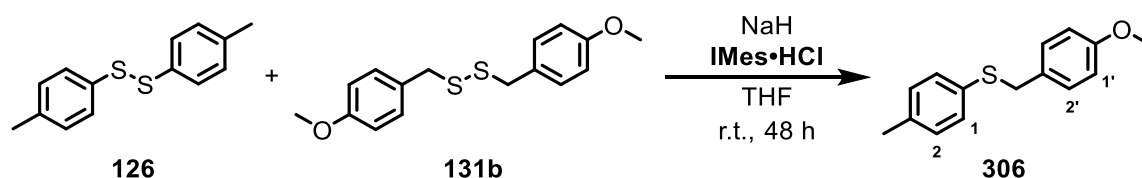


Thioether **305** was synthesized according to **GP4** from disulfide **126** (493 mg, 2.00 mmol) and **124** (549 mg, 2.00 mmol) with adaptations for **A**: Base was potassium carbonate; **B**: base was sodium hydride (60 wt% in mineral oil) and **C**: Instead of **IMes**•**HCl** and a base, the free carbene **IMes** was used. The obtained crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE:EA, 40:1, R_f = 0.28) to obtain the product **305** as a colourless solid (**A**: 392 mg, 1.72 mmol, 85%, **B**: 94%, **C**: 89%). The analytical data are in accordance with those previously reported.^[241]

M.p.: 67.5 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.22 (m, 2H, Ar-*H*), 7.17 (m, 2H, Ar-*H*), 7.08 (m, 4H, Ar-*H*), 4.05 (s, 2H, CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.9 (Ar-C-Me), 136.5 (Ar-C-Me), 134.8 (Ar-C-S/ Ar-C-CH₂), 132.9 (Ar-C-S/ Ar-C-CH₂), 130.6 (Ar-C-H), 129.7 (Ar-C-H), 129.3 (Ar-C-H), 128.9 (Ar-C-

H), 39.6 (CH₂), 21.2 (CH₃), 21.2 (CH₃). **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3045 (vw), 3020 (vw), 2955 (w), 2920 (w), 2855 (w), 1896 (vw), 1792 (vw), 1720 (vw), 1711 (vw), 1657 (vw), 1612 (vw), 1595 (vw), 1562 (vw), 1510 (m), 1489 (m), 1462 (w), 1439 (w), 1416 (w), 1398 (w), 1377 (vw), 1304 (vw), 1269 (vw), 1236 (vw), 1207 (w), 1178 (vw), 1117 (w), 1088 (m), 1047 (w), 1015 (w), 959 (vw), 889 (vw), 839 (w), 820 (m), 800 (w), 744 (s), 696 (w), 658 (vw), 629 (w). **HRMS** (EI, pos): *m/z* calcd. for [M⁺]: 228.0973, found: 228.0962 (14), 105.0696 (100), 77.0388 (15). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₅H₁₅S: C 78.90, H 7.06; found: C 78.69, H 7.07.

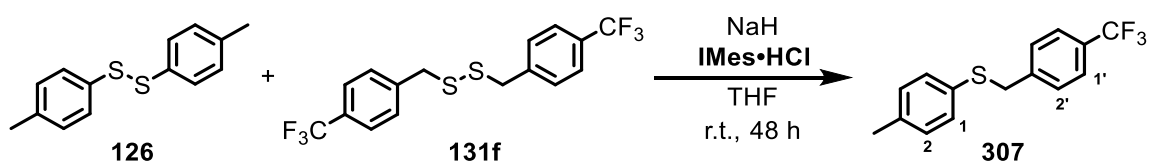
Synthesis of (4-methoxybenzyl)(p-tolyl)sulfane **306**



Thioether **306** was synthesized according to **GP4** from disulfide **131b** (91.9 mg, 300 μ mol) with sodium hydride (60 wt% in mineral oil) as base. The product **306** was purified by column chromatography (SiO₂, 40:1, PE:EA, *R_f*: 0.23) and obtained as off-white solid (108 mg, 442 μ mol, 74%).

M.p.: 68-70 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 7.21-7.18 (m, 4H, Ar-1/2'-H), 7.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ar-2-H), 6.82-6.79 (m, 2H, Ar-1'-H), 4.04 (s, 2H, CH₂), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 2.30 (s, 3H, ArCH₃). **¹³C NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 159.3 (Ar-C-OMe), 136.9 (Ar-C-Me), 133.1 (Ar-C-S), 130.7 (Ar-C-1/2'), 130.3 (Ar-C-1/2'), 130.3 (Ar-C-CH₂), 130.00 (Ar-C-2), 114.2 (Ar-C-1'), 55.6 (OCH₃), 39.2 (CH₂), 21.1 (ArCH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3036 (vw), 3005 (vw), 2957 (w), 2922 (m), 2854 (w), 2835 (w), 1610 (m), 1582 (w), 1566 (vw), 1510 (m), 1493 (m), 1462 (m), 1439 (m), 1400 (w), 1377 (w), 1317 (w), 1302 (m), 1252 (m), 1240 (s), 1204 (w), 1175 (m), 1150 (w), 1123 (w), 1101 (w), 1088 (m), 1030 (s), 1013 (m), 957 (vw), 932 (vw), 895 (vw), 831 (m), 816 (m), 798 (vs), 756 (s), 698 (w), 631 (w). **MS** (GC-MS): *m/z* calcd. for [M]⁺: 244.0922 found: 244.100. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₅H₁₆OS: C 73.73, H 6.60; found: C 73.81, H 6.55.

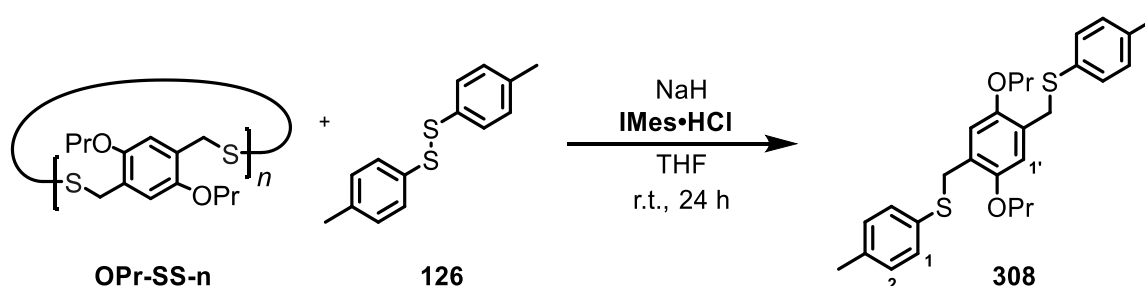
Synthesis of p-tolyl(4-(trifluoromethyl)benzyl)sulfane **307**



Thioether **307** was synthesized according to **GP4** from disulfide **131f** (115 mg, 300 μ mol) and sodium hydride (60 wt% in mineral oil) as base. The product was purified by column chromatography (SiO₂, 40:1, PE:EA, *R_f*: 0.24). and obtained as off-white solid (138 mg, 489 μ mol, 82%).

M.p.: 91-92 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-1'-*H*), 7.38 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ar-2'-*H*), 7.19 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-1-*H*), 7.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ar-2-*H*), 4.10 (s, 2H, CH₂), 2.30 (s, 3H, ArCH₃). **¹³C NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 143.0 (Ar-C-CH₂), 137.6 (Ar-C-CH₃), 132.0 (Ar-C-S), 131.4 (Ar-C-1), 130.1 (Ar-C-2), 129.6 (Ar-C-2'), 125.7/ 125.6 (Ar-C-1'/ Ar-C-CF₃), 39.7 (CH₂), 21.2 (ArCH₃). **¹⁹F NMR** (471 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = -62.74. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (w), 2922 (m), 2854 (m), 1653 (vw), 1636 (vw), 1614 (w), 1583 (vw), 1562 (vw), 1491 (m), 1468 (w), 1437 (w), 1416 (w), 1398 (w), 1387 (w), 1319 (s), 1246 (w), 1234 (w), 1213 (w), 1198 (w), 1184 (w), 1159 (s), 1121 (vs), 1097 (s), 1065 (vs), 1013 (s), 972 (w), 955 (w), 932 (w), 903 (w), 851 (s), 824 (m), 798 (vs), 766 (m), 750 (m), 716 (m), 665 (w), 636 (w), 617 (m). **MS** (GC-MS, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 282.0690 found: 282.10 **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₅H₁₆OS: C 63.81, H 4.64; found: C 64.10, H 4.80.

Synthesis of compound **308**

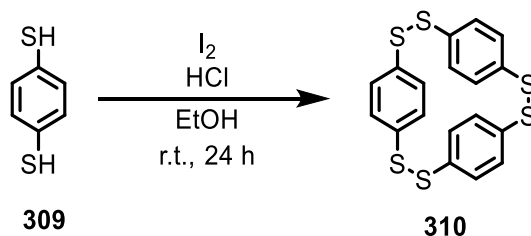


Bis-thioether **308** was synthesized according to **GP4** from **126** (85.3 mg, 300 μ mol) with sodium hydride (60 wt% in mineral oil) as base. The solution of **OPr-SS-n** was added to the mixture of reactants over a period of 5 min. The product **308** was purified by column chromatography (SiO₂, 20:1, PE:EA, *R_f*: 0.39). and obtained as colourless solid (111 mg, 238 μ mol, 79%).

M.p.: 96-97 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.21 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, Ar-2-*H*), 7.07 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, Ar-1-*H*), 6.62 (s, 2H, Ar-1'-*H*), 4.04 (s, 4H, CH₂S), 3.72 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂Et), 2.30 (s, 6H, ArCH₃), 1.71 (sext., *J* = 7.0 Hz, 4H, OCH₂CH₂Me), 0.99 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 150.6 (Ar-C-OPr), 137.0 (Ar-C-Me), 133.3 (Ar-C-S), 131.4 (Ar-C-1/2), 129.9 (Ar-C-1/2), 126.5 (Ar-C-CH₂), 114.7 (Ar-C-1'), 71.0 (OCH₂Et), 34.2 (CH₂S), 23.1 (OCH₂CH₂Me), 21.1 (ArCH₃), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **HRMS** (DART, 3560 °C, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 282.0690 found: 950.4339 [2M+NH₄]⁺, 484.2327 [M+NH₄]⁺. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w), 3022 (w), 2963 (s), 2934 (s), 2903 (m), 2876 (m), 2862 (m), 1508 (s), 1491 (s), 1474 (s), 1460 (m), 1429 (s), 1404 (s), 1394 (s), 1313 (s), 1304 (m), 1240 (s), 1215 (vs), 1134 (m), 1105 (w), 1092 (w), 1049 (s), 1030 (s), 962 (w), 939 (w), 908 (m), 858 (s), 835 (w), 806 (vs), 764 (w), 731 (m), 719 (s), 704 (m), 500 (s), 482 (w), 459 (w). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for C₁₅H₁₆OS: C 72.06, H 7.34; found: C 72.71, H 7.40.

Synthesis of Tris(1,4-Phenylene Disulfide) **310**

The synthesis of **310** was performed according to a procedure known from the literature^[182] with minor modifications. In dependence of the work up (A and B) different morphologies were obtained, and are therefore described separated.



A: Crystalline product:

A solution of **309** (1.16 g, 8.10 mmol, 1.0 eq) in 290 mL of ethanol and a solution of iodine (2.05 g, 8.10 mmol, 1.0 eq) in 290 mL of ethanol were added dropwise simultaneously into a 2-liter three neck flask containing 580 mL of ethanol and 3.0 mL of concentrated hydrochloric acid. The solutions were added over a period of 6.5 h to achieve the effect of high dilution. The reaction was stirred at room temperature overnight.

A: Crystalline product: The excess of iodine was then removed by adding a solution of saturated aqueous sodium sulfite (50 mL). A white precipitate of polymeric material and sodium salt was filtered off and the solvent was removed under reduced pressure. The precipitate was filtered off and the solvent volume was further reduced. This was repeated

two times, giving fractions i and ii. Each fraction was washed with 500 mL of water and 100 mL of methanol and dried under fine vacuum. The product **310** was obtained as yellow crystals (i: 294 mg, 699 μmol 25%) and off-white powder (ii: 83.0 mg, 197 μmol , 7%) giving a total yield of 32%.

B: Amorphous product: A white precipitate of polymeric material was filtered off and dried under fine vacuum and to obtain the polymer **311** as off-white solid (904 mg, 2.15 mmol, 46%). The excess iodine of the filtrate was then removed by adding a solution of saturated aqueous sodium sulfite. and the sodium salt was filtered off. The solvent from the filtration step was removed under reduced pressure. The obtained solid residue was washed with 500 mL of water and 100 mL of methanol and dried under vacuum. The product **310** was obtained as colourless solid (773 mg, 1.84 mmol, 39%). The analytical data were in accordance with the literature.^[182]

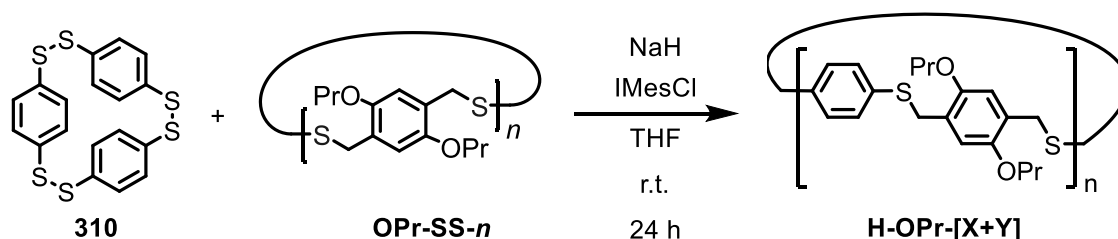
Trimer **310**:

M.p.: A-i: 260-310 °C; A-ii: 260-310 °C; A-iii: 149-153 °C; B: 210 °C (150-152 °C^[182]).
¹H NMR (301 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.21 (s, 12H, Ar-H).

Polymer **311**:

M.p.: 202 °C. ¹H NMR (301 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.35 (s, 4H, Ar-H).
 FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3038 (vw), 2885 (vw), 1570 (w), 1553 (vw), 1472 (m), 1385 (m), 1296 (vw), 1186 (vw), 1115 (w), 1088 (m), 1009 (m), 839 (w), 829 (w), 812 (s), 804 (vs), 735 (w), 708 (w). **Elem. Anal.** (%): Calcd. for (C₁₈H₁₂S₆)_n: C 51.40, H 2.88; found: C 51.71, H 3.03.

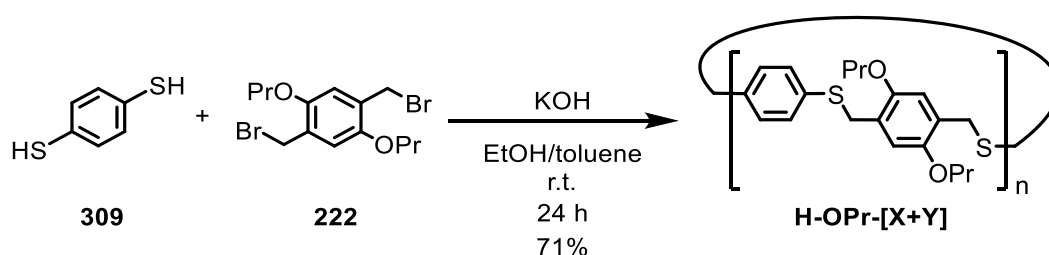
Synthesis of Alternating Aryl-Benzyl-Cycles via Sulfur Extrusion H-OPr-[X+Y]



The alternating cycles were synthesized according to **GP5**. A solution of **OPr-SS-n** was added over a period of 120 min. The product was purified by column chromatography (SiO₂, toluene, R_f: 0.66 **H-OPr-[2+2]**, 0.50 **H-OPr-[3+3]**, 0.33 **H-OPr-[4+4]**, 0.19

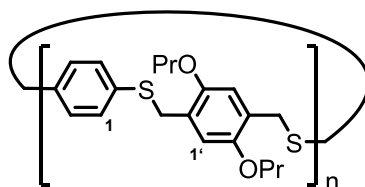
H-OPr-[5+5], 0.10 **H-OPr-[6+6]**/ **H-OPr- 7+7**) and the product **H-OPr-[X+Y]** was then obtained as yellow to off-white solid. The product mixture was separated into several fractions: F1: 11.0 mg, 29.4 μmol , 6%, F2: 13 mg, 34.8 μmol , 7%, F3: 33.1 mg, 88.5 μmol , 18%. The fractions were further separated by GPC (A) to obtain the following product distribution: 31.3 min (7.3 mg, 19.5 μmol , 13%, **H-OPr-[2+2]**), 30.0 min (4.1 mg, 11.0 μmol , 7%, **H-OPr-[3+3]**), 28.8 min (2.2 mg, 5.88 μmol , 4%, **H-OPr-[4+4]**), 27.9 min (0.7 mg, 1.87 μmol , 1%, **H-OPr-[5+5]**), 27.5 min (0.3 mg, 802 nmol, <1%, **H-OPr-[6+6]**).

Synthesis of alternating aryl-benzyl-cycles *via* nucleophilic substitution



Thioether cycles **H-OPr-[X+Y]** were synthesized according to **GP8** and the mixture of cycles **H-OPr-[X+Y]** was obtained as a yellow partially solidifying gel (320 mg, 888 μmol , 71%). The mixture of macrocycles was separated with recycling gel permeation chromatography (B-b) to obtain the following product distribution: $R_t = 31.3$ min (40.0 mg, 55.5 μmol , 13%, **H-OPr-[2+2]**), 30.0 min (15.7 mg, 14.5 μmol , 5%, **H-OPr-[3+3]**), 28.8 min (10.3 mg, 7.00 μmol , 3%, **H-OPr-[4+4]**), 27.9 min (9.6 mg, 5.32 μmol , 3%, **H-OPr-[5+5]**), 27.5 min (2.8 mg, 1.29 μmol , 1%, **H-OPr-[6+6]**), 26.9 min (4.2 mg, 1.66 μmol , 2%, **H-OPr-[7+7]**).

Analytical Data of H-OPr-[2+2]



M.p.: 140 °C. $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 6.93 (s, 8H, Ar-1-H), 6.71 (s, 4H, Ar-1'-H), 3.98 (s, 8H, CH_2S), 3.62 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H, OCH_2Et), 1.62 (sext., $J = 7.0$ Hz, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$). $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 150.4 (Ar-C-OPr), 134.3 (Ar-C-S), 130.6 (Ar-C-1), 126.2 (Ar-C-CH₂), 113.7

(Ar-C-1'), 70.3 (OCH₂Et), 32.7 (CH₂S), 22.8 (OCH₂CH₂Me), 10.8(O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3045 (vw), 2963 (m), 2932 (m), 2876 (m), 1612 (w), 1576 (w), 1501 (s), 1474 (s), 1420 (s), 1387 (s), 1313 (w), 1234 (s), 1200 (vs), 1134 (w), 1105 (m), 1065 (m), 1043 (m), 1016 (m), 980 (m), 891 (m), 851 (w), 798 (m), 768 (w), 739 (w), 702 (vw), 654 (w), 525 (vw), 503 (w), 484 (w), 444 (w). **HRMS** (DART, pos): m/z calcd. for [M+H]⁺: 721.2436, found m/z: 721.2521 [M+H]⁺, 738.2785 [M+NH₄]⁺, 1441.5016 [2M+H]⁺, 1458.5268 [2M+NH₄]⁺. **Elem. Anal.** (%): Calcd. for (C₂₀H₂₄O₂S₂)₂: C 66.63, H 6.71; found: C 66.33, H 6.84.

Analytical Data of H-OPr-[3+3]

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.09 (s, 12H, Ar-1-H), 6.63 (s, 6H, Ar-1'-H), 4.02 (s, 12H, CH₂S), 3.60 (t, *J* = 6.5 Hz, 12H, OCH₂-Et), 1.64 (sext., *J* = 7.0 Hz, 12H, OCH₂CH₂Me), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 18H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.4 (Ar-C-OPr), 134.4 (Ar-C-S), 131.0 (Ar-C-1), 125.7 (Ar-C-CH₂), 114.1 (Ar-C-5'), 70.4 (OCH₂Et), 33.2 (CH₂S), 22.8 (OCH₂CH₂Me), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3065 (vw), 3045 (vw), 2963 (s), 2932 (s), 2874 (s), 1614 (w), 1574 (m), 1506 (vs), 1475 (s), 1421 (s), 1410 (s), 1389 (s), 1315 (m), 1234 (s), 1207 (vs), 1128 (w), 1105 (s), 1065 (s), 1047 (m), 1015 (s), 988 (s), 905 (m), 893 (w), 864 (w), 810 (s), 762 (w), 744 (w), 735 (w), 702 (w), 501 (m). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 1080.3653, found: 1080.3296 [M]⁺, 1096.3245 [M+O]⁺, 1103.3207 [M+Na]⁺, 1119.3140 [M+O+Na]⁺, 1135.3053 [M+2O+Na]⁺, 1151.2937 . [M+3O+Na]⁺.

Analytical Data of H-OPr-[4+4]

M.p.: 212 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.15 (s, 16H, Ar-1-H), 6.62 (s, 8H, Ar-1'-H), 4.03 (s, 16H, CH₂S), 3.68 (t, *J* = 6.5 Hz, 16H, OCH₂Et), 1.67 (sext., *J* = 7.1 Hz, 16H, OCH₂CH₂Me), 0.96 (t, *J* = 7.3 Hz, 24H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.4 (Ar-C-OPr), 134.8 (Ar-C-S), 130.8 (Ar-C-1), 125.8 (Ar-C-CH₂), 114.2 (Ar-C-1'), 70.5 (OCH₂Et), 33.5 (CH₂S), 22.8 (OCH₂CH₂Me), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (vw), 3051 (vw), 2963 (s), 2926 (s), 2870 (m), 1730 (w), 1680 (vw), 1636 (vw), 1610 (vw), 1576 (w), 1510 (s), 1470 (m), 1429 (w), 1396 (m), 1315 (w), 1215 (vs), 1126 (w), 1105 (m), 1069 (m), 1020 (m), 984 (w), 908 (w), 858 (w), 806 (w), 743 (w), 706 (w), 500 (w), 478 (vw). **HRMS** (MALDI, pos): m/z calcd. for [M]⁺: 1440.4871, found 1440.4847 [M]⁺, 1463.4770 [M+Na]⁺, 1479.4679 [M+O+Na]⁺, 1495.4619 [M+2O+Na]⁺, 1511.4557 [M+3O+Na]⁺, 1527.4477 [M+4O+Na]⁺, 1543.4372 [M+5O+Na]⁺, 1559.4311 [M+6O+Na]⁺.

Analytical Data of H-OPr-[5+5]

M.p.: 144-151°C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.16 (s, 20H, Ar-1-*H*), 6.64 (s, 10H, Ar-1'-*H*), 4.04 (s, 20H, CH₂S), 3.71 (t, *J* = 6.5 Hz, 20H, OCH₂Et), 1.68 (sext, *J* = 6.8 Hz, 20H, OCH₂CH₂Me), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 30H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.4 (Ar-C-OPr), 134.9 (Ar-C-S), 130.71 (Ar-C-1), 125.8 (Ar-C-CH₂), 114.2 (Ar-C-1'), 70.5 (OCH₂Et), 33.6 (CH₂S), 22.9 (OCH₂CH₂Me), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (s), 2924 (vs), 2874 (m), 2855 (m), 1728 (w), 1678 (w), 1637 (w), 1612 (w), 1576 (w), 1510 (s), 1475 (m), 1423 (m), 1408 (m), 1391 (m), 1315 (w), 1277 (w), 1236 (m), 1213 (vs), 1146 (w), 1128 (w), 1105 (m), 1067 (m), 1049 (m), 1020 (m), 989 (m), 976 (w), 908 (w), 862 (w), 808 (w), 764 (vw), 744 (vw), 737 (vw), 704 (w), 500 (w). **HMRS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+H]⁺: 1801.6089, found 1801.6075 [M+H]⁺, 1816.6006 [M+O]⁺, 1823.5997 [M+Na]⁺, 1839.5916 [M+O+Na]⁺, 1855.5855 [M+2O+Na]⁺, 1871.5794 [M+3O+Na]⁺, 1887.5734 [M+4O+Na]⁺, 1903.5678 [M+5O+Na]⁺, 1919.5640 [M+6O+Na]⁺. (MALDI, pos, Csl): *m/z* calcd. for [M+Cs]⁺: 1933.5318, found 1933.5133 [M+Cs]⁺, 1949.5065 [M+O+Cs]⁺, 1965.5014 [M+2O+Cs]⁺, 1981.4954 [M+3O+Cs]⁺, 1997.4902 [M+4O+Cs]⁺, 2013.4851 [M+5O+Cs]⁺, 2029.4780 [M+6O+Cs]⁺, 2045.4755 [M+7O+Cs]⁺.

Analytical Data of H-OPr-[6+6]

M.p.: 160-163 °C. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.17 (s, 24H, Ar-1-*H*), 6.65 (s, 12H, Ar-1'-*H*), 4.05 (s, 24H, CH₂S), 3.72 (t, *J* = 6.5 Hz, 24H, OCH₂Et), 1.69 (sext, *J* = 6.9 Hz, 24H, OCH₂CH₂Me), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 36H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.4 (Ar-C-OPr), 134.9 (Ar-C-S), 130.7 (Ar-C-1), 125.7 (Ar-C-CH₂), 114.2 (Ar-C-1'), 70.6 (OCH₂Et), 33.6 (CH₂S), 22.9 (OCH₂CH₂Me), 10.8 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (s), 2926 (s), 2872 (m), 1728 (w), 1678 (w), 1614 (w), 1576 (w), 1508 (s), 1472 (m), 1414 (m), 1389 (m), 1313 (w), 1211 (vs), 1105 (m), 1067 (m), 1018 (m), 986 (m), 907 (vw), 862 (w), 810 (w), 737 (vw), 704 (vw), 501 (w). **HRMS** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M]⁺: 2160.7306, found *m/z*: 2160.7158 [M]⁺, 2176.7154 [M+O]⁺, 2183.7136 [M+Na]⁺, 2199.7065 [M+O+Na]⁺, 2215.7002 [M+2O+Na]⁺, 2231.6918 [M+3O+Na]⁺, 2247.6866 [M+3O+Na]⁺, 2263.6813 [M+4O+Na]⁺, 2279.6749 [M+5O+Na]⁺.

Analytical Data of H-OPr-[7+7]

M.p.: No measurement possible due to insufficient quantities. **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.17 (s, 28H, Ar-1-*H*), 6.65 (s, 14H, Ar-1'-*H*), 4.05 (s, 28H, CH₂S), 3.73 (t, *J* = 6.5 Hz, 28H, OCH₂Et), 1.69 (sext., *J* = 6.7 Hz, 28H, OCH₂CH₂Me), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 42H, O(CH₂)₂CH₃). **¹³C NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.39 (Ar-C-OPr), 134.96 (Ar-C-S), 130.64 (Ar-C-1), 125.73 (Ar-C-CH₂), 114.26 (Ar-C-1'), 70.56 (OCH₂Et), 33.60 (CH₂S), 22.85 (OCH₂CH₂Me), 10.83 (O(CH₂)₂CH₃). **FT-IR:** No measurement possible due to insufficient quantities. **HRMS:** (MALDI, pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 2543.8524, found 2543.8351 [M+Na]⁺, 2559.8284 [M+O+Na]⁺, 2560.8305 [M+2O+Na]⁺, 2575.8227 [M+3O+Na]⁺, 2591.8174 [M+4O+Na]⁺, 2607.8083 [M+5O+Na]⁺. (MALDI, pos, CsI): *m/z* calcd. for [M+Cs]⁺: 2651.7573, found 1653.7480 [M+Cs]⁺, 2669.7436 [M+O+Cs]⁺, 2585.7377 [M+2O+Cs]⁺, 2701.7347 [M+3O+Cs]⁺, 2717.7311 [M+4O+Cs]⁺, 2733.7202 [M+5O+Cs]⁺.

2.9. Screenings

Screening of Additives for disulfide H-SS-*n* formation

122 (8.51 mg, 50.0 μ mol, 1.0 eq) was dissolved in acetonitrile (5 mL). Potassium carbonate (31.1 mg, 225 μ mol, 4.5 eq), additive (50.0 μ mol, 1.0 eq) and iodine (12.3 mg, 50.0 μ mol, 1.0 eq) were added and the mixture was stirred over two days at room temperature. Afterwards the reaction was quenched with an aqueous saturated solution of sodium sulfite (0.5 mL) and extracted with dichloromethane (2 \times 3 mL). If the additive was an amine the combined organic phases were washed with hydrochloric acid (1 M, 2 \times 3 mL) to remove the additive. The organic phase was dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the mixture of disulfide cycles **H-SS-*n*** as a colourless solid.

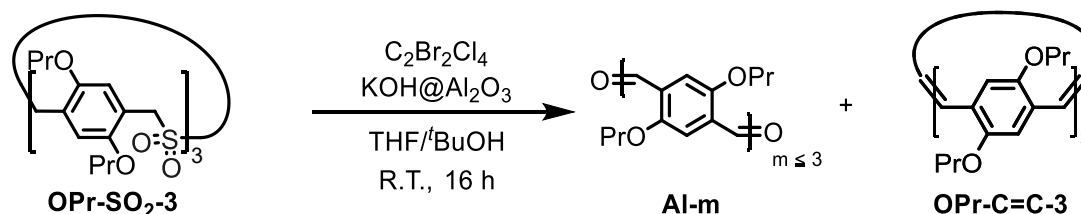
Screening of H-S-*n* formation from different mixture of H-SS-*n*

Tabelle 24: Distribution of sulfide cycles **H-S-*n*** synthesized from disulfide mixture B_{SS} or C_{SS}. The reactions were stirred for three days at room temperature and worked up by solvent evaporation, followed by a silica plug with toluene. ¹H NMR analysis was performed from the obtained sulfide mixture **H-S-*n***. Isolated yields were obtained by GPC separation. All values are an average of at least two independent experiments. Relative NMR distribution was calculated by integration of the benzylic protons.

Entry	Comparison	Dimer	Trimer	Tetramer/Pentamer	Hexamer<	
B_s	Isol. yield (%)	6	4	6	10	7
B_s	Rel. yield (%)	20	14	20	33	23
B_s	GPC integral (%)	14	21	17	33	17
B_s	¹ H NMR (rel. %)	18	15	45 ^[a]		22 ^[b]
C_s	Isol. yield (%)	8	7	2	13	3
C_s	Rel. yield (%)	24	21	6	39	10
C_s	GPC integral (%)	17	12	8	48	16
C_s	¹ H NMR (rel. %)	25	19	45 ^[a]		11 ^[b]

^[a]H-S-4/5 as also ^[b]H-S-6+ not distinguishable.

Screening of Ramberg Bäcklund Rearrangement of OPr-SO₂-3



The screening procedure was performed following **GP7** with the mentioned modifications.

Tabelle 25: All reactions were performed according to **GP7** with the mentioned variation. For all reactions an aqueous work up with DCM extraction was performed. The obtained crude mixture was filtered through a silica plug before it was filtered through a syringe filter for HPLC injection. The obtained HPLC yields were obtained by an external calibration of the pure substrates **AI-2** and **AI-3**. Equivalents are calculated per sulfone unit of **OPr-SO₂-3**.

Entry	Variation	AI-2 (%)	AI-3 (%)
Concentration [mM]			
1	38	22	18

Entry	Variation	Al-2 (%)	Al-3 (%)
Concentration [mM]			
2	23	21	15
3 ^[a]	12.5	2	3
4	5	13	13
5	2.5	12	13
C ₂ Br ₂ Cl ₄ equivalents			
6	3.3	5	1
7	7.2	16	16
8	15	26	15
9	30	28	11
10	100	27	1
Addition speed of C ₂ Br ₂ Cl ₄ [min]			
11	0.05	7	3
12	0.6	14	19
13 ^[a]	1.5	5	8
14	6	6	12
15	120	11	17
Temperature			
16	80°C (preheated)	8	6
Time [min]			
17	10	1	1
18	30	1	1
19	60	1	1
20	120	1	1
21	4000	20	22
KOH equivalents			
22	100 (KOH@Al ₂ O ₃)	17	15
23	57 (KOH@Al ₂ O ₃)	19	24
24	25 (KOH@Al ₂ O ₃)	11	9
25	12 (KOH@Al ₂ O ₃)	17	14
26	6.6 (KOH@Al ₂ O ₃)	4	1
27	57 (KOH powder)	3	2
28	100 (2M KOH _(aq))	4	2

^[a] Solvent evaporated over reaction time.

III. Literaturverzeichnis

- [1] D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 204-213.
- [2] G. Moss, P. Smith, D. Tavernier, H. Burrows, J. Stohner, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *67*, 1307-1375.
- [3] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847-5873.
- [4] a) D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704; b) W. Schubert, W. Sweeney, H. Latourette, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5462-5466; c) K. Hirayama, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 2109-2112; d) H. Favre, D. Hellwinkel, W. Powell, H. Smith, S.-C. Tsay, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 809-834.
- [5] M. Pellegrin, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1899**, *18*, 457-465.
- [6] W. Baker, R. Banks, D. R. Lyon, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1945**, 27-30.
- [7] C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **1949**, *164*, 915-916.
- [8] P. G. Ghasemabadi, T. Yao, G. J. Bodwell, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6494-6518.
- [9] a) K. Burri, W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2542-2550; b) K. Burri, W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1978-1993; c) R. Paioni, W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2041-2054; d) F. Vögtle, J. Schmitz, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2523-2531; e) I. Tabushi, H. Yamada, Y. Kuroda, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1946-1949.
- [10] a) U. Norinder, D. Tanner, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5411-5414; b) T. Kawase, N. Ueda, K. Tanaka, Y. Seirai, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5509-5511.
- [11] a) S. Potter, I. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 520-521; b) G. J. Bodwell, J. N. Bridson, M. K. Cyrański, J. W. J. Kennedy, T. M. Krygowski, M. R. Mannion, D. O. Miller, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2089-2098.
- [12] a) F. Vögtle, J. Groß, C. Seel, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1112-1113; b) F. Vögtle, J. Gross, C. Seel, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1069-1071.
- [13] T. H. G. Schick, J. C. Lauer, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1768-1773.
- [14] J. C. Lauer, W. S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1816-1820.
- [15] a) F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 372-374; b) H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487-3503.
- [16] M. Krzeszewski, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *144*, 862-871.
- [17] G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara, Y. Miyauchi, K. Itami, *Science* **2017**, *356*, 172-175.
- [18] Z. Hassan, E. Spuling, D. M. Knoll, S. Bräse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2156-2170.
- [19] a) S. Mukhopadhyay, S. P. Jagtap, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, D. M. Collard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11629-11632; b) B. J. Lidster, D. R. Kumar, A. M. Spring, C. Y. Yu, M. L. Turner, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 5544-5551; c) B. J. Lidster, D. R. Kumar, A. M. Spring, C.-Y. Yu, M. Helliwell, J. Raftery, M. L. Turner, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6079-6087; d) C. Y. Yu, M. L. Turner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7961-7964; e) C.-Y. Yu, M. L. Turner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7797-7800; f) M. Hasegawa, K. Kobayakawa, H. Matsuzawa, T. Nishinaga, T. Hirose, K. Sako, Y. Mazaki, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3267-3271; g) F. Xie, X. Deng, D. Kratzer, K. C. Cheng, C. Friedmann, S. Qi, L. Solorio, J. Lahann, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 209-213; h) F. Xie, X. Deng, D. Kratzer, K. C. K. Cheng, C. Friedmann, S. Qi, L. Solorio, J. Lahann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 203-207; i) W. F. Gorham, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1966**, *4*, 3027-3039.
- [20] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207-6208.
- [21] a) J. Gross, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 481-484; b) I. Tabushi, H. Sasaki, Y. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5727-5728.
- [22] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 346-364.

- [23] a) K. Böckmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1048-1064; b) F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 274-274; c) F. Vögtle, F. Ley, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3000-3002; d) F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 515-529.
- [24] a) V. Boekelheide, P. H. Anderson, T. A. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1558-1564; b) V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3512-3513; c) V. A. Boekelheide, Peter H.; Hylton, Thomas A., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1547-1557; d) R. H. Mitchell, T. Otsubo, V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 219-222; e) T. Otsubo, V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3881-3884.
- [25] V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 65-70.
- [26] a) M. Brink, *Synthesis* **1975**, *1975*, 807-808; b) W. Kissener, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 794-795; c) N. Sendhoff, K. H. Weißbarth, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 794-795; d) N. Sendhoff, K.-H. Weissbarth, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 777-779.
- [27] R. H. Mitchell, J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1177-1180.
- [28] T. Takemura, K. Kozawa, T. Uchida, N. Mori, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1839-1842.
- [29] M. R. MacKinnon, R. N. Warren, S. Brake, B. Zhang, L. Wang, G. J. Bodwell, *Can. J. Chem.* **2020**, *98*, 322-326.
- [30] a) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455-2463; b) S. P. Black, J. K. Sanders, A. R. Stefankiewicz, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1861-1872.
- [31] a) T. H. Schick, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13757-13771; b) J. C. Lauer, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1816-1820; c) G. Zhang, M. Mastalerz, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1934-1947; d) P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652-3711.
- [32] a) Y. Hai, H. Zou, H. Ye, L. You, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9858-9869; b) A. G. Orrillo, A. M. Escalante, R. L. E. Furlan, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6746-6749; c) R.-C. Brachvogel, M. von Delius, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3662-3670.
- [33] H. M. Seifert, K. Ramirez Trejo, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10916-10924.
- [34] N. J. Bongiardina, K. F. Long, M. Podgórski, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2021**, *54*, 8341-8351.
- [35] a) A. M. Belenguer, G. I. Lampronti, D. J. Wales, J. K. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16156-16166; b) A. L. Kieran, A. D. Bond, A. M. Belenguer, J. K. Sanders, *Chem. Commun.* **2003**, 2674-2675; c) S. Otto, R. L. Furlan, J. K. Sanders, *Science* **2002**, *297*, 590-593; d) S. Otto, R. L. E. Furlan, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12063-12064; e) P.-T. Skowron, M. Dumartin, E. Jeamet, F. Perret, C. Gourlaouen, A. Baudouin, B. Fenet, J.-V. Naubron, F. Fotiadu, L. Vial, J. Leclaire, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 654-661.
- [36] a) J. Houk, G. M. Whitesides, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 91-102; b) J. Houk, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6825-6836; c) W. J. Lees, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 642-647; d) R. Singh, G. M. Whitesides, *13 Sulphur-containing functional groups*, John Wiley & Sons Ltd., London, **1993**, pp. 633-658.
- [37] B. Liu, C. G. Pappas, E. Zangrando, N. Demitri, P. J. Chmielewski, S. Otto, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1685-1689.
- [38] a) T. Mukaiyama, K. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5907-5908; b) D. Barton, R. H. Hesse, A. O'Sullivan, M. Pechet, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6697-6702; c) C. K. Maurya, A. Mazumder, A. Kumar, P. K. Gupta, *Synlett* **2016**, *27*, 409-411; d) J. Thomas, L. Dobrzańska, M. P. Sonawane, M. Smet, W. Maes, W. Dehaen, *Supramol. Chem.* **2014**, *26*, 591-596; e) N. Kharasch, *Organic Sulfur Compounds*, Pergamon Press G.m.b.H., Frankfurt am Main, **2013**.
- [39] M. S. Collins, M. E. Carnes, B. P. Nell, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11052.
- [40] V. Rathore, A. Upadhyay, S. Kumar, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6274-6278.
- [41] a) H. Ghafari, M. M. Hashemi, *J. Sulfur Chem.* **2009**, *30*, 578-580; b) A. K. Misra, G. Agnihotri, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 1079-1085.

- [42] a) R. D. Crocker, M. A. Hussein, J. Ho, T. V. Nguyen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6259-6263; b) R. Caraballo, M. Rahm, P. Vongvilai, T. Brinck, O. Ramström, *Chem. Commun.* **2008**, 6603-6605; c) R. J. Sarma, S. Otto, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9542-9546; d) B. Rasmussen, A. Sørensen, H. Gotfredsen, M. Pittelkow, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3716-3718; e) M. Arisawa, M. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6624-6625; f) U. F. Fritze, M. von Delius, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6363-6366; g) A. M. Belenguer, G. I. Lampronti, D. J. Wales, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16156-16166; h) Y. Furusho, T. Oku, T. Hasegawa, A. Tsuboi, N. Kihara, T. Takata, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2895-2903; i) J. L. Kice, G. E. Ekman, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 711-716; j) F. Denes, M. Pichowicz, G. Povie, P. Renaud, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2587-2693; k) R. Caraballo, M. Sakulsombat, O. Ramström, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8469-8471.
- [43] G. Bagiyani, I. Koroleva, N. Soroka, A. Ufimtsev, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1135-1141.
- [44] a) Z. Wang, Y. Kuninobu, M. Kanai, *Synlett* **2014**, *25*, 1869-1872; b) M. Perlstein, M. Atassi, S. Cheng, *Biochim. Biophys. Acta Protein Struct.* **1971**, *236*, 174-182; c) Z. Yu, J. G. Verkade, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *133*, 79-82; d) W. E. Truce, F. M. Perry, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1316-1317; e) G. R. Pettit, E. E. van Tamelen, *Org. React.* **2004**, *12*, 356-529.
- [45] a) Y. Miyata, E. Yoshikawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, S. Yamaguchi, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7715-7717; b) T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5301-5304; c) W. Schroth, E. Hintzsche, H. Viola, R. Winkler, H. Klose, R. Boese, R. Kempe, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 401-408; d) Y. Wang, J. Deng, J. Chen, F. Cao, Y. Hou, Y. Yang, X. Deng, J. Yang, L. Wu, X. Shao, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2707-2712; e) S. Antebi, H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2609-2612.
- [46] W. Ando, Y. Kumamoto, T. Takata, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5187-5190.
- [47] a) K. Tanaka, J.-i. Hayami, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 536-539; b) R. G. Hiskey, F. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4644-4647; c) C. Moore, B. Trego, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4205-4208.
- [48] D. N. Harpp, J. G. Gleason, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4181-4182.
- [49] a) D. N. Harpp, J. G. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2437-2445; b) D. N. Harpp, J. Adams, J. G. Gleason, D. Mullins, K. Steliou, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3989-3992; c) Z. Yu, J. G. Verkade, *Heteroat. Chem* **1999**, *10*, 544-547.
- [50] a) V. Boekelheide, J. L. Mondt, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 1203-1206; b) G. J. Bodwell, J. N. Bridson, S.-L. Chen, R. A. Poirier, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4704-4708.
- [51] a) S. H. Lee, H. Kohn, *Heterocycles* **2003**, *60*, 47-56; b) D. Middleton, E. Samsel, G. Wiegand, *Phosphorus Sulfur Rel. Elem.* **1979**, *7*, 339-340; c) C. Moore, B. Trego, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 205-218; d) D. N. Harpp, R. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6045-6053.
- [52] M. A. Dureen, G. C. Welch, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9910-9917.
- [53] a) E. J. Corey, E. Block, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1233-1240; b) J. Bruhin, W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1215-1218; c) H. Fujihara, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7441-7444.
- [54] C. R. Williams, D. N. Harpp, *Sulfur Rep.* **1990**, *10*, 103-191.
- [55] a) M. S. Collins, M. E. Carnes, A. C. Sather, O. B. Berryman, L. N. Zakharov, S. J. Teat, D. W. Johnson, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6599-6601; b) M. S. Collins, N. M. Phan, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3486-3496; c) N.-M. Phan, E. P. K. L. Choy, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11840-11843; d) N.-M. Phan, T. A. Shear, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 6795-6800; e) N.-M. Phan, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13419-13422; f) T. A. Shear, F. Lin, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**.
- [56] R. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1547-1557.

- [57] F. Vögtle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 735, 193-195.
- [58] a) M. Montanari, A. Bugana, A. K. Sharma, D. Pasini, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 5018-5020; b) R. J. K. Taylor, *Org. React.* **2003**, 62.
- [59] S. Otocka, M. Kwiatkowska, L. Madalinska, P. Kielbasiński, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 4147-4181.
- [60] F. Silva, A. Baker, J. Stansall, W. Michalska, M. S. Yusubov, M. Graz, R. Saunders, G. J. S. Evans, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018, 2134-2137.
- [61] F. Invernizzi, A. Nitti, D. Pasini, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2020**, 196, 189-194.
- [62] J. O. Hill, P. J. Jessup, J. A. Reiss, *J. Therm. Anal.* **1981**, 21, 271-276.
- [63] R. S. Givens, P. Wylie, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 865-868.
- [64] a) E. Leonard Jr, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1921-1923; b) E. Leonard, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3258-3260; c) H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3078-3080.
- [65] a) V. Boekelheide, P. H. Anderson, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3928-3931; b) M. Herni J. J-B., M. Rasmussen, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 41, 3843-3846; c) A. Kannan, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, L. Ernst, *Can. J. Chem.* **2017**, 95, 278-285; d) M. Haenel, H. A. Staab, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2203-2216.
- [66] H. A. Staab, W. Rebařka, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3333-3350.
- [67] F. Vögtle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 728, 17-20.
- [68] E. Fromm, O. Achert, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 534-546.
- [69] F.-M. Yang, S.-T. Lin, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2727-2731.
- [70] a) N. N. Salama, M. A. El Ries, S. Toubar, M. Abd El Hamid, M. I. Walash, *J. Anal. Chem.* **2012**, 2012; b) M.-H. Yang, D.-K. Tsay, J.-H. Wang, *Polym. Test.* **2002**, 21, 737-740; c) D. He, Y. Wu, Z. Liu, T. Zhao, *RSC Adv.* **2017**, 7, 39604-39610.
- [71] J. Hill, P. Jessup, J. Reiss, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1981**, 21, 271-276.
- [72] a) R. S. Givens, B. Hrinchenko, J. H. Liu, B. Matuszewski, J. Tholen-Collison, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1779-1789; b) W. Carruthers, *Nature* **1966**, 209, 908-908.
- [73] K. J. Przybilla, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 347-355.
- [74] R. S. Givens, R. J. Olsen, P. L. Wylie, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1608-1613.
- [75] I. G. Stará, I. Stary, M. Tichy, J. Zavada, P. Fiedler, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1326-1332.
- [76] J. Davy, J. Reiss, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 3639-3642.
- [77] a) S. H. Pine, *Org. React.* **2004**, 18, 403-464; b) S. H. Pine, E. M. Munemo, T. R. Phillips, G. Bartolini, W. D. Cotton, G. C. Andrews, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 984-991; c) Y. Hayashi, R. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 5381-5384; d) J. Biellmann, J. Schmitt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14, 4615-4618.
- [78] a) K. Tsujihara, K. Harada, N. Furukawa, S. Oae, *Tetrahedron* **1971**, 27, 6101-6108; b) J.-i. Matsuo, T. Kozai, H. Ishibashi, *Org. Lett.* **2006**, 8, 6095-6098.
- [79] M. W. Haenel, A. Flatow, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 249-259.
- [80] L. Ramberg, B. Bäcklung, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.* **1940**, 1-50.
- [81] a) L. A. Paquette, *Org. React.* **2004**, 25, 1-71; b) J. E. Harvey, M. J. Bartlett, *Chemistry in New Zealand* **2010**, 74, 63-69; c) R. J. Taylor, *Chem. Commun.* **1999**, 217-227.
- [82] A. G. Sutherland, R. J. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3267-3270.
- [83] F. Bordwell, J. M. Williams Jr, E. B. Hoyt Jr, B. B. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 429-435.
- [84] B. M. D. F. G., Wolfinger, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2521-2525.
- [85] C. Y. Meyers, D. H. Hua, N. J. Peacock, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1719-1721.
- [86] a) S. Braverman, M. Cherkinsky, P. Raj, *Sulfur Rep.* **1999**, 22, 49-84; b) C. Y. Meyers, W. S. Matthews, G. J. McCollum, J. C. Branca, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 1105-1108.
- [87] J. S. Foot, G. M. Giblin, A. Whitwood, R. Taylor, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 756-763.
- [88] K. Weinges, W. Sipos, J. Klein, J. Deuter, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 5-9.
- [89] M. P. Cooke Jr, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1747-1750.
- [90] R. Mitchell, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14, 4395-4398.

- [91] J. A. M. Mercer, C. M. Cohen, S. R. Shuken, A. M. Wagner, M. W. Smith, F. R. Moss, M. D. Smith, R. Vahala, A. Gonzalez-Martinez, S. G. Boxer, N. Z. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15845-15848.
- [92] C. Y. Meyers, A. M. Malte, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7510-7512.
- [93] T.-L. Chan, S. Fong, Y. Li, T.-O. Man, C.-D. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1771-1772.
- [94] a) G. Yang, R. W. Franck, H.-S. Byun, R. Bittman, P. Samadder, G. Arthur, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2149-2151; b) S. C. Söderman, A. L. Schwan, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10978-10984.
- [95] a) C. Y. Meyers, R. Chan-Yu-King, D. H. Hua, V. M. Kolb, W. S. Matthews, T. E. Parady, T. Horii, P. B. Sandroock, Y. Hou, S. Xie, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 500-511; b) H. J. S. Bestmann, Wolfgang; Holzmann, Hans Gottfried; Zimmermann, Reiner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2773-2779.
- [96] N. Ono, H. Tomita, K. Maruyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2453-2456.
- [97] J. Nakayama, E. Ohshima, A. Ishii, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 60-65.
- [98] a) K. Mlinarić-Majerski, D. Pavlović, Ž. Marinić, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4829-4832; b) K. Mlinarić-Majerski, D. Pavlović, V. Milinković, B. Kojić-Prodić, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 1231-1236.
- [99] a) T.-L. Chan, H.-F. Chow, S. Fong, M.-K. Leung, J. Tu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1919-1920; b) K. Aravindu, E. Cloutet, C. Brochon, G. Hadziioannou, J. Vignolle, F. Robert, D. Taton, Y. Landais, *Macromolecules* **2018**, *51*, 5852-5862; c) H.-F. Chow, M.-K. Ng, C.-W. Leung, G.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12907-12915.
- [100] C. Wei, K.-F. Mo, T.-L. Chan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2948-2951.
- [101] J. E. Robinson, R. J. Taylor, *Chem. Commun.* **2007**, 1617-1619.
- [102] a) T. Kawase, *Synlett* **2007**, 2609-2626; b) H. R. Darabi, T. Kawase, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9525-9526; c) D. Tanner, O. Wennerström, U. Norinder, K. Müllen, R. Trinks, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4499-4502; d) U. Norinder, D. Tanner, O. Wennerstrom, *Croat. Chem. Acta* **1983**, *56*, 269-280.
- [103] G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara, Y. Miyauchi, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10054-10059.
- [104] a) K. Lee, H. Trochimowicz, *Am. J. Pathol.* **1982**, *106*, 8-19; b) J. A. Zapp, *Science* **1975**, *190*, 422-422; c) J. Ashby, J. Styles, D. Paton, *Br. J. Cancer* **1978**, *38*, 418; d) J. A. S. J. Ashby, D. Andersson, *Br. J. Cancer* **1977**, *36*, 564-571; e) E. Vogel, A. Van Zeeland, C. R.-J. Verplanke, J. Zijlstra, *Mutation Research* **1985**, *150*, 241-260; f) A. Jones, H. Jackson, *Biochem. Pharmacol.* **1968**, *17*, 2247-2252; g) W. M. Mitchell, A. P. Breaux, J. Swinson, L. Field, *Phosphorus Sulfur Rel. Elem.* **1988**, *35*, 151-158.
- [105] D. N. Harpp, R. A. Smith, *Org. Synth.* **1978**, *58*, 138-143.
- [106] T. K. Das, A. T. Biju, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 4500-4506.
- [107] a) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151-5169; b) S. Meiries, G. Le Duc, A. Chartoire, A. Collado, K. Speck, K. S. A. Arachchige, A. M. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17358-17368; c) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- [108] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [109] a) B. Maji, M. Breugst, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7047-7052; b) B. Maji, M. Breugst, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6915-6919.
- [110] A. Galow, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.*, ejoc.202201383.
- [111] a) K. S. Eccles, C. J. Elcoate, S. E. Lawrence, A. R. Maguire, *Arkivoc* **2010**, *ix*, 216-228; b) B. Zeynizadeh, *J. Chem. Res., Synop.* **2002**, *2002*, 564-566.
- [112] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723-6753.
- [113] A. Gomez-Suarez, D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3385-3385.
- [114] C. Hansch, A. Leo, R. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [115] F. Bordwell, G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5184-5186.
- [116] a) S. K. Kutty, J. A. Lutz, S. Felder, P. Hahn, C. M. Taylor, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 4247-4258; b) A. K. Galande, J. O. Trent, A. F. Spatola, *Biopolymers* **2003**, *71*, 534-551.

- [117] a) K. Fukase, M. Kitazawa, A. Sano, K. Shimbo, H. Fujita, S. Horimoto, T. Wakamiya, T. Shiba, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 795-798; b) K. Fukase, T. Wakamiya, T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 2505-2508; c) F. Koichi, K. Manabu, W. Tateaki, S. Tetsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1838-1840; d) F. Koichi, W. Tateaki, S. Tetsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 2505-2508; e) F. Koichi, O. Yoshiaki, K. Akira, W. Tateaki, S. Tetsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1758-1763; f) W. Tateaki, S. Kuniaki, S. Akihiko, F. Koichi, S. Tetsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2044-2049.
- [118] a) H. Irngartinger, R. G. Kirrstetter, C. Krieger, H. Rodewald, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 1425-1428; b) R. G. Kirrstetter, H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 899-904.
- [119] H.-G. Ang, W. Fraenk, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, H. Nöth, J. Sprott, M. Suter, M. Vogt, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2901-2906.
- [120] K.-J. Liu, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.* **1967**, 5, 1209-1219.
- [121] Y. Cohen, S. Slovak, *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 1705-1718.
- [122] a) J. C. Moore, *J. Polym. Sci.* **1964**, 2, 835-843; b) M. F. Vaughan, *Nature* **1960**, 188, 55-55; c) B. Cortis-Jones, *Nature* **1961**, 191, 272-273; d) M. C. Tanzi, S. Farè, *Characterization of polymeric biomaterials*, 1. Aufl., Woodhead Publishing, **2017**.
- [123] J. H. Gross, in *Massenspektrometrie. Spektroskopiekurs kompakt, 9.2 Feldionisation und Felddesorption*, 1. Aufl., Springer Verlag GmbH, Berlin, **2019**, pp. 75-78.
- [124] A. Ramesha, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1354-1357.
- [125] T.-L. Chan, C.-D. Poon, T. Mak, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, 42, 897-900.
- [126] T.-L. Chan, T. C. W. Mak, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 1452-1454.
- [127] H. A. Staab, R. G. Kirrstetter, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1979, 886-898.
- [128] a) I. Tabushi, H. Yamada, K. Matsushita, Z. Yoshida, H. Kuroda, R. Oda, *Tetrahedron* **1972**, 28, 3381-3388; b) I. Tabushi, H. Yamada, Z. Yoshida, R. Oda, *Tetrahedron* **1971**, 27, 4845-4853.
- [129] a) R. H. Mitchell, K. S. Weerawarna, G. W. Bushnell, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 907-910; b) L. Ma, K. F. Mok, Y.-H. Lai, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3527-3530.
- [130] a) F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1784-1788; b) F. Vögtle, L. Schunder, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2677-2683; c) F. Vögtle, A. H. Effler, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3071-3076; d) F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, 26, 5299-5318.
- [131] H. Fujihara, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *Chem. Lett.* **1991**, 20, 141-144.
- [132] W. Fan, Y. Han, X. Wang, X. Hou, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 13908-13916.
- [133] K. Yamamoto, T. Harada, Y. Okamoto, H. Chikamatsu, M. Nakazaki, Y. Kai, T. Nakao, M. Tanaka, S. Harada, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3578-3584.
- [134] a) G. A. Olah, A. H. Wu, O. Farooq, G. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1792-1796; b) J. R. Ludwig, R. B. Watson, D. J. Nasrallah, J. B. Gianino, P. M. Zimmerman, R. A. Wiscons, C. S. Schindler, *Science* **2018**, 361, 1363-1369; c) M. C. Carreno, Á. Enríquez, S. García-Cerrada, M. J. Sanz-Cuesta, A. Urbano, F. Maseras, A. Nonell-Canals, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 603-620.
- [135] a) C. Jaime, J. De Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sanchez, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3372-3376; b) C. D. Gutsche, L. J. Bauer, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4763-4766.
- [136] S. Zimmer, *Inorganica. Chimica. Acta* **2006**, 359, 1478-1484.
- [137] a) K. Araki, K. Inada, H. Otsuka, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, 49, 9465-9478; b) H. Matsumoto, S. Nishio, M. Takeshita, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4647-4654.
- [138] D. R. Stewart, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4136-4146.
- [139] K. Araki, N. Hashimoto, H. Otsuka, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5958-5963.
- [140] S. Ghosh, P. Chopra, S. Wategaonkar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 17482-17493.
- [141] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, 6, 130-158.
- [142] Q. Yang, M. Sheng, J. J. Henkelis, S. Tu, E. Wiensch, H. Zhang, Y. Zhang, C. Tucker, D. E. Ejeh, *Org. Process Res. Dev.* **2019**, 23, 2210-2217.
- [143] a) Y. C. Yang, C. H. Lin, L. H. Lin, S. T. Lin, *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, 59, 373-377; b) M. F. Semmelhack, J. J. Harrison, D. C. Young, A. Gutierrez, S. Rafii, J. Clardy, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7508-7514; c) Y. H. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.* **1995**, *42*, 651-658.
- [144] E. Hammerschmidt, W. Bieber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2445-2447.
- [145] T. Kawashima, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 5115-5118.
- [146] T. Förster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 333-343.
- [147] B. Klieser, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 618-619.
- [148] A. Varyambath, C. H. Tran, W. L. Song, I. Kim, *ACS Omega* **2017**, *2*, 7506-7514.
- [149] P. Rios, T. S. Carter, T. J. Mooibroek, M. P. Crump, M. Lisbjerg, M. Pittelkow, N. T. Supekar, G. J. Boons, A. P. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3387-3392.
- [150] a) S. G. Newman, V. Aureggi, C. S. Bryan, M. Lautens, *Chem. Commun.* **2009**, 5236-5238; b) J.-R. Guo, H.-Y. Huang, Y.-L. Yan, C.-F. Liang, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 179-188; c) R. Volante, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3119-3122; d) O. Stratmann, B. Kaiser, R. Fröhlich, O. Meyer, D. Hoppe, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 423-435.
- [151] G. R. Chagas, G. M. Cruz, R. Méallet-Renault, A. Gaucher, D. Prim, D. E. Weibel, S. Amigoni, F. Guittard, T. Darmanin, *React. Funct. Polym.* **2019**, *135*, 65-76.
- [152] a) J. Merz, M. Dietz, Y. Vonhausen, F. Wöber, A. Friedrich, D. Sieh, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Moos, M. Holzapfel, C. Lambert, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 438-453; b) M. Luo, H. Shadnia, G. Qian, X. Du, D. Yu, D. Ma, J. S. Wright, Z. Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8902-8908.
- [153] S.-i. Kato, H. Kano, K.-i. Irisawa, N. Yoshikawa, R. Yamamoto, C. Kitamura, D. Nara, T. Yamanobe, H. Uehara, Y. Nakamura, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7530-7534.
- [154] M. Periasamy, M. Beesu, M. Shanmugaraja, *Synthesis* **2013**, *45*, 2913-2918.
- [155] T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 270-274.
- [156] a) P. Wagner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11491-11494; b) P. Wagner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11321-11324; c) A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. Mkhaliid, M. H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. Howard, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022-5035.
- [157] Y. Chen, W.-t. Yu, Z.-q. Liu, P. Yu, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2012**, *68*, 771-771.
- [158] a) K. S. Boustany, A. B. Sullivan, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3547-3549; b) D. N. Harpp, D. K. Ash, T. G. Back, J. G. Gleason, B. A. Orwig, W. F. VanHorn, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3551-3554.
- [159] a) Q. Zhang, Y.-E. Zhang, S. Tong, M.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1196-1199; b) Y. Li, Y. Segawa, A. Yagi, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12850-12856.
- [160] H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 4431-4443.
- [161] L. Liao, Y. Pang, *Synth. Met.* **2004**, *144*, 271-277.
- [162] M. A. Mezour, I. I. Perepichka, J. Zhu, R. B. Lennox, D. F. Perepichka, *ACS Nano* **2014**, *8*, 2214-2222.
- [163] C.-Y. Yu, M. Helliwell, J. Raftery, M. L. Turner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6991-6997.
- [164] J. Xu, W.-L. Wang, T. Lin, Z. Sun, Y.-H. Lai, *Supramol. Chem.* **2008**, *20*, 723-730.
- [165] a) A. Tsuge, T. Sawada, S. Mataka, N. Nishiyama, H. Sakashita, M. Tashiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 1489-1494; b) L. Ernst, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2000**, *37*, 47-190.
- [166] M. Bursch, J. M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205735.
- [167] P. Yu, Y. Zhen, H. Dong, W. Hu, *Chem* **2019**, *5*, 2814-2853.
- [168] K. Kohno, M. Takeshita, T. Yamato, *J. Chem. Res.* **2006**, 251-253.
- [169] a) H. A. Hickman, TOWARDS THE SYNTHESIS OF ALKOXY-SUBSTITUTED [2.2] PARA-CYCLOPHENES AND [2.2] PARA-CYCLOPHANE-1-ENES; TAILORED MONOMERS FOR THE PREPARATION OF WELL-DEFINED, FUNCTIONALISED

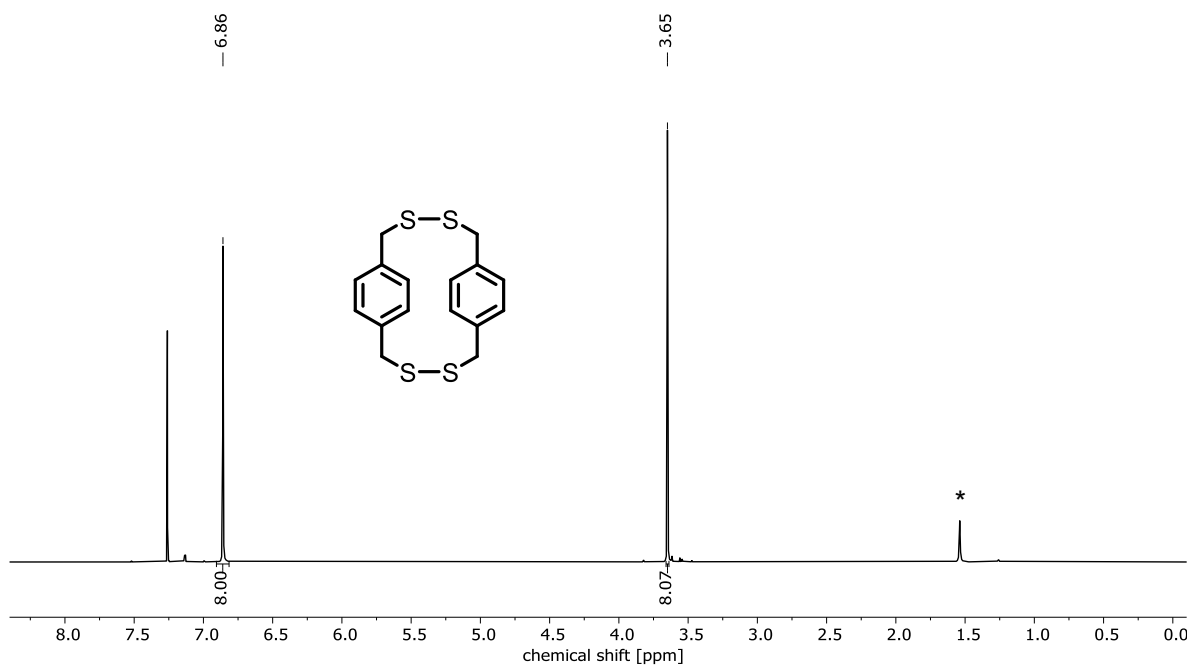
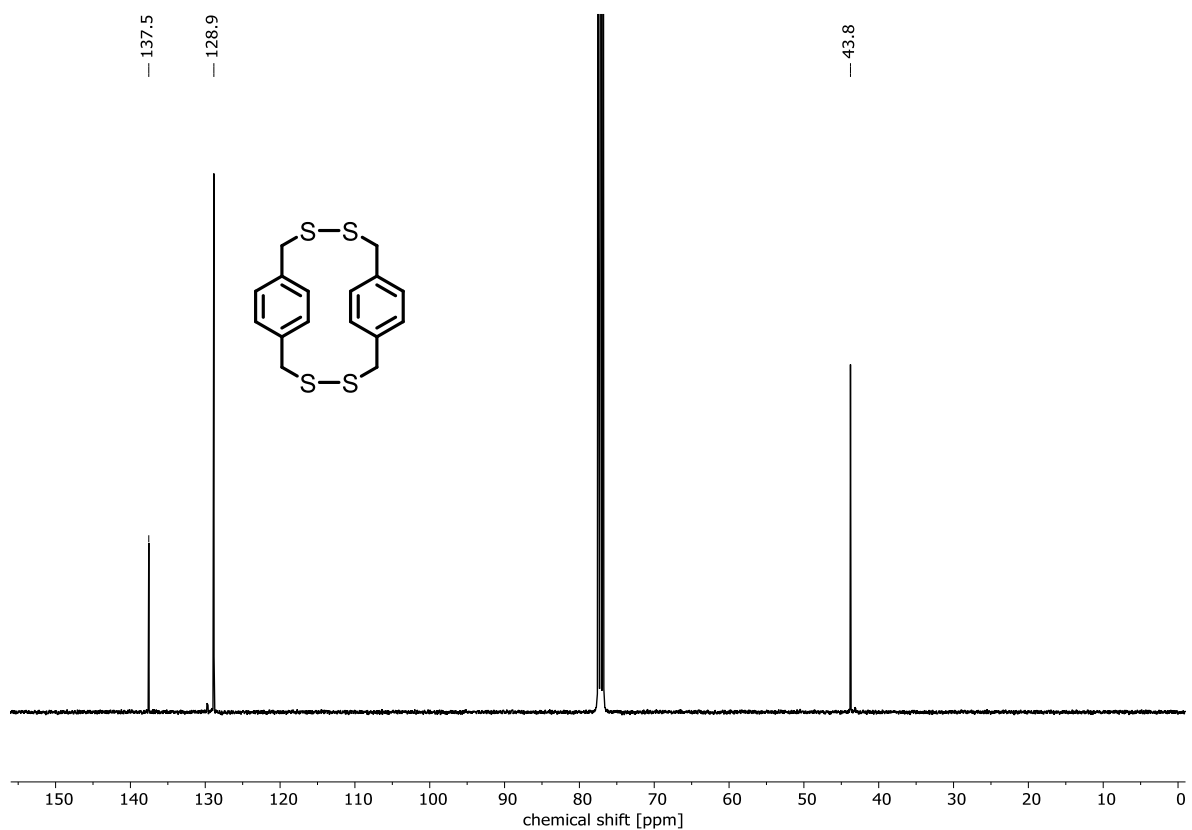
- PPV, Dissertation, University of Leicester (United Kingdom), Leicester, **2005**; b) H. Kretzschmann, H. Meier, *J. Prakt. Chem. Chem. Ztg.* **1994**, *336*, 247-254.
- [170] A. Abzhanova, L. V. Ivanova, D. Wang, T. S. Navale, S. H. Abdelwahed, M. V. Ivanov, S. Lindeman, R. Rathore, S. A. Reid, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2019**, *374*, 125-130.
- [171] P. Kahl, J. P. Wagner, C. Balestrieri, J. Becker, H. Hausmann, G. J. Bodwell, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9277-9281.
- [172] a) E. Rabinowitch, W. Wood, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 1381-1387; b) E. Denisov, *Macromol. Chem. Phys.* **1984**, *8*, 63-78.
- [173] a) H. Wang, W. Wang, W. J. Jin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5072-5104; b) A. V. Vasilyev, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Chem. Commun.* **2001**, 909-910; c) D. J. Sutor, *Nature* **1962**, *195*, 68-69; d) C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2222-2234.
- [174] J. Świergiel, J. Grembowski, J. Jadżyn, *J. Mol. Liq.* **2017**, *229*, 472-476.
- [175] D. J. Cram, K. C. Dewhirst, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5963-5971.
- [176] R. Schubart, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sulfinic Acids and Derivatives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [177] V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, T. M. Figueira-Duarte, J.-F. Nierengarten, J. J. Novoa, F. Mota, N. Ventosa, C. Rovira, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5818-5833.
- [178] a) J. C. Sancho-García, J.-L. Brédas, D. Beljonne, J. Cornil, R. Martínez-Álvarez, M. Hanack, L. Poulsen, J. Gierschner, H.-G. Mack, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4872-4880; b) E. Niknam, A. Mahmoodi, F. Panahi, M. Heydari Dokoochaki, A. R. Zolghadr, A. Khalafi-Nezhad, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 12374-12380.
- [179] I. Raston, O. Wennerstroem, *ChemInform* **1983**, *36*, 655-660.
- [180] M. R. Golder, C. E. Colwell, B. M. Wong, L. N. Zakharov, J. Zhen, R. Jasti, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6577-6582.
- [181] T. Itoh, K. Gotoh, N. Ishikawa, T. Hamaguchi, M. Kubo, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1867-1869.
- [182] D. T. M. Wong, C. Marvel, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 1637-1644.
- [183] a) J. Barluenga, F. J. Fañanás, R. Sanz, Y. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2034-2046; b) R. Samanta, A. P. Antonchick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5217-5220; c) B. Unterhalt, S. Bruening, *ChemInform* **1997**, *28*, 1-1; d) W. Rudolf, in *Science of Synthesis, 14.7 Product Class 7: Benzothiopyrylium Salts, Category 2, Hetarenes and Related Ring Systems*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2003**, pp. 719-770; e) W. M. Dean, M. Šiaučiulis, T. E. Storr, W. Lewis, R. A. Stockman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10013-10016.
- [184] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- [185] 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.
- [186] a) L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3-10; b) L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. Sheldrick, D. Stalke, *Bruker AXS area detector scaling and absorption correction. J. Appl. Cryst* **2015**, *48*, 3-10.
- [187] X-Area LANA, Version 1.83.3.0, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2020**
- [188] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2015**, *71*, 3-8.
- [189] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3-8.
- [190] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari,

- A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16*, Rev. C.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2016**
- [191] a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871; b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138; c) R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, 1. Aufl., Oxford Univ. Press, New York, NY, **1994**; d) W. Koch, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [192] a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [193] a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654; b) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648; c) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665; d) L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J. P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104-6113.
- [194] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [195] R. S. Paton, I. Funes-Ardoiz, *Goodvibes*, Version 2.0.3, **2018**
- [196] a) S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955-9964; b) Y.-P. Li, J. Gomes, S. Mallikarjun Sharada, A. T. Bell, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1840-1850.
- [197] *ChemDraw Professional*, Version 20.1.1.125, PerkinElmer Informatics, Inc., Cambridge, MA, **2021**
- [198] *Origin(Pro)*, Version 2021, OriginLab Corp., Northampton, MA, **2021**
- [199] *ACD/Spectrus Processor*, Version 2017.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, **2017**
- [200] *MestReNova*, Version 14.0.1-23559, Mestrelab Research, **2019**
- [201] a) *Mercury*, Version 4.3.1, The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Cambridge, UK, **2020**; b) C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235.
- [202] *Inkscape*, Version 0.92.4, The Inkscape Project, **2017**
- [203] *Microsoft Office 365*, Version 2202, Microsoft Corp., Redmond, WA, **2022**
- [204] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [205] H. Xiao, J. Chen, M. Liu, H. Wu, J. Ding, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2009**, *184*, 2553-2559.
- [206] K. M. Khan, M. Taha, F. Rahim, M. Ali, W. Jamil, S. Perveen, M. Iqbal Choudhary, *Lett. Org. Chem.* **2010**, *7*, 415.
- [207] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3171-3175.
- [208] R. Mataka, Y. Niwa, H. Matsubara, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 672-675.
- [209] E. B. Knott, *J. Chem. Soc.* **1955**, 916-927.
- [210] V. Panduranga, G. Prabhu, N. R. Panguluri, V. V. Sureshbabu, *Synthesis* **2016**, *48*, 1711-1718.
- [211] D. Sengupta, B. Basu, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2277-2281.
- [212] T. S. Price, D. F. Twiss, *J. Chem. Soc., Trans* **1908**, *93*, 1401-1405.
- [213] J. L. Howard, C. Schotten, S. T. Alston, D. L. Browne, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8448-8451.
- [214] C. H. Sohn, C. K. Chung, S. Yin, P. Ramachandran, J. A. Loo, J. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5444-5459.
- [215] G. M. Brooke, J. J. Ferguson, *J. Fluorine Chem.* **1988**, *41*, 263-275.
- [216] J. E. Bittell, J. L. Speier, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1687-1689.
- [217] S. S. Shah, S. Karthik, N. P. Singh, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 45416-45419.
- [218] P. Mampuy, Y. Zhu, S. Sergeev, E. Ruijter, R. V. Orru, S. Van Doorslaer, B. U. Maes, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2808-2811.

- [219] L. Liu, R. S. Tanke, M. J. Miller, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5332-5337.
- [220] Y.-a. WhangPark, Y. Na, D. J. Baek, *Bull. Korean Chem.* **2006**, *27*, 2023-2027.
- [221] C. Overberger, R. A. Gadea, J. A. Smith, I. C. Kogon, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2075-2077.
- [222] E. Zysman-Colman, D. N. Harpp, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5964-5973.
- [223] G. Buehrdel, E. Petrlikova, P. Herzigova, R. Beckert, H. Goerls, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 1161-1174.
- [224] N. Agarwal, C. H. Hung, M. Ravikanth, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10671-10680.
- [225] N. Sakai, K. Takada, M. Katayama, Y. Ogiwara, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 791-793.
- [226] A. Toma, C. I. Raț, A. Silvestru, T. Rueffer, H. Lang, M. Mehring, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *806*, 5-11.
- [227] S. C. A. Sousa, J. R. Bernardo, M. Wolff, B. Machura, A. C. Fernandes, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 1855-1859.
- [228] K. Fujiki, N. Tanifuji, Y. Sasaki, T. Yokoyama, *Synthesis* **2002**, 343-348.
- [229] S. Yoshida, Y. Sugimura, Y. Hazama, Y. Nishiyama, T. Yano, S. Shimizu, T. Hosoya, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16613-16616.
- [230] R. Afrasiabi, M. R. Farsani, B. Yadollahi, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3923-3925.
- [231] T.-F. Tam, P.-C. Wong, T.-W. Siu, T.-L. Chan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1289-1291.
- [232] P. Rios, T. S. Carter, T. J. Mooibroek, M. P. Crump, M. Lisbjerg, M. Pittelkow, N. T. Supekar, G.-J. Boons, A. P. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3387-3392.
- [233] J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707-708.
- [234] D. Tao, C. Feng, Y. Cui, X. Yang, I. Manners, M. A. Winnik, X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7136-7139.
- [235] M. Tonga, P. M. Lahti, *Synth. Met.* **2019**, *254*, 75-84.
- [236] S. Khan, A. Ghatak, S. Bhar, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2480-2487.
- [237] R. Bandari, T. Höche, A. Prager, K. Dirnberger, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4650-4658.
- [238] T. Huang, T. Chen, L.-B. Han, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 2959-2965.
- [239] A. Orita, N. Yoshioka, P. Struwe, A. Braier, A. Beckmann, J. Otera, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1355-1363.
- [240] S. Kotha, P. Khedkar, A. K. Ghosh, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3581-3585.
- [241] B. Wang, C. Lin, Y. Liu, Z. Fan, Z. Liu, Y. Zhang, *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 973-977.
- [242] S. Viel, F. Ziarelli, G. Pages, C. Carrara, S. Caldarelli, *J. Magn. Reson.* **2008**, *190*, 113-123.
- [243] H. C. Chen, S. H. Chen, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5118-5121.
- [244] Y. H. Zhao, M. H. Abraham, A. M. Zissimos, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7368-7373.

IV. Anhang/Appendix

A. NMR Spektren

Abbildung 110: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-SS-2. *Wasser.Abbildung 111: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-SS-2.

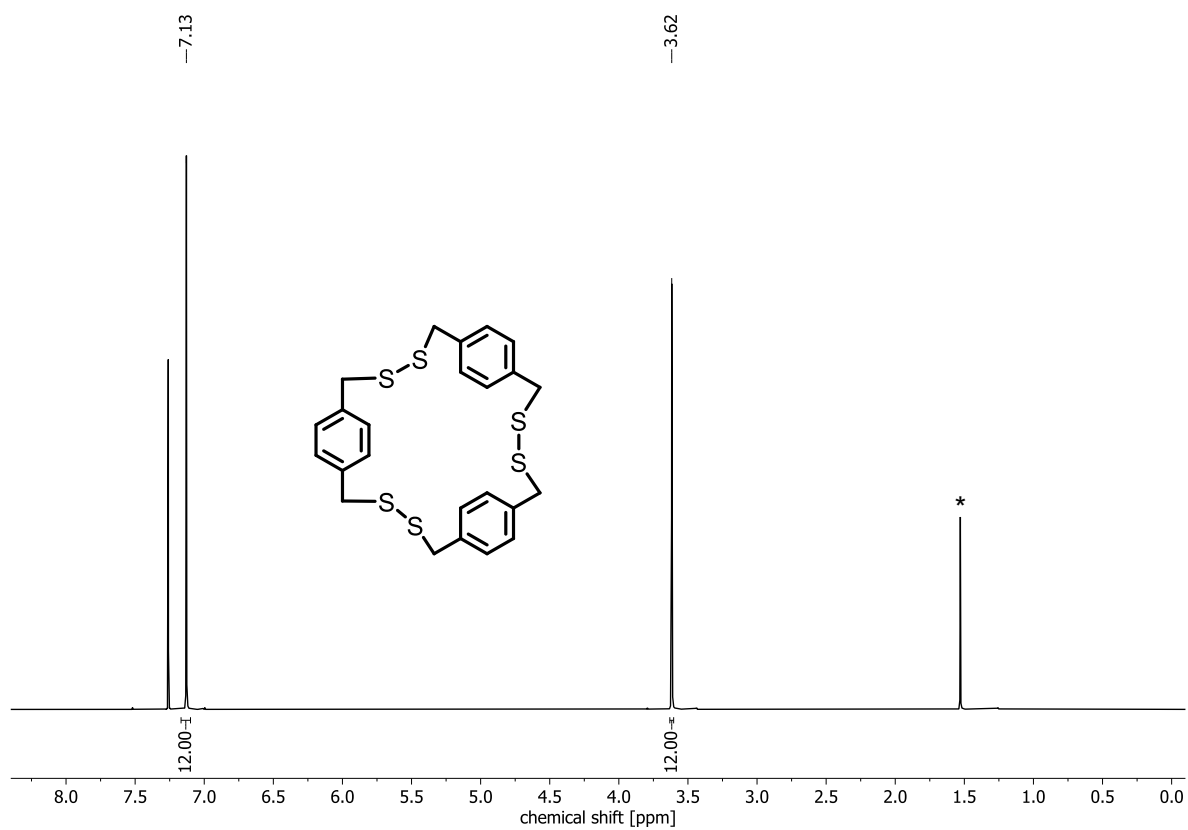


Abbildung 112: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-SS-3. *Wasser.

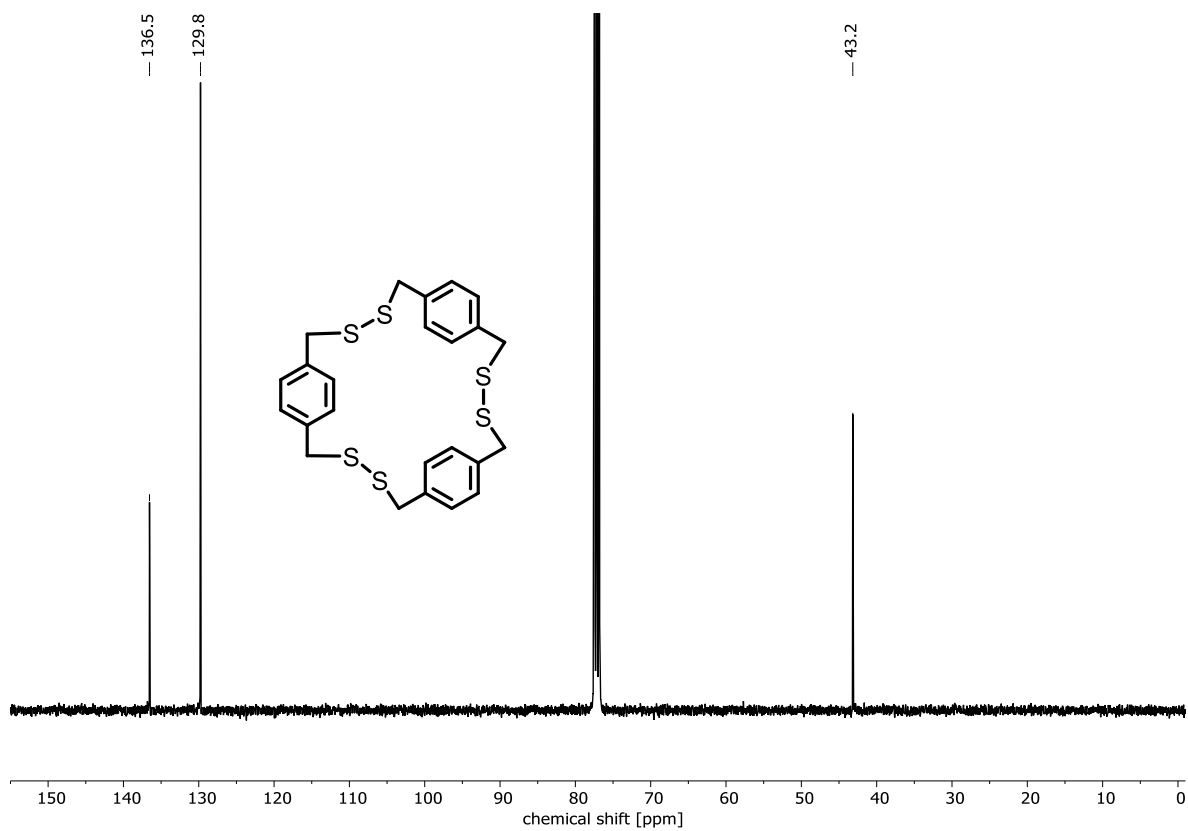


Abbildung 113: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-SS-3.

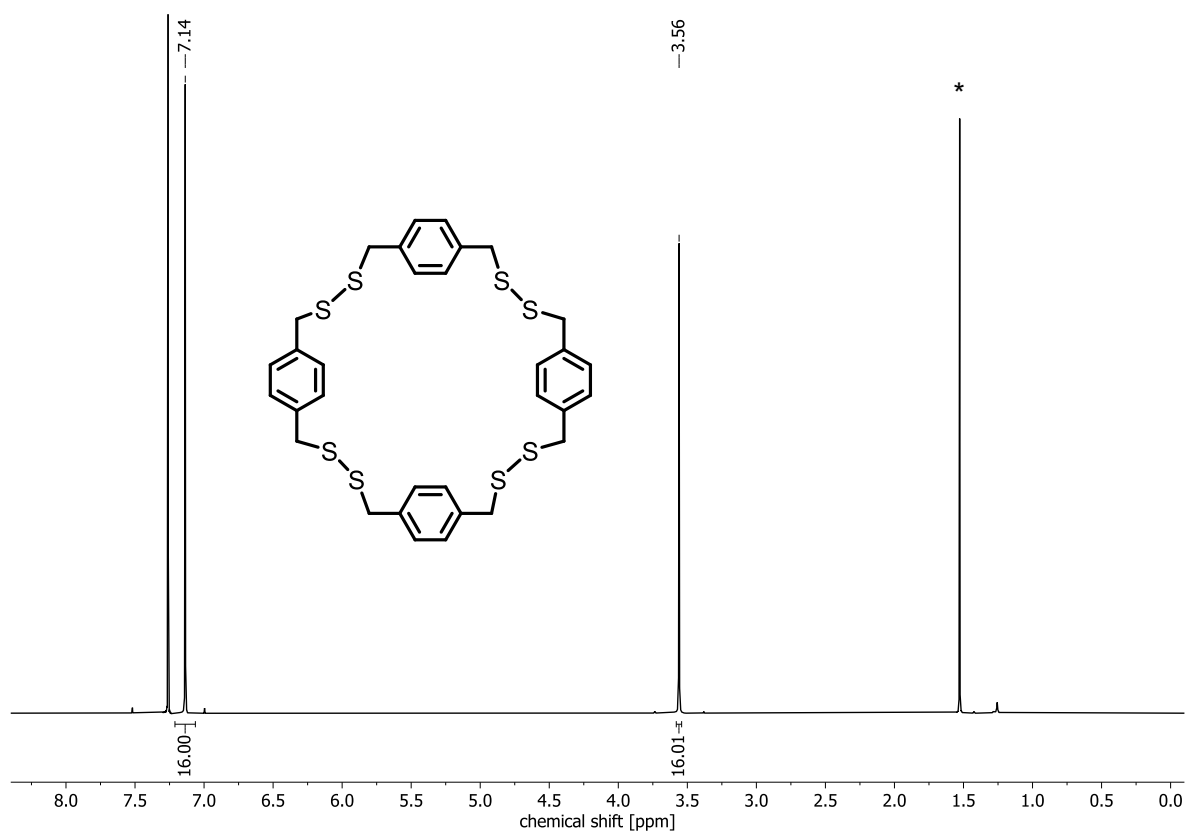


Abbildung 114: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-SS-4. *Wasser.

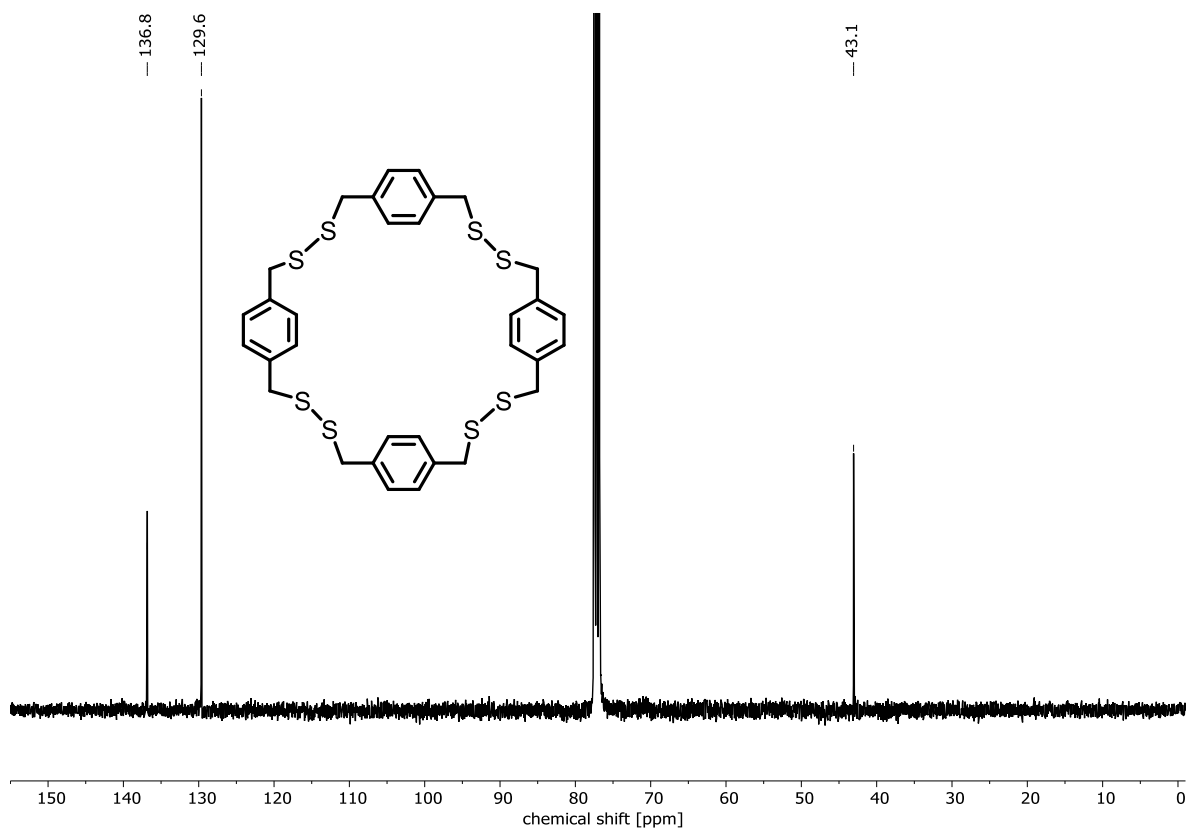


Abbildung 115: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-SS-4.

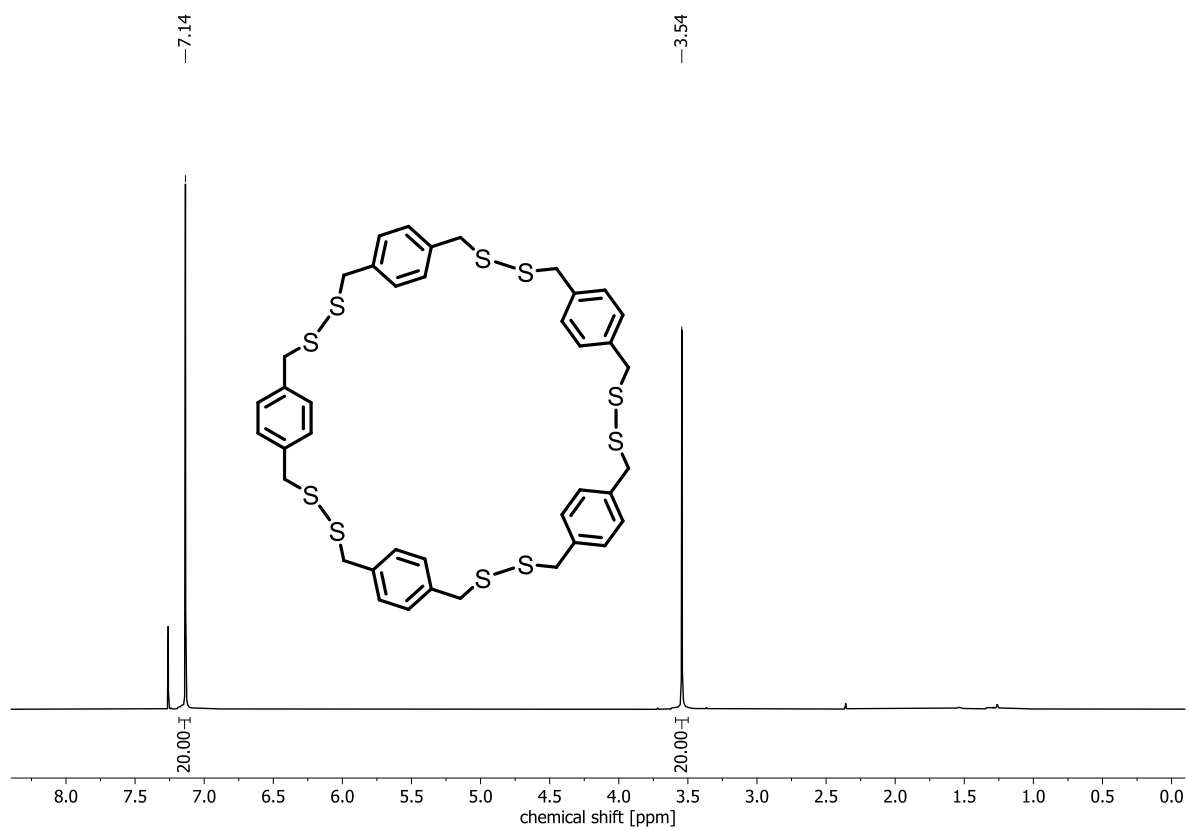


Abbildung 116: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-SS-5.

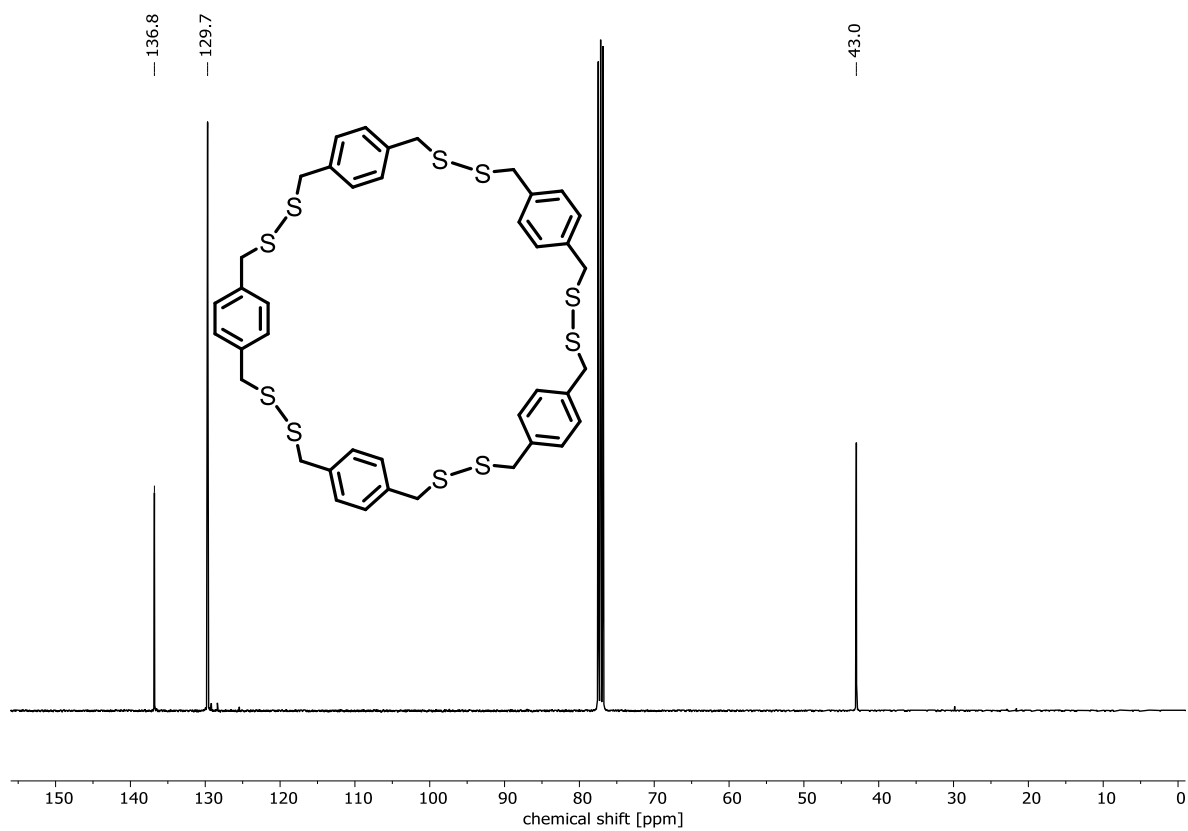


Abbildung 117: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-SS-5.

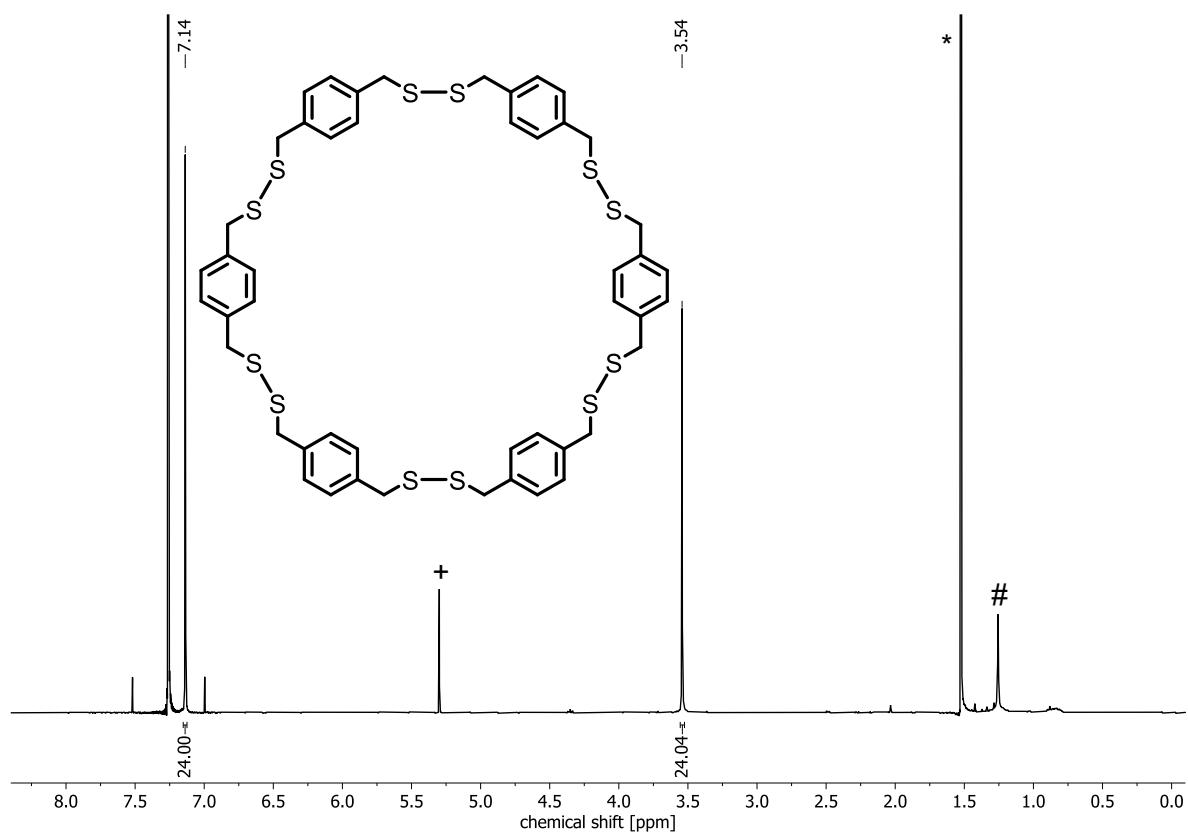


Abbildung 118: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-SS-6. *Wasser. #Schliffett.

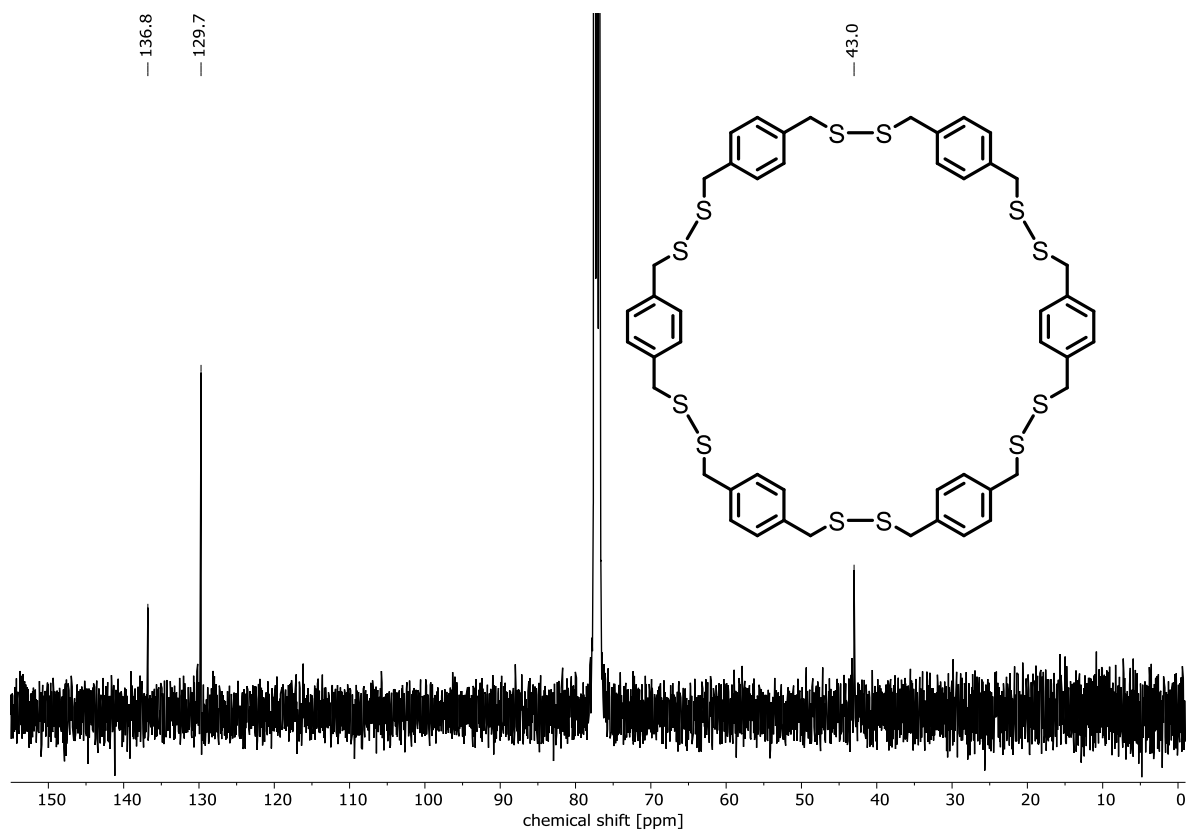


Abbildung 119: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von H-SS-6.

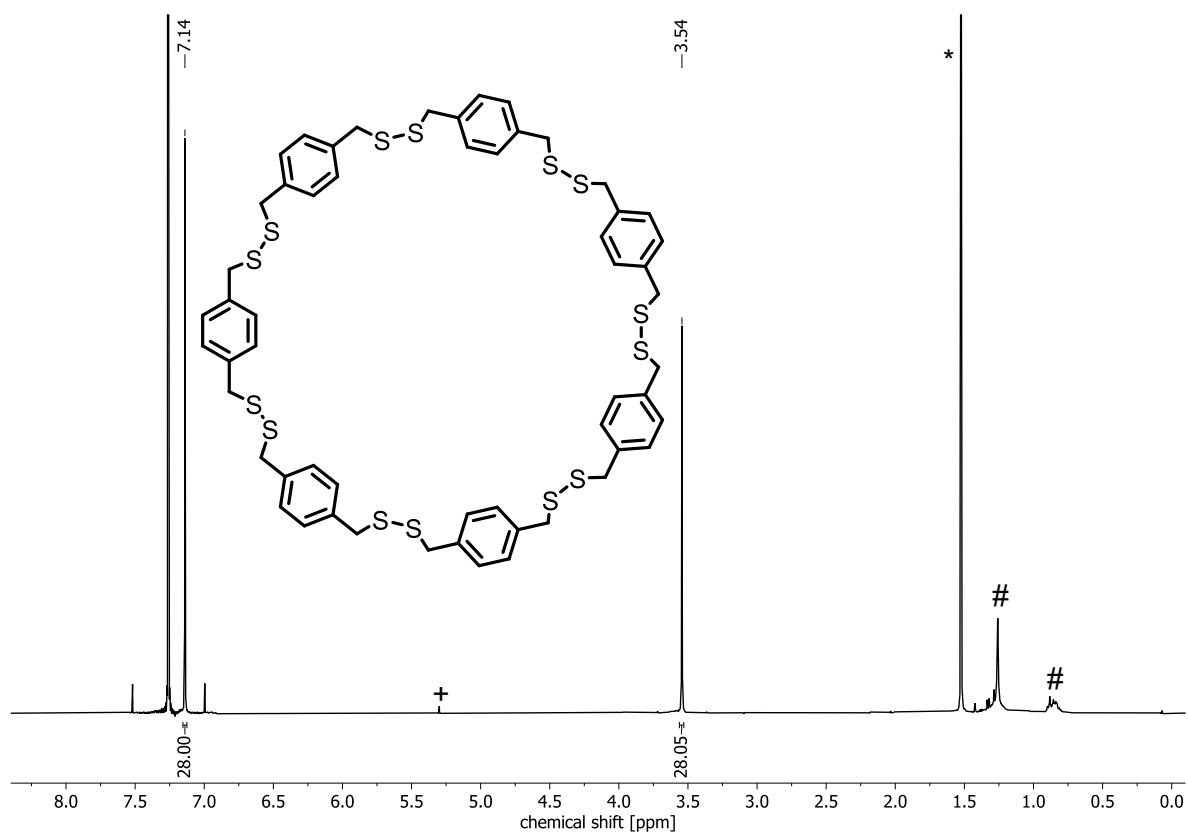


Abbildung 120: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-SS-7. *Wasser. #Schliff fett.

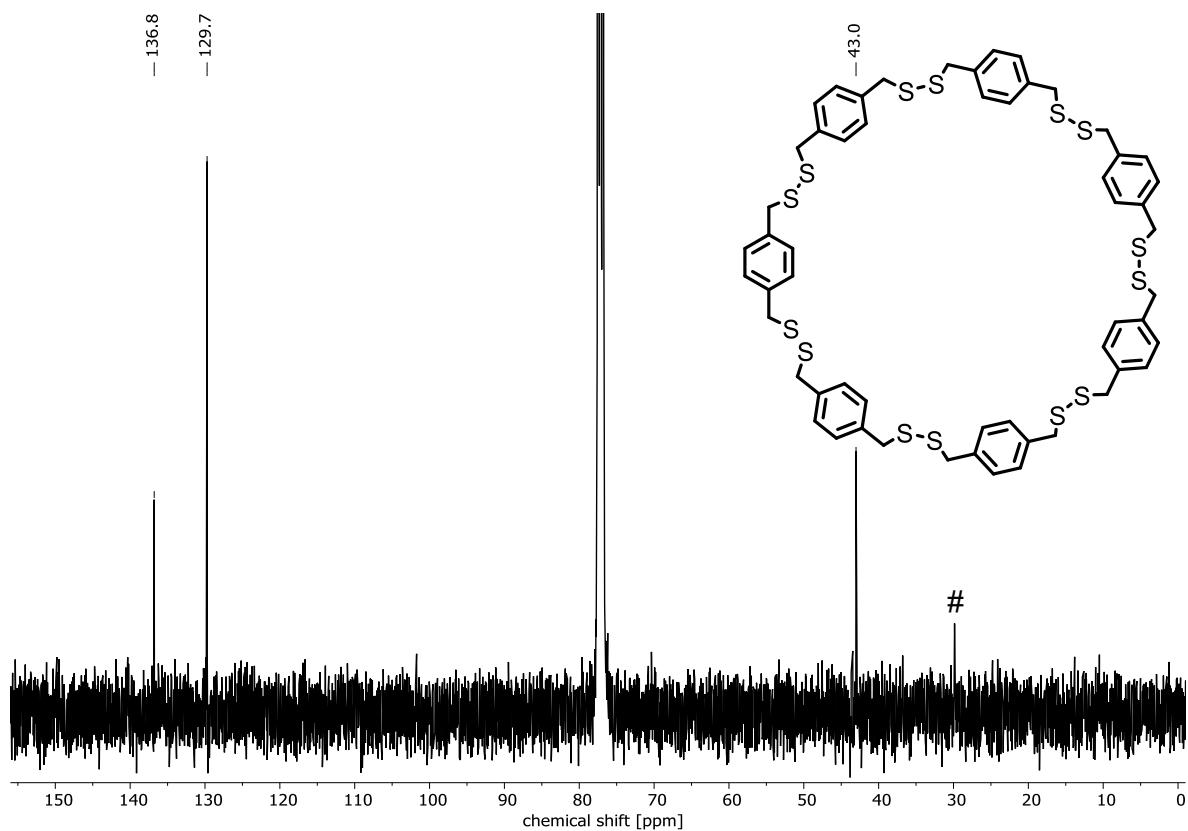


Abbildung 121: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-SS-7. *Schliff fett.

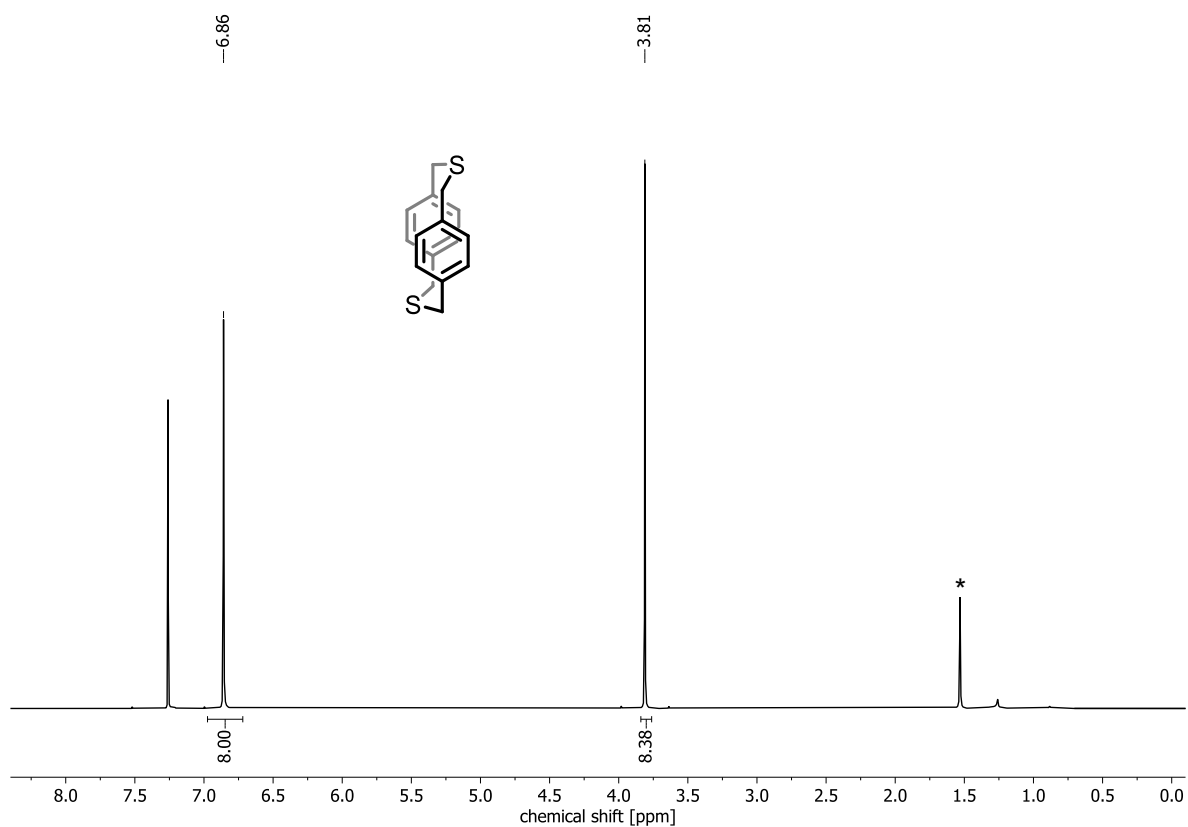


Abbildung 122: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-S-2. *Wasser.

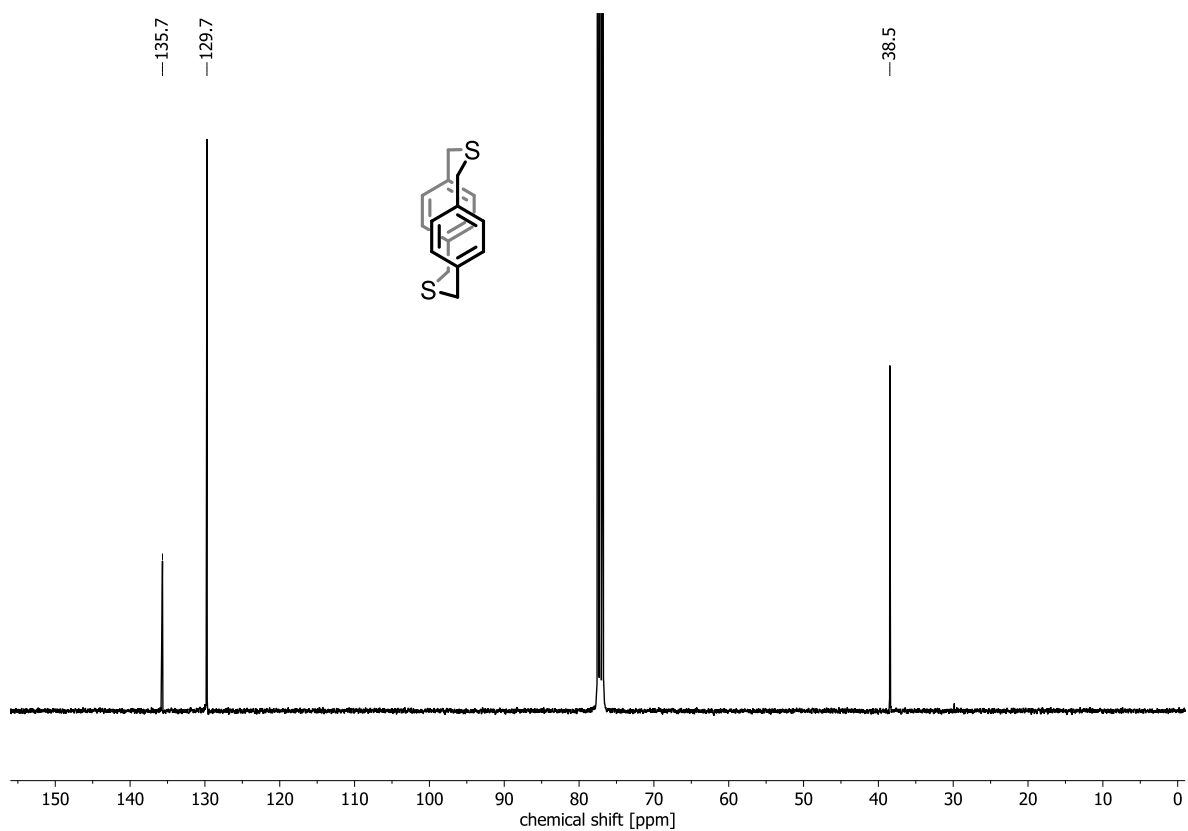


Abbildung 123: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-S-2.

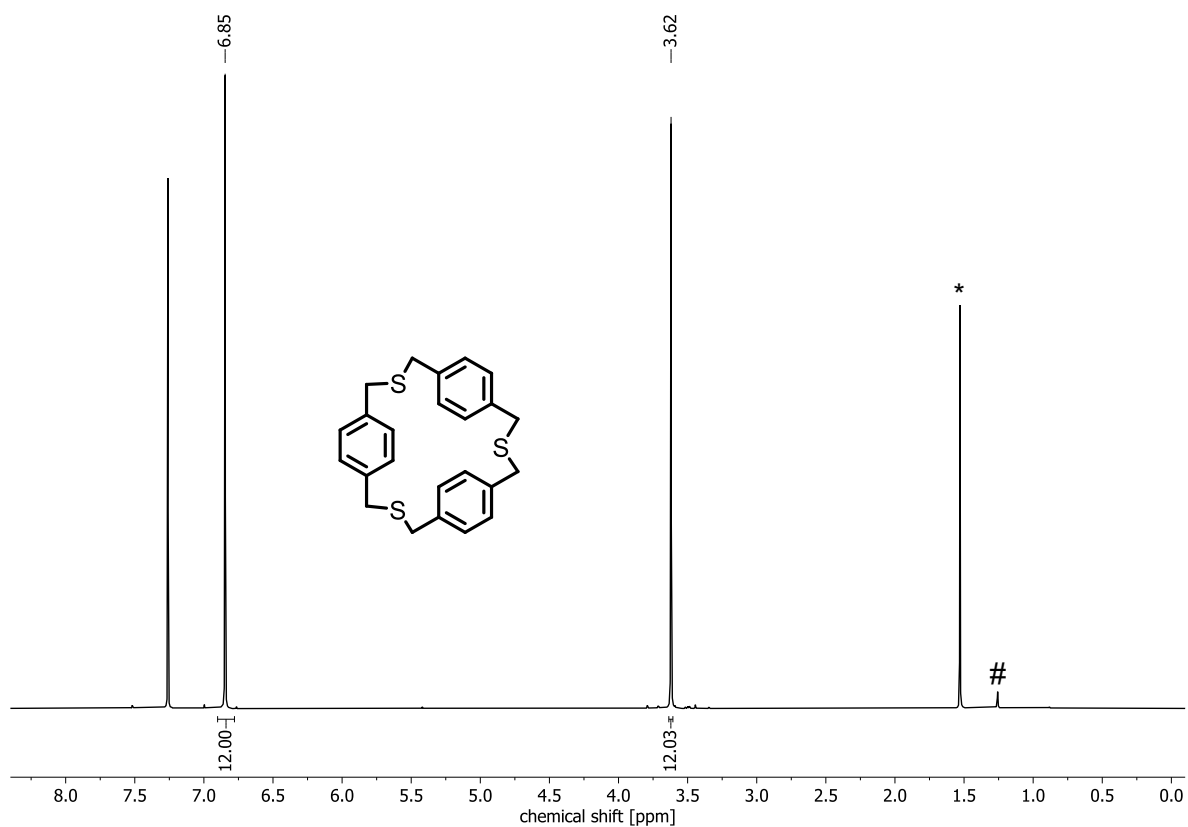


Abbildung 124: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-S-3. *Wasser. #Schliffett.

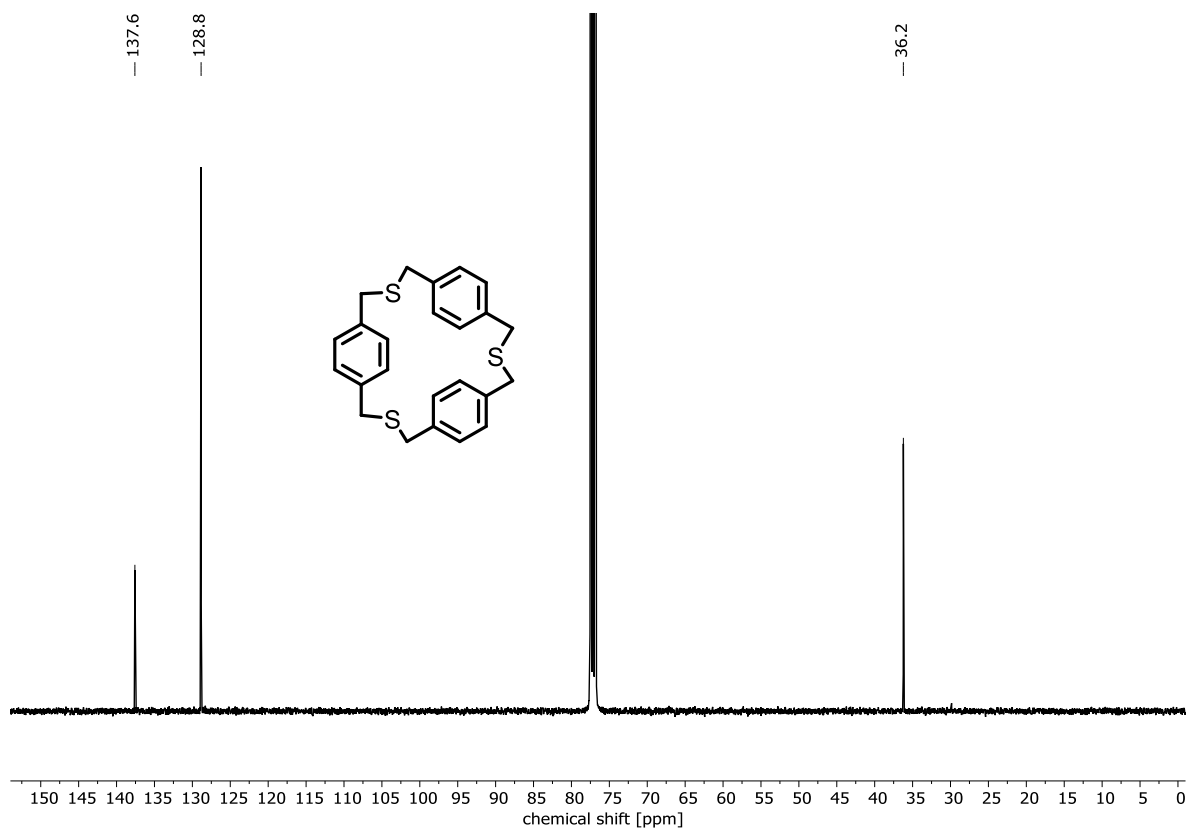


Abbildung 125: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-S-3.

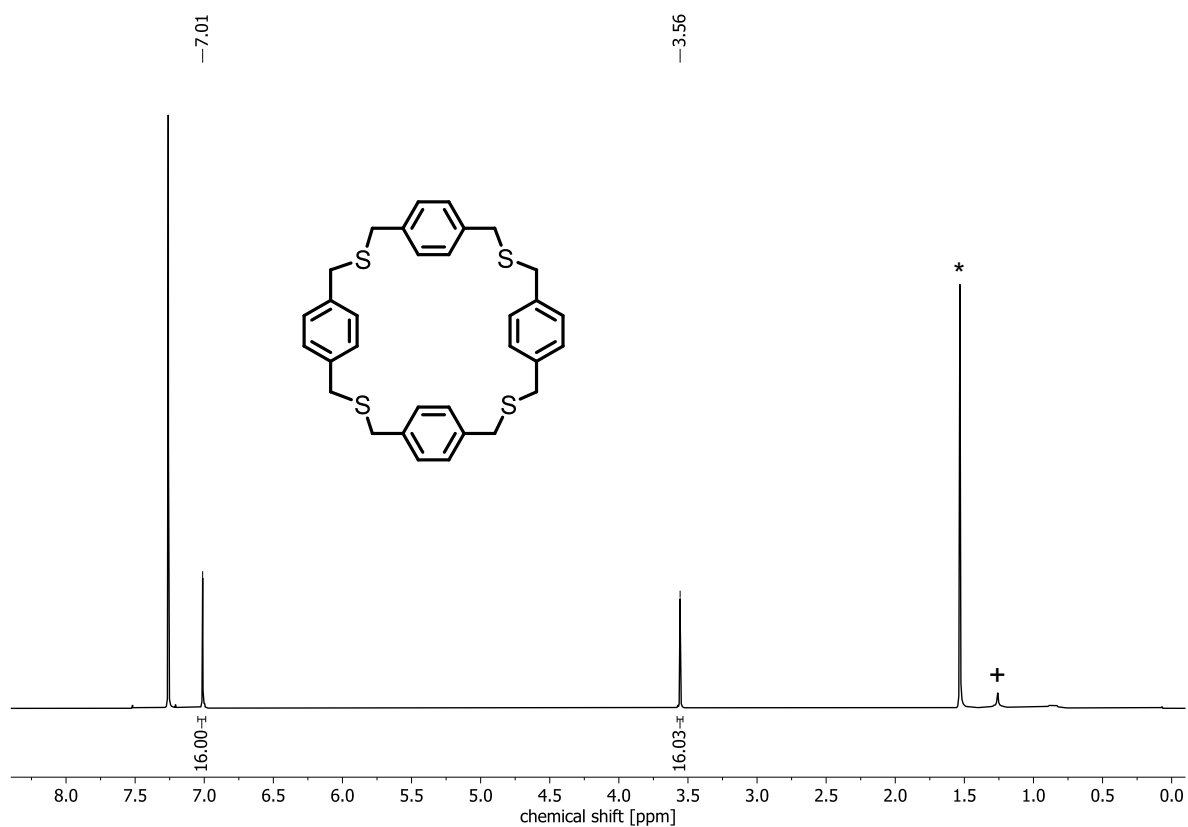


Abbildung 126: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-S-4. *Wasser. +Schliffett.

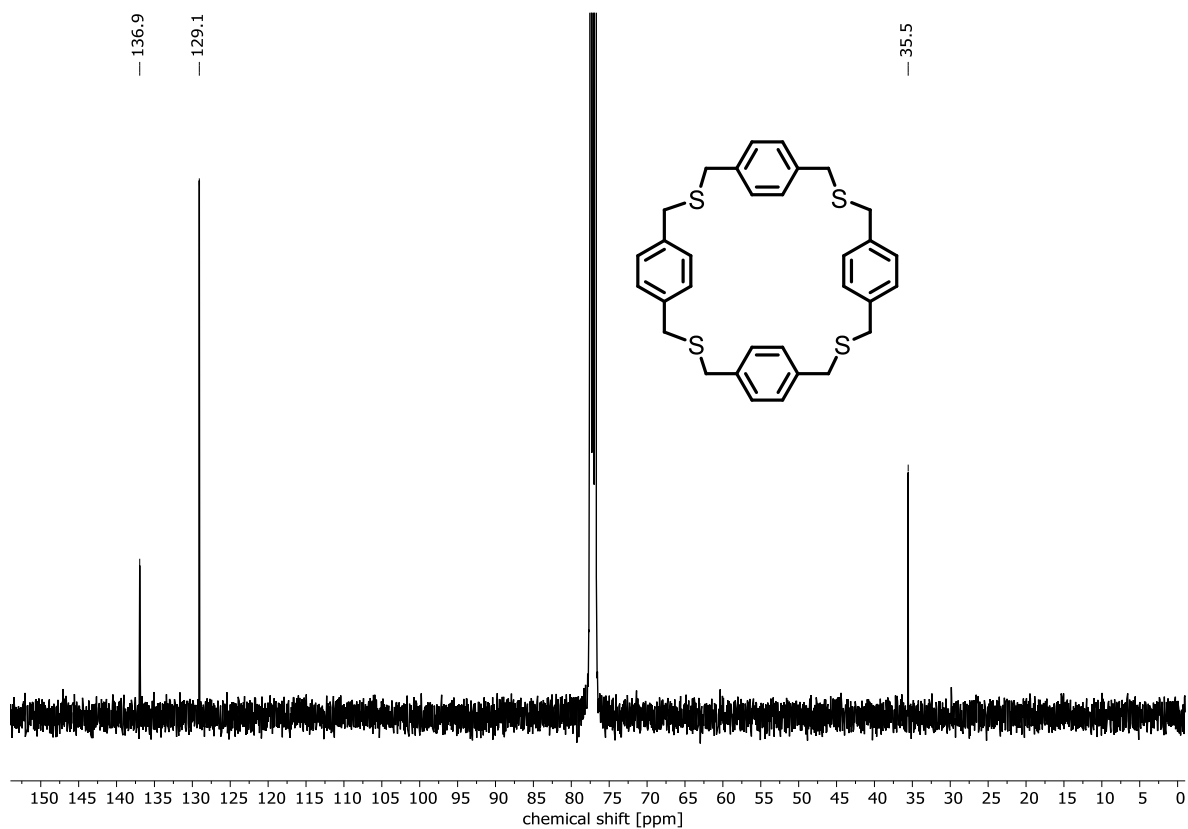


Abbildung 127: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-S-4.

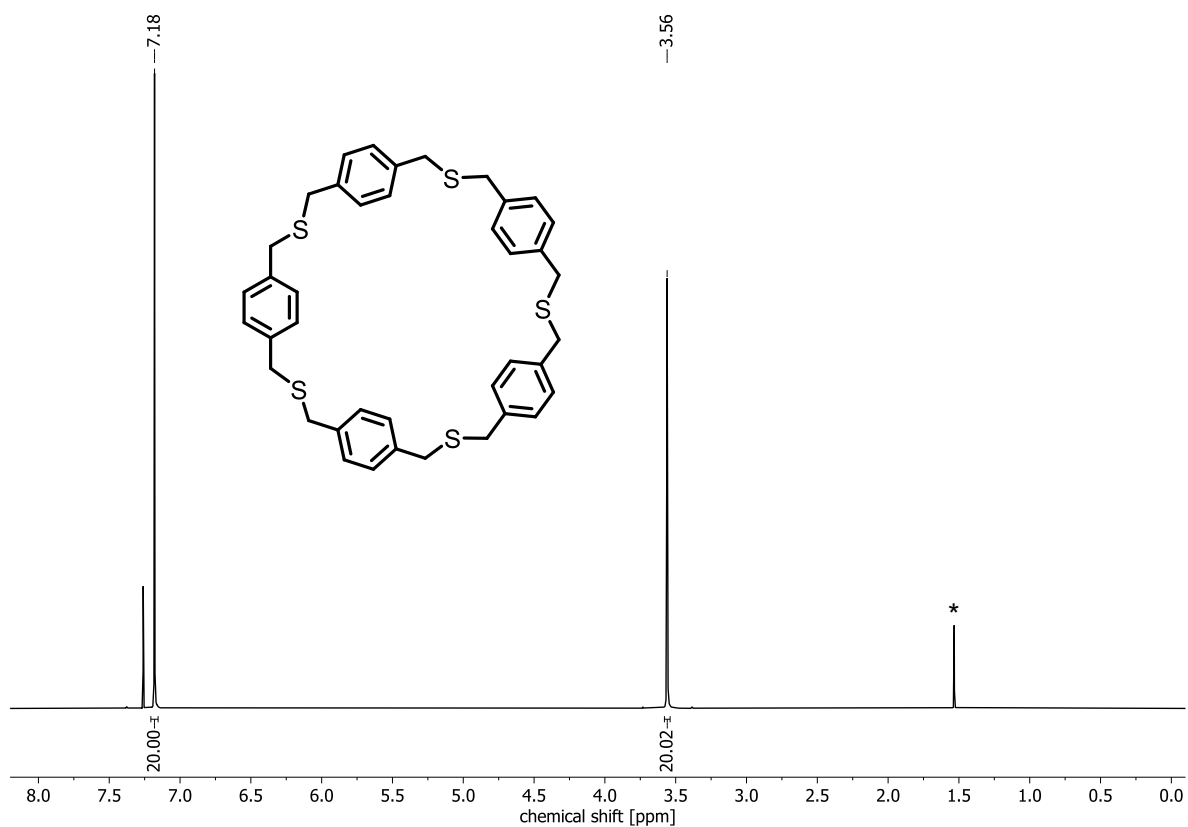


Abbildung 128: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-S-5. *Wasser. #Schliffett.

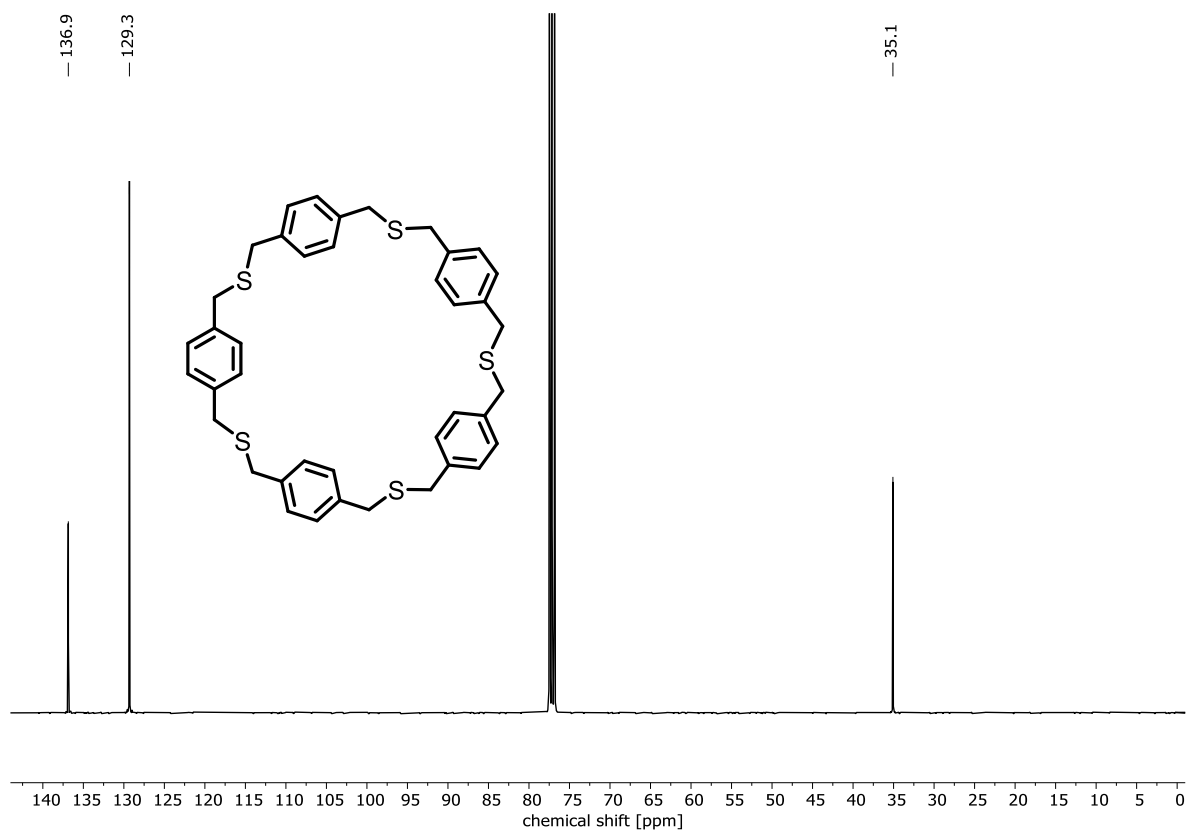


Abbildung 129: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-S-5.

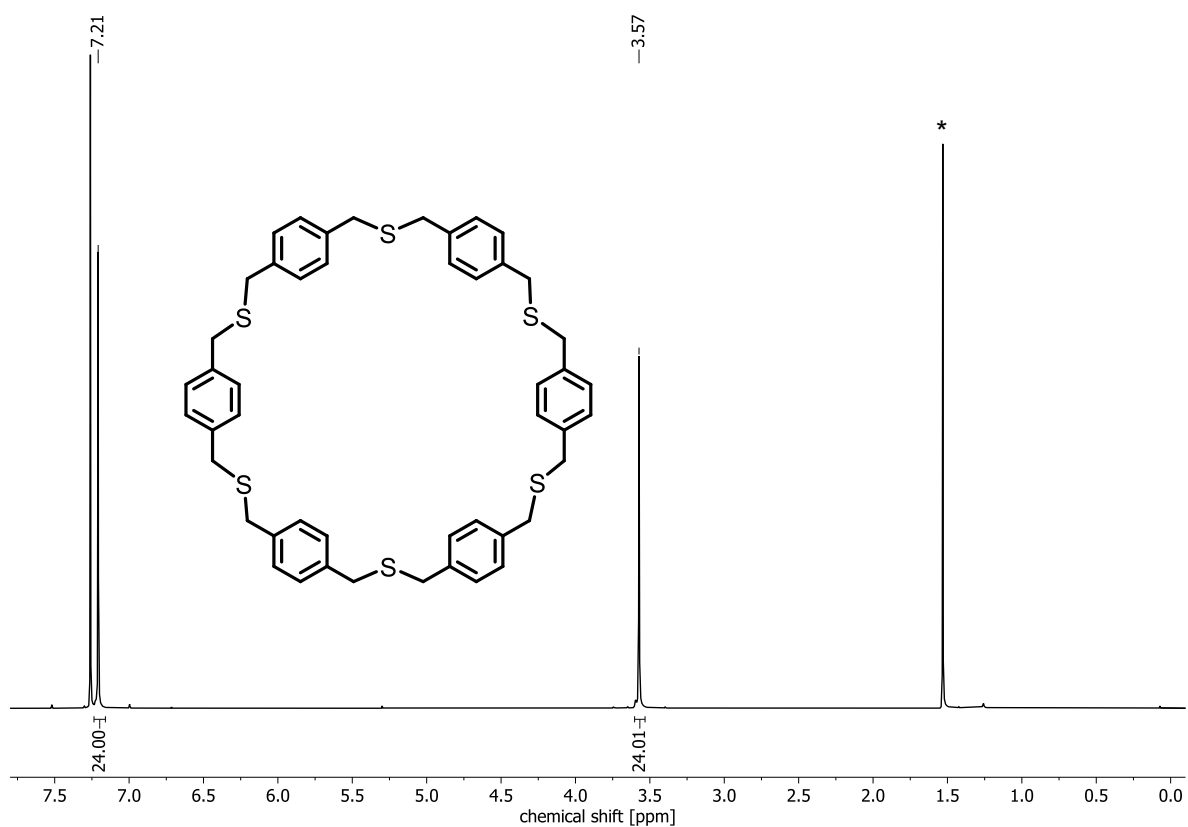


Abbildung 130: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-S-6. *Wasser.

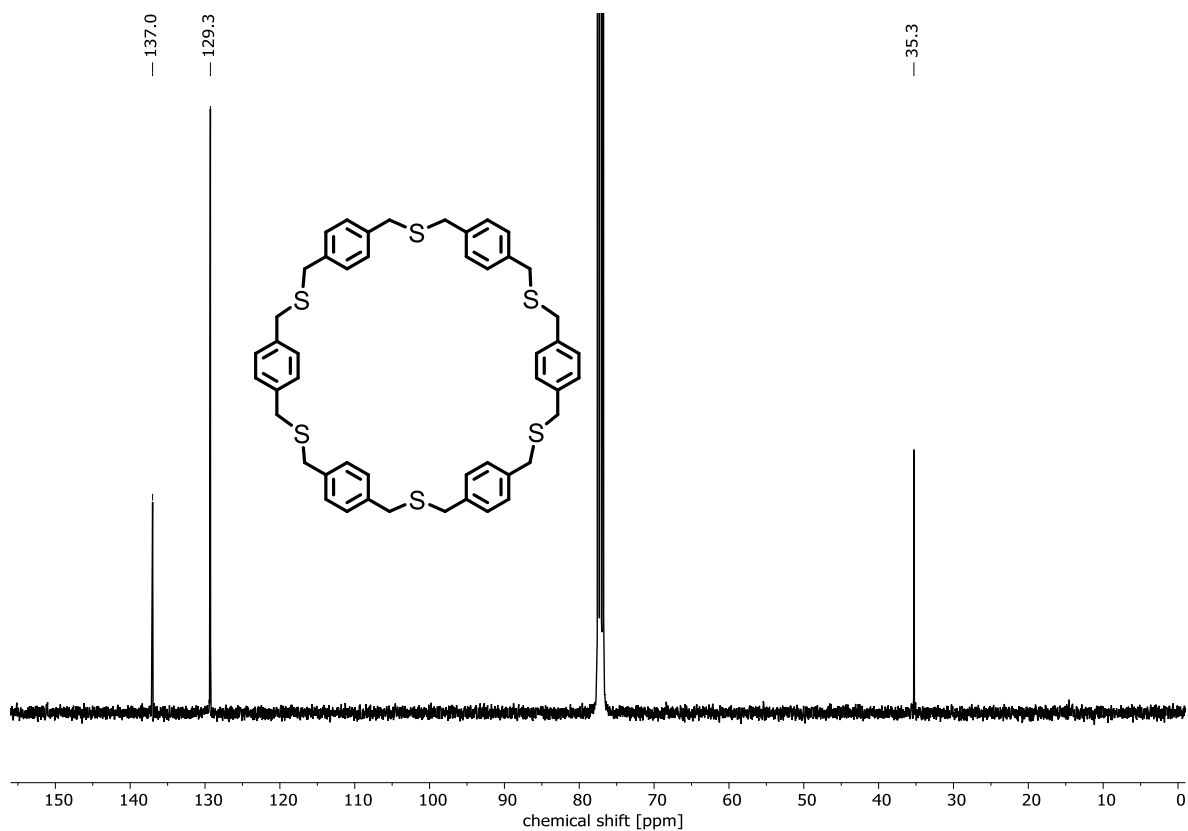


Abbildung 131: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-S-6.

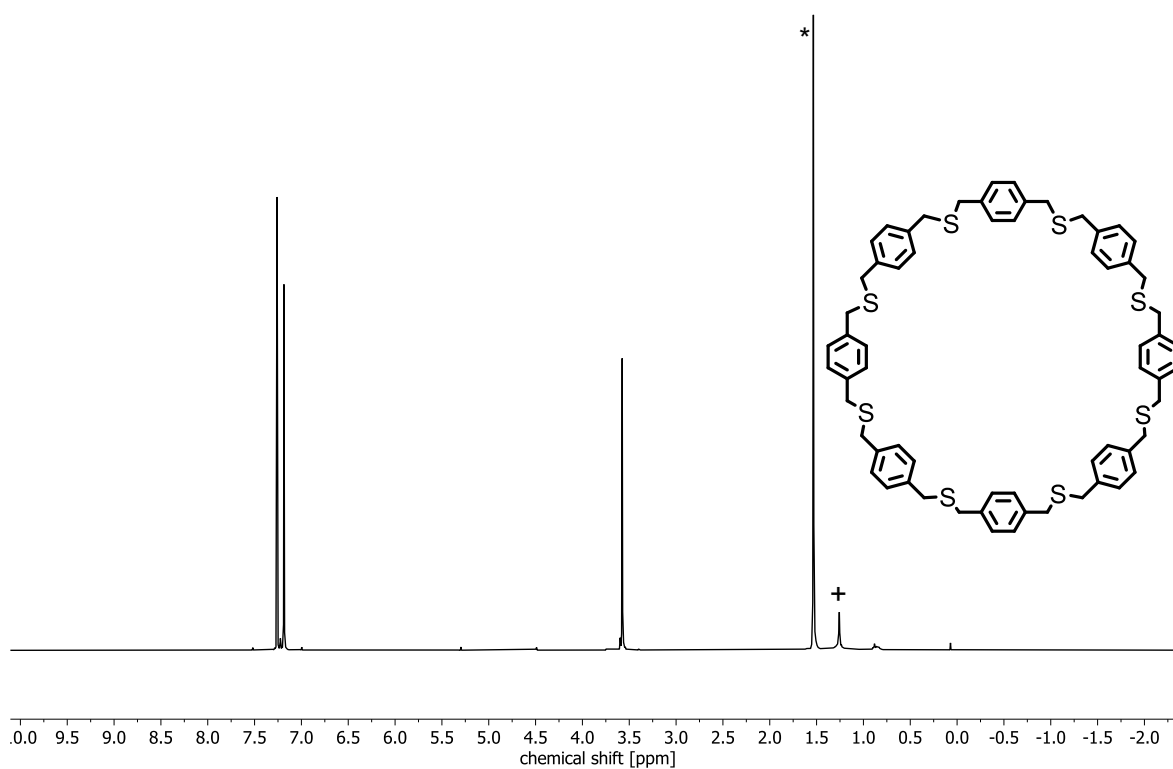


Abbildung 132: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-S-8. *Wasser. +Schliffett.

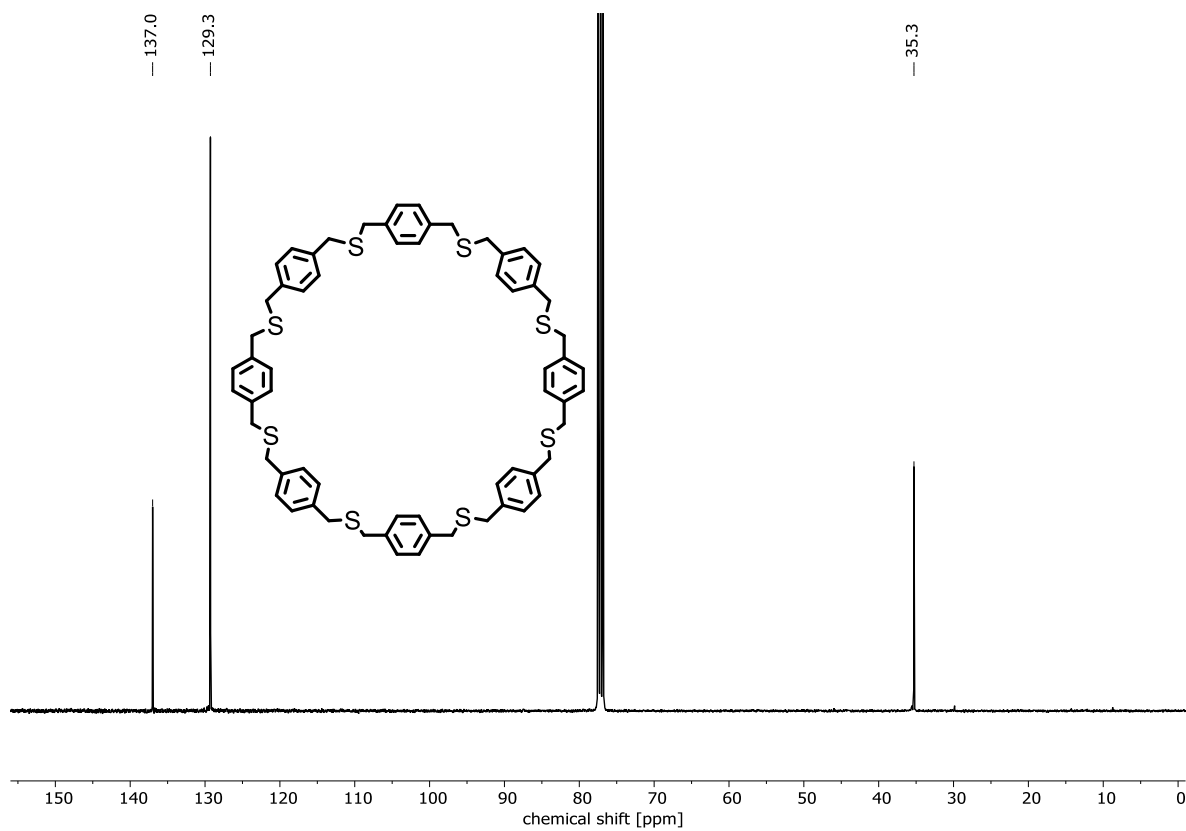


Abbildung 133: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-S-8.

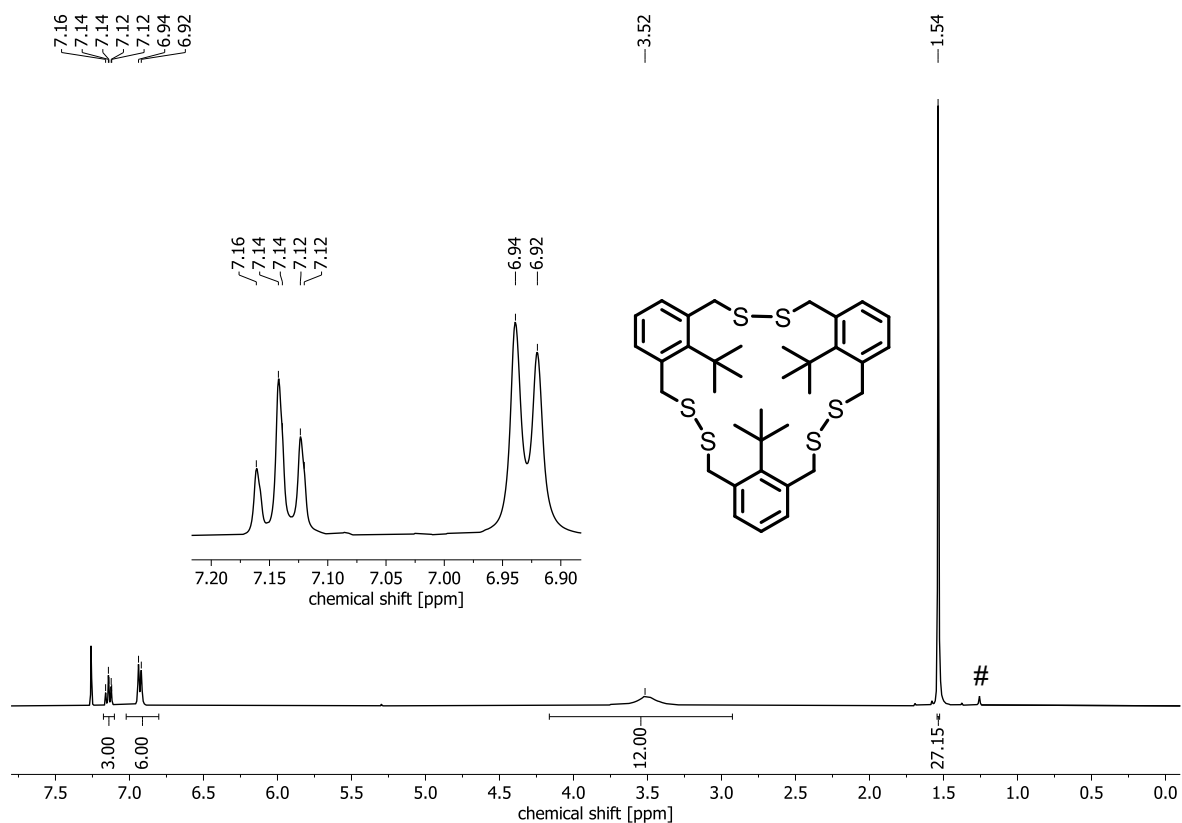


Abbildung 134: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von **'Bu-SS-3. #Schliff fett.**

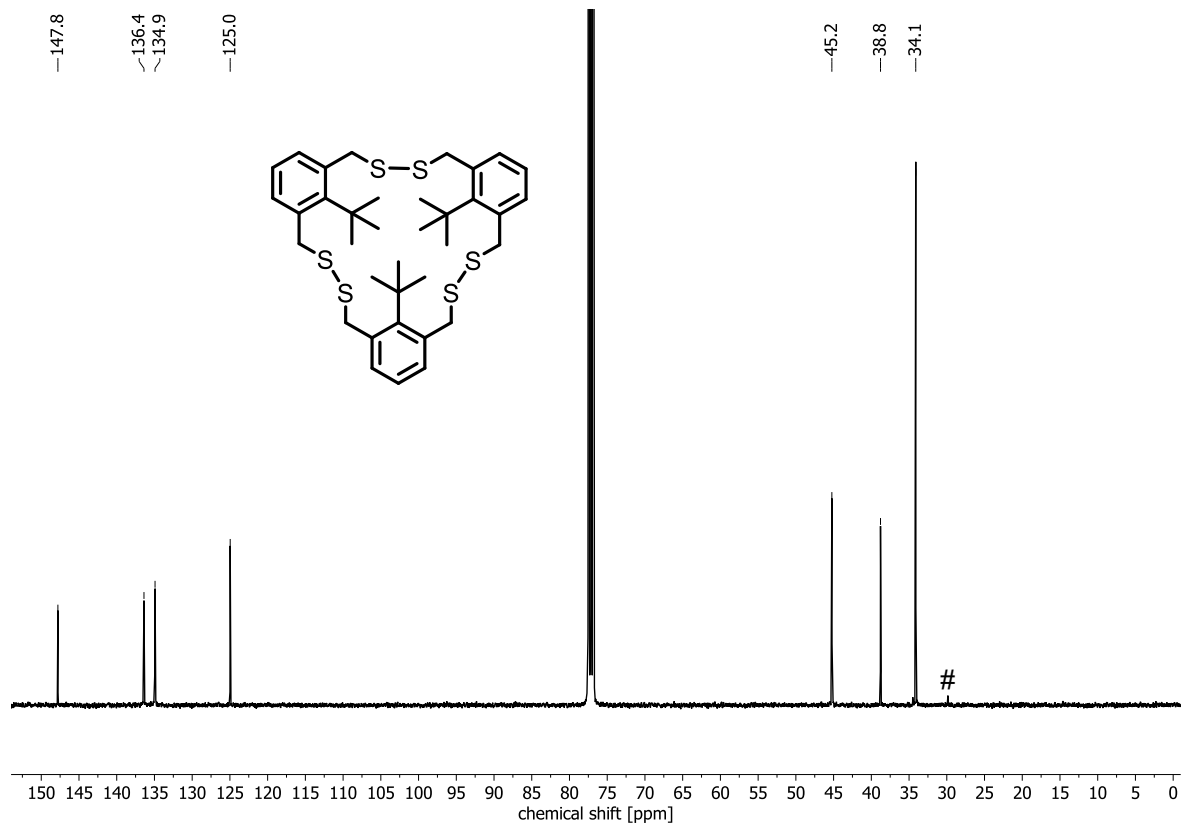


Abbildung 135: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **'Bu-SS-3. #Schliff fett.**

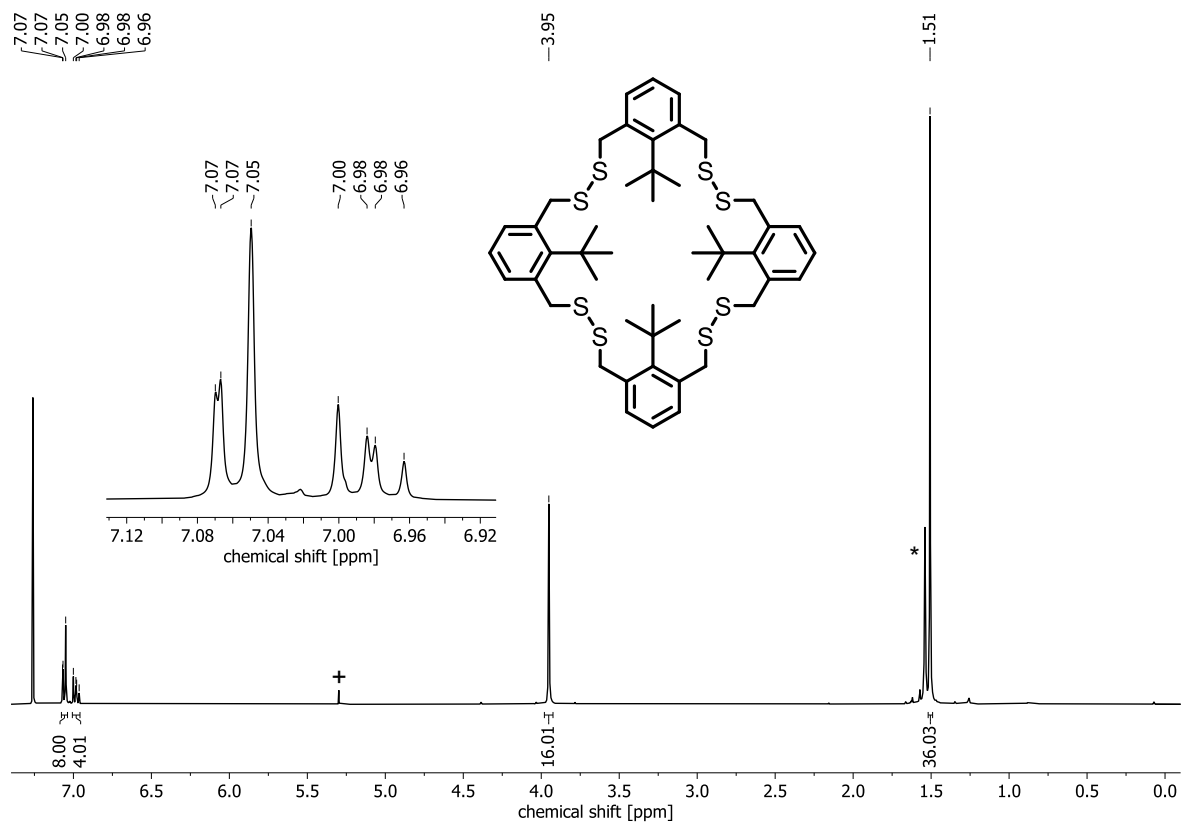


Abbildung 136: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von **Bu-SS-4**. *Wasser.

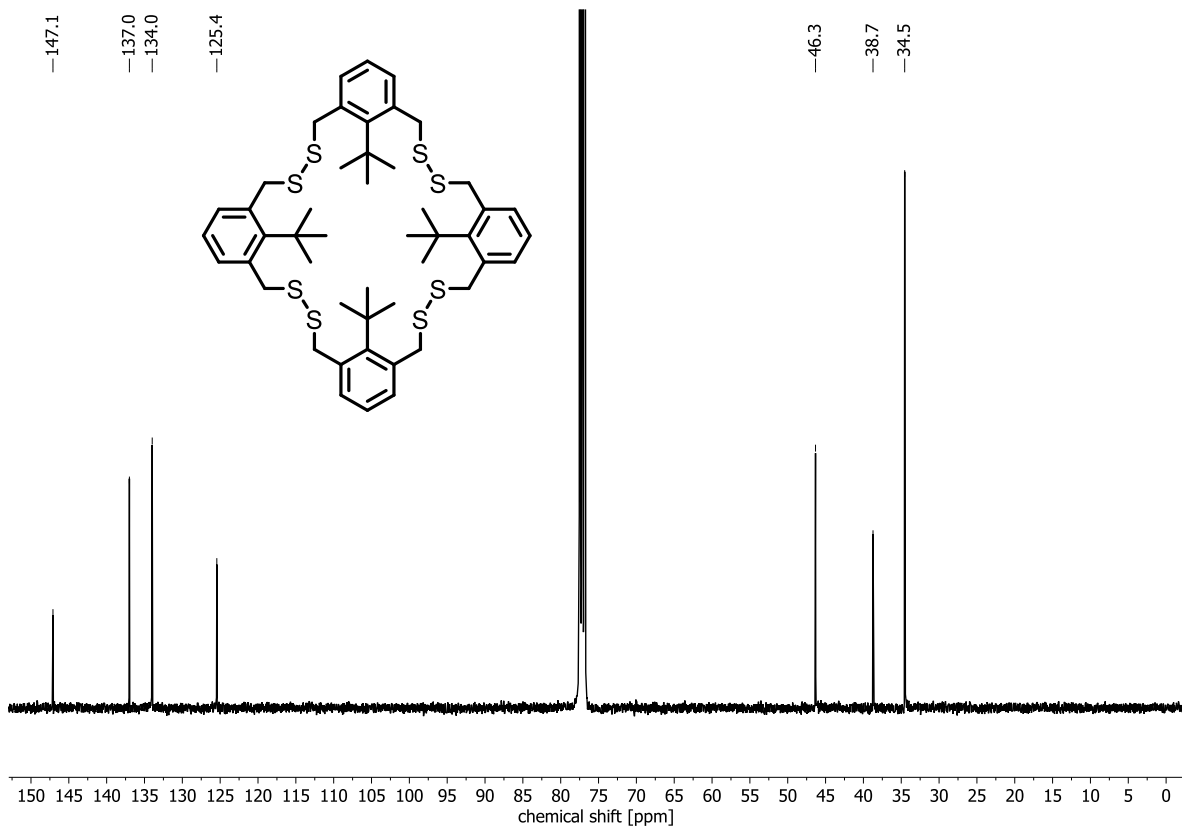


Abbildung 137: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **Bu-SS-4**.

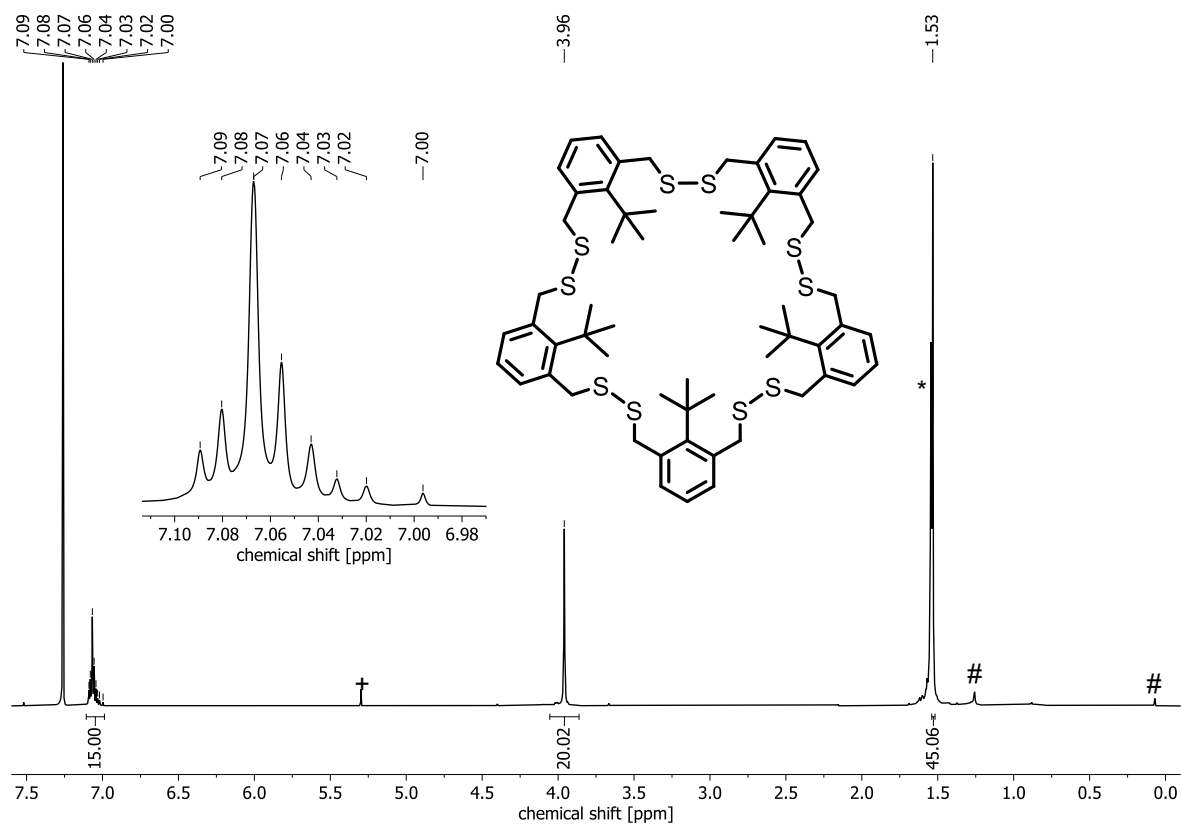


Abbildung 138: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von **Bu-SS-5**. *Wasser. #Schliff fett. +DCM.

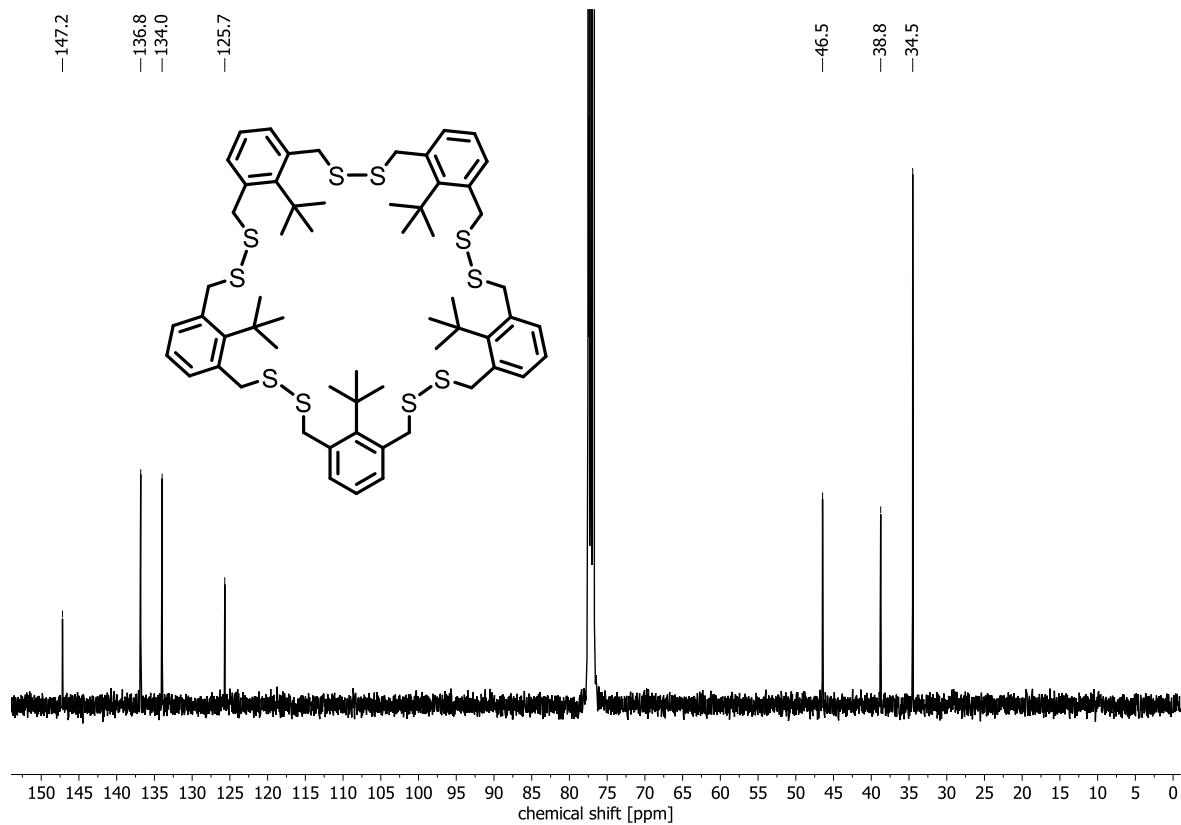


Abbildung 139: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **Bu-SS-5**.

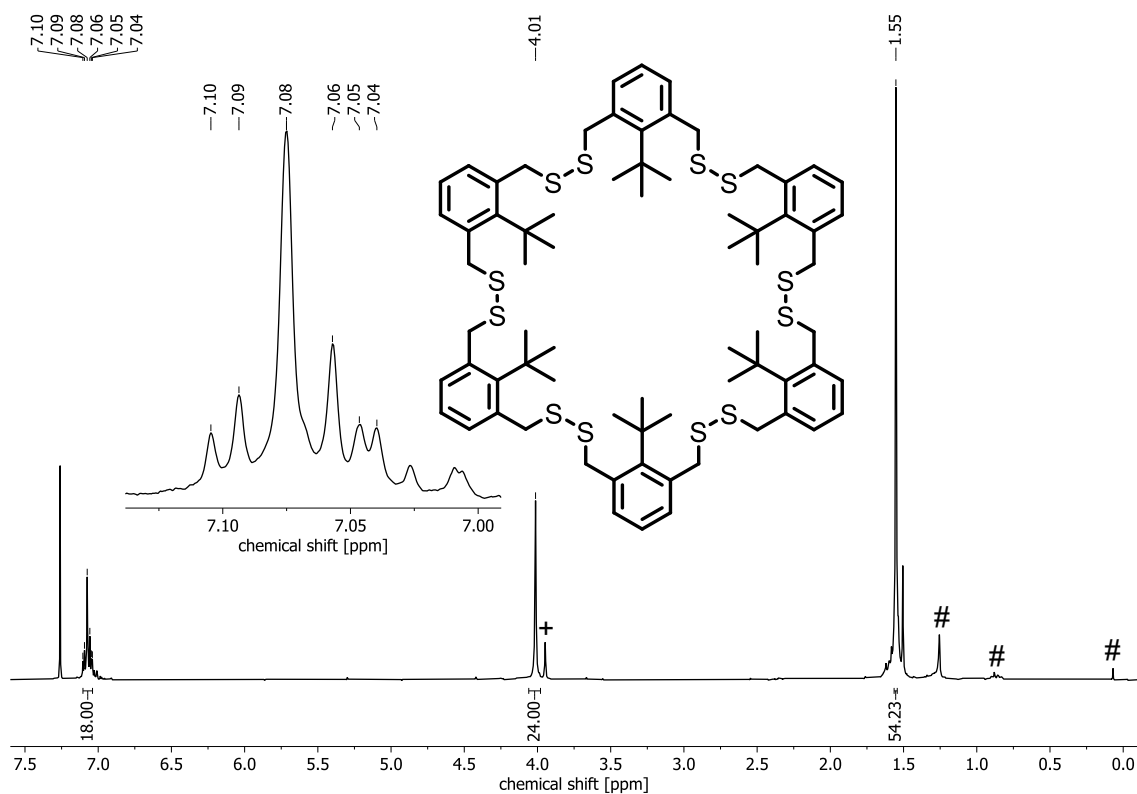


Abbildung 140: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **Bu-SS-6**. #Schliff fett. +andere zyklische Spezies.

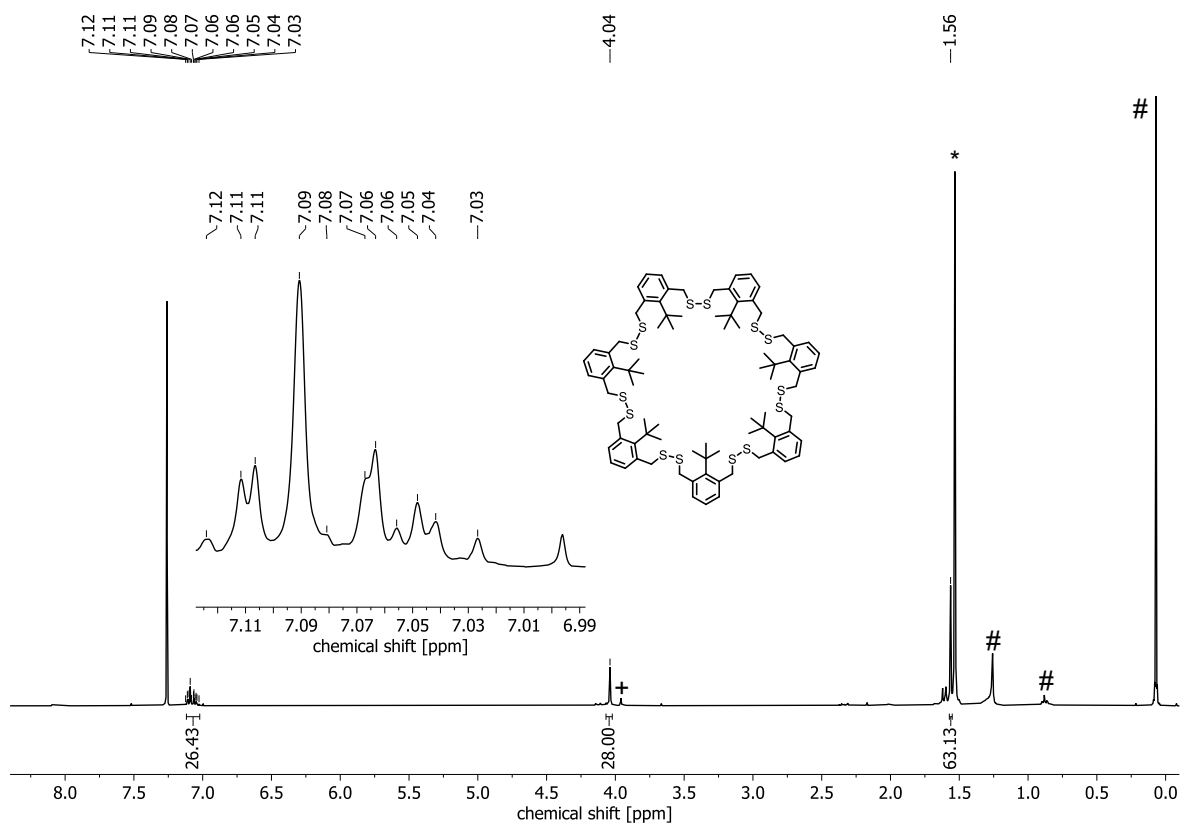
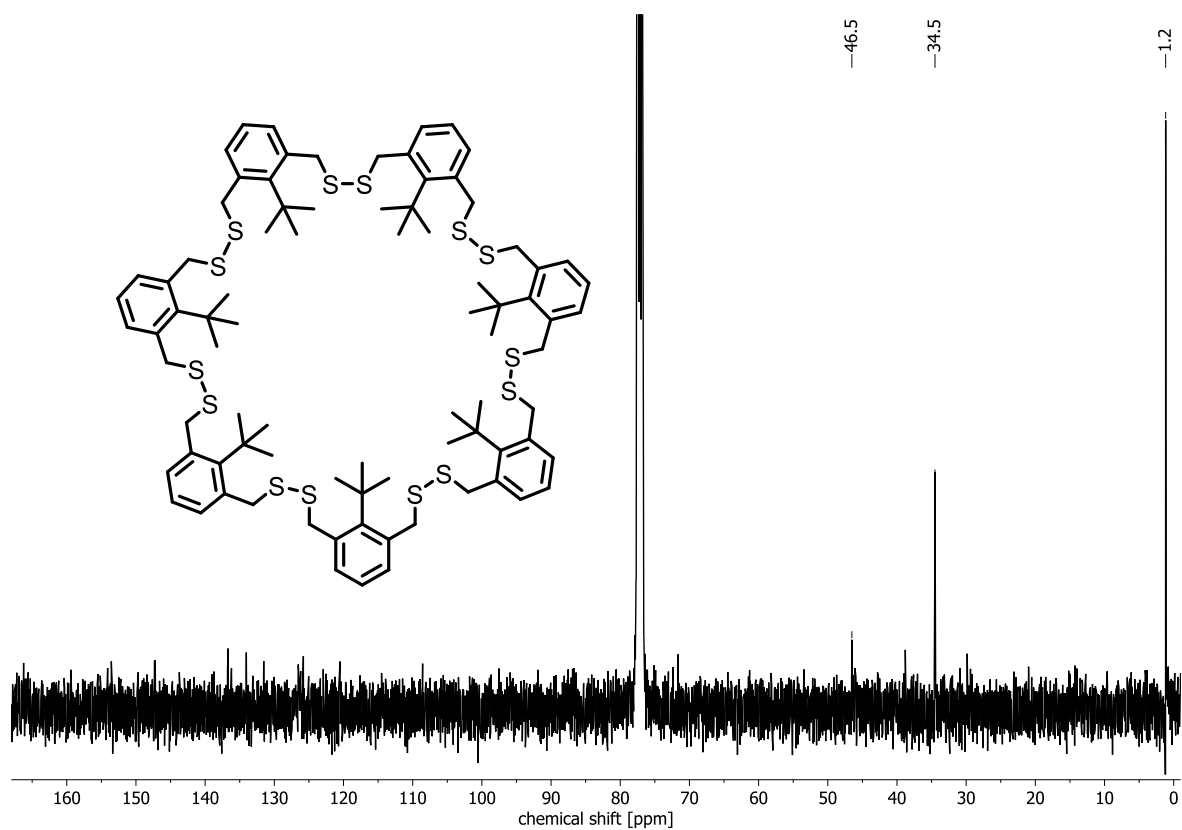
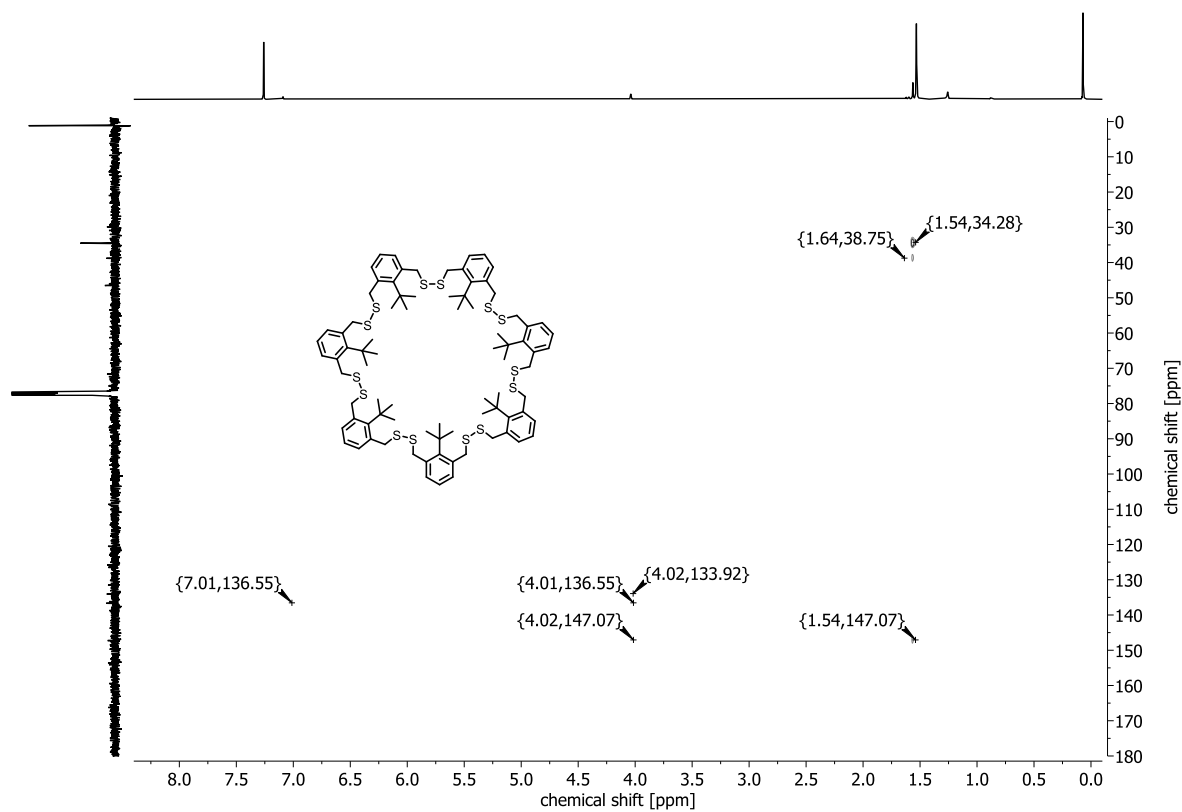
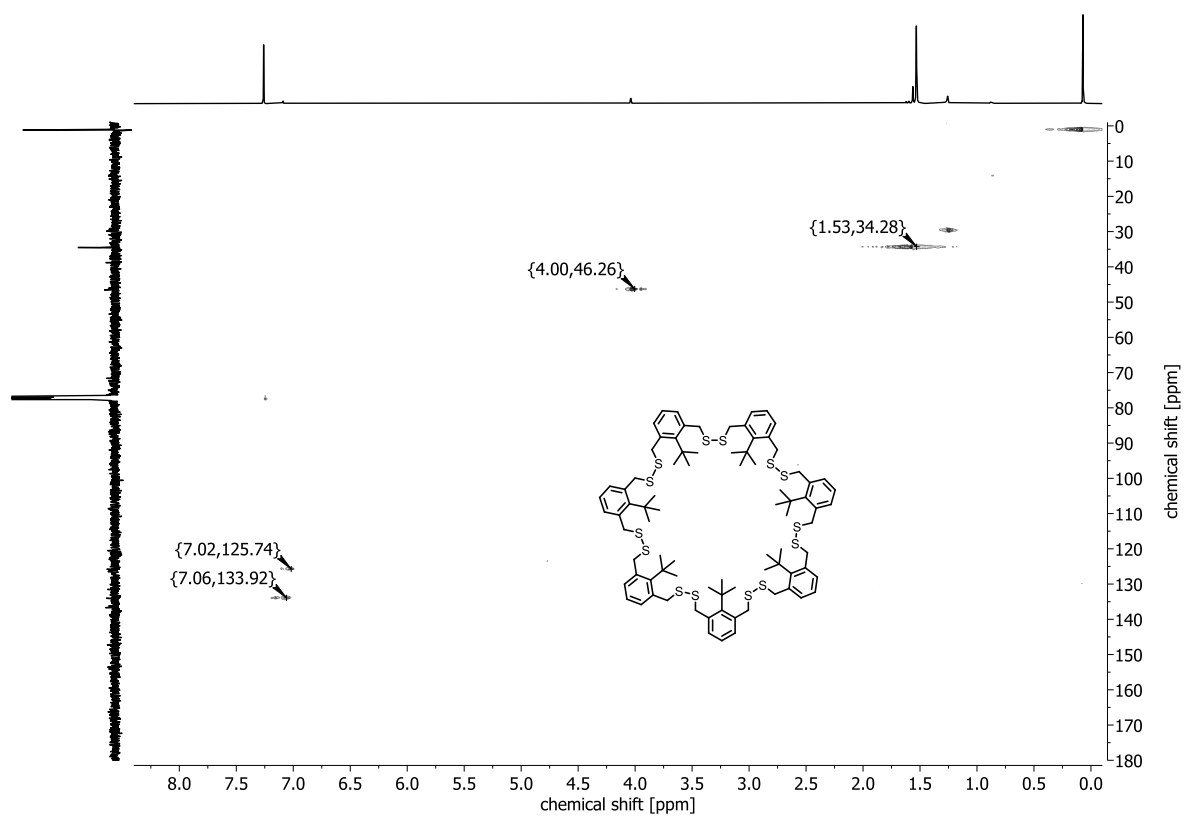
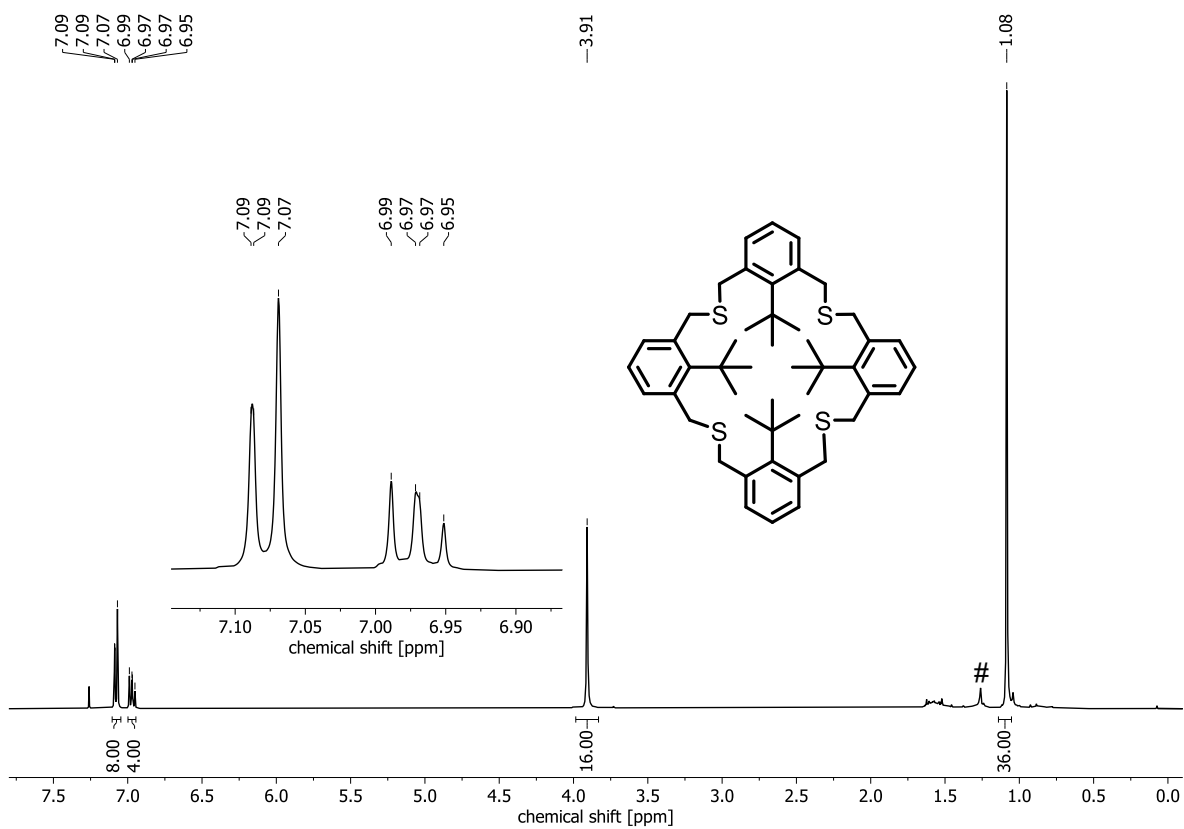


Abbildung 141: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von **Bu-SS-7**. *Wasser. #Schliff fett. +andere zyklische Spezies.

Abbildung 142: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von 'Bu-SS-7.Abbildung 143: HSQC (400 MHz, CDCl_3) von 'Bu-SS-7.

Abbildung 144: HMBC (400 MHz, CDCl_3) von **Bu-SS-7**.Abbildung 145: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von **Bu-S-4**. #Schliff fett.

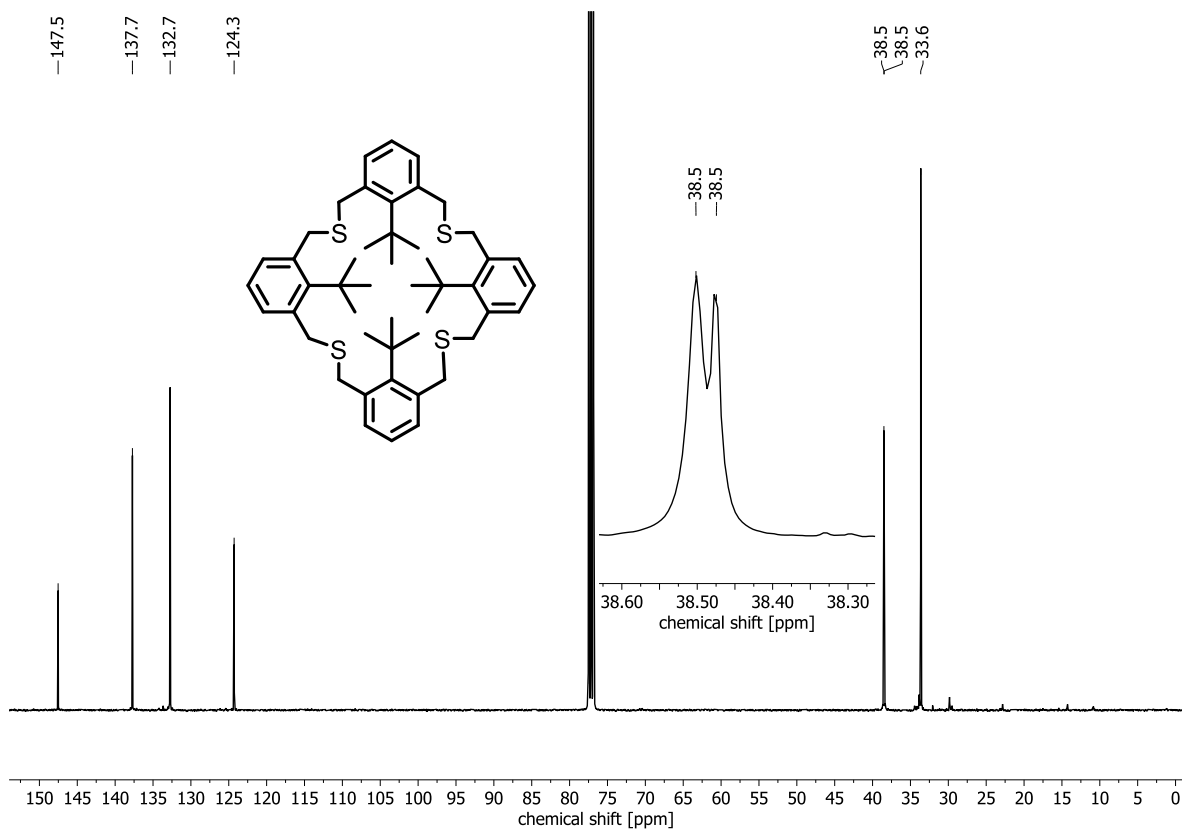


Abbildung 146: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von **Bu-S-4**.

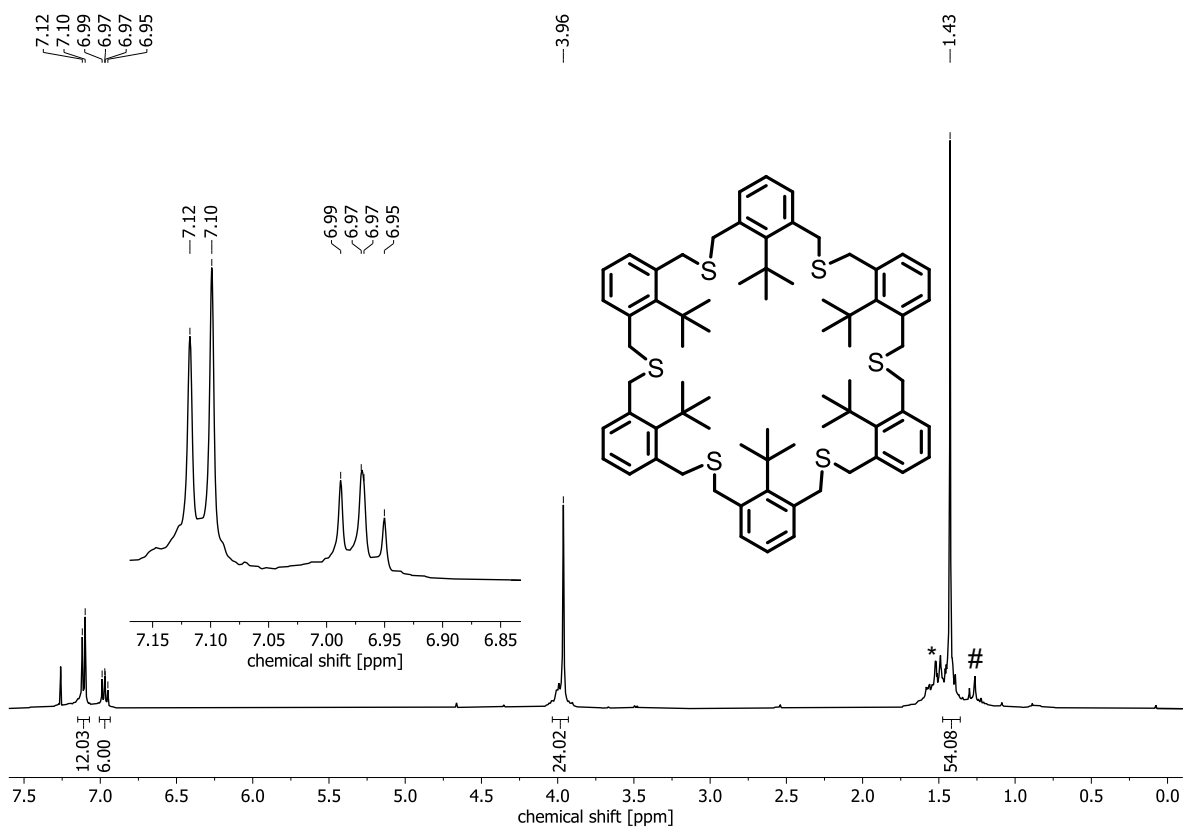
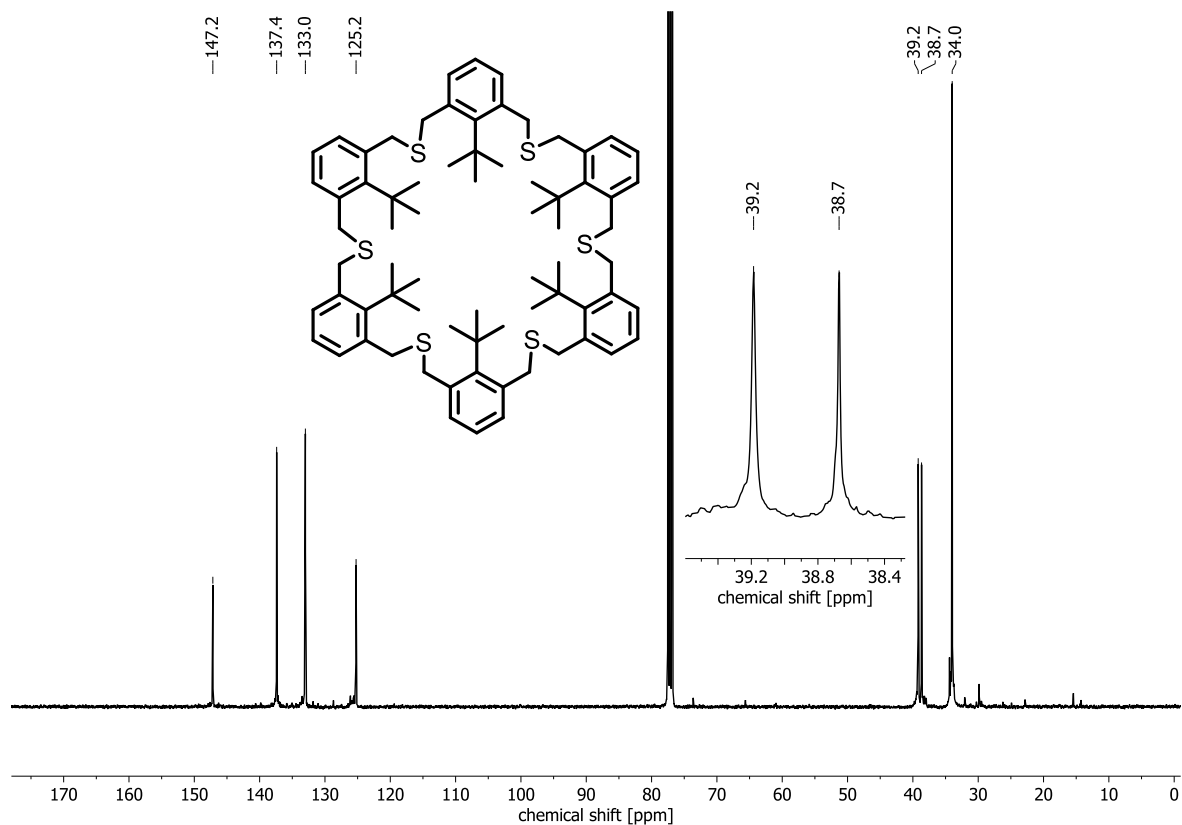
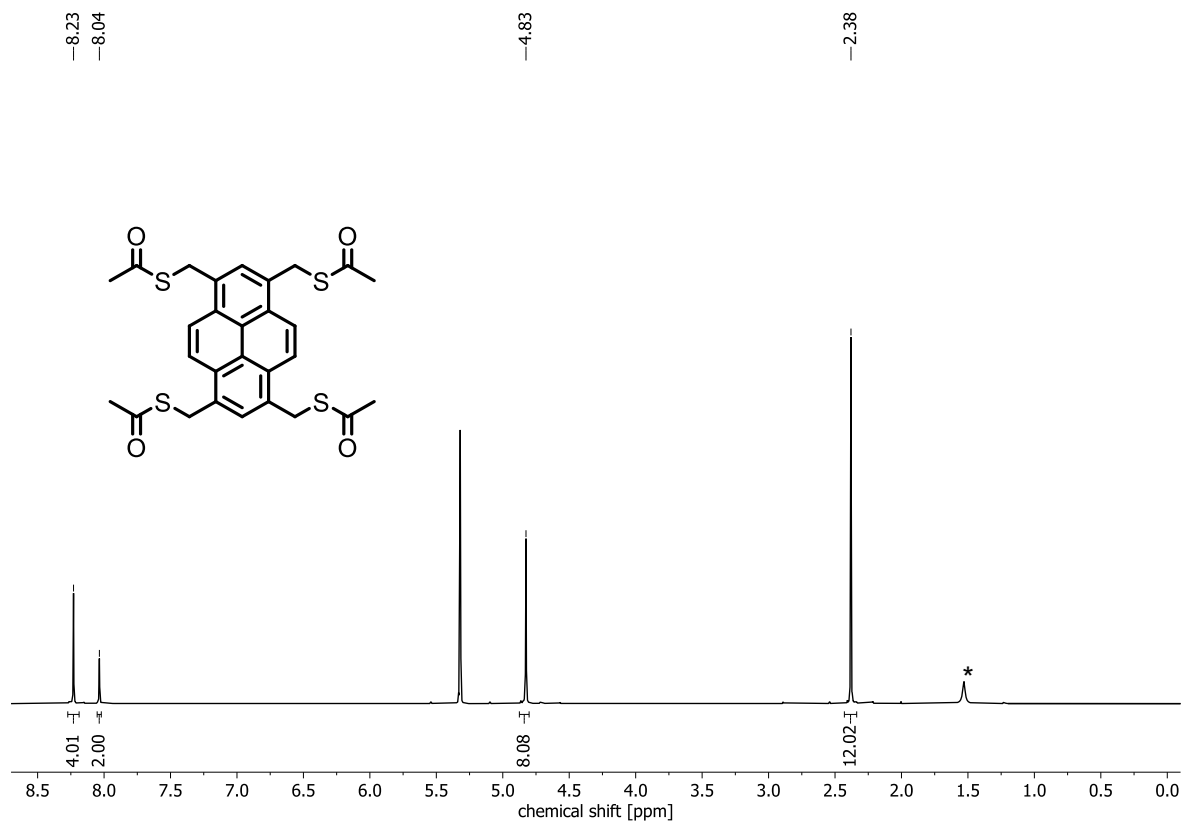
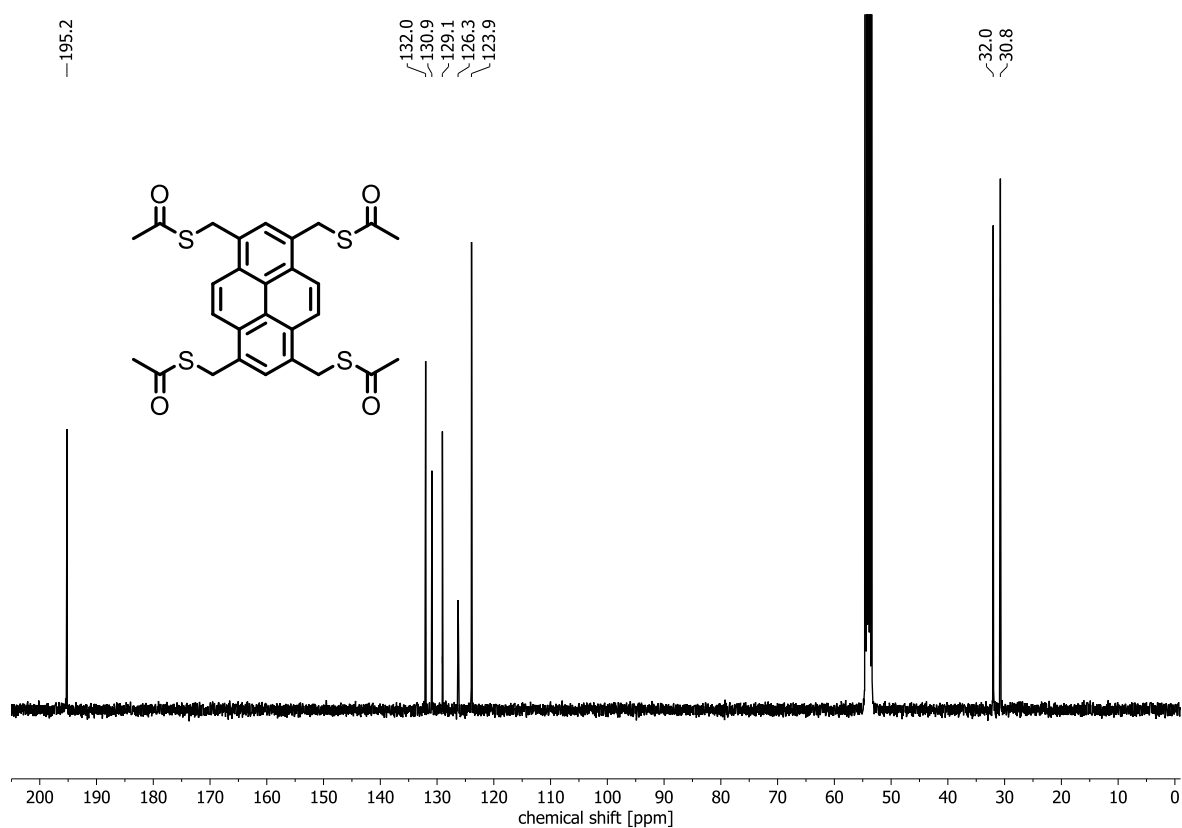
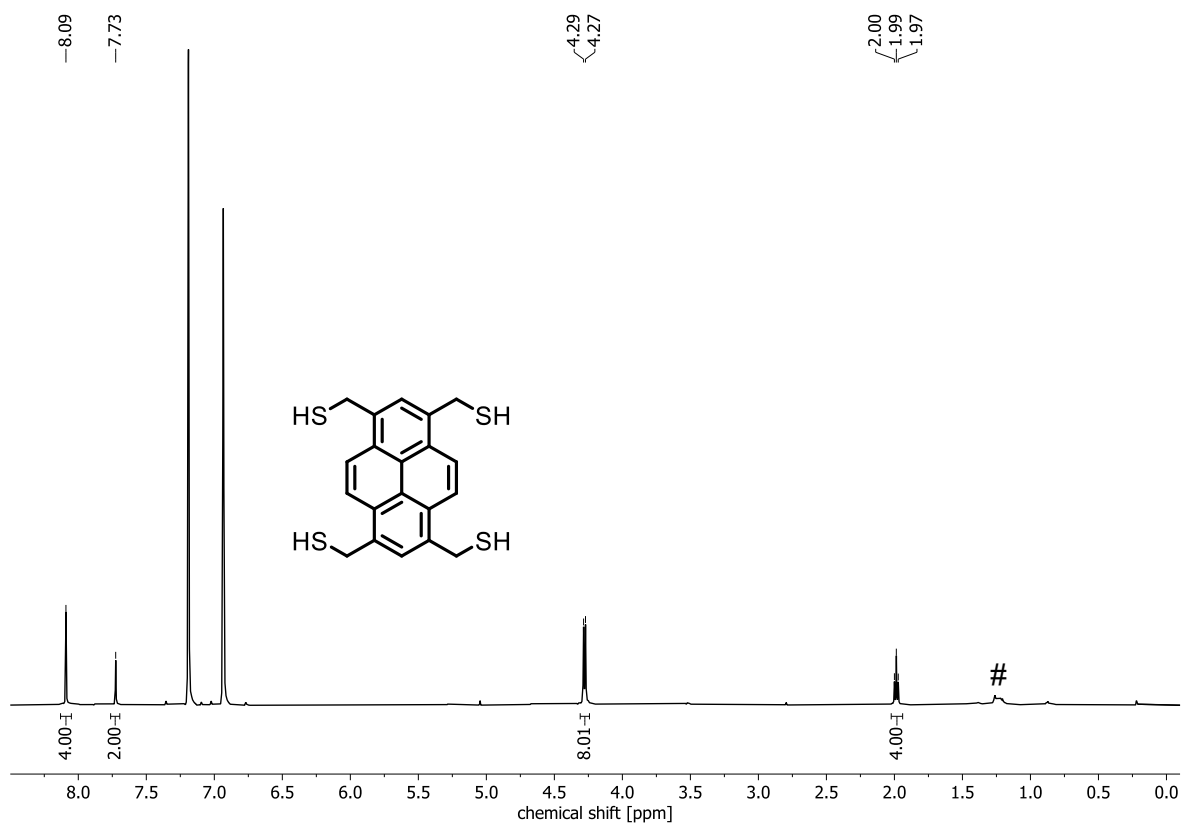


Abbildung 147: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von **Bu-S-6**. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 148: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **Bu-S-6**.Abbildung 149: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) von **192**. *Wasser.

Abbildung 150: ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) von **192**.Abbildung 151: ¹H-NMR (500 MHz, oDCB-d₄) von **191**. #Schliff fett.

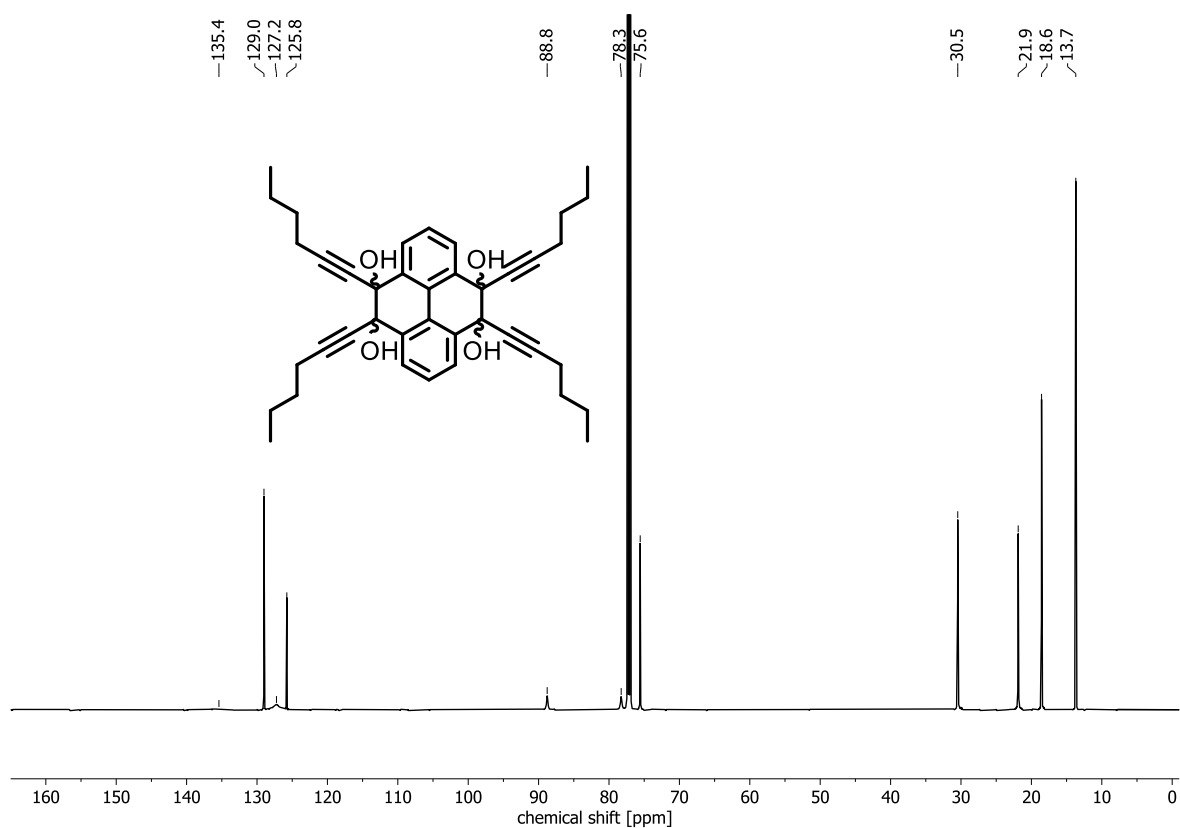


Abbildung 154: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **203**.

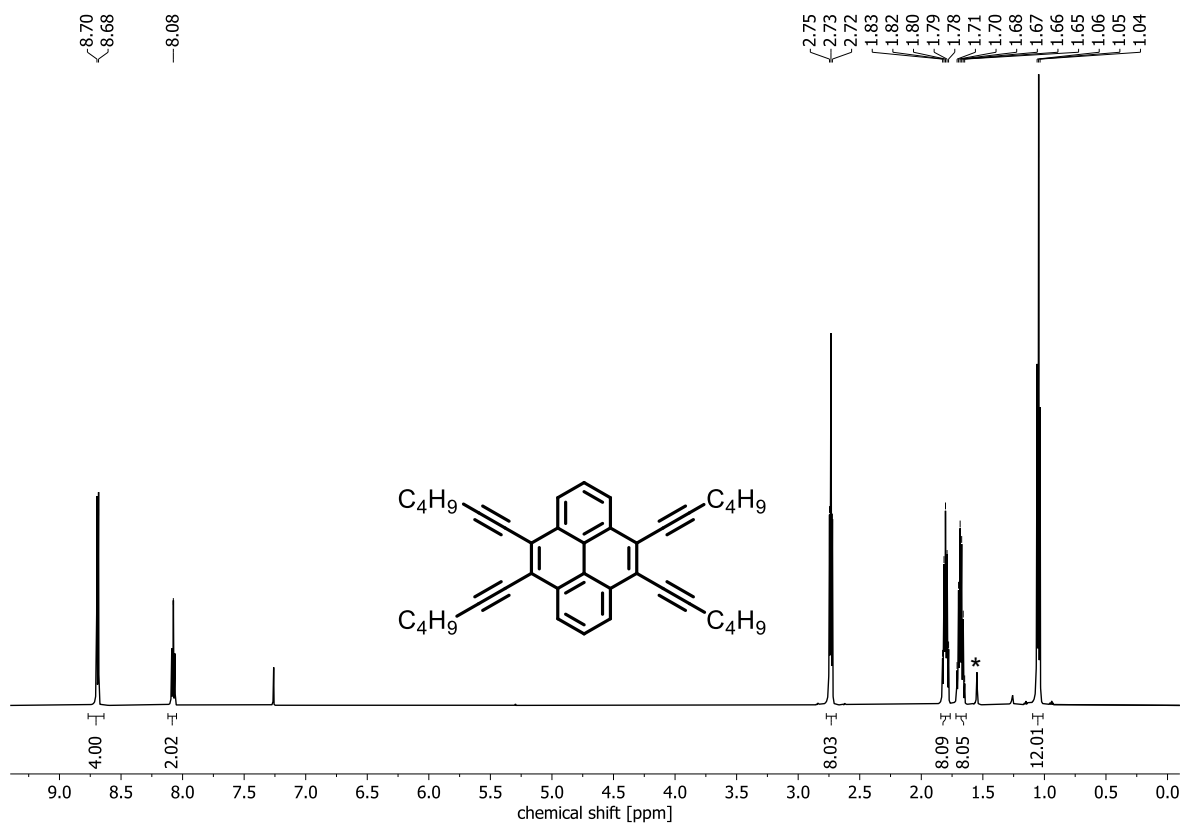
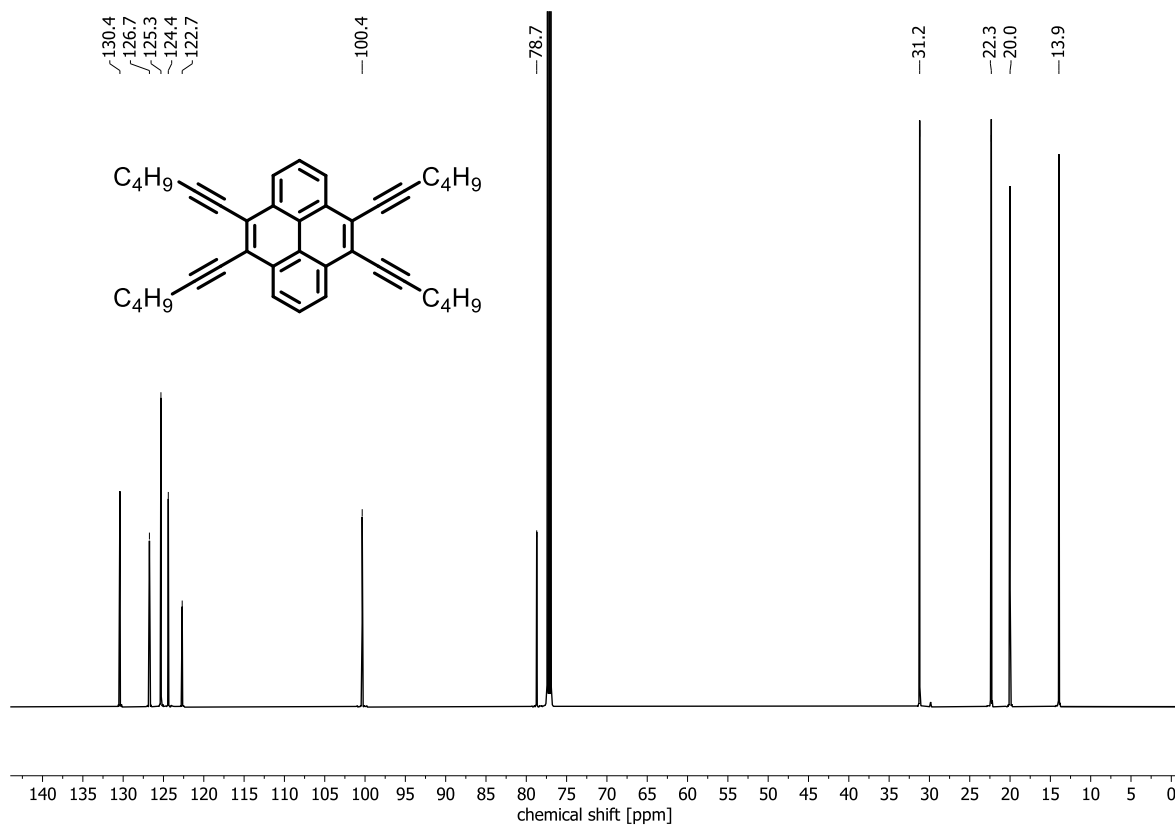
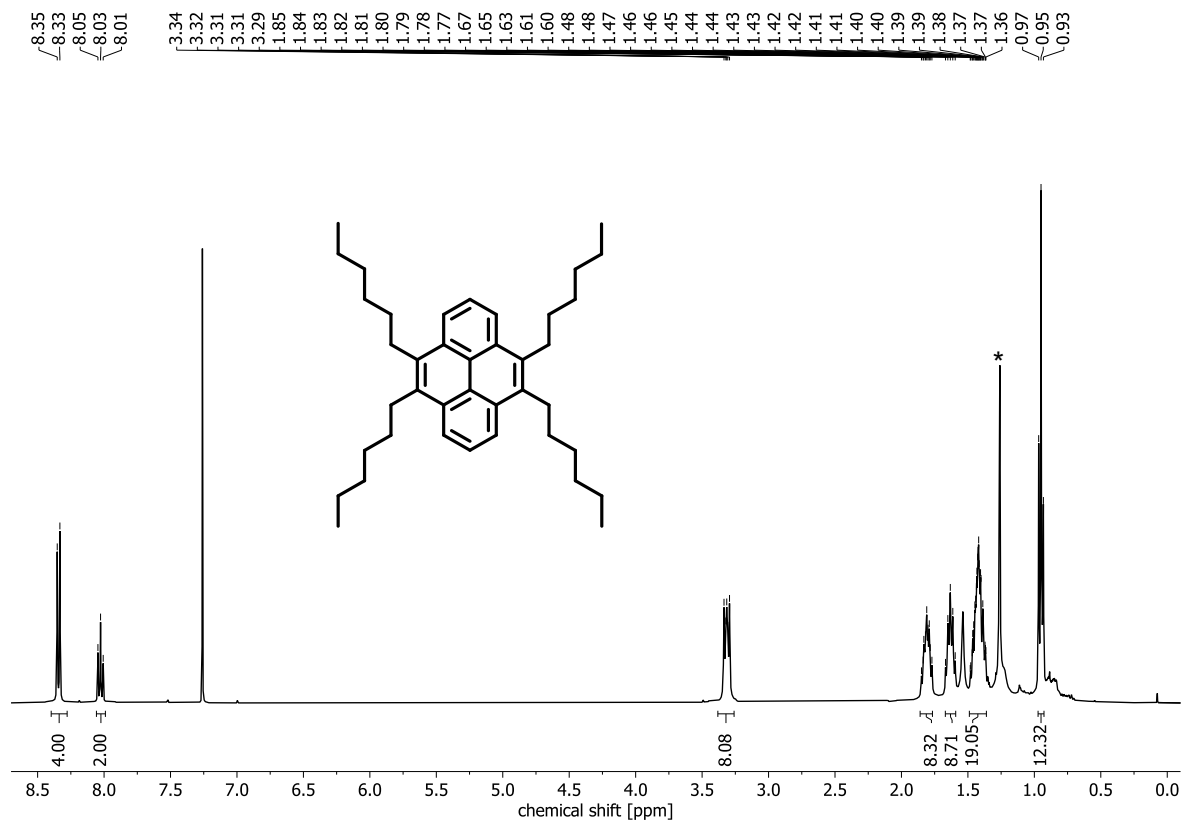


Abbildung 155: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **204**. *Wasser.

Abbildung 156: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **204**.Abbildung 157: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von **201**. *Wasser.

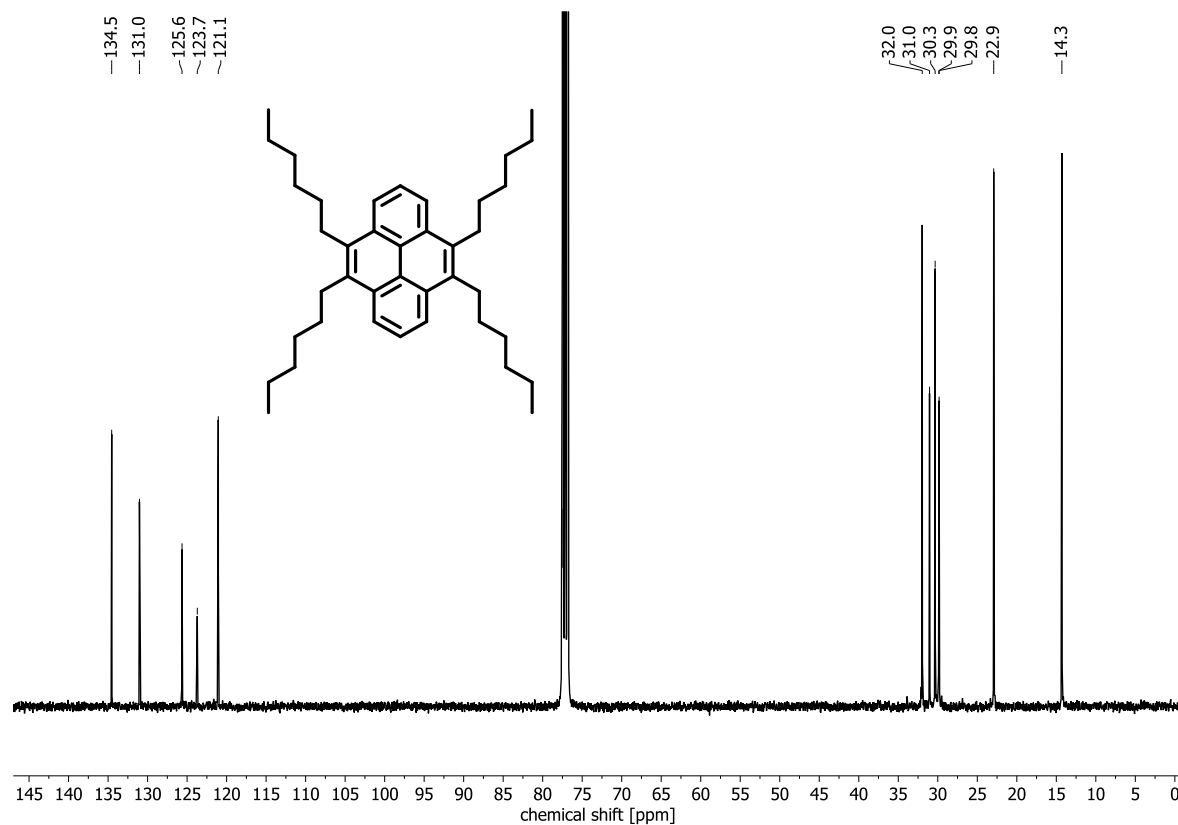


Abbildung 158: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von **201**.

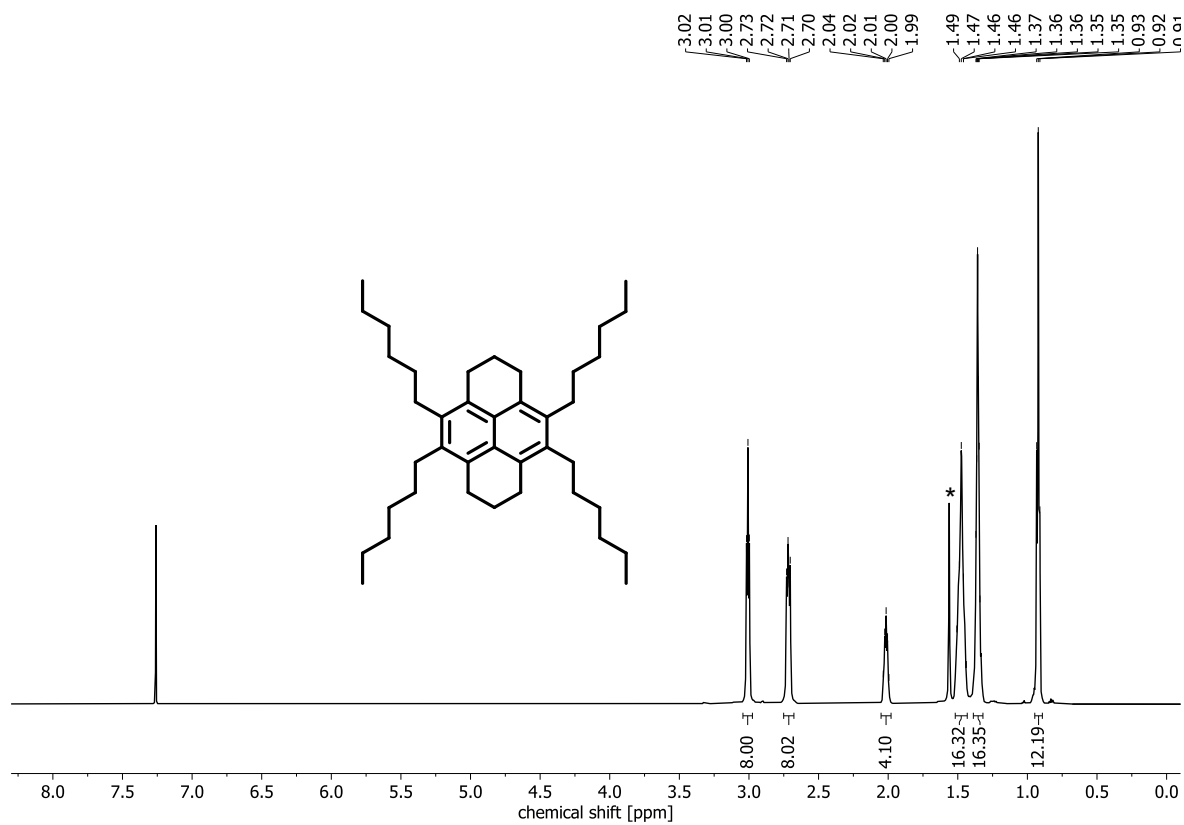
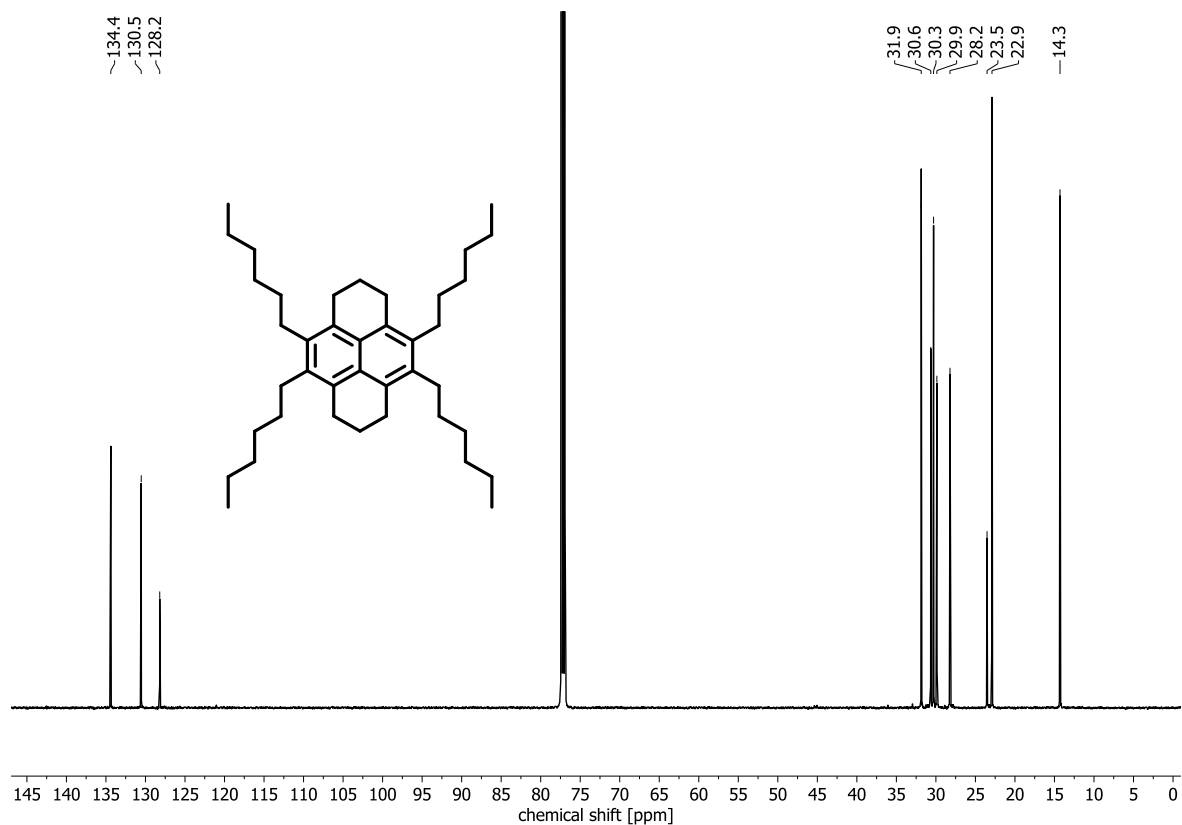
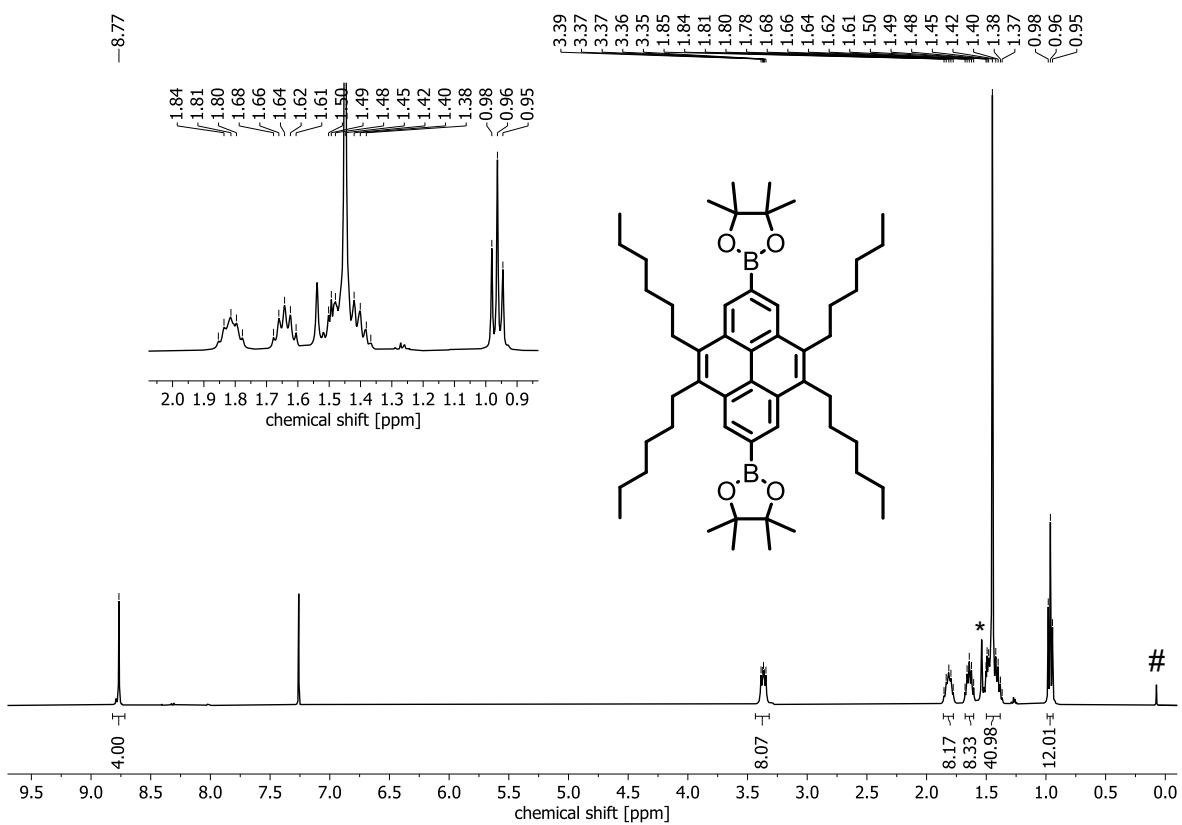
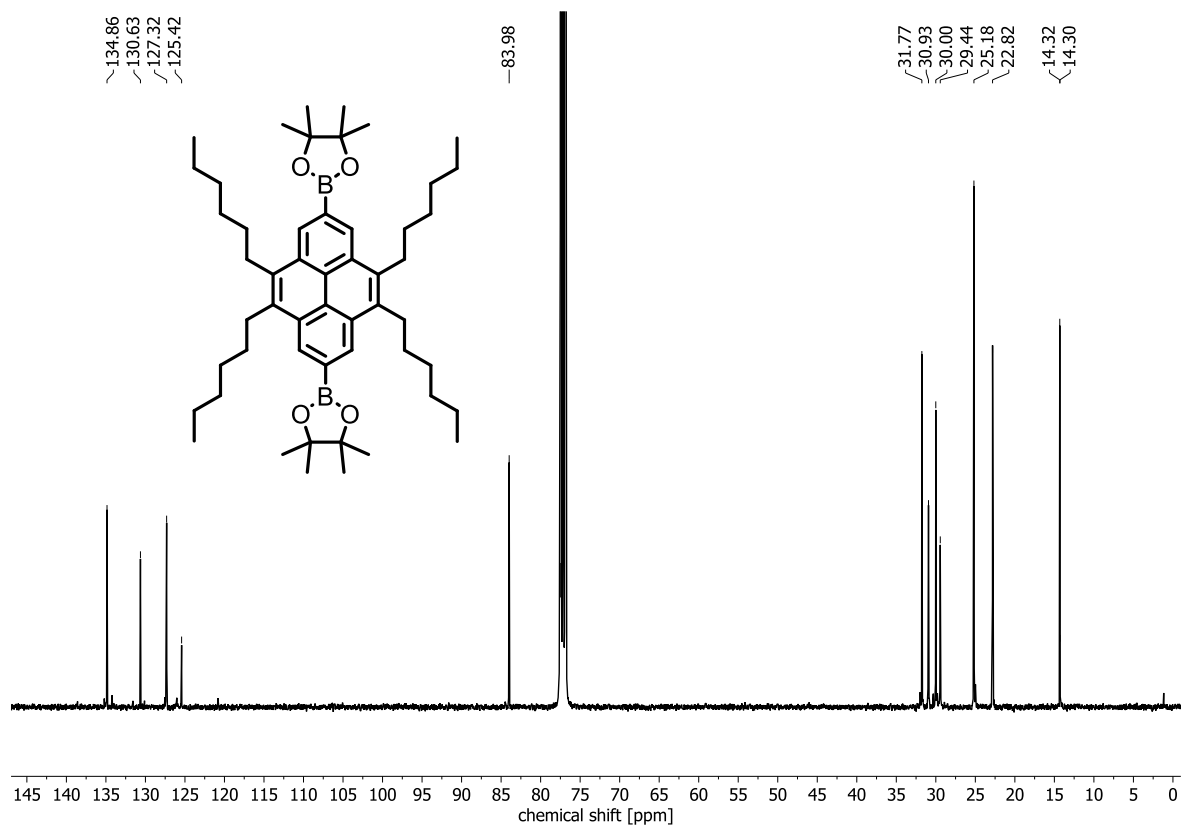
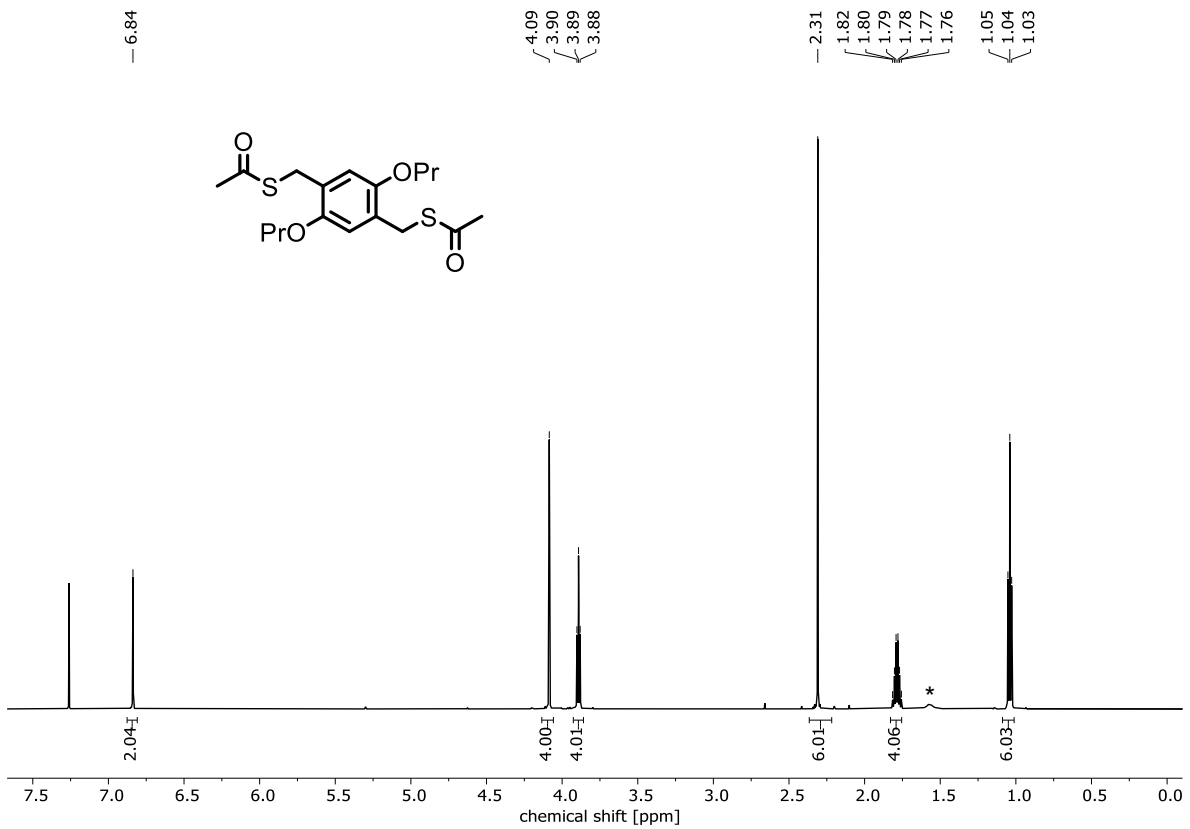
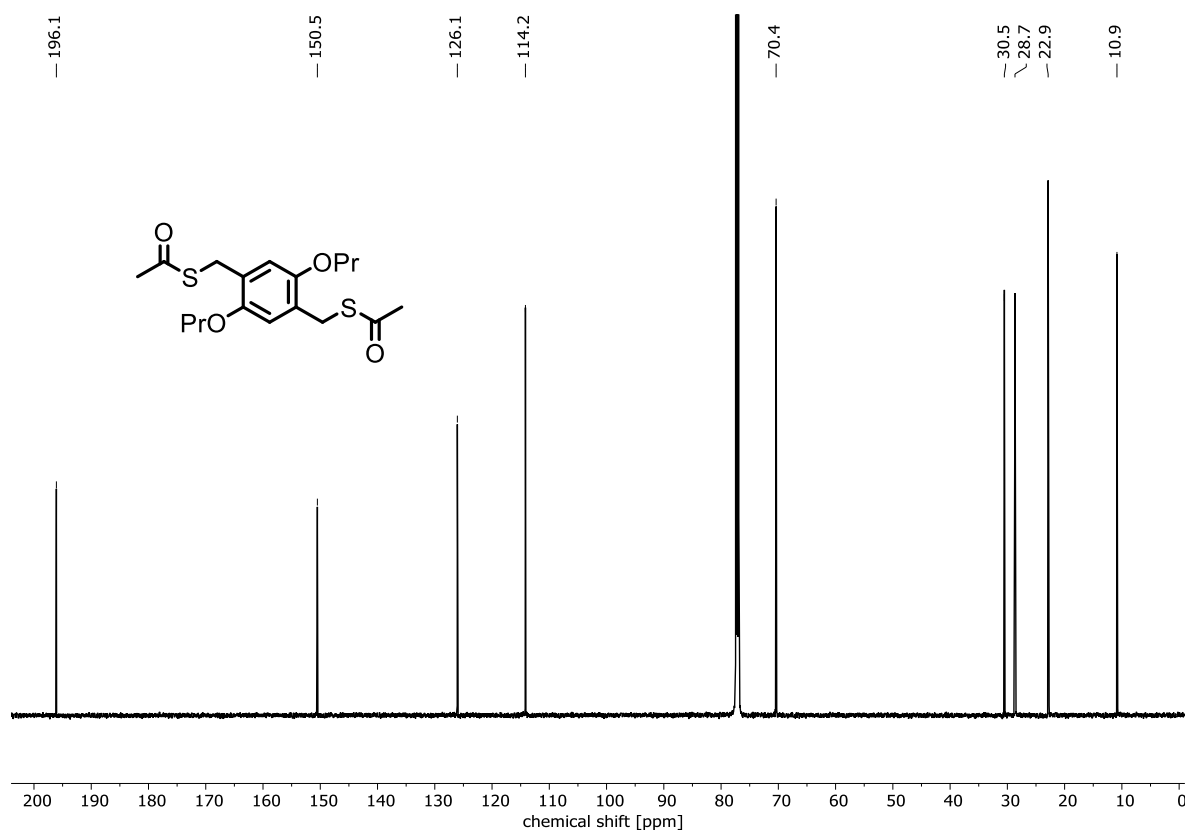
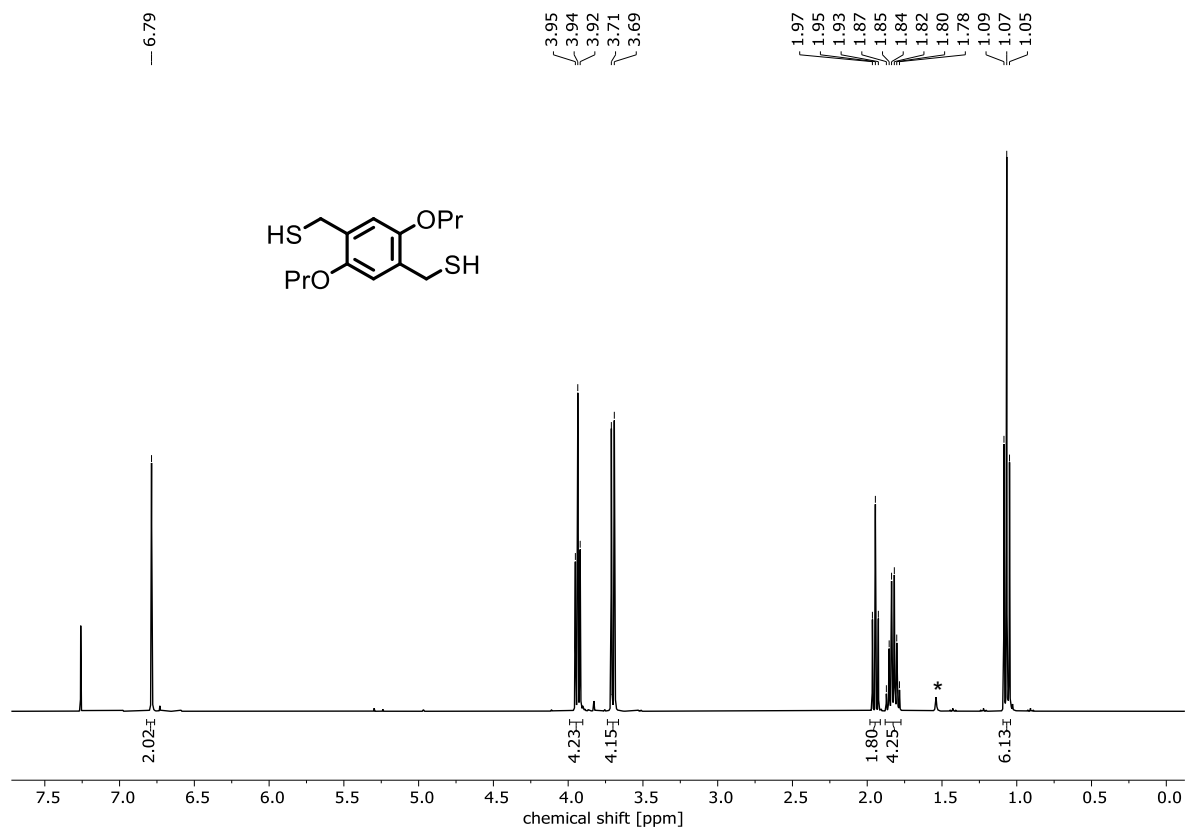
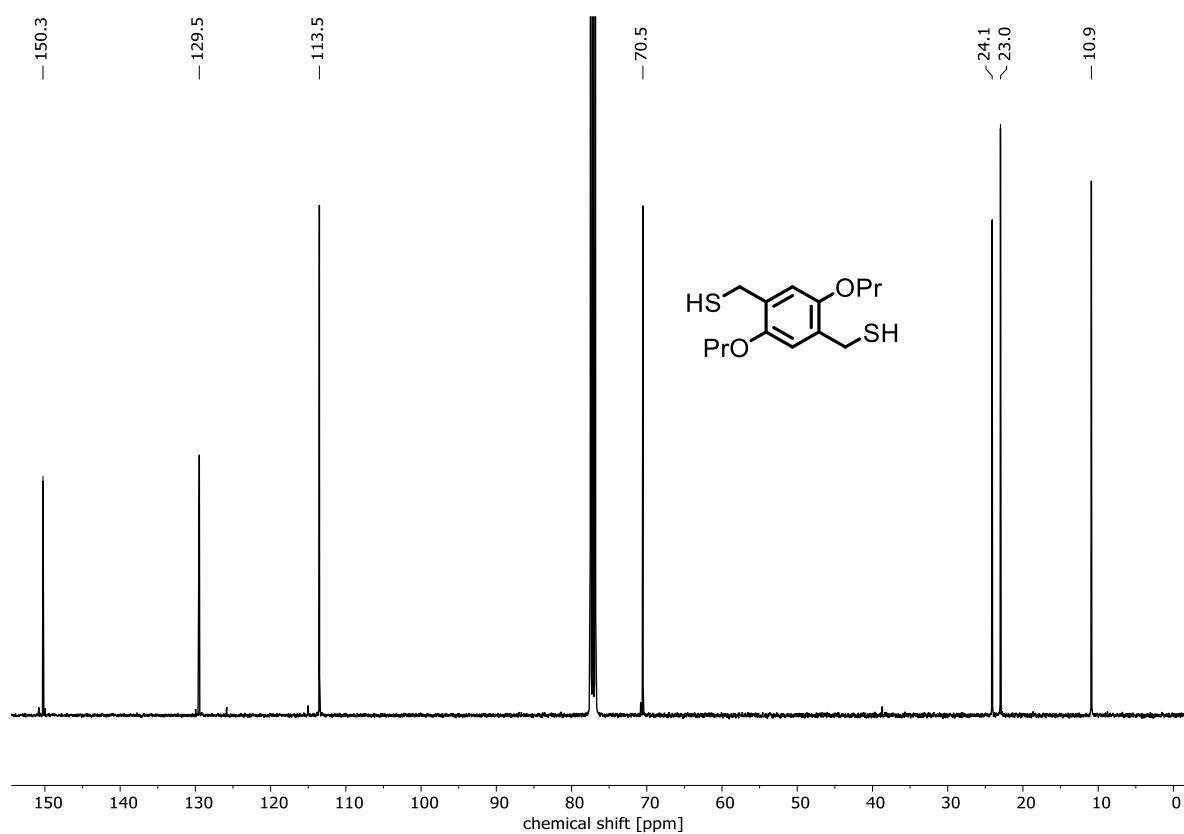
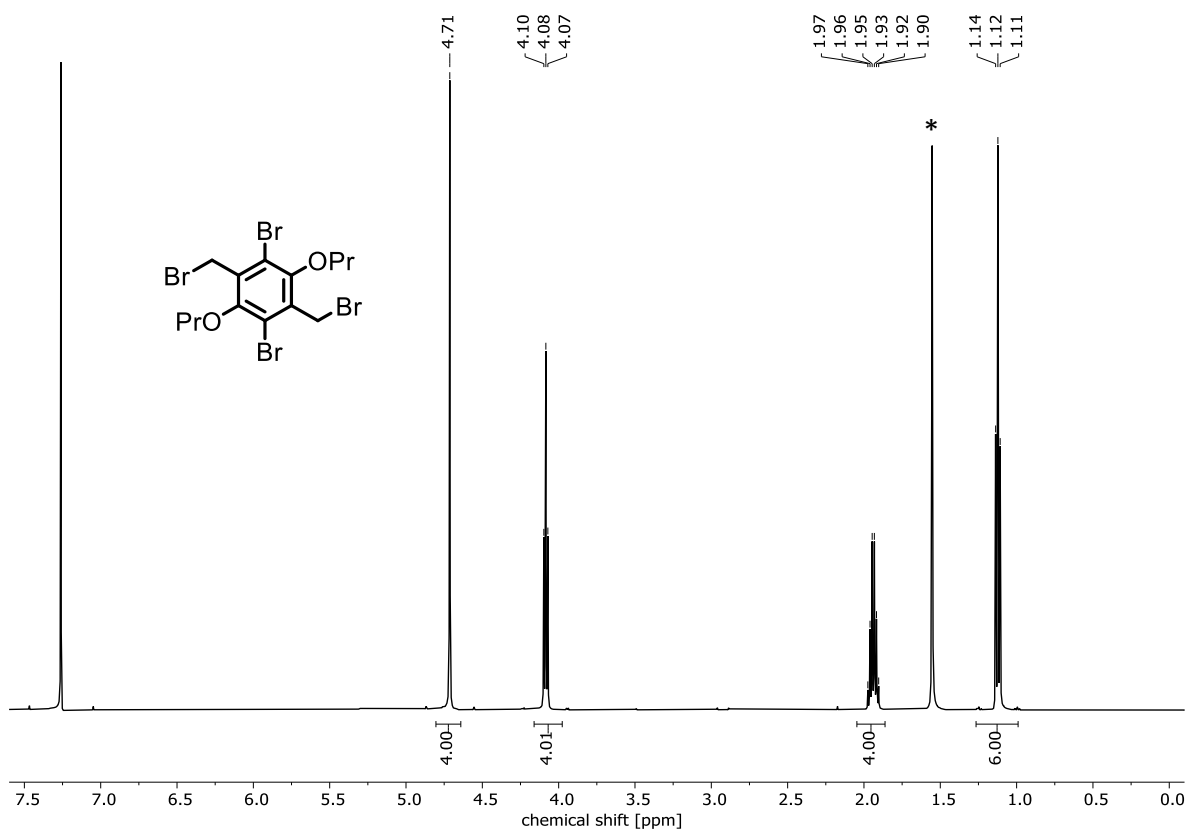


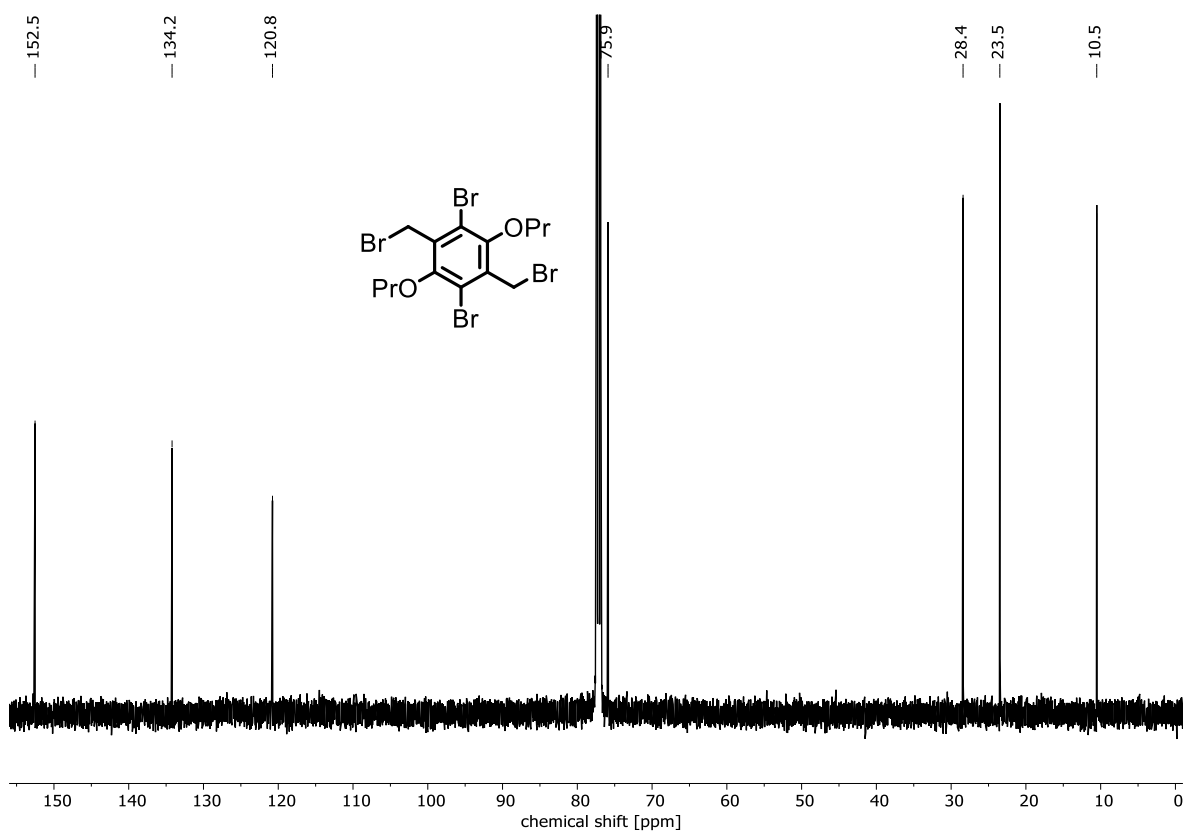
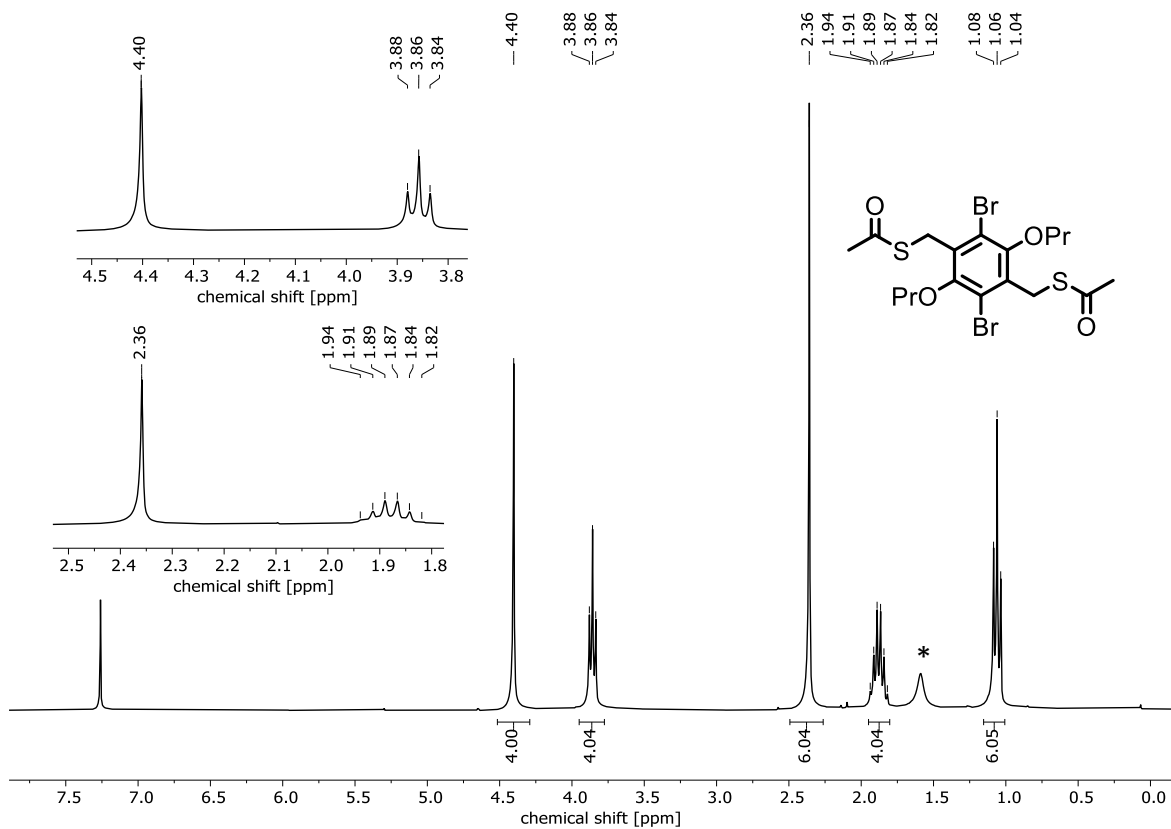
Abbildung 159: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **205**. *Wasser.

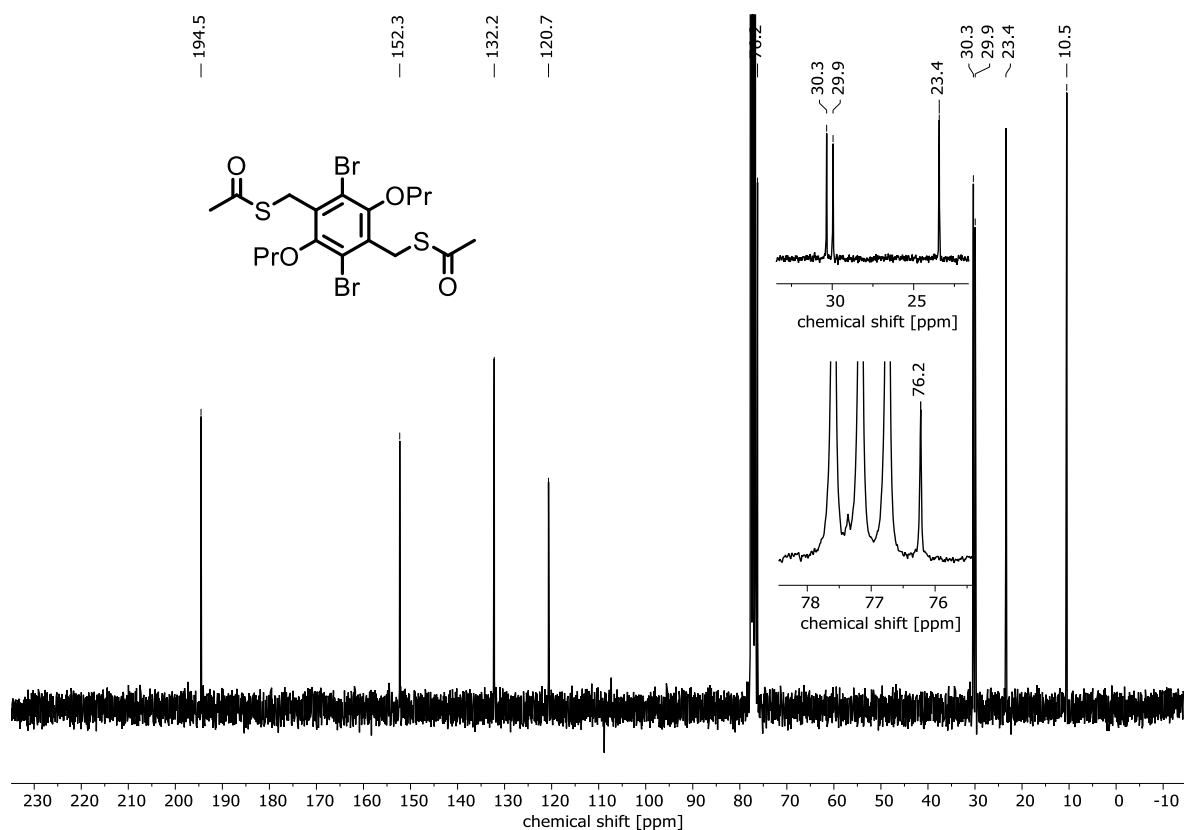
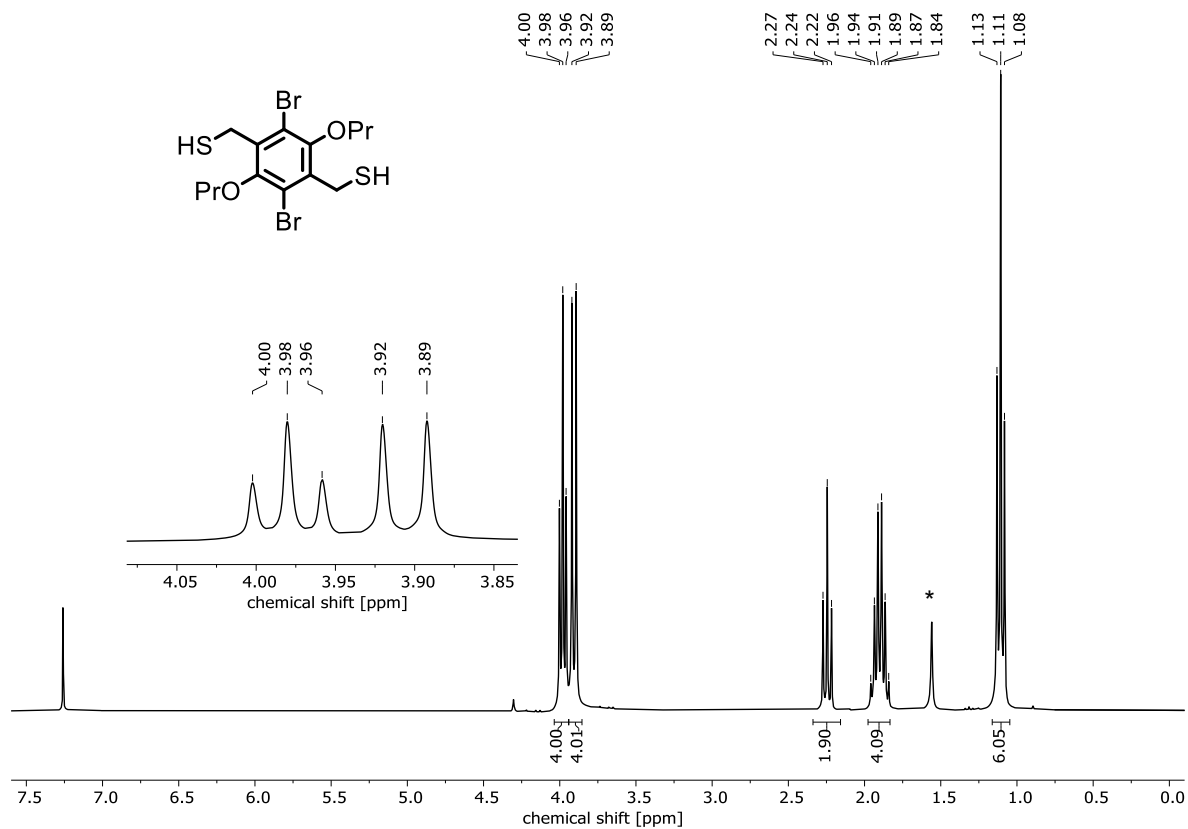
Abbildung 160: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **205**.Abbildung 161: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von **206**. *Wasser. #Schliff fett.

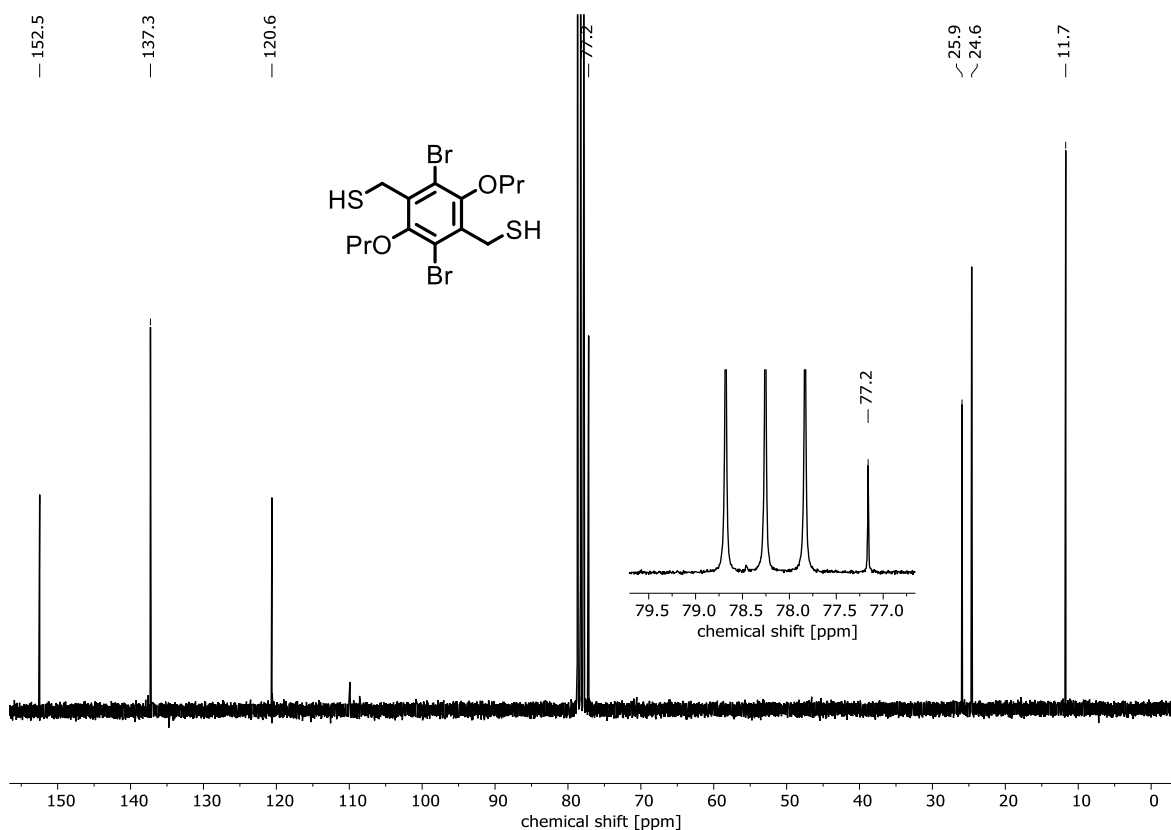
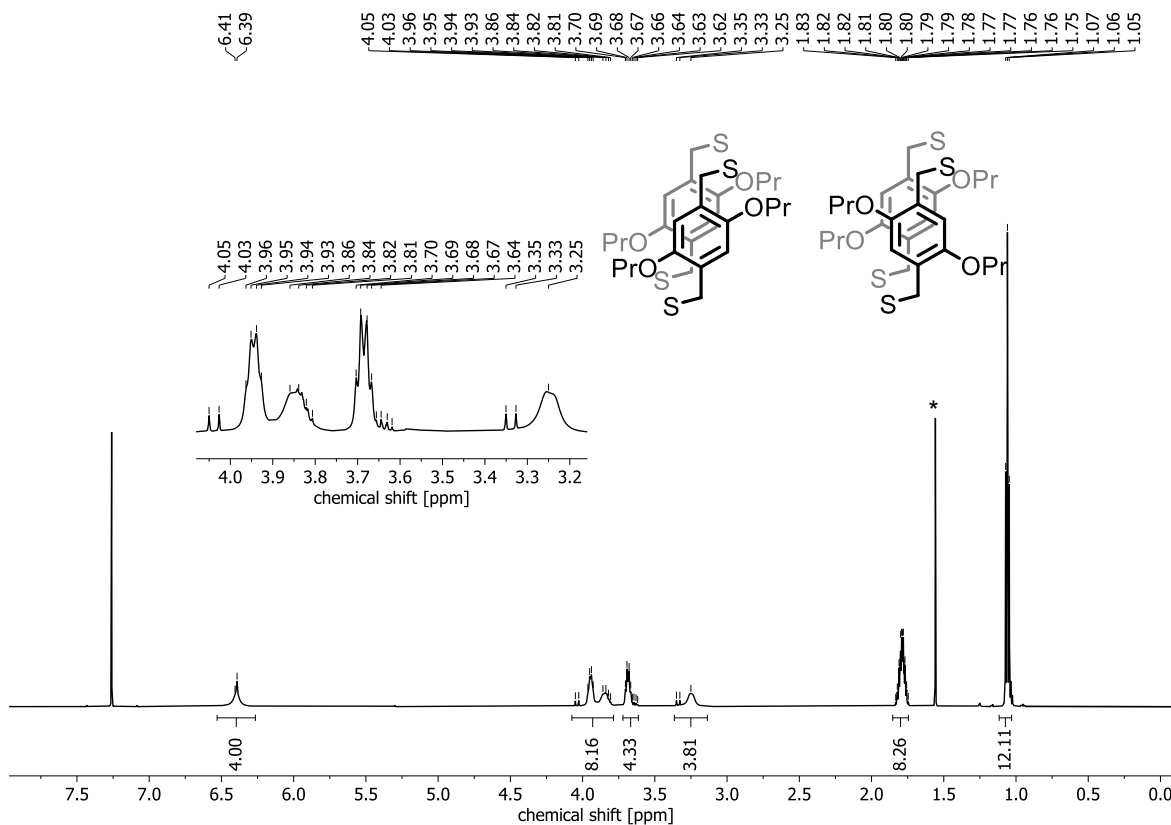
Abbildung 162: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **206**.Abbildung 163: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **223**. *Wasser.

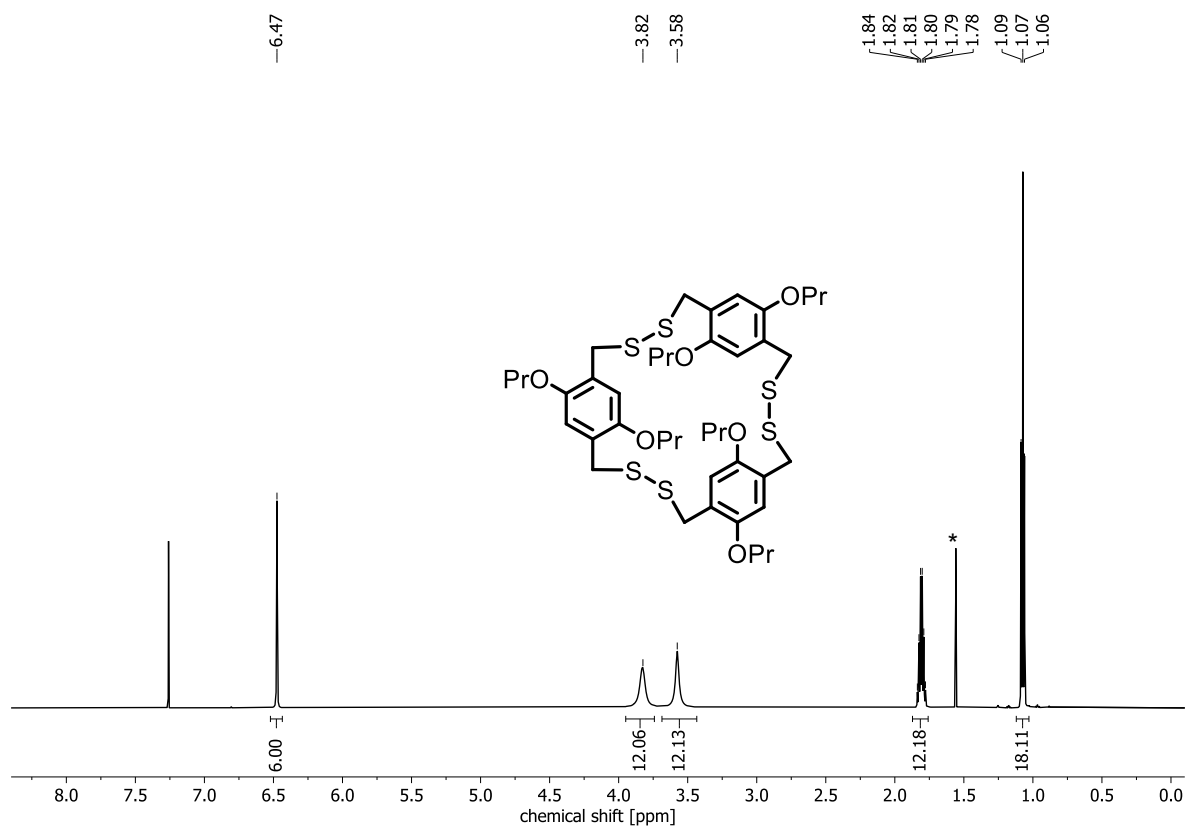
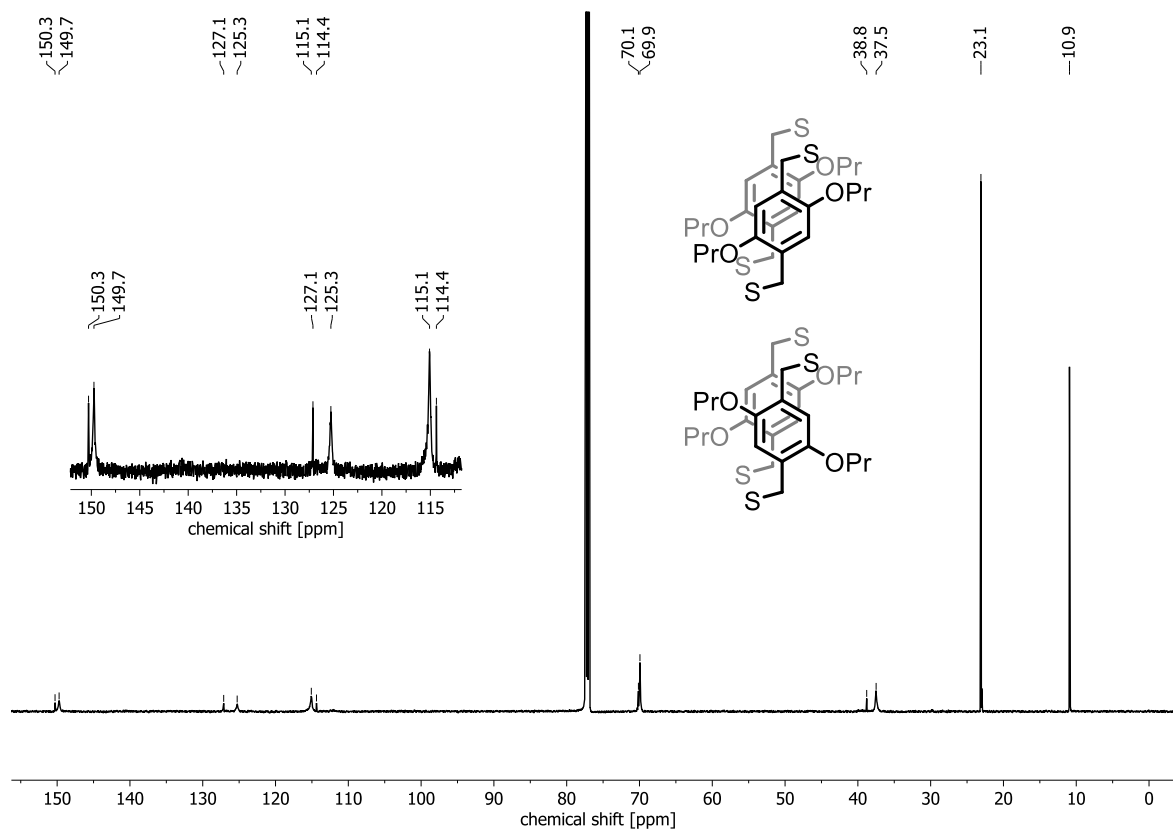
Abbildung 164: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **223**.Abbildung 165: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von **219**. *Wasser.

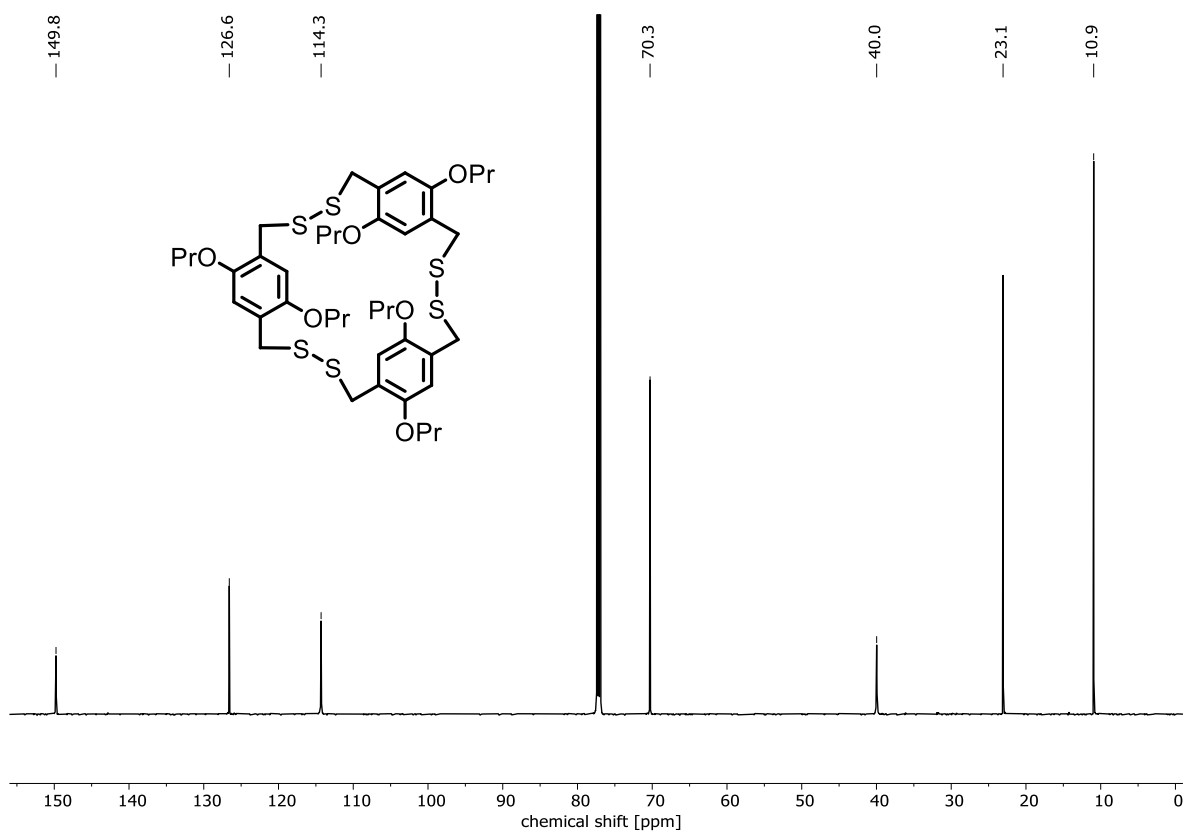
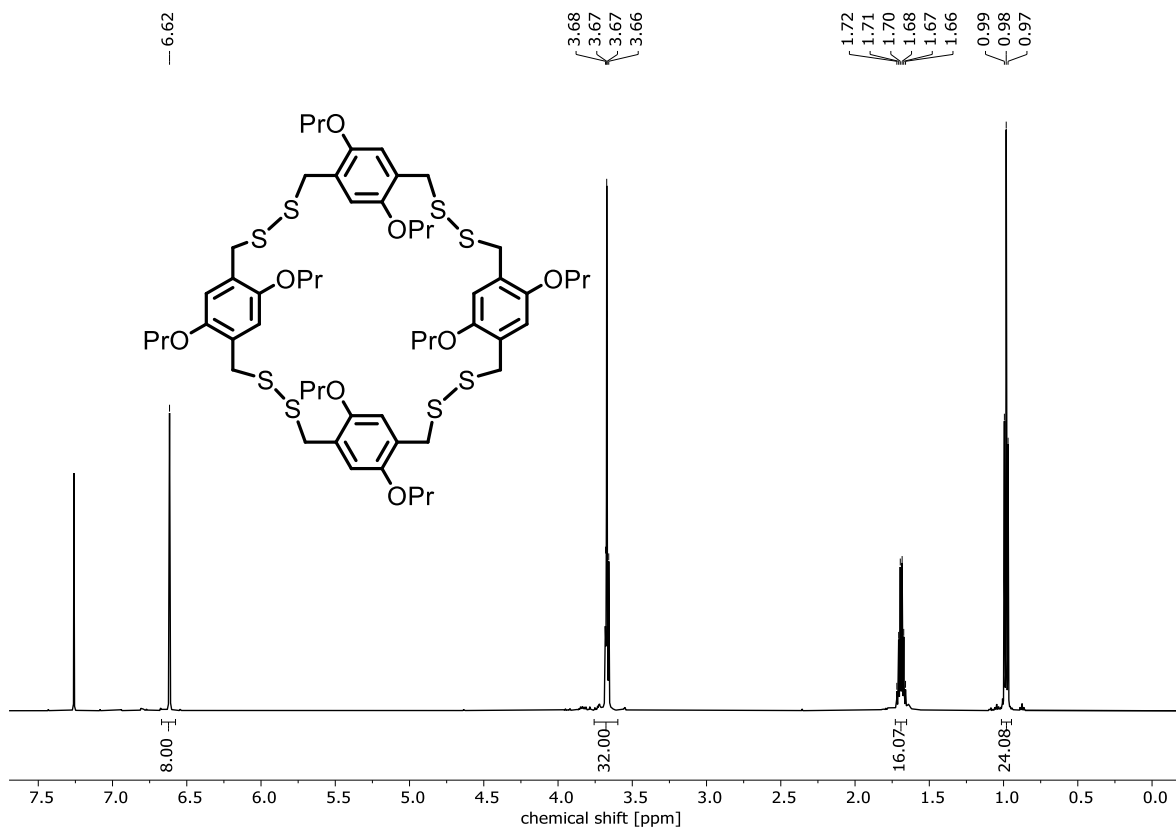
Abbildung 166: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **219**.Abbildung 167: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von **224**. *Wasser.

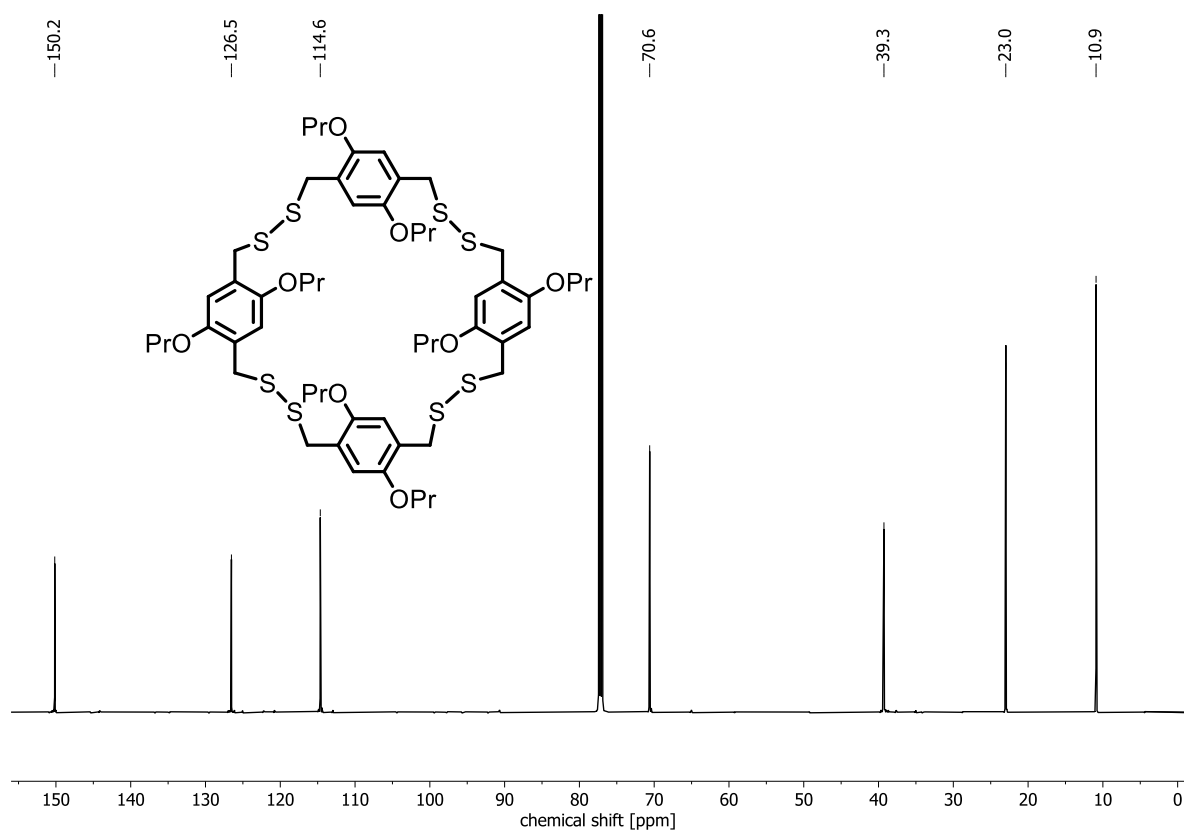
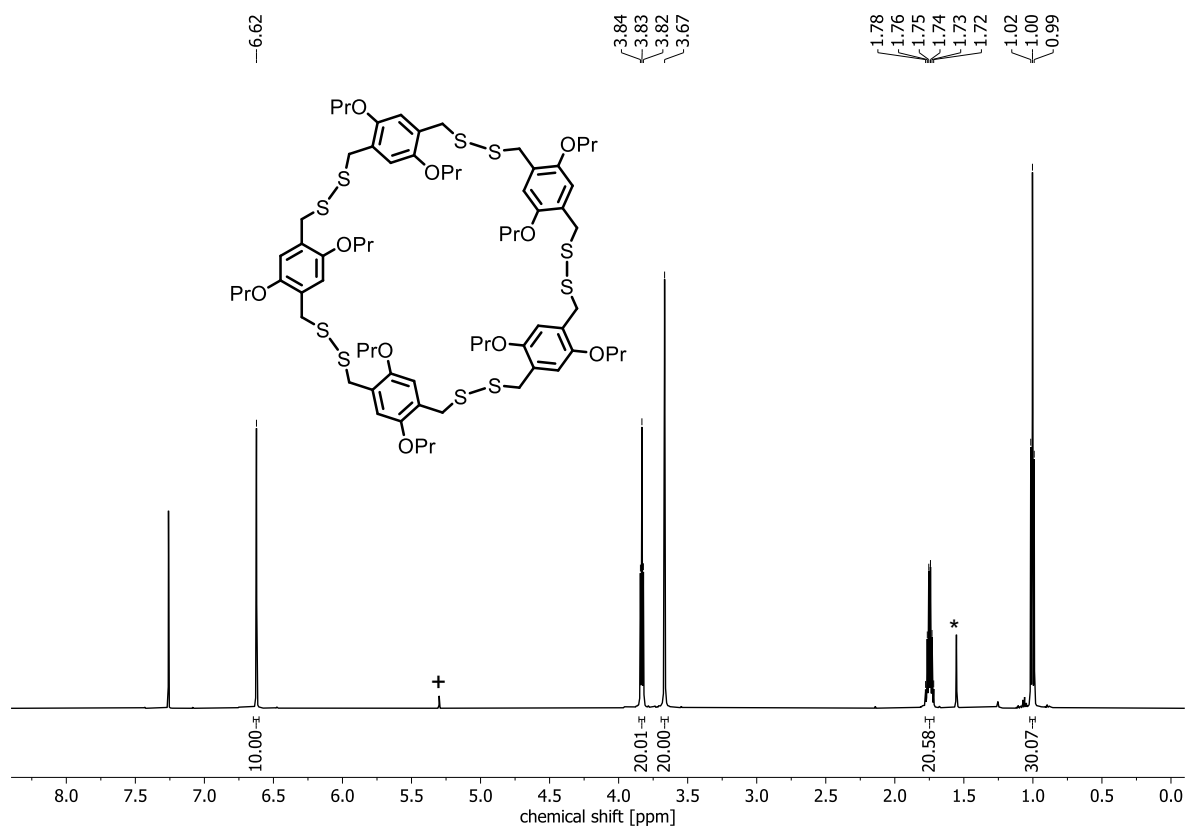
Abbildung 168: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) von 224.Abbildung 169: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 225. *Wasser.

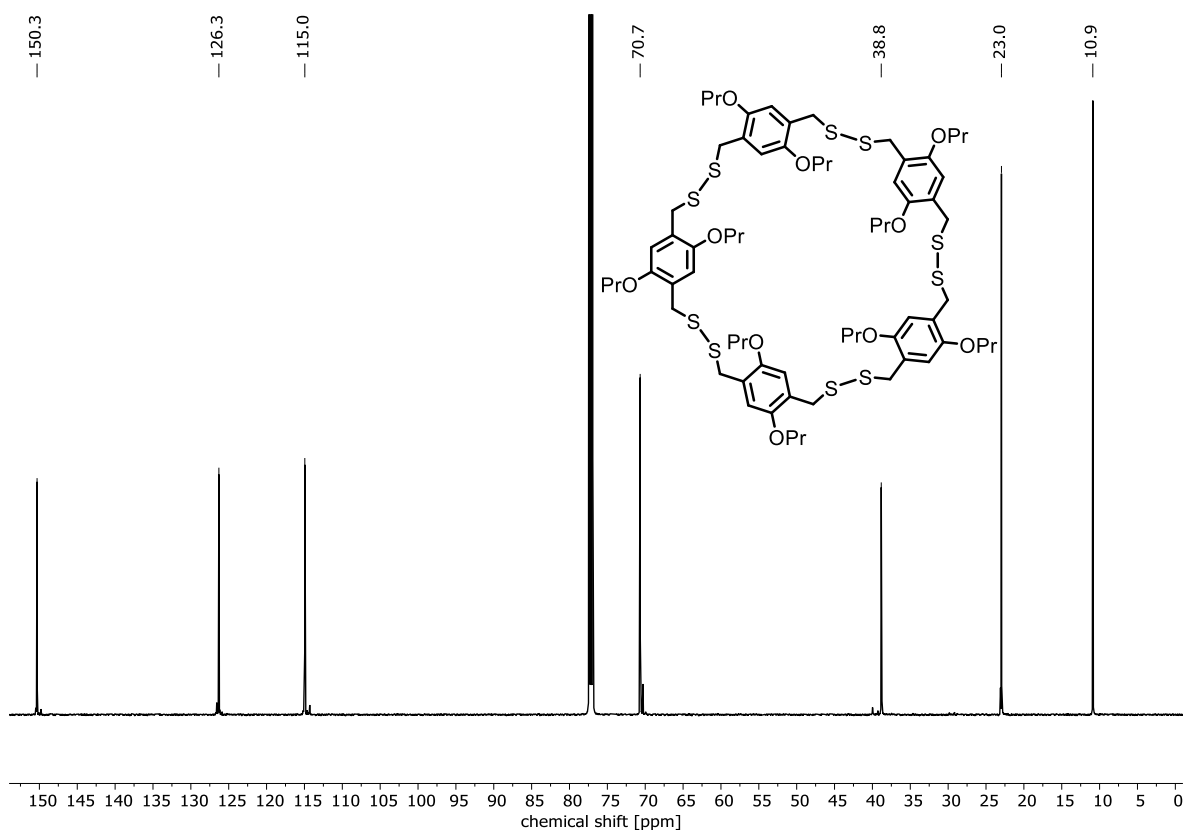
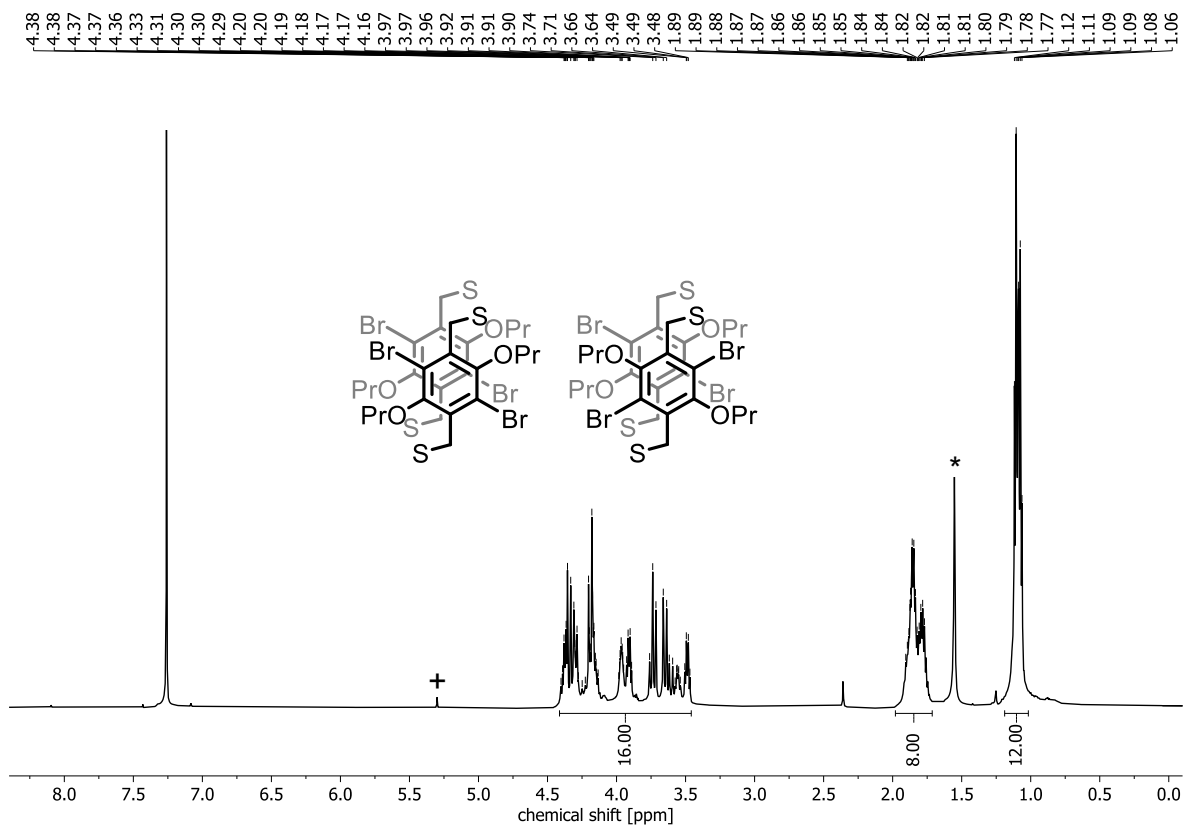
Abbildung 170: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 225.Abbildung 171: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 220. *Wasser.

Abbildung 172: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von **220**.Abbildung 173: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-SS-2_{syn/anti}**. *Wasser.



Abbildung 176: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von OPr-SS-3.Abbildung 177: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von OPr-SS-4.

Abbildung 178: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-SS-4**.Abbildung 179: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-SS-5**. *Wasser. +DCM.

Abbildung 180: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von OPr-SS-5.Abbildung 181: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von BrOPr-SS-2_{syn/anti}. *Wasser. +DCM.

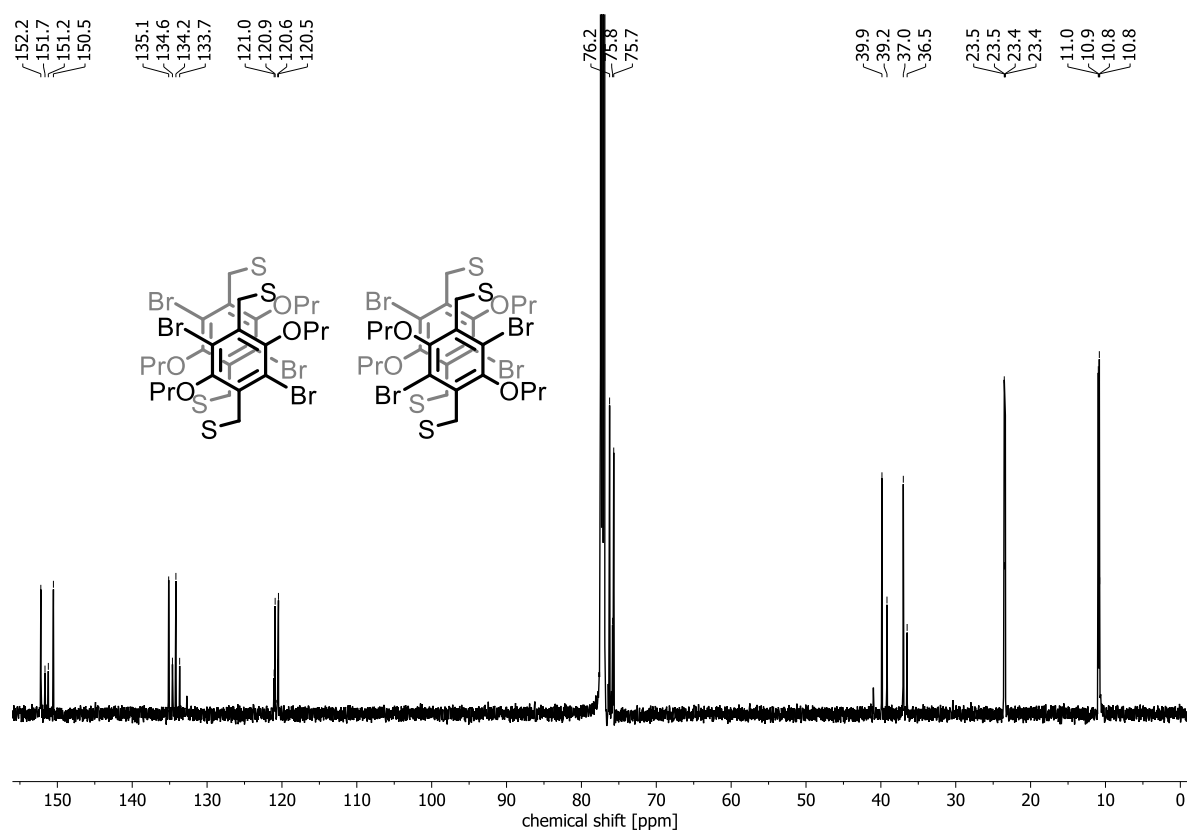


Abbildung 182: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SS-2_{syn/anti}**.

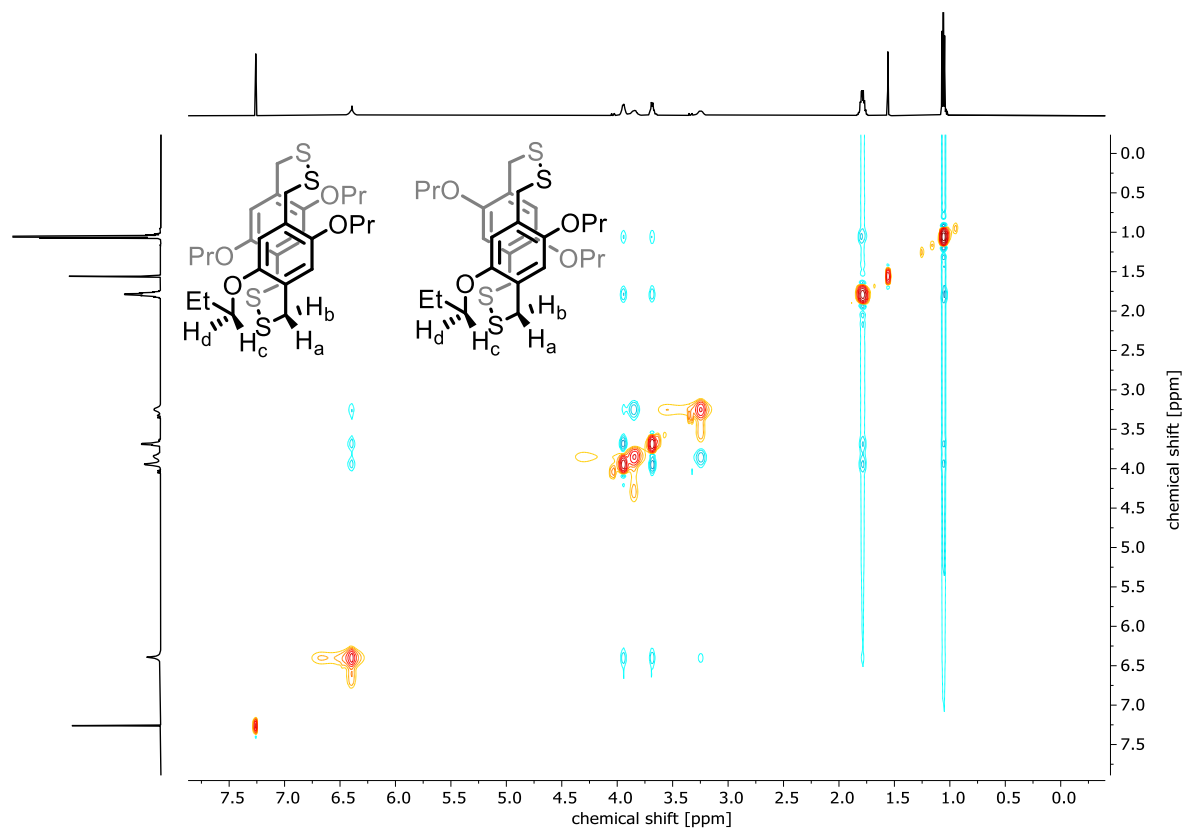


Abbildung 183: ^1H - ^1H -NOESY-NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-SS-2_{syn/anti}**.

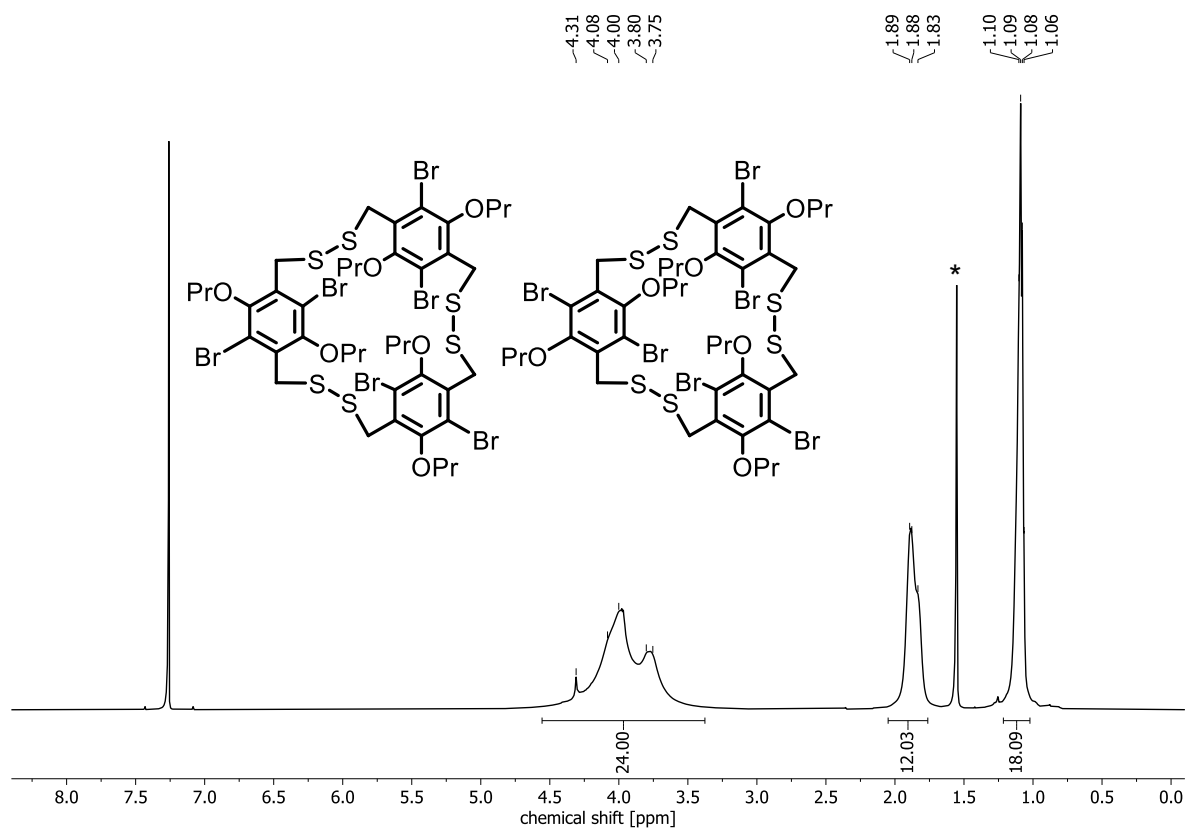


Abbildung 184: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SS-3**. *Wasser.

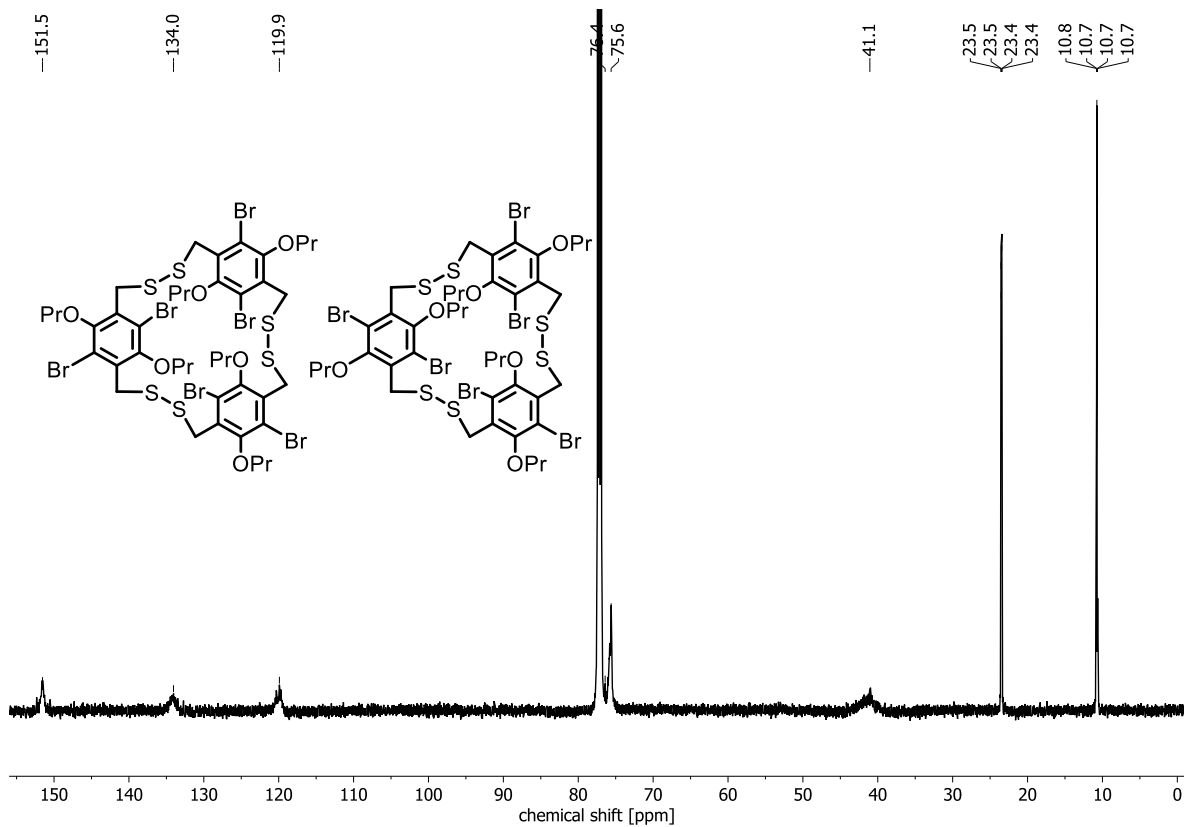


Abbildung 185: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SS-3**.

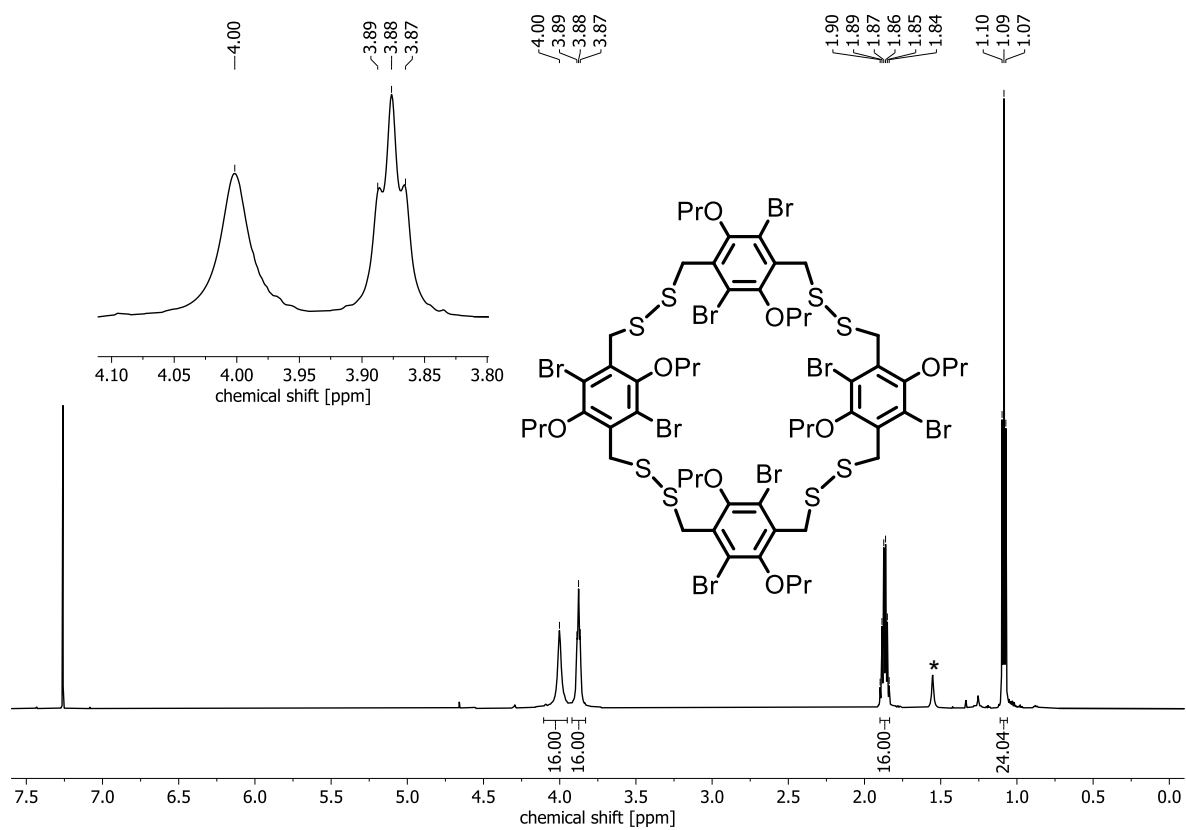


Abbildung 186: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SS-4**. *Wasser.

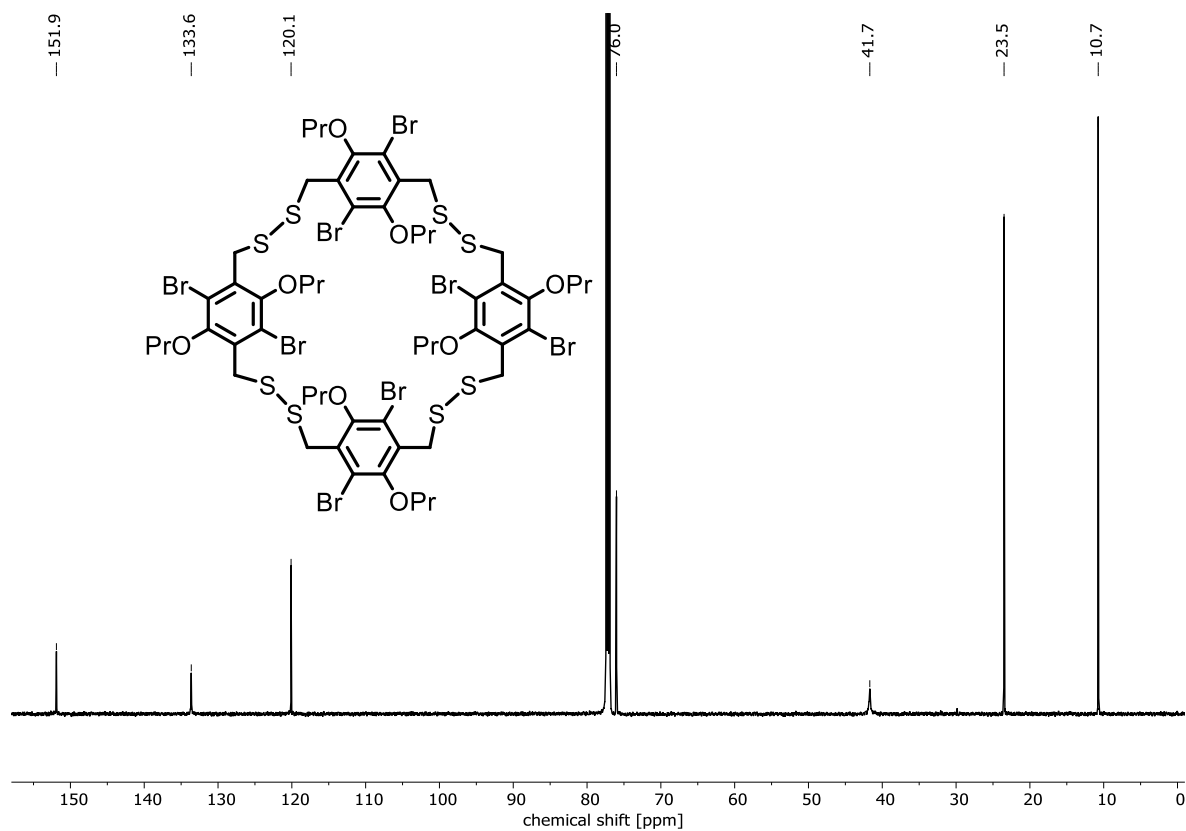


Abbildung 187: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SS-4**.

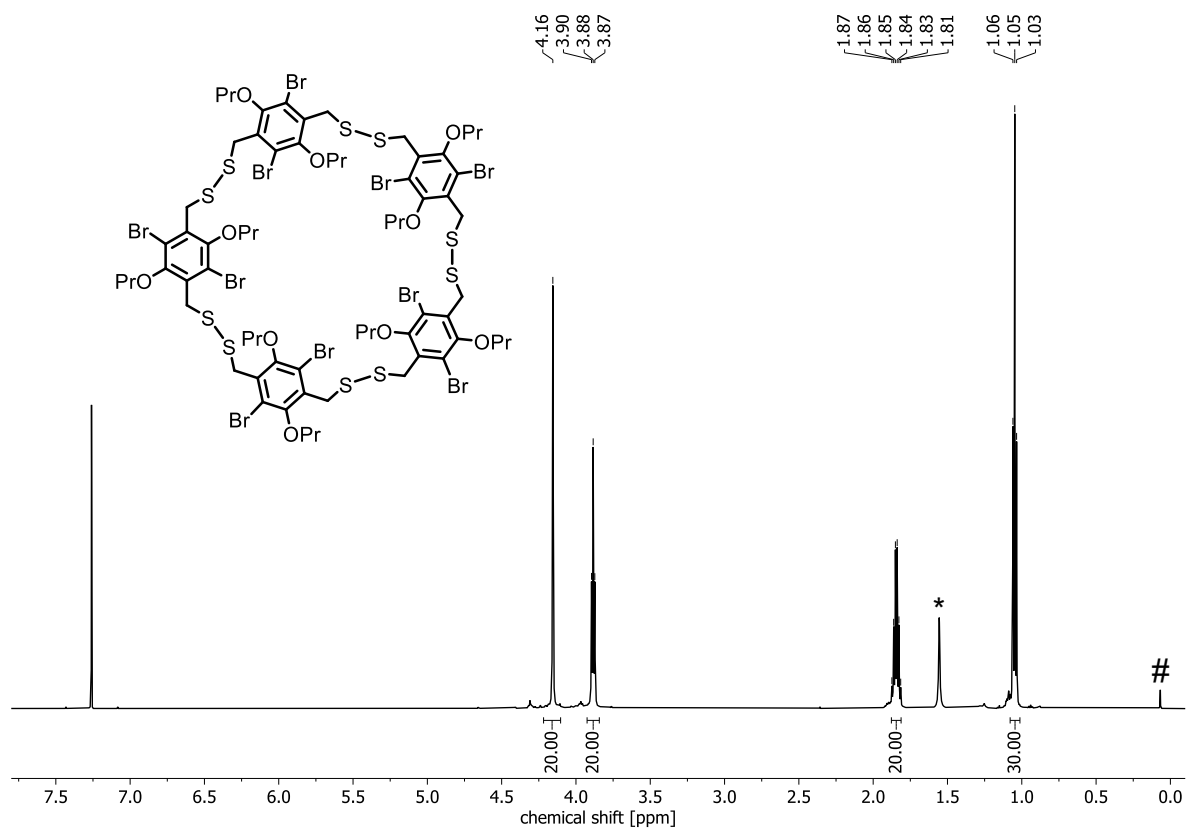


Abbildung 188: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SS-5**. *Wasser.

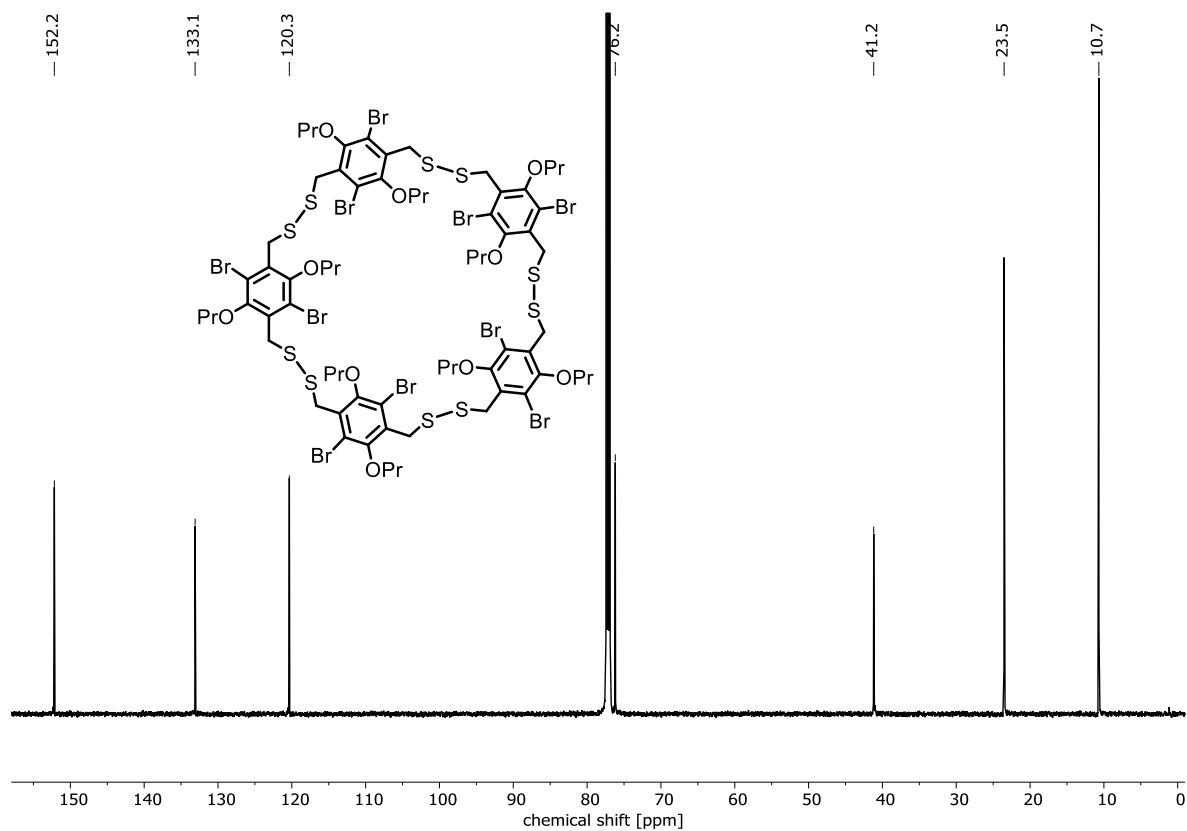


Abbildung 189: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SS-5**.

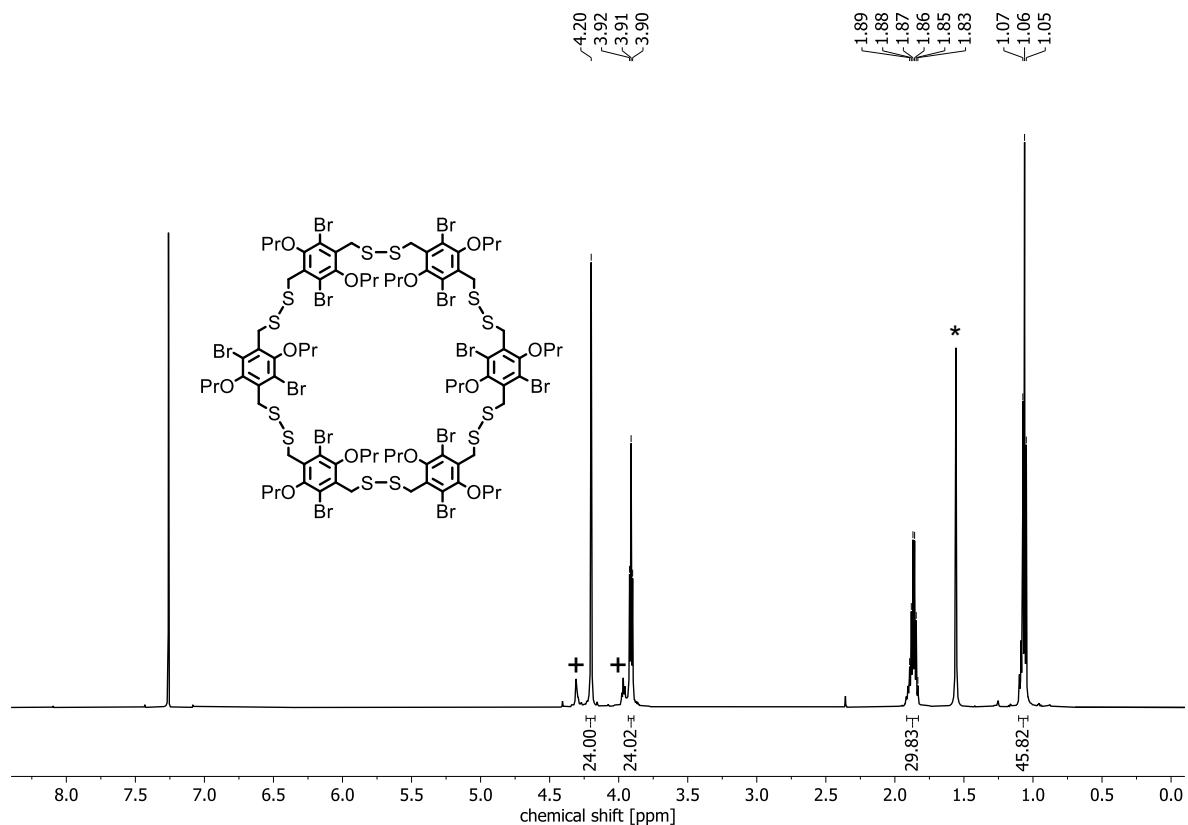


Abbildung 190: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von BrOPr-SS-6. *Wasser. +zykl. Oligomer.

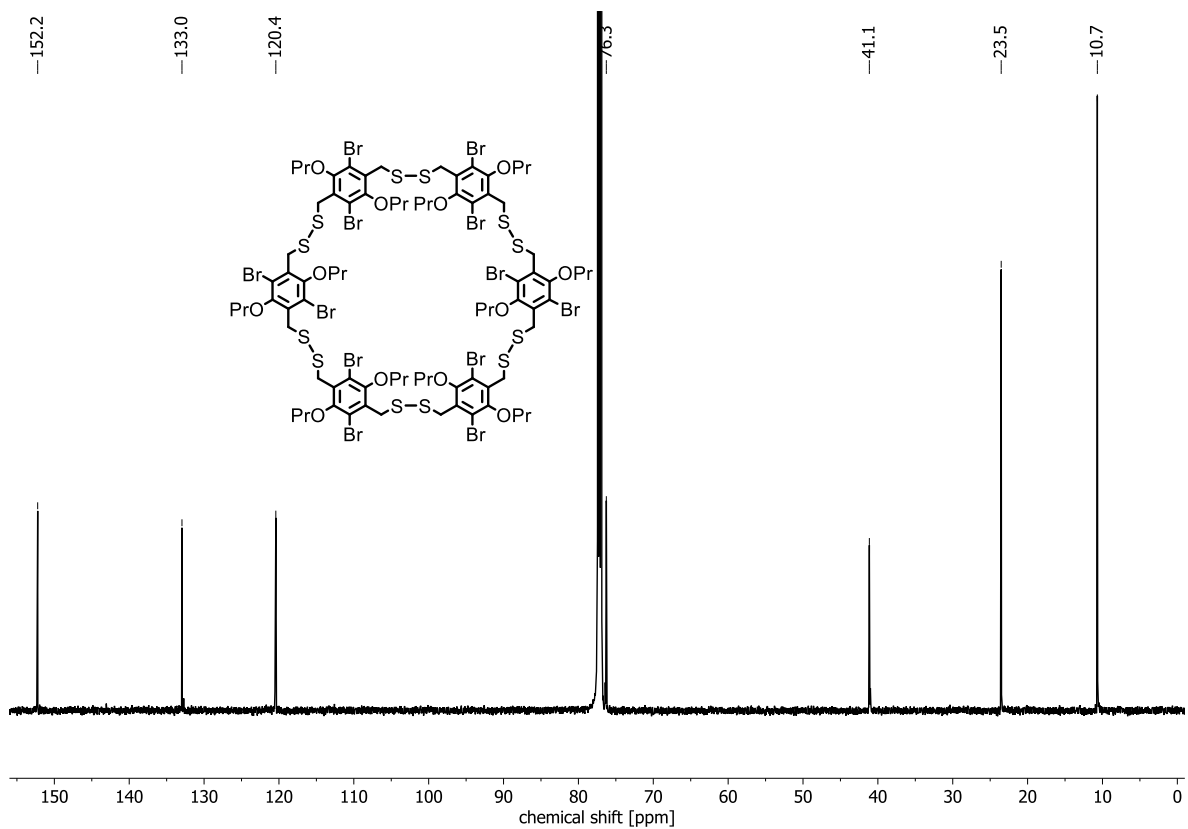
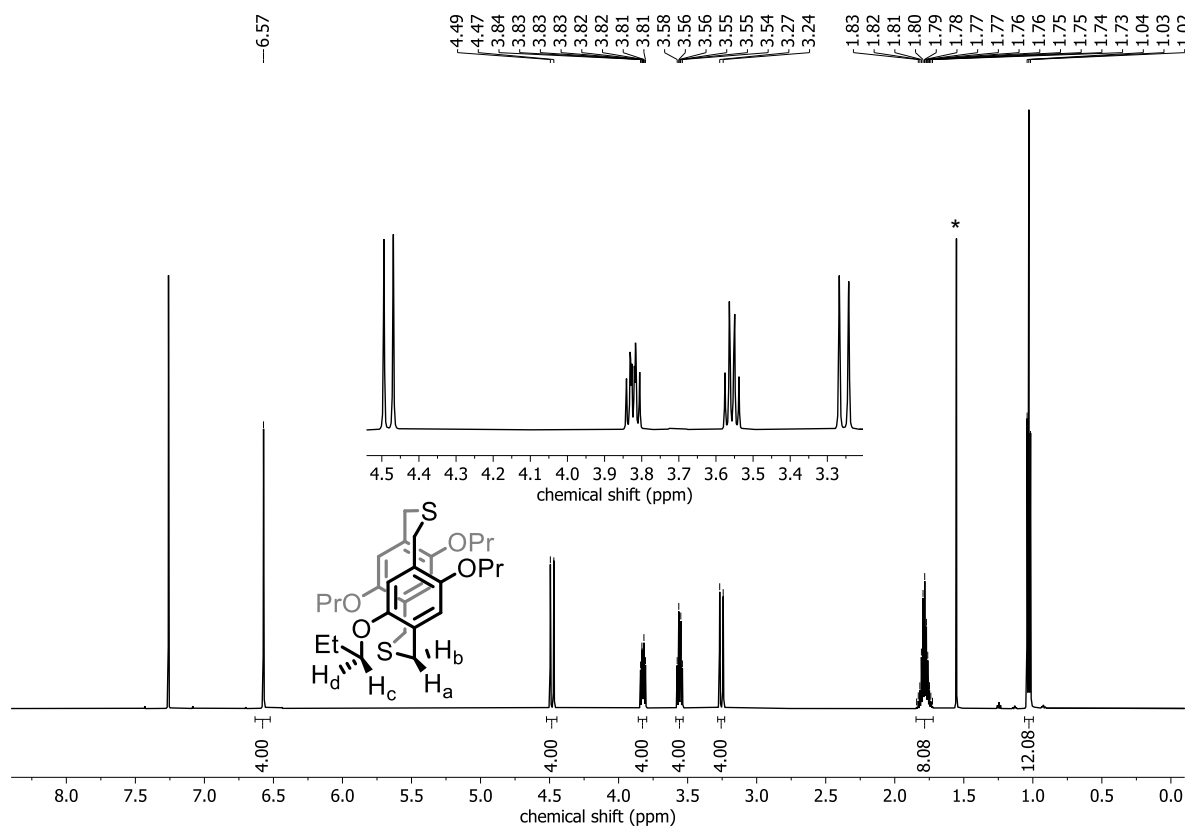
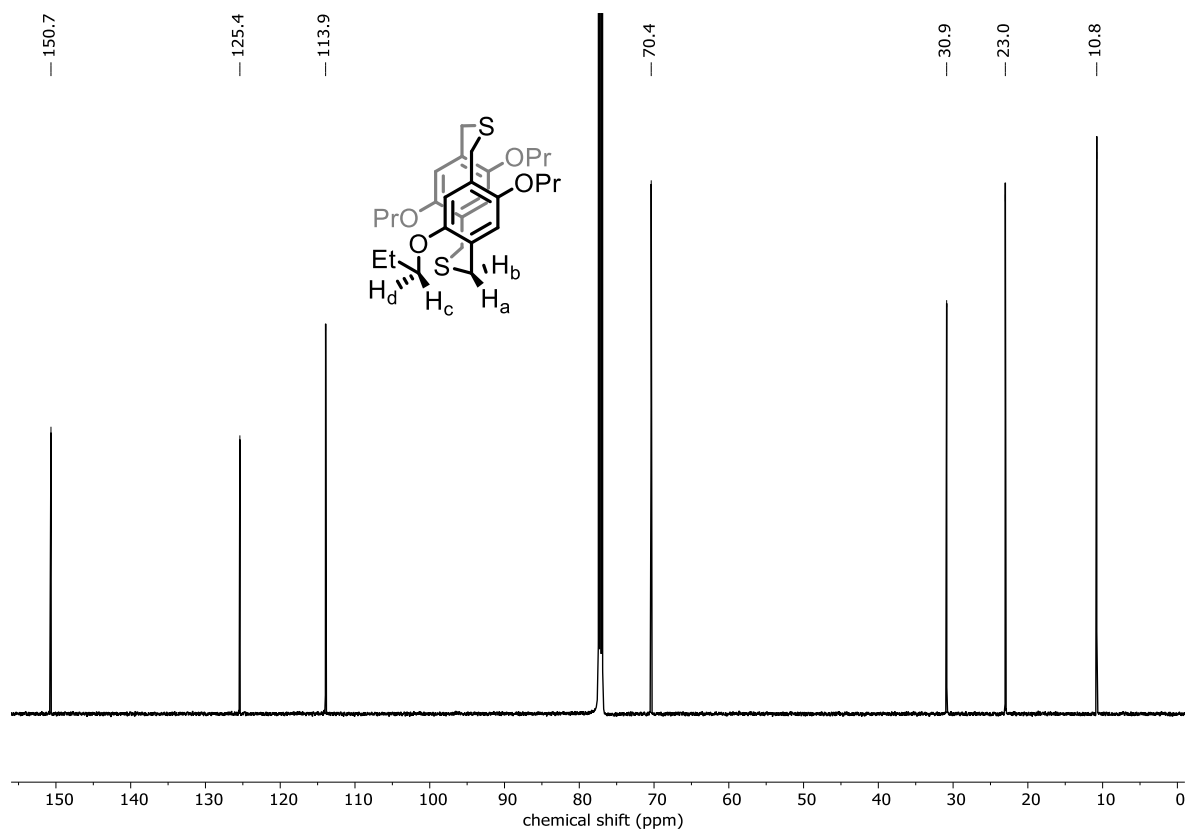
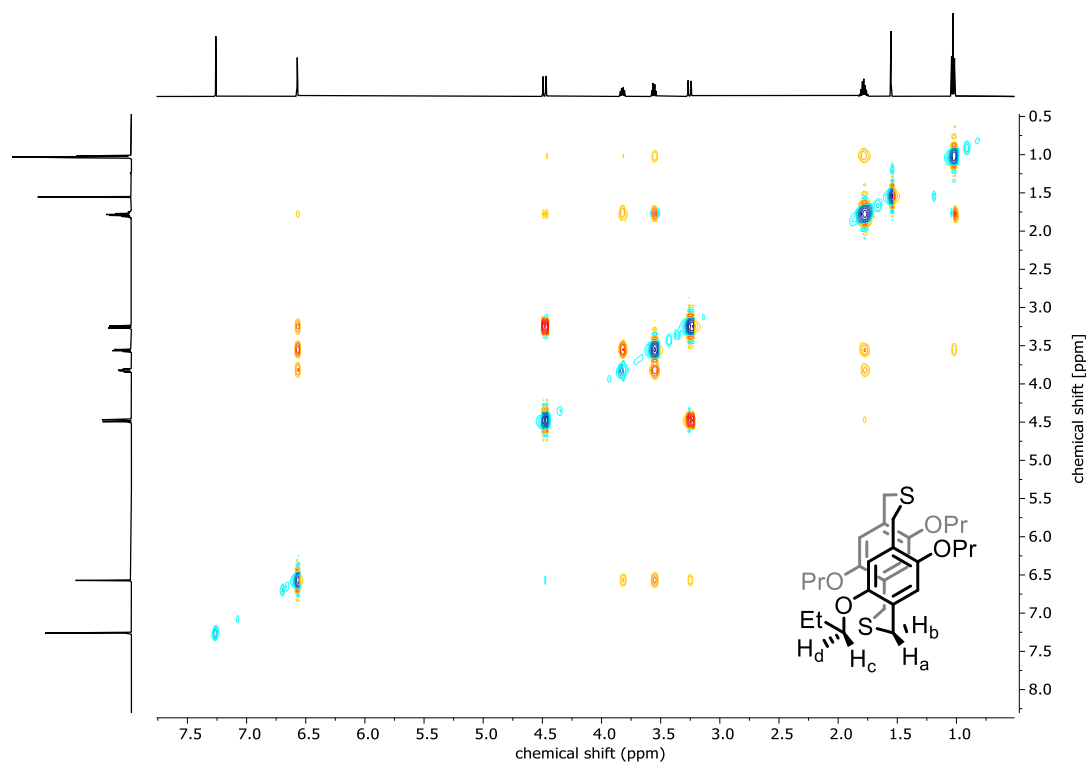
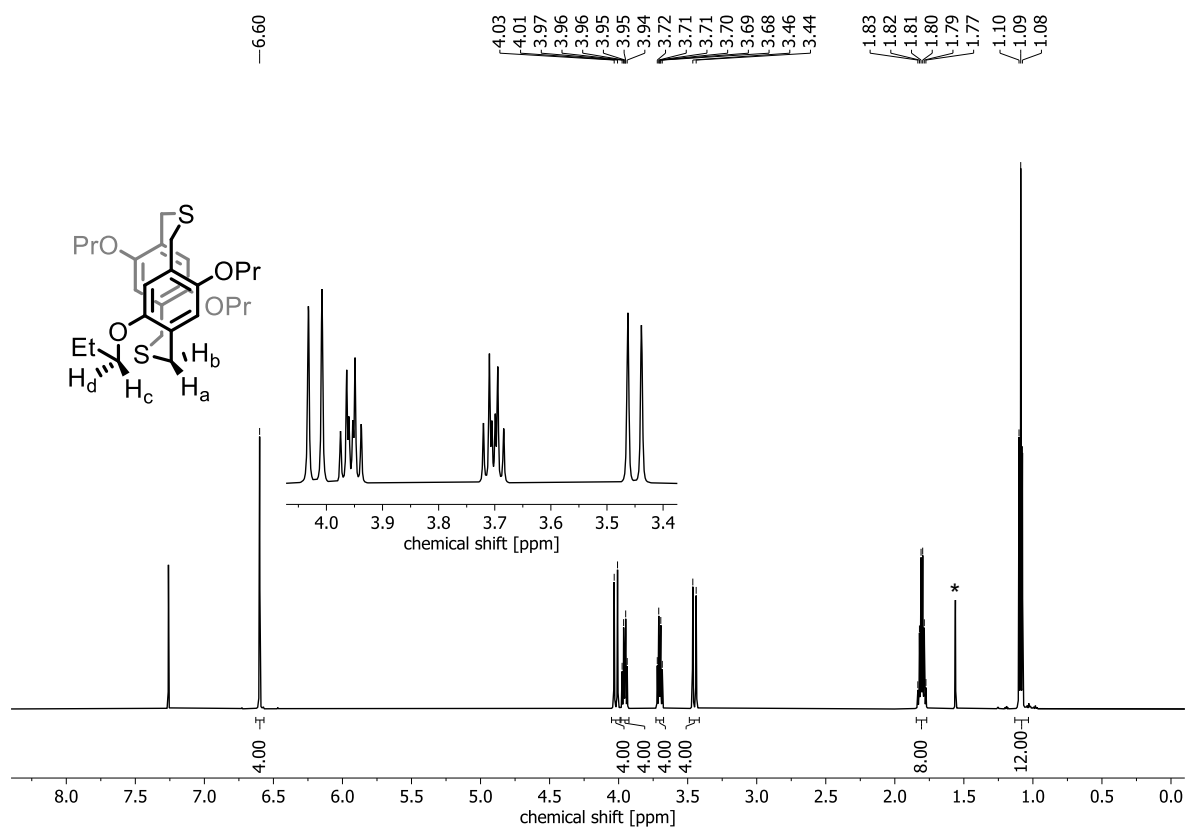
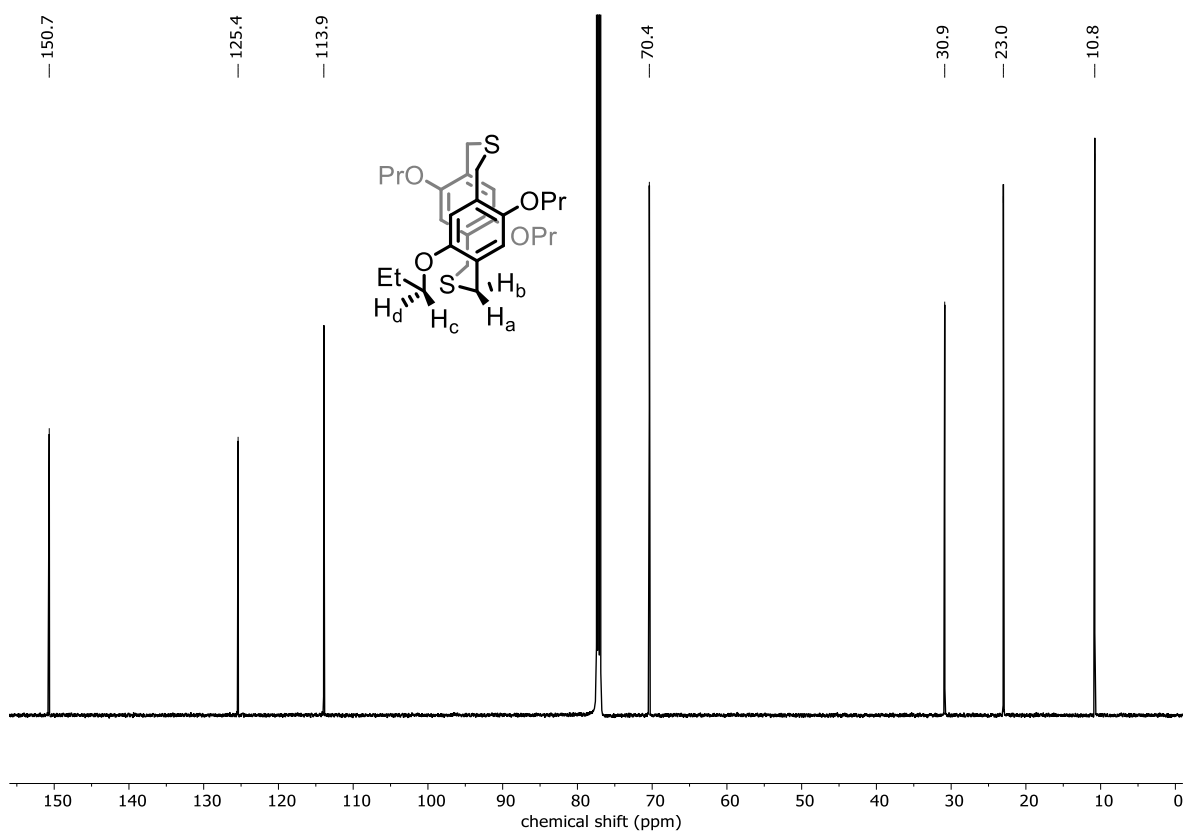
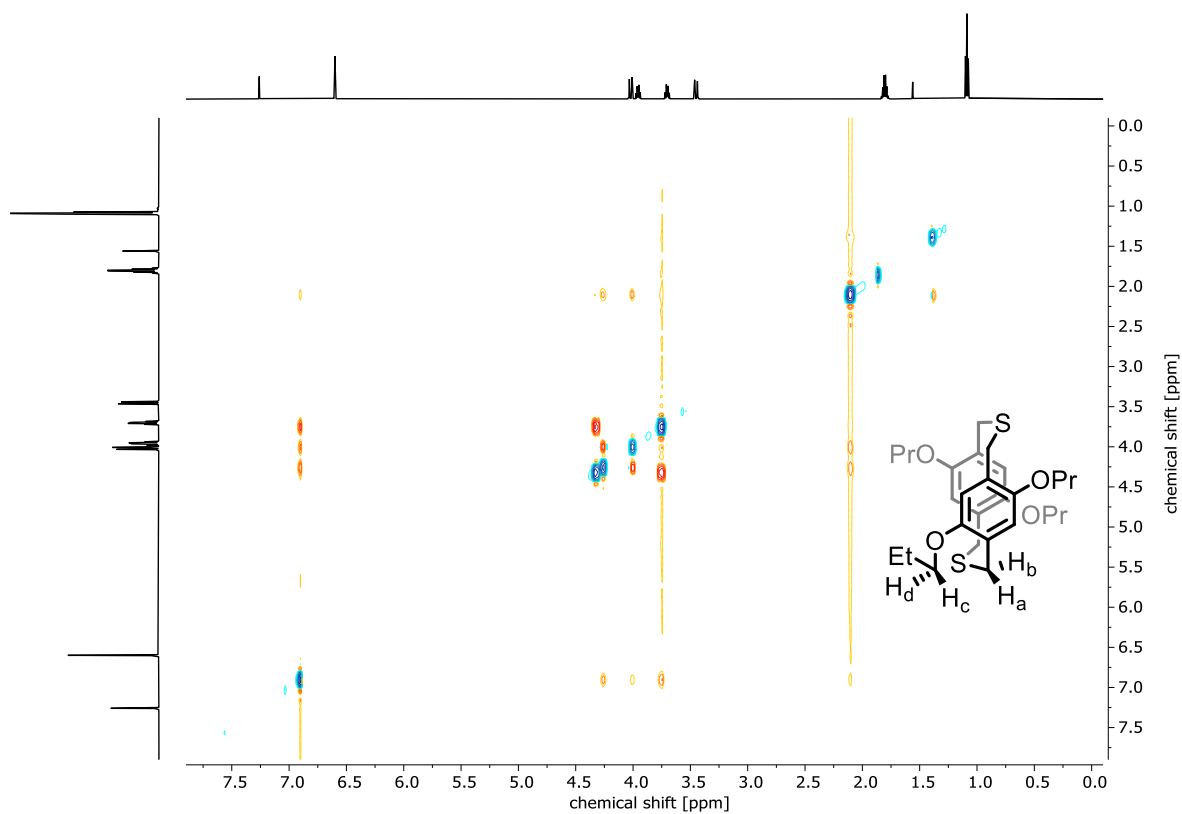


Abbildung 191: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von BrOPr-SS-6.

Abbildung 192: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-2_{syn}**. *Wasser.Abbildung 193: $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-2_{anti}**.

Abbildung 194: ^1H - ^1H -ROESY-NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-2_{syn}**.Abbildung 195: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-2_{anti}**. *Wasser.

Abbildung 196: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-2_{anti}**.Abbildung 197: ^1H - ^1H -ROESY-NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-2_{anti}**.

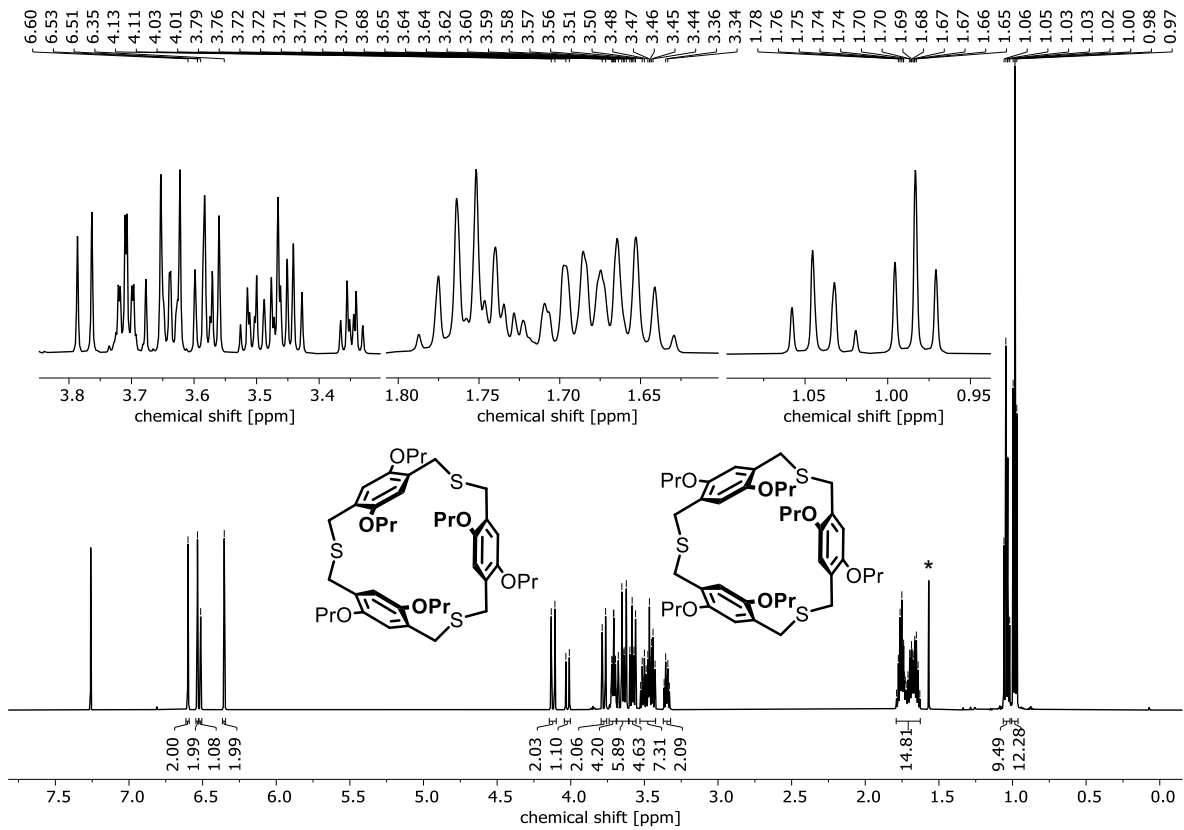


Abbildung 198: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-3_{syn/anti}**. *Wasser.

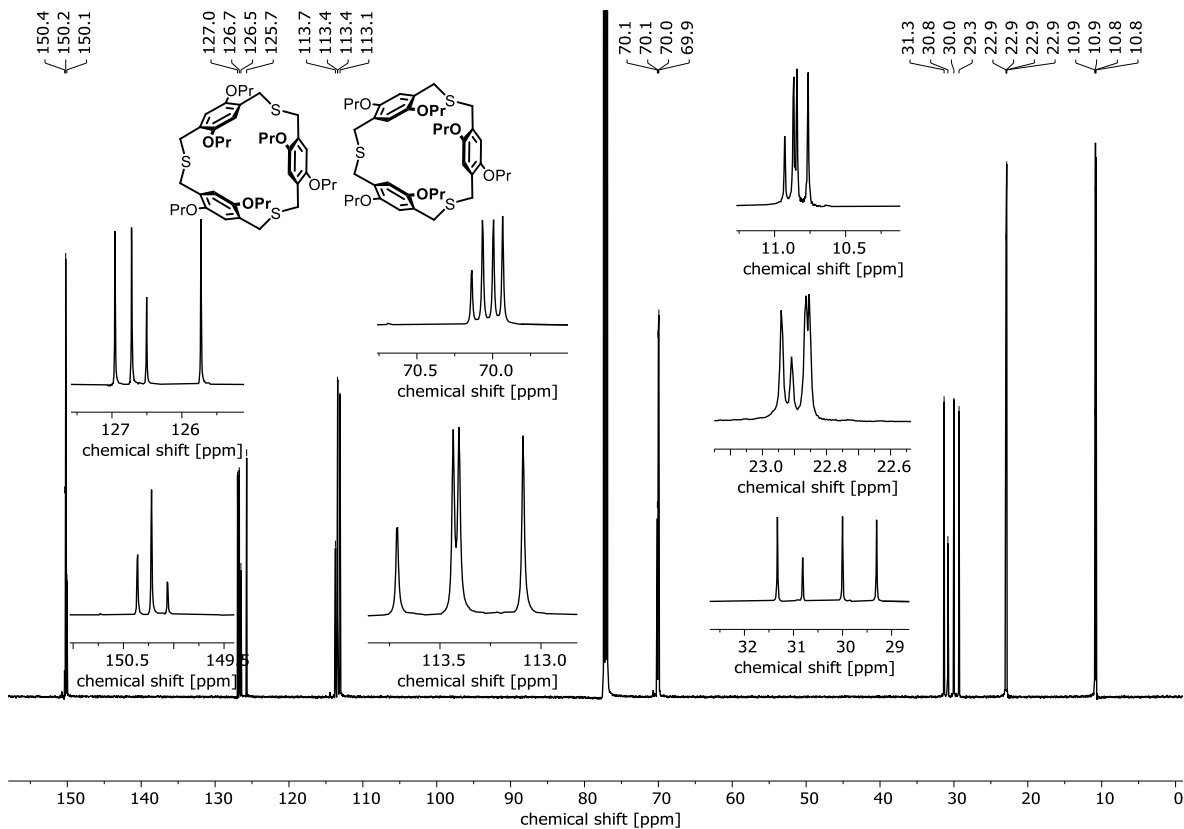


Abbildung 199: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-3_{syn/anti}**.

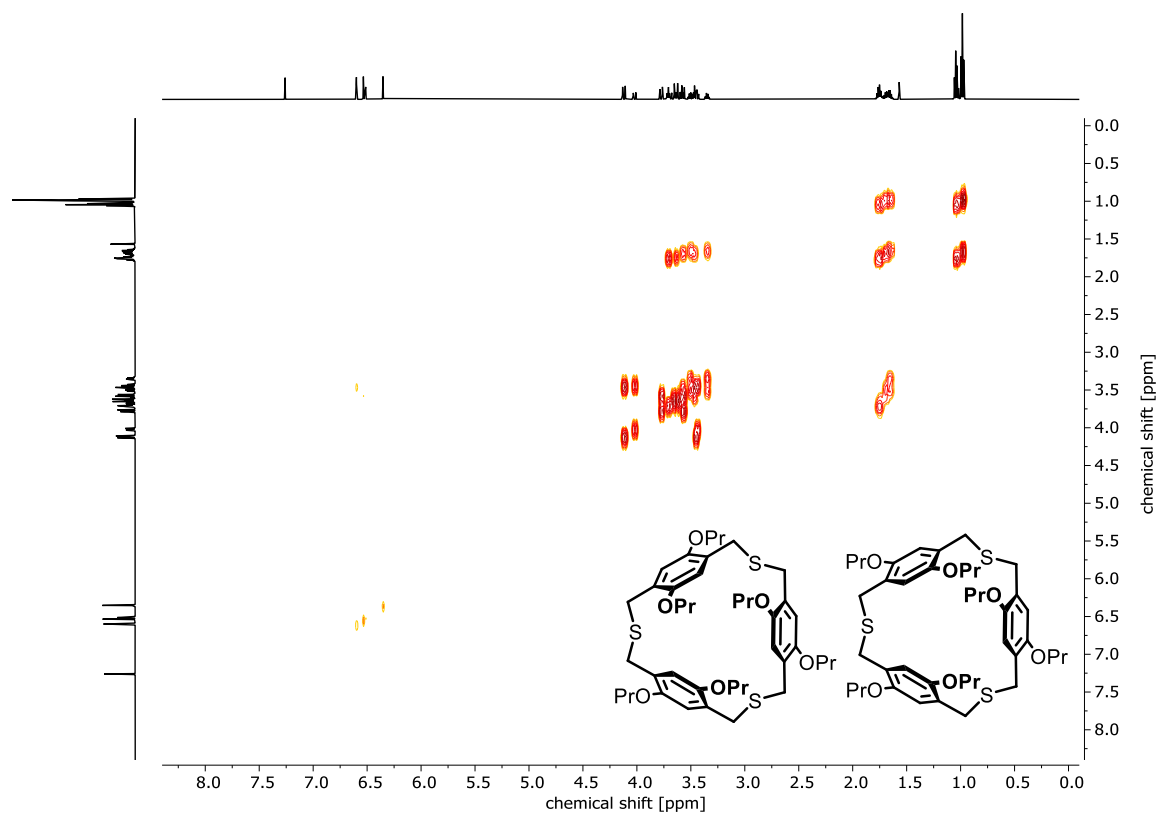


Abbildung 200: ¹H-¹H-COSY-NMR (600 MHz, CDCl₃) von OPr-S-3_{syn/anti}.

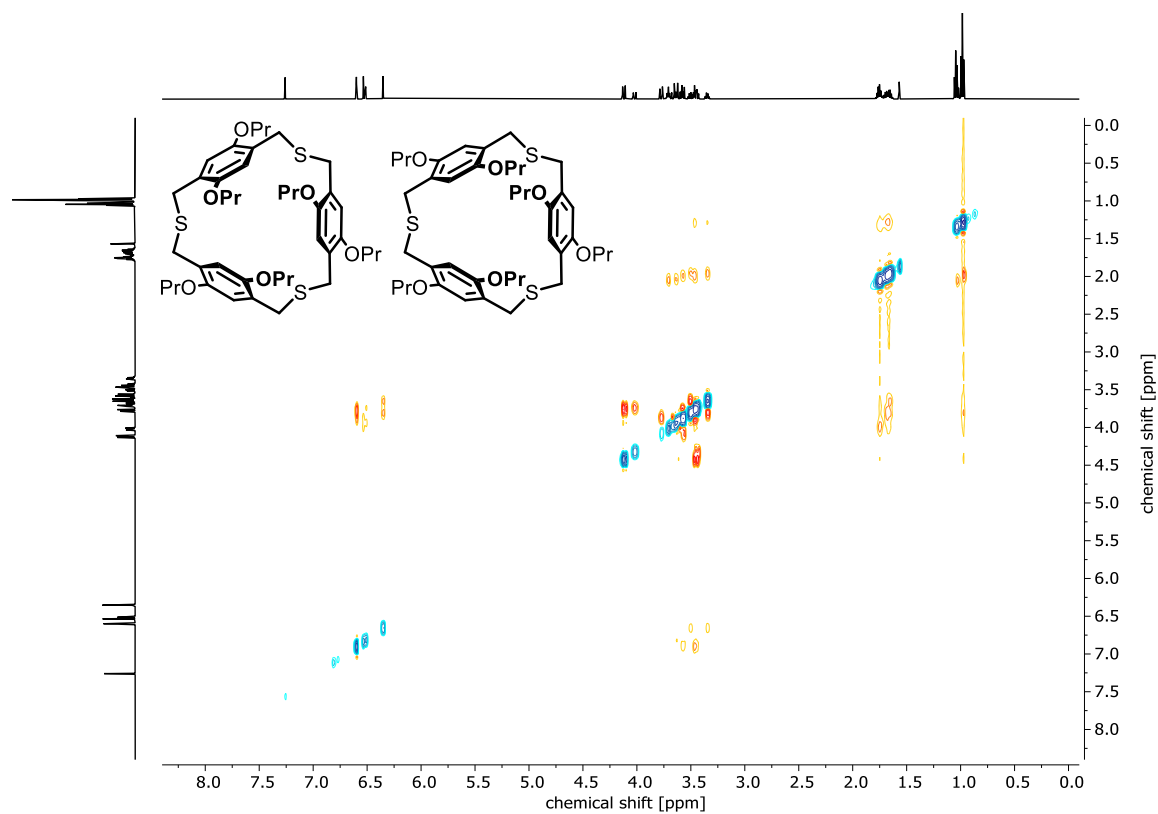


Abbildung 201: ¹H-¹H-ROESY-NMR (600 MHz, CDCl₃) von OPr-S-3_{syn/anti}.

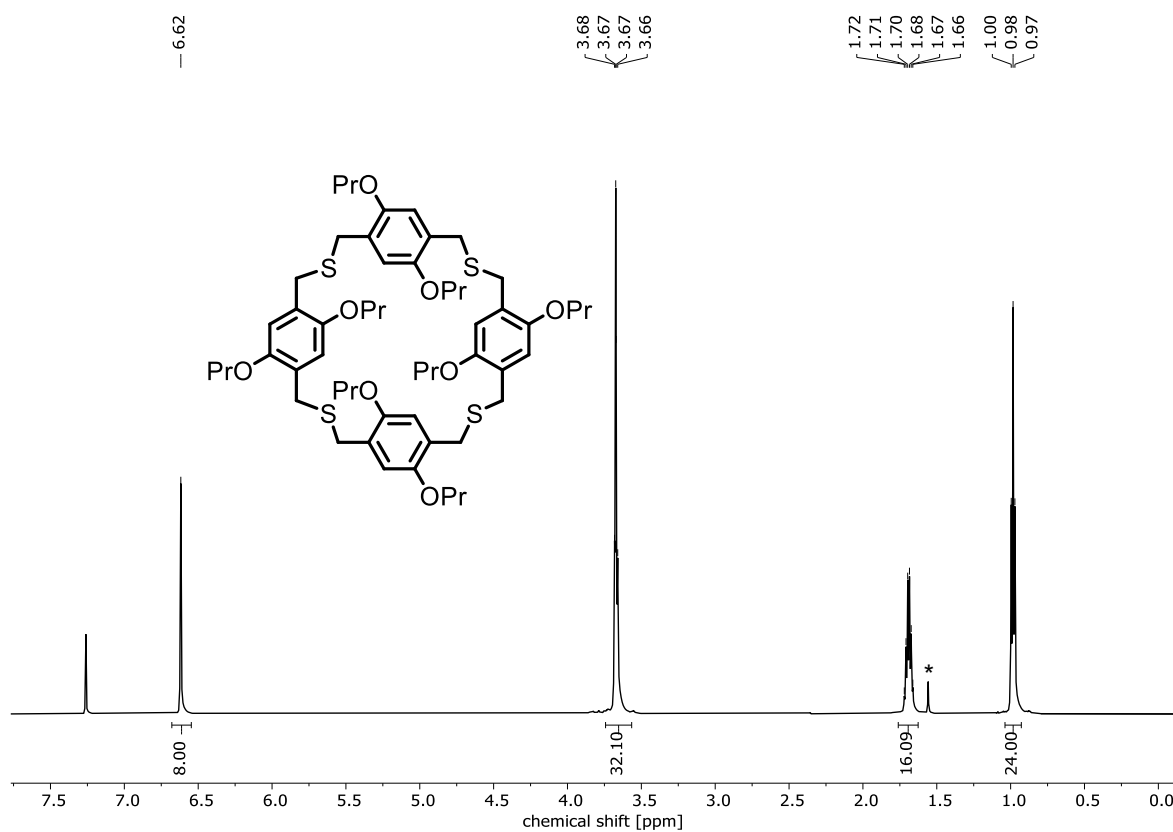


Abbildung 202: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von OPr-S-4. *Wasser.

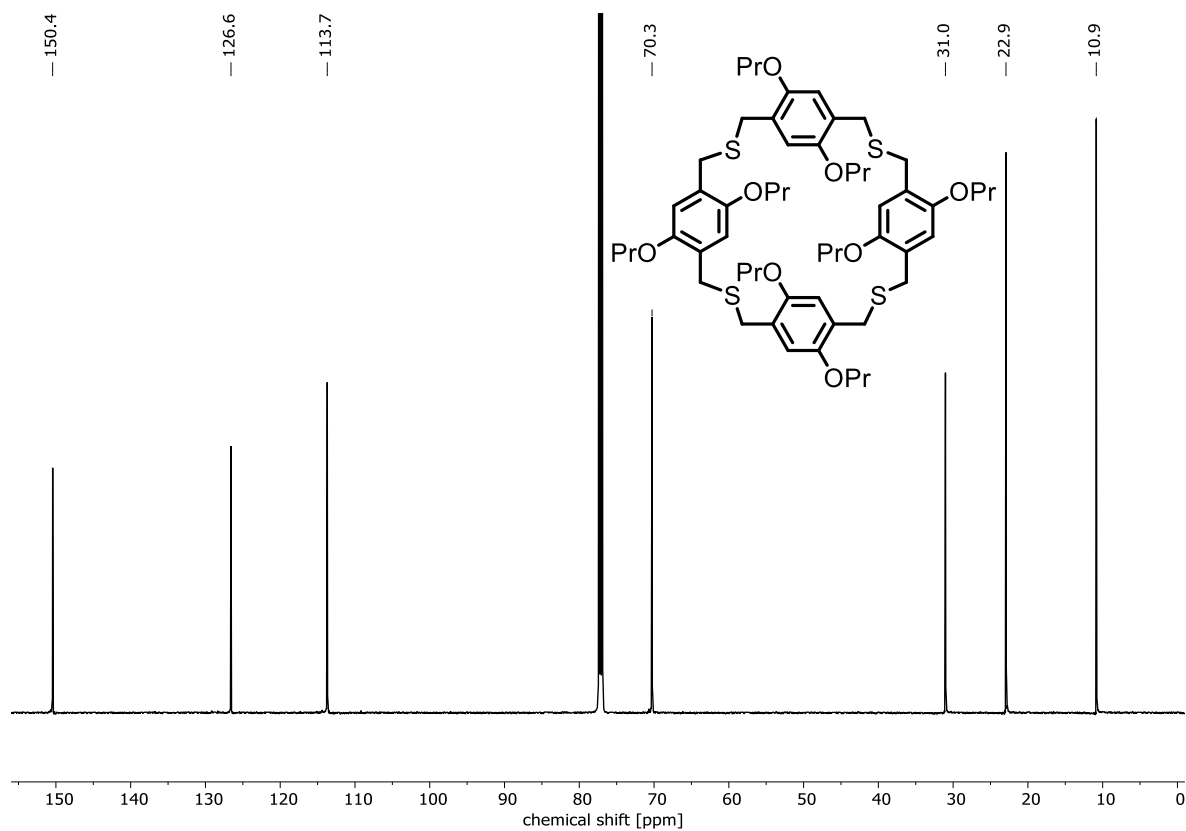
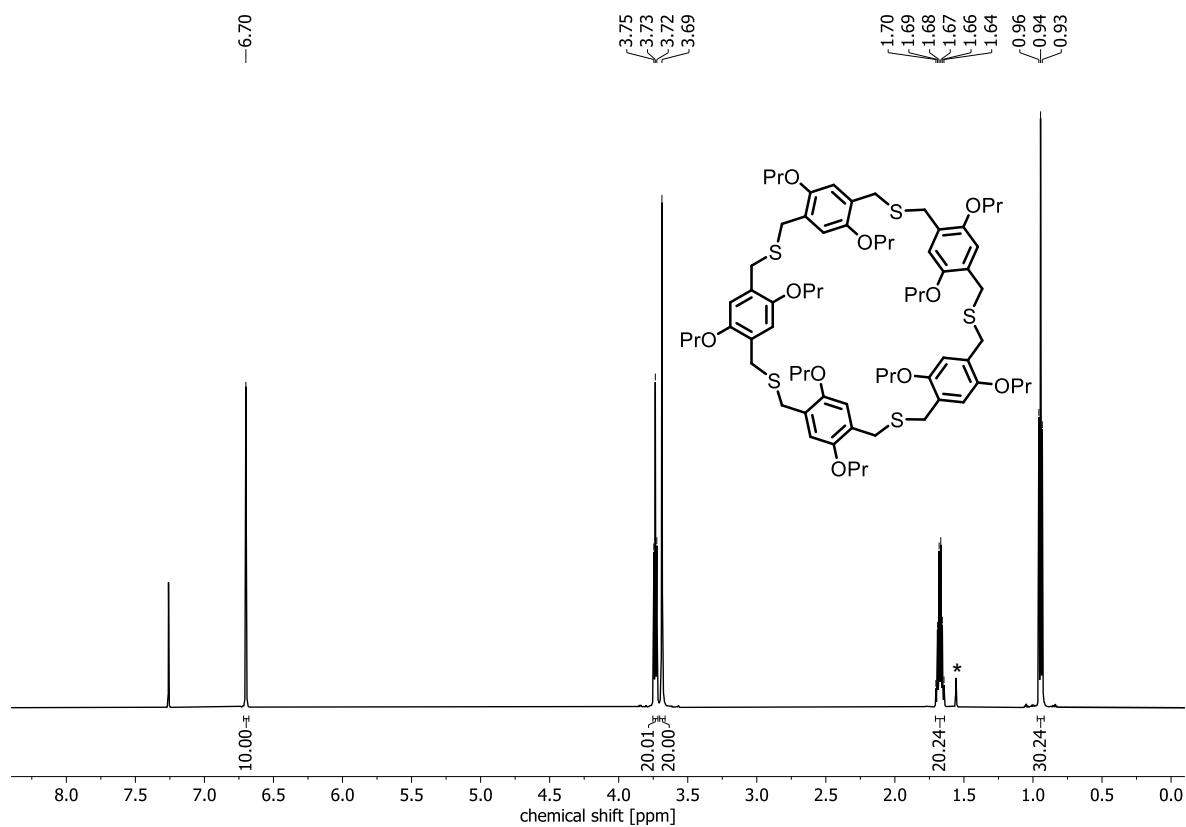
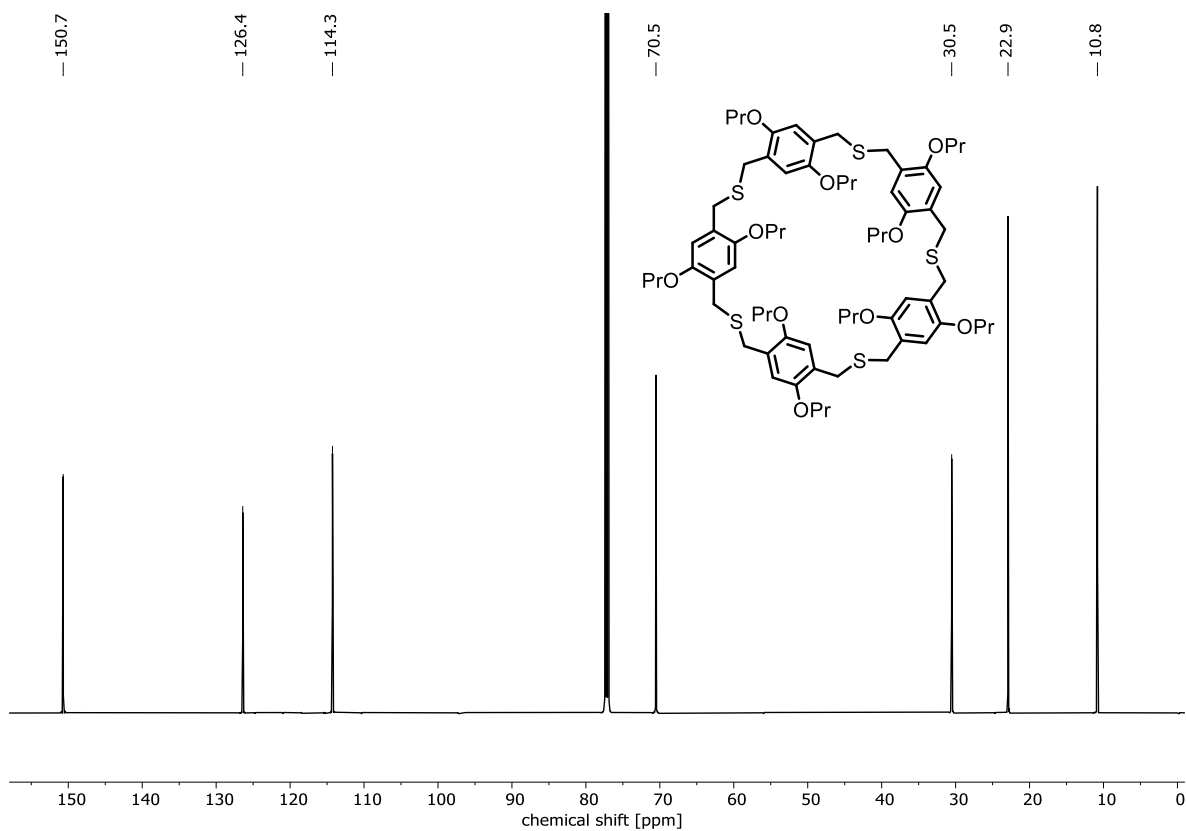
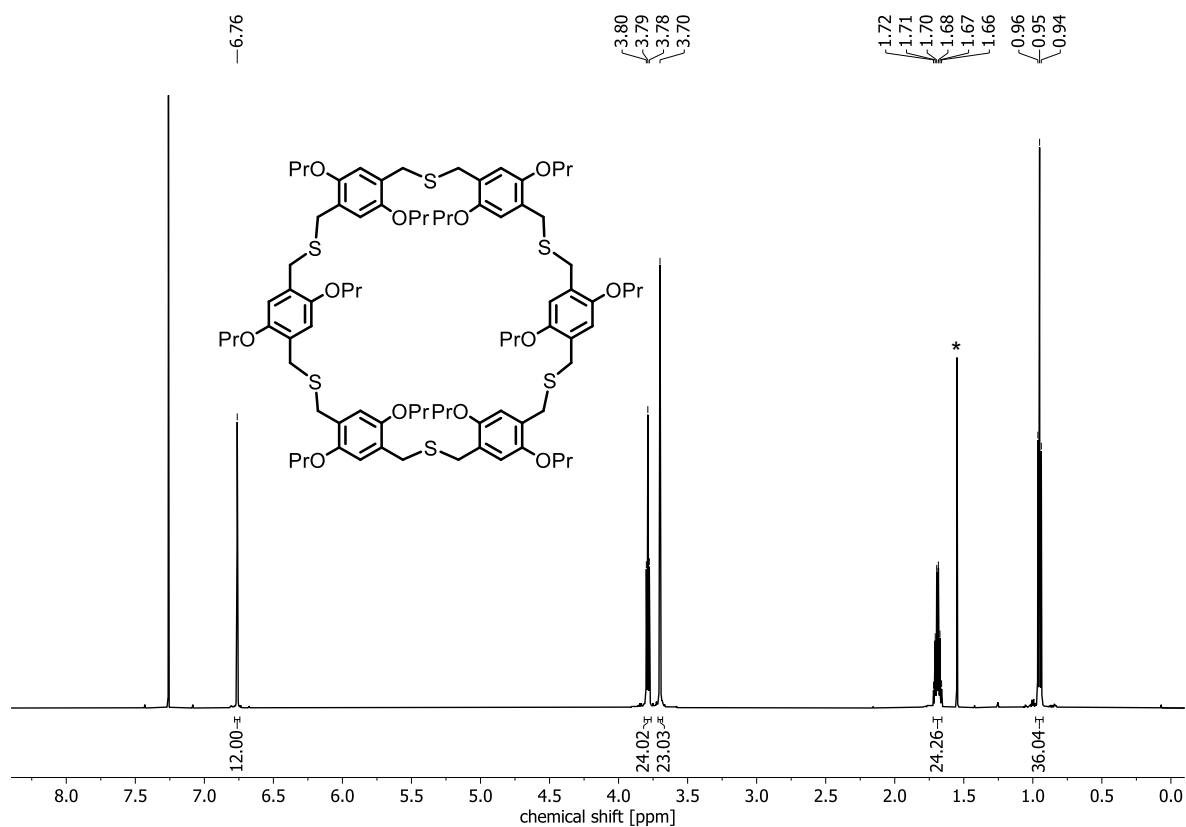
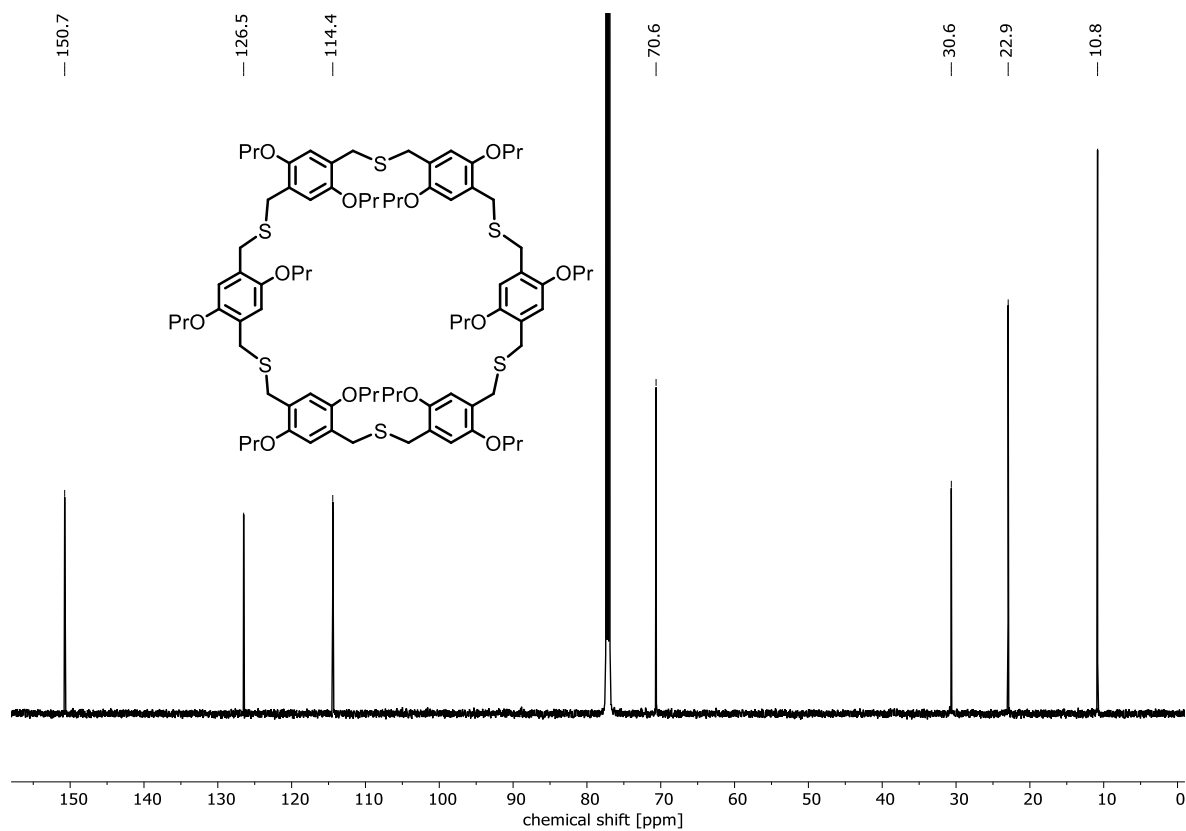


Abbildung 203: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von OPr-S-4.

Abbildung 204: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von OPr-S-5. *Wasser.Abbildung 205: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von OPr-S-5.

Abbildung 206: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von OPr-S-6. *Wasser.Abbildung 207: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von OPr-S-6.

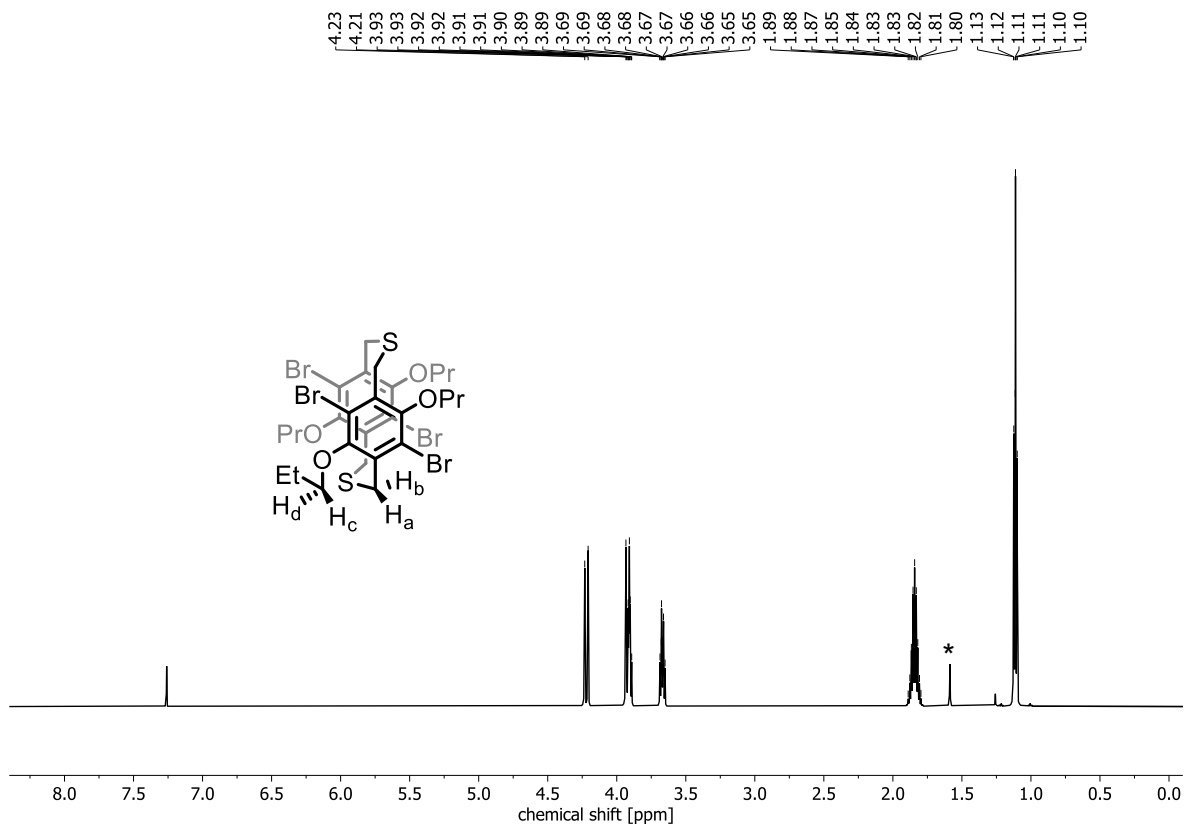


Abbildung 208: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von BrOPr-S-2_{syn}. *Wasser.

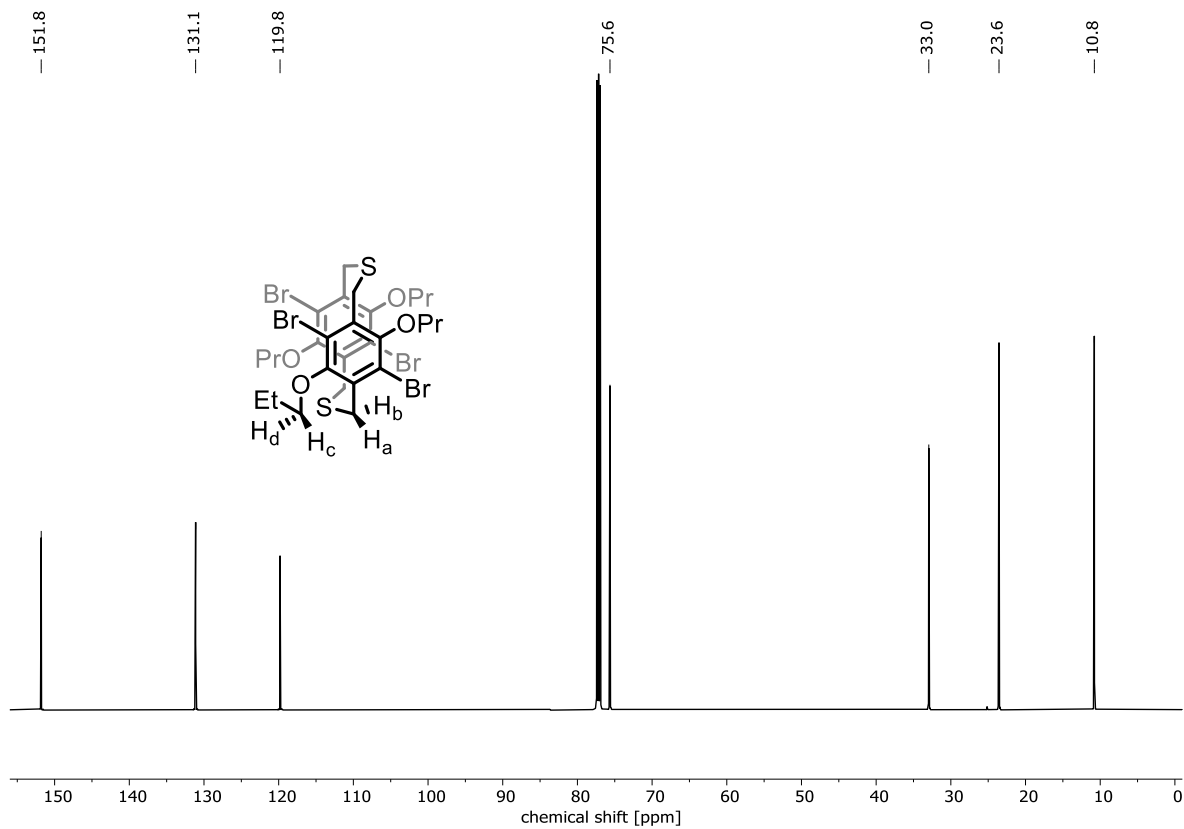
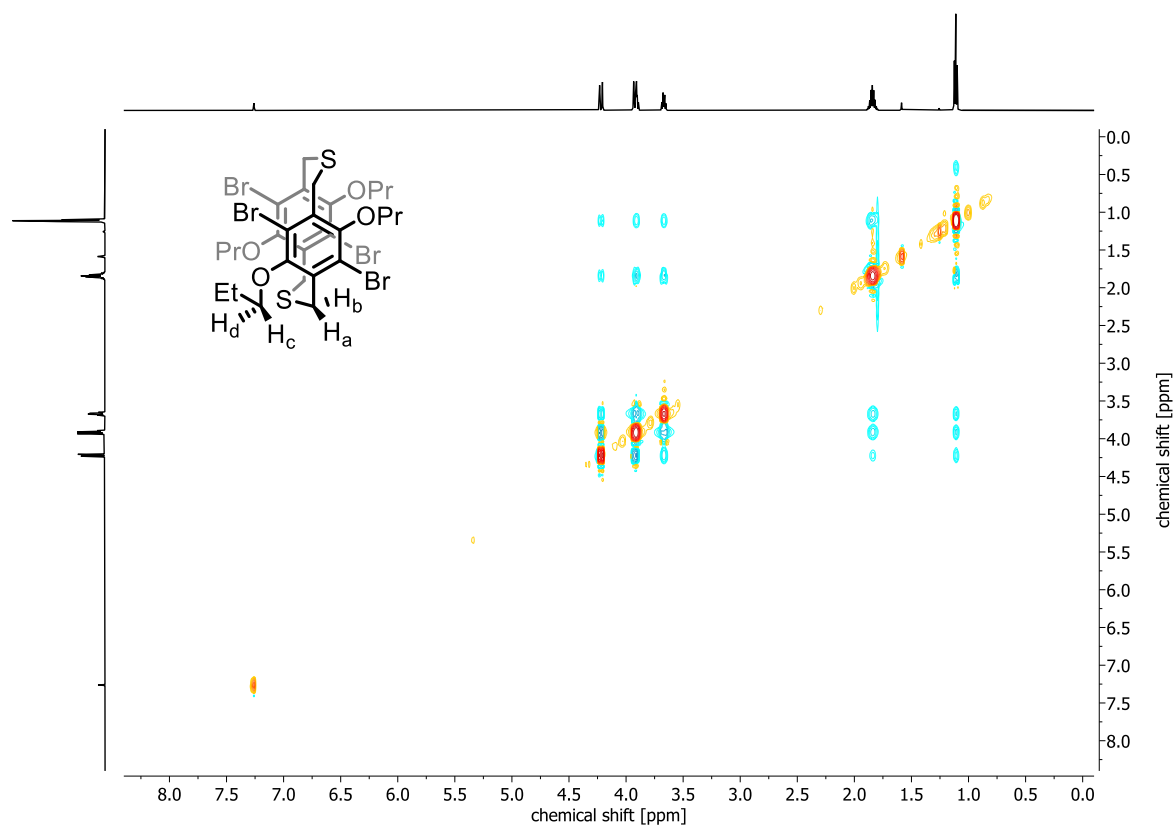
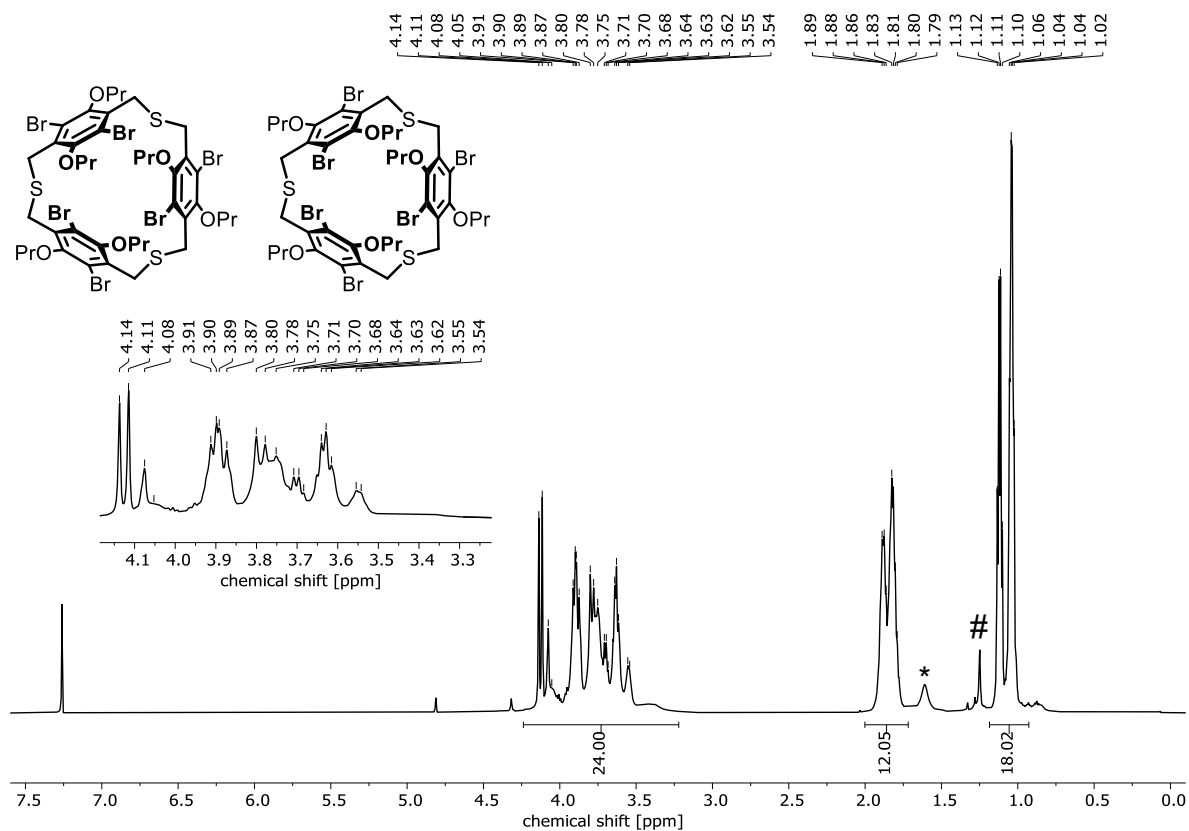
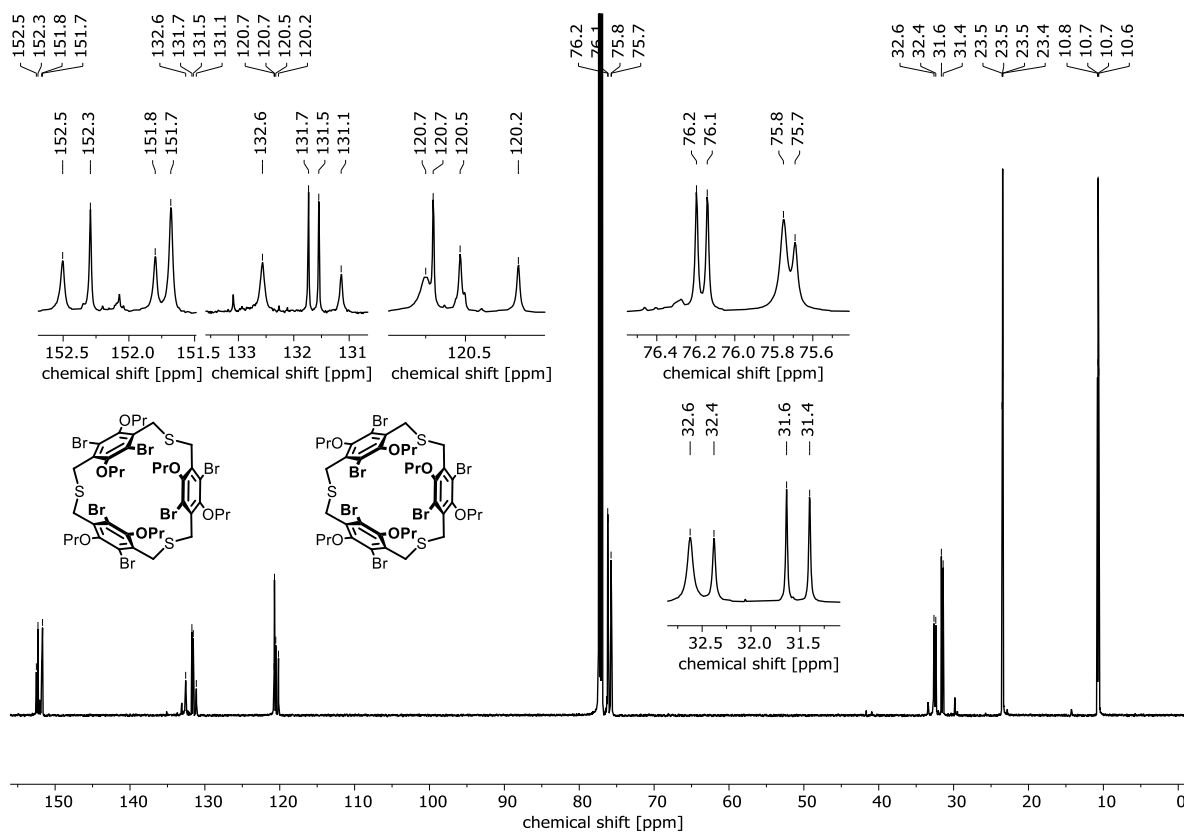
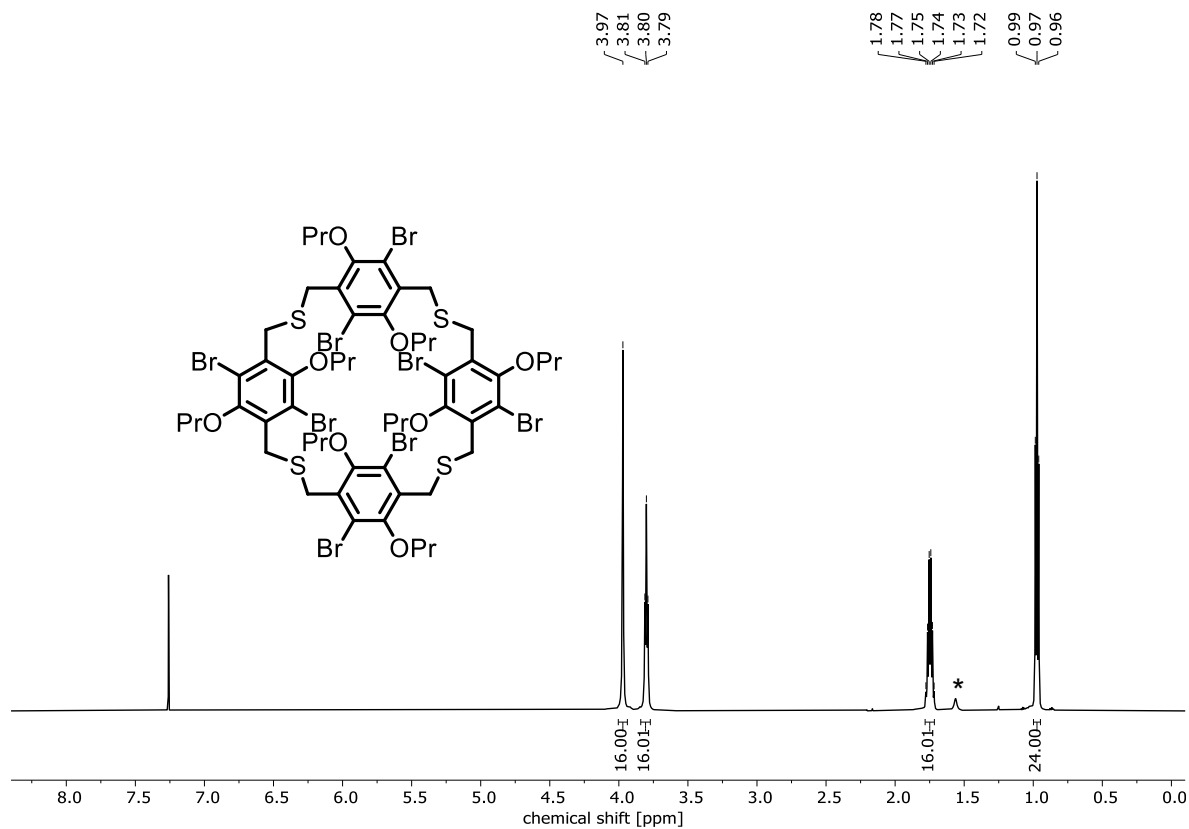
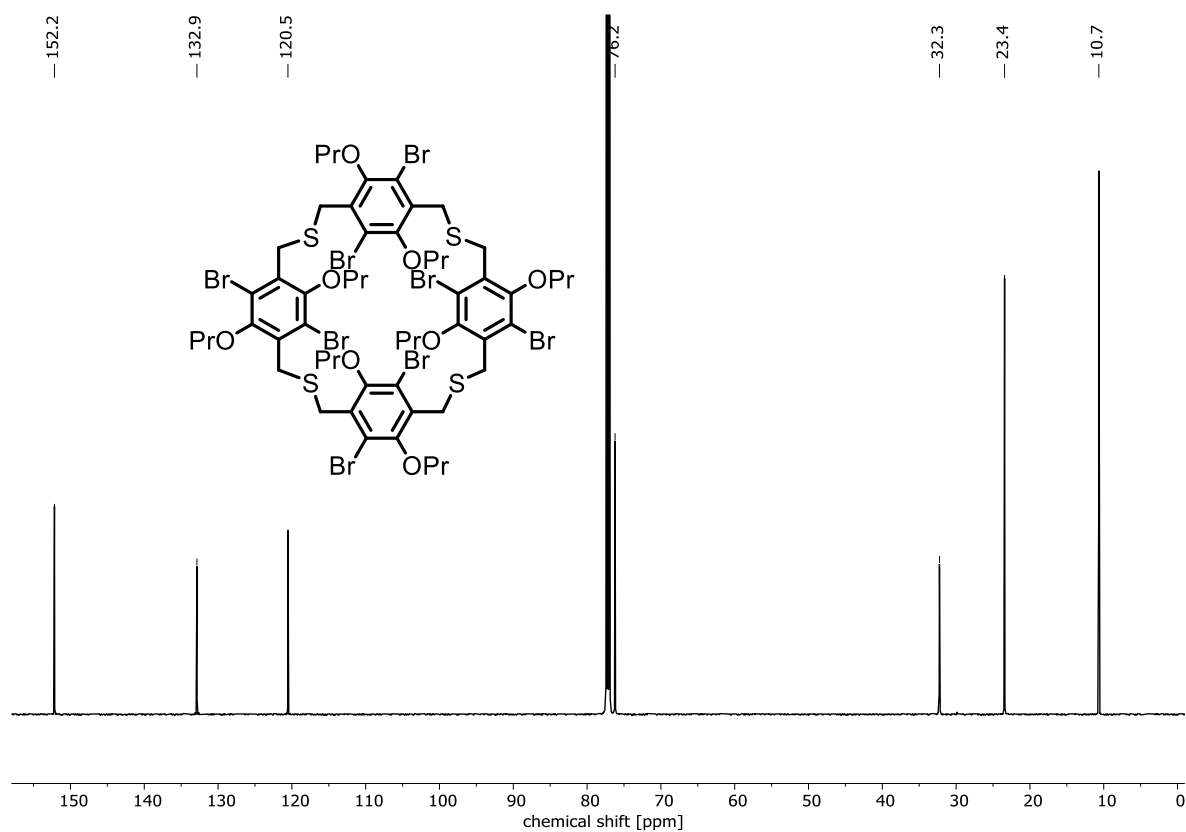
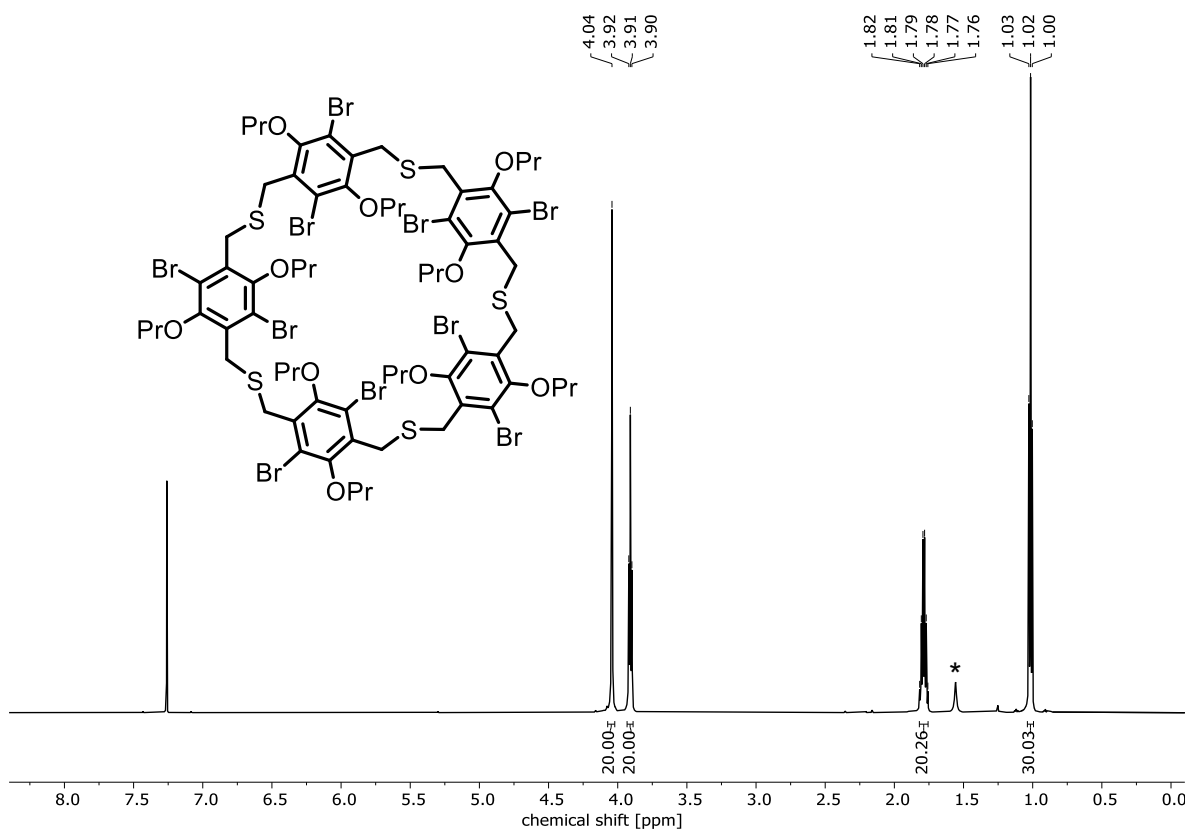
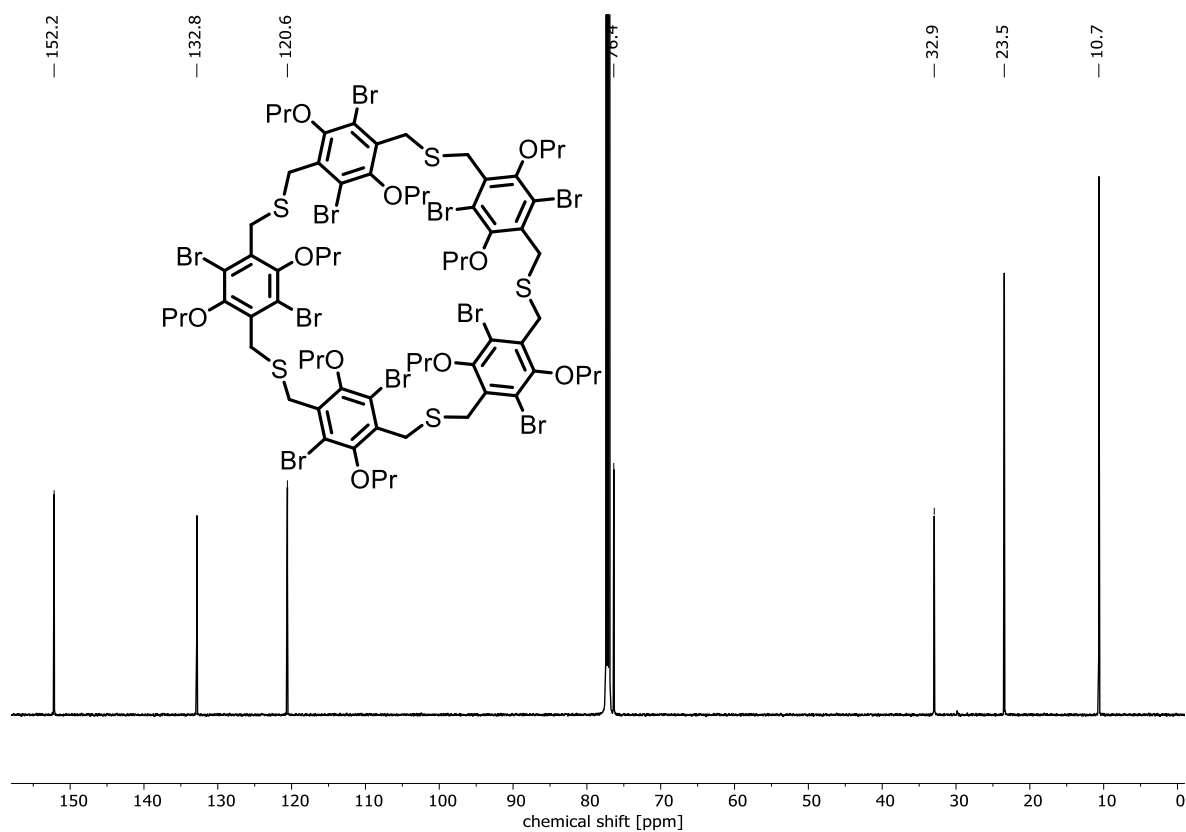
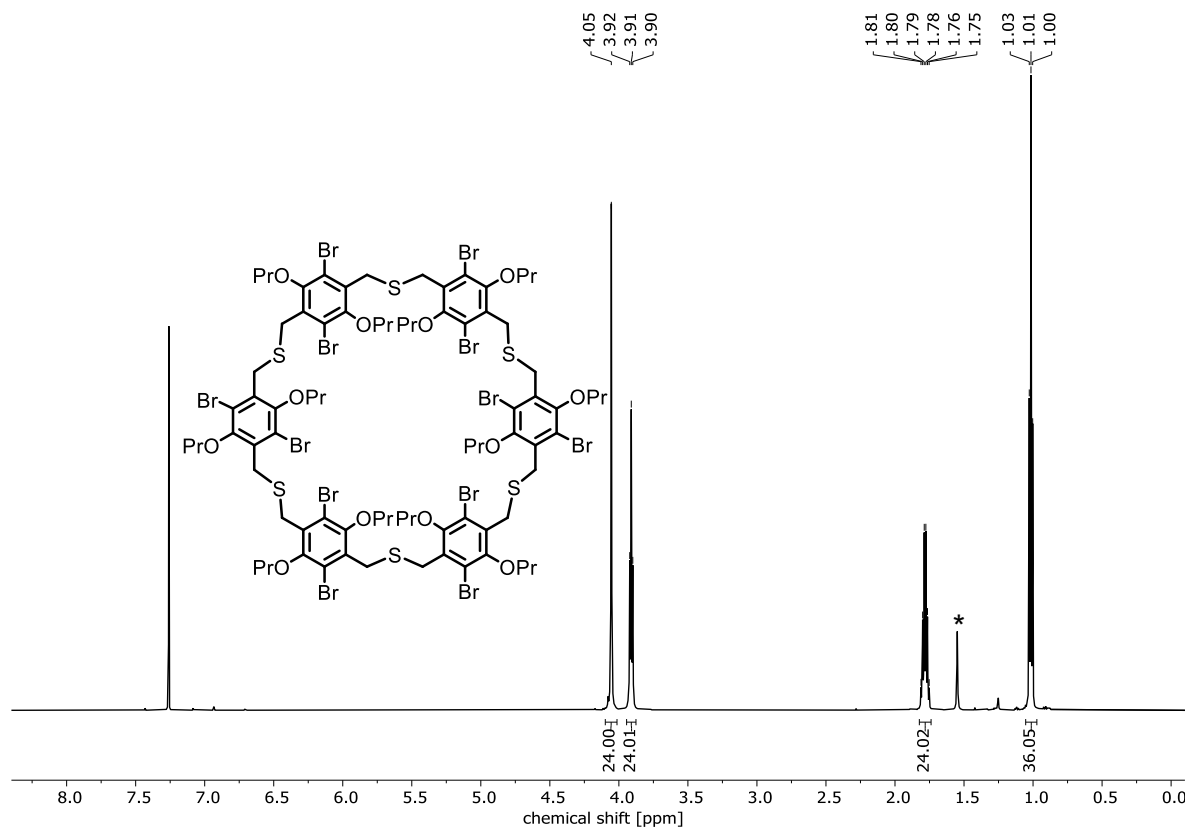


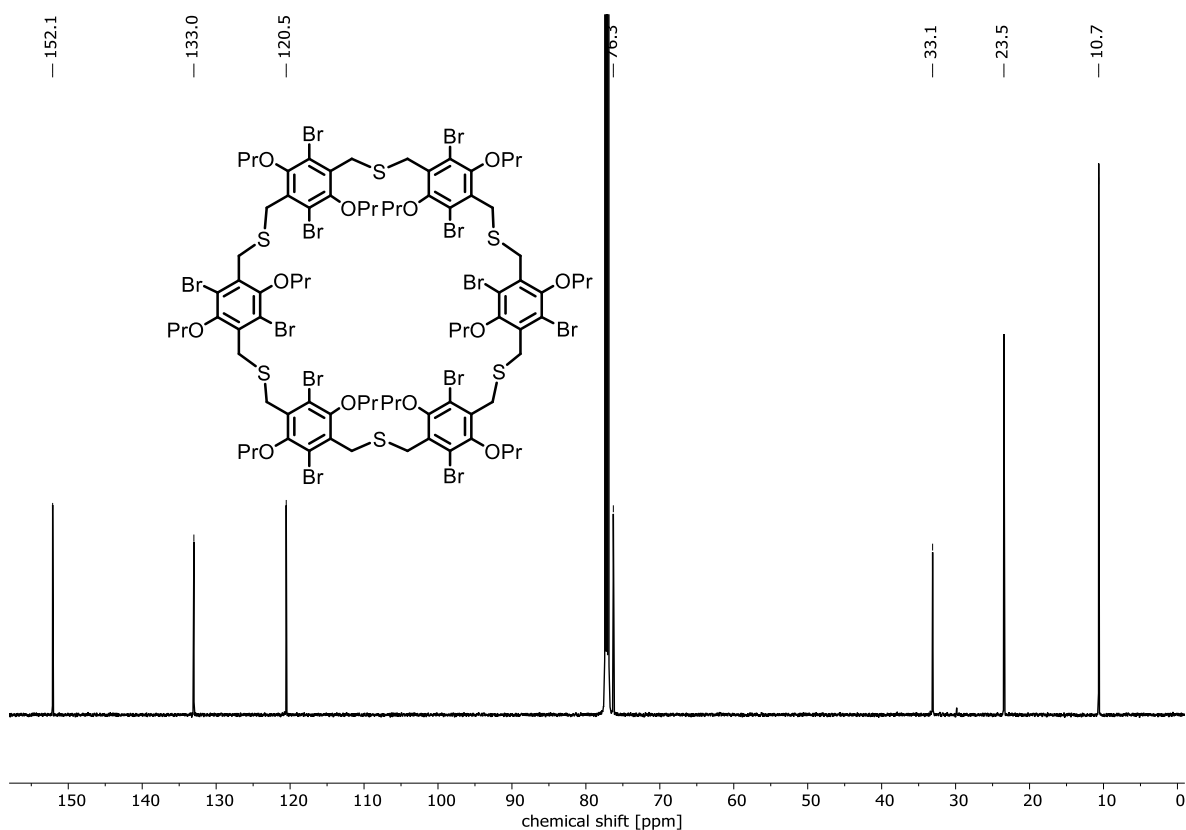
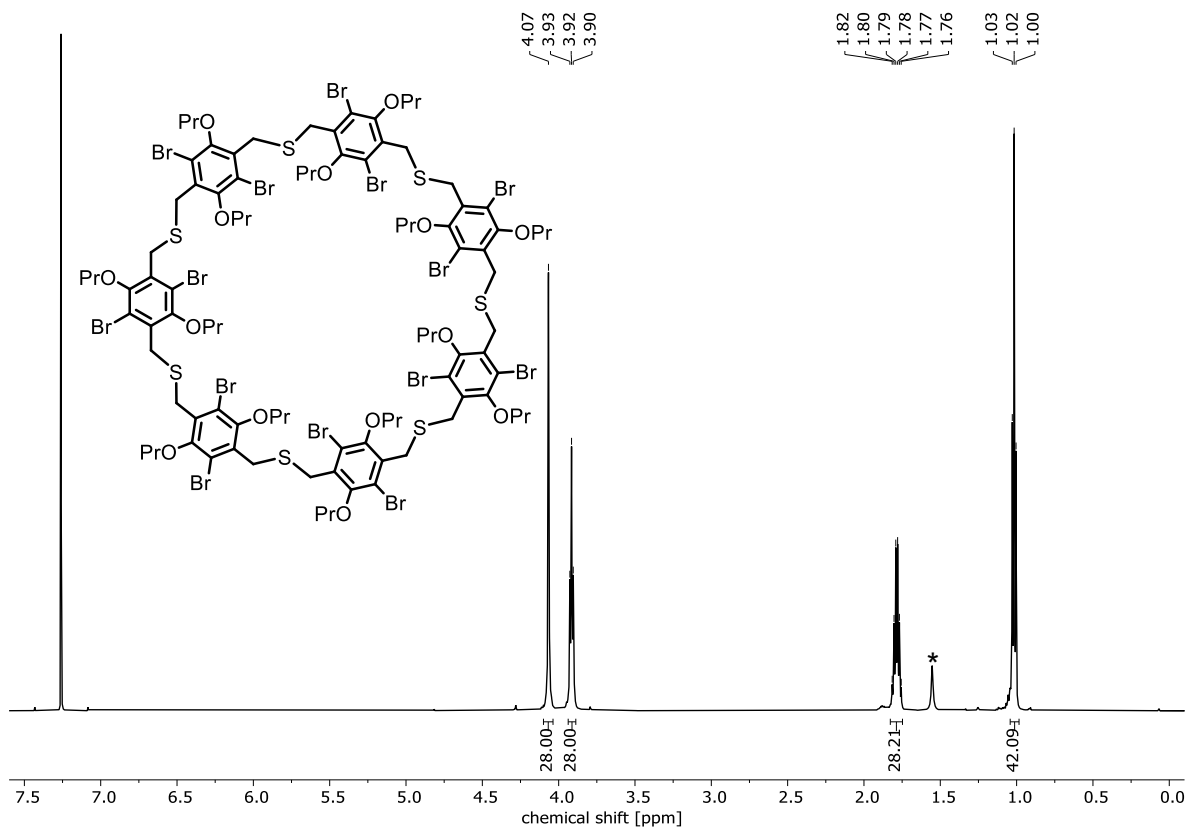
Abbildung 209: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von BrOPr-S-2_{syn}.

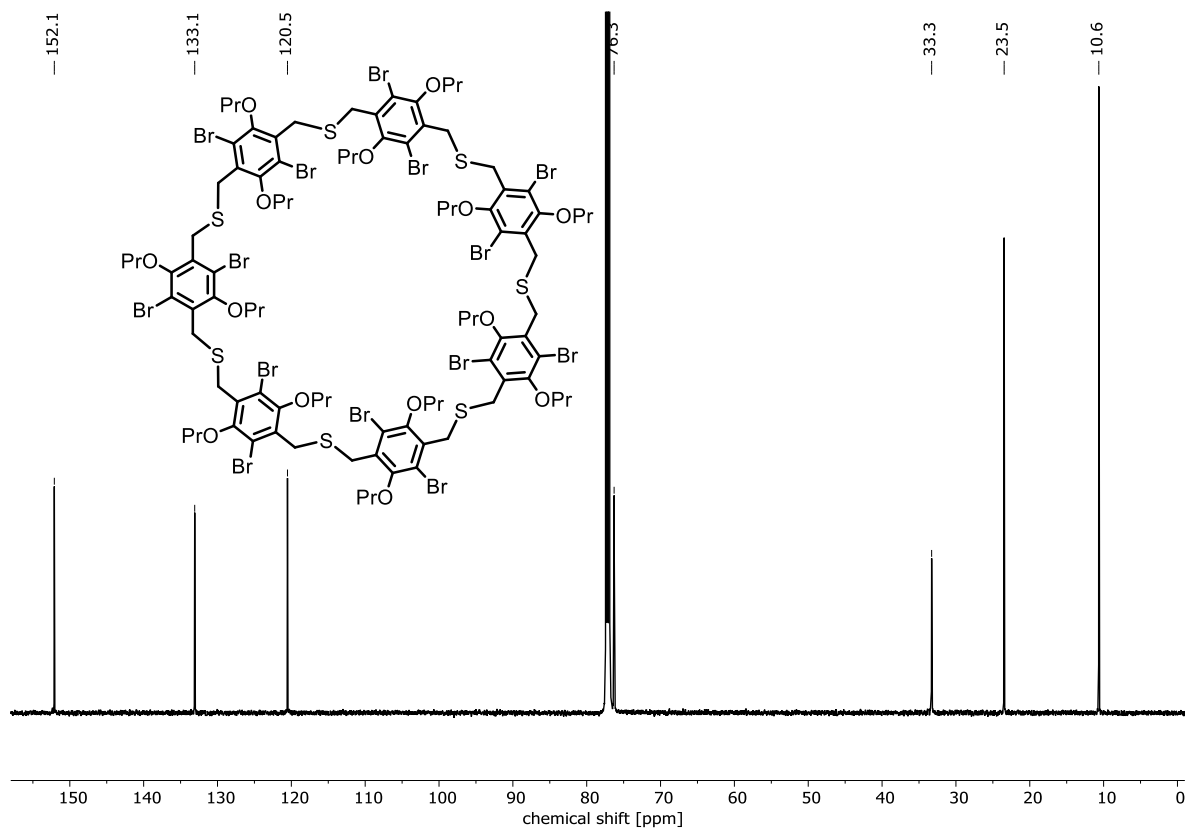
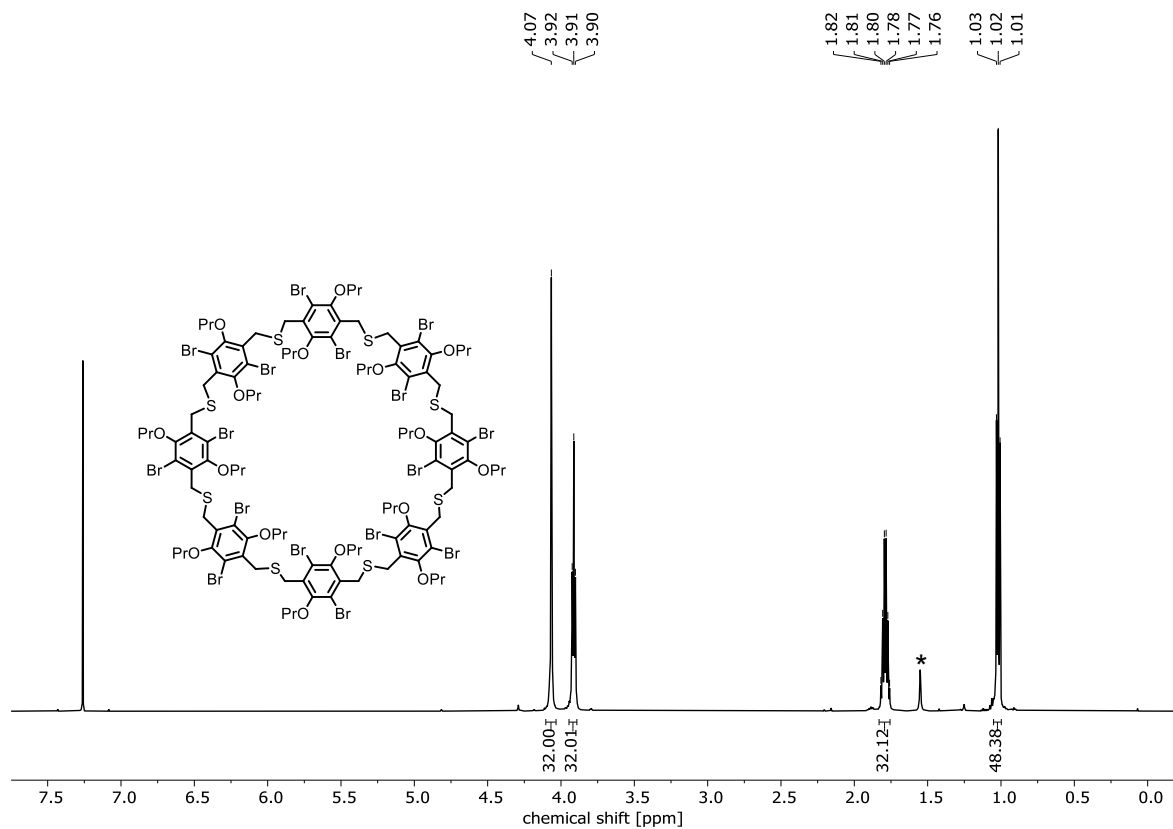
Abbildung 210: ^1H - ^1H -NOESY (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SO₂-2_{syn}**.Abbildung 211: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-3_{syn/anti}**. *Wasser. #Schliff fett.

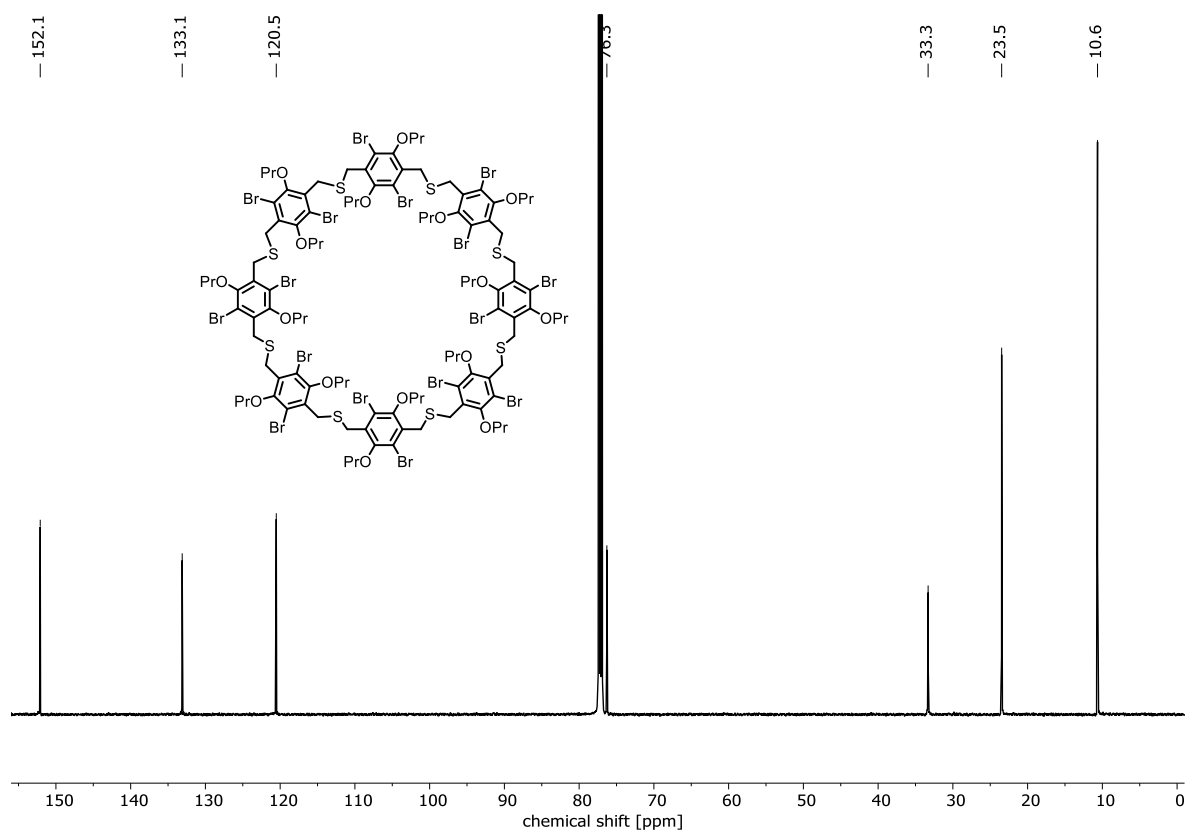
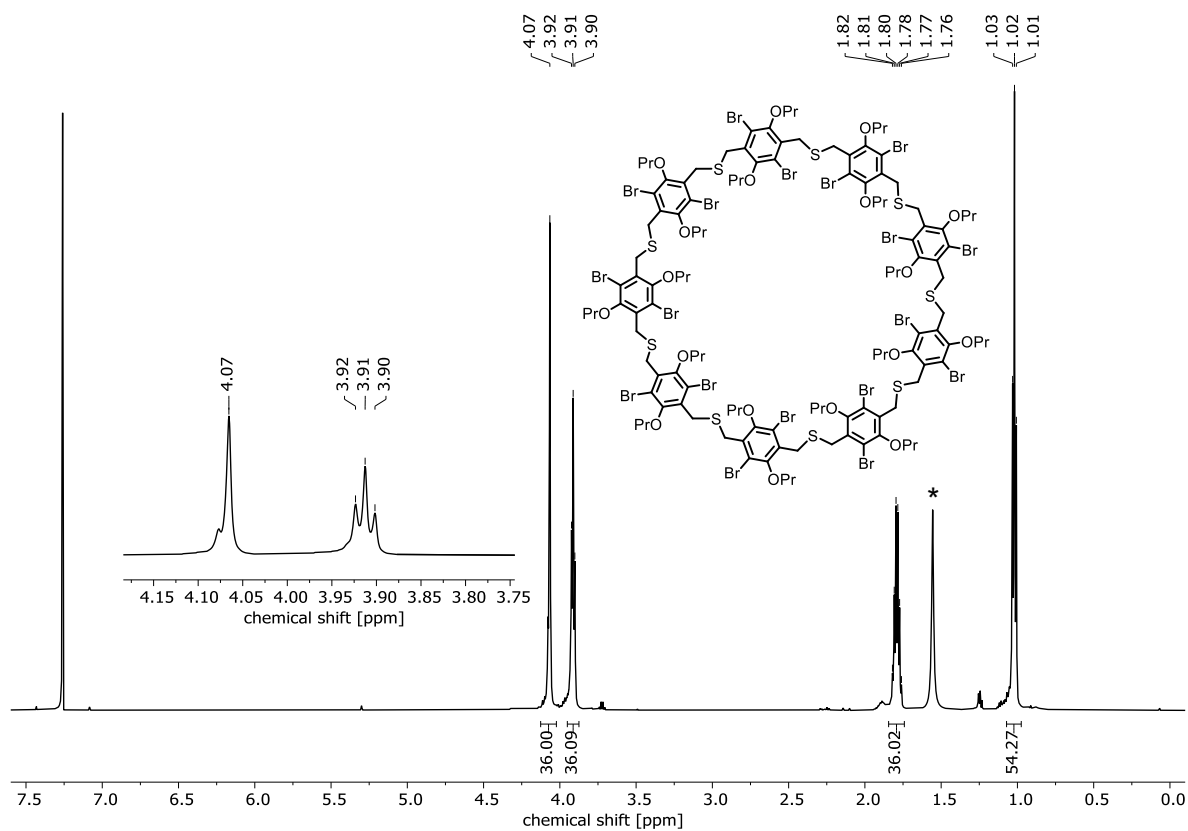
Abbildung 212: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-3**_{syn/anti}.Abbildung 213: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-4**. *Wasser.

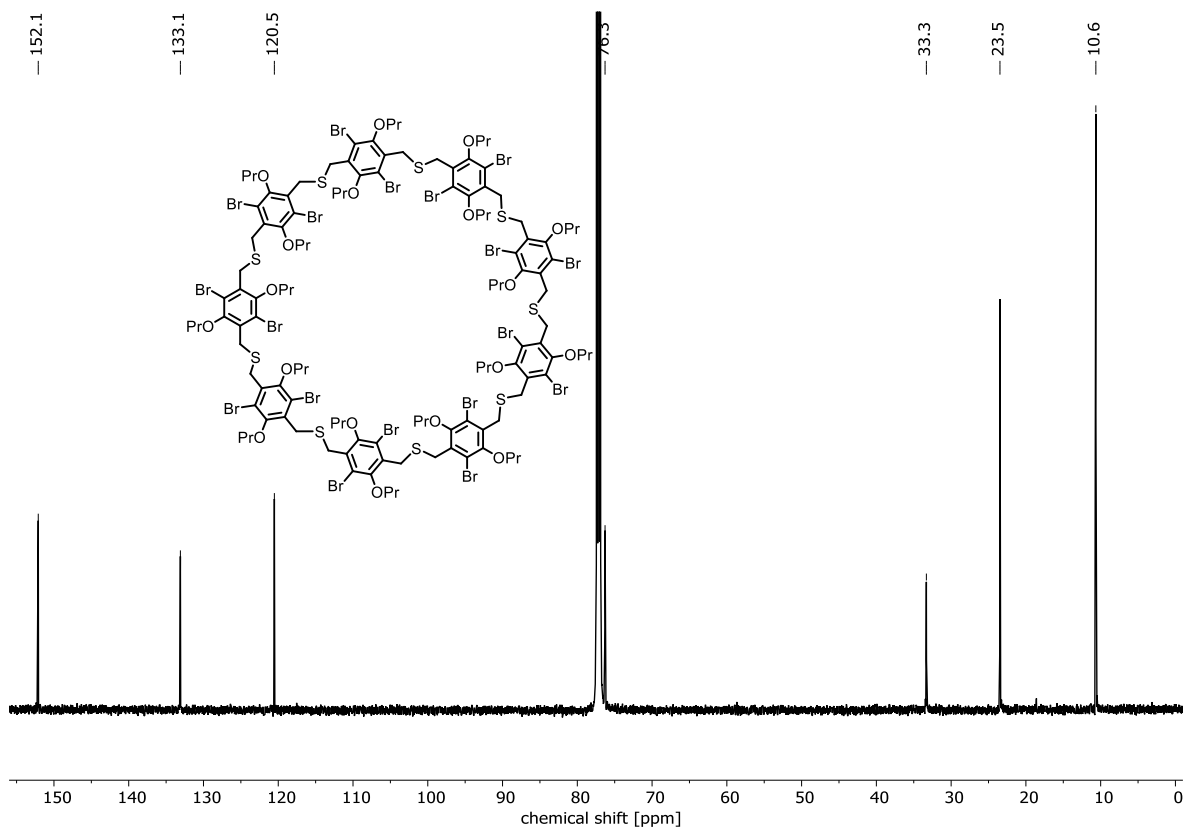
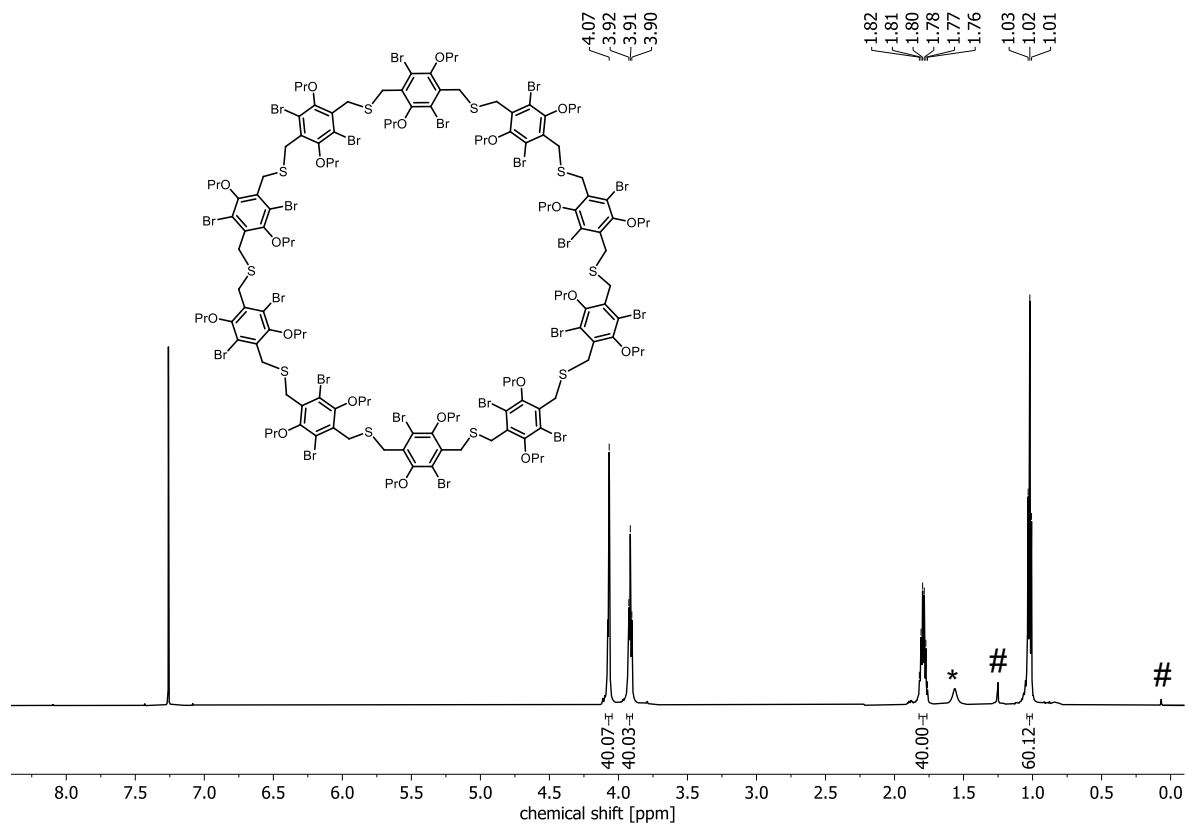
Abbildung 214: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-4**.Abbildung 215: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-5**. *Wasser.

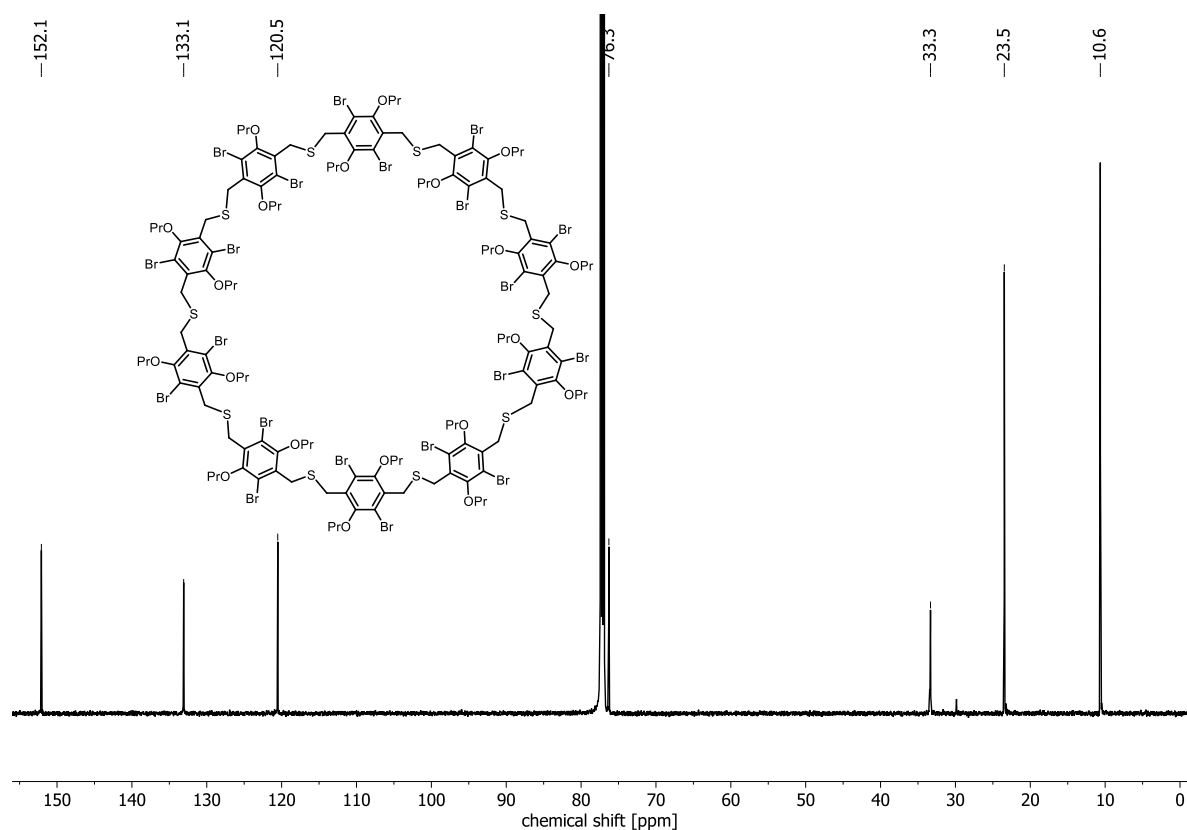
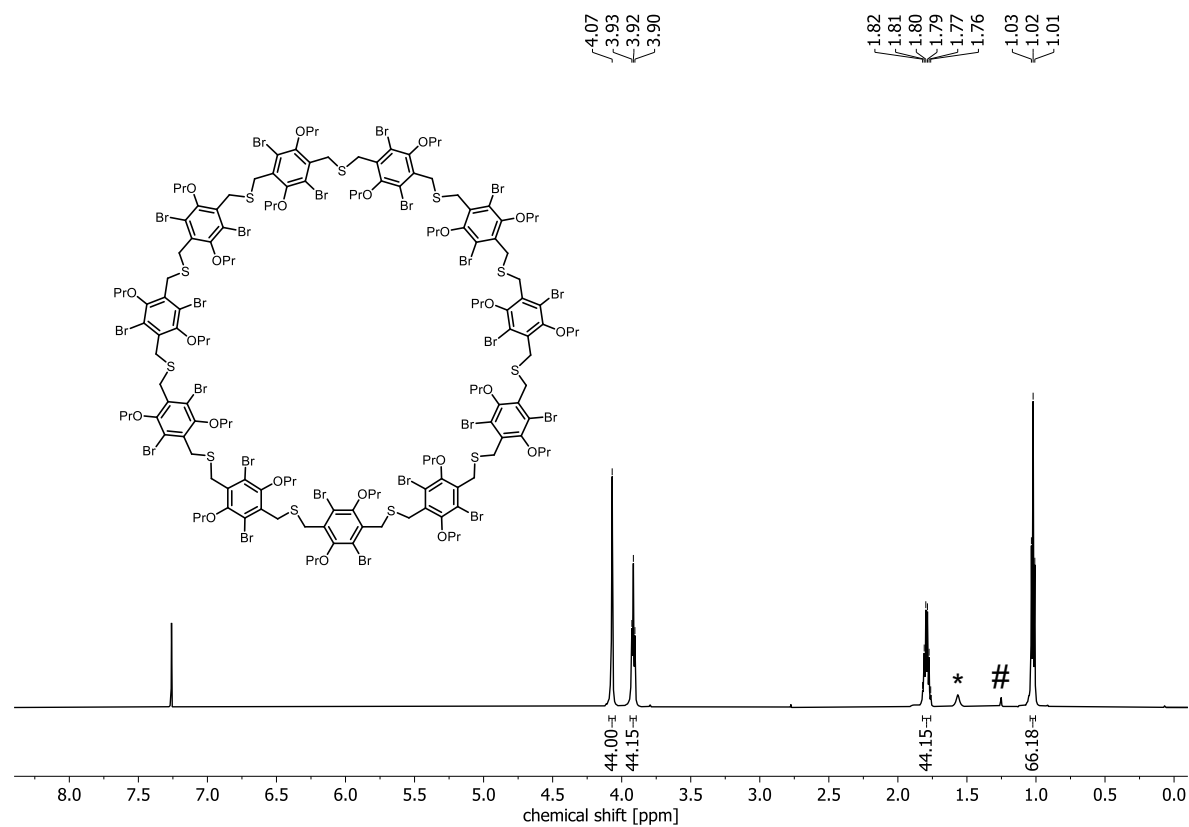
Abbildung 216: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-5**.Abbildung 217: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-6**. *Wasser.

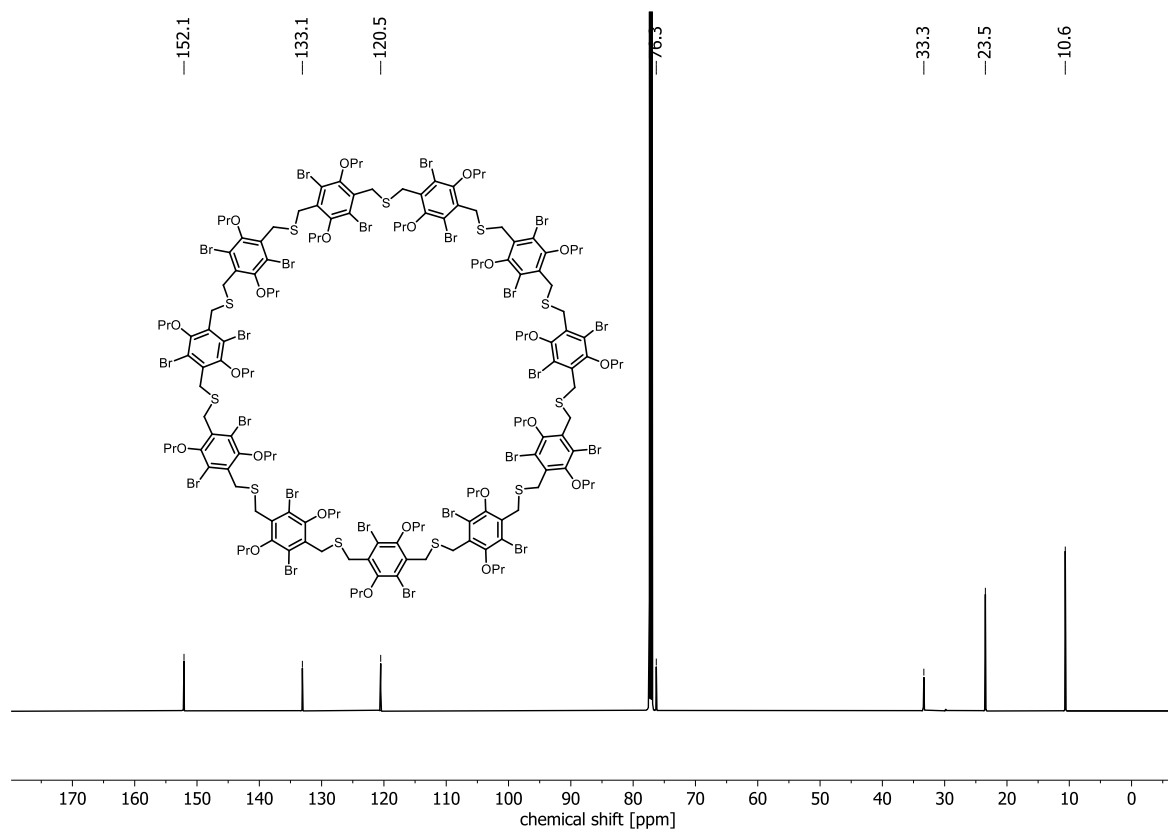
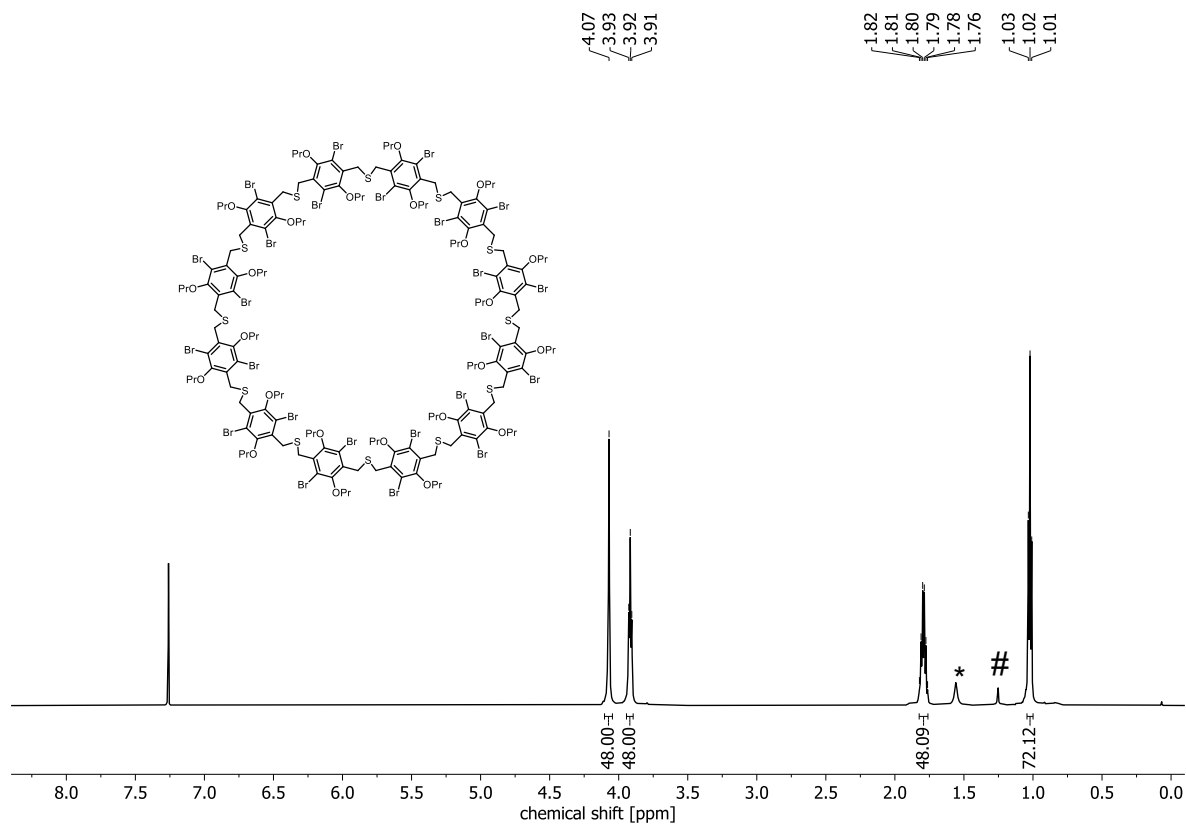
Abbildung 218: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-6**.Abbildung 219: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-7**. *Wasser.

Abbildung 220: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-7**.Abbildung 221: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-8**. *Wasser.

Abbildung 222: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-8.Abbildung 223: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-9. *Wasser.

Abbildung 224: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-9**.Abbildung 225: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-10**. *Wasser.

Abbildung 226: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-10**.Abbildung 227: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-11**. *Wasser.

Abbildung 228: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-11.Abbildung 229: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-12. *Wasser. #Schliffett.

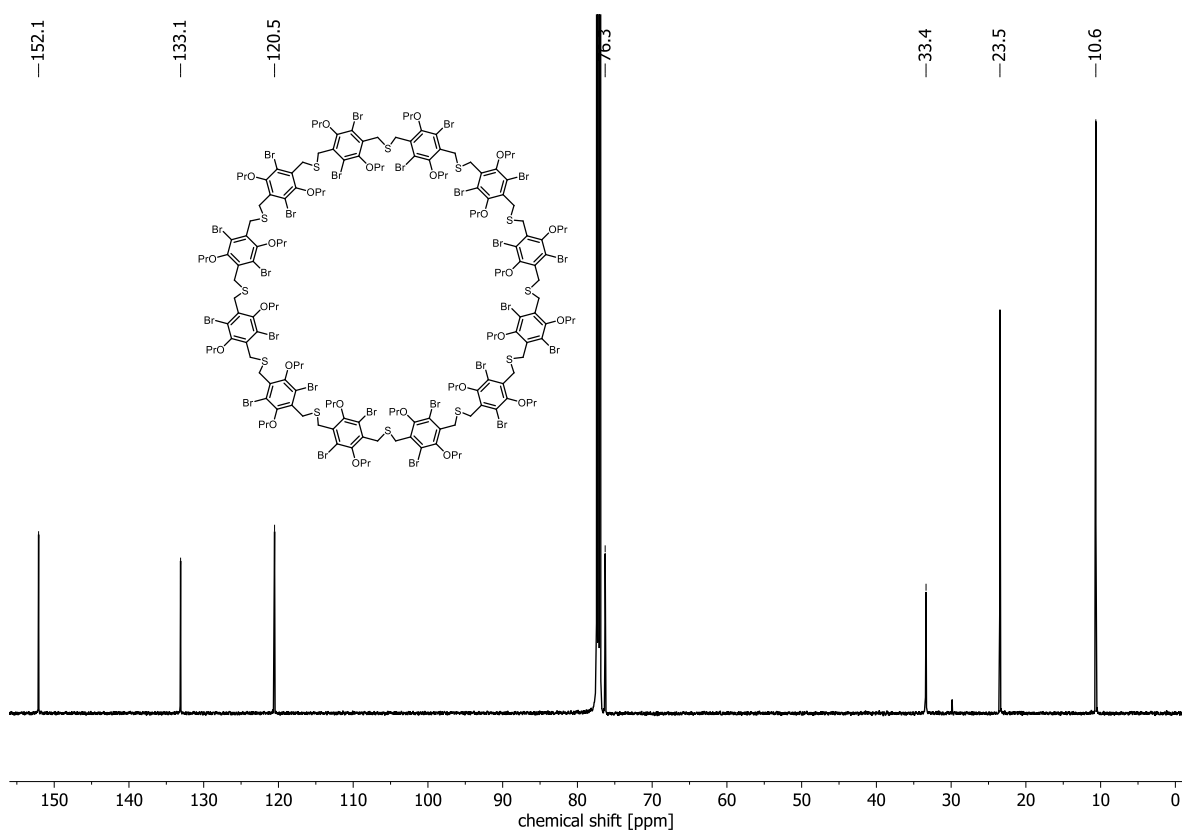


Abbildung 230: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-12.

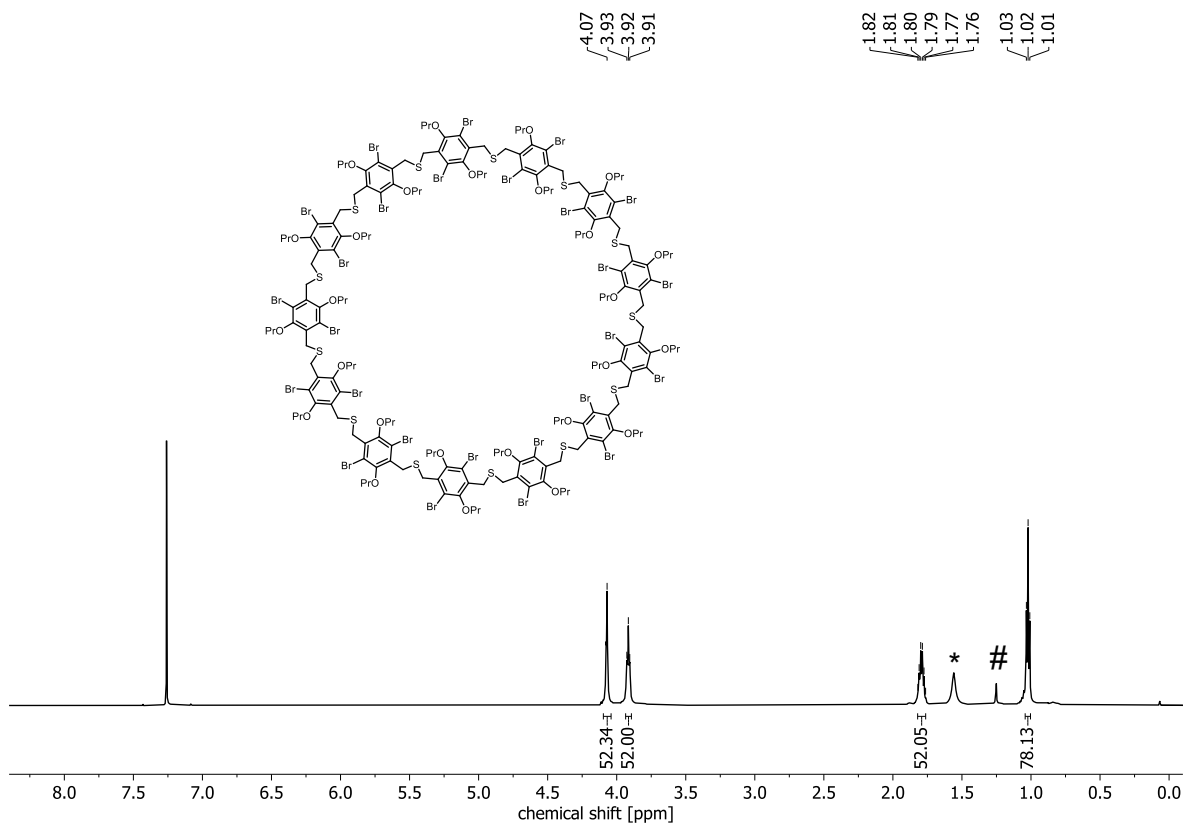
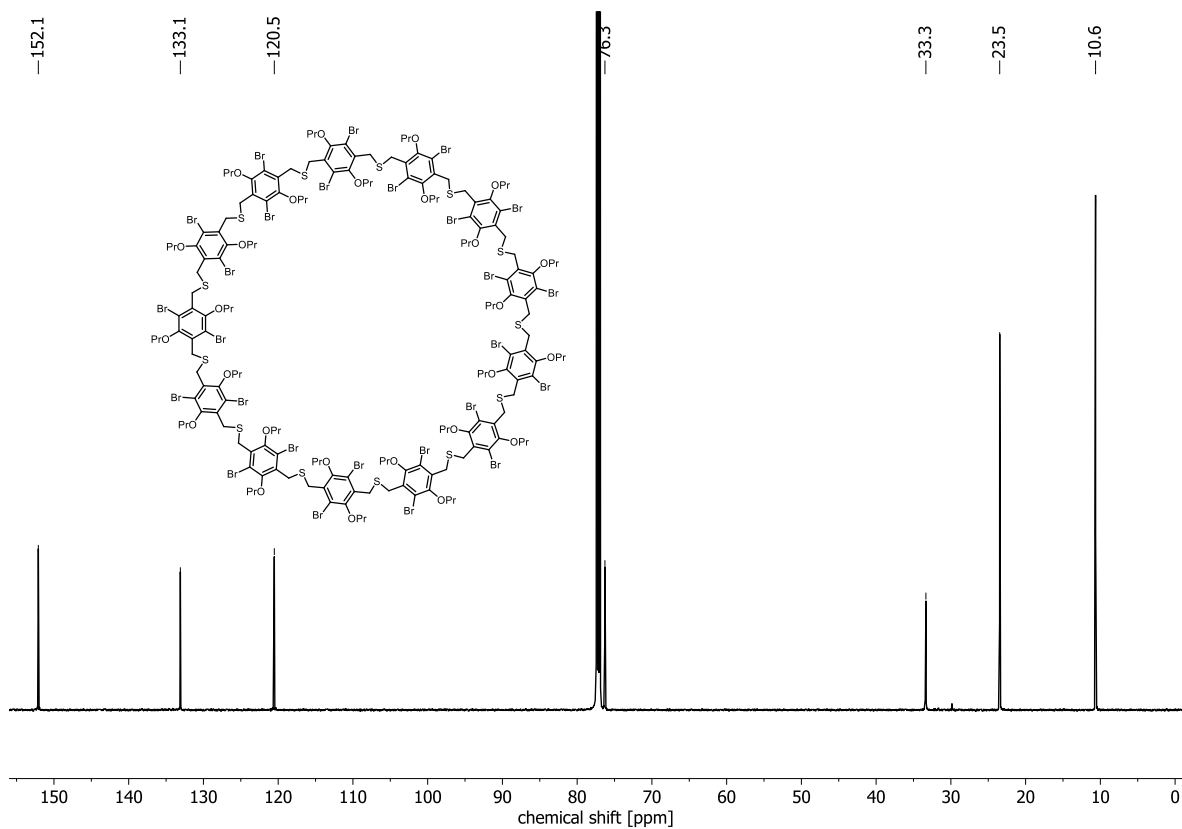
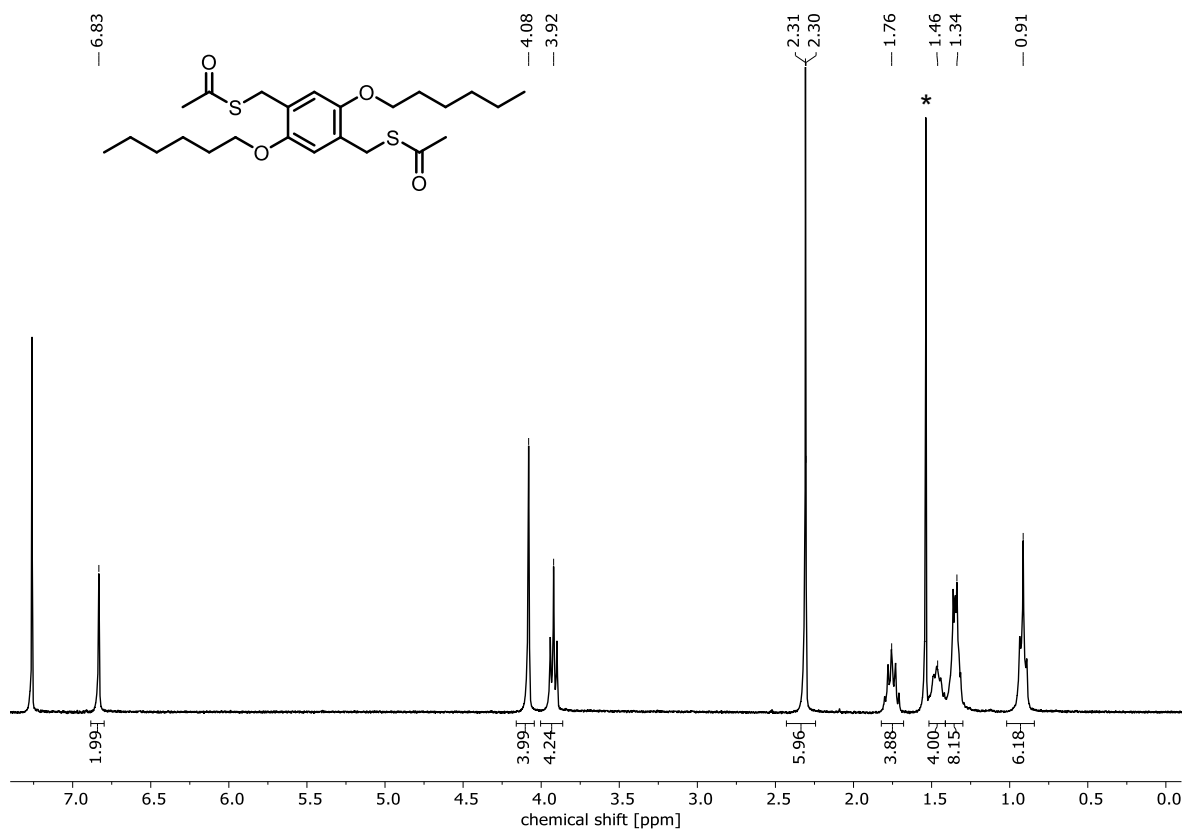
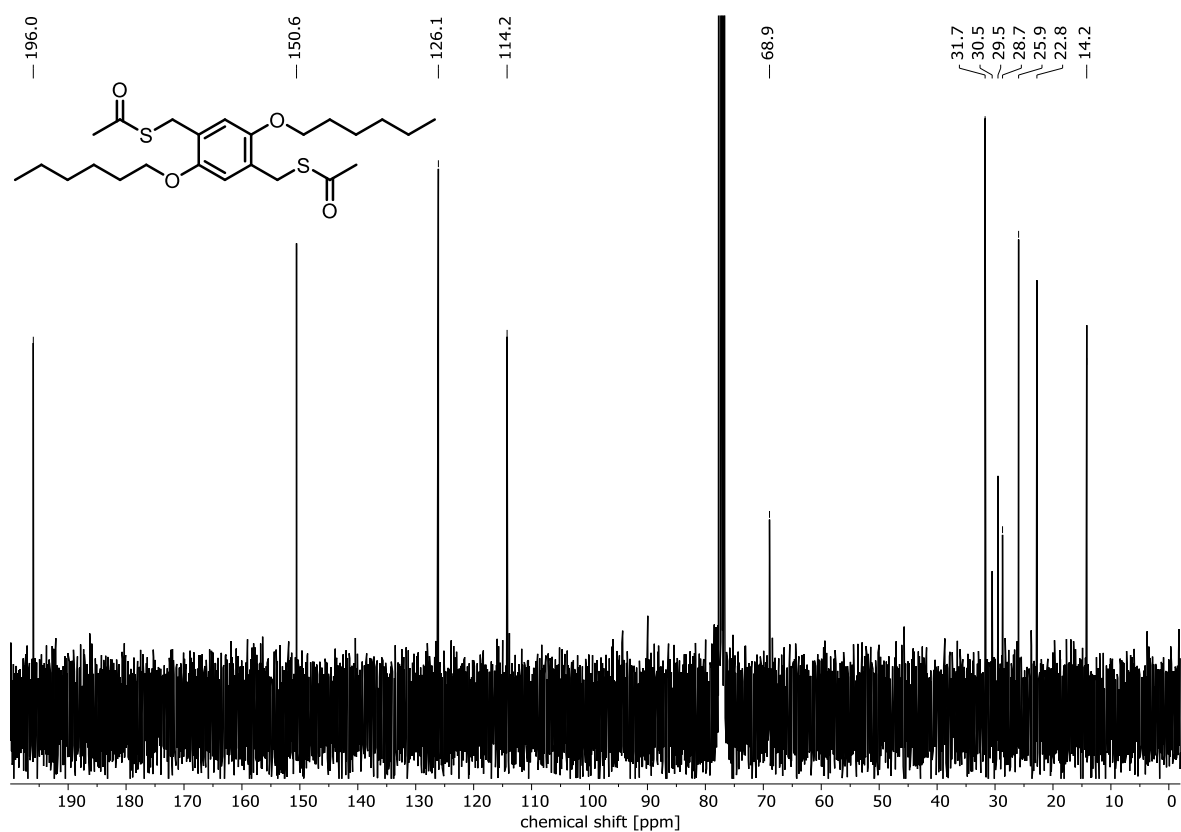
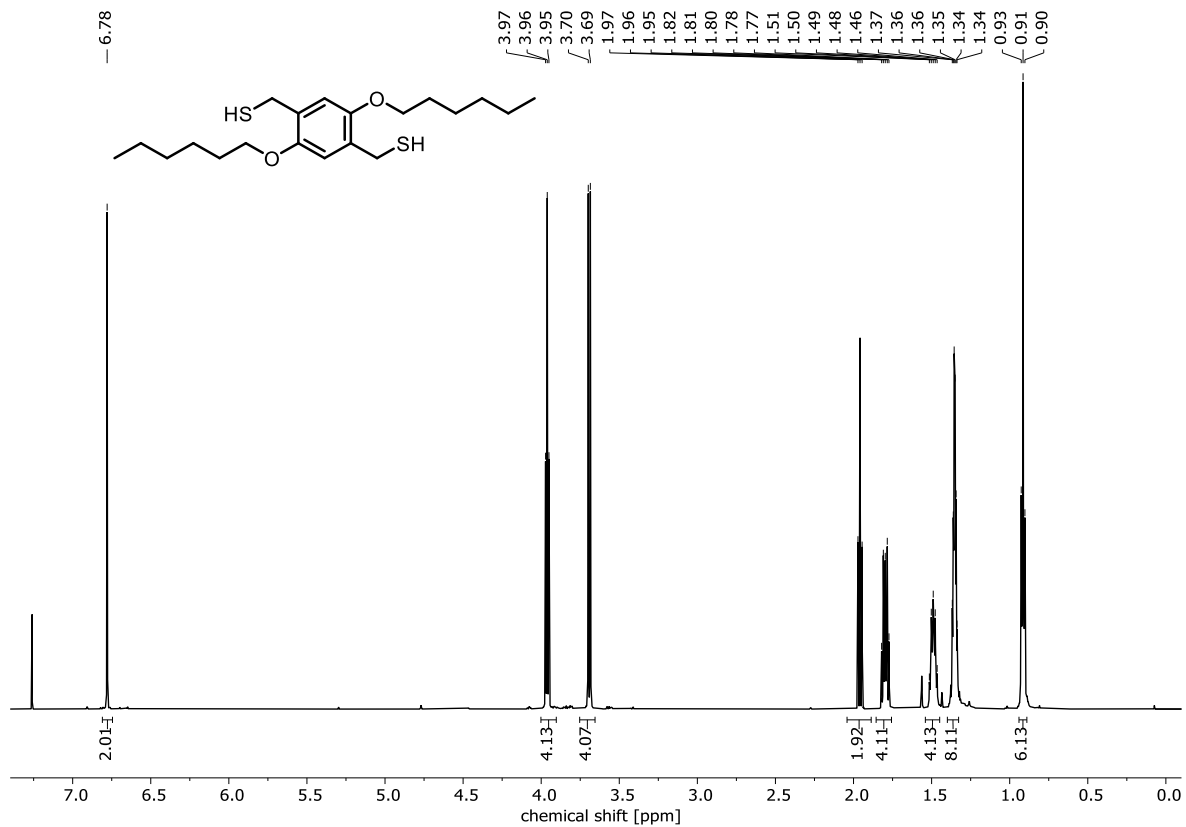
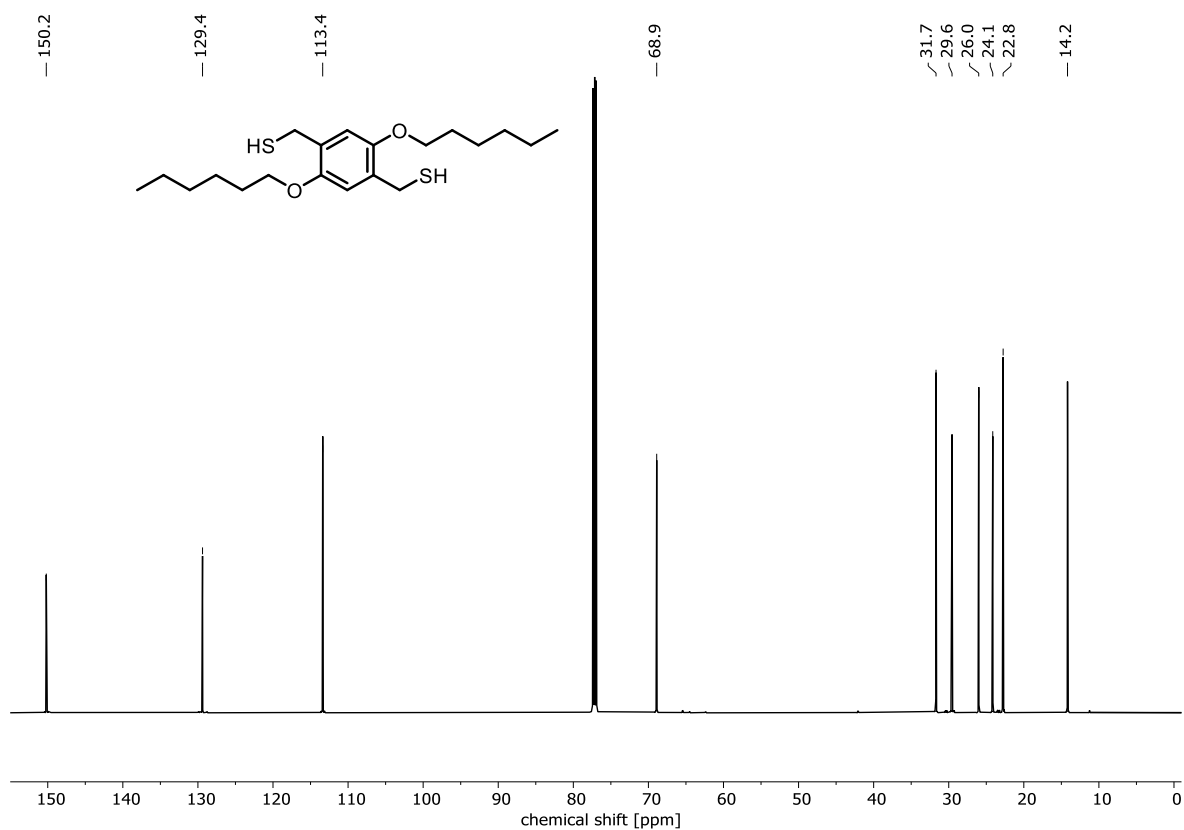
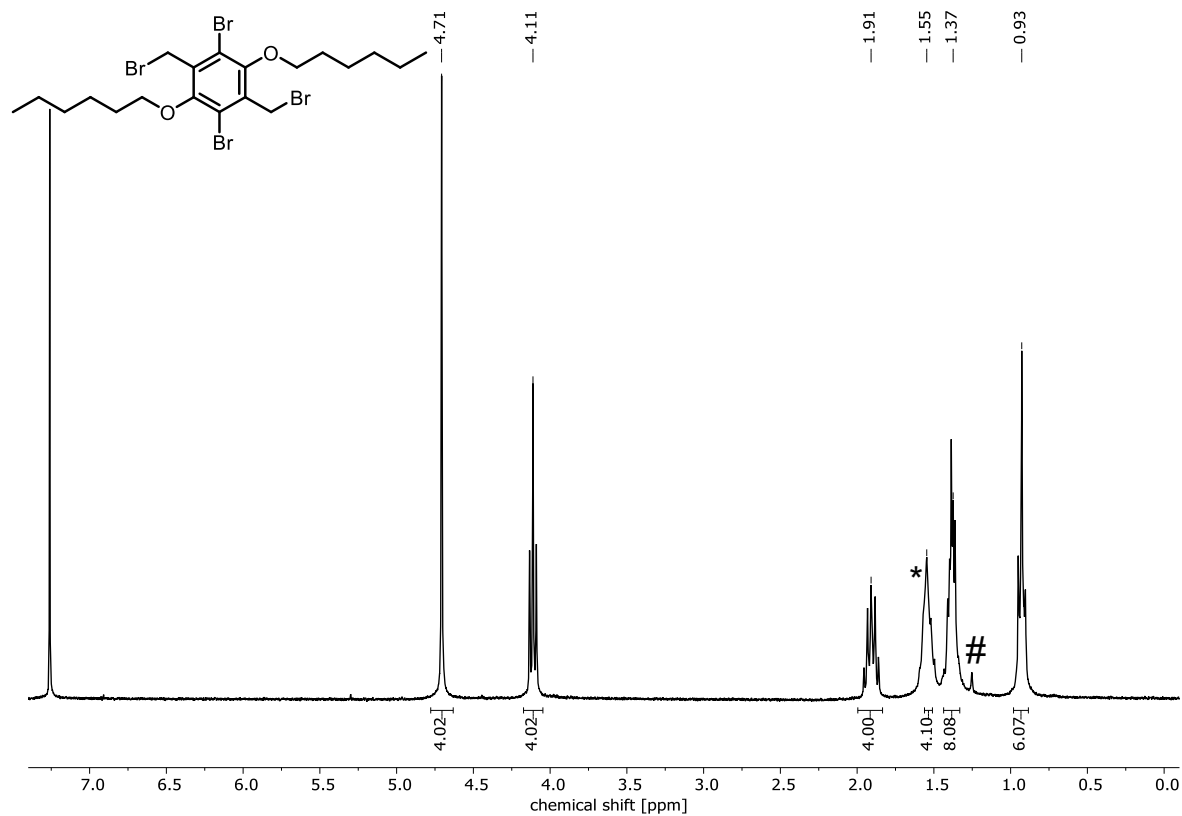
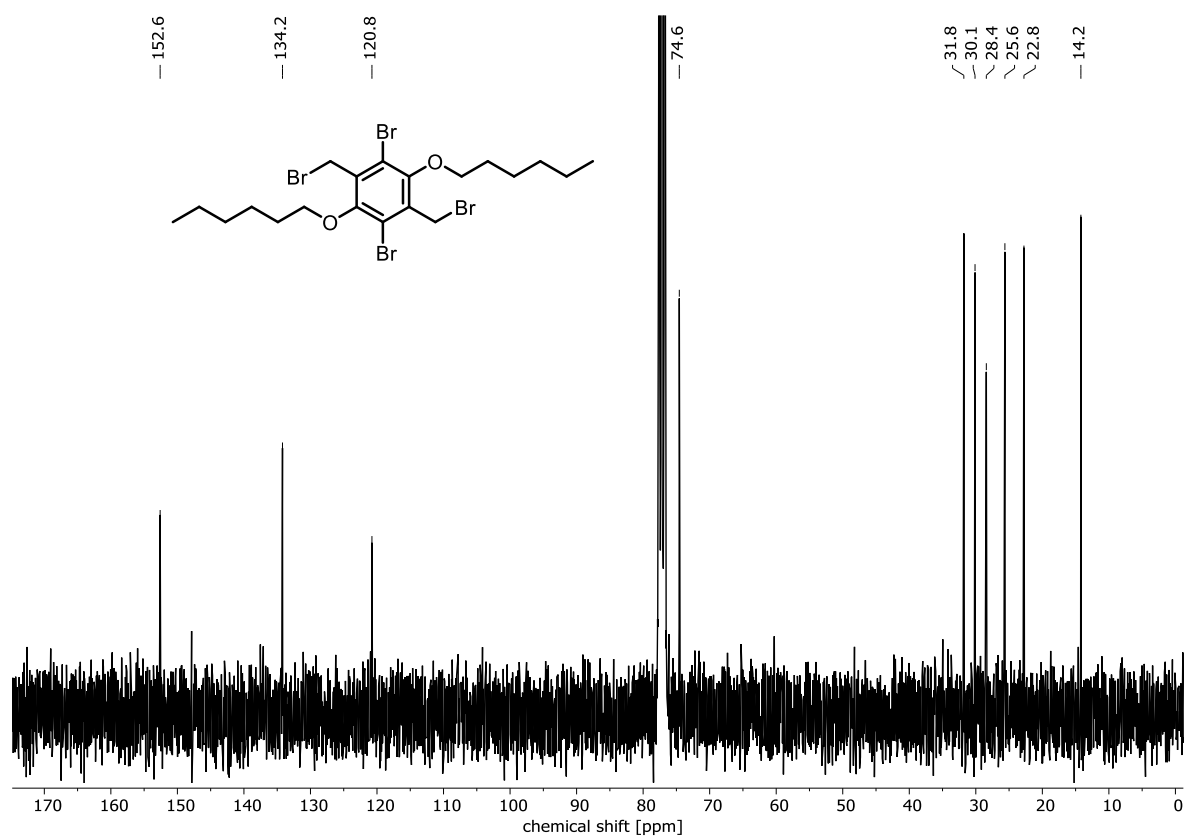
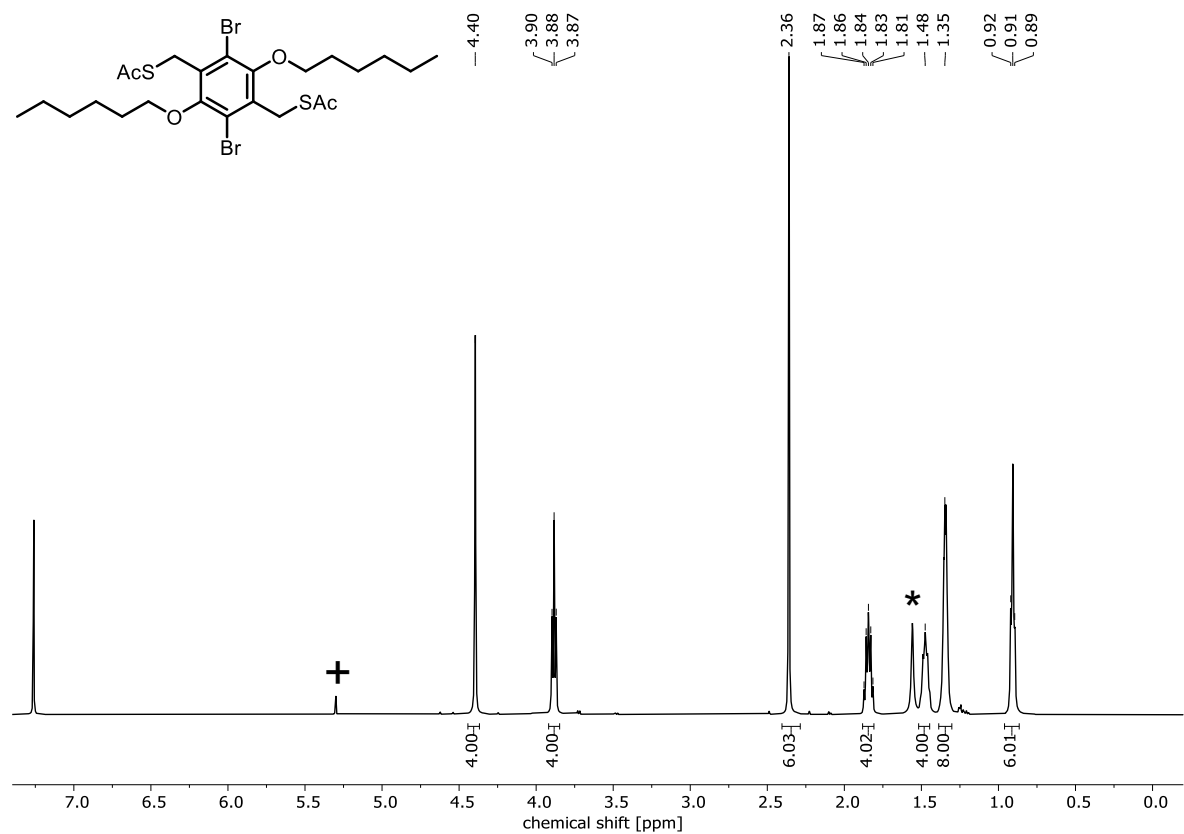


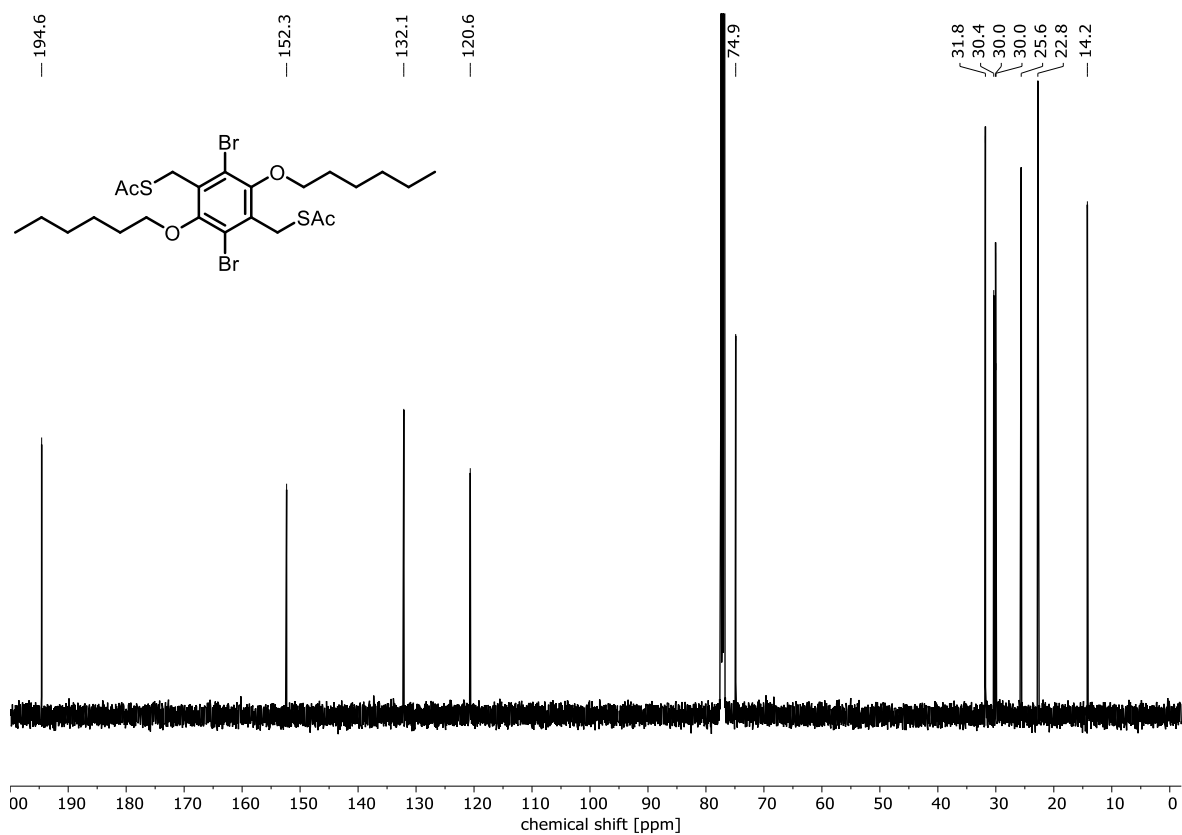
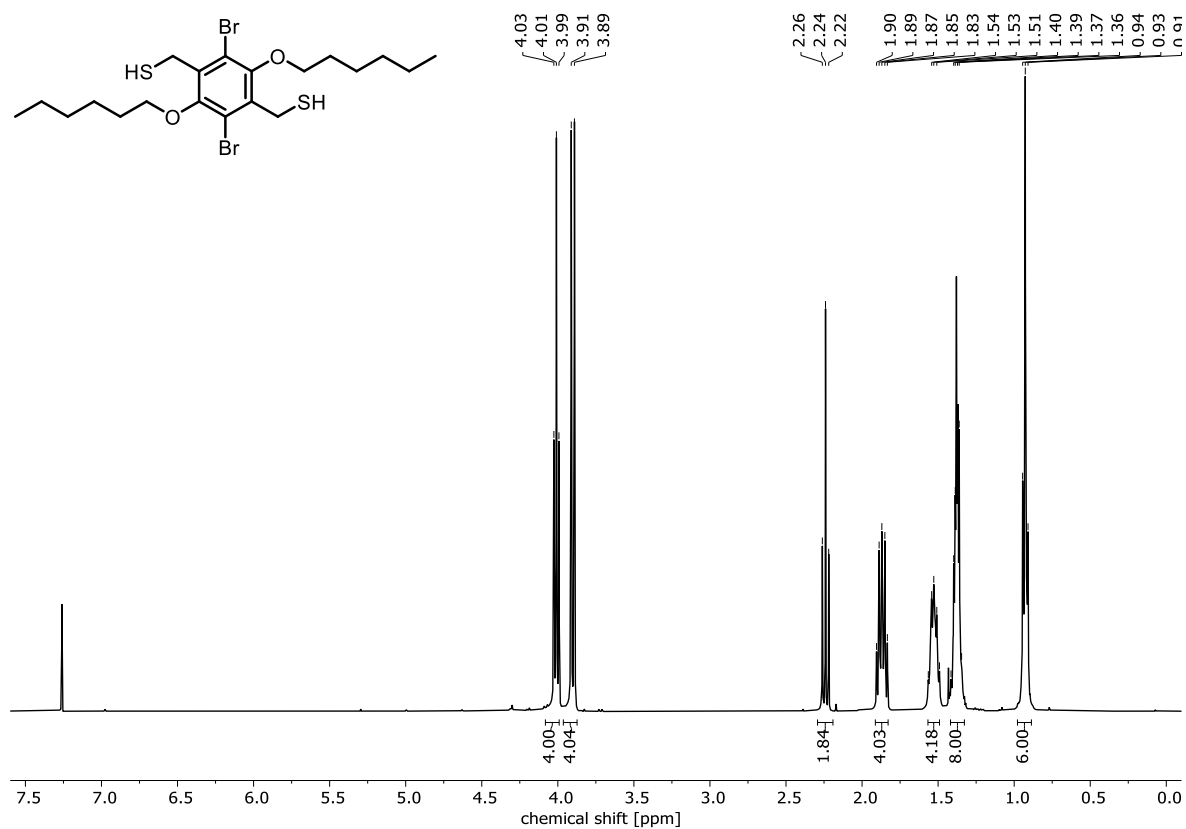
Abbildung 231: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-13. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 232: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-13**.Abbildung 233: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von **214**. *Wasser.

Abbildung 234: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 214.Abbildung 235: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 215.

Abbildung 236: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von 215.Abbildung 237: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 216. *Wasser. #Silikonfett.

Abbildung 238: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 216.Abbildung 239: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von 217. *Wasser. †DCM.

Abbildung 240: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) von 217.Abbildung 241: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 218. *Wasser.

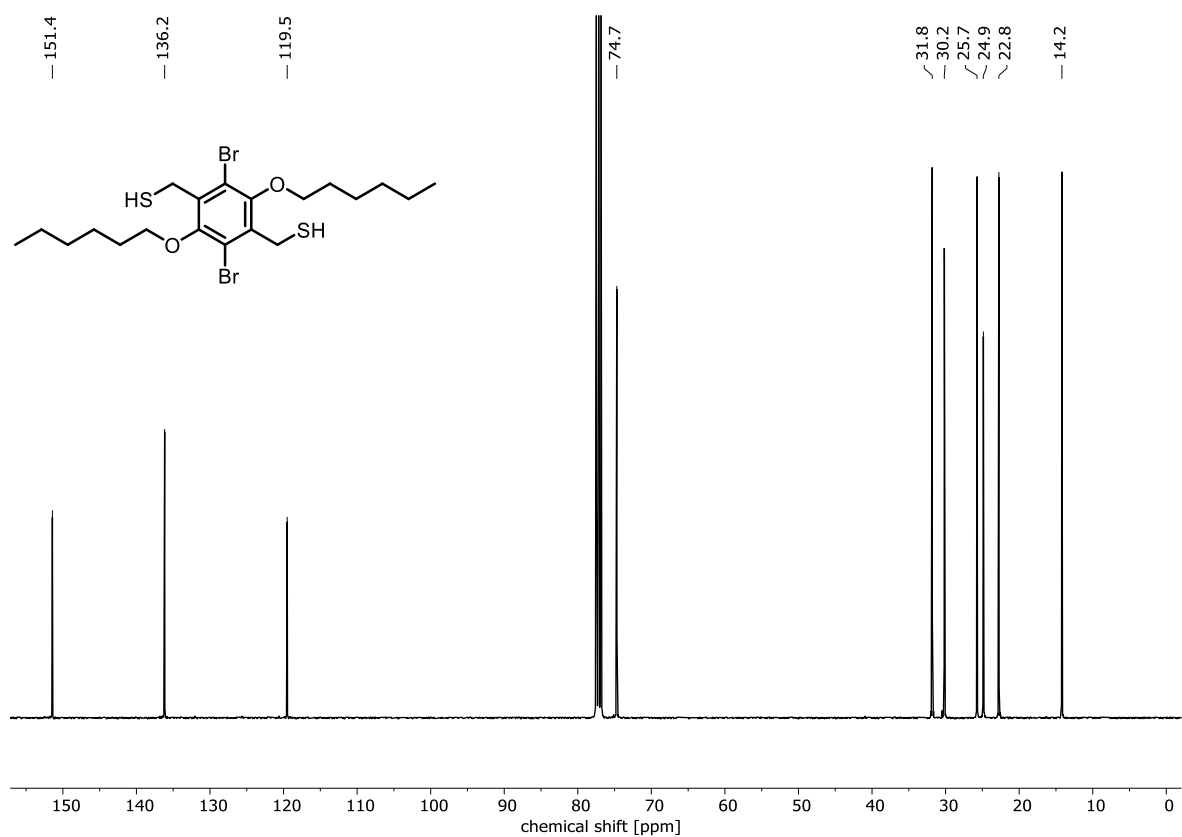


Abbildung 242: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von 218.

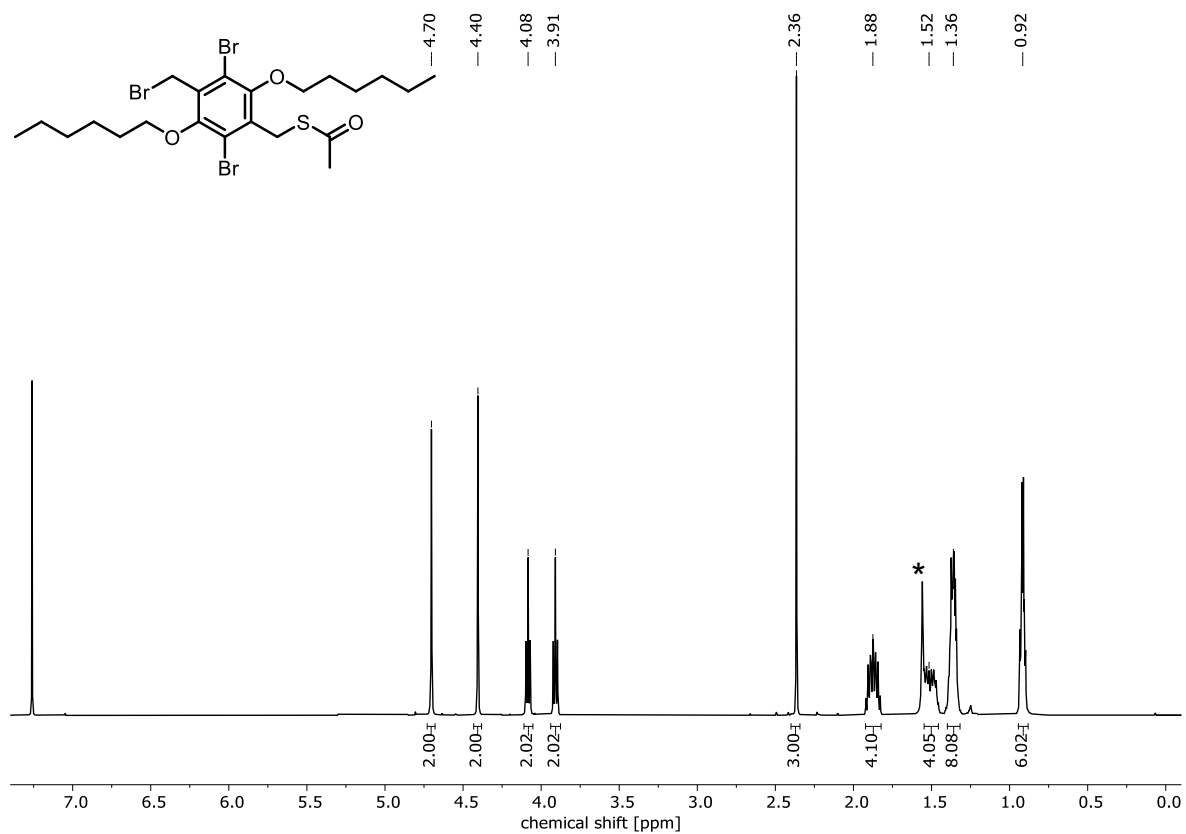
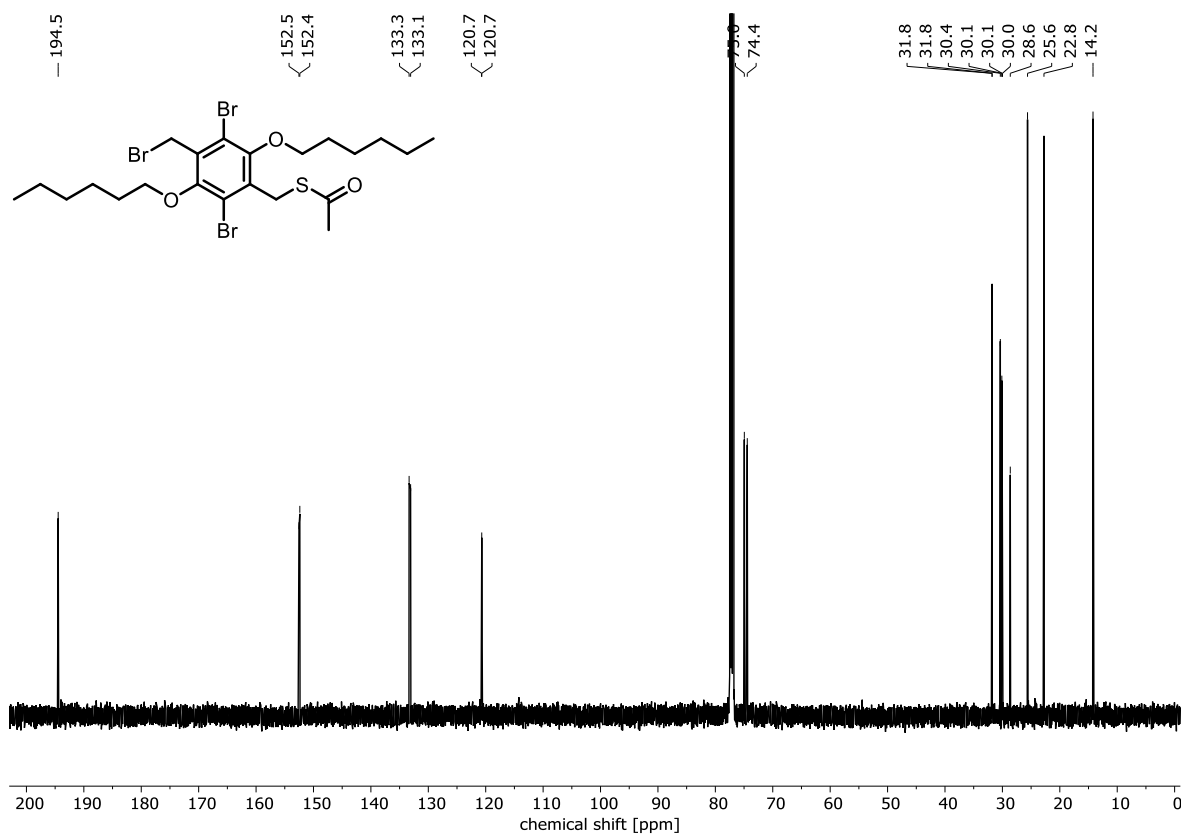
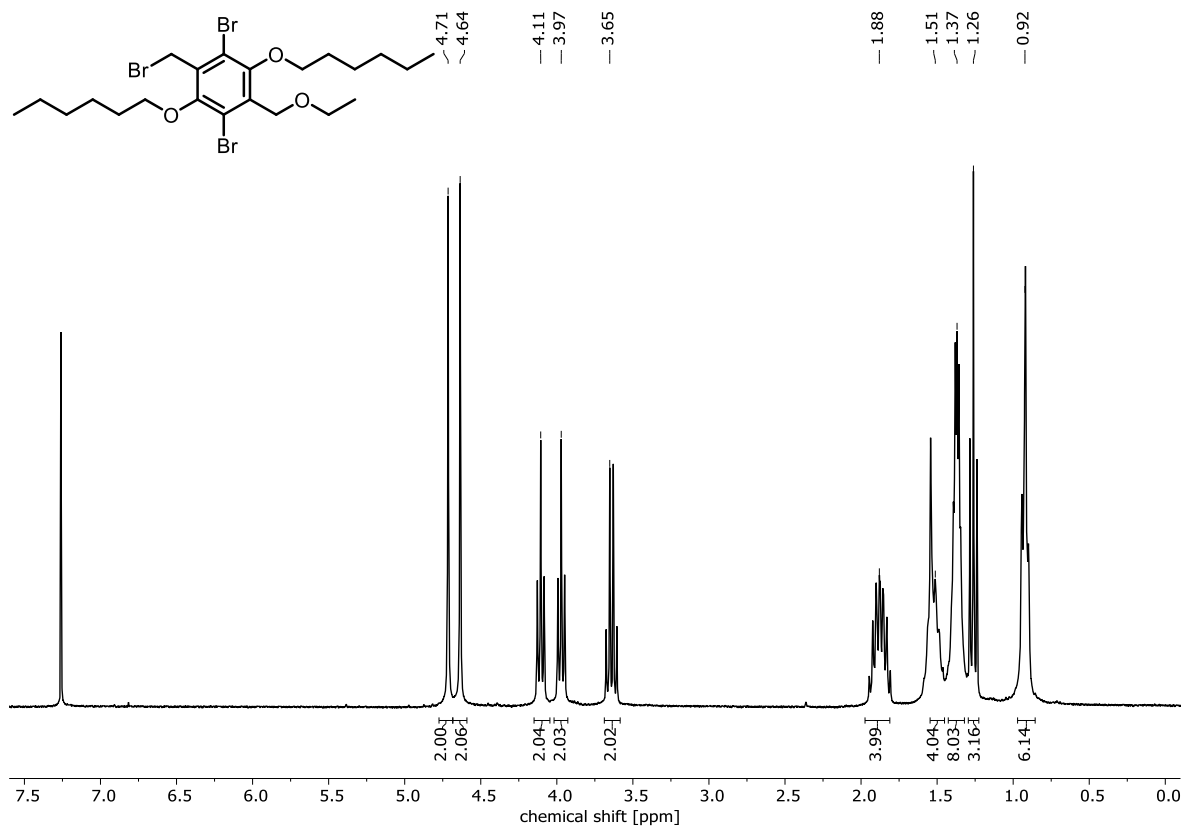
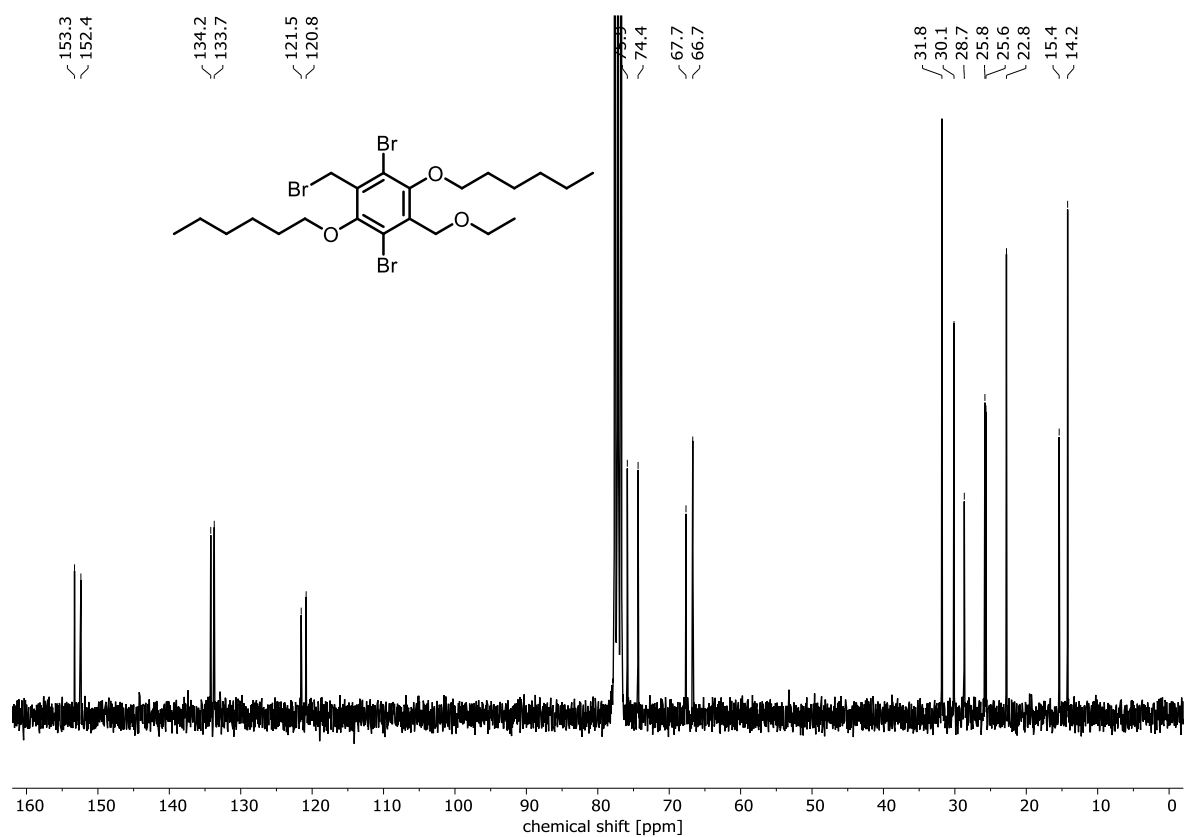
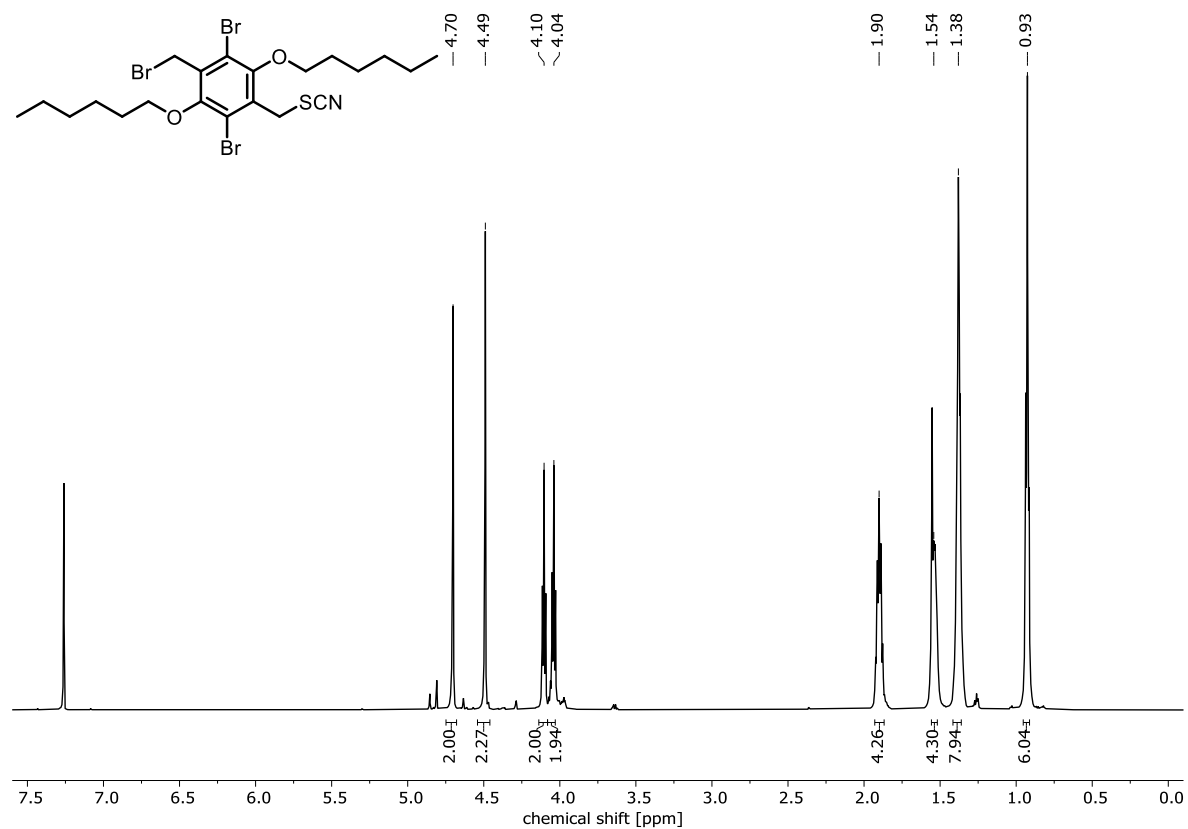
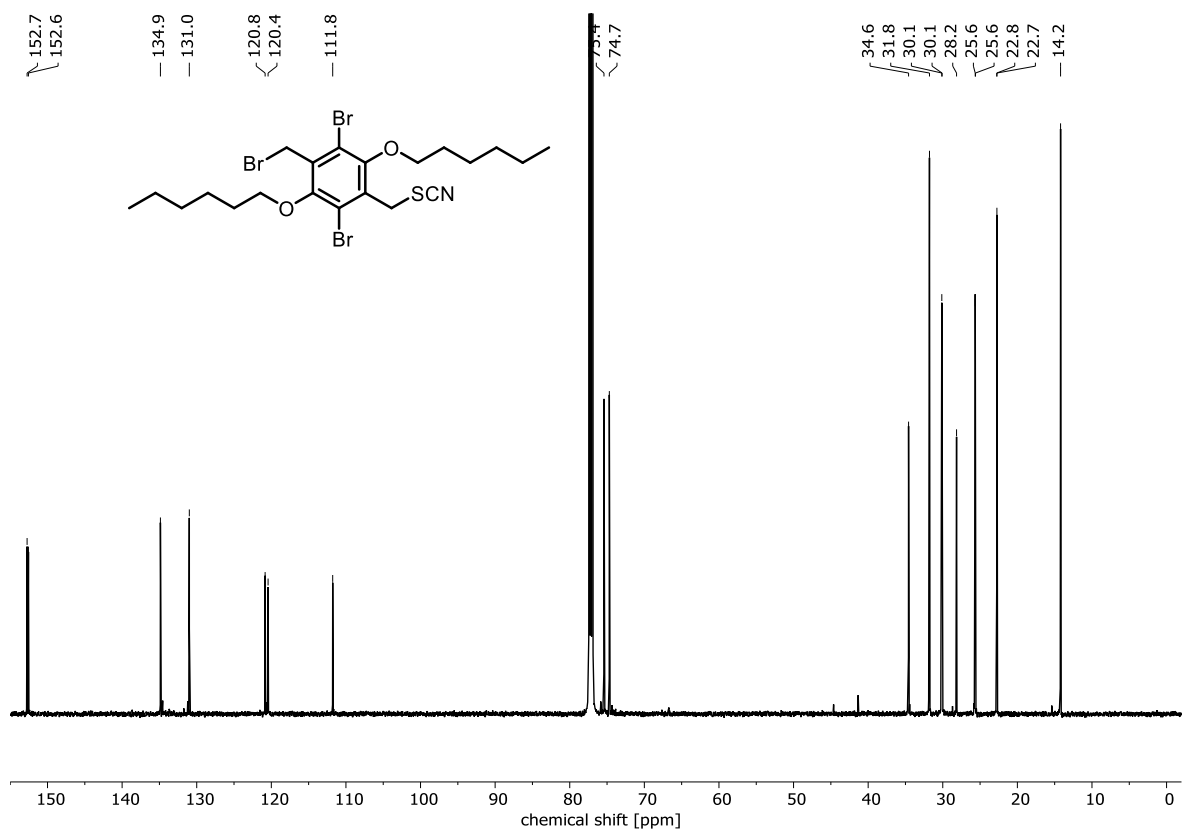
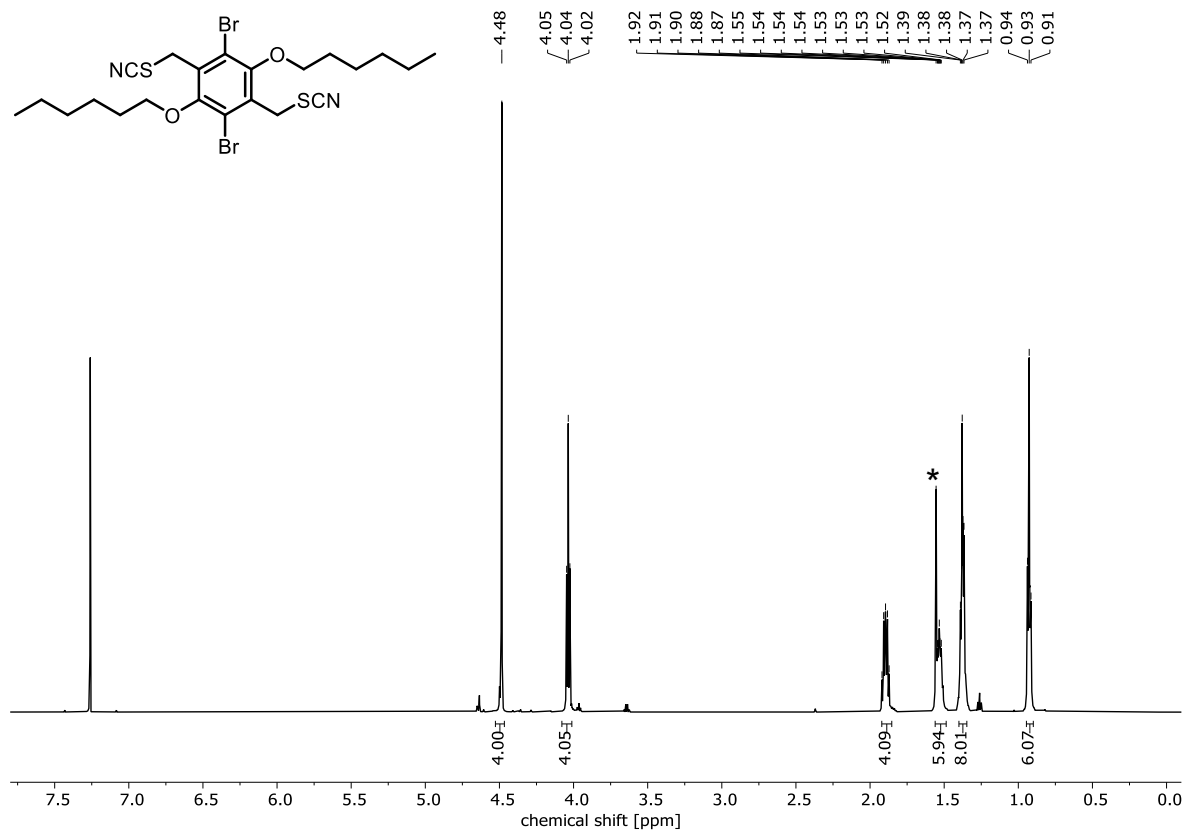
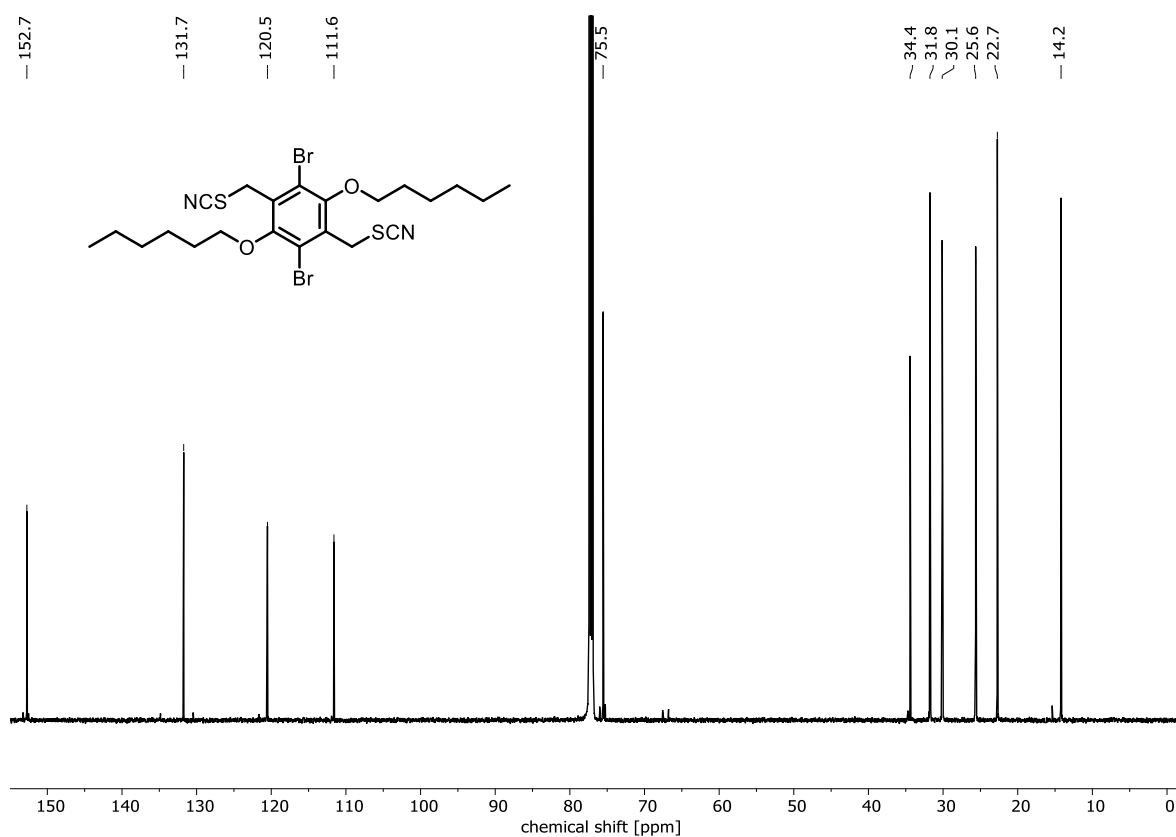
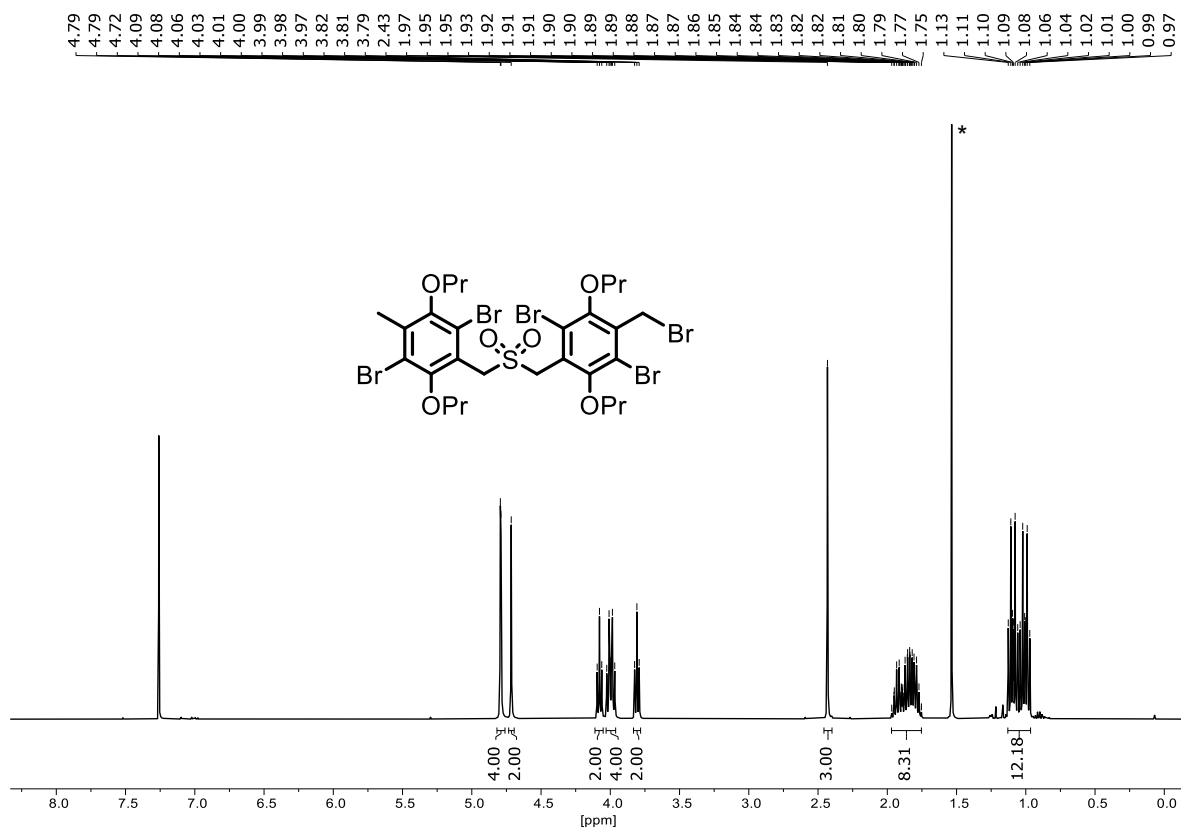


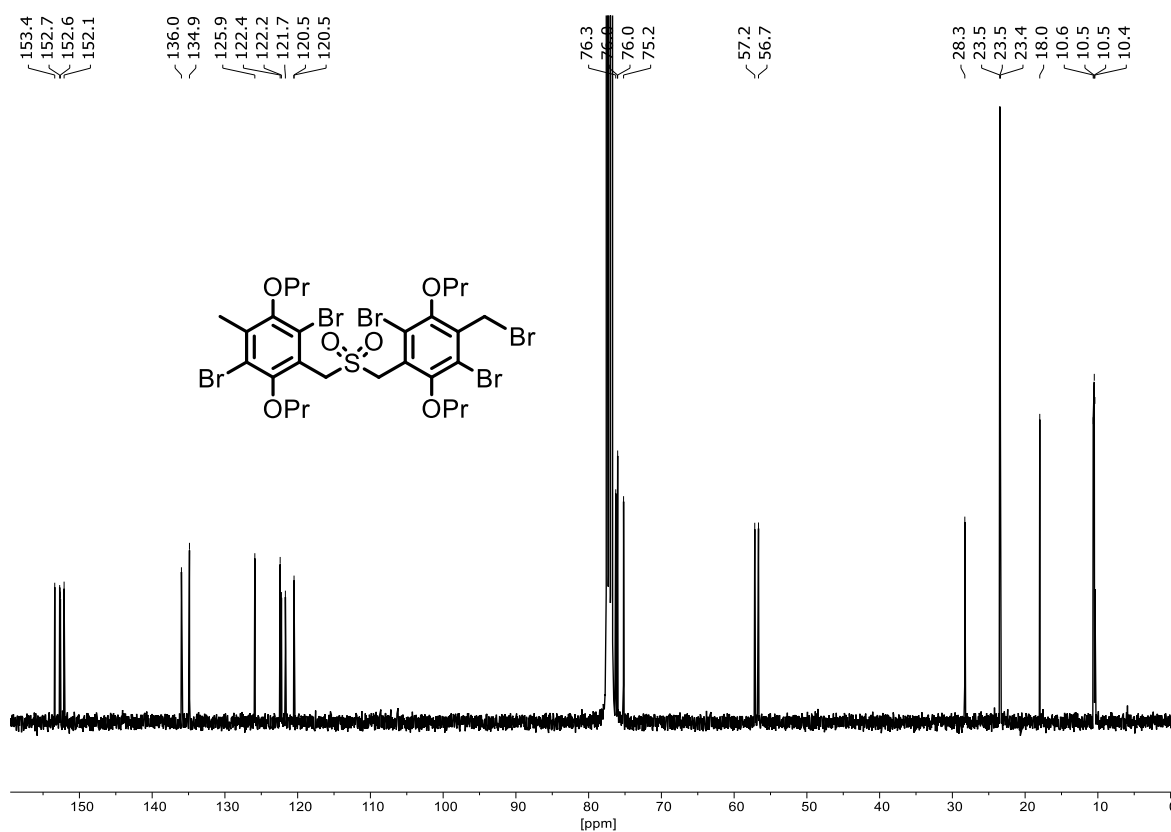
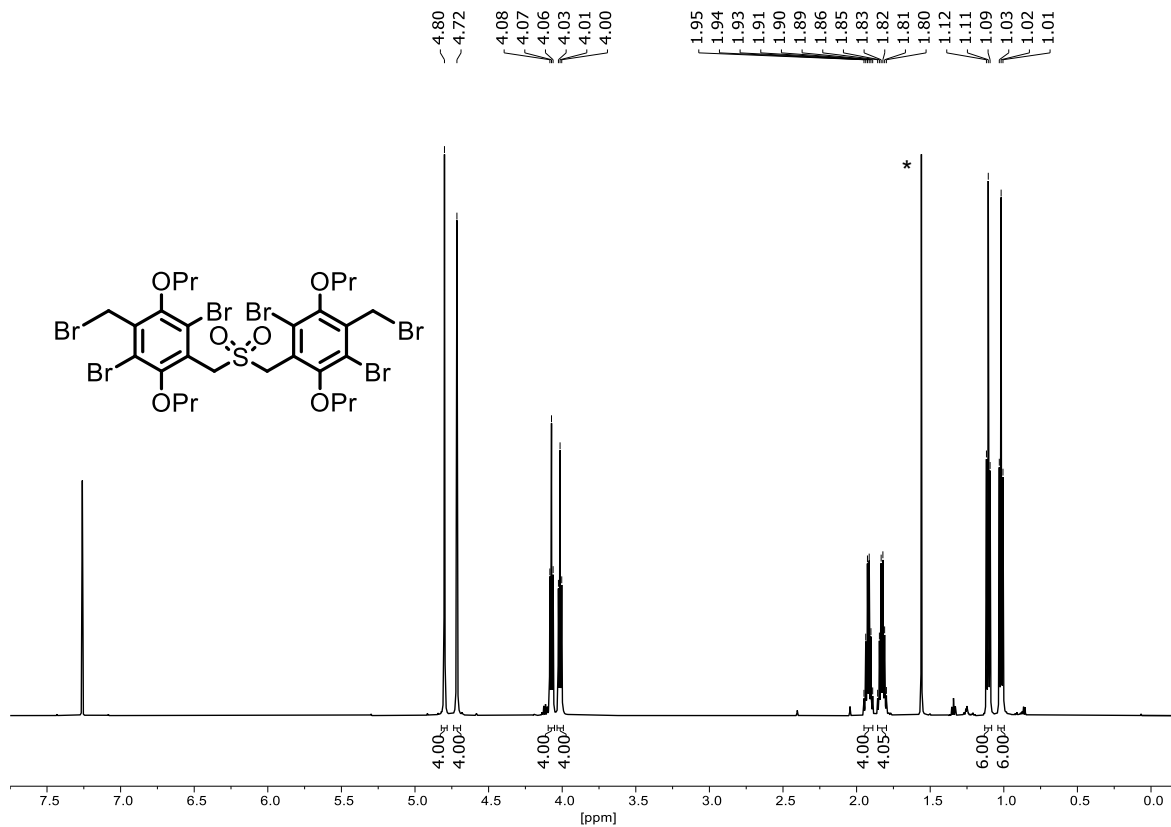
Abbildung 243: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von 231. *Wasser.

Abbildung 244: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) von 231.Abbildung 245: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) eines Nebenprodukts von 341.

Abbildung 246: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) eines Nebenprodukts von **341**.Abbildung 247: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **233**.

Abbildung 248: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von 233.Abbildung 249: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von 234. *Wasser.

Abbildung 250: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von **234**.Abbildung 251: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von **241**. *Wasser.

Abbildung 252: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von 241.Abbildung 253: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 242. *Wasser.

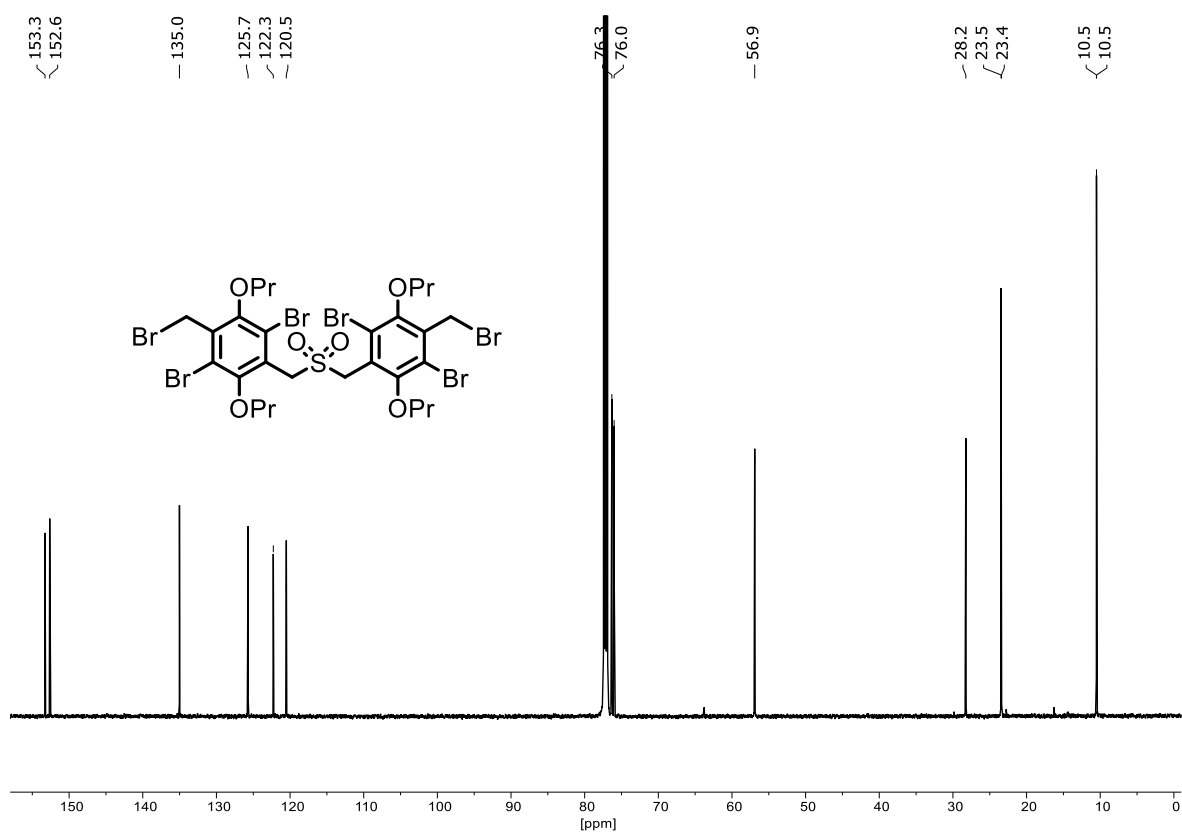


Abbildung 254: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **242**.

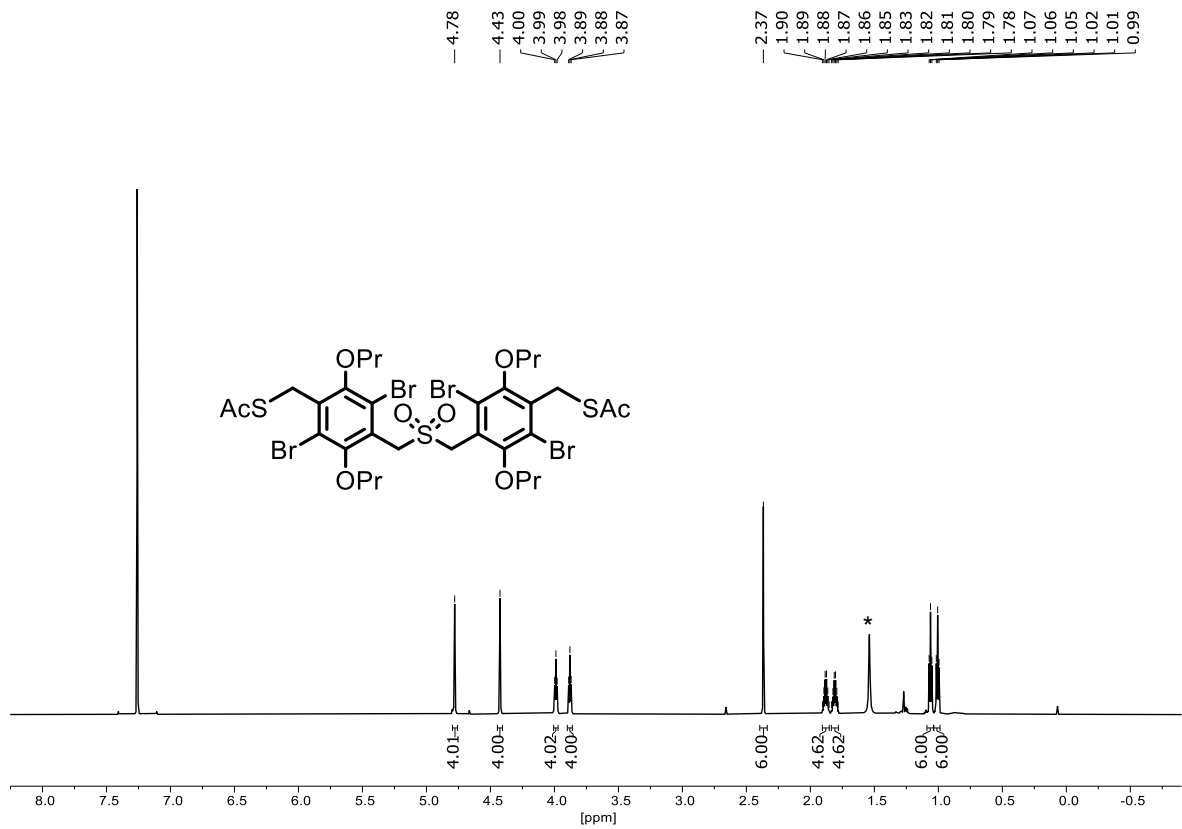
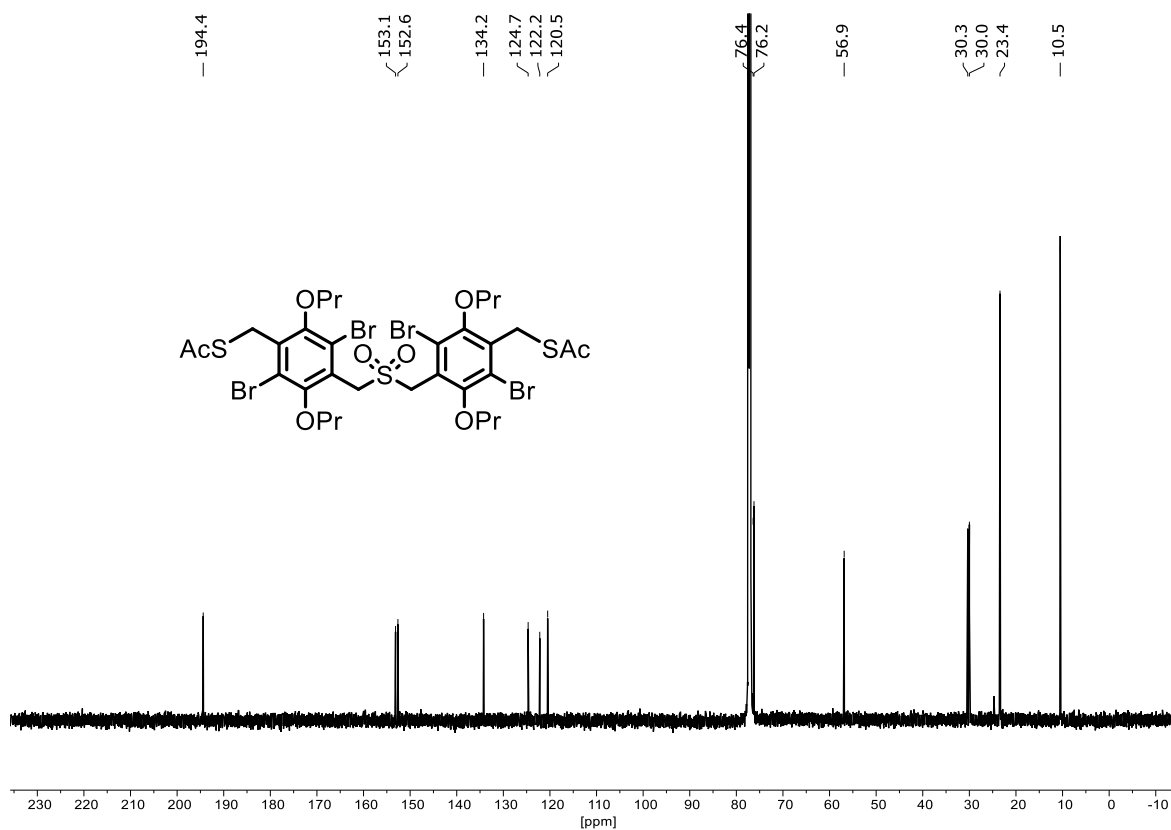
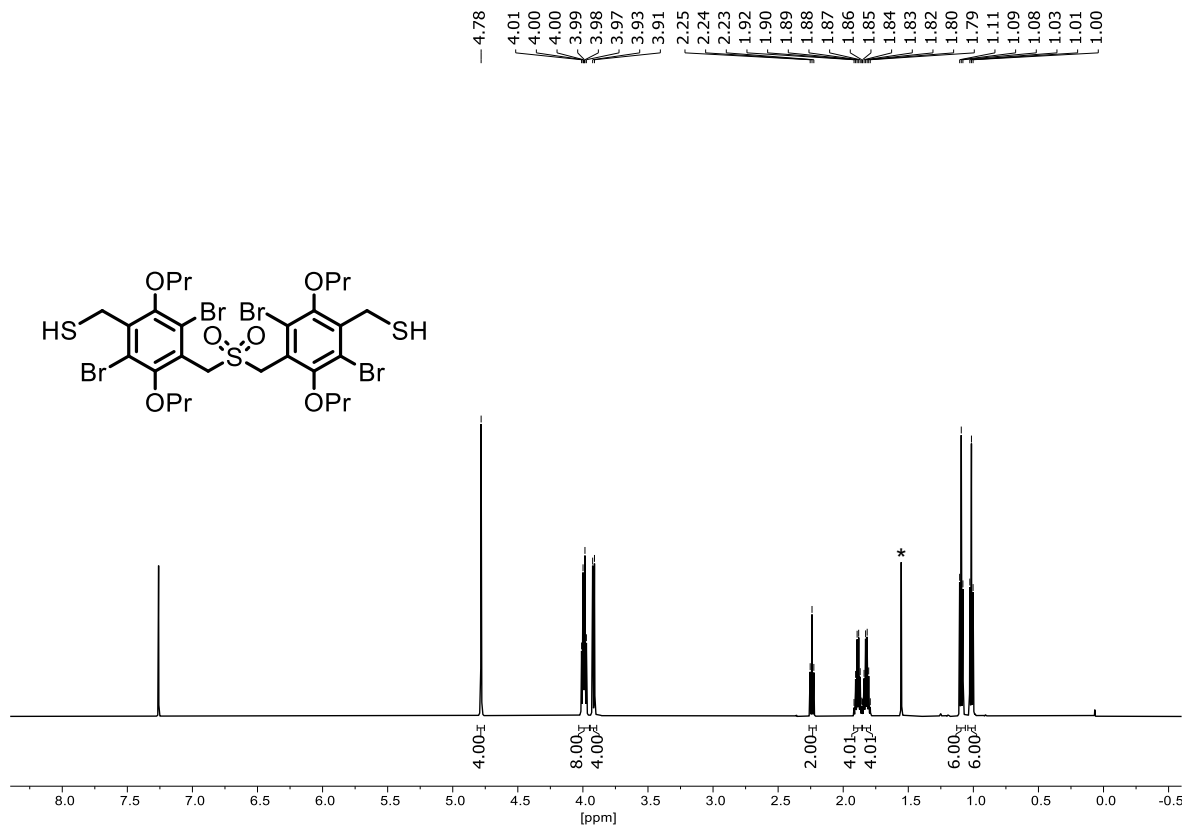


Abbildung 255: $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von **243**. *Wasser.

Abbildung 256: $^{13}\text{C-NMR}$ (175 MHz, CDCl_3) von **243**.Abbildung 257: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **244**. *Wasser.

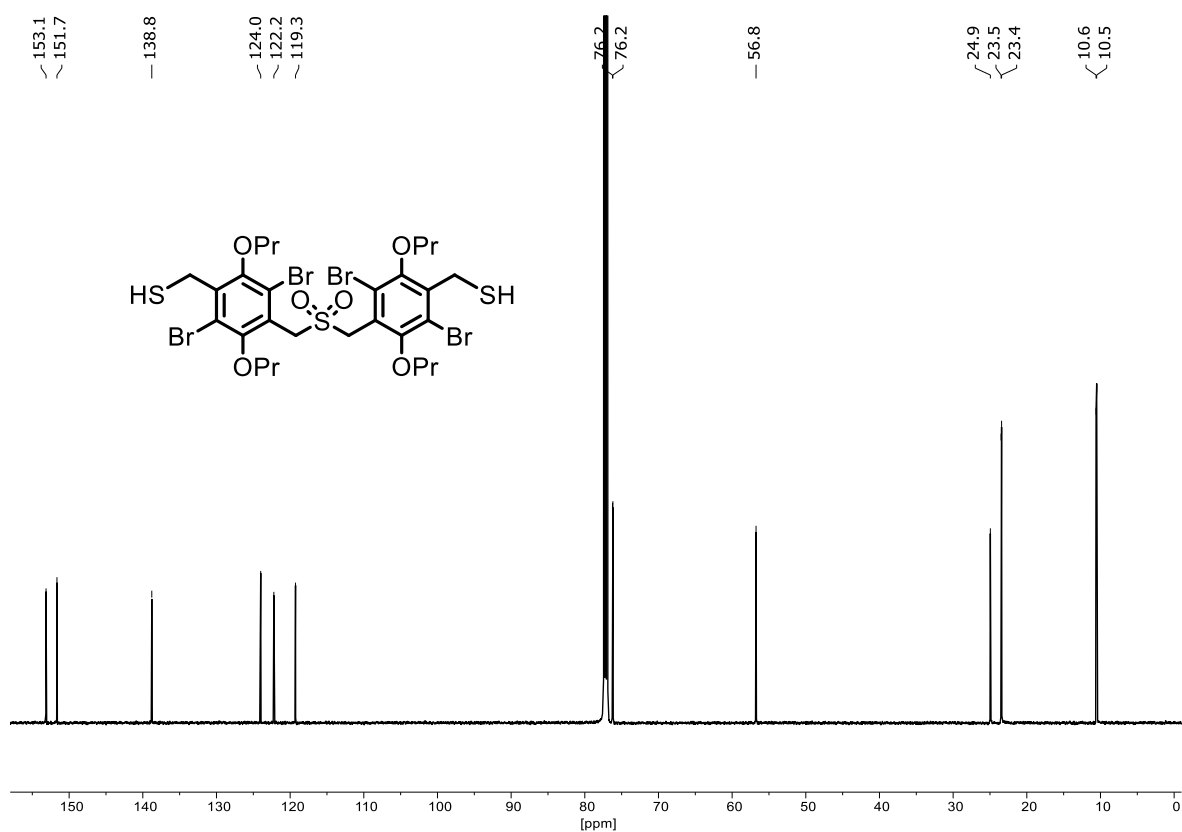


Abbildung 258: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **244**.

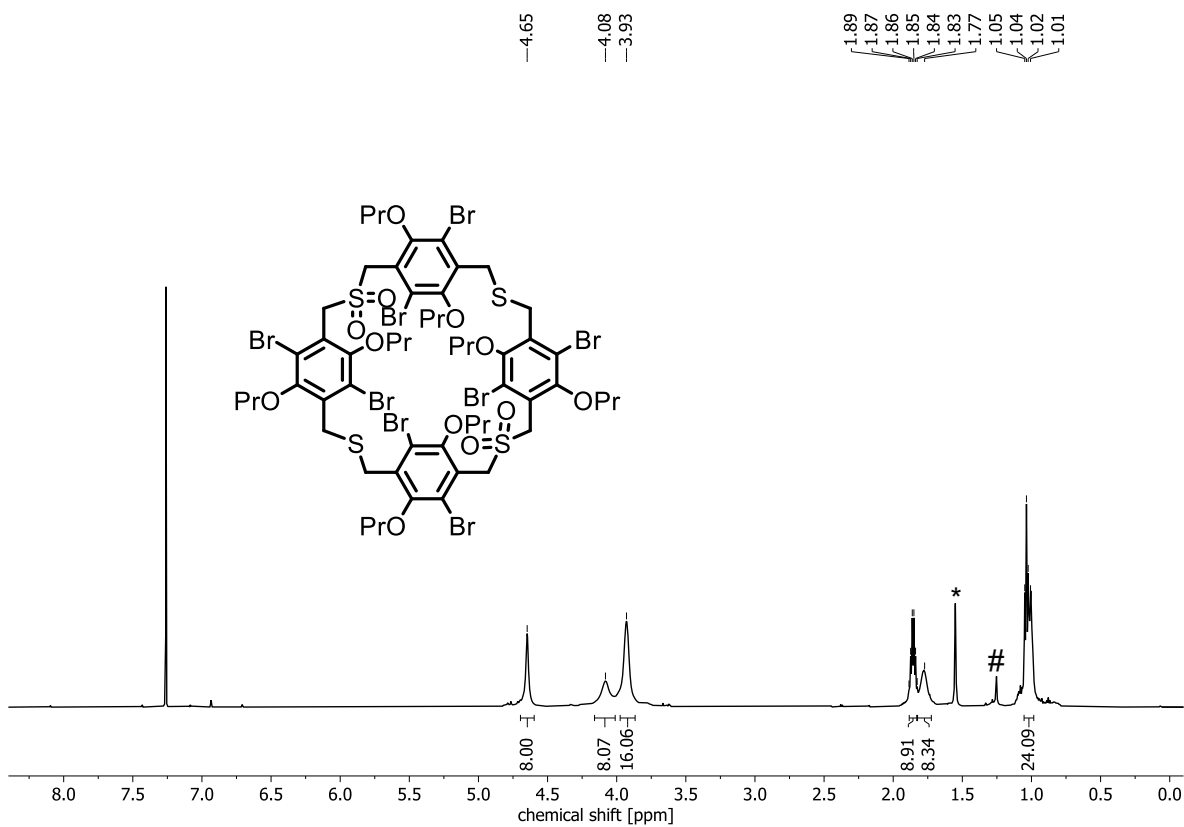
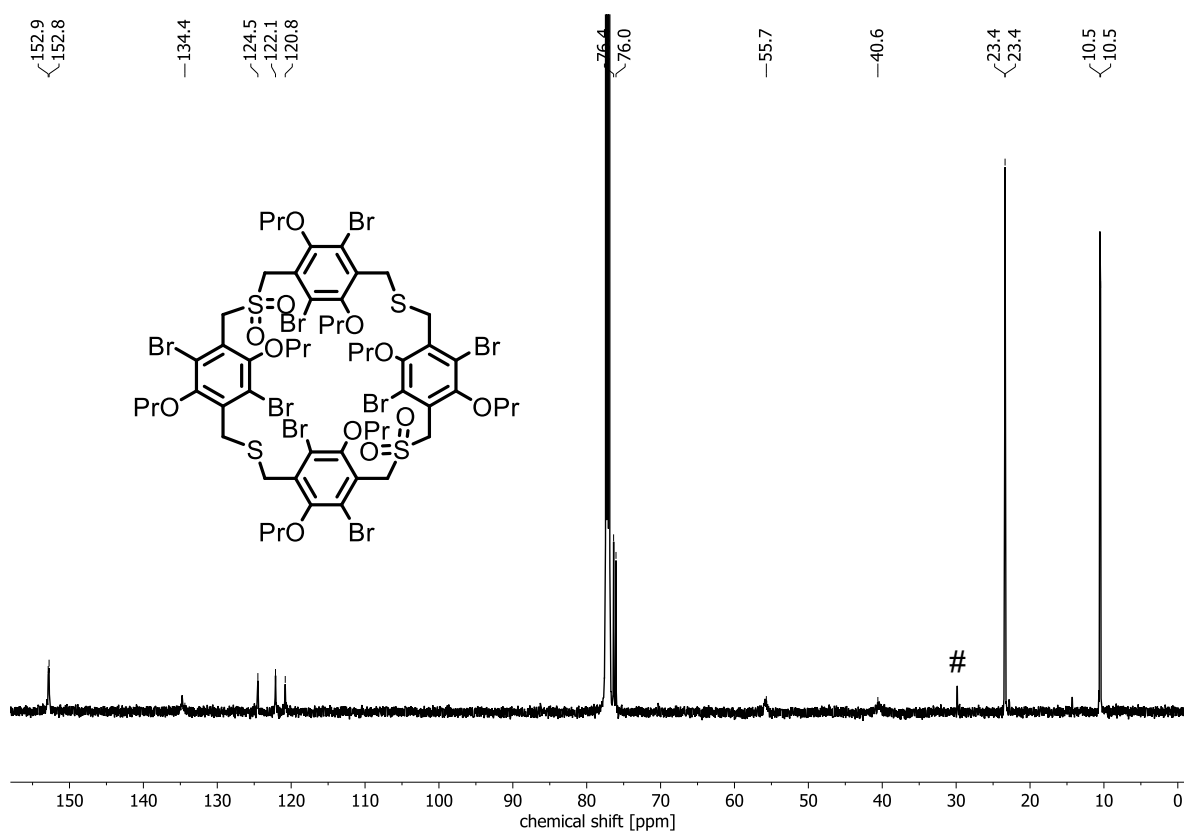
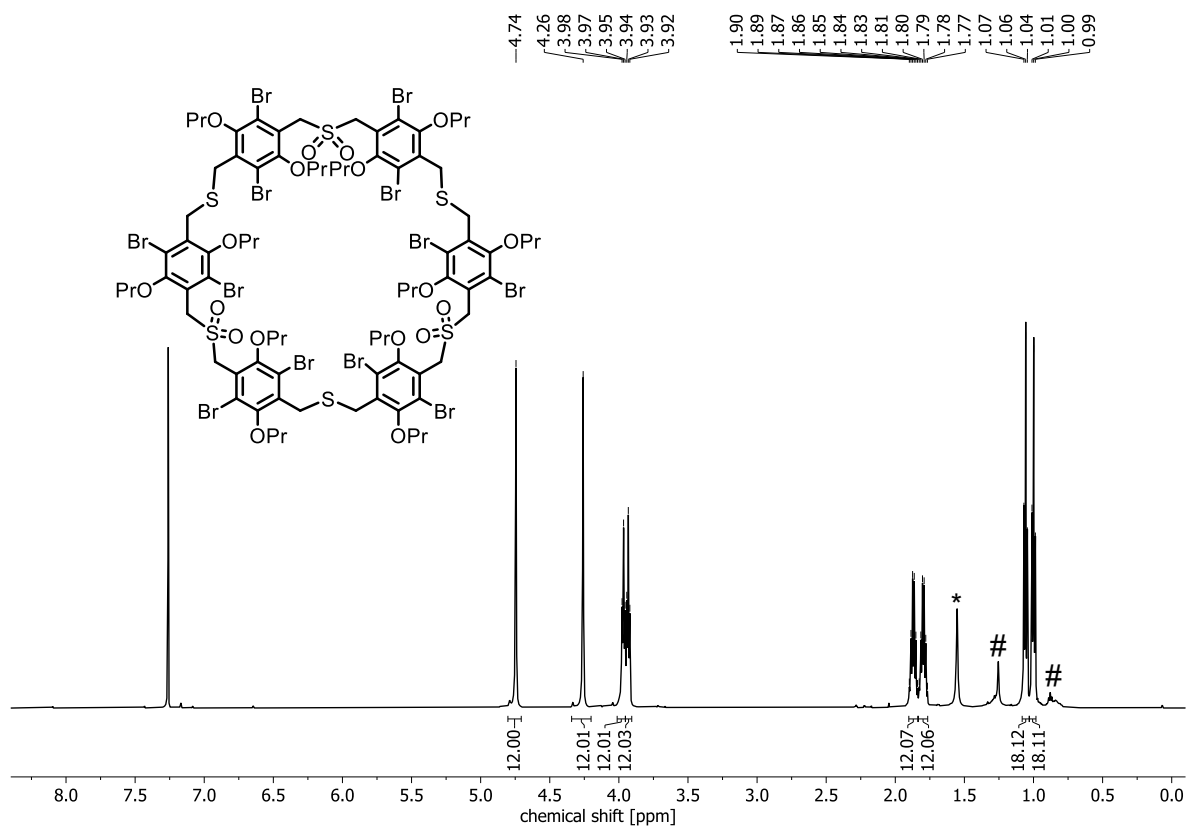
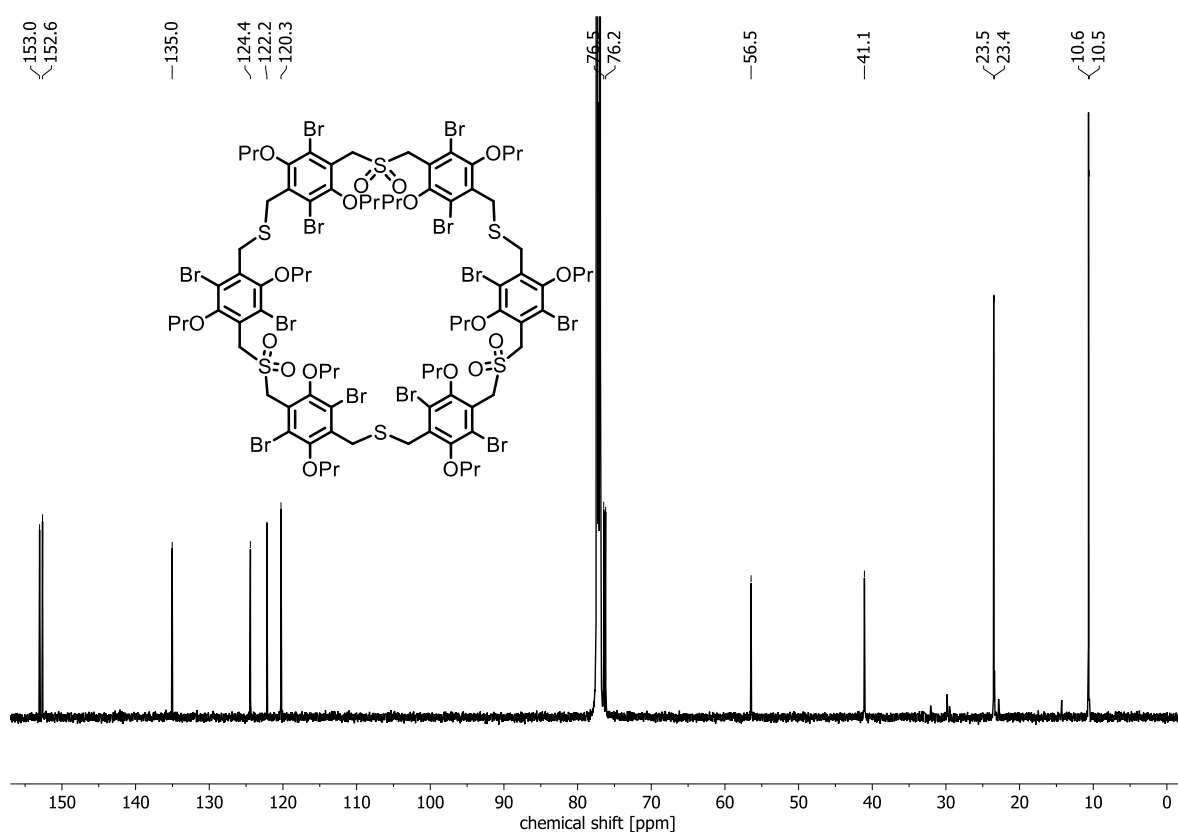
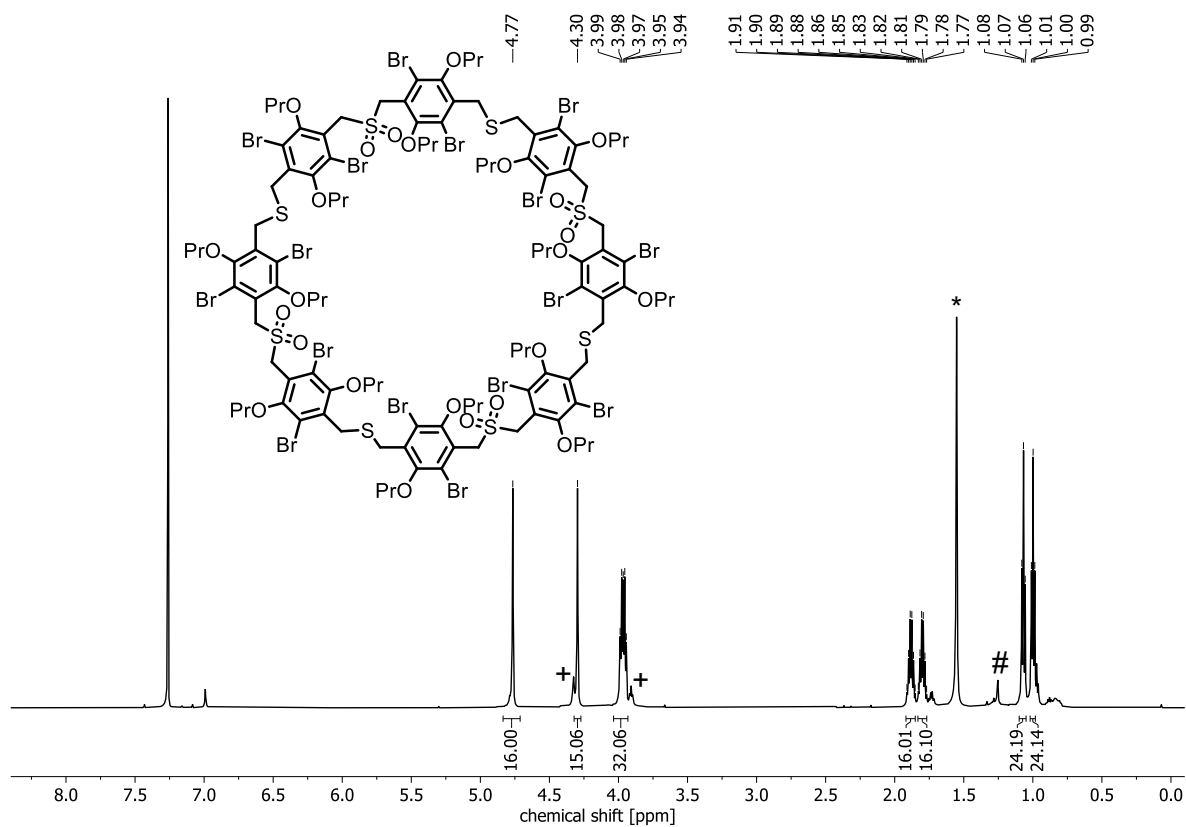
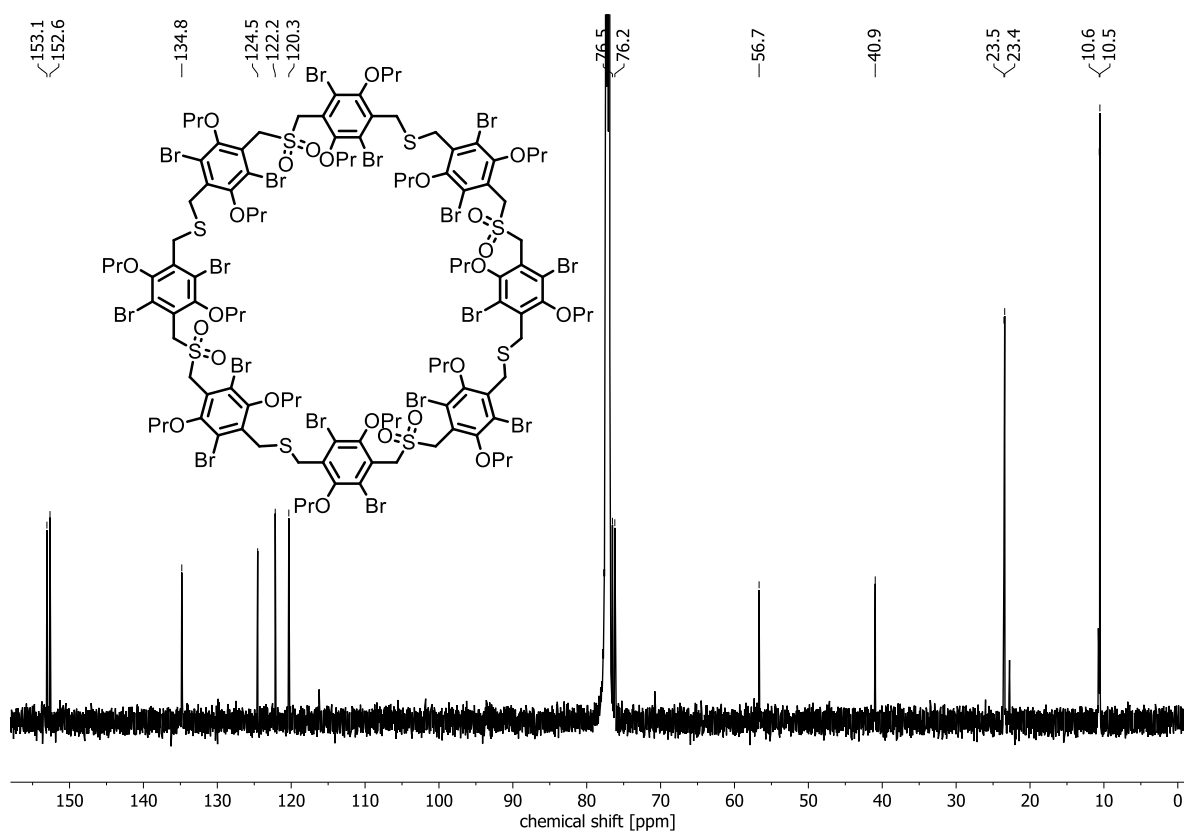
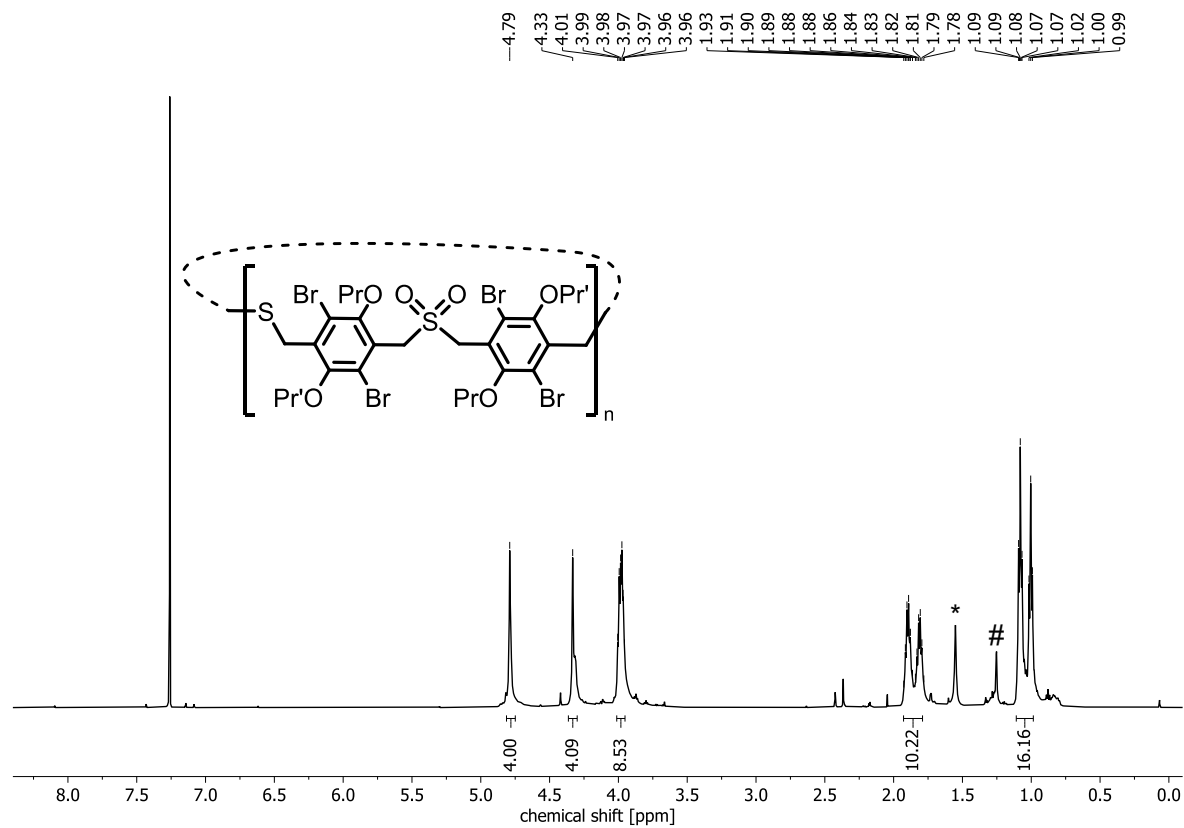


Abbildung 259: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-S-SO₂-2**. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 260: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-SO₂-2**. #Schliff fett.Abbildung 261: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-SO₂-3**. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 262: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-S-SO₂-3**.Abbildung 263: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-S-SO₂-4**. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 264: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-SO₂-4**.Abbildung 265: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-SO₂-n**. *Wasser. #Schliff fett.

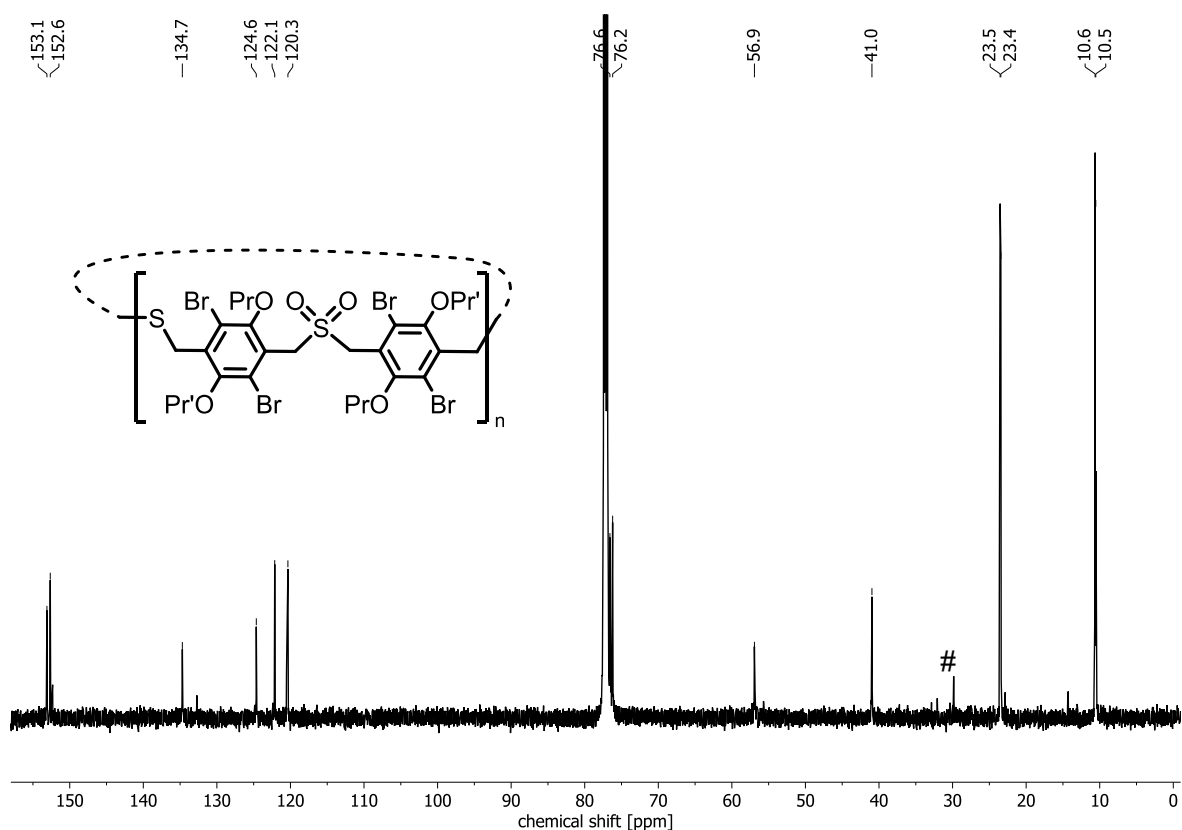


Abbildung 266: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-SO₂-n**. #Schliffett.

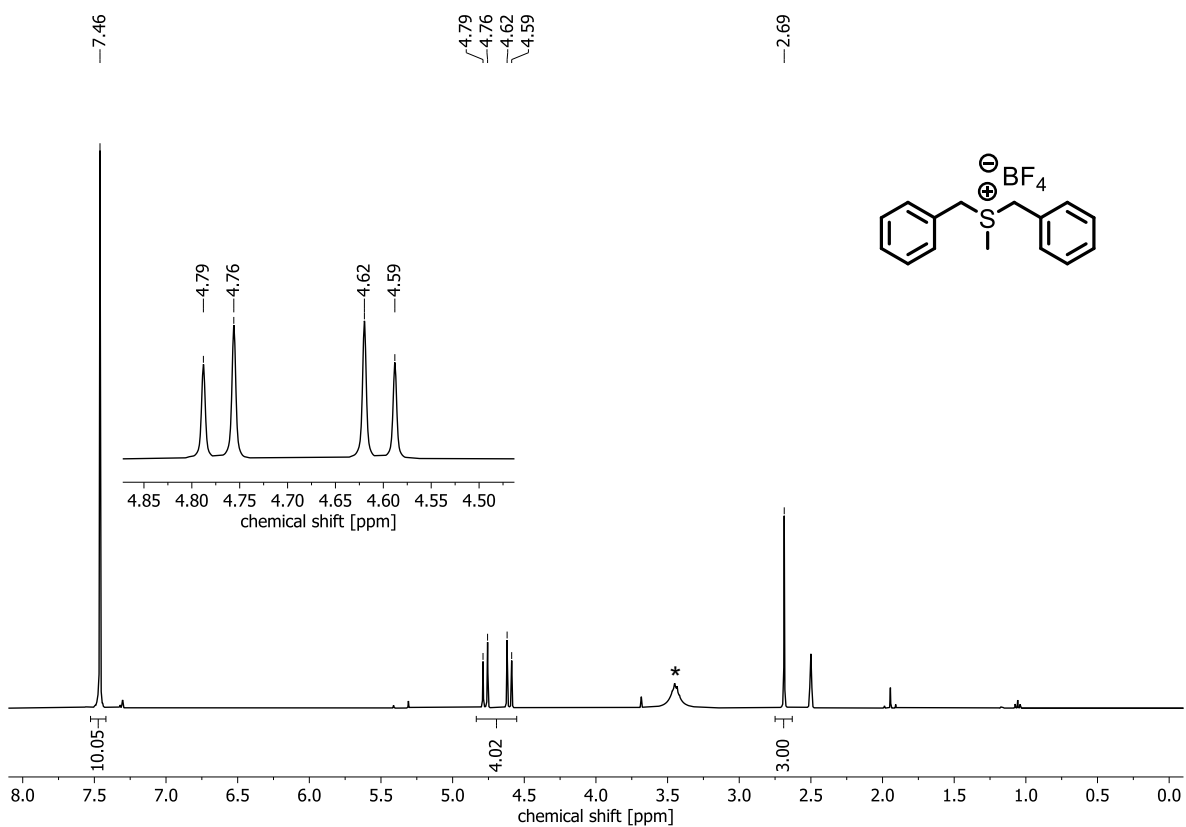


Abbildung 267: ^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6) von **101**. *Wasser.

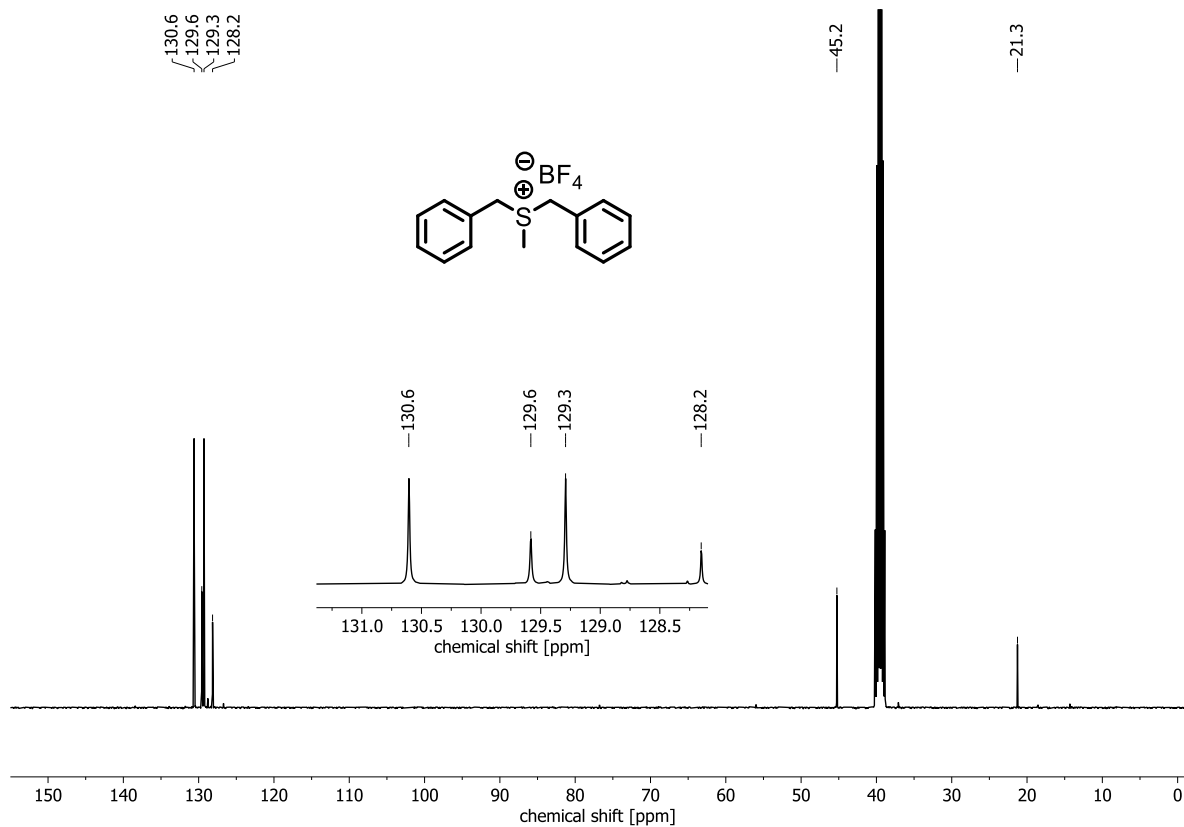


Abbildung 268: ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6) von **101**.

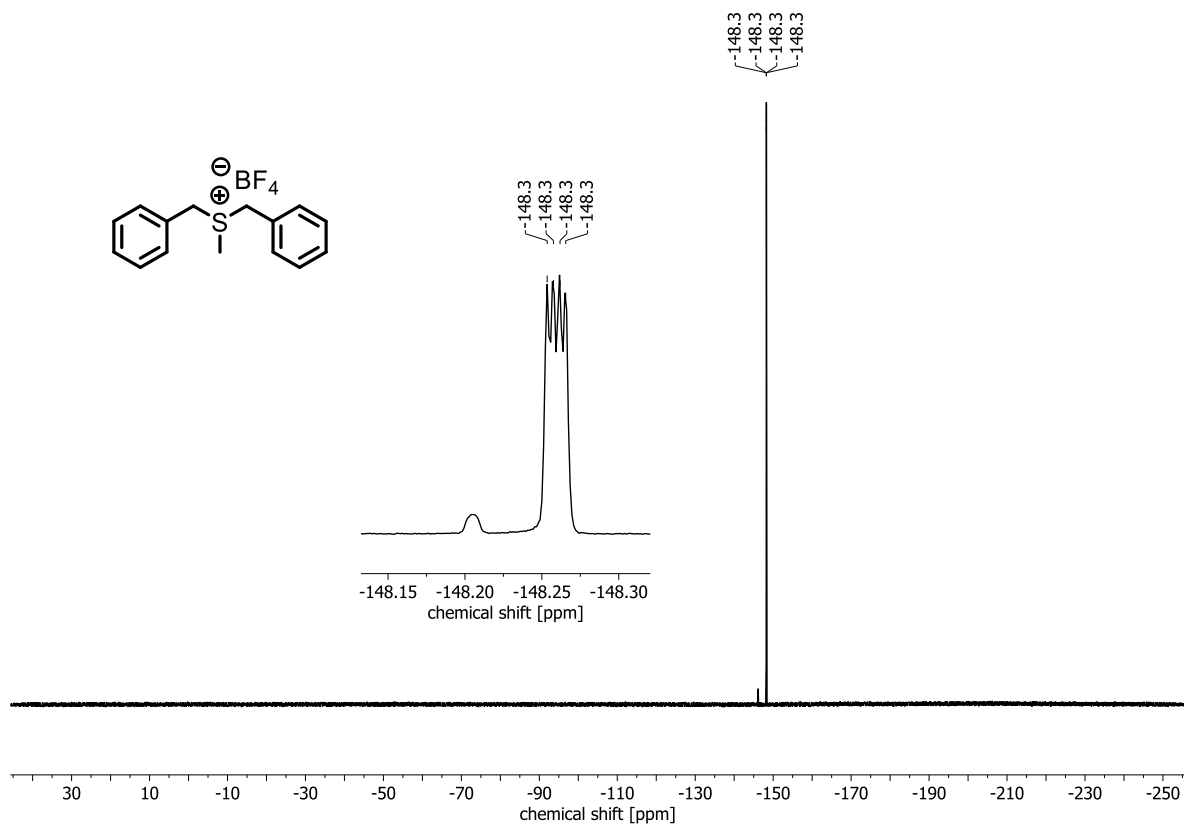
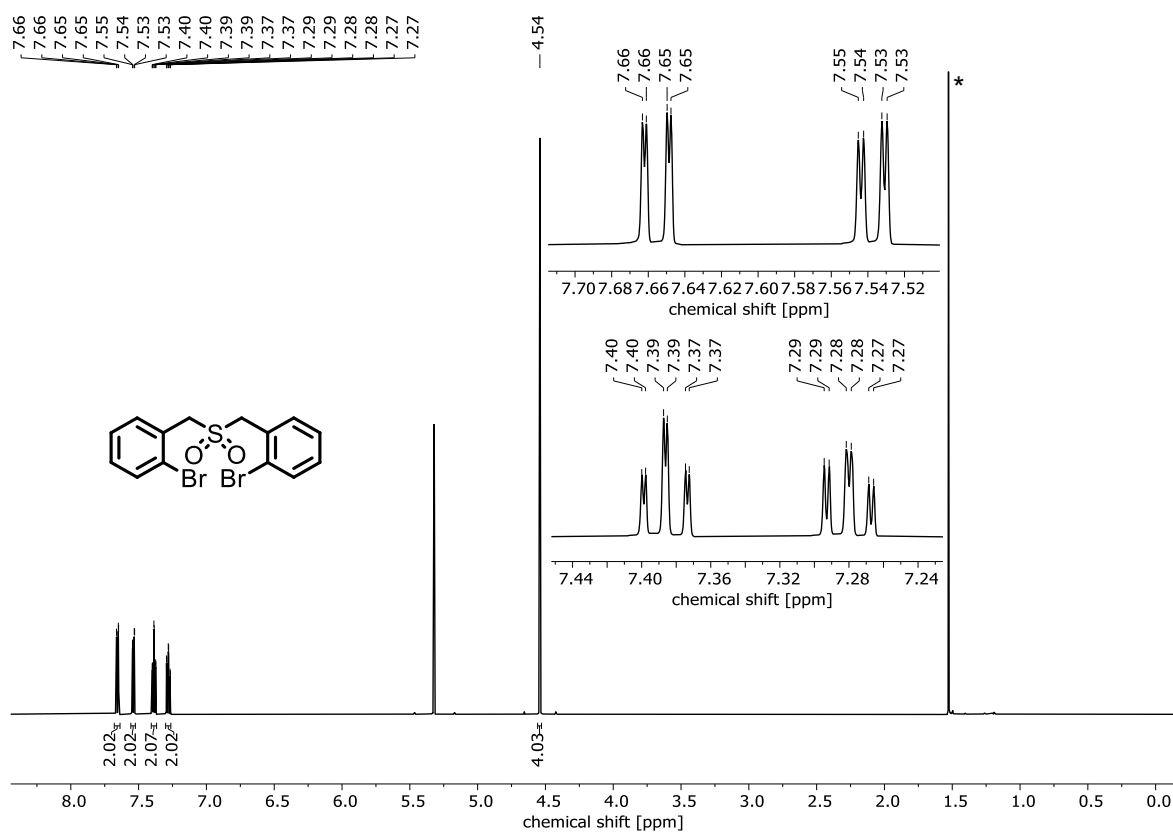
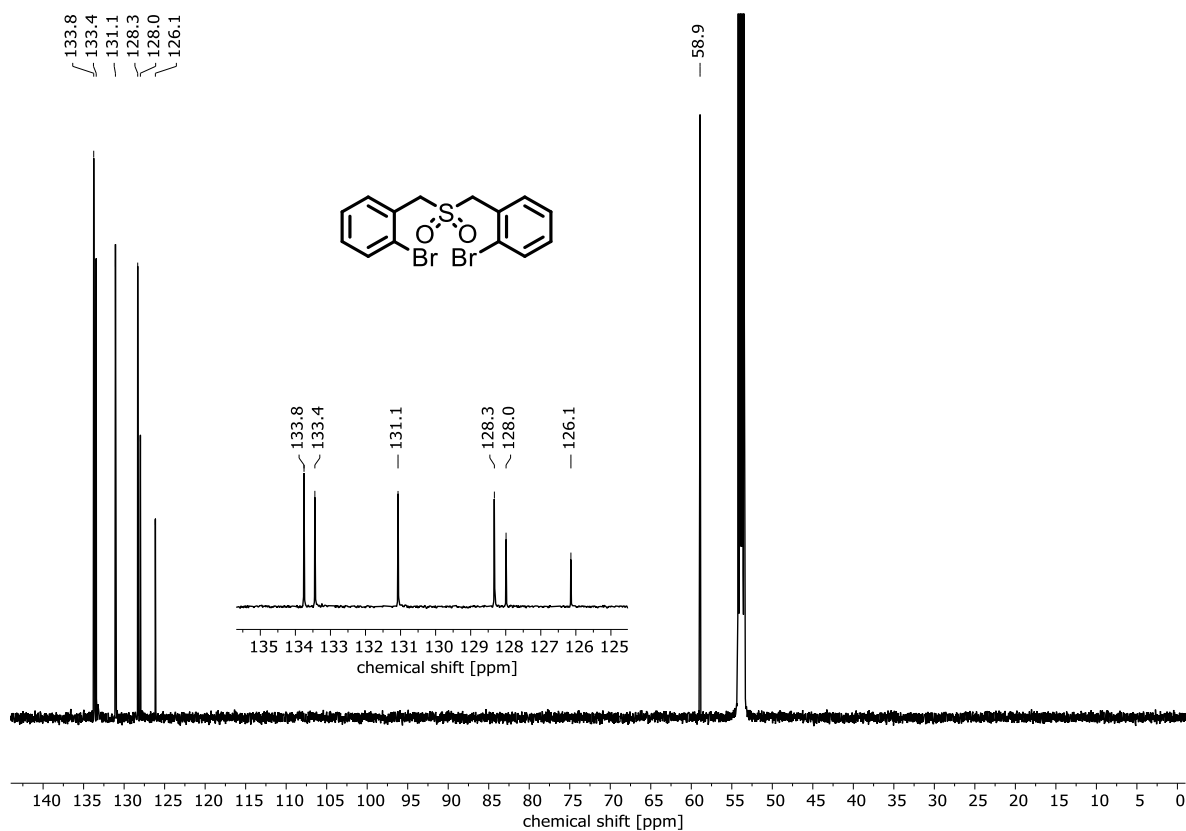
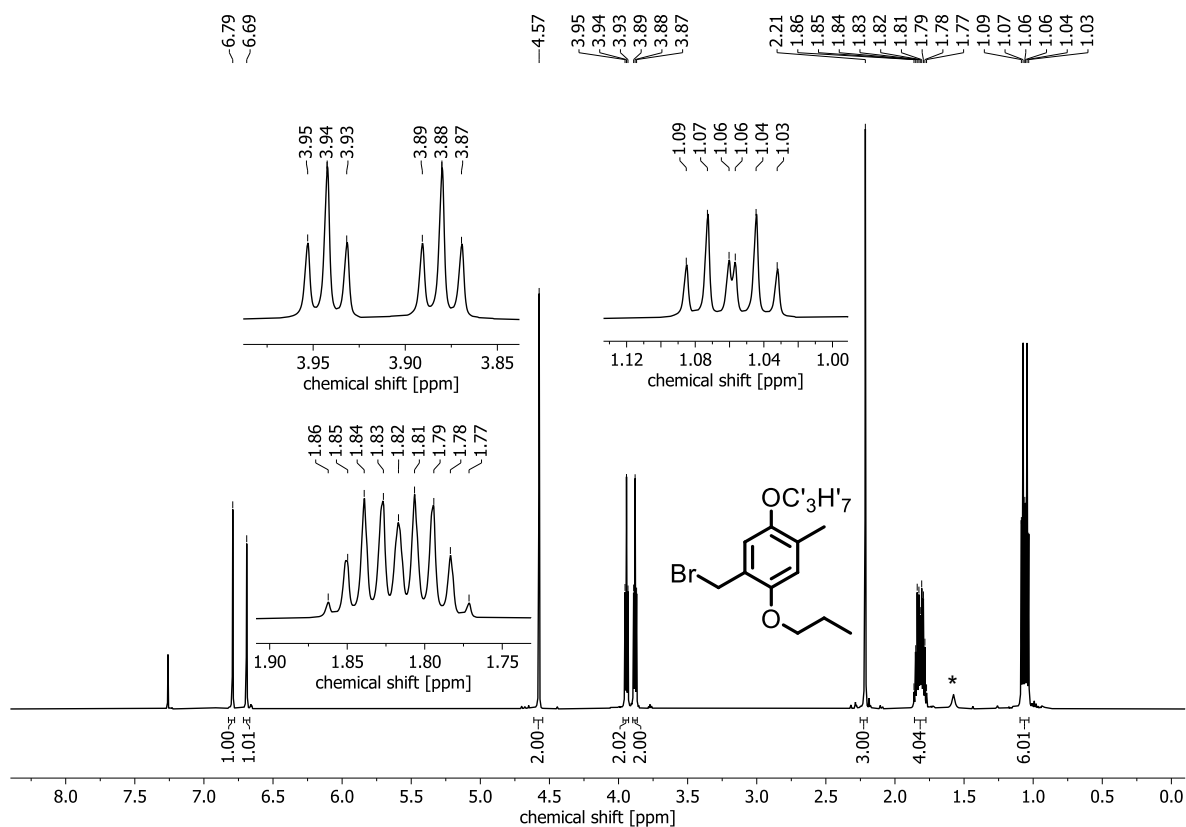
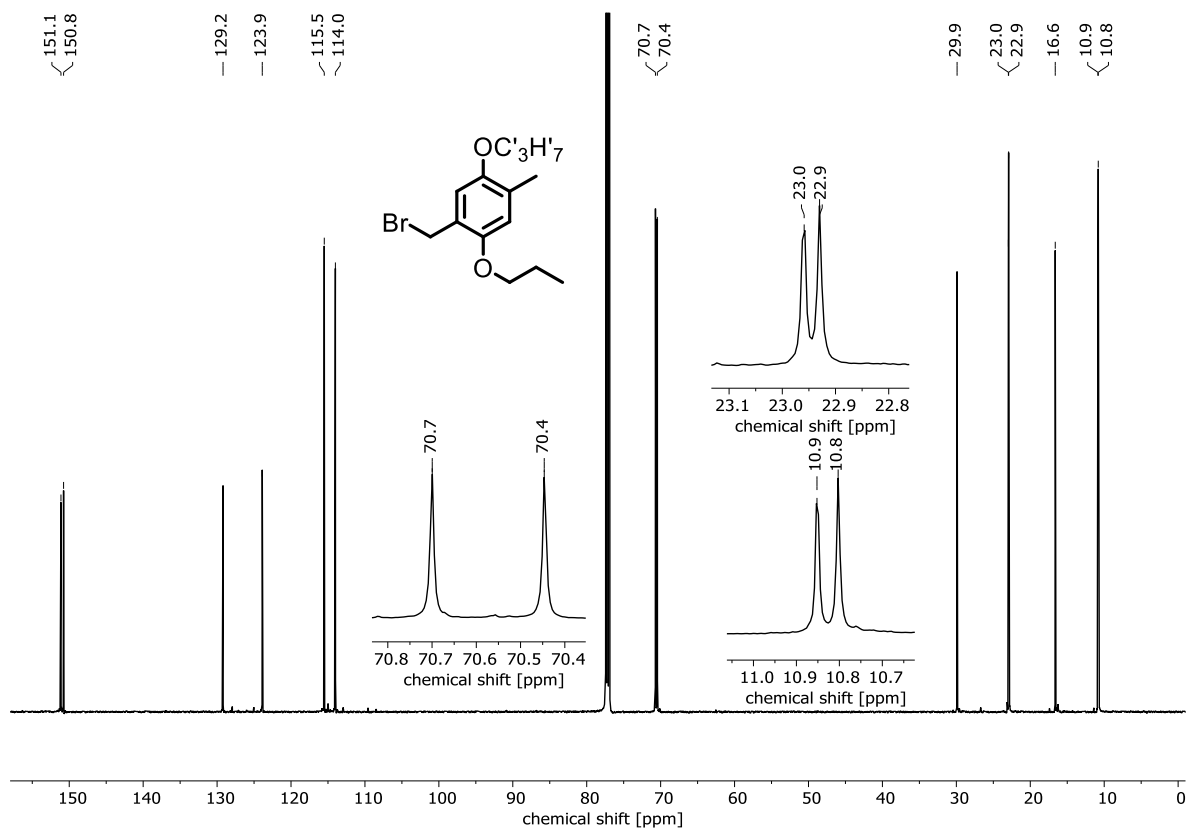
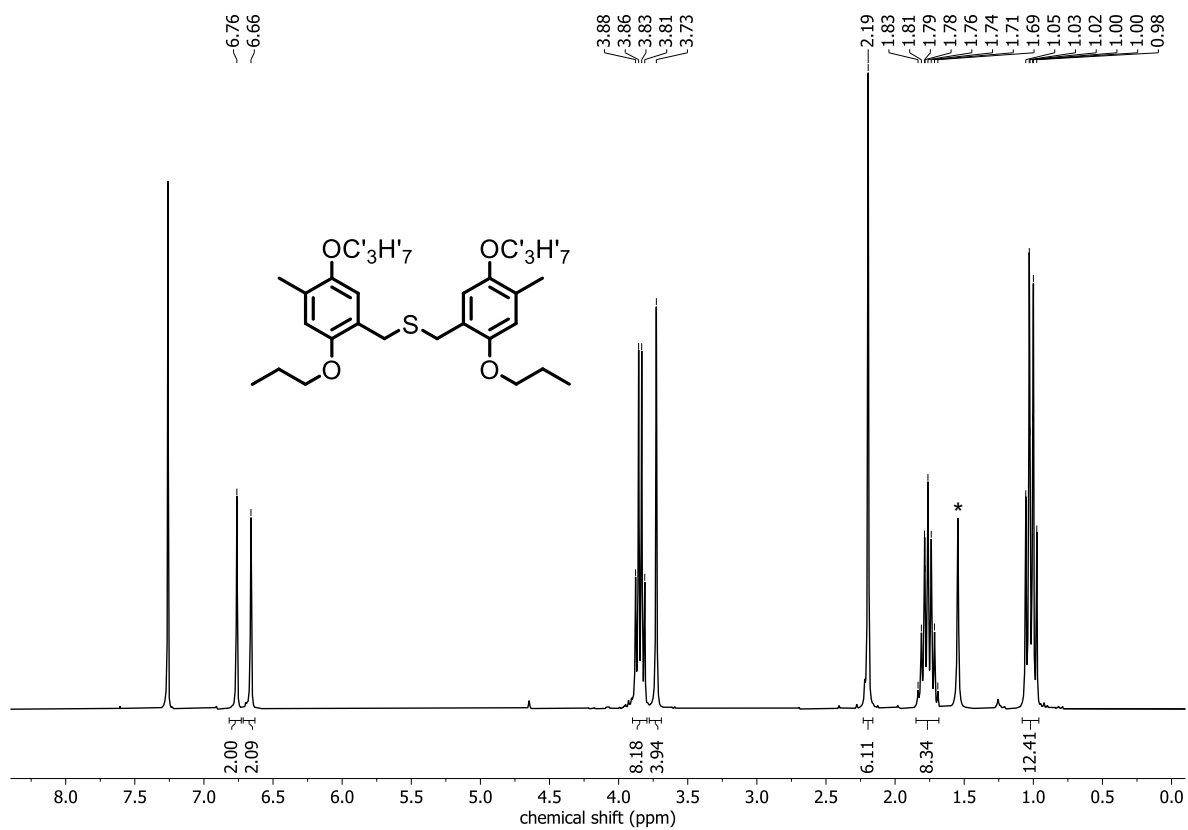
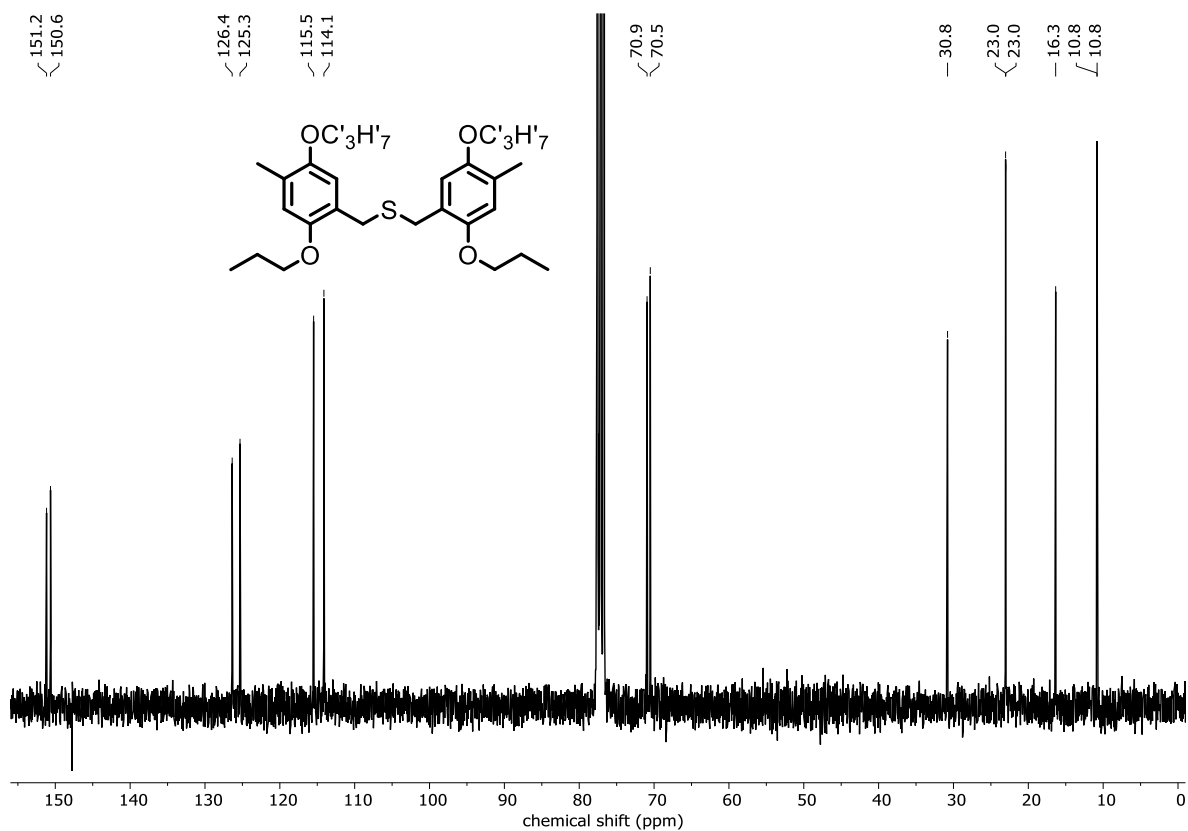
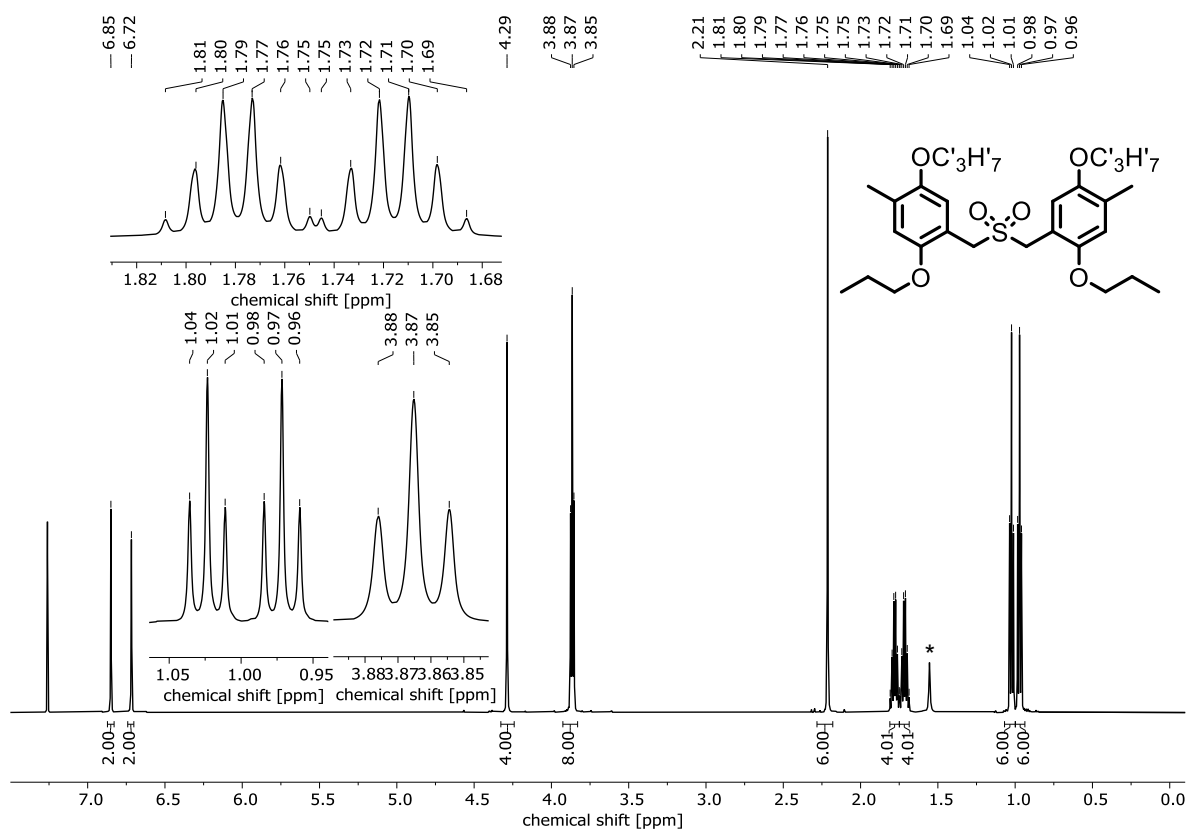
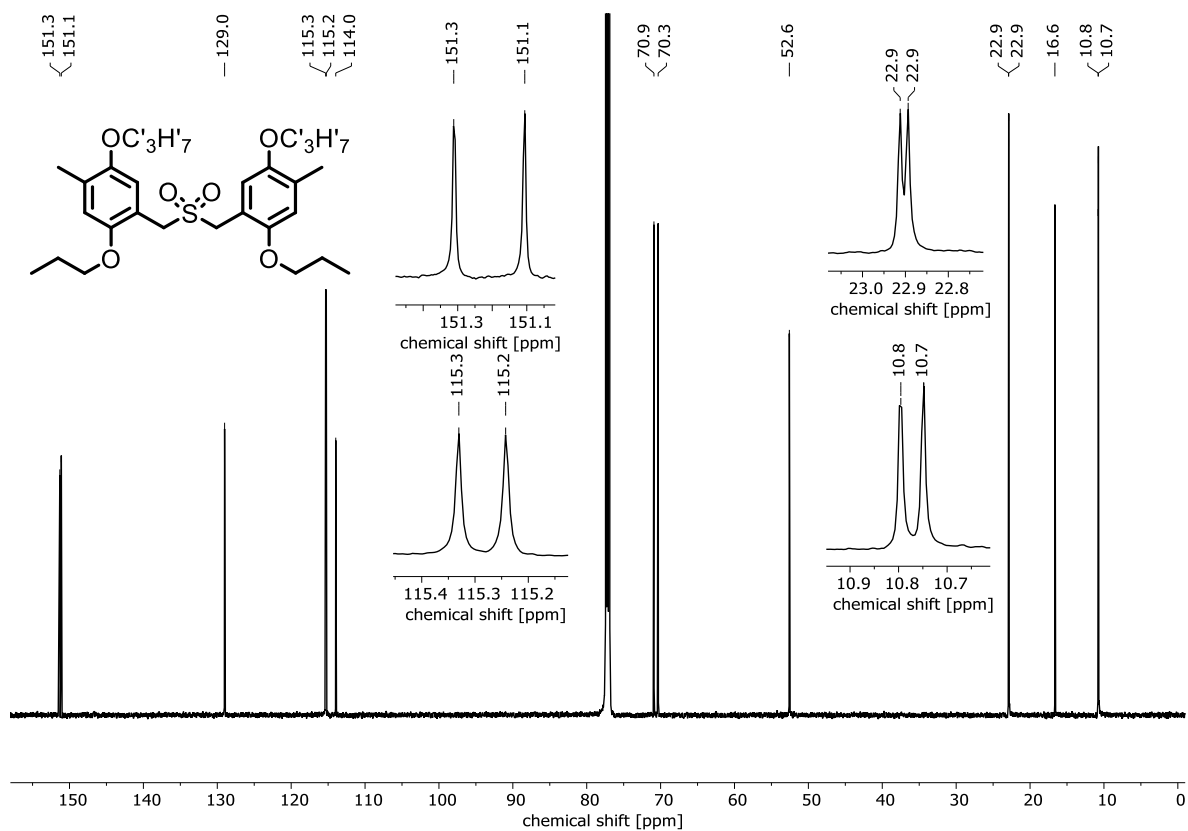


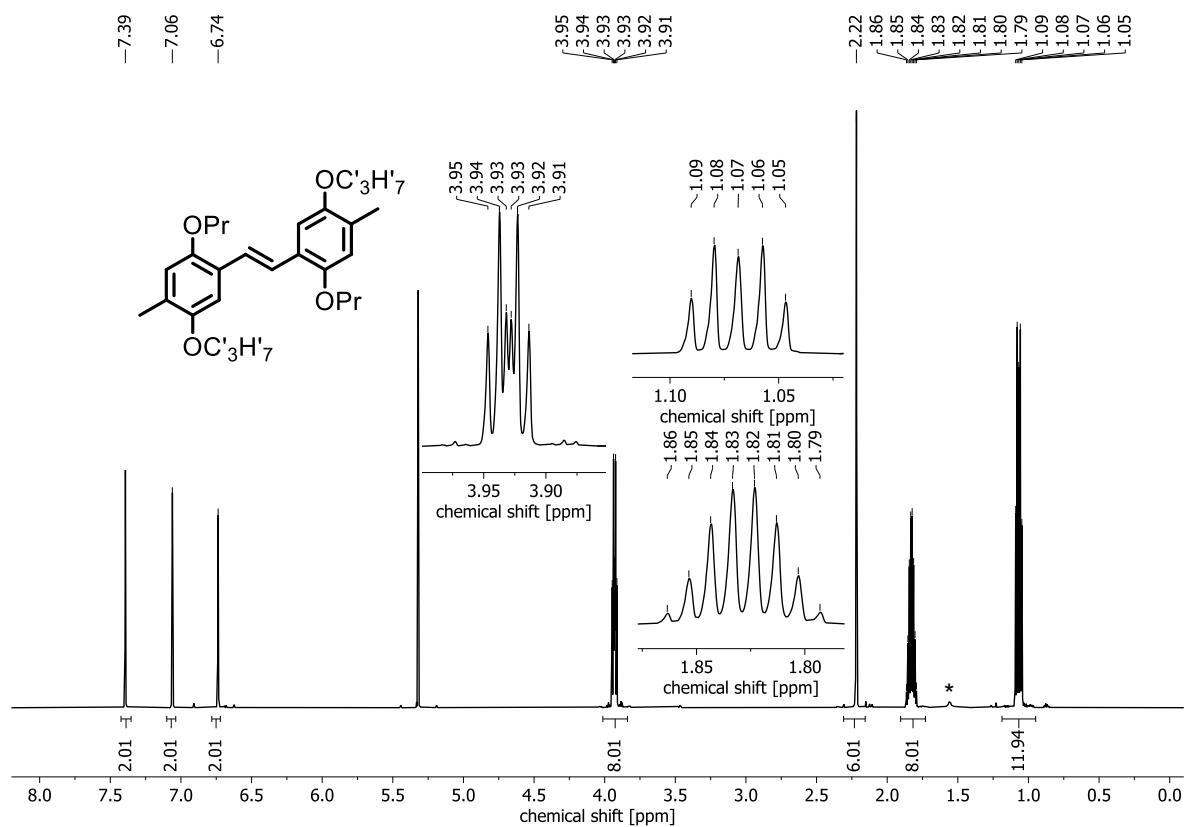
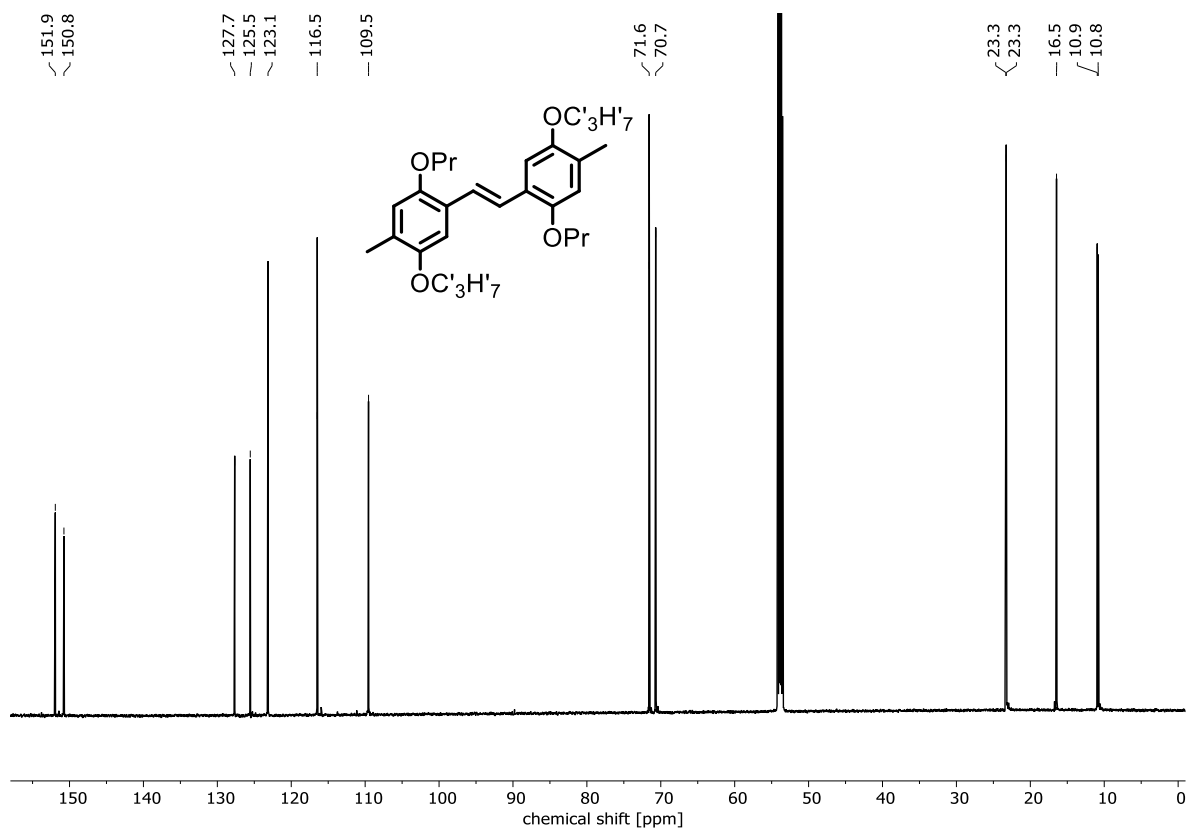
Abbildung 269: ^{19}F -NMR (273 MHz, 300 K, DMSO-d_6) von **101**.

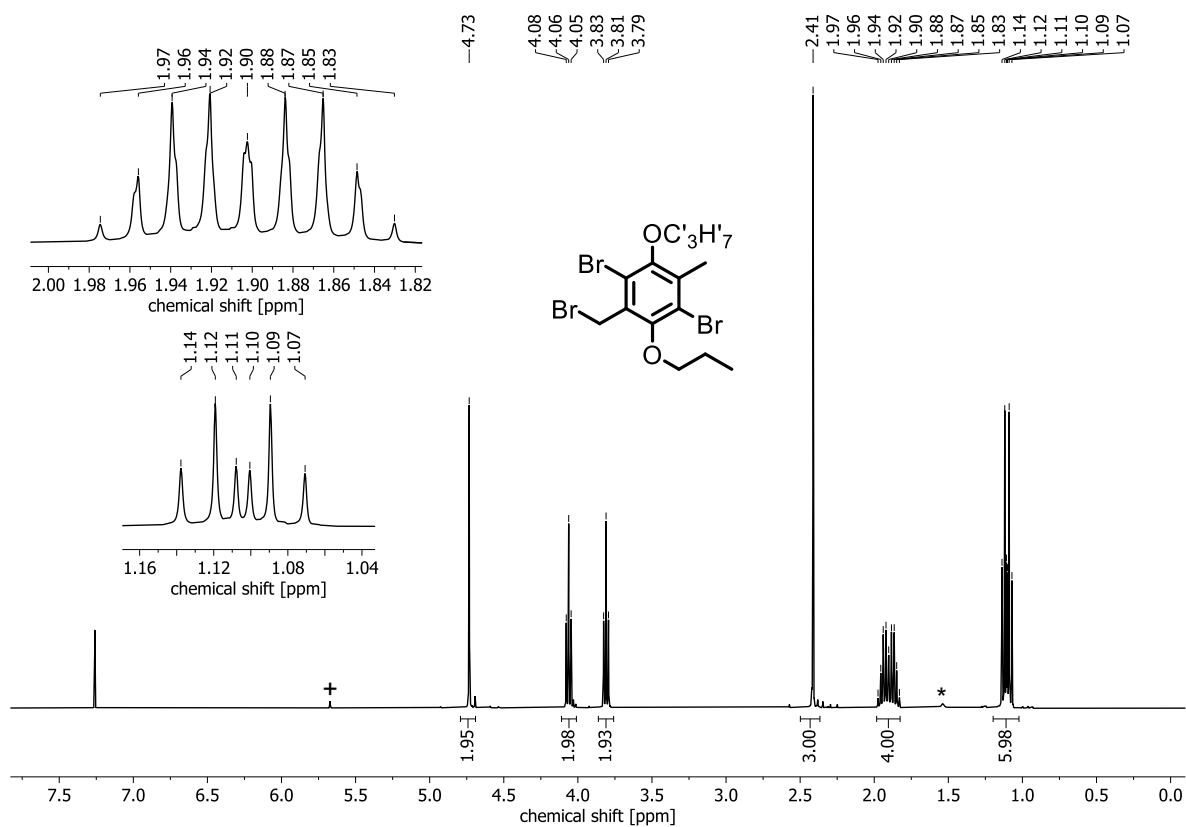
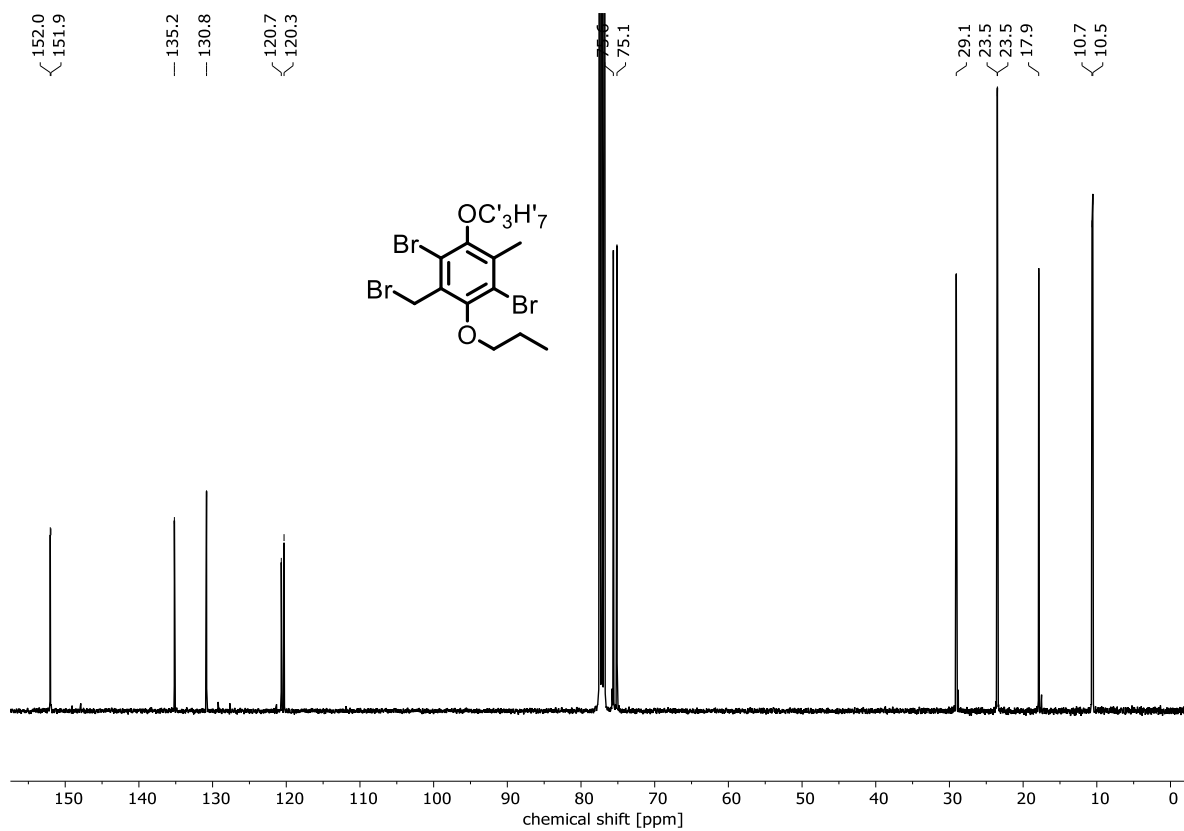
Abbildung 270: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) von 268. *Wasser.Abbildung 271: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2) von 268.

Abbildung 272: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **237**. *Wasser.Abbildung 273: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **237**.

Abbildung 274: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **342**. *Wasser.Abbildung 275: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von **342**.

Abbildung 276: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 265. *Wasser.Abbildung 277: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von 265.

Abbildung 278: ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von **267**. *Wasser.Abbildung 279: ¹³C-NMR (175 MHz, CDCl₃) von **267**.

Abbildung 282: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von **238**. *Wasser. +DCM.Abbildung 283: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von **238**.

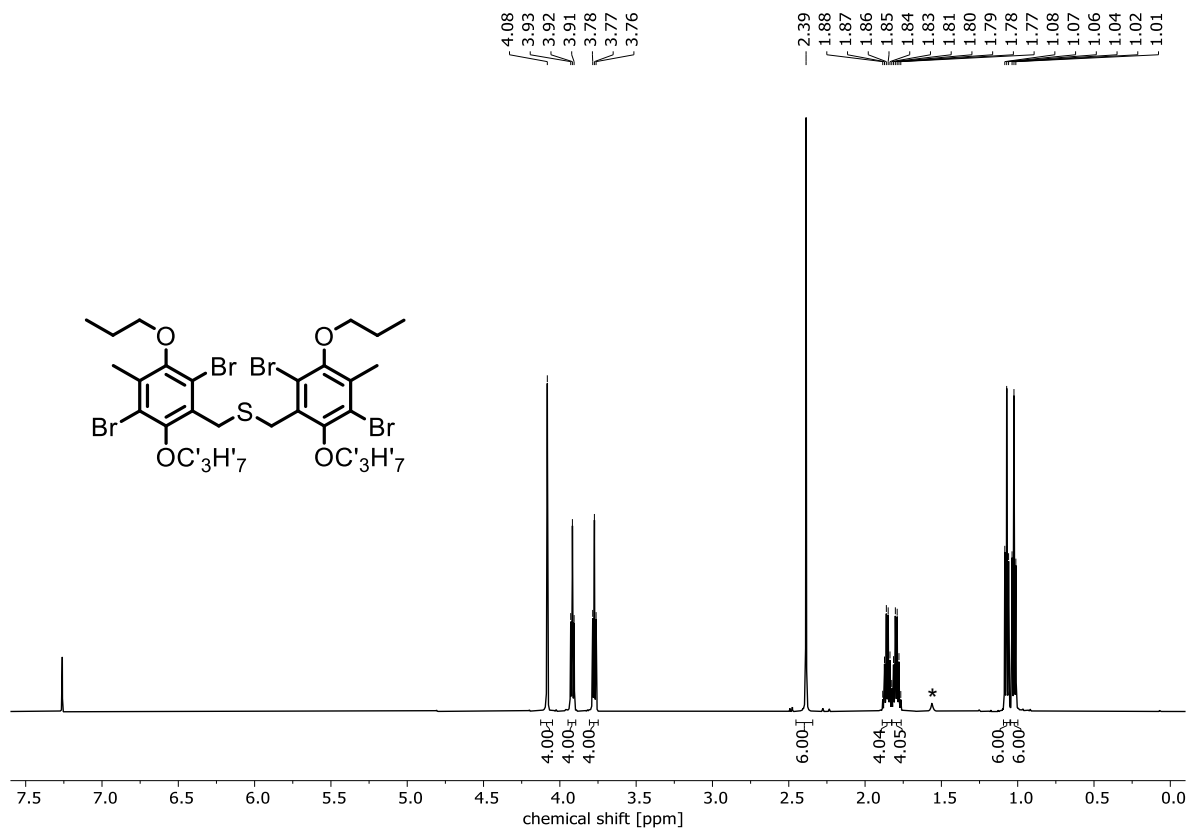


Abbildung 284: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **239**. *Wasser.

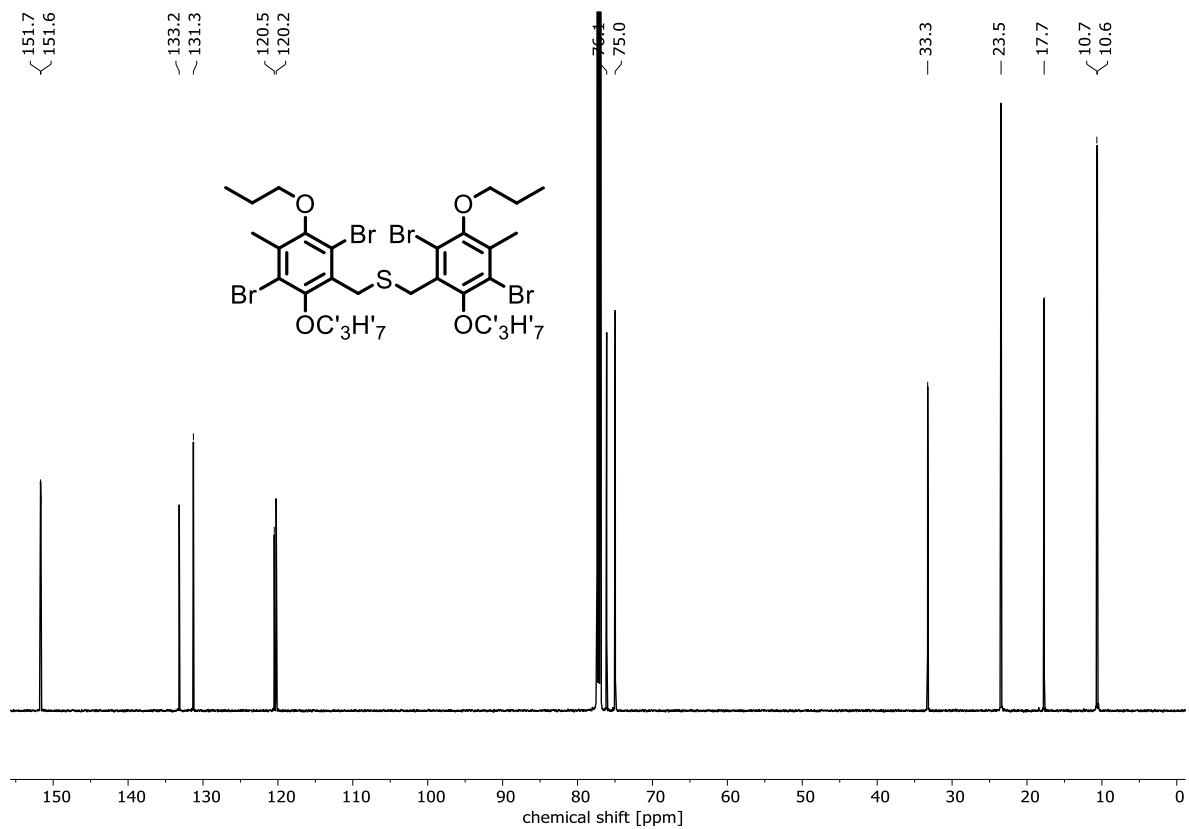


Abbildung 285: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **239**.

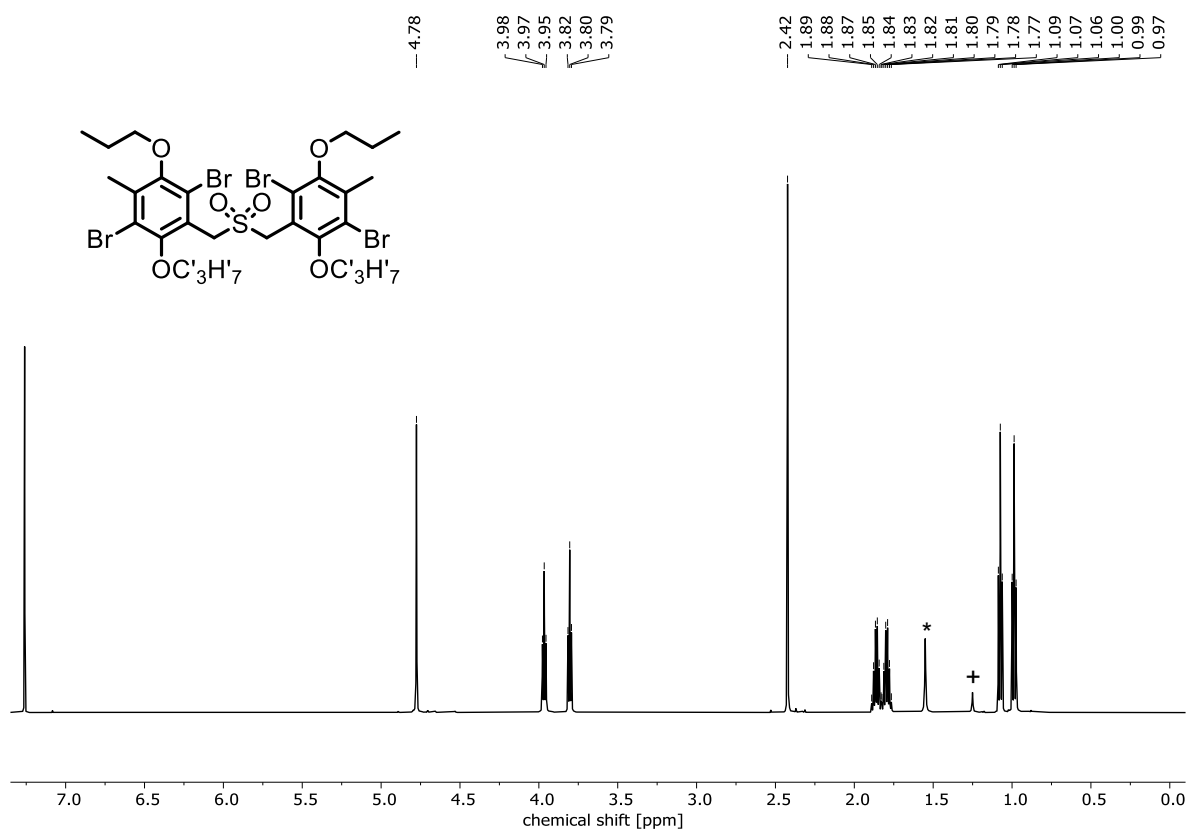


Abbildung 286: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **240**. *Wasser. +Schliff fett.

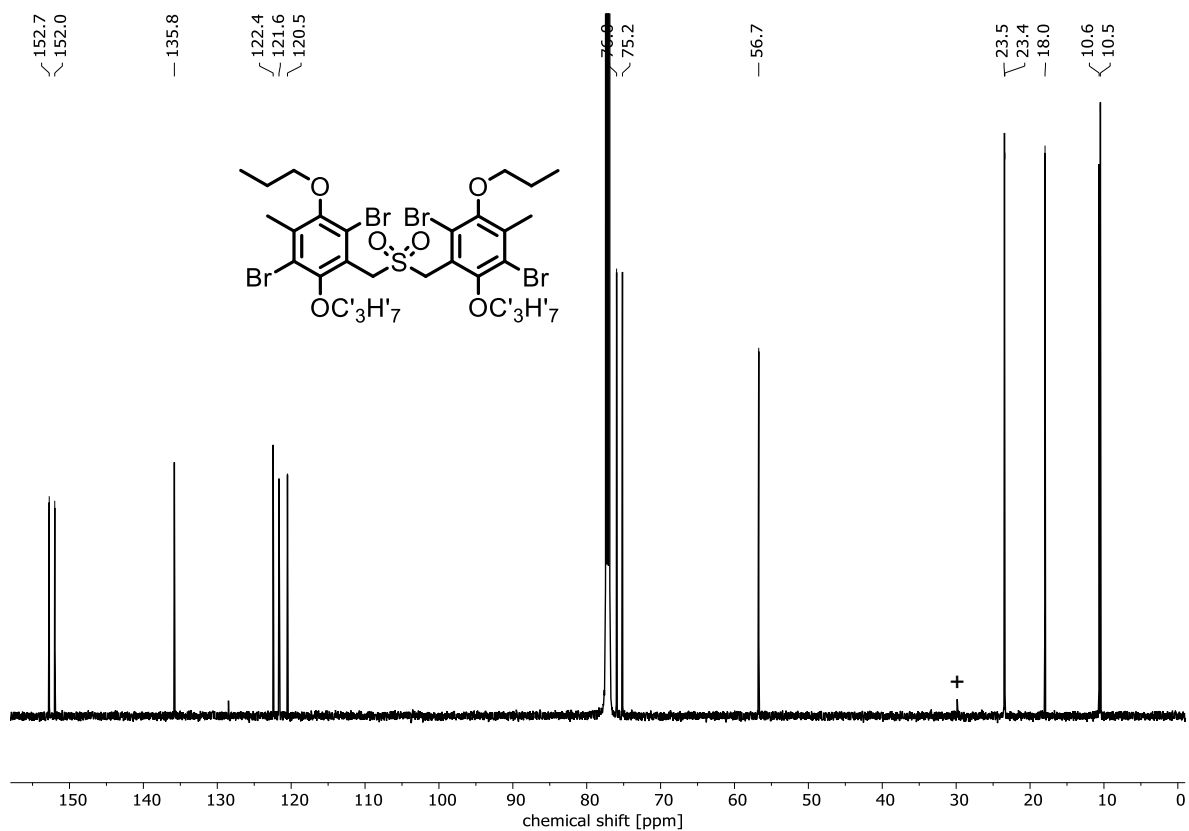


Abbildung 287: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **240**.

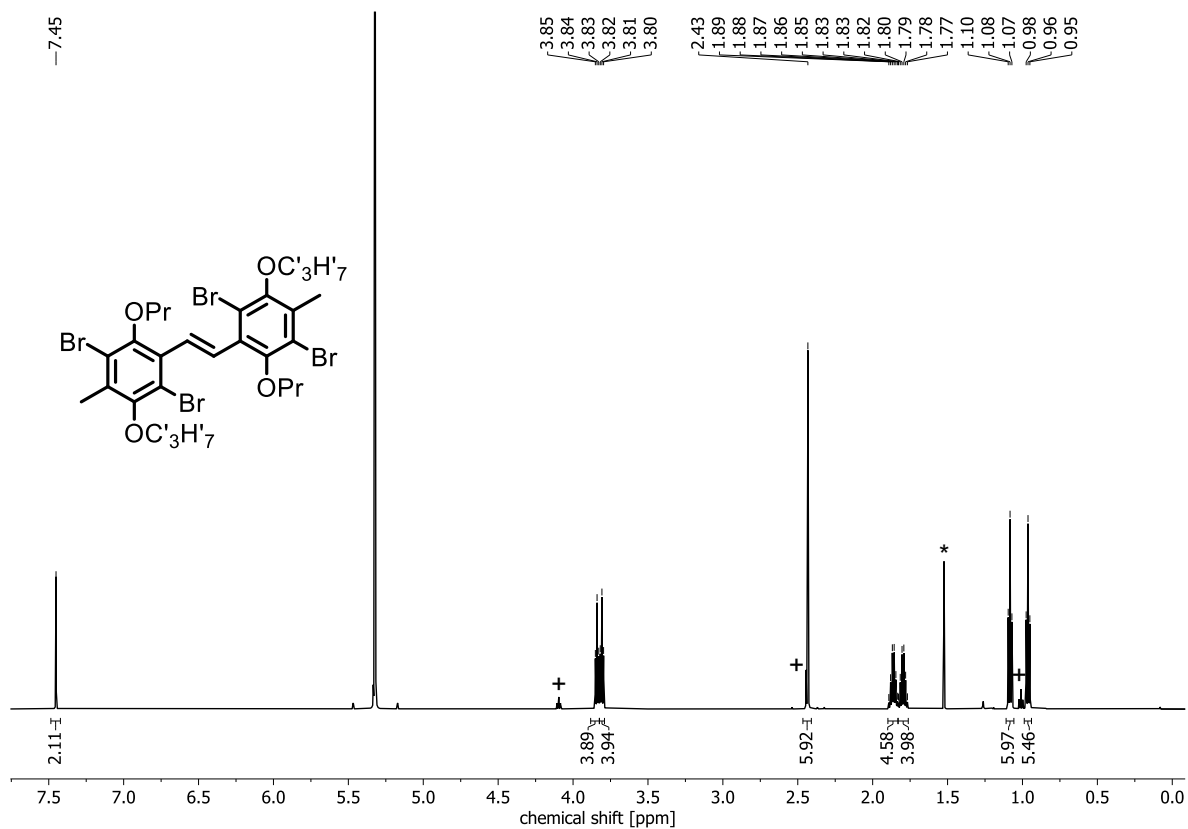


Abbildung 288: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **261**. *Wasser. +unbestimmtes Nebenprodukt.

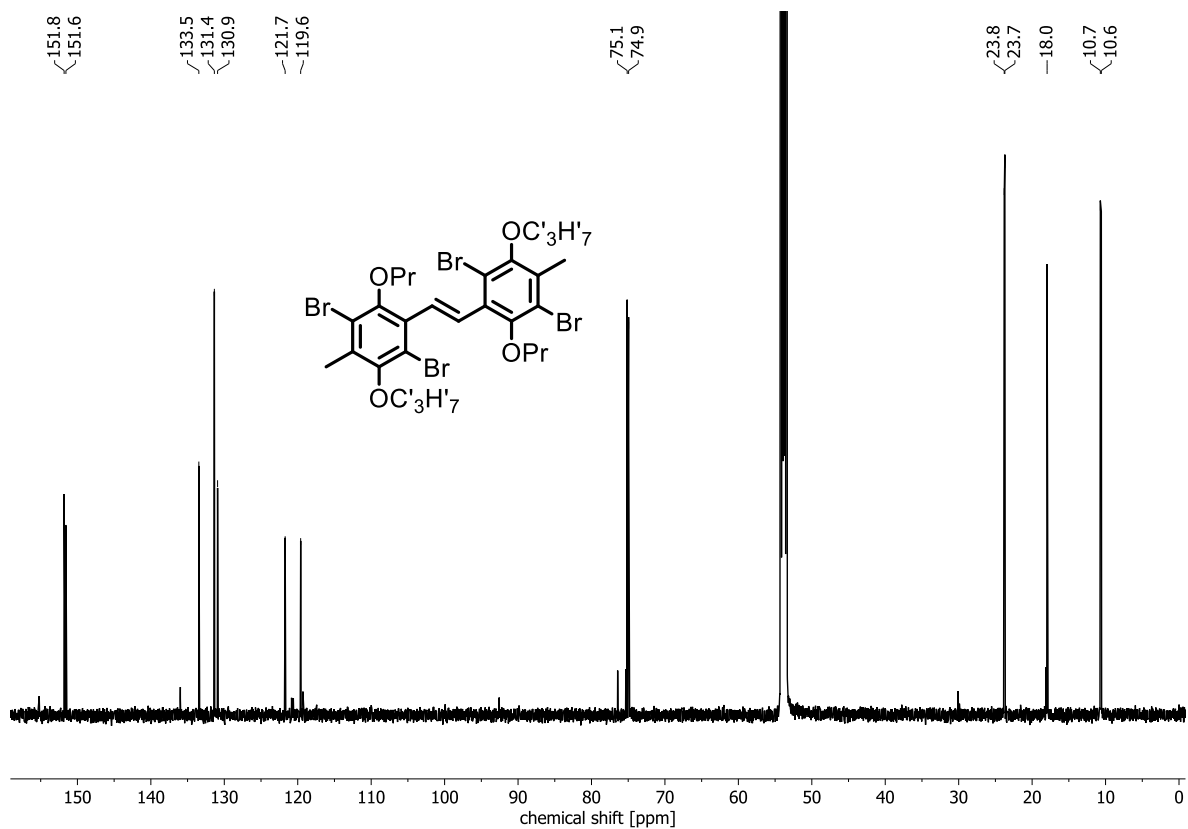
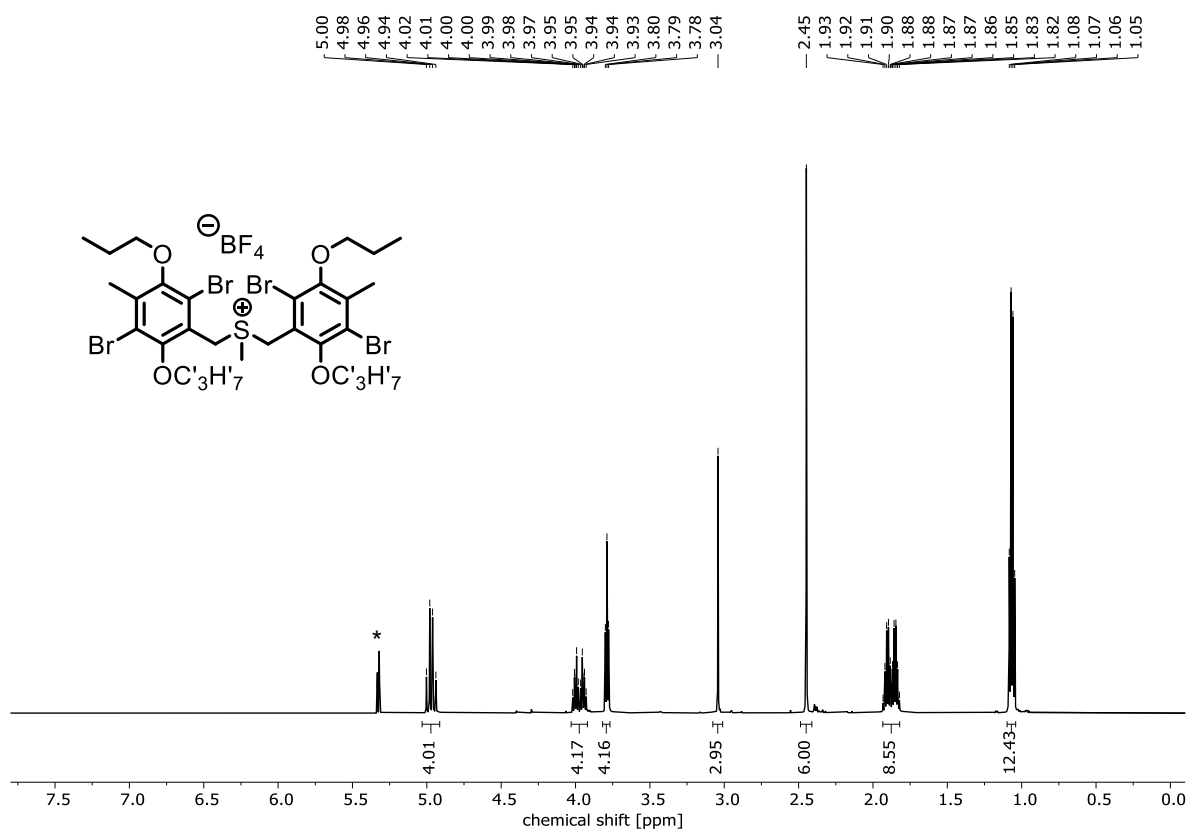
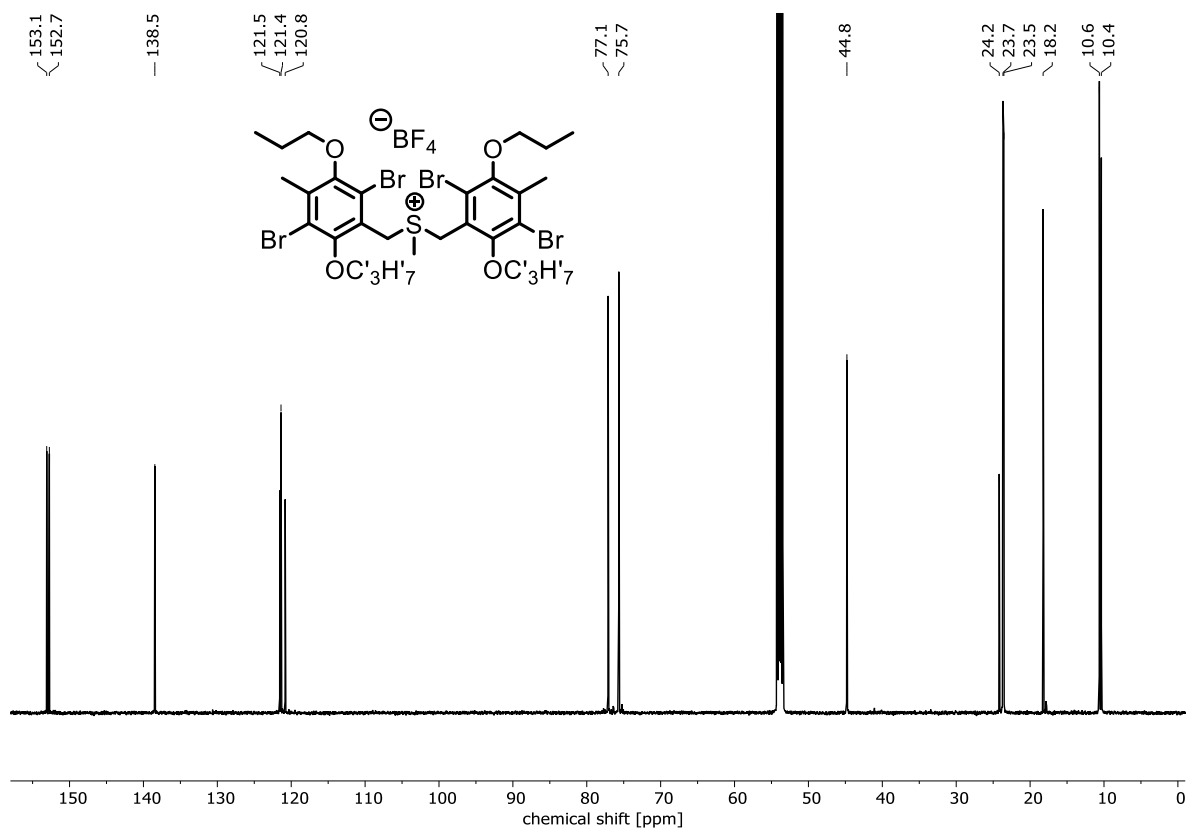
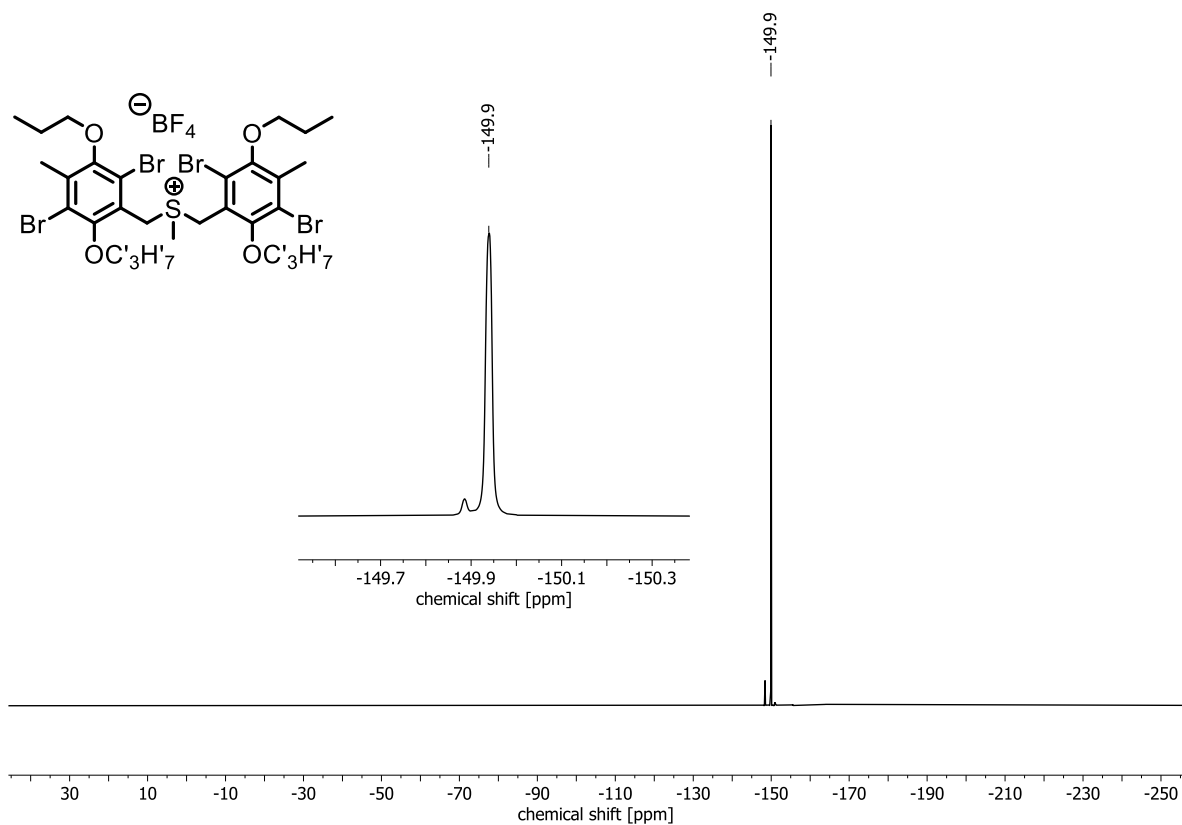
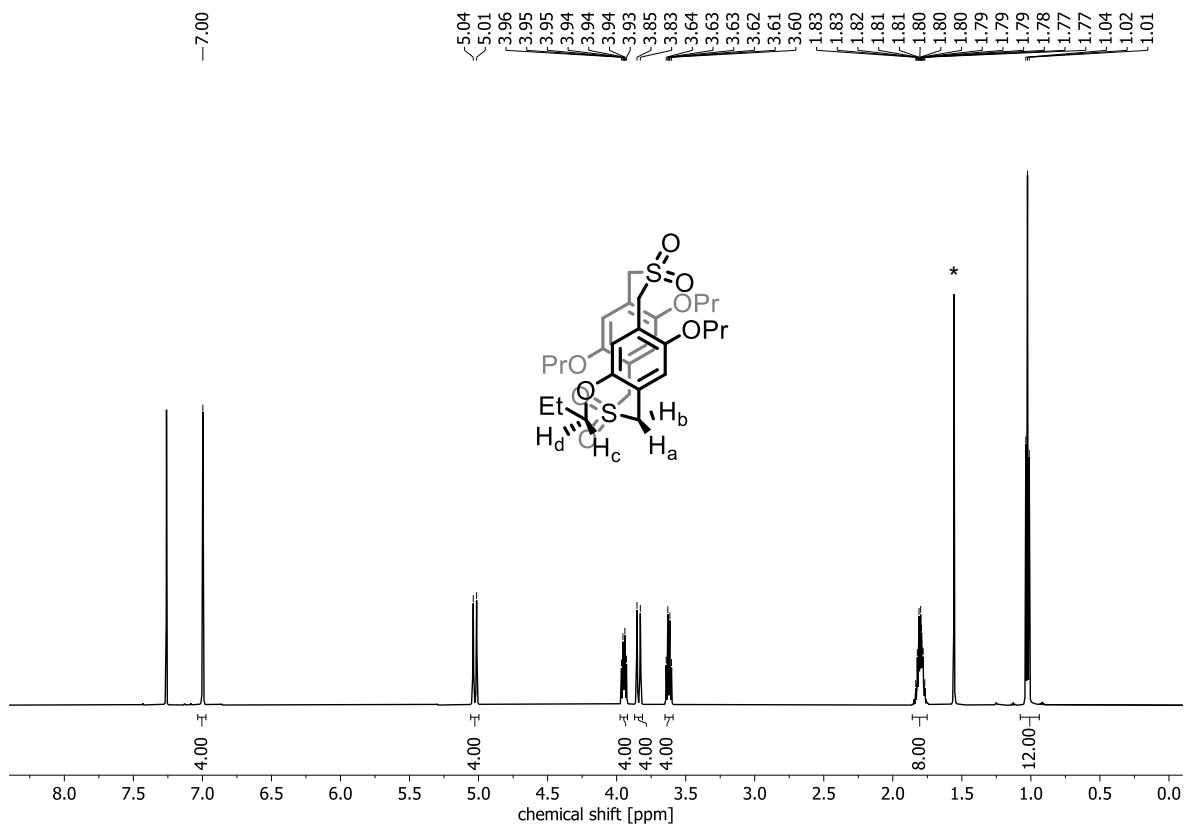


Abbildung 289: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **261**.

Abbildung 290: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) von 260.Abbildung 291: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2) von 260.

Abbildung 292: ^{19}F -NMR (283 MHz, CD_2Cl_2) von **260**.Abbildung 293: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-SO₂-2_{syn}**. *Wasser.

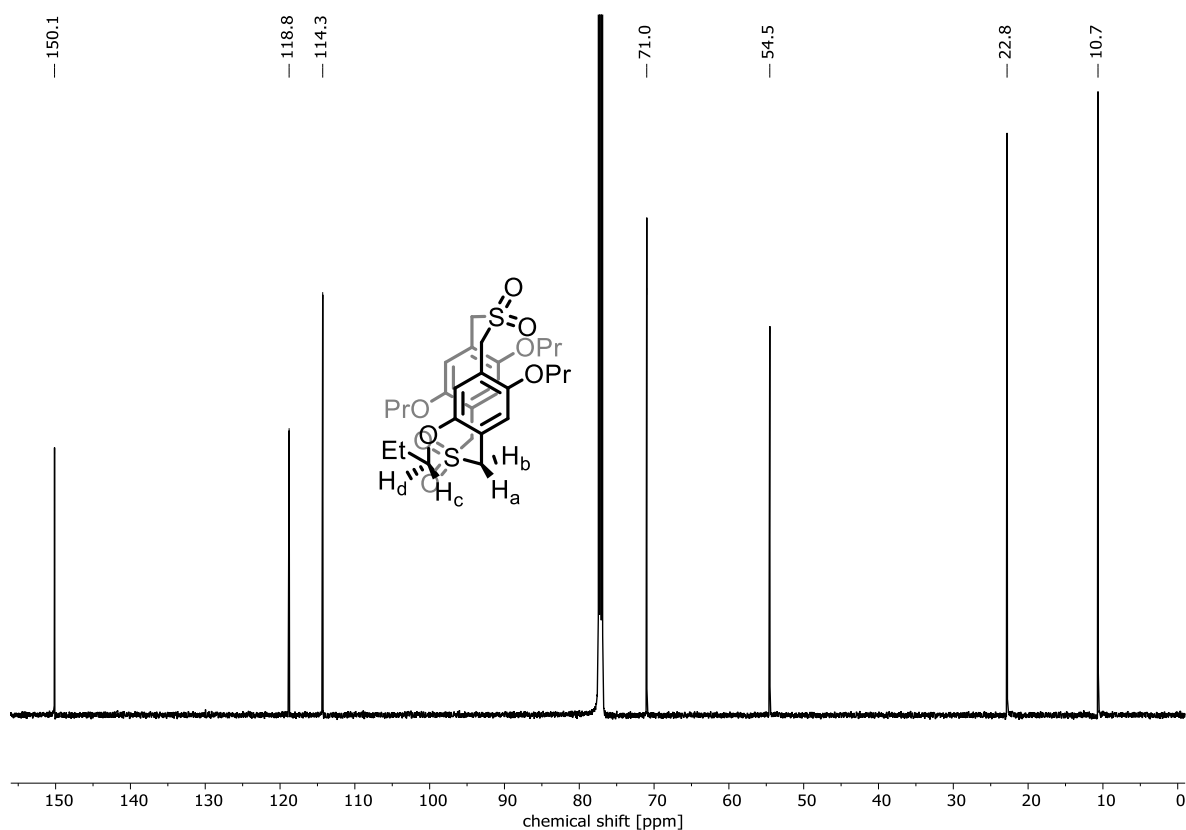


Abbildung 294: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-SO₂-2_{syn}**.

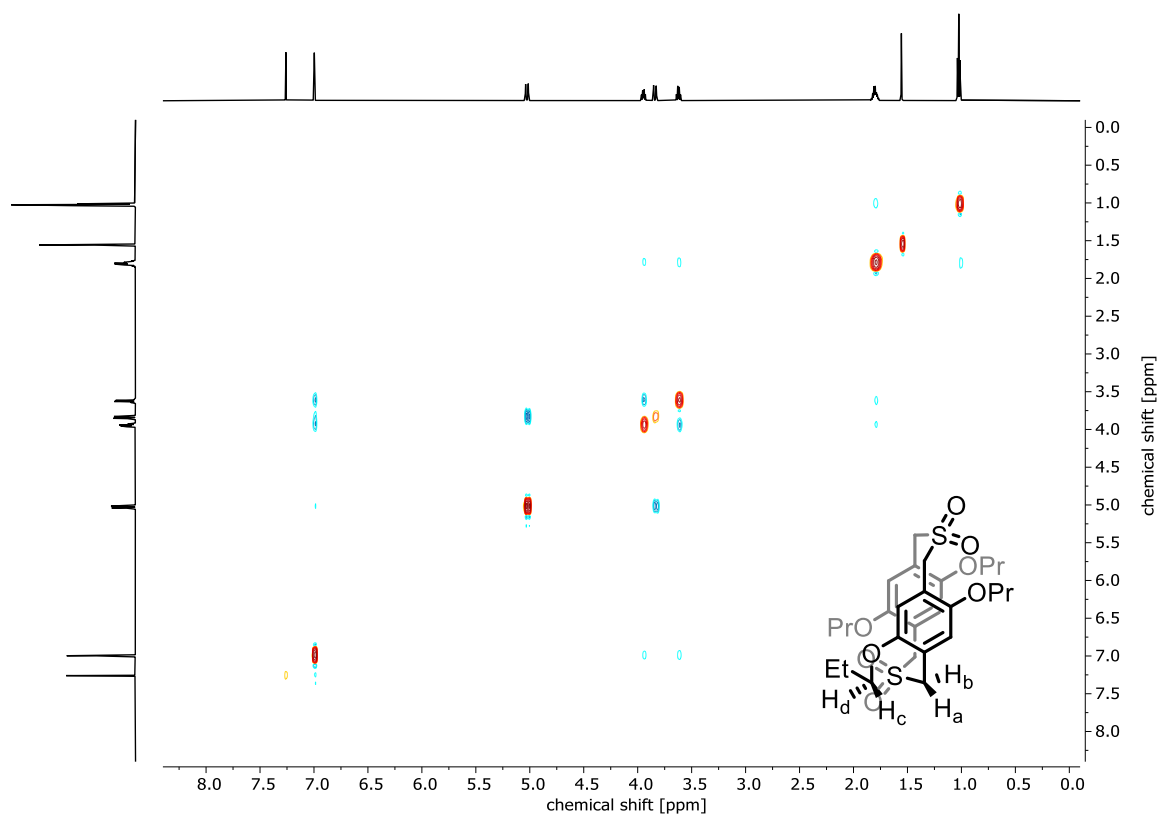


Abbildung 295: ^1H - ^1H -ROESY-NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-SO₂-2_{syn}**.

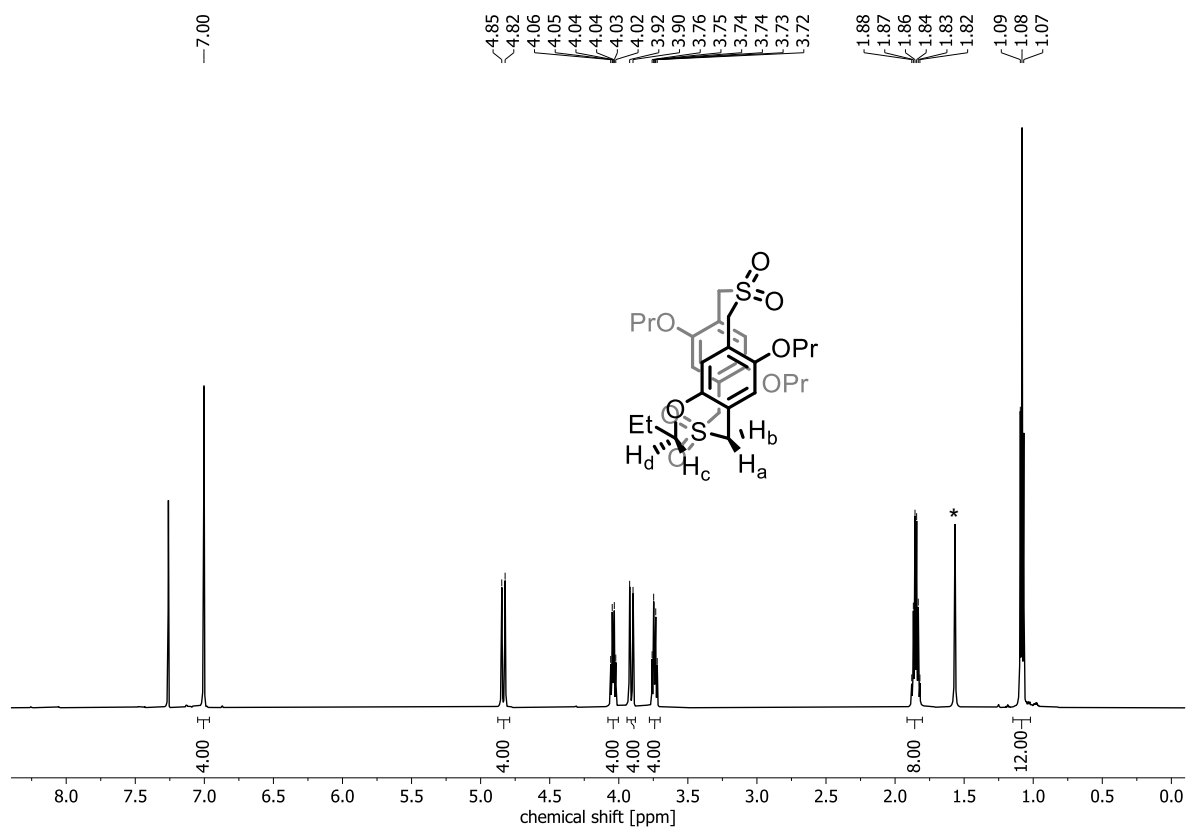


Abbildung 296: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **OPr-SO₂-2_{anti}**. *Wasser.

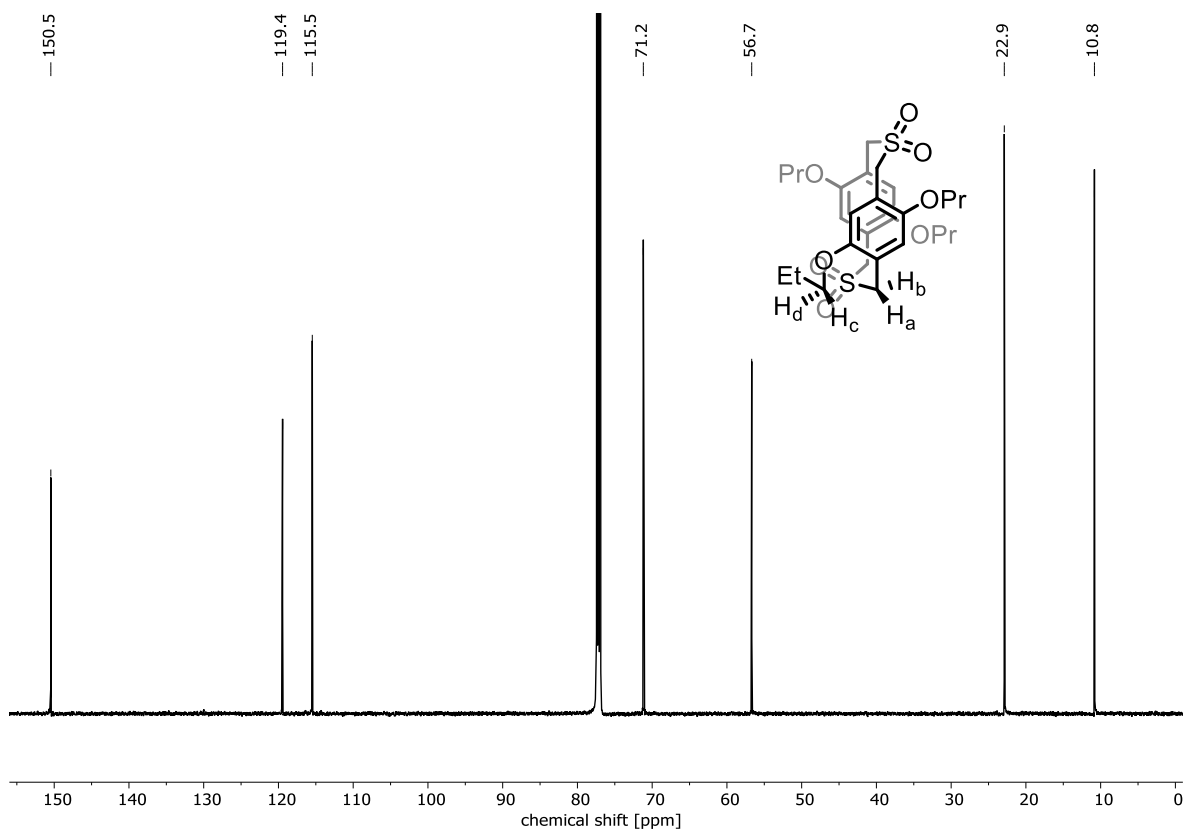


Abbildung 297: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **OPr-SO₂-2_{anti}**.

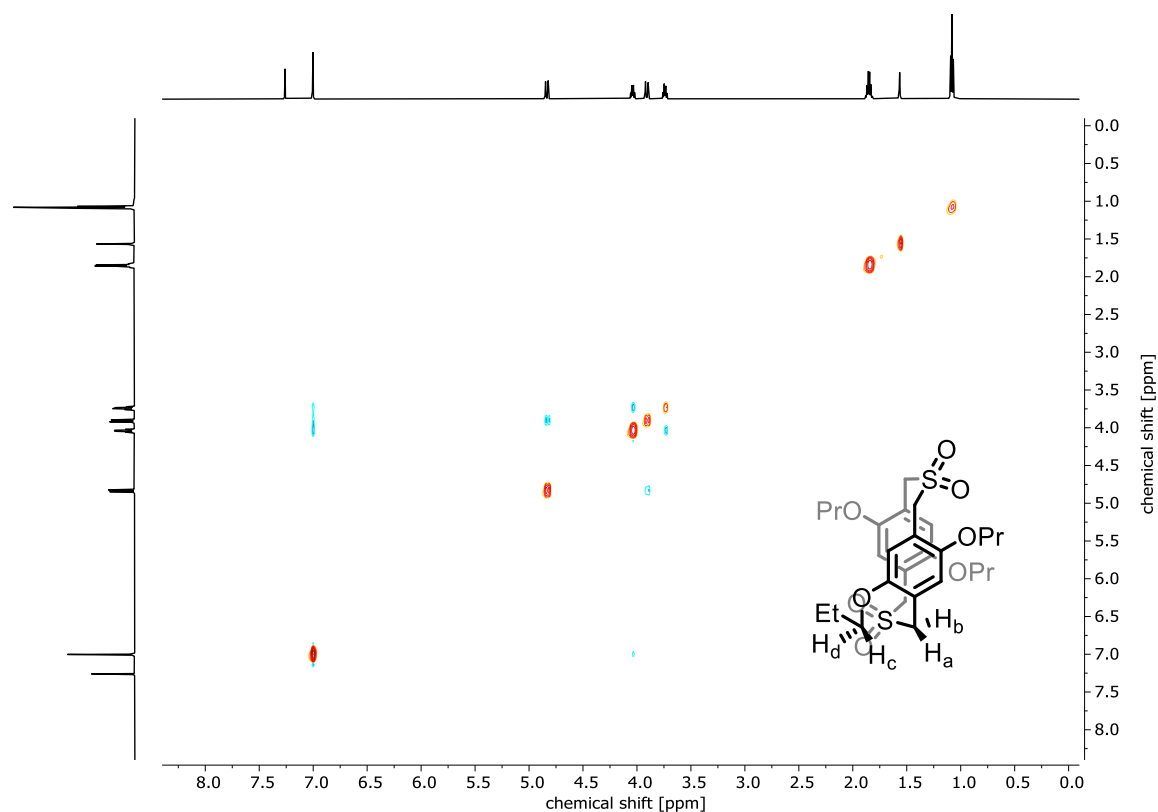


Abbildung 298: ^1H - ^1H -ROESY-NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-SO₂-2_{anti}**.

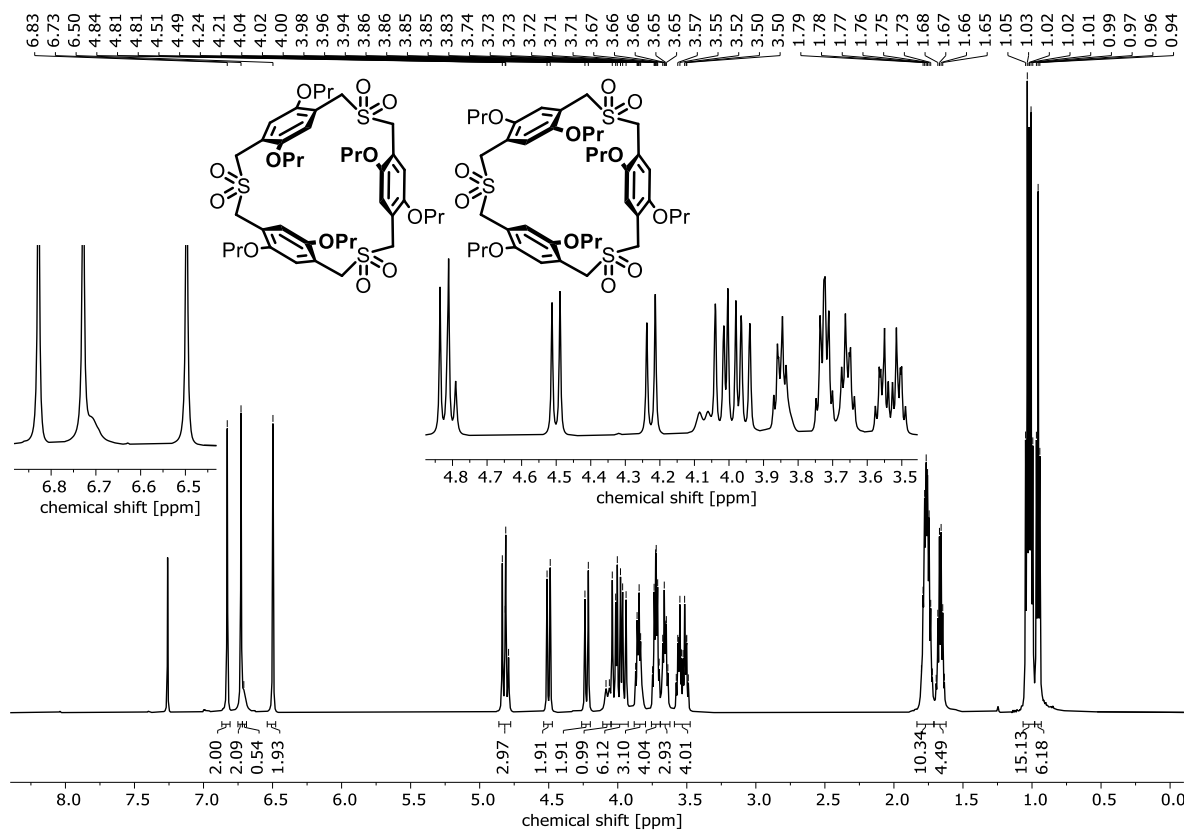
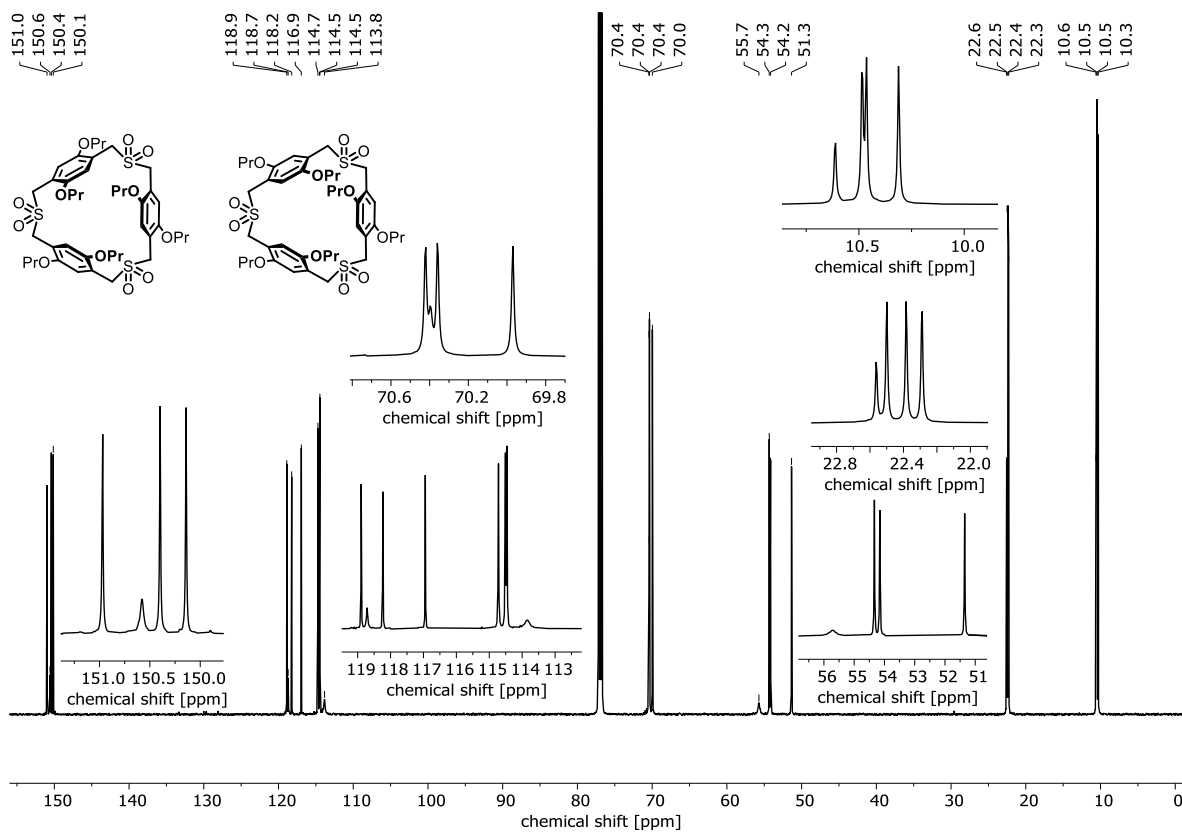
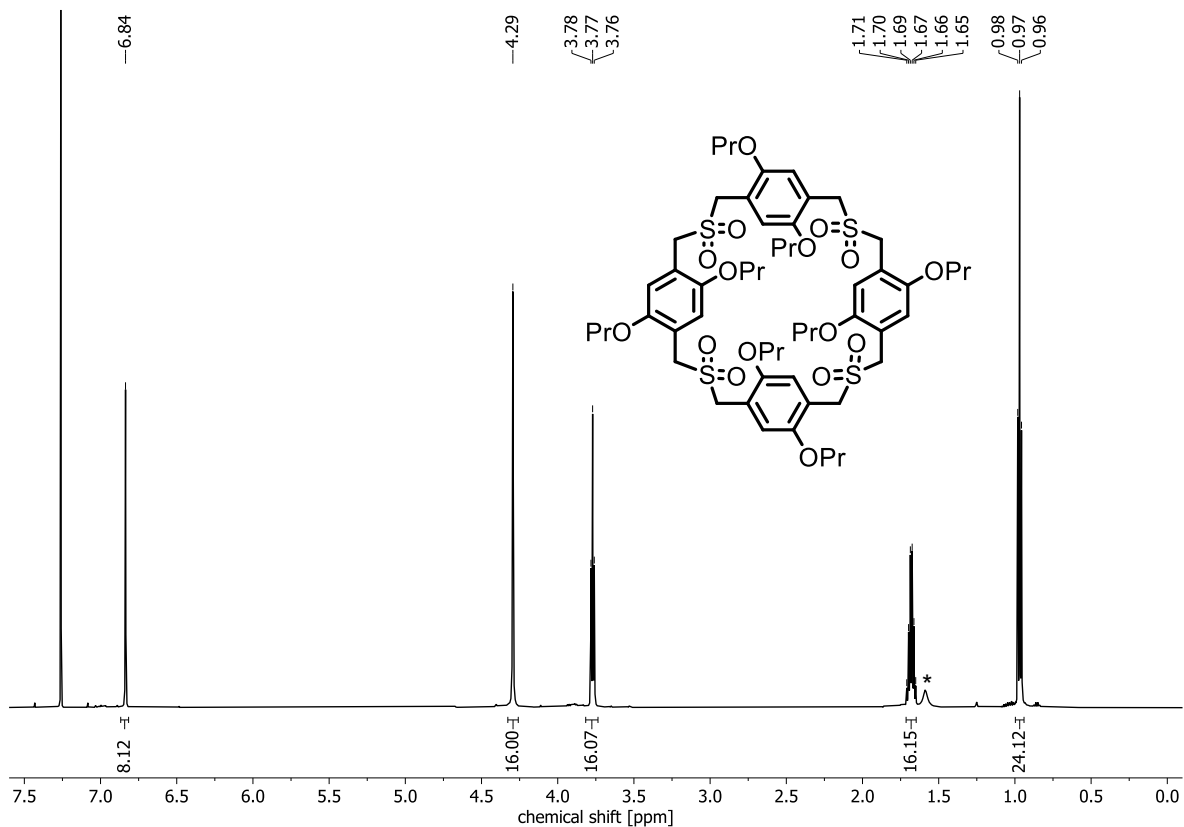
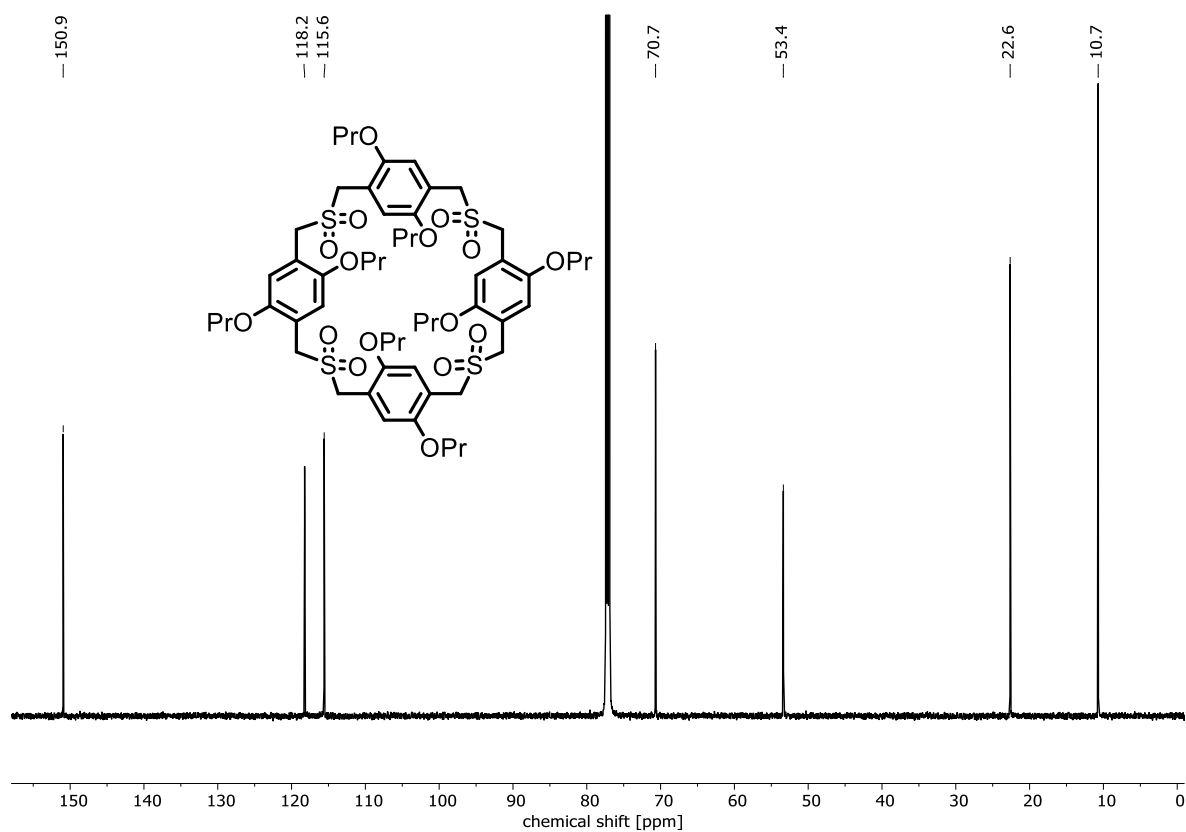
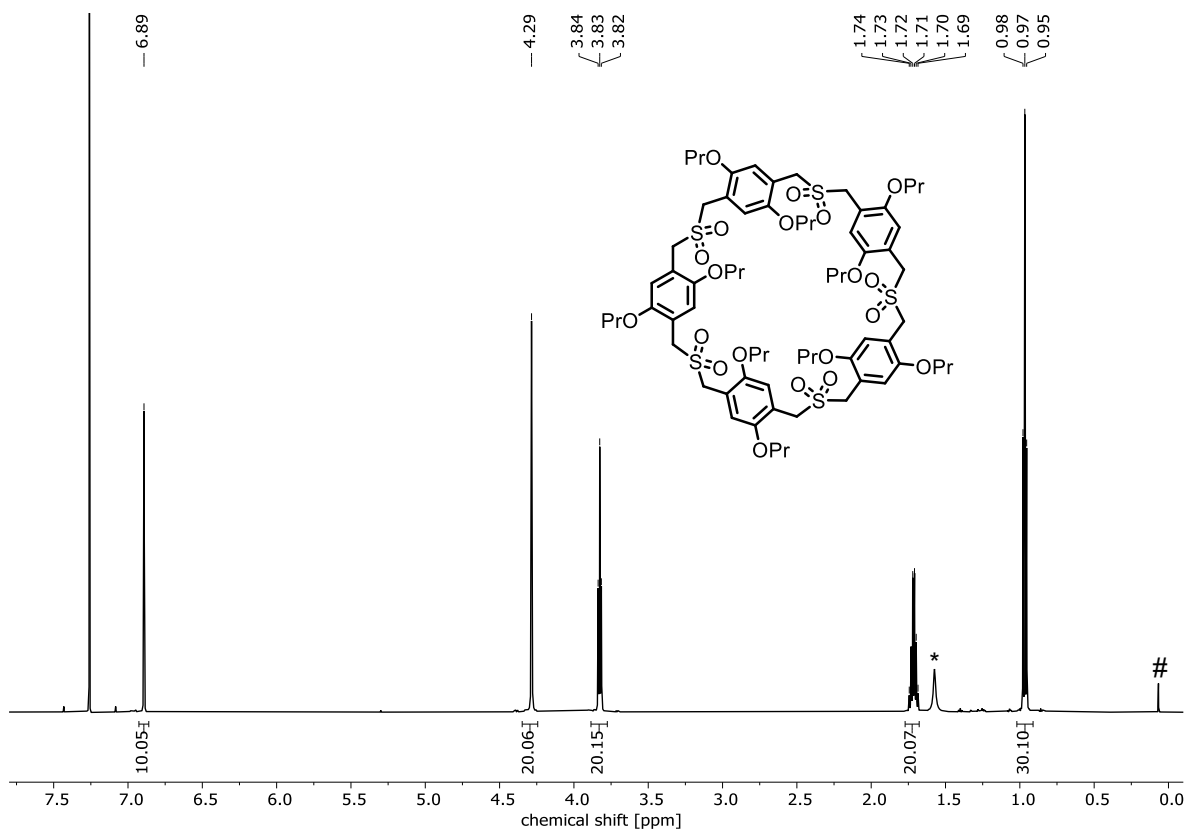
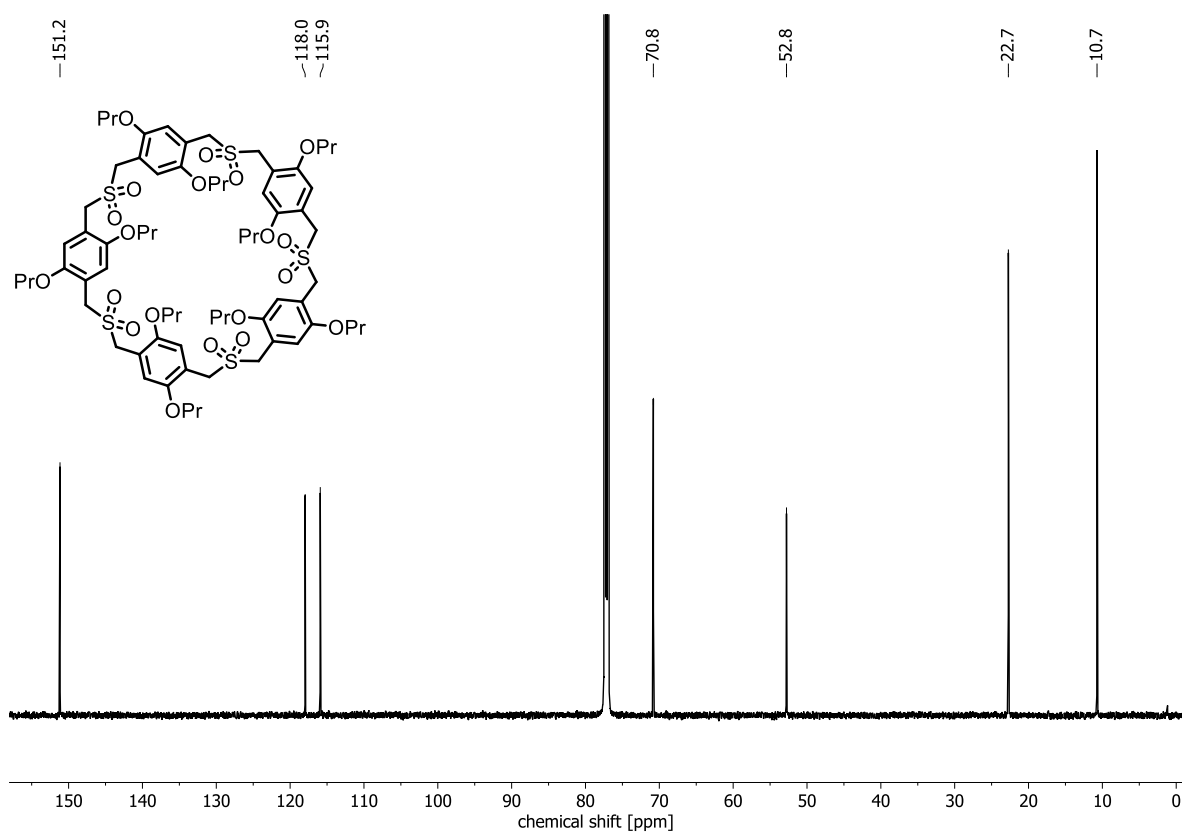
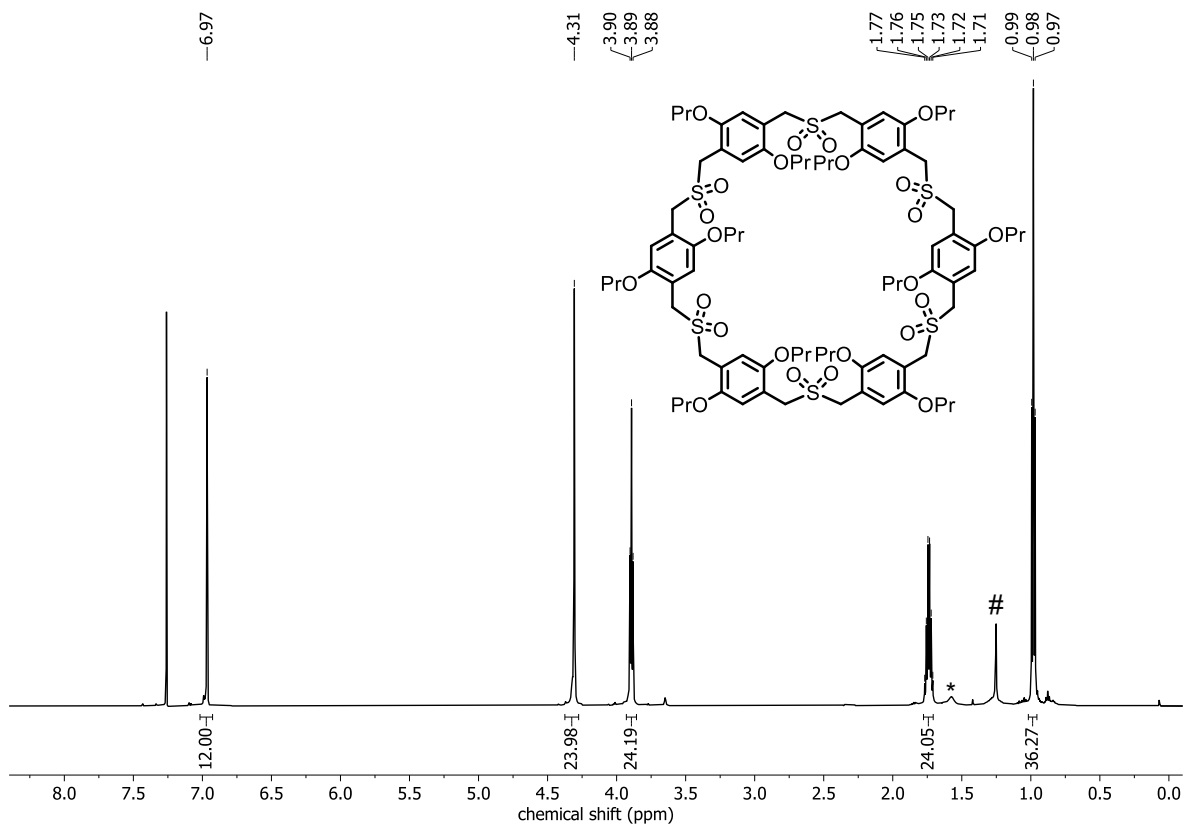
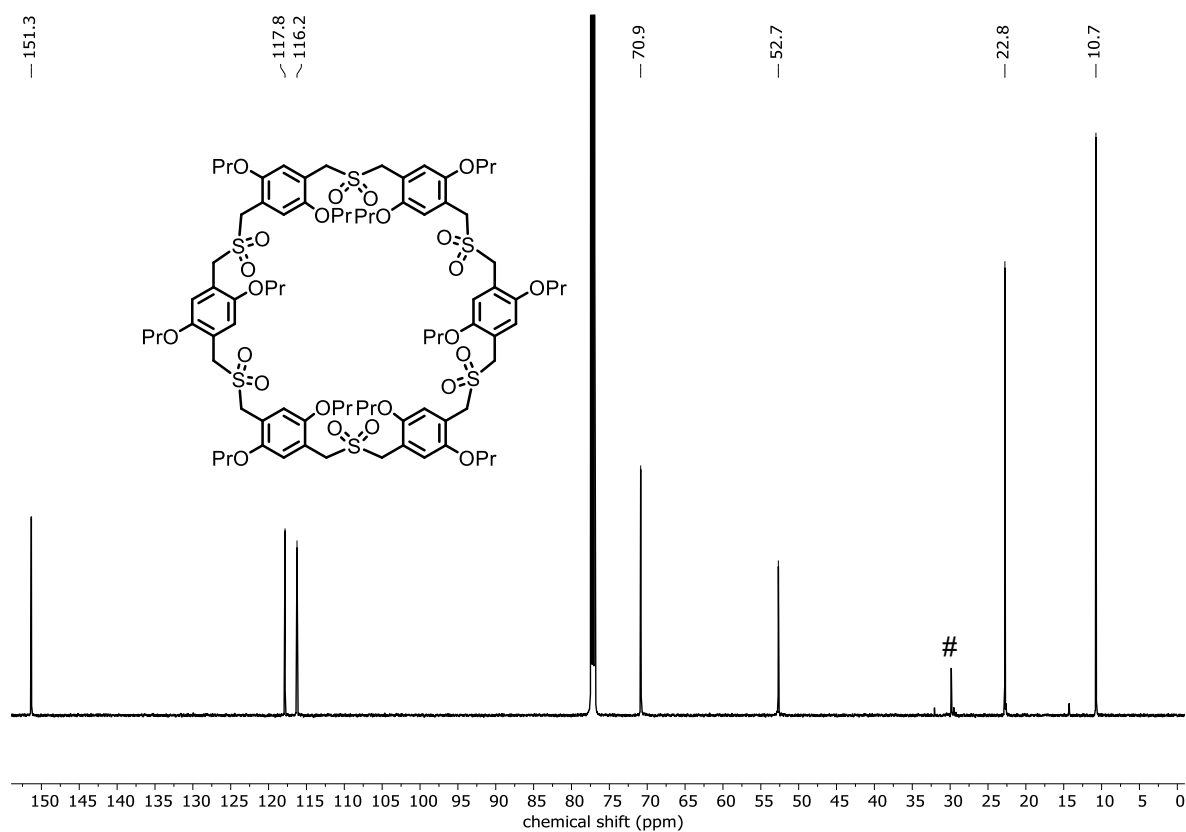
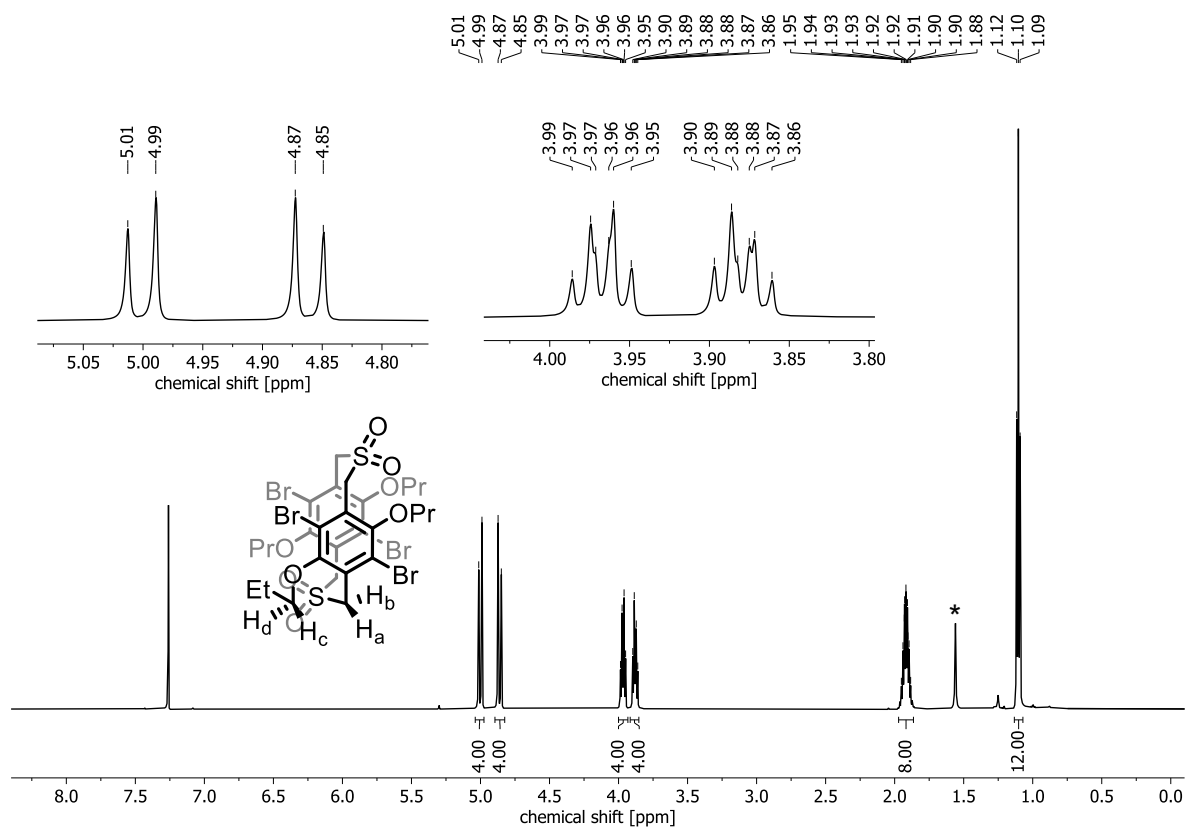


Abbildung 299: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-SO₂-3_{syn/anti}**. *Wasser.

Abbildung 300: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-SO₂-3**_{syn/anti}.Abbildung 301: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-SO₂-4**. *Wasser.

Abbildung 302: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **OPr-SO₂-4**.Abbildung 303: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **OPr-SO₂-5**. *Wasser.

Abbildung 304: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-SO₂-5**.Abbildung 305: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-SO₂-6**. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 306: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **OPr-SO₂-6**. #Schliffzett.Abbildung 307: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-2_{syn}**. *Wasser.

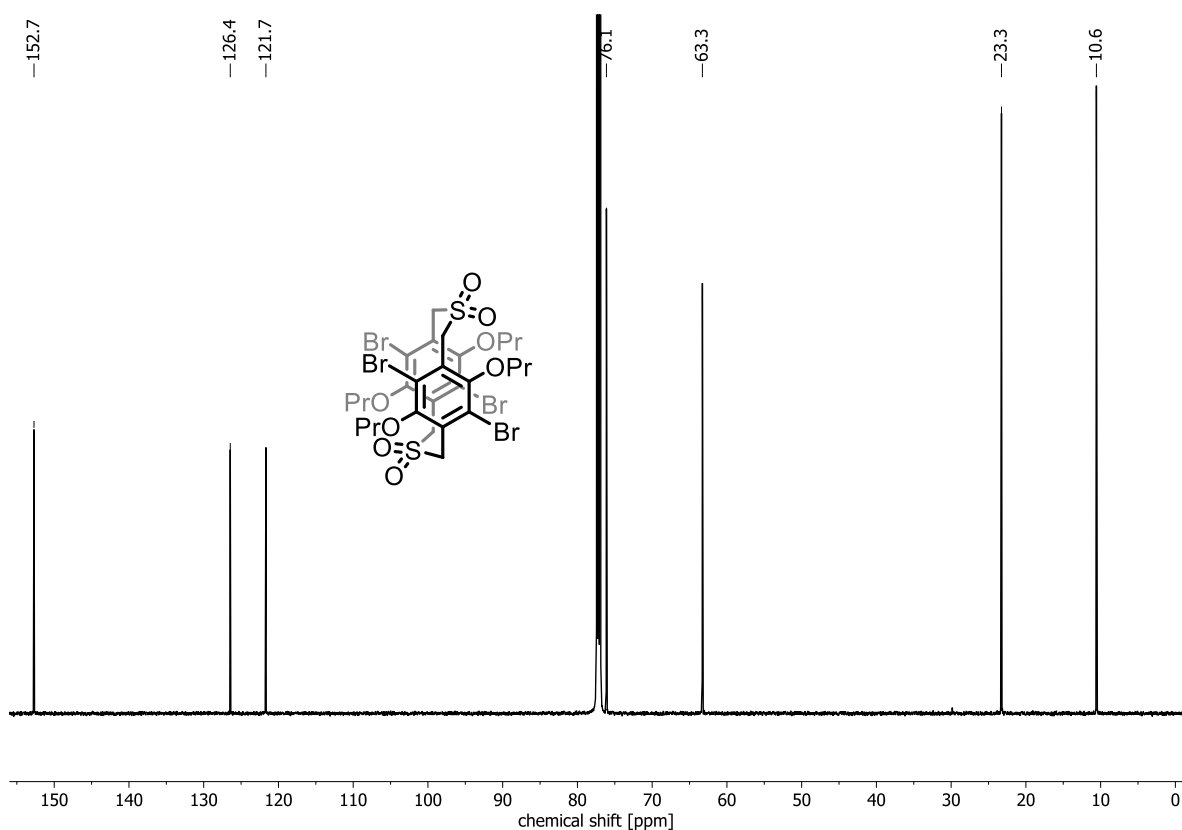


Abbildung 308: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-2_{syn}**.

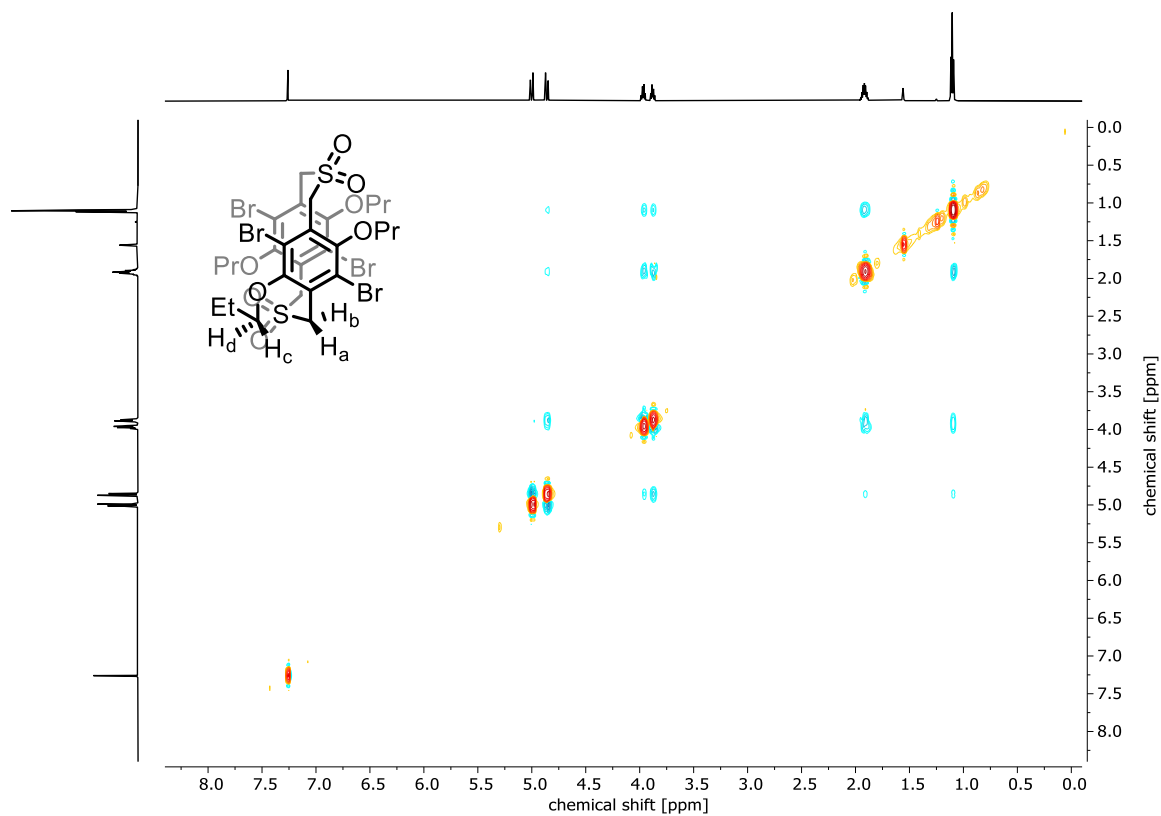


Abbildung 309: ¹H-¹H-NOESY-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-2_{syn}**.

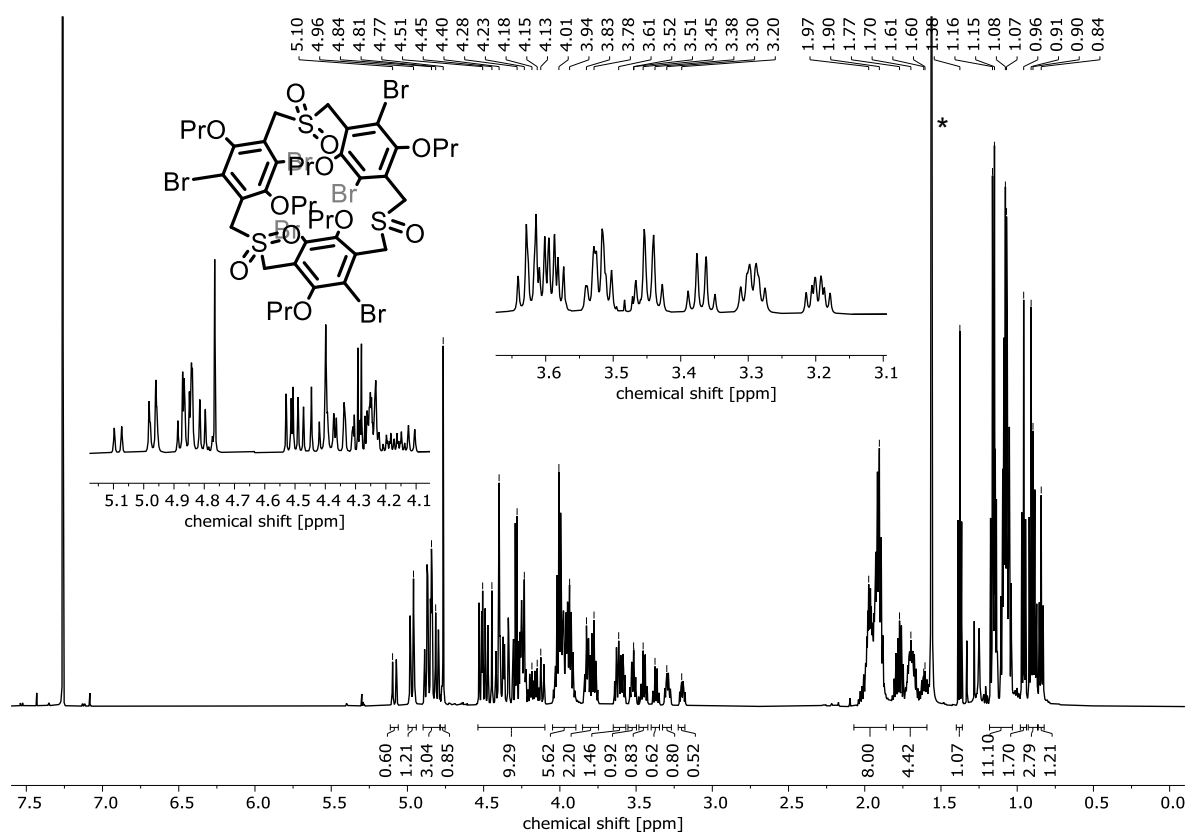


Abbildung 310: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO-(SO₂)₂-3_{syn/anti}**. *Wasser.

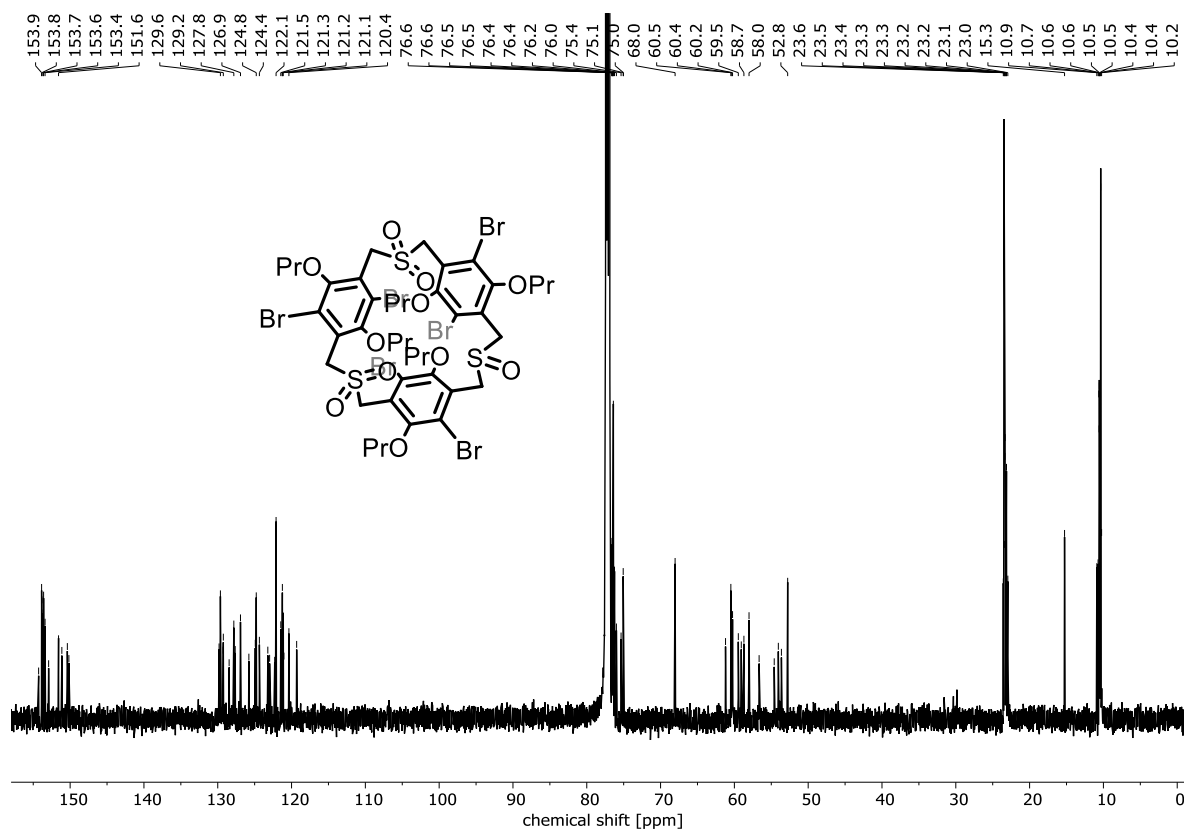


Abbildung 311: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO-(SO₂)₂-3_{syn/anti}**.

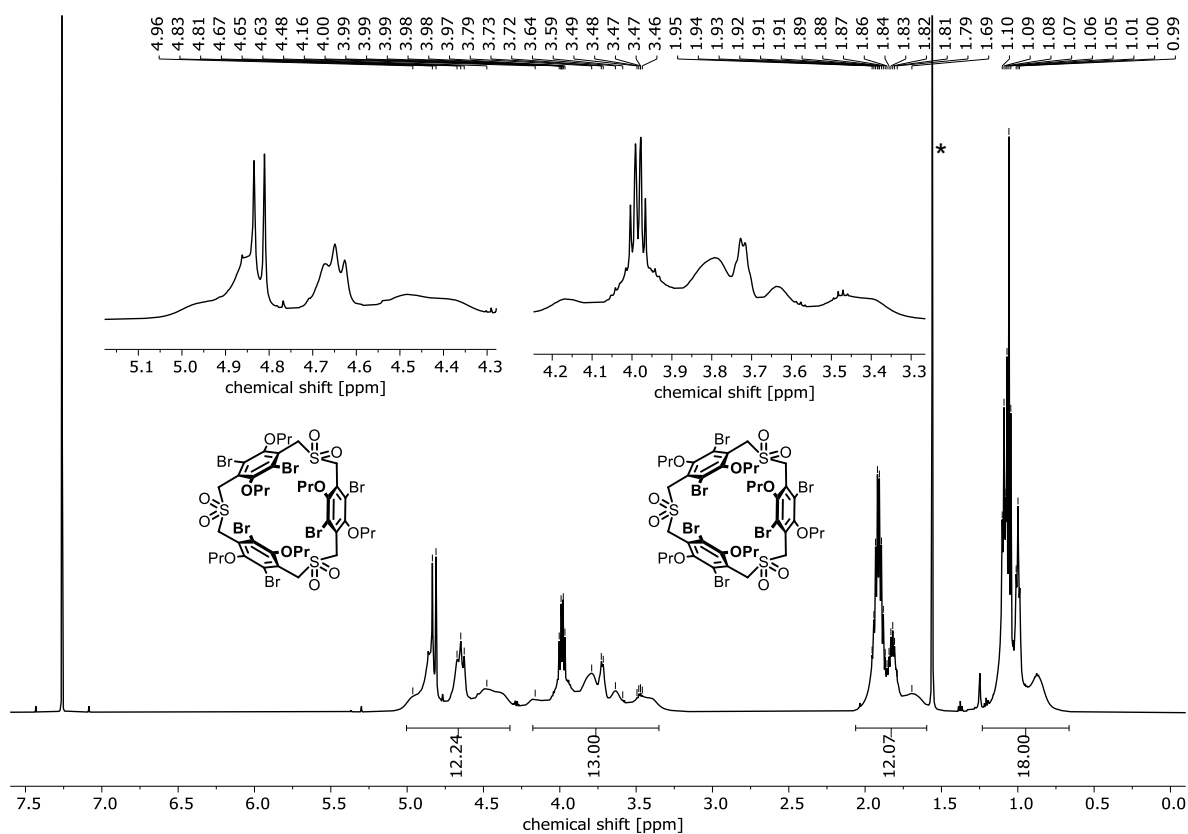


Abbildung 312: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SO₂-2_{syn/anti}. *Wasser.

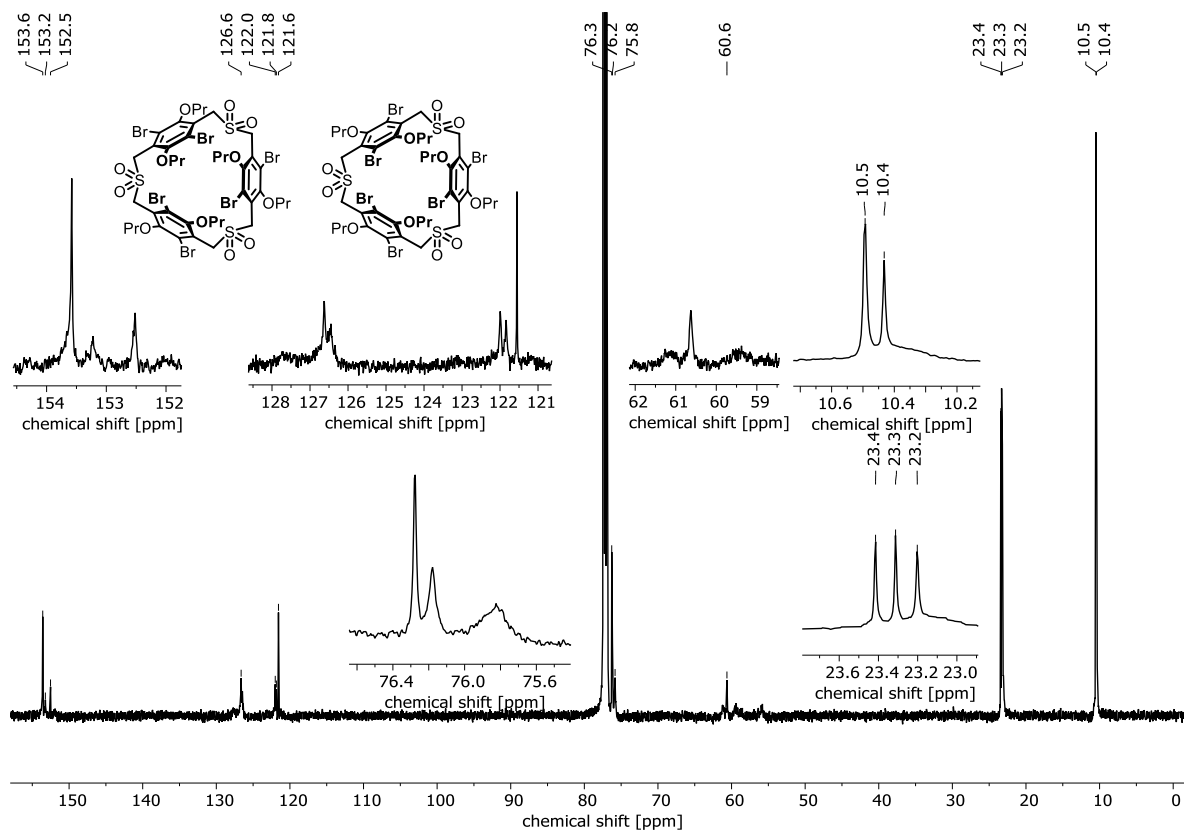


Abbildung 313: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SO₂-3_{syn/anti}.

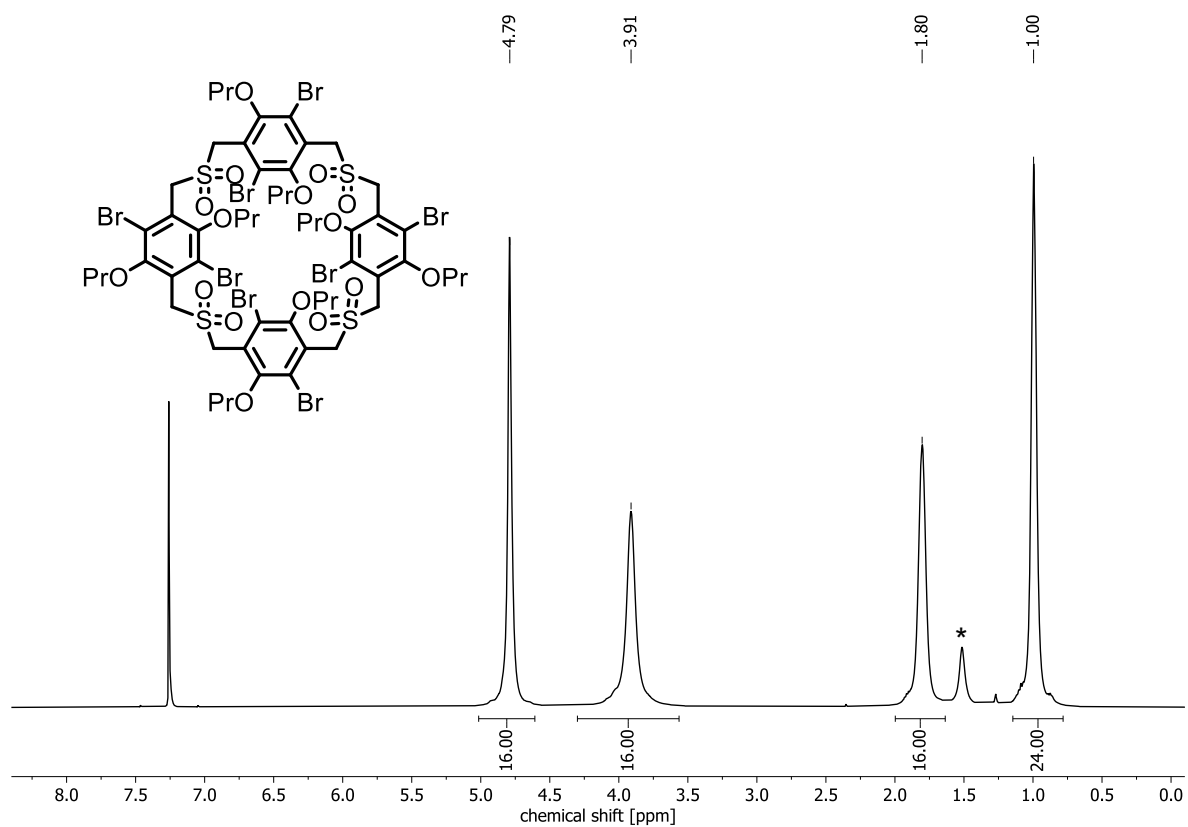


Abbildung 314: ¹H-NMR (500 MHz, 323 K, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-4**. *Wasser.

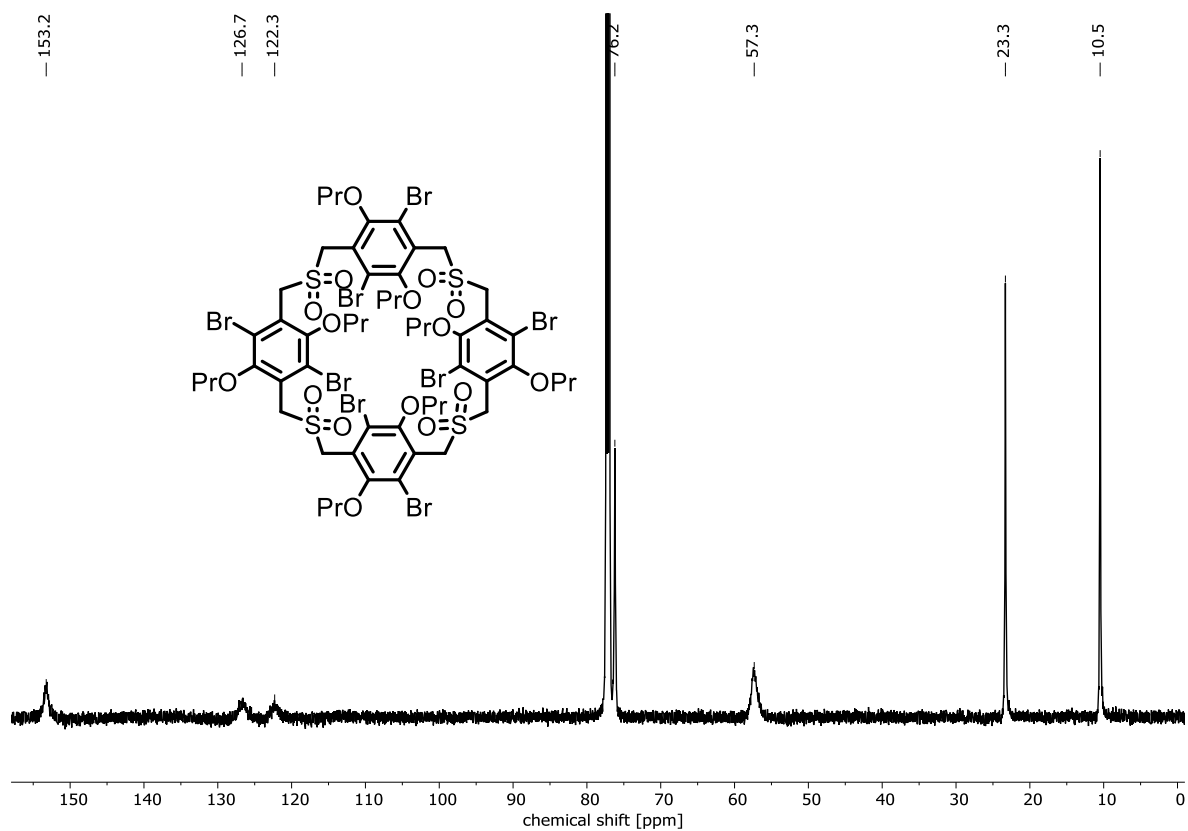


Abbildung 315: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-4**.

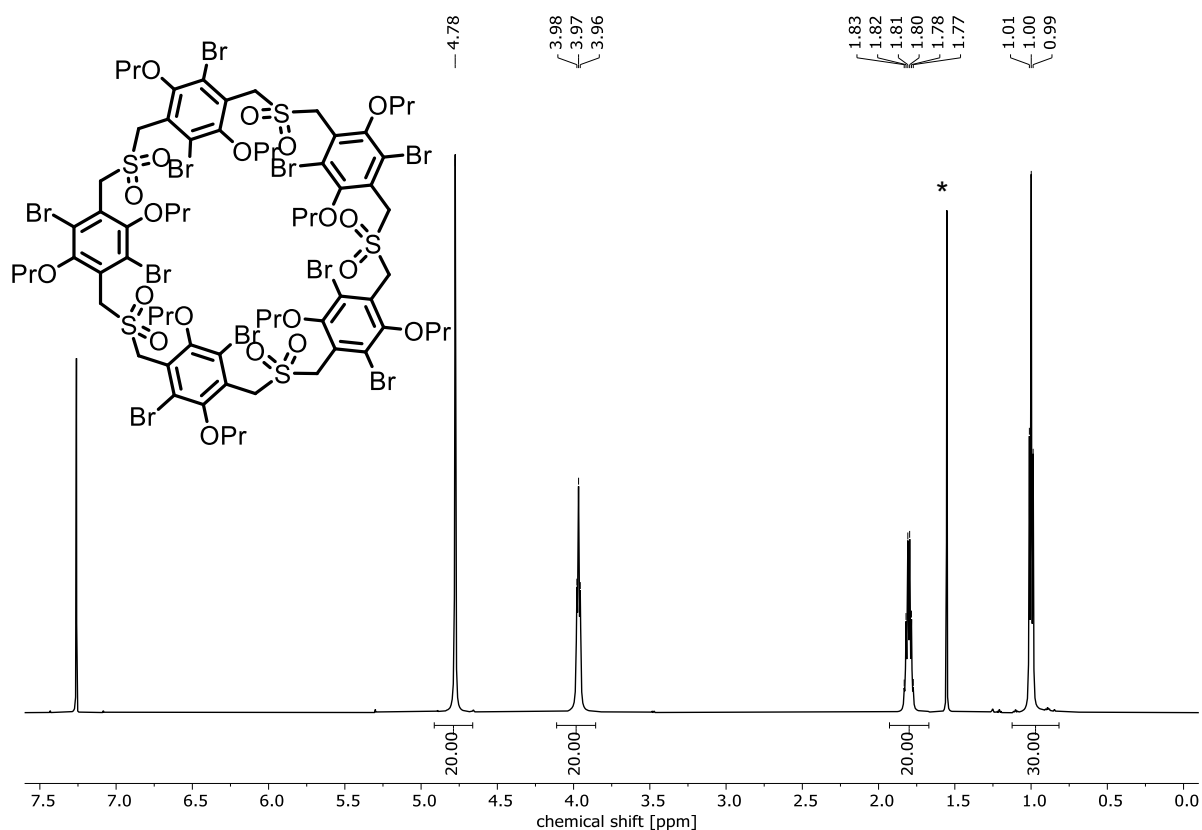


Abbildung 316: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-5**. *Wasser.

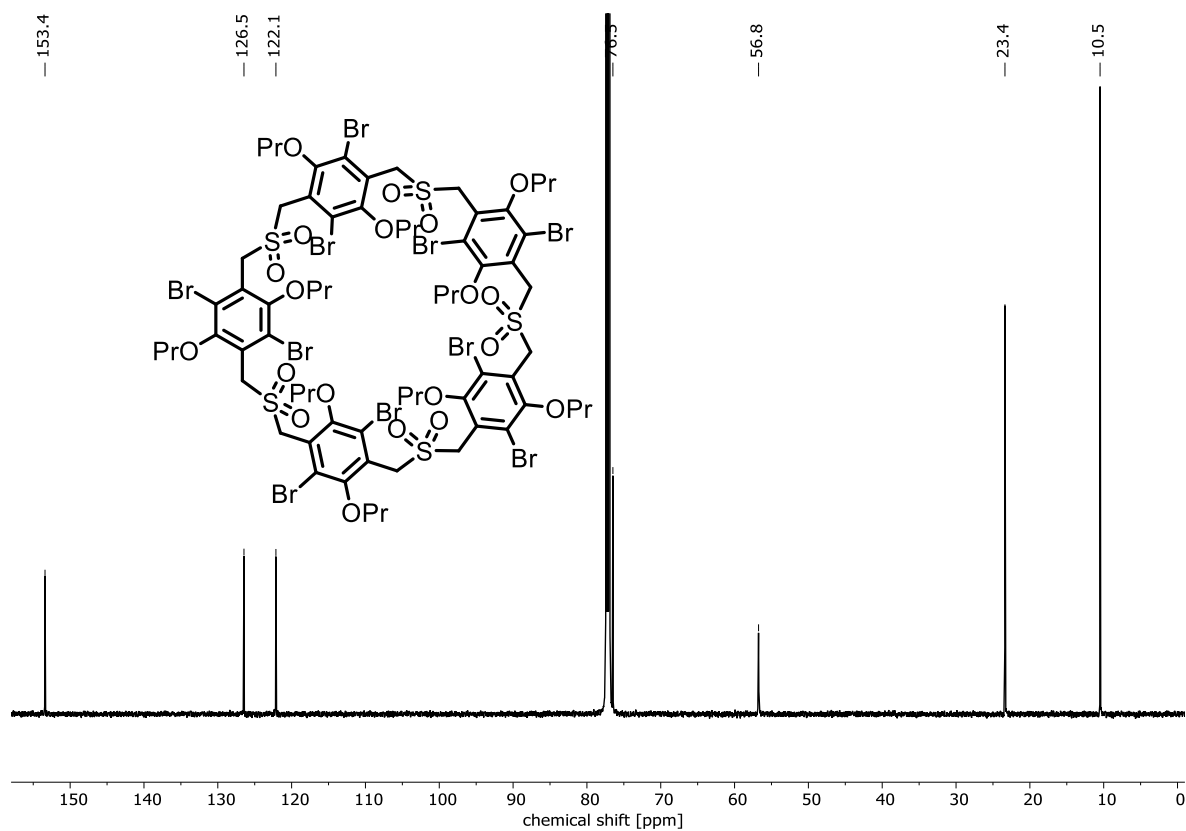


Abbildung 317: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-5**.

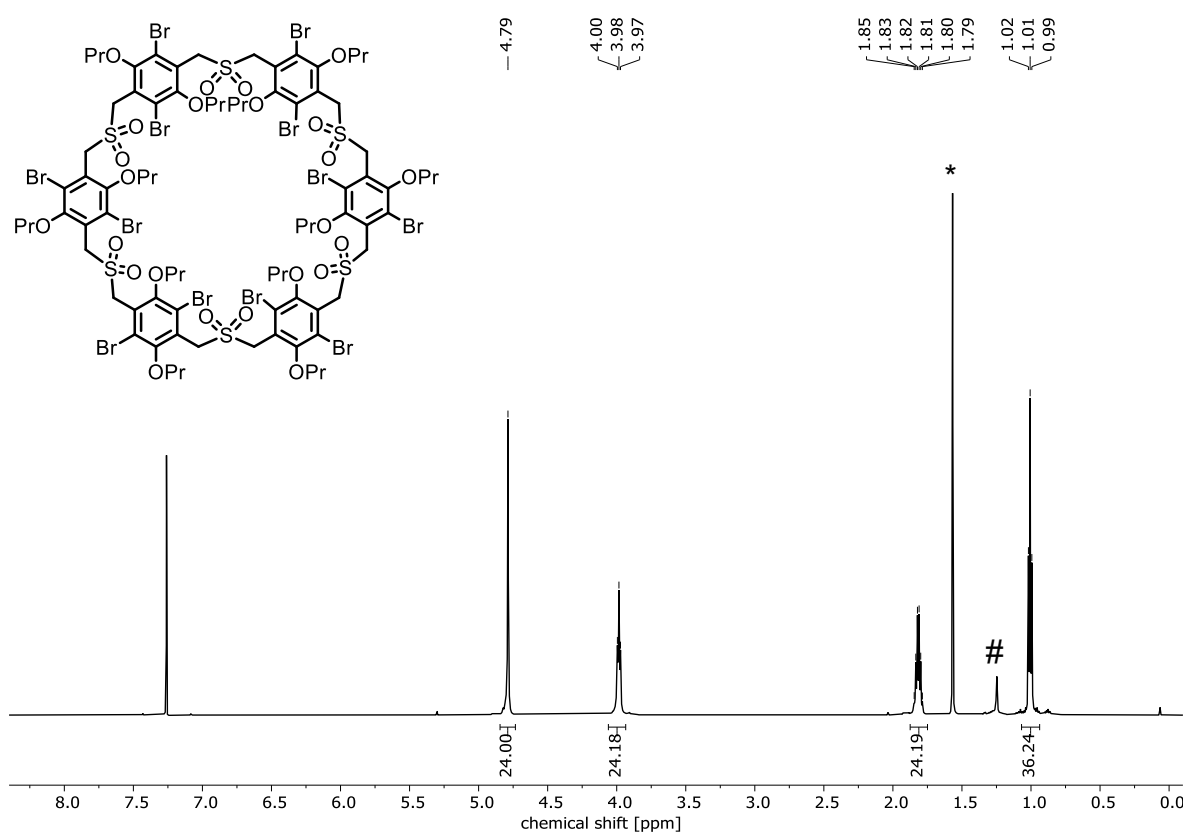


Abbildung 318: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-6**. *Wasser. #Schliff fett.

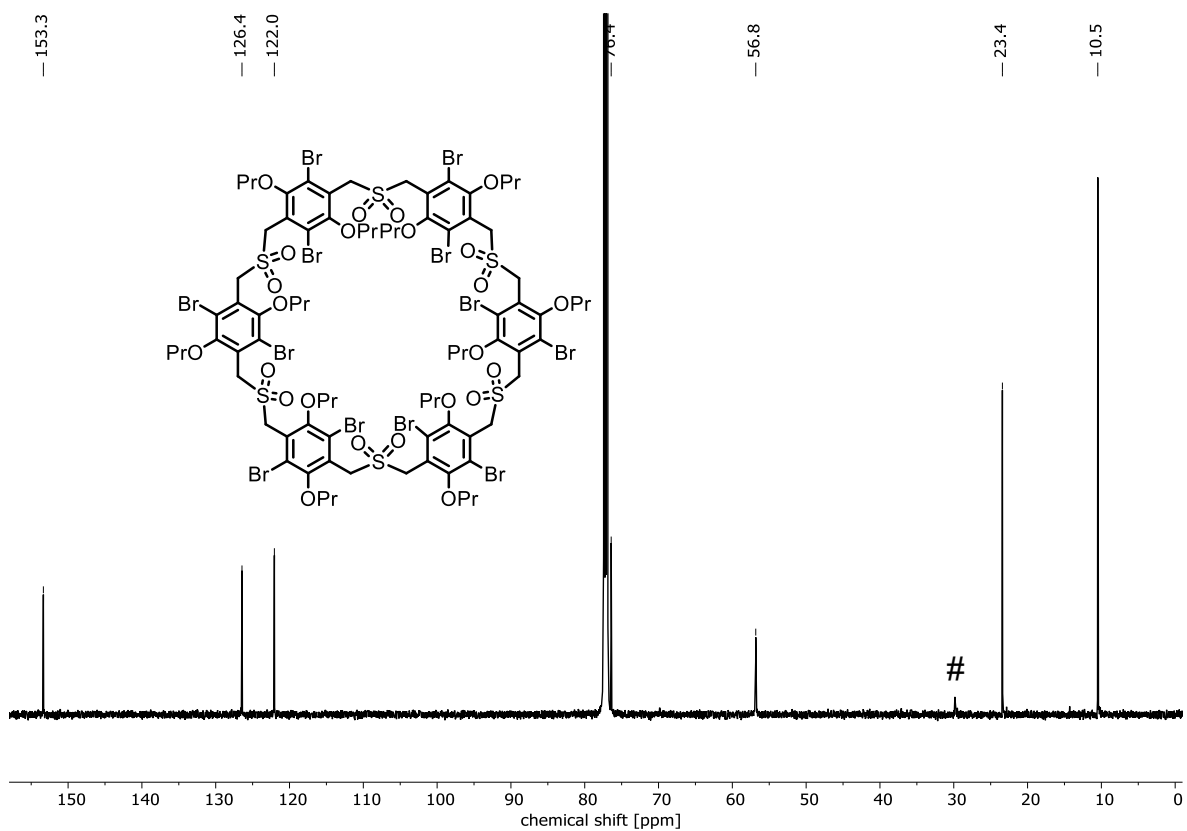


Abbildung 319: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-6**. #Schliff fett.

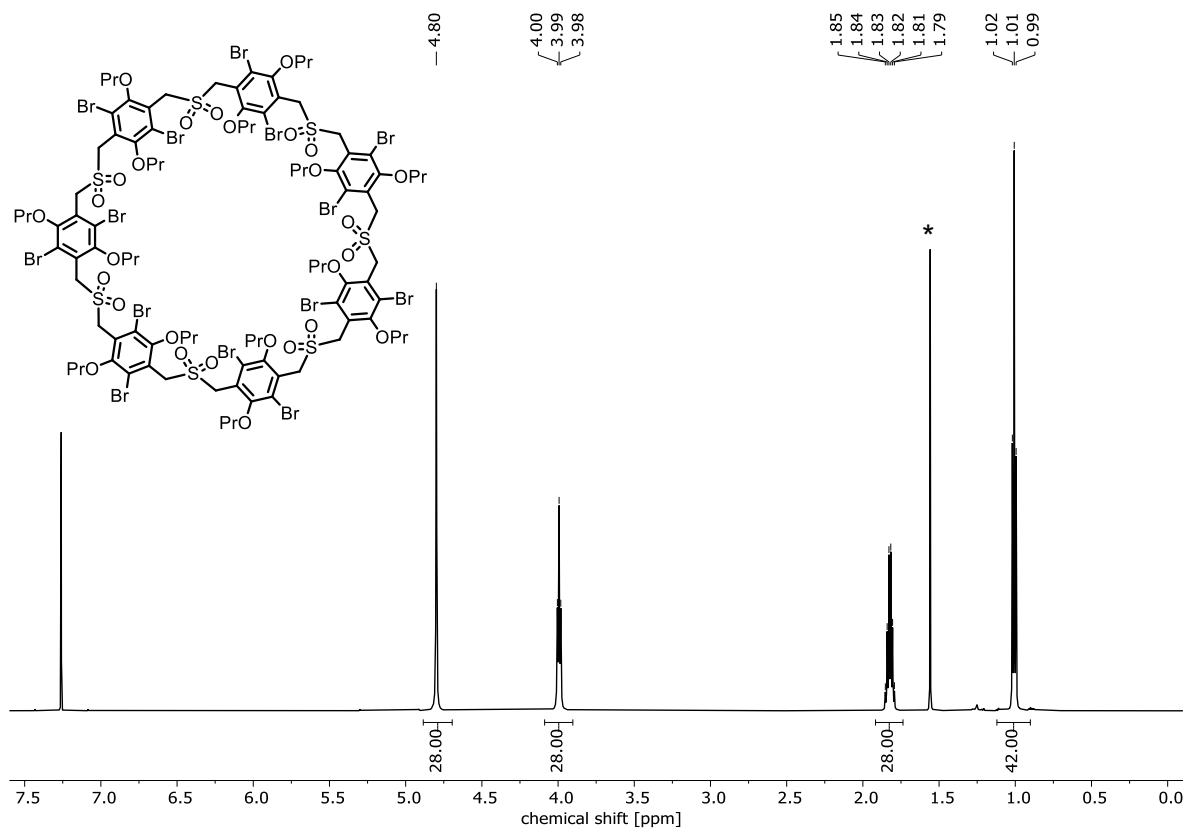


Abbildung 320: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-7**. *Wasser.

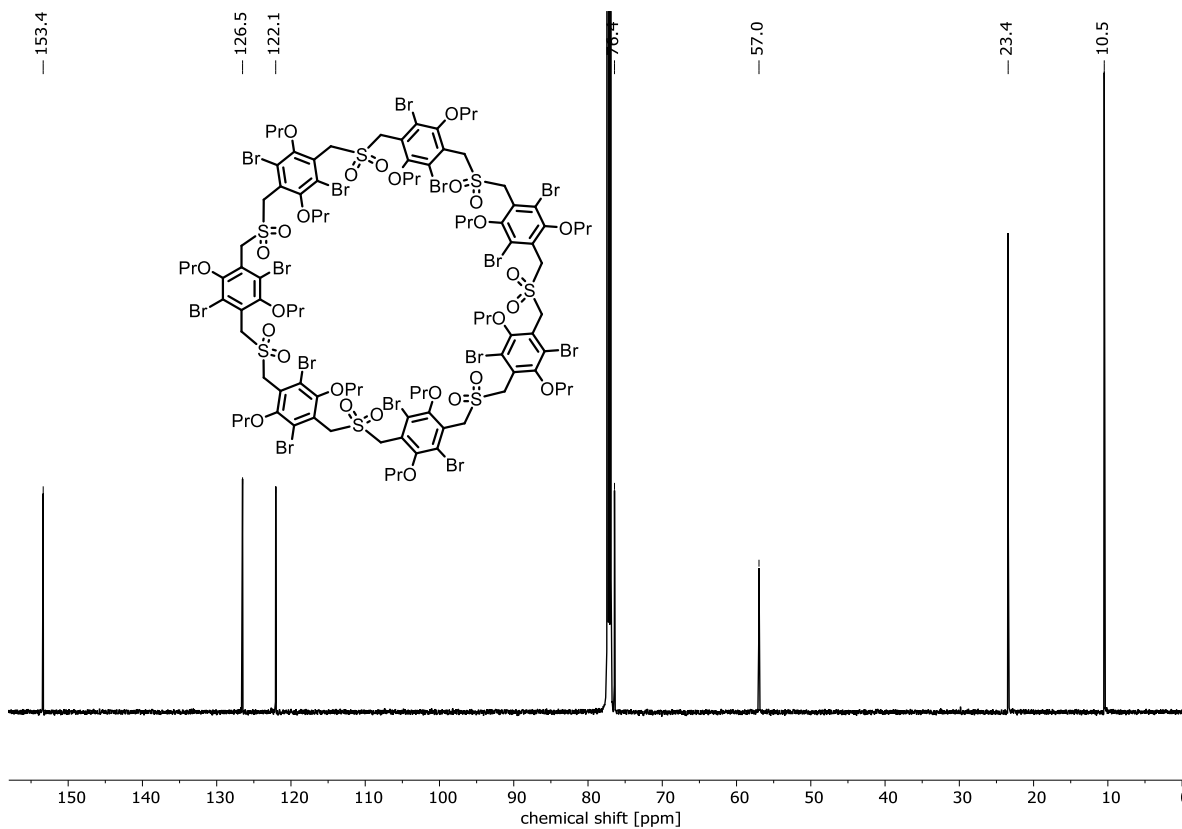


Abbildung 321: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von **BrOPr-SO₂-7**.

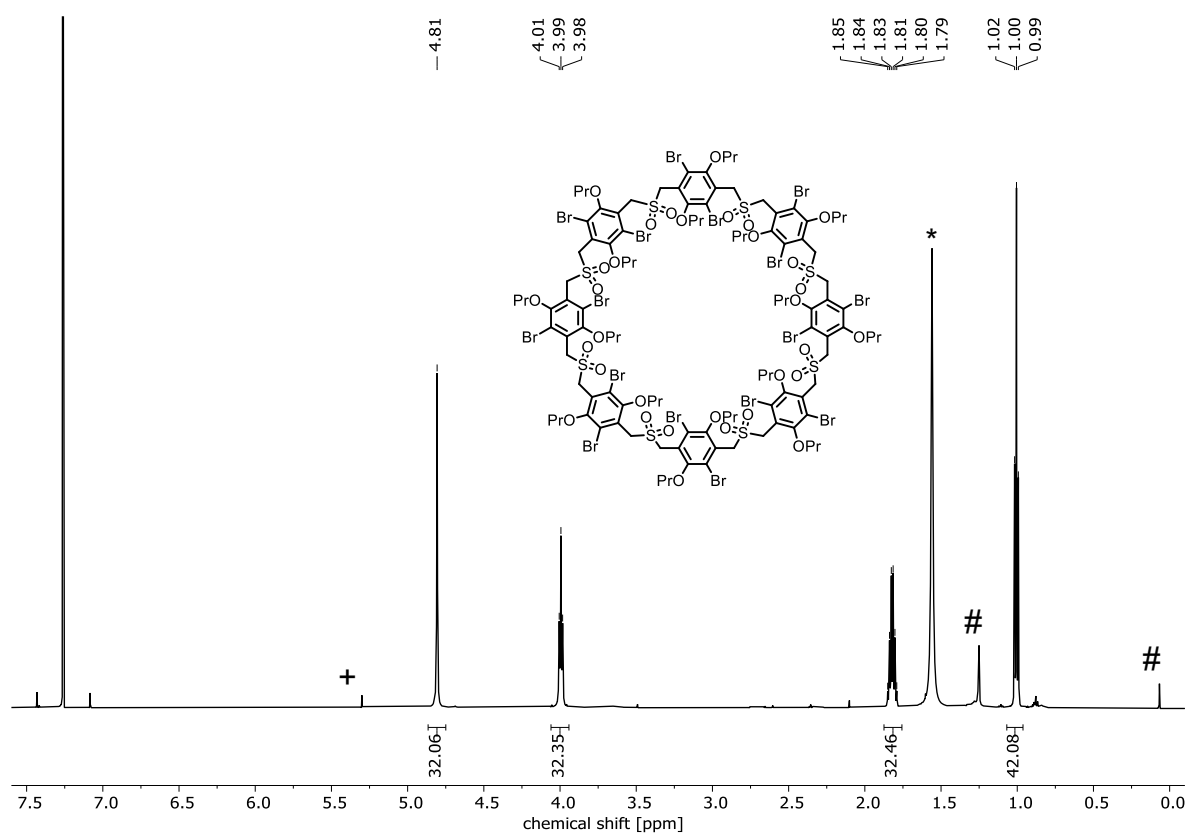


Abbildung 322: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SO₂-8. *Wasser. #Schliff fett.

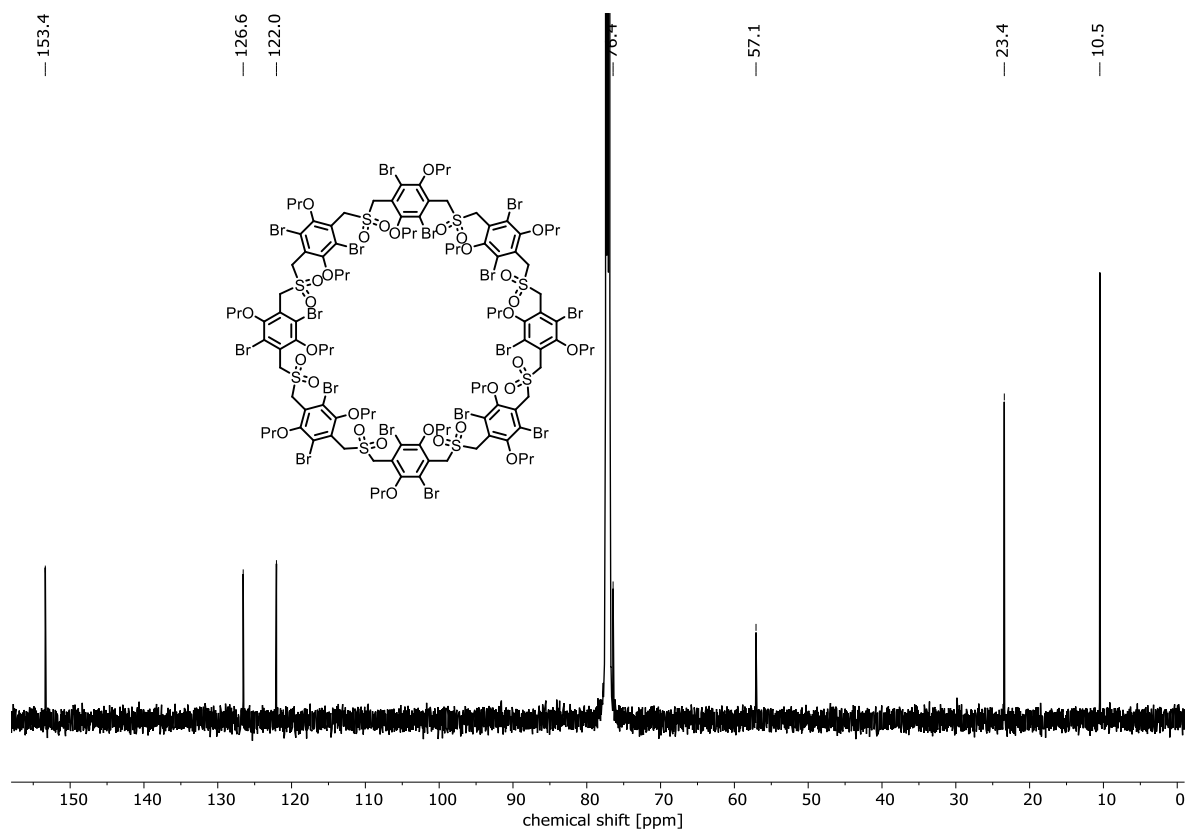


Abbildung 323: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SO₂-8.

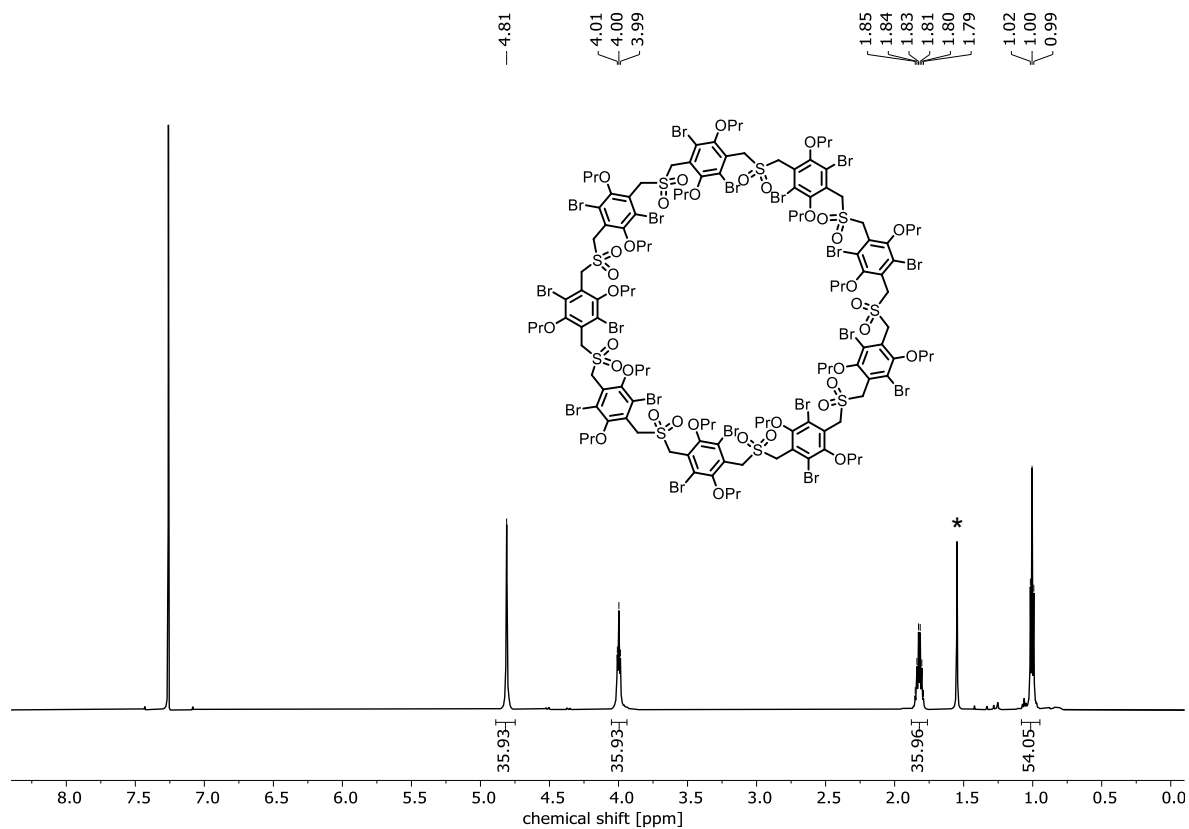


Abbildung 324: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SO₂-9**. *Wasser.

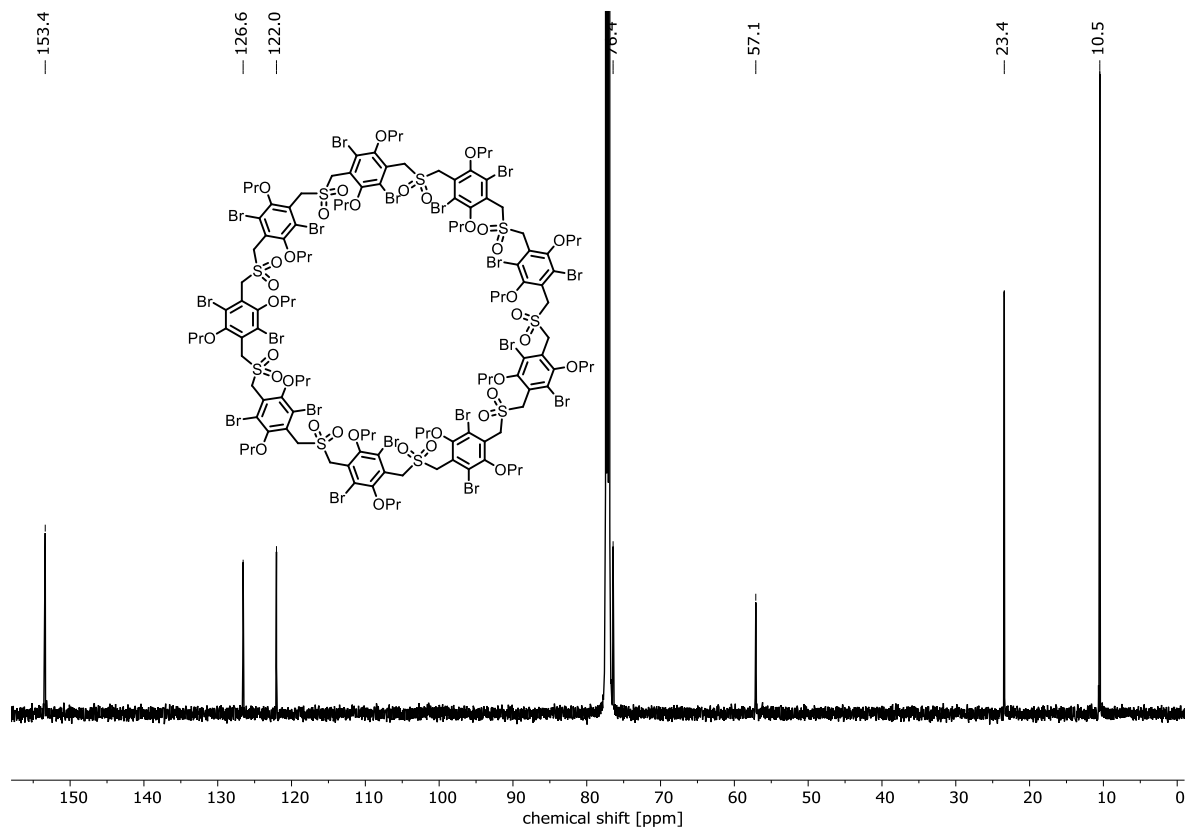


Abbildung 325: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SO₂-9**.

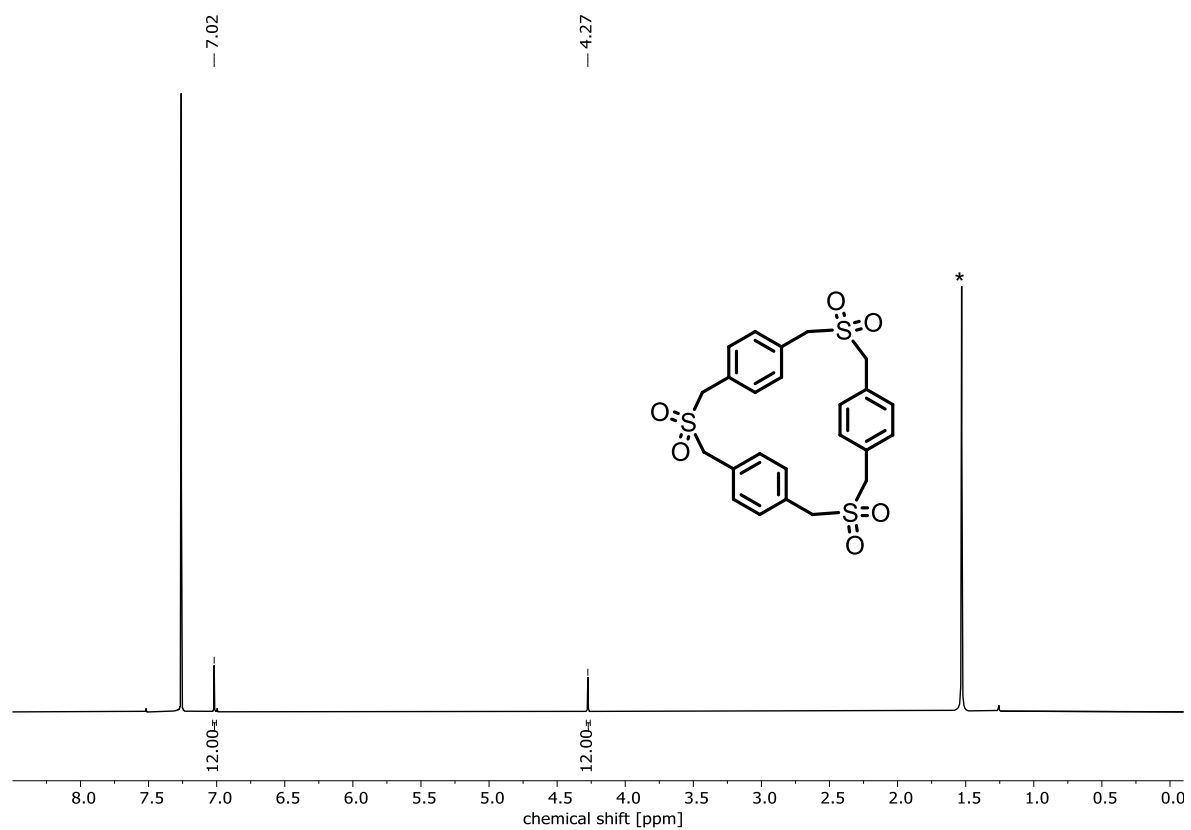


Abbildung 326: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von H-SO₂-3.

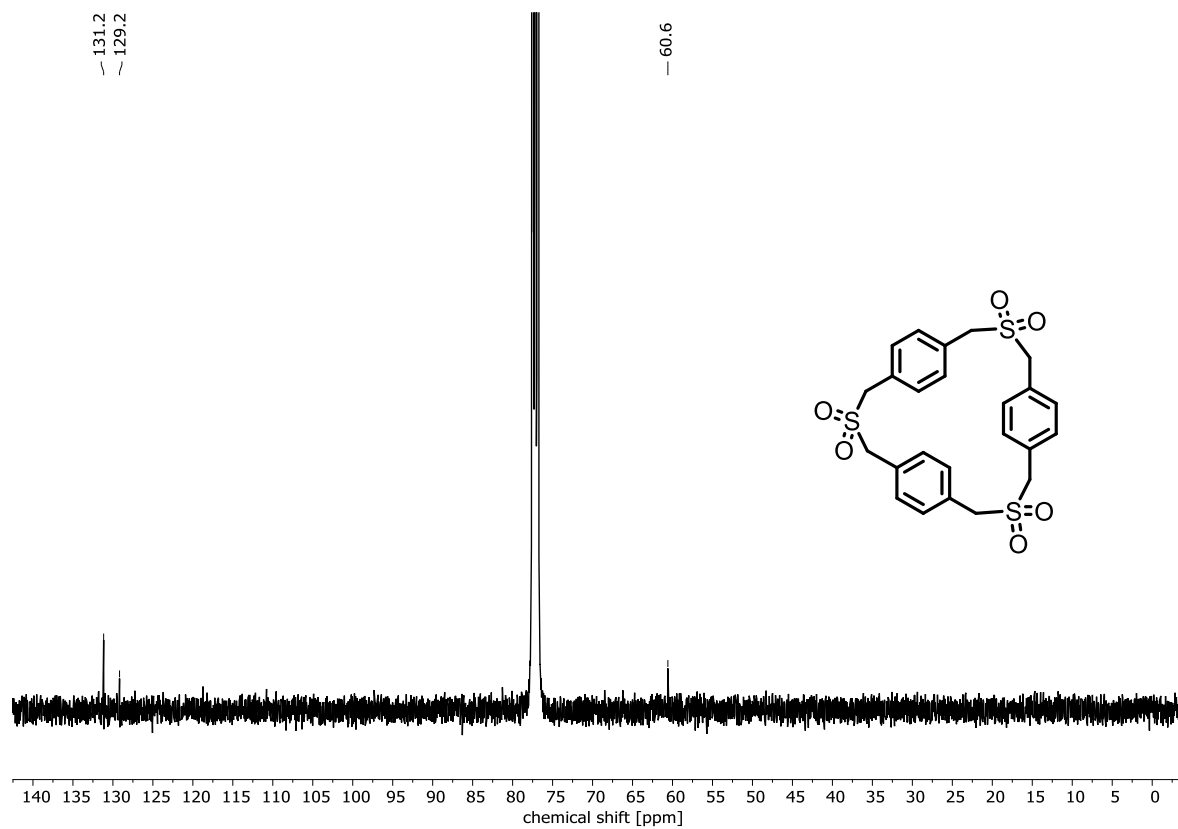


Abbildung 327: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von H-SO₂-3.

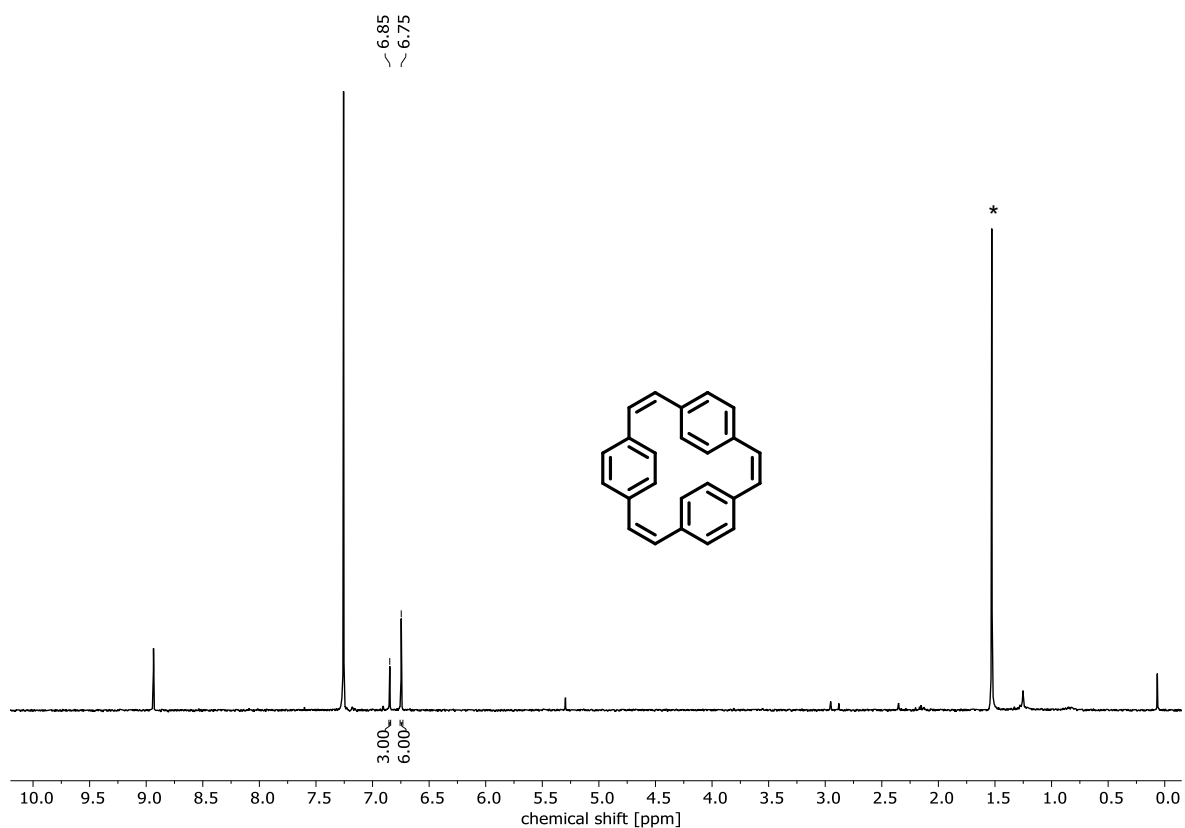


Abbildung 328: $^1\text{H-NMR}$ (301 MHz, CDCl_3) von H-C=C-3. *Wasser.

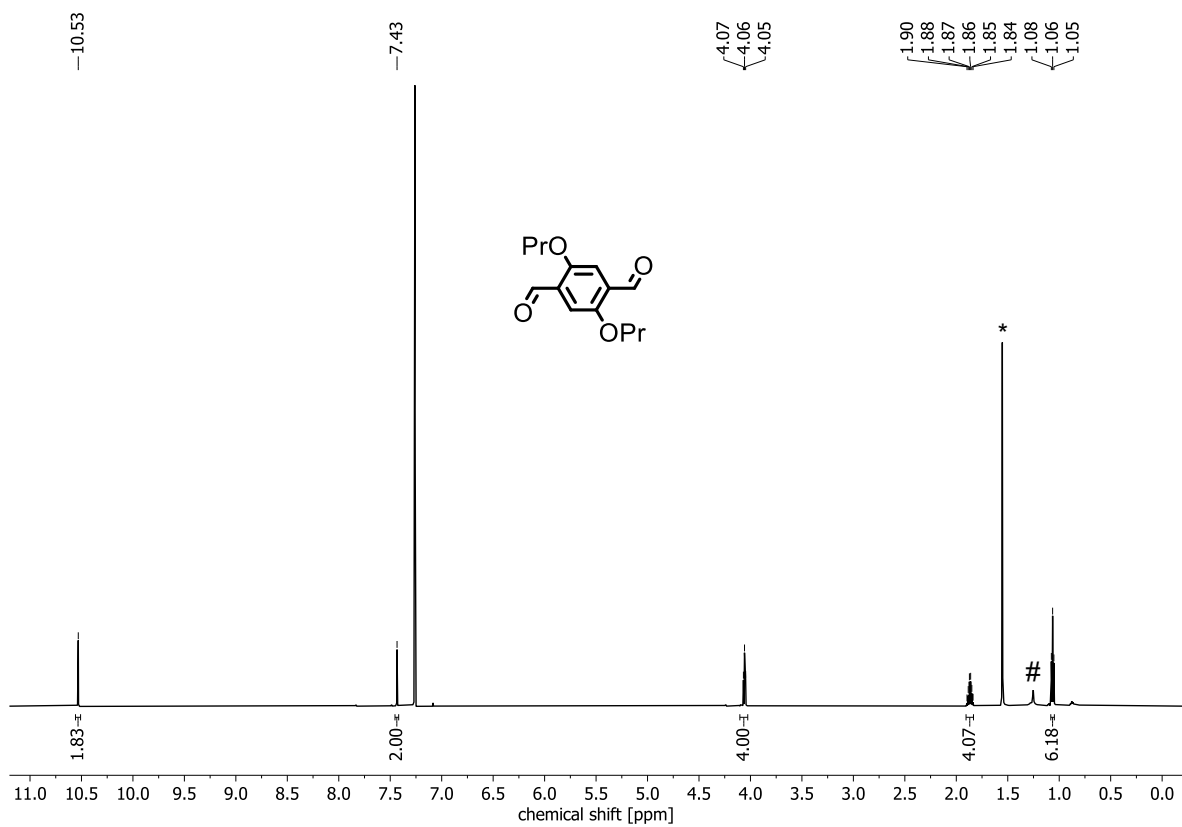
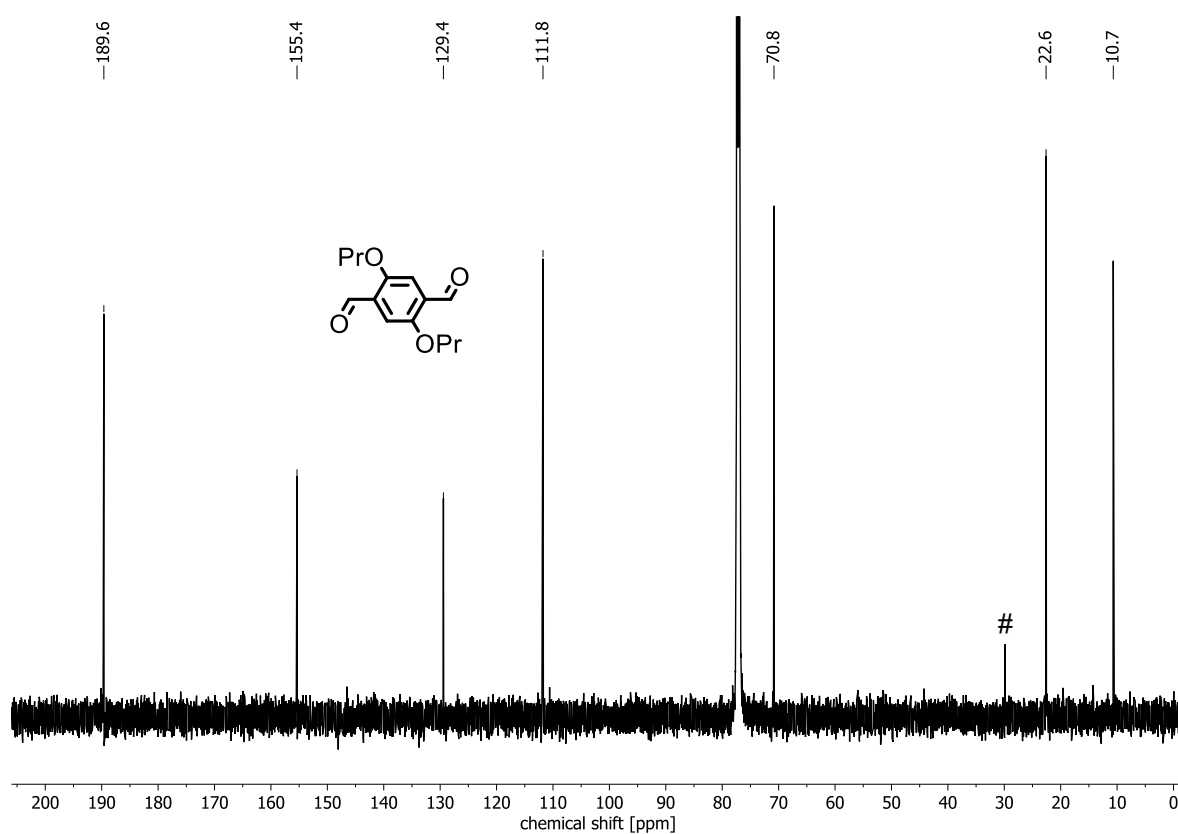
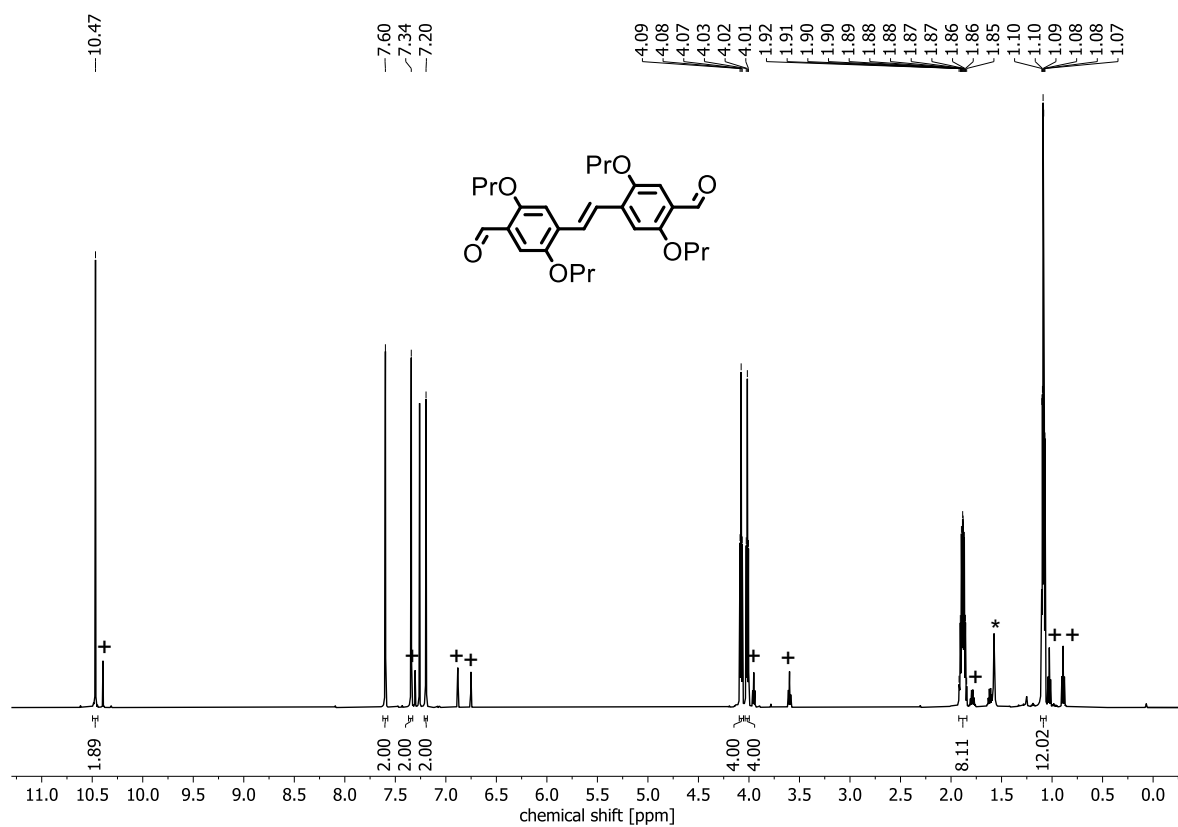
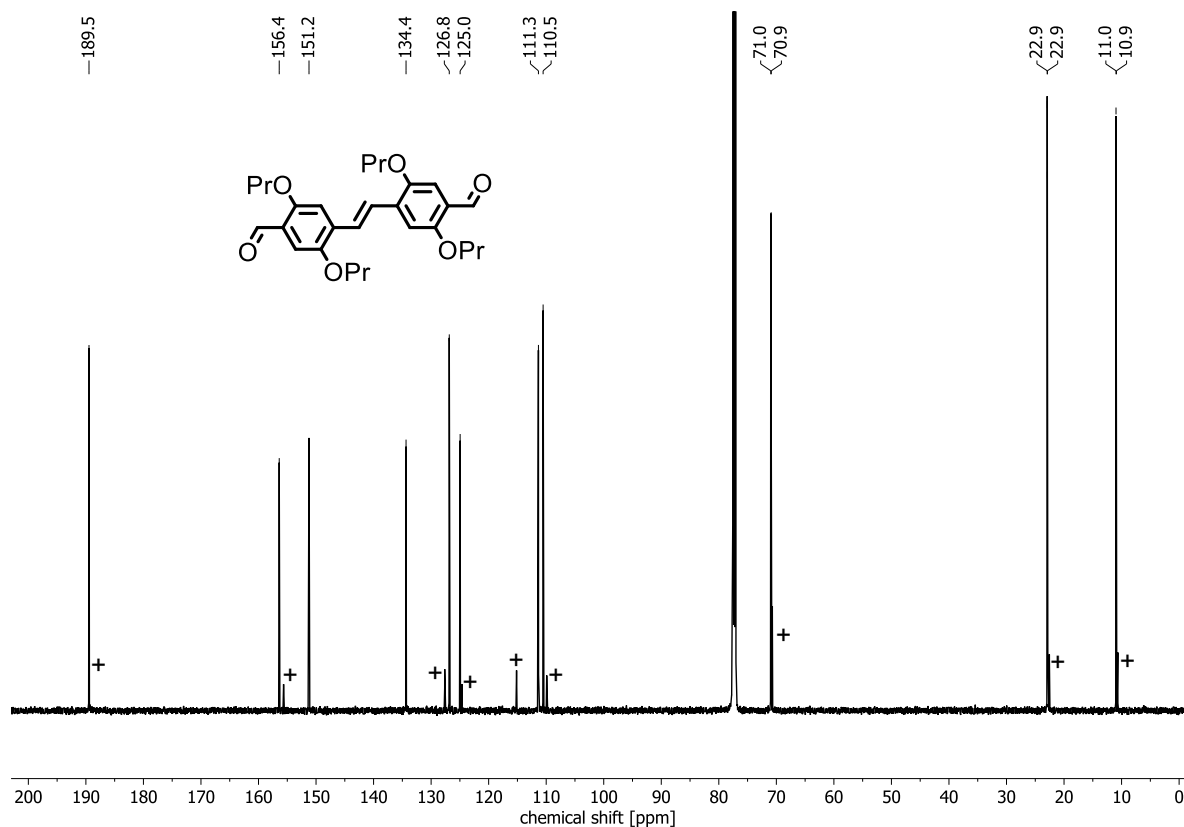
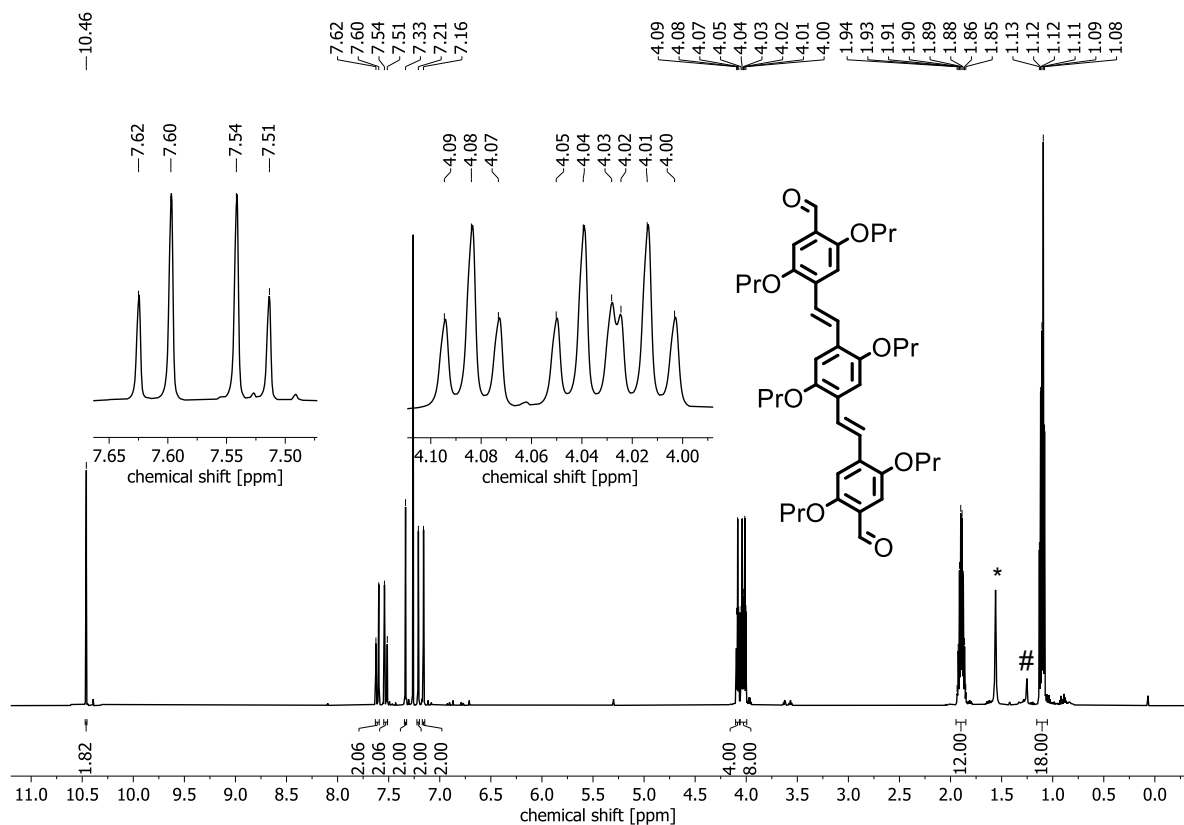


Abbildung 329: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von AI-1. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 330: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von AI-1. #Schliffzett.Abbildung 331: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von AI-2. *Wasser. +(Z)-Isomer.

Abbildung 332: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von AI-2. +*Z*-Isomer.Abbildung 333: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von AI-3. *Wasser. #Schliff fett.

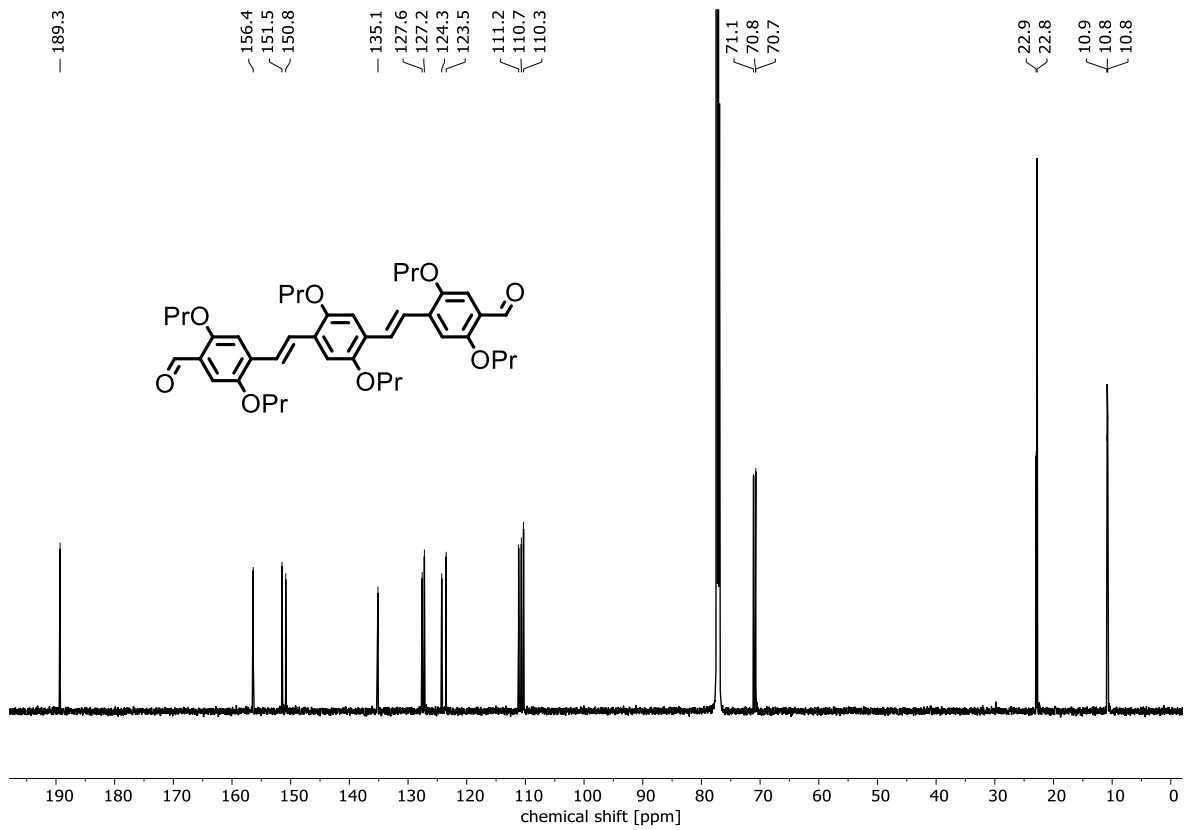


Abbildung 334: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von AI-3.

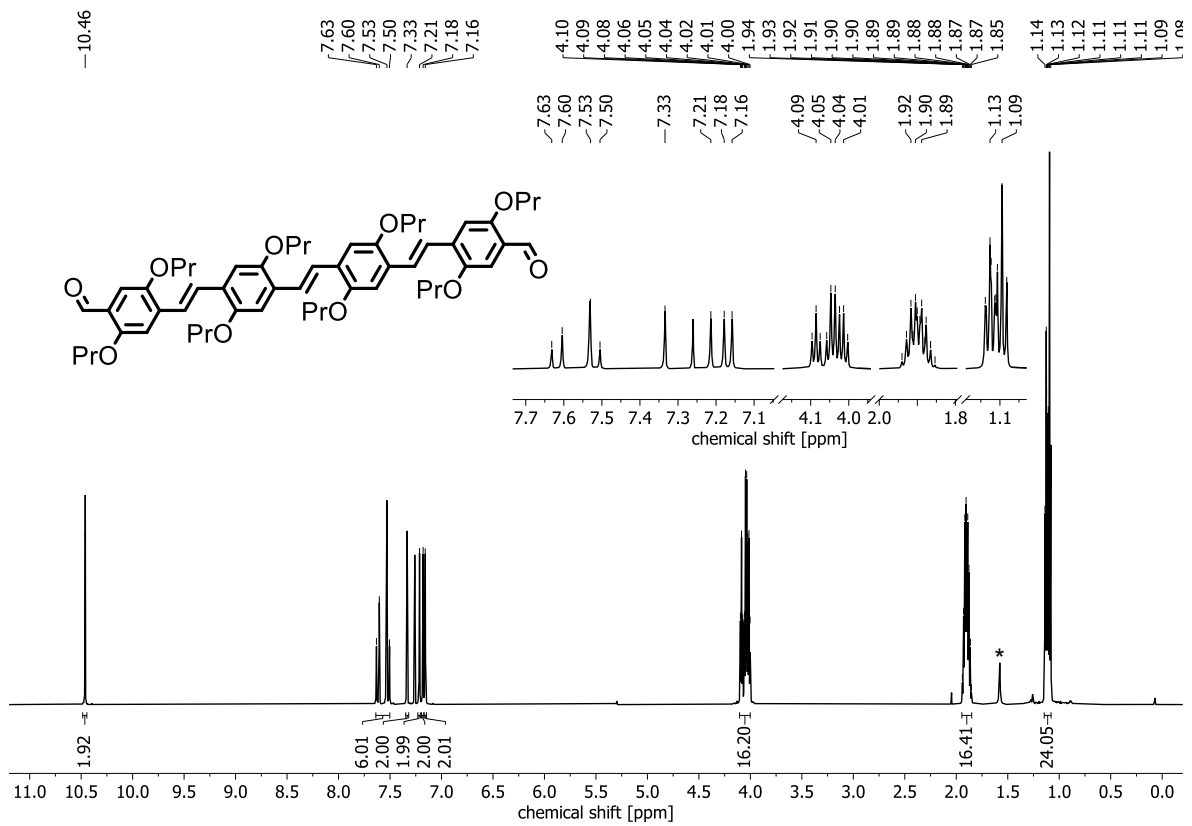
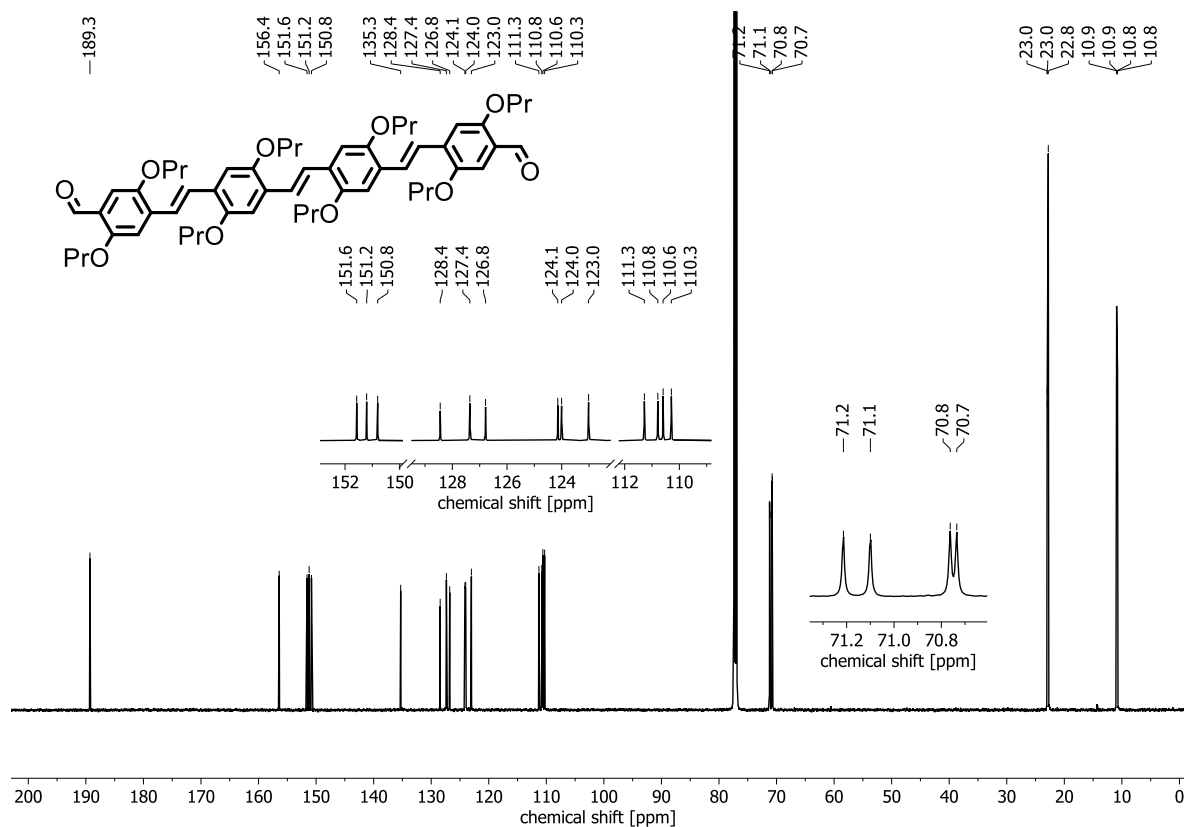
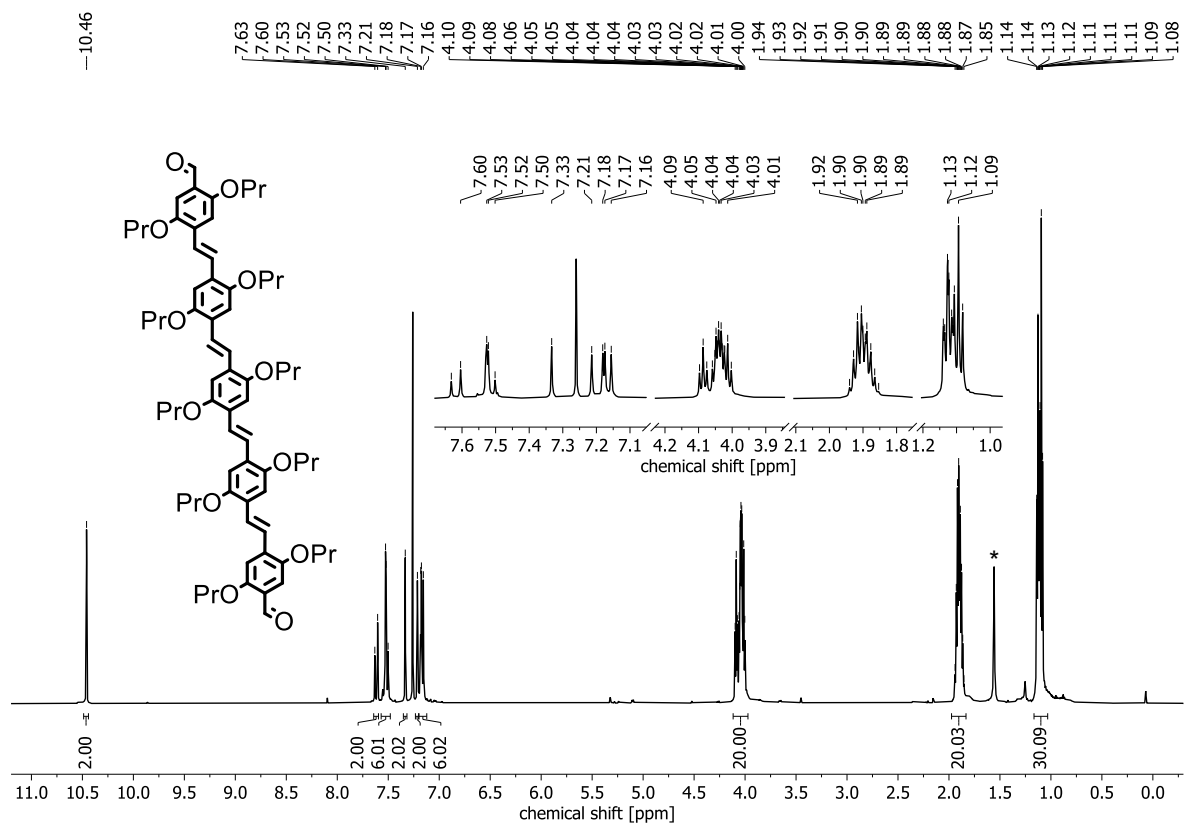


Abbildung 335: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von AI-4. *Wasser.

Abbildung 336: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von AI-4.Abbildung 337: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von AI-5. *Wasser.

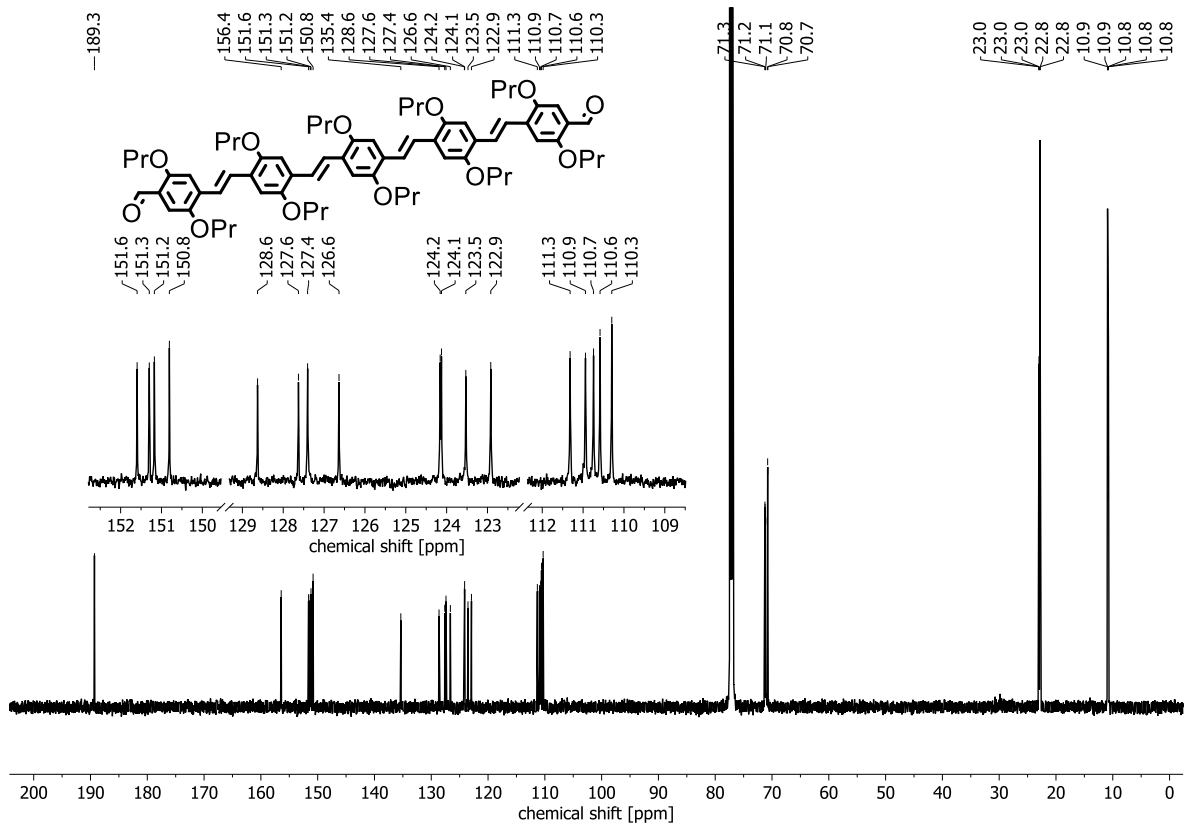


Abbildung 338: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von AI-5.

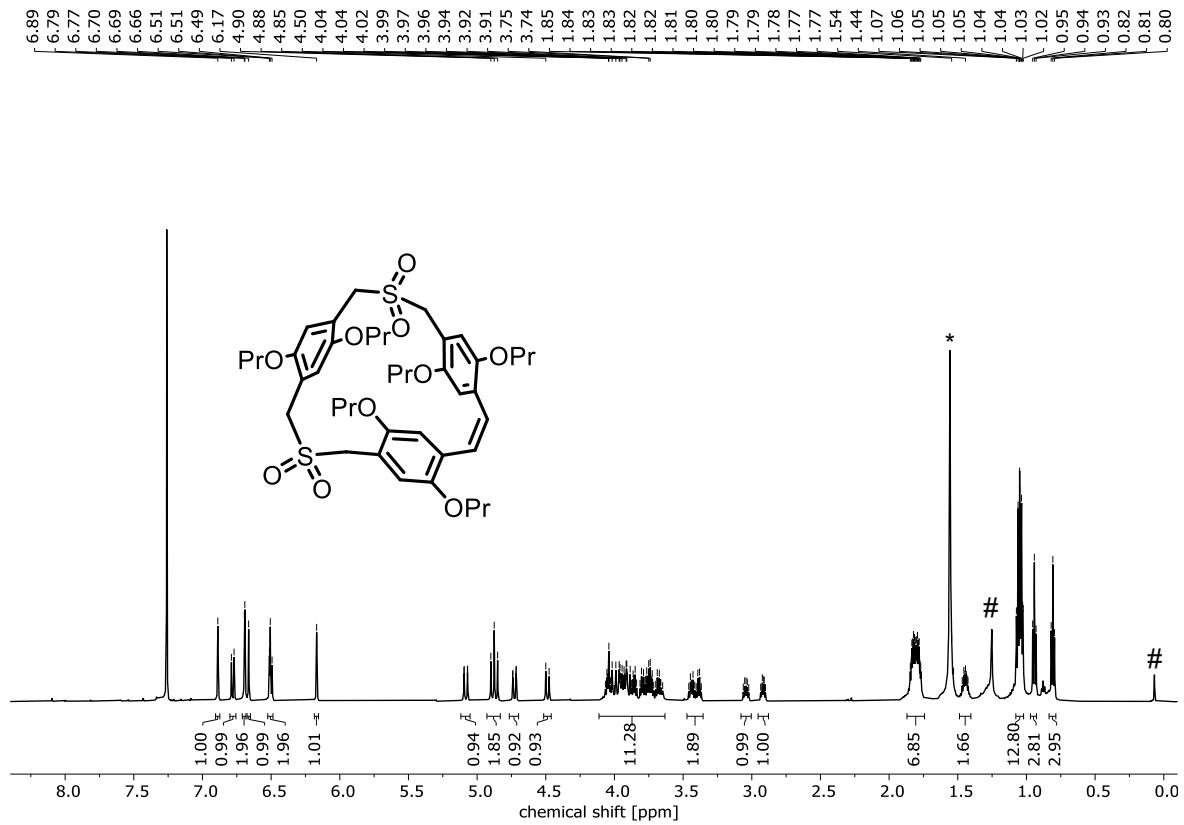
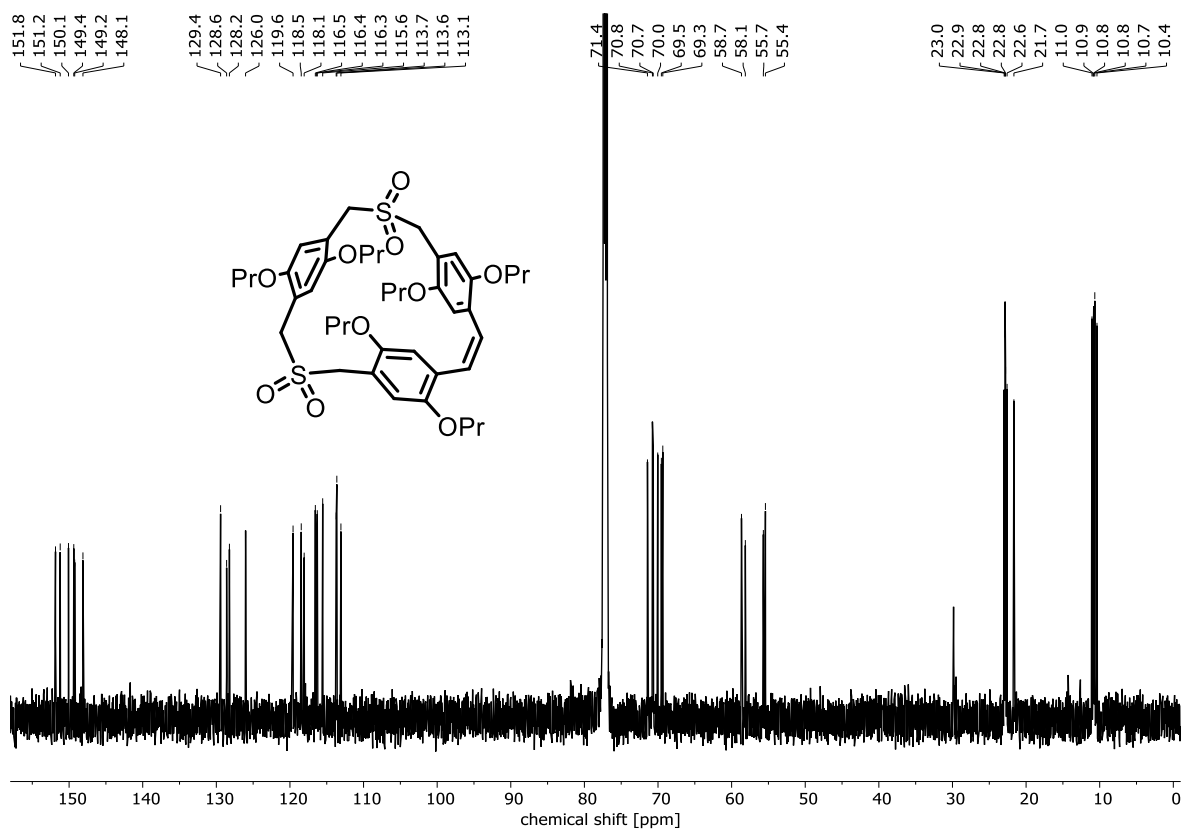
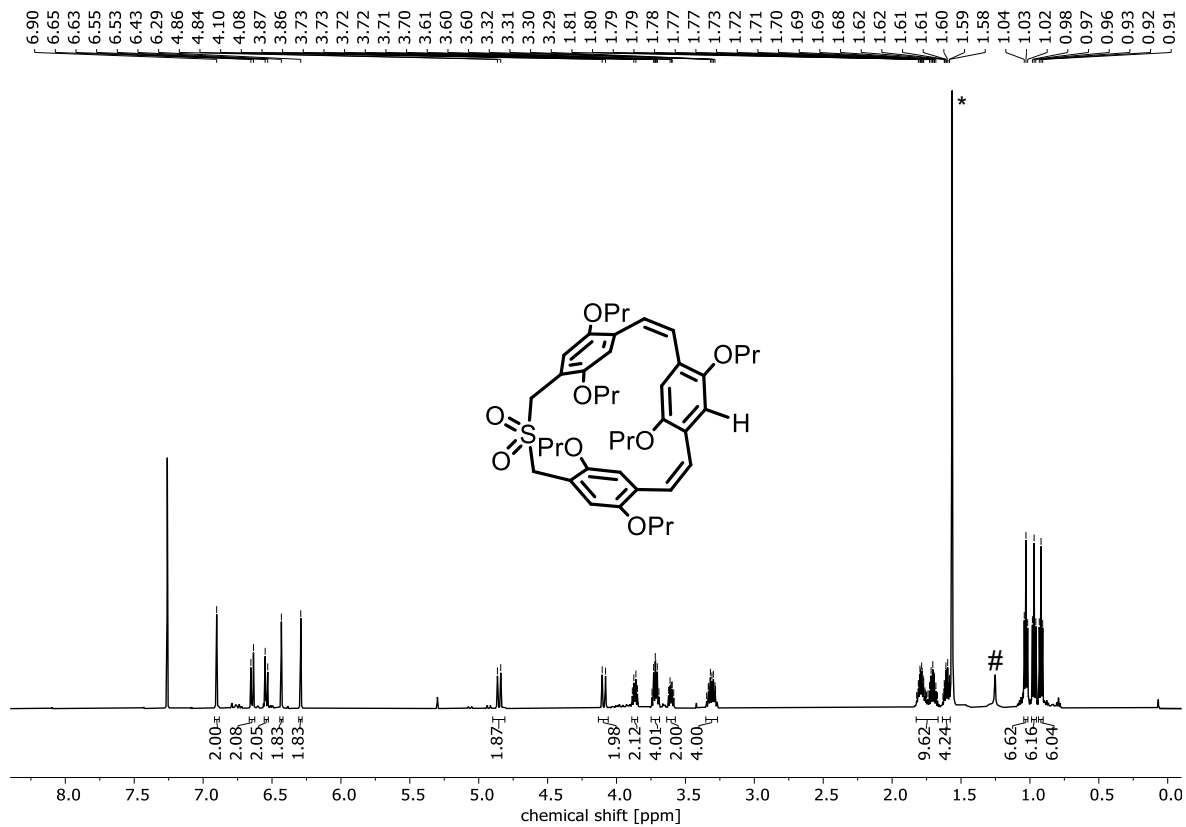


Abbildung 339: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von OPr-(SO₂)₂-C=C-3. *Wasser.#Silikonfett.

Abbildung 340: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von $\text{OPr}-(\text{SO}_2)_2-\text{C}=\text{C}-3$.Abbildung 341: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von $\text{OPr}-\text{SO}_2-(\text{C}=\text{C})_2-3$. *Wasser.#Silikonfett.

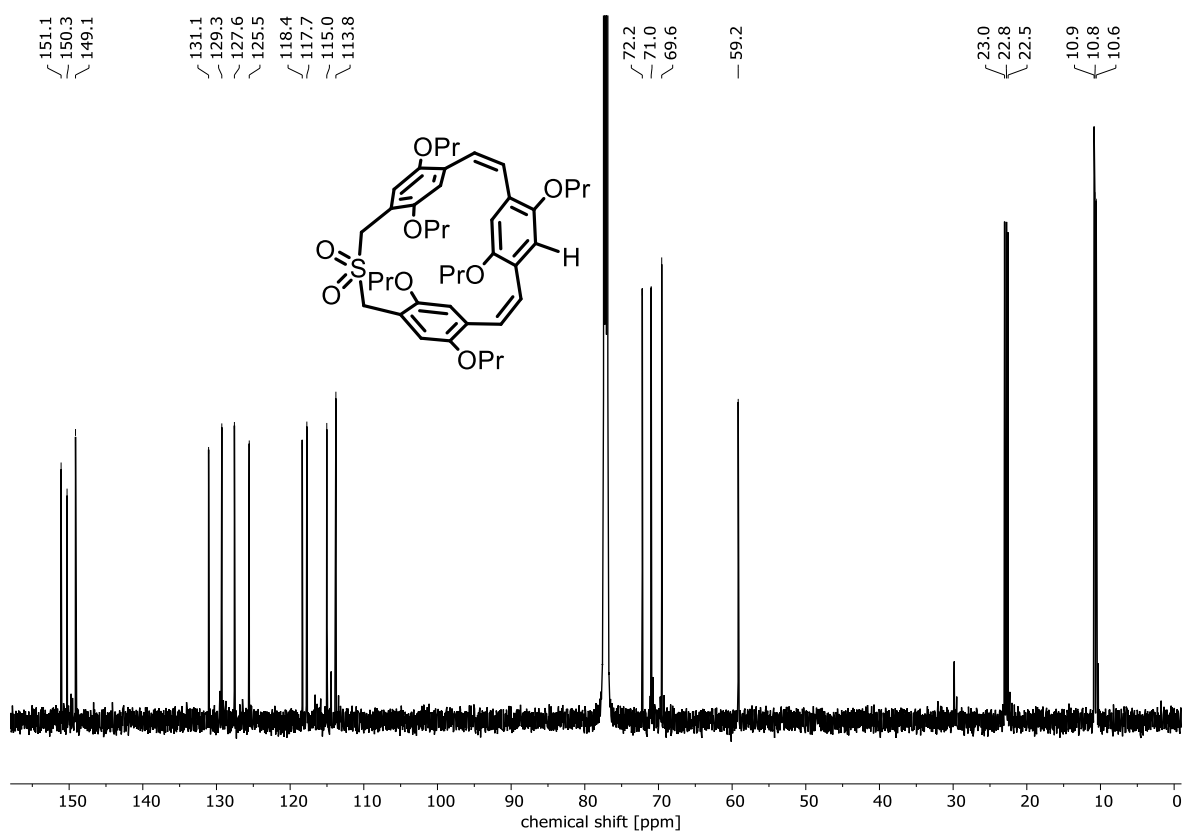


Abbildung 342: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von $\text{OPr-SO}_2\text{-(C=C)}_2\text{-3}$.

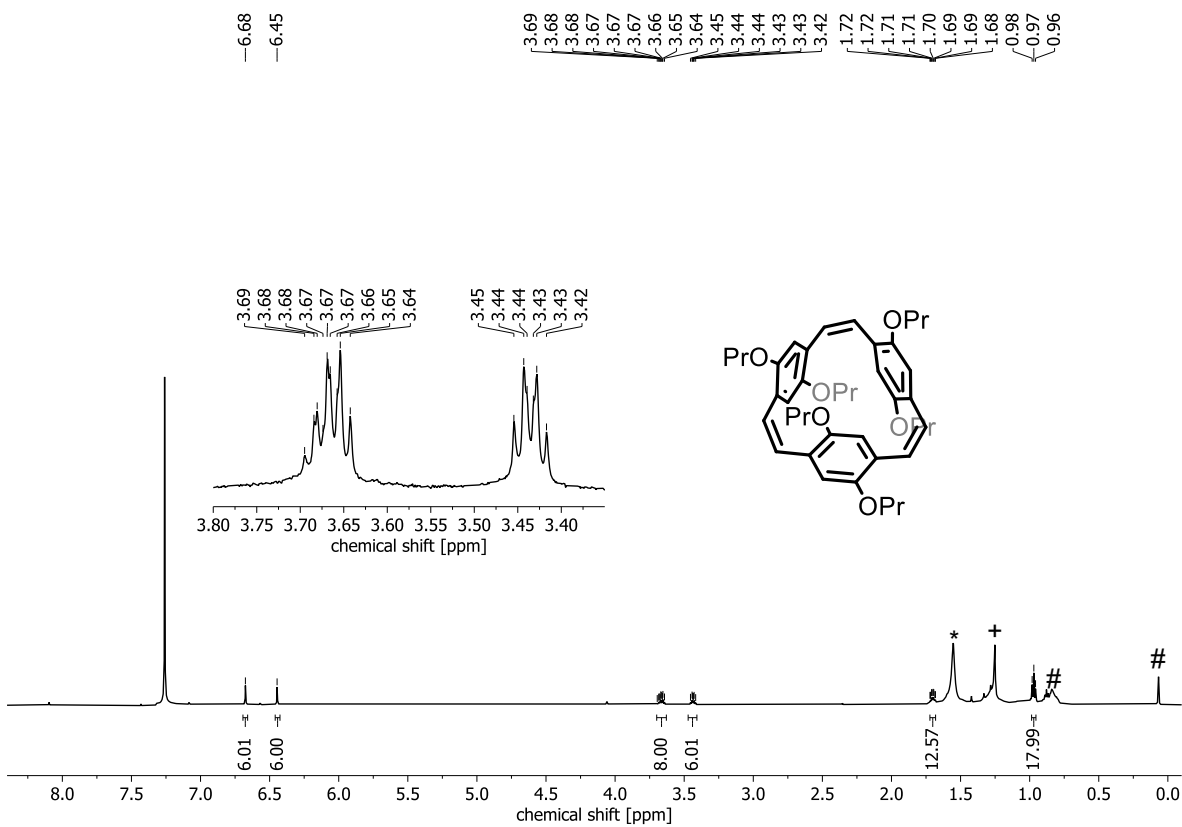
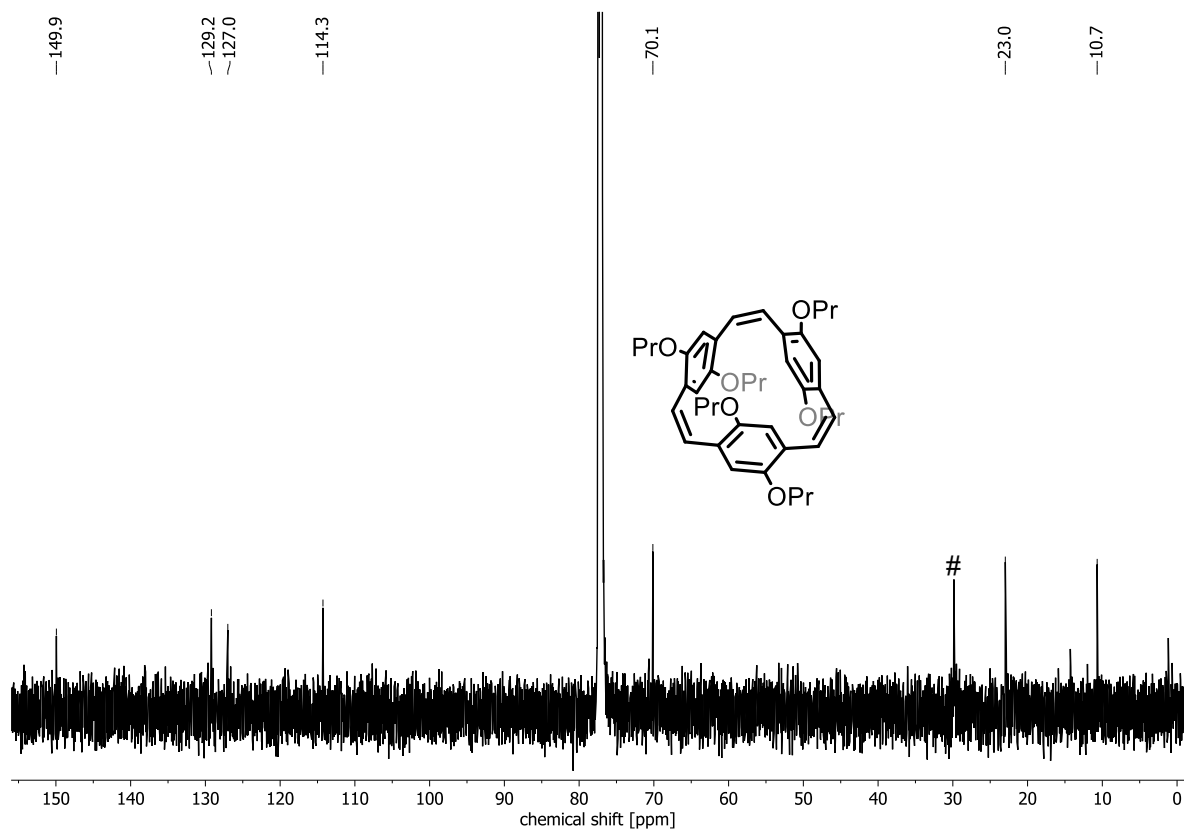
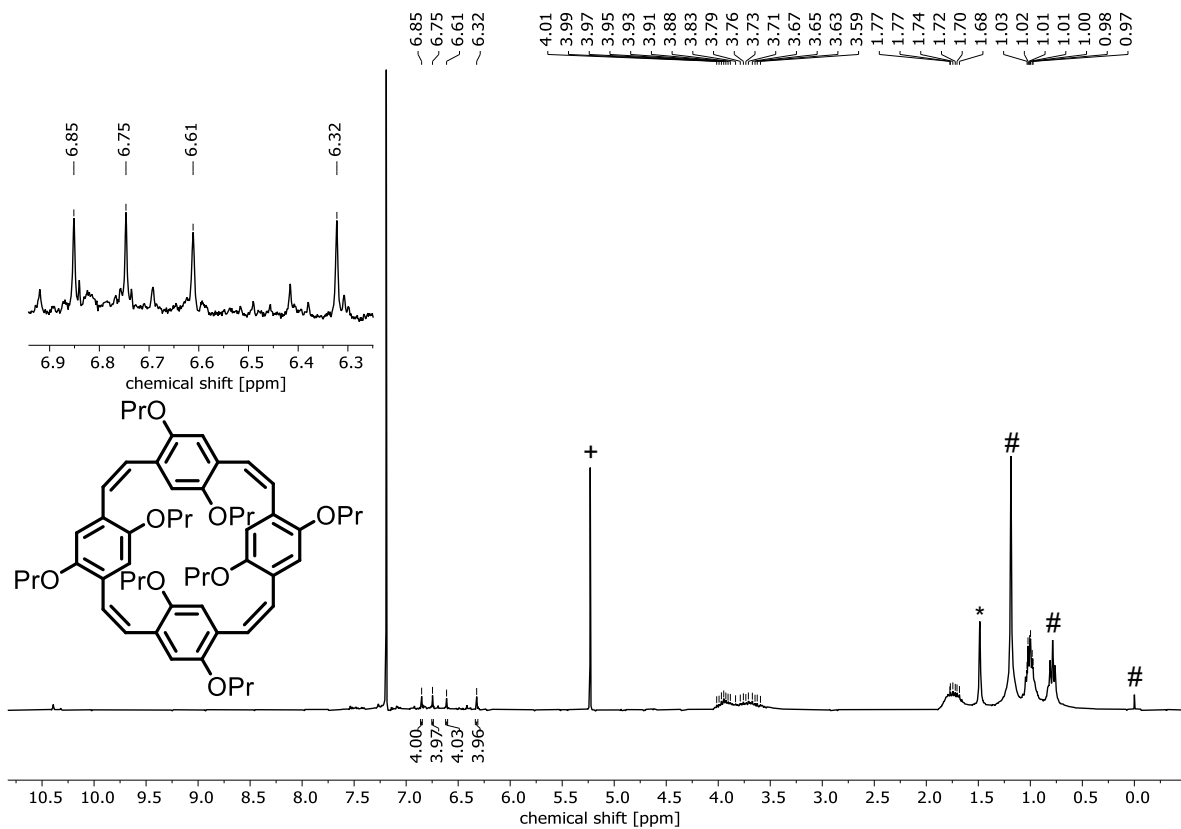


Abbildung 343: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von OPr-C=C-3 . *Wasser. #Schliff fett

Abbildung 344: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-C=C-3**. Schliffett.Abbildung 345: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **OPr-C=C-4** (symmetrisch). *Wasser. +DCM. #Schliffett.

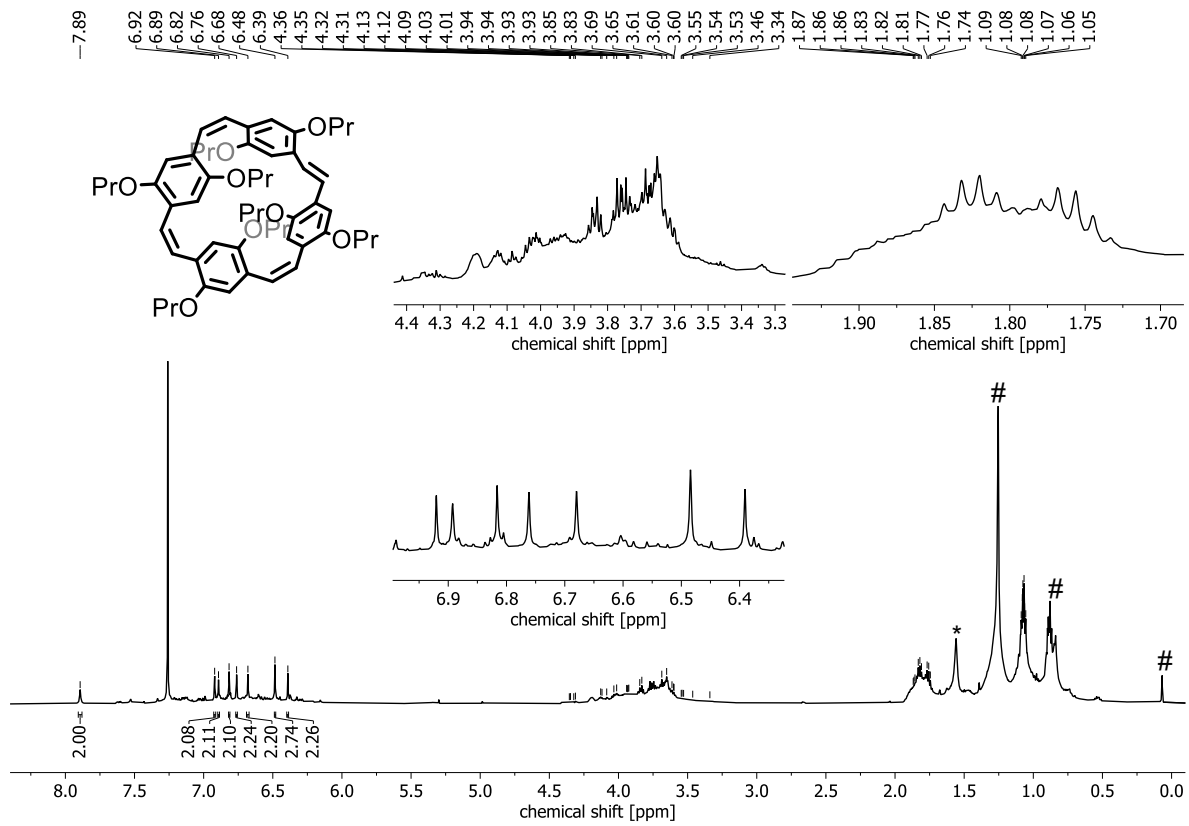


Abbildung 346: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von (EZZZ)-OPr-C=C-4. *Wasser. #Schliff fett.

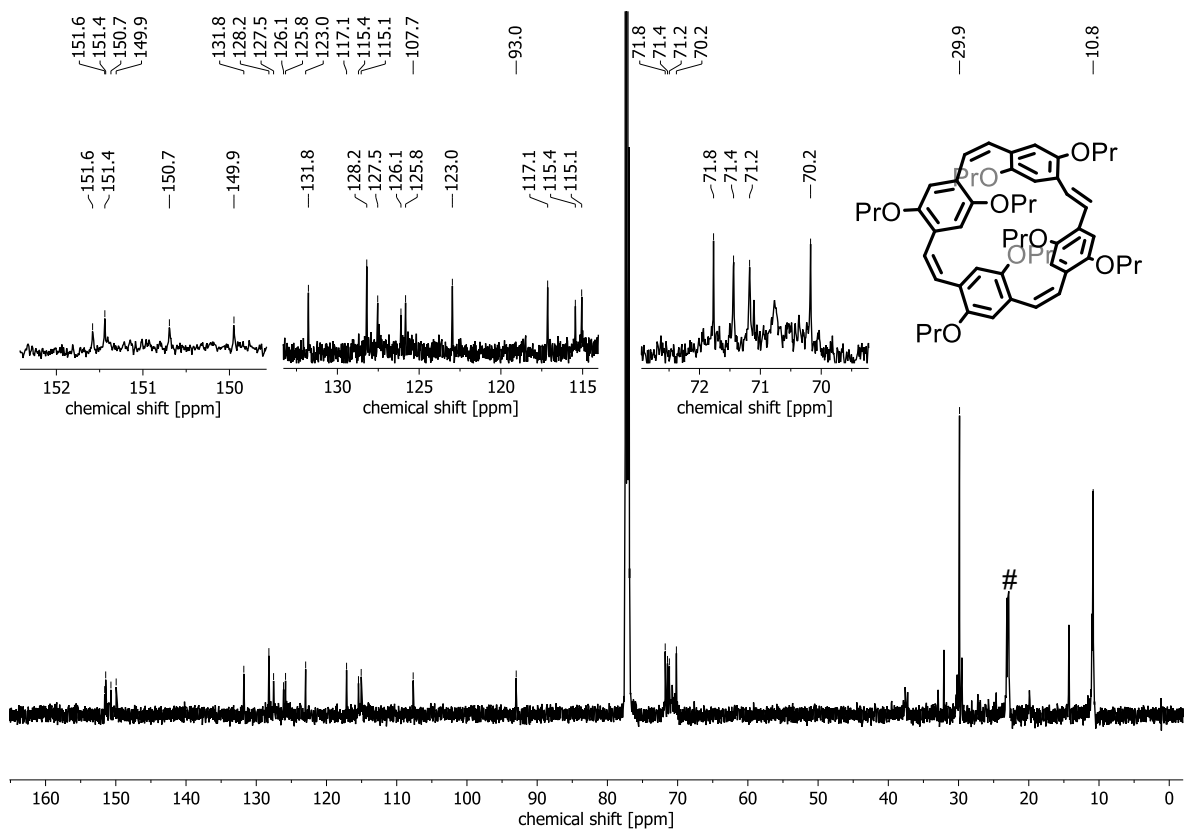


Abbildung 347: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von (EZZZ)-OPr-C=C-4. #Schliff fett.

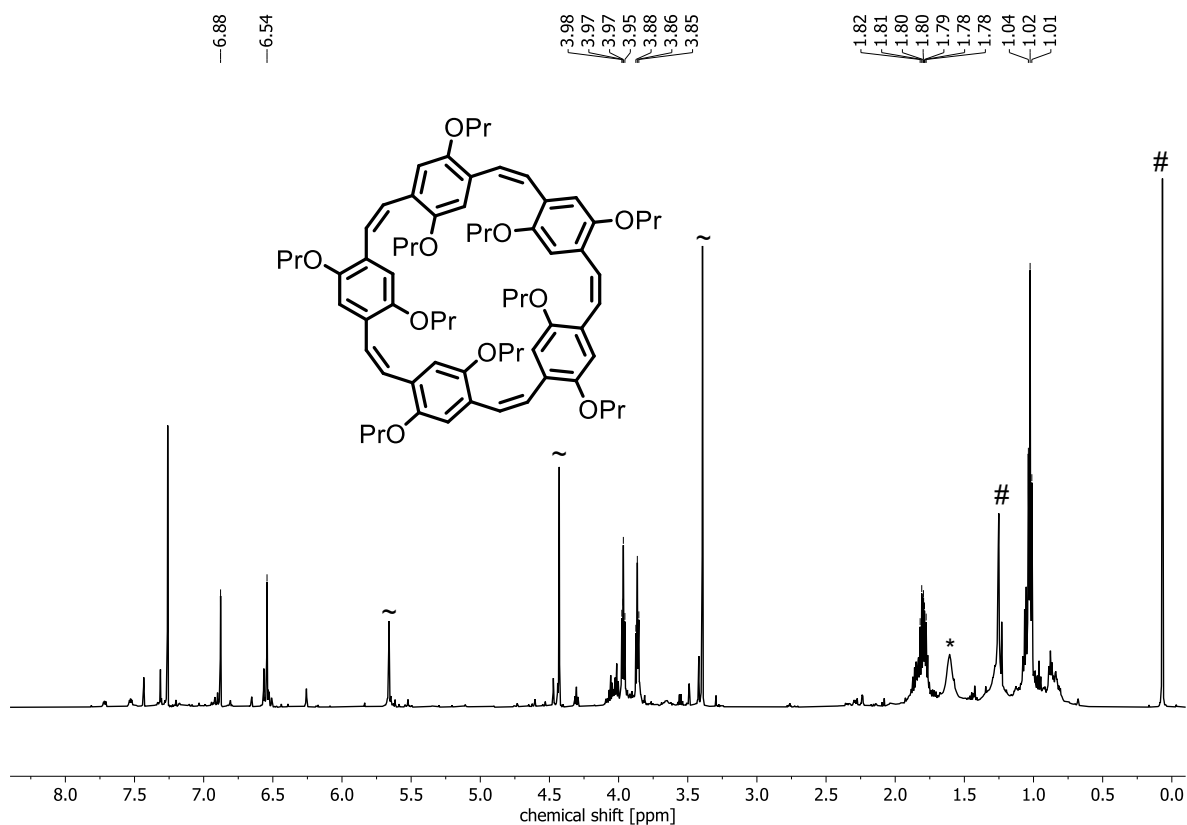


Abbildung 348: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-C=C-5**. *Wasser. ~unbek. Verunreinigung. #Schliff fett.

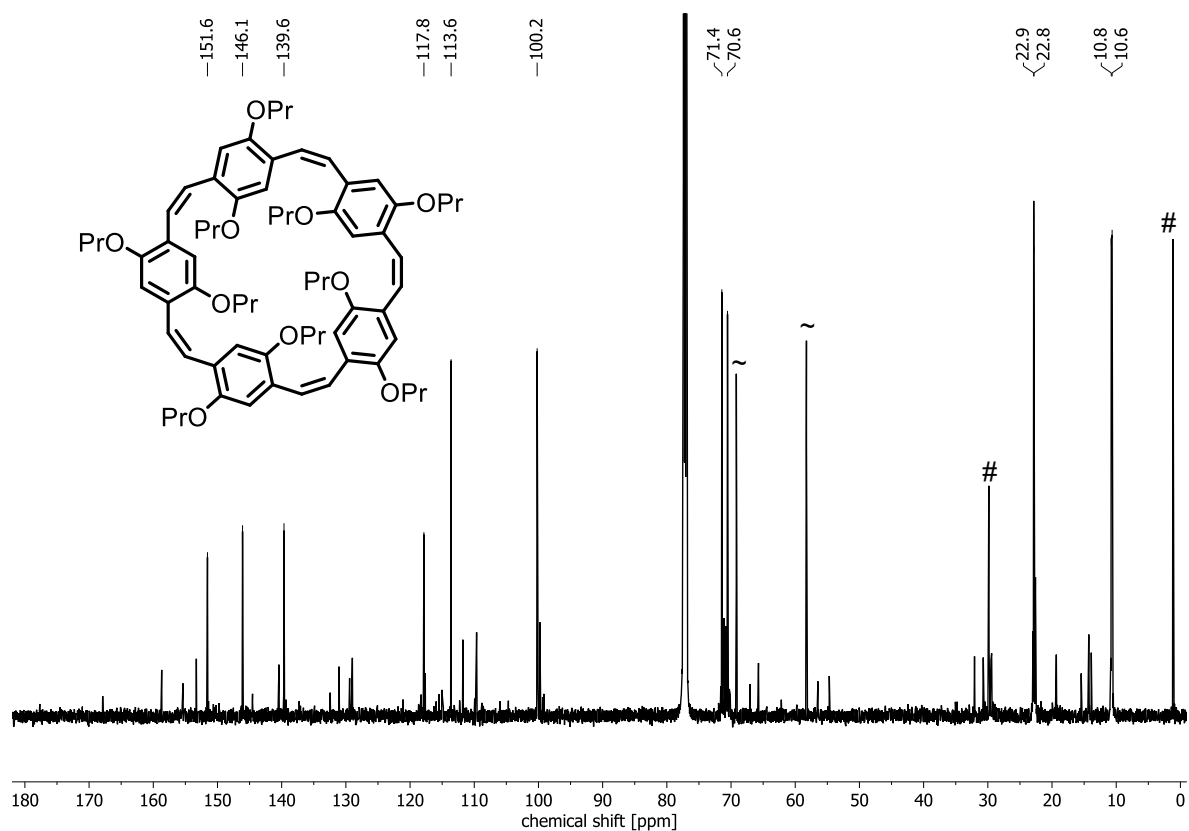


Abbildung 349: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-C=C-5**. ~unbek. Verunreinigung. #Schliff fett.

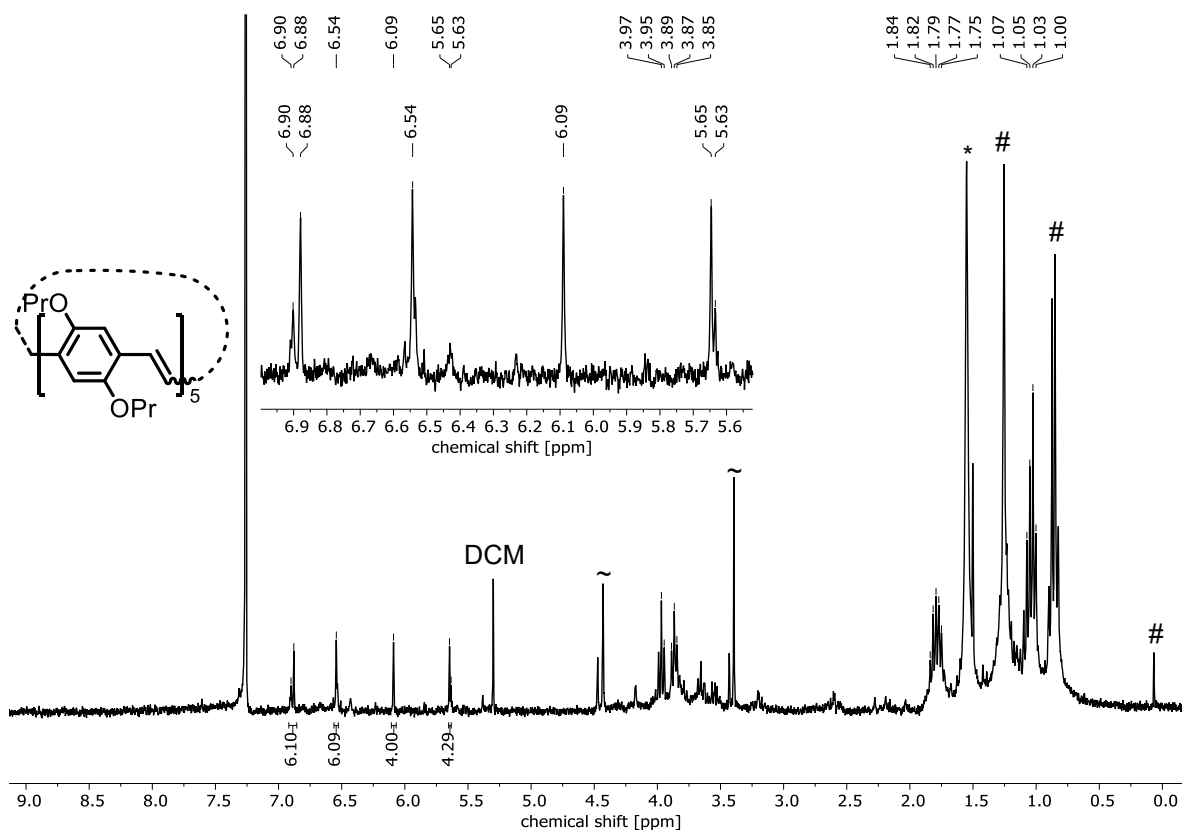


Abbildung 350: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von **OPr-C=C-5**. *Wasser. *Wasser. +DCM. #Schliff fett.

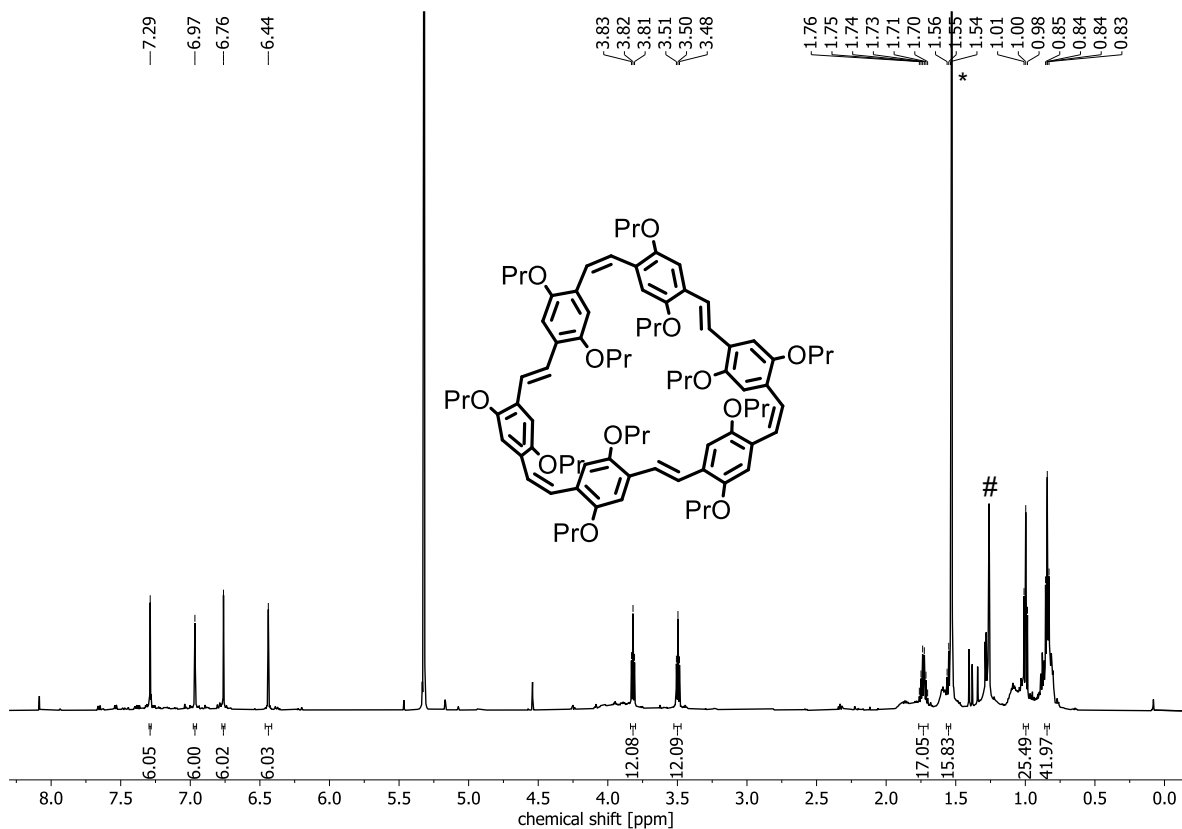
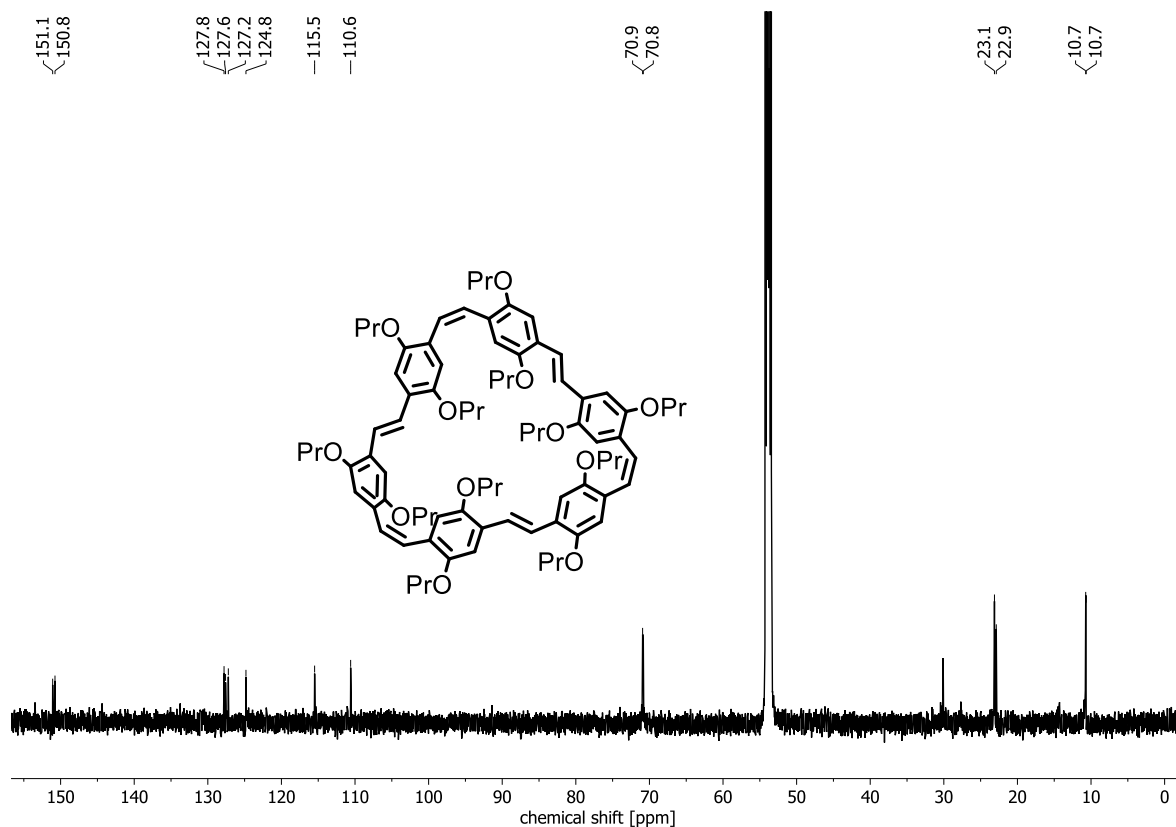
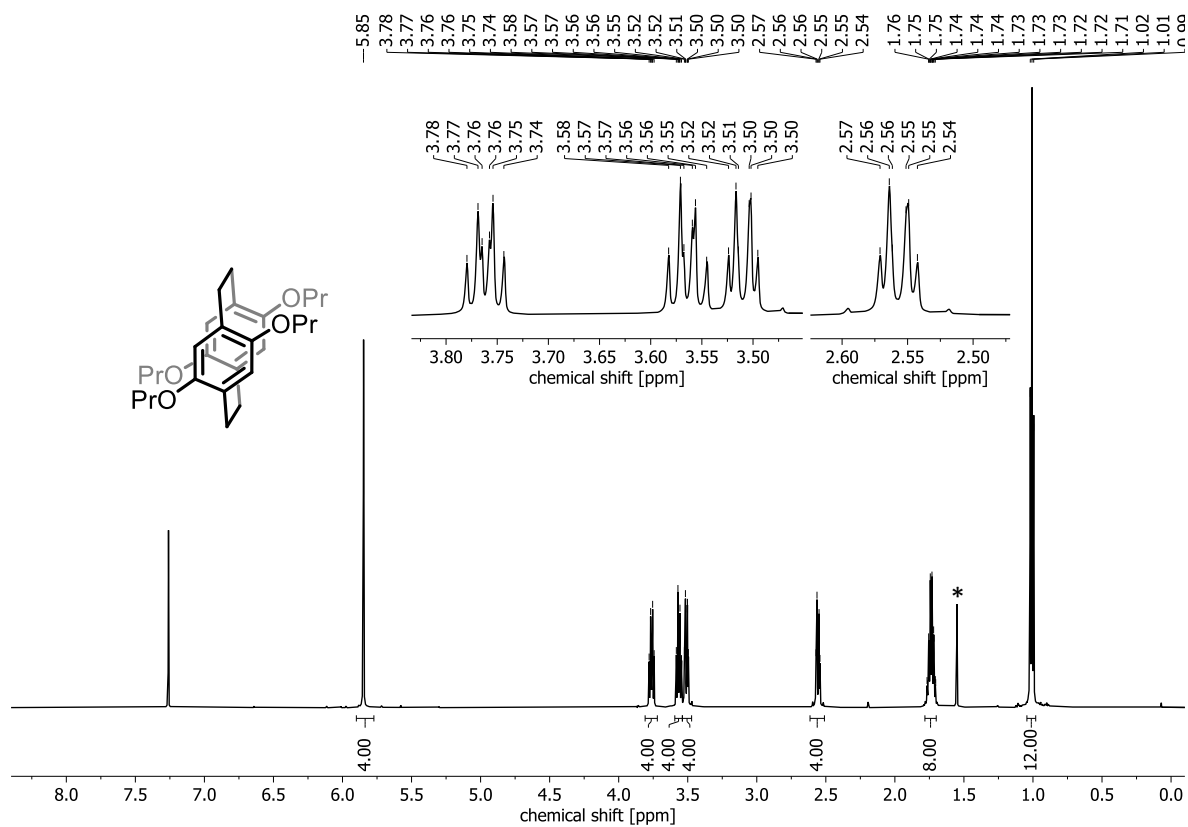


Abbildung 351: ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) von **OPr-C=C-6**. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 352: ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2) von OPr-C=C-6. #Schliffett.Abbildung 353: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von OPr-C-C-2syn. *Wasser.

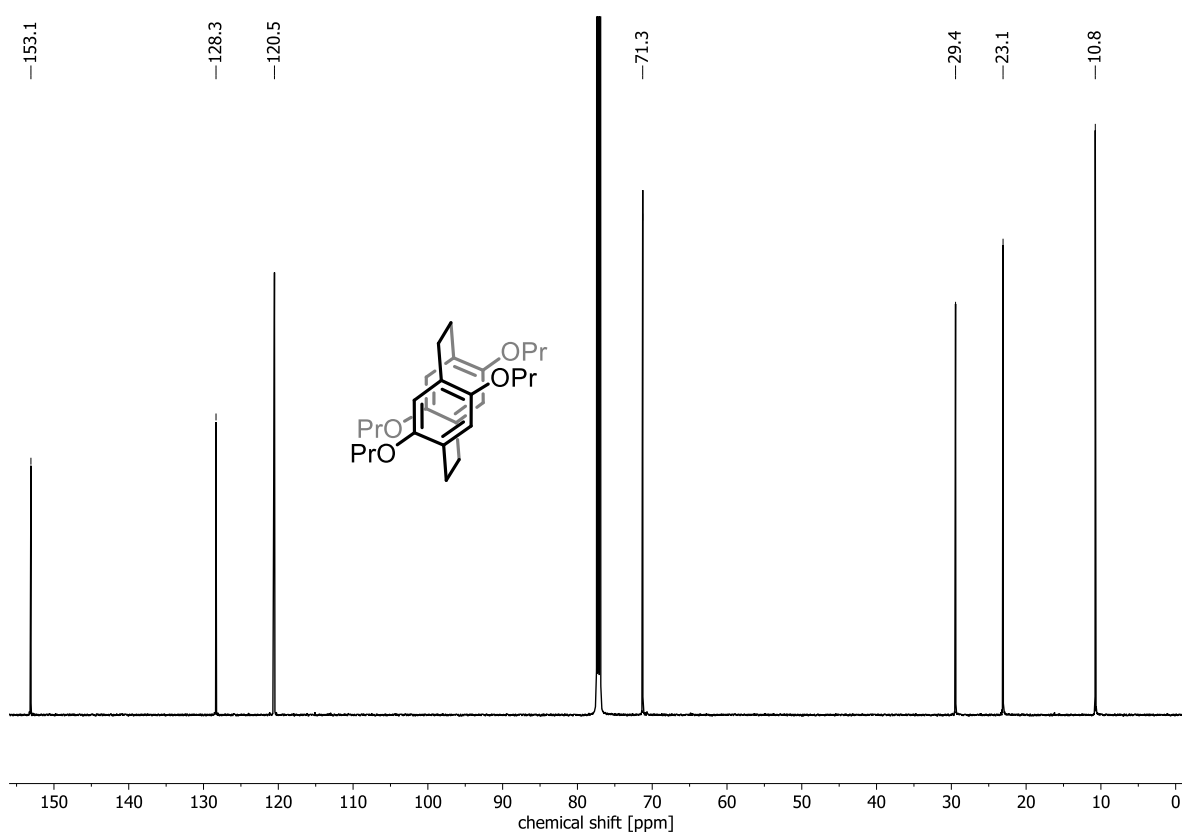


Abbildung 354: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-C-C-2_{syn}**.

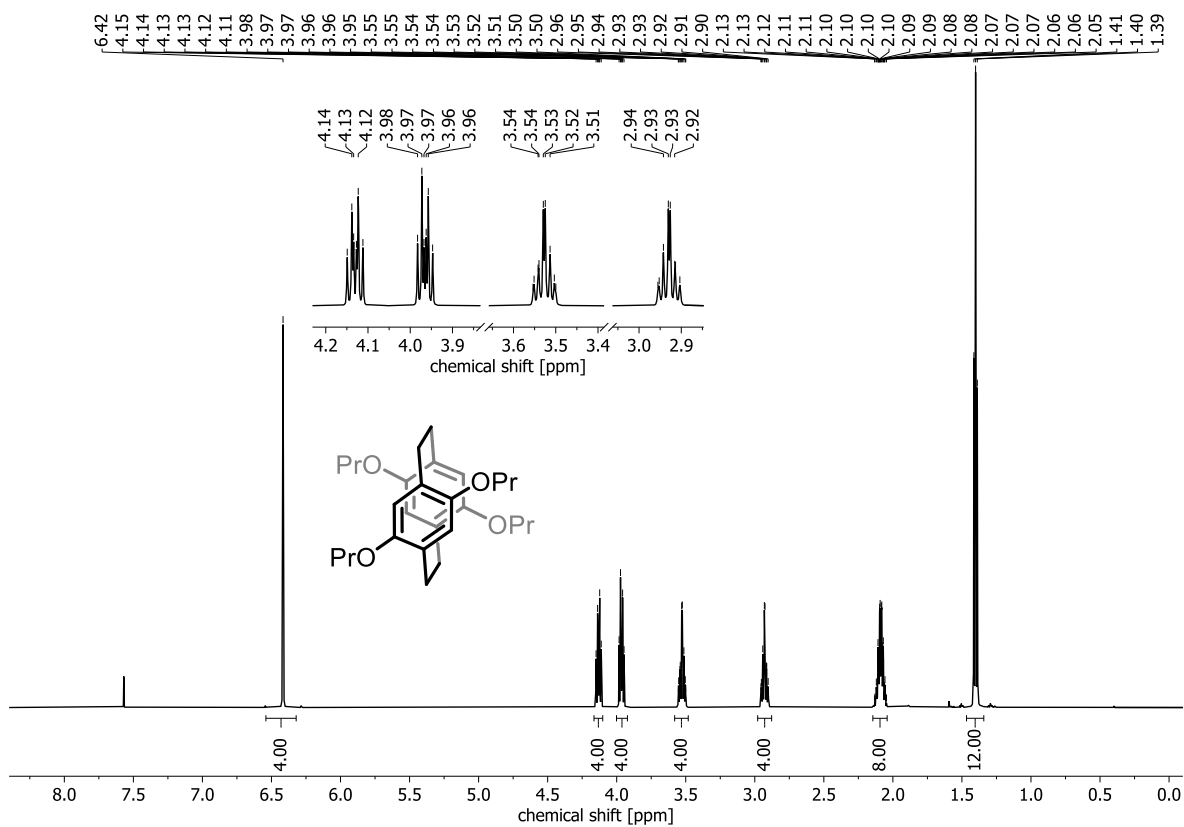
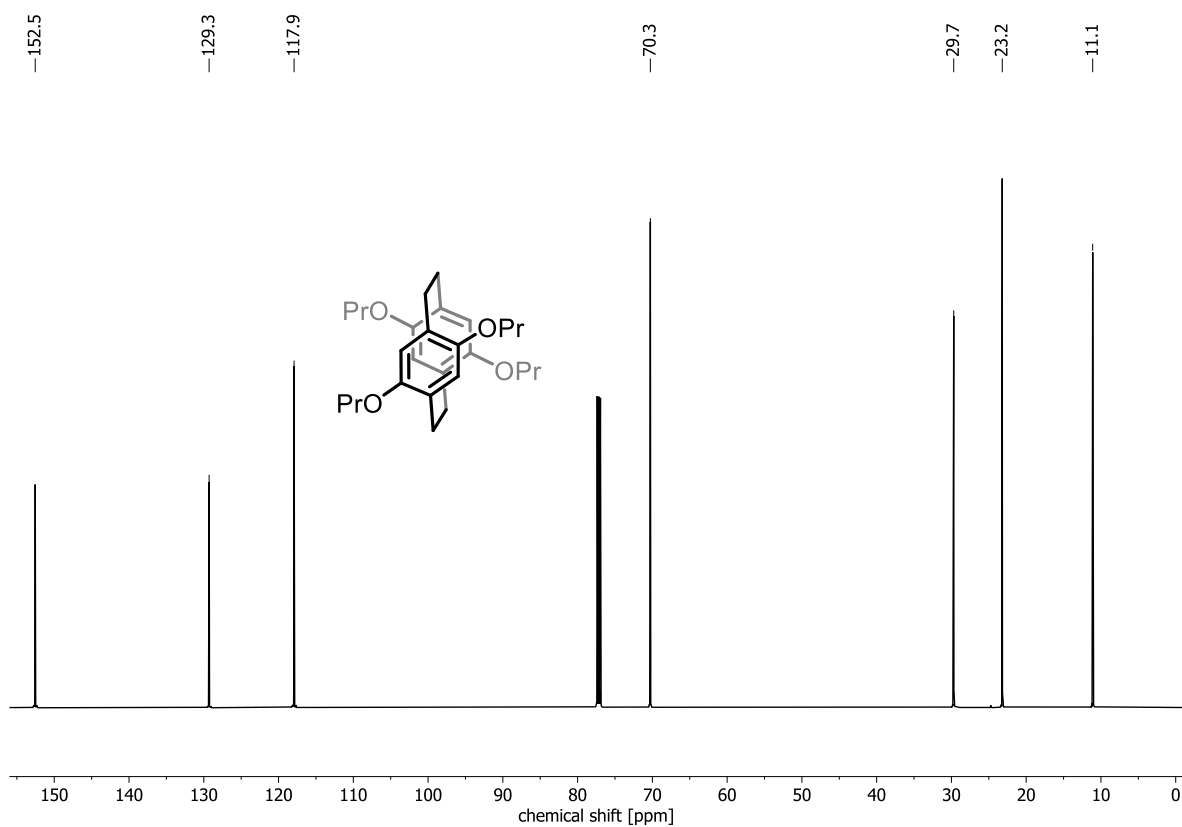
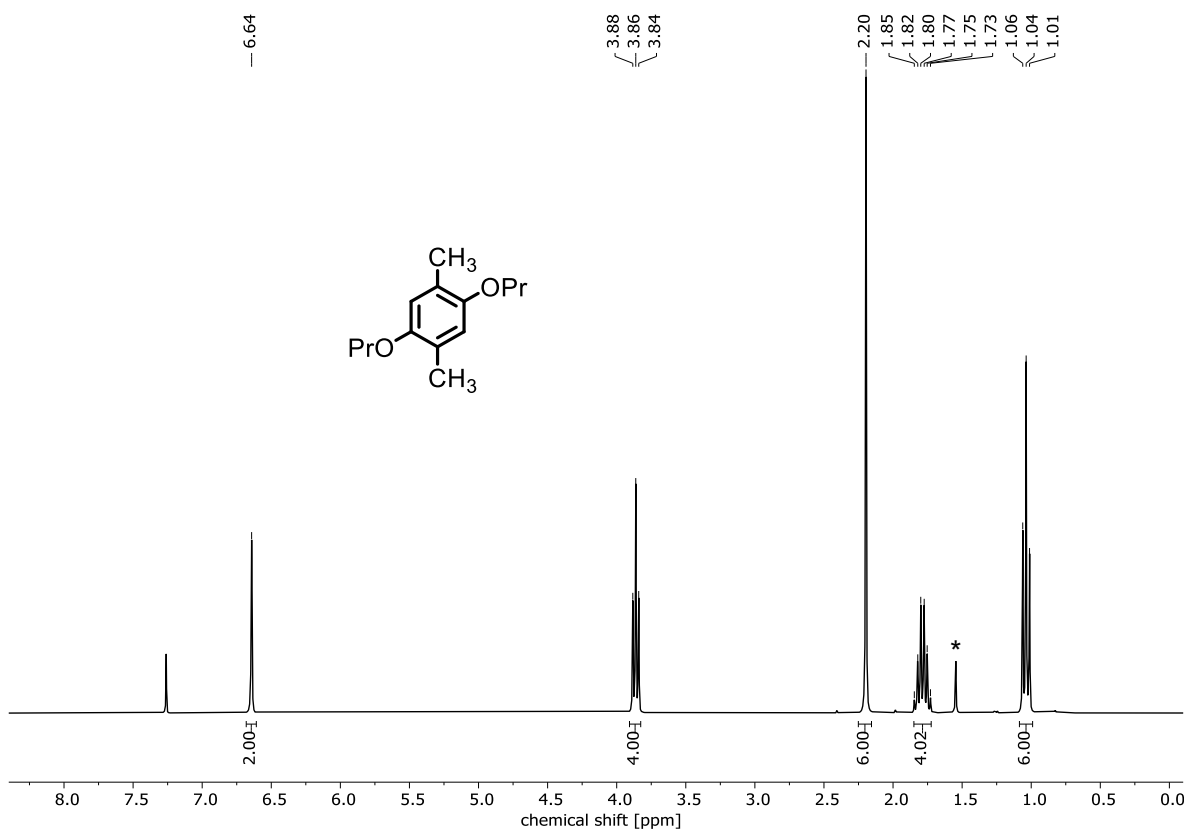


Abbildung 355: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **OPr-C-C-2_{anti}**.

Abbildung 356: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **OPr-C-C-2_{anti}**.Abbildung 357: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von **262**. *Wasser.

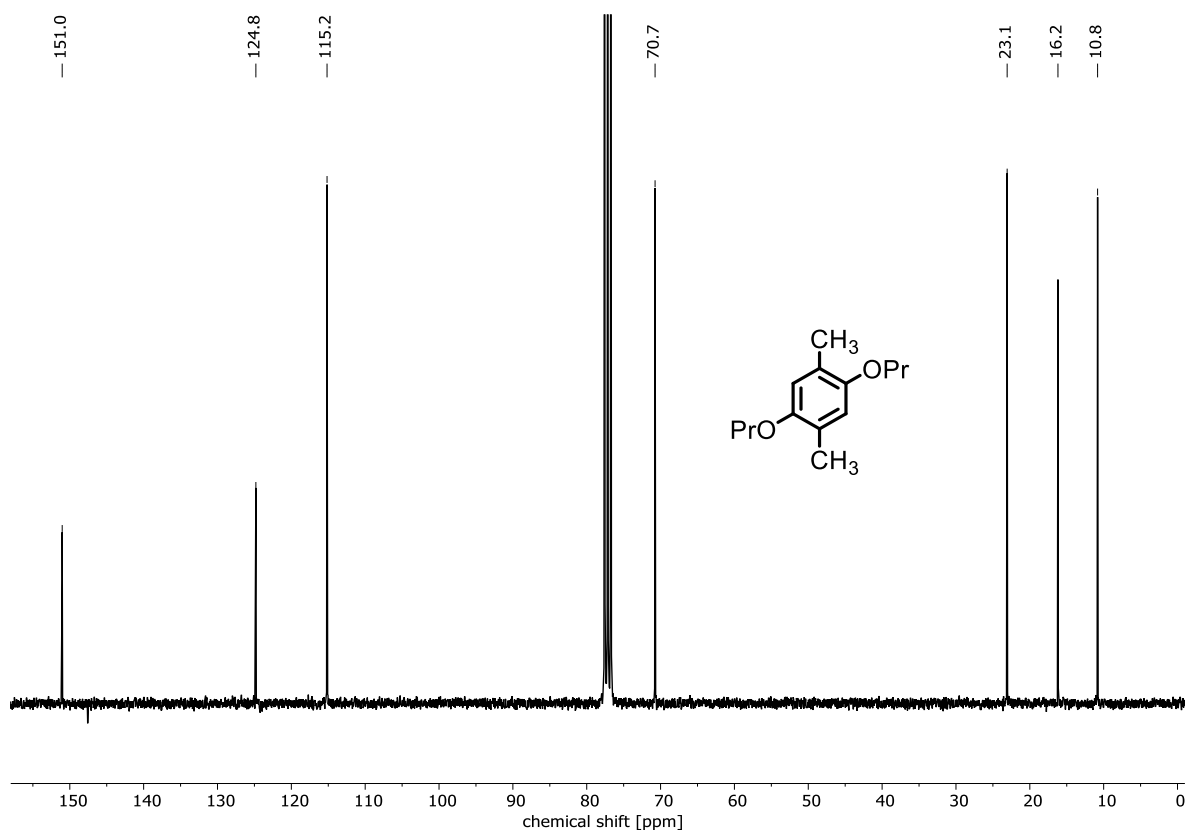


Abbildung 358: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **262**.

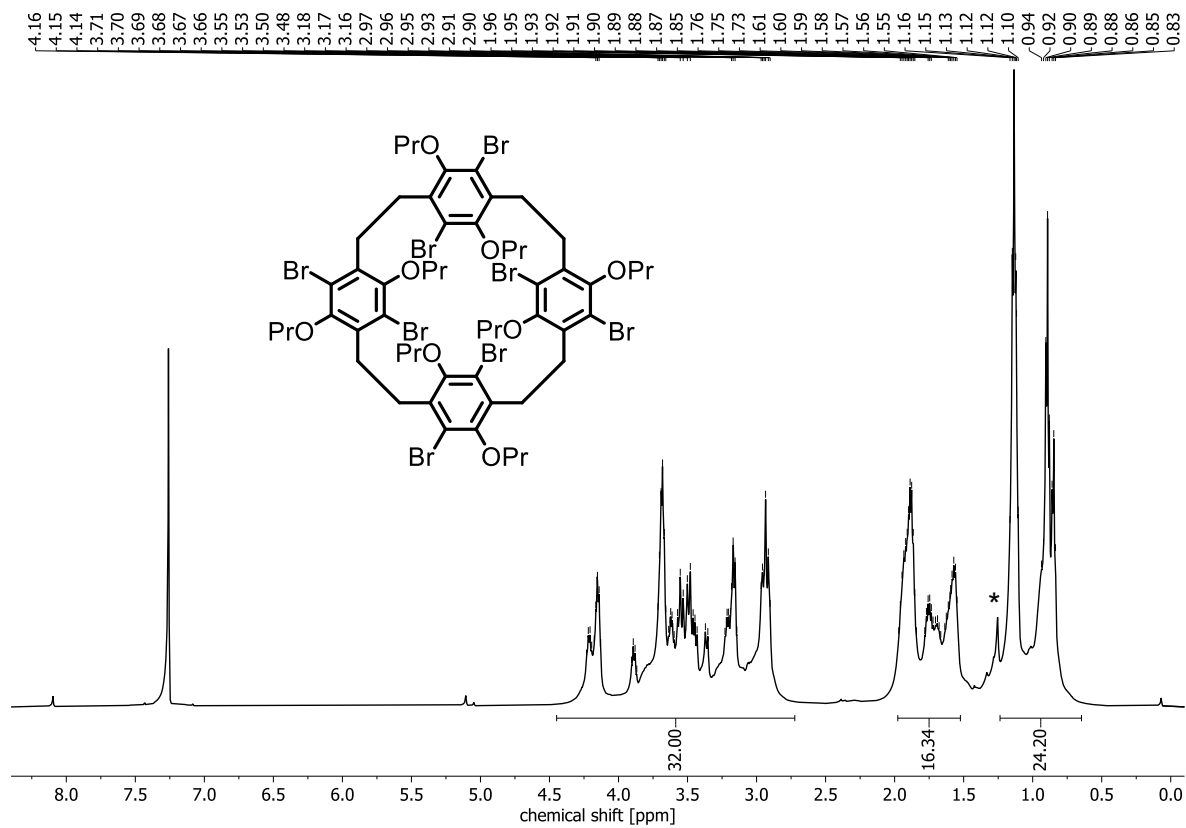
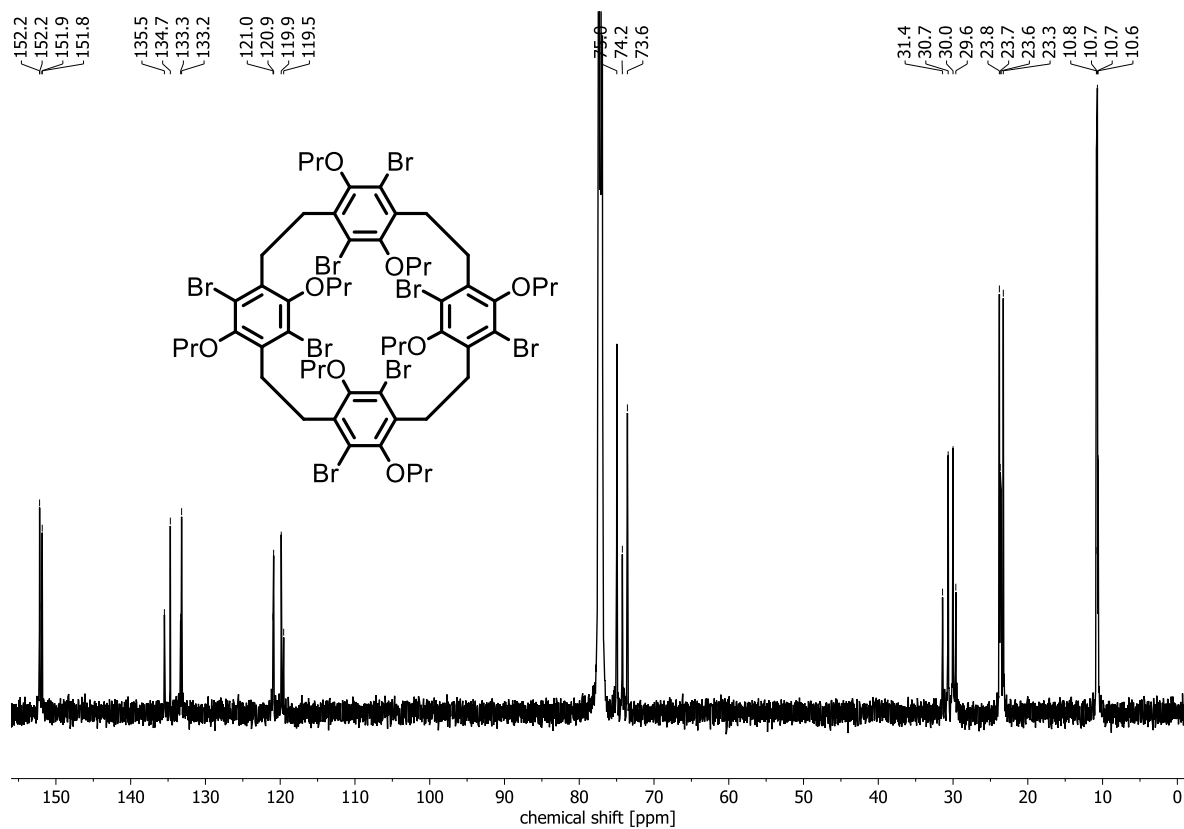
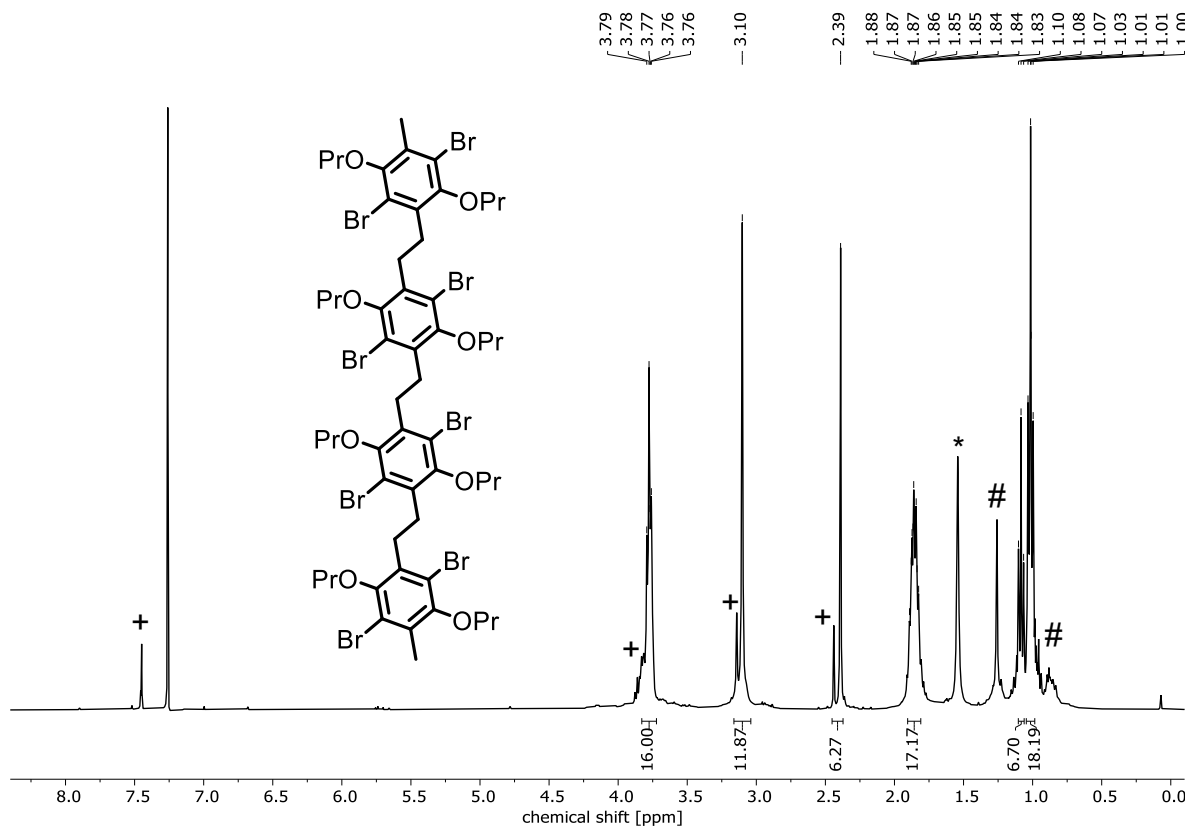
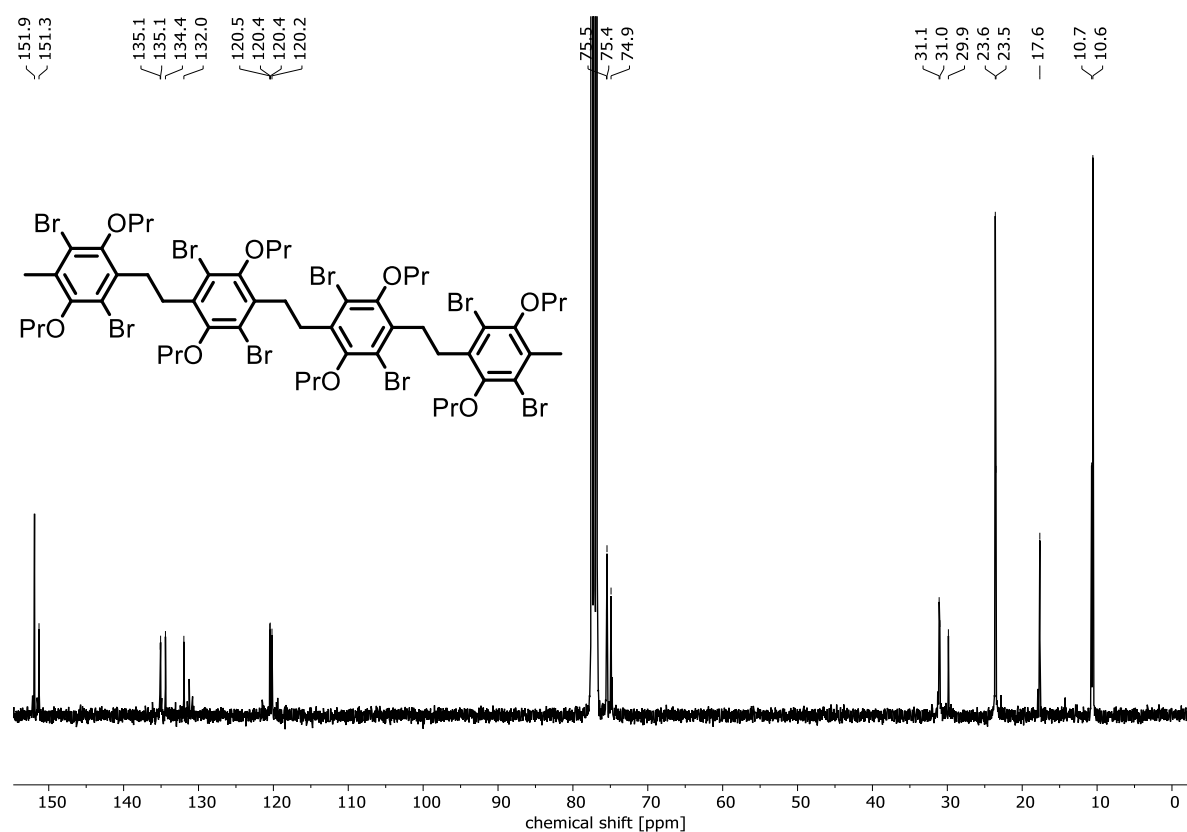
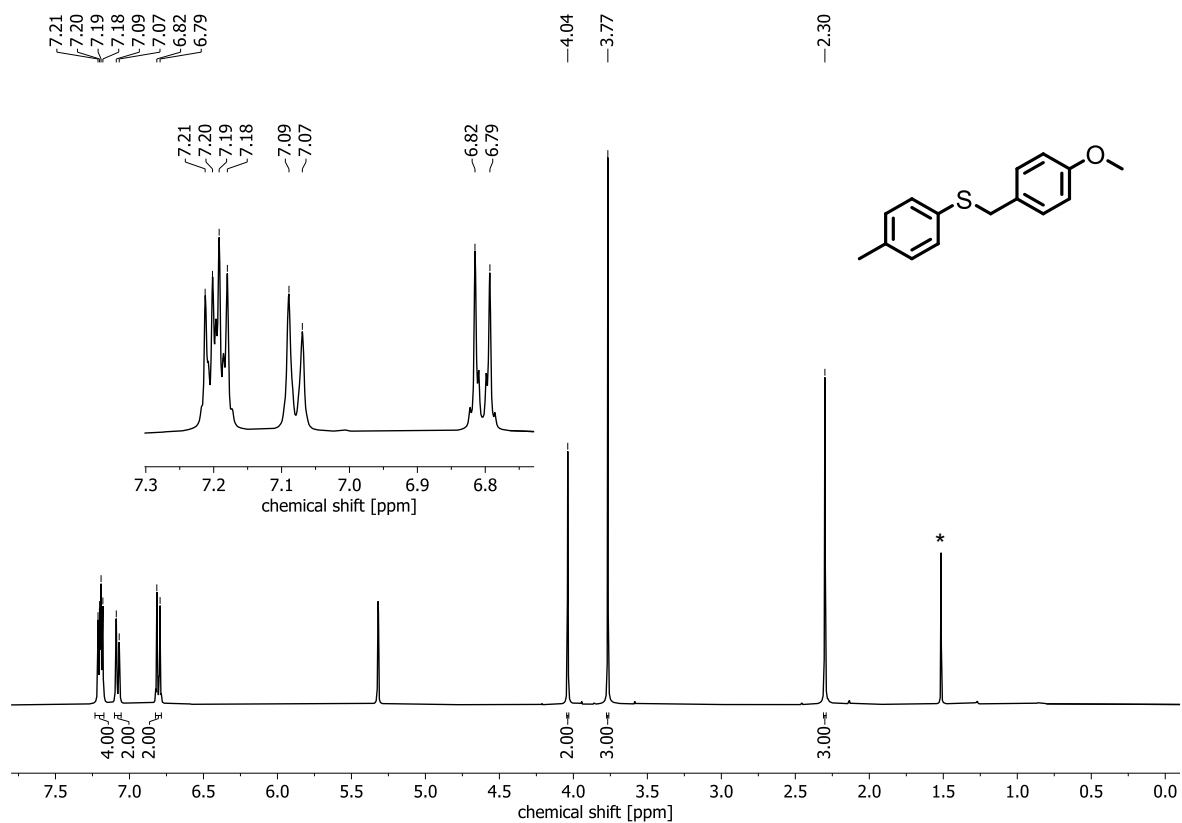
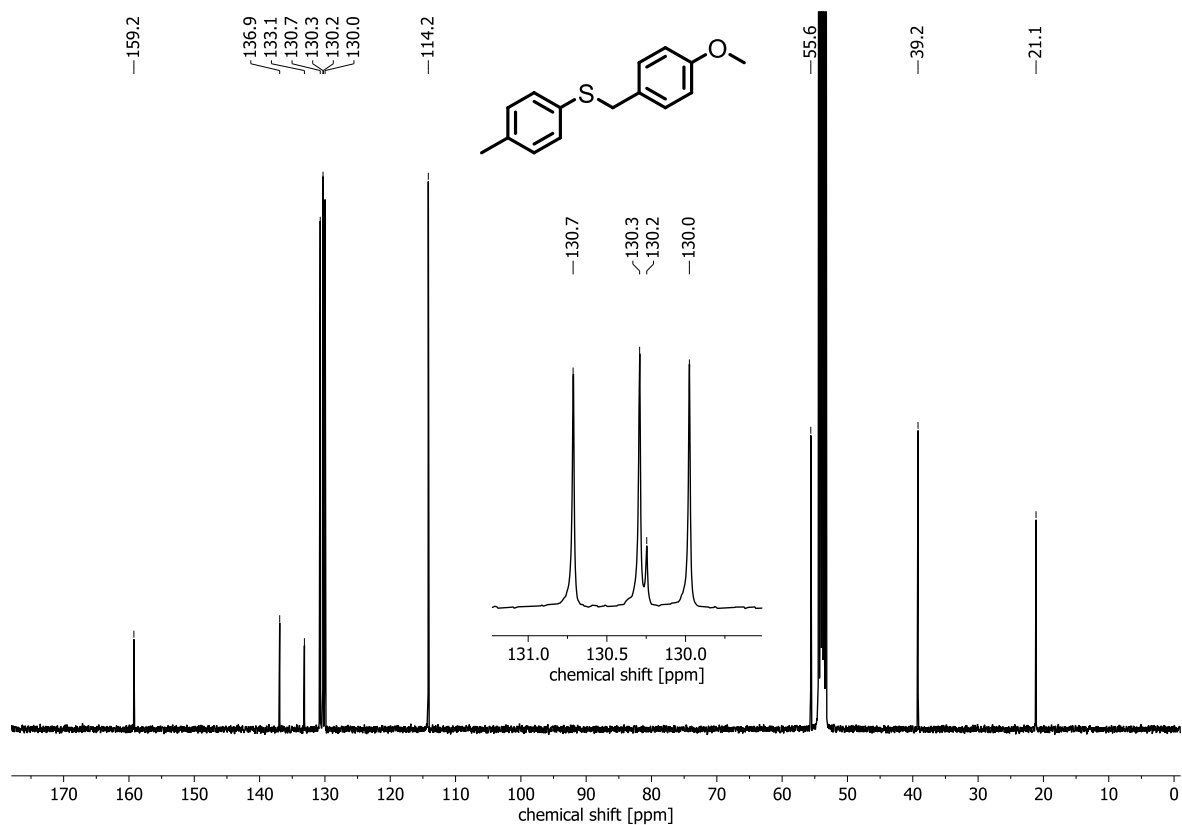
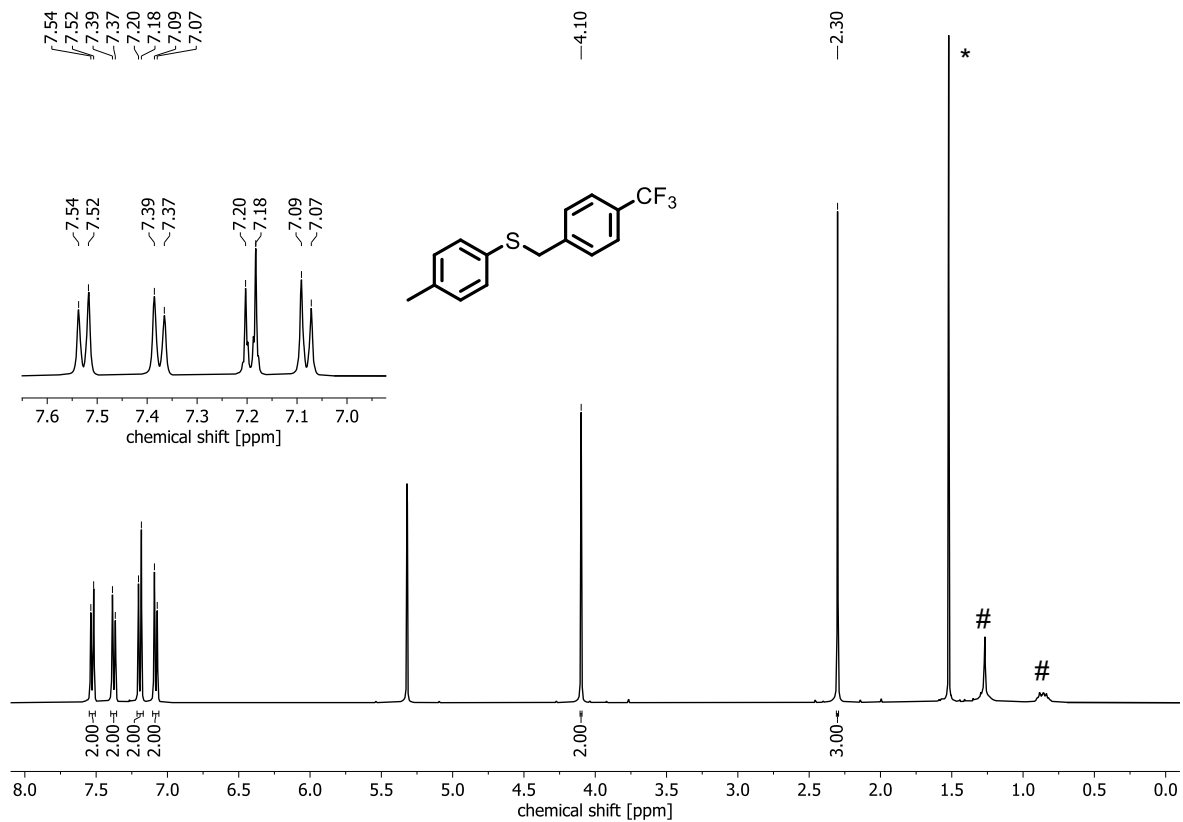


Abbildung 359: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-C-C-4**. *Wasser.

Abbildung 360: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-C-C-4**.Abbildung 361: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von **288**. *Wasser. #Schliff fett. +unbek. Verunreinigung.

Abbildung 362: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von **288**.Abbildung 363: ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) von **306**. *Wasser.

Abbildung 364: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) von 306.Abbildung 365: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) von 307. *Wasser. #Schliff fett.

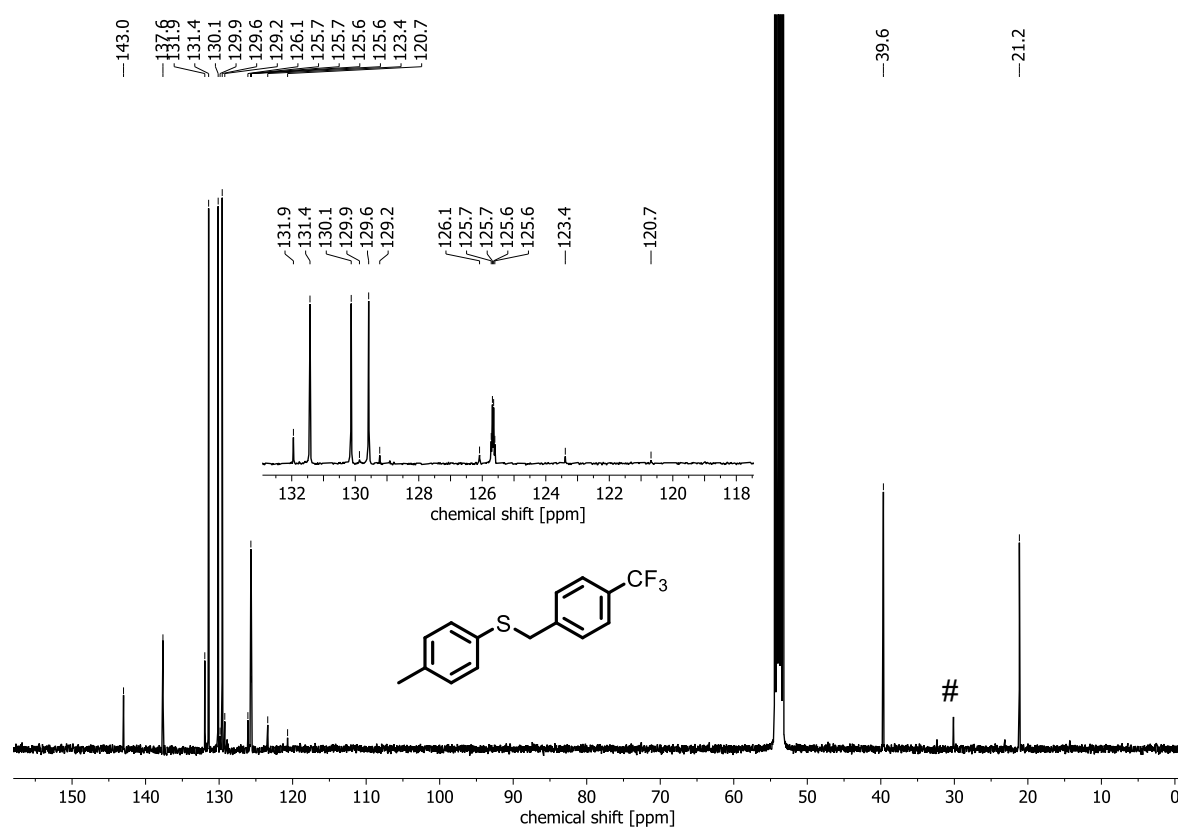


Abbildung 366: ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) von 307. #Schliff fett.

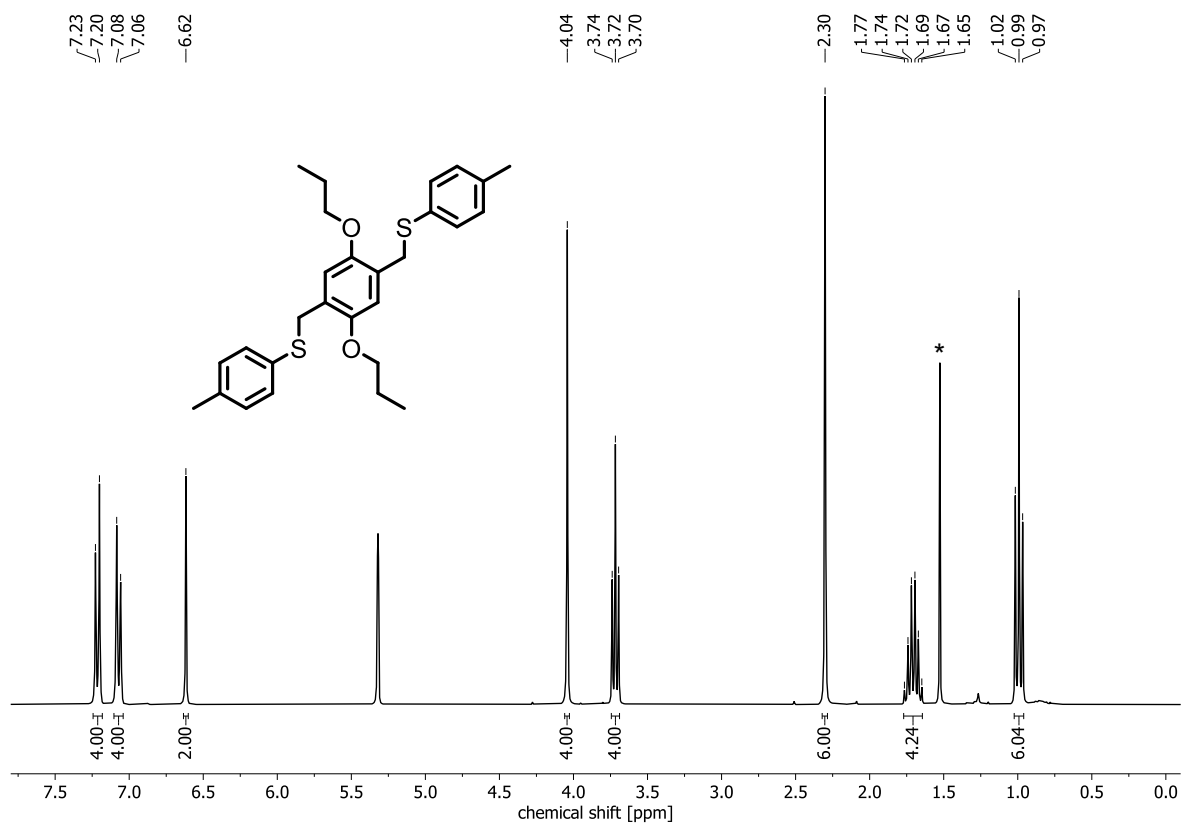
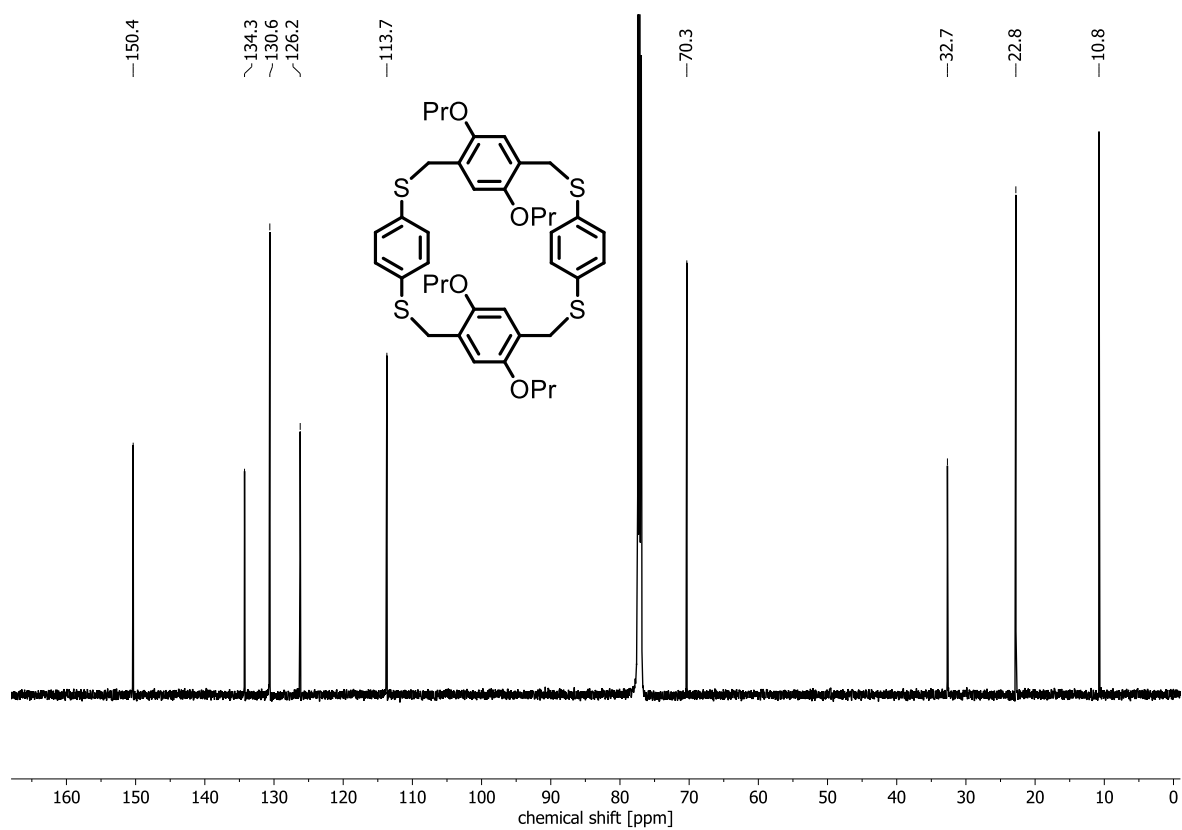
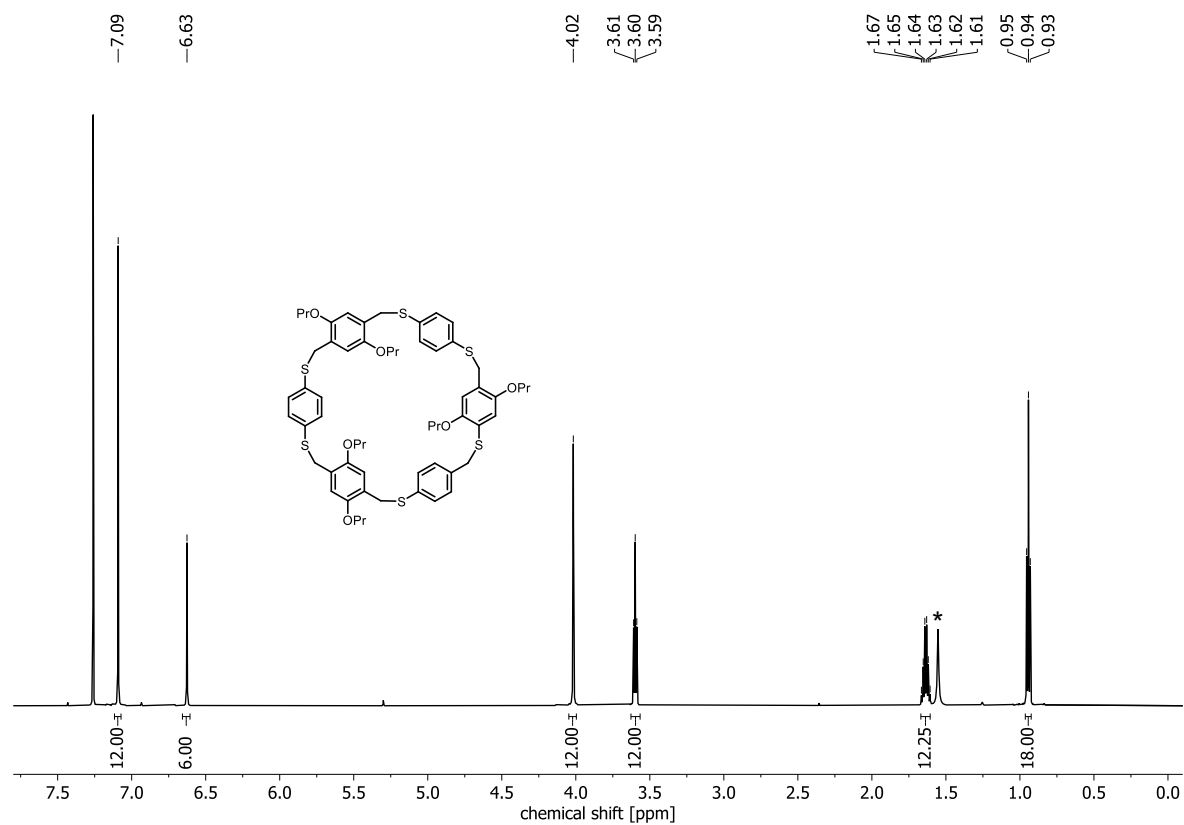
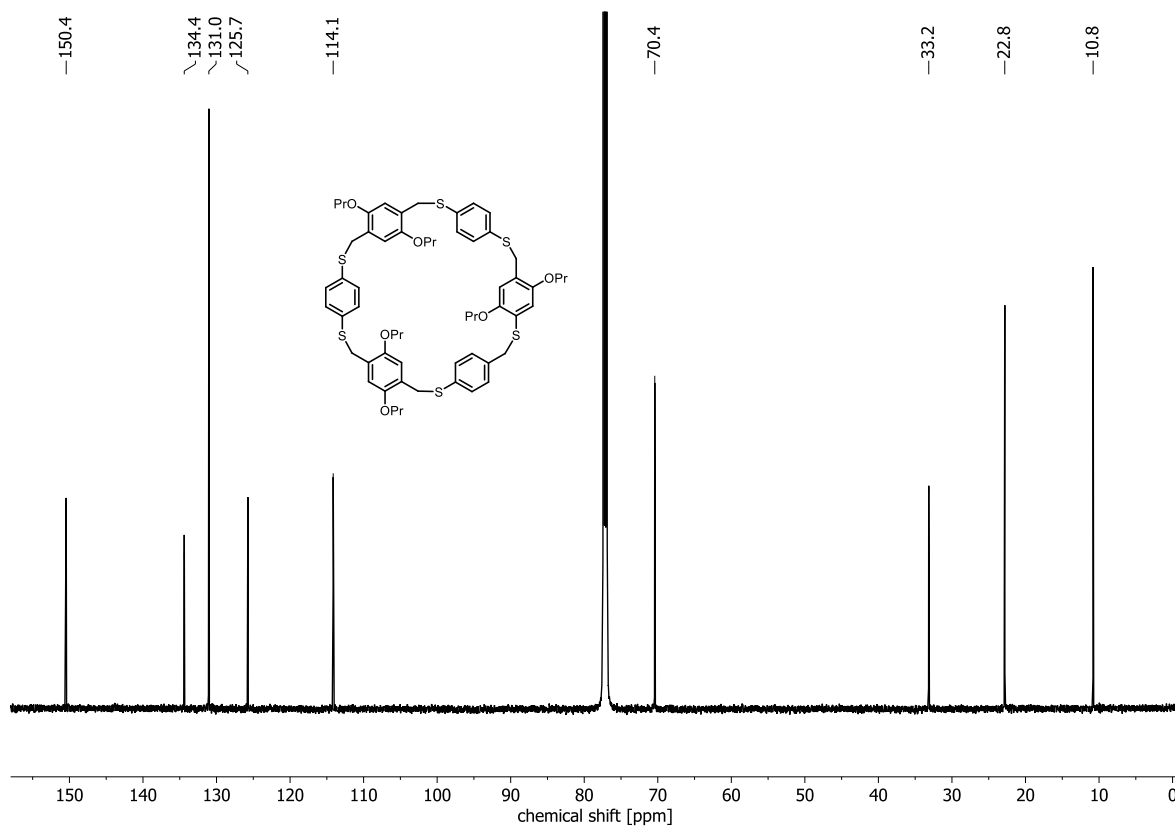
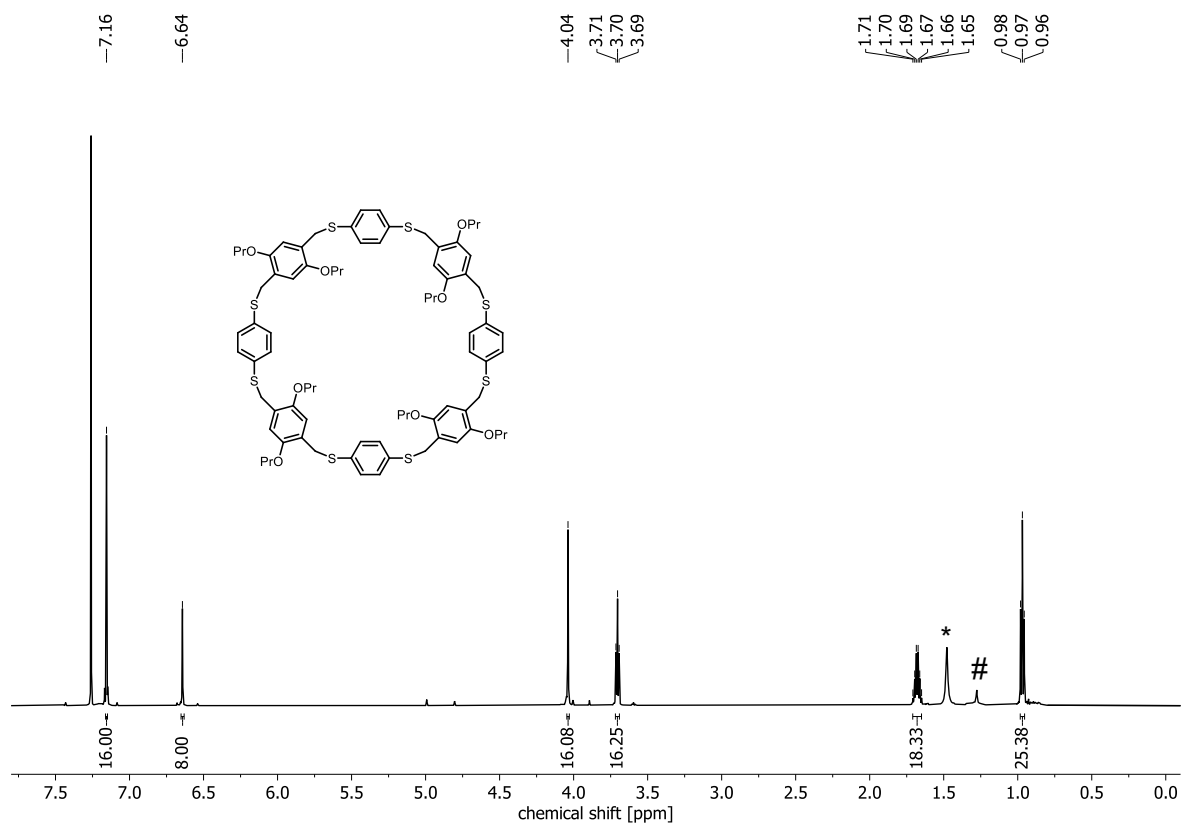
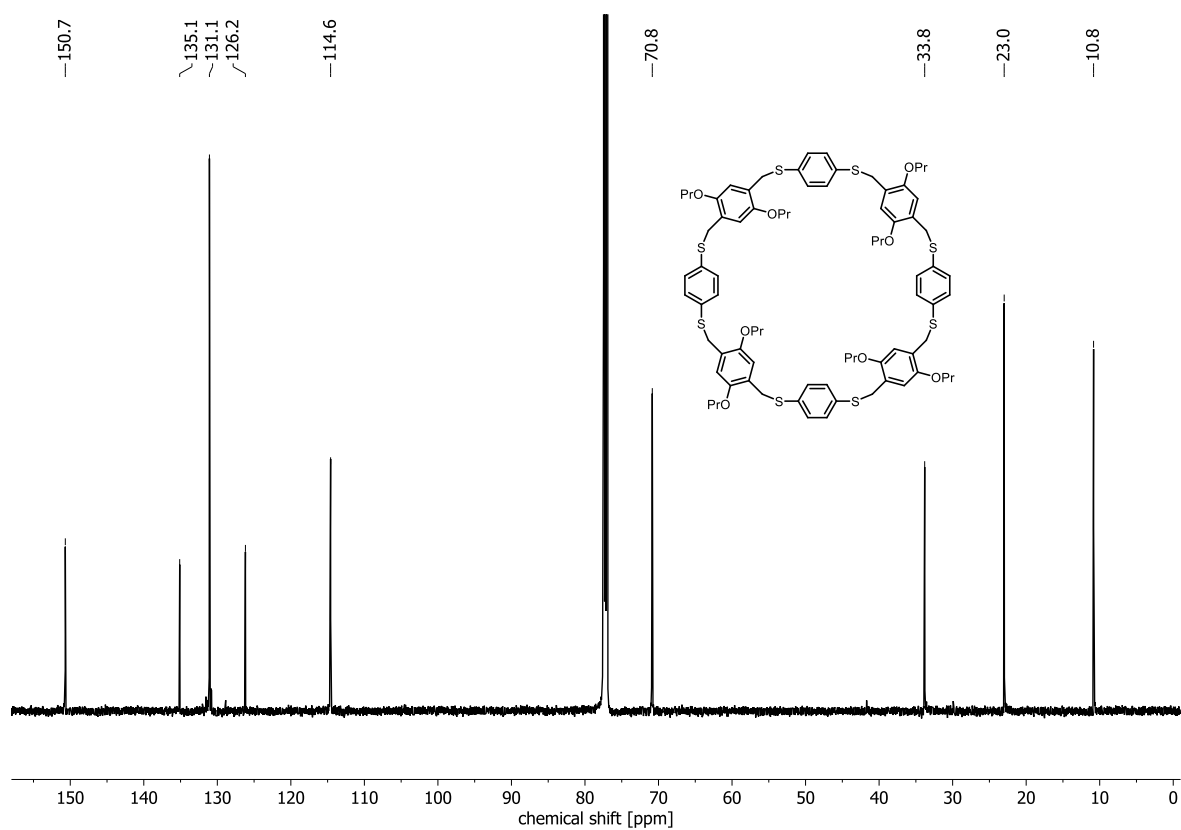
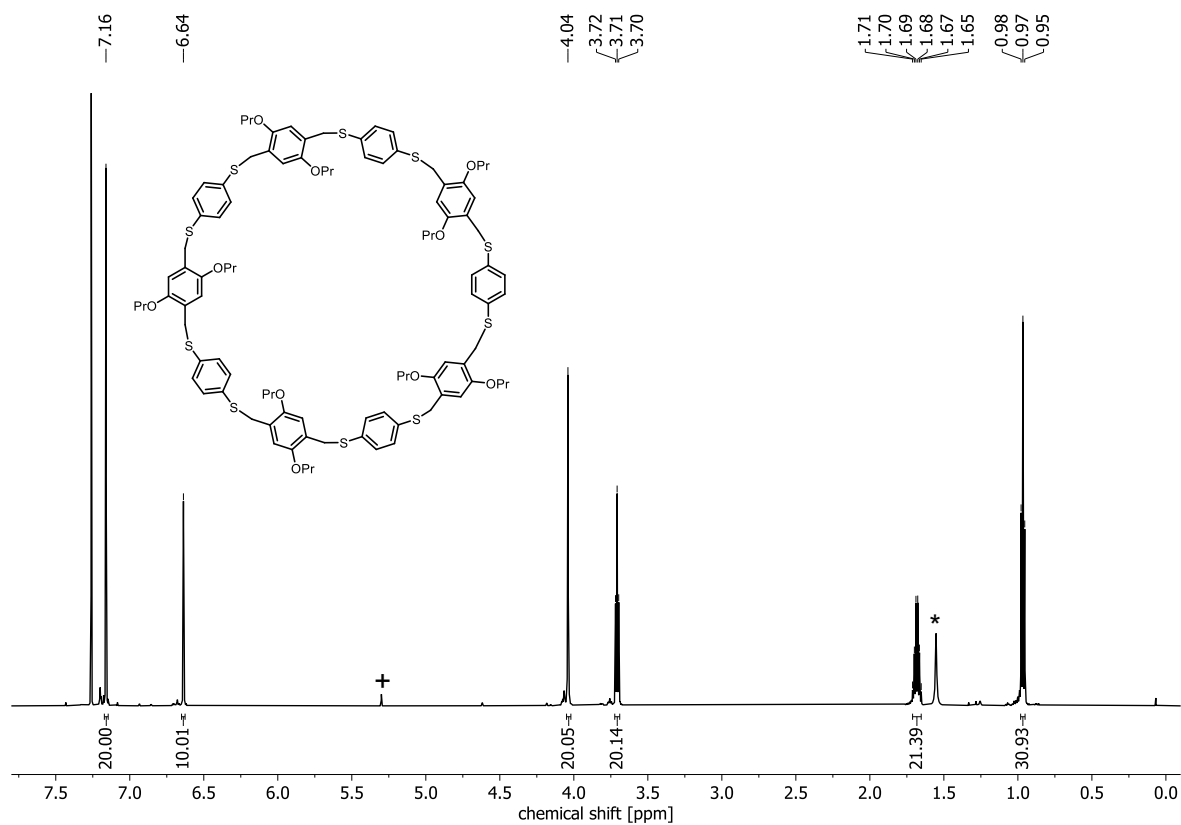
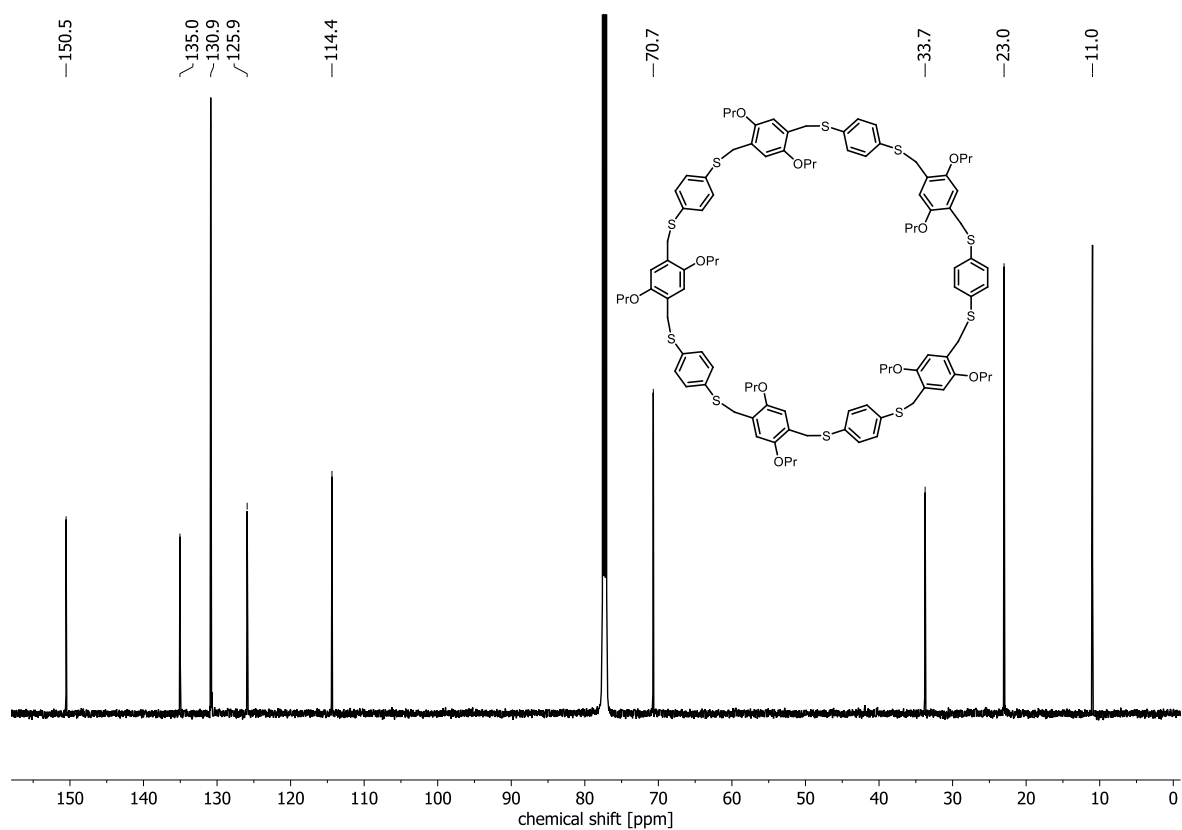
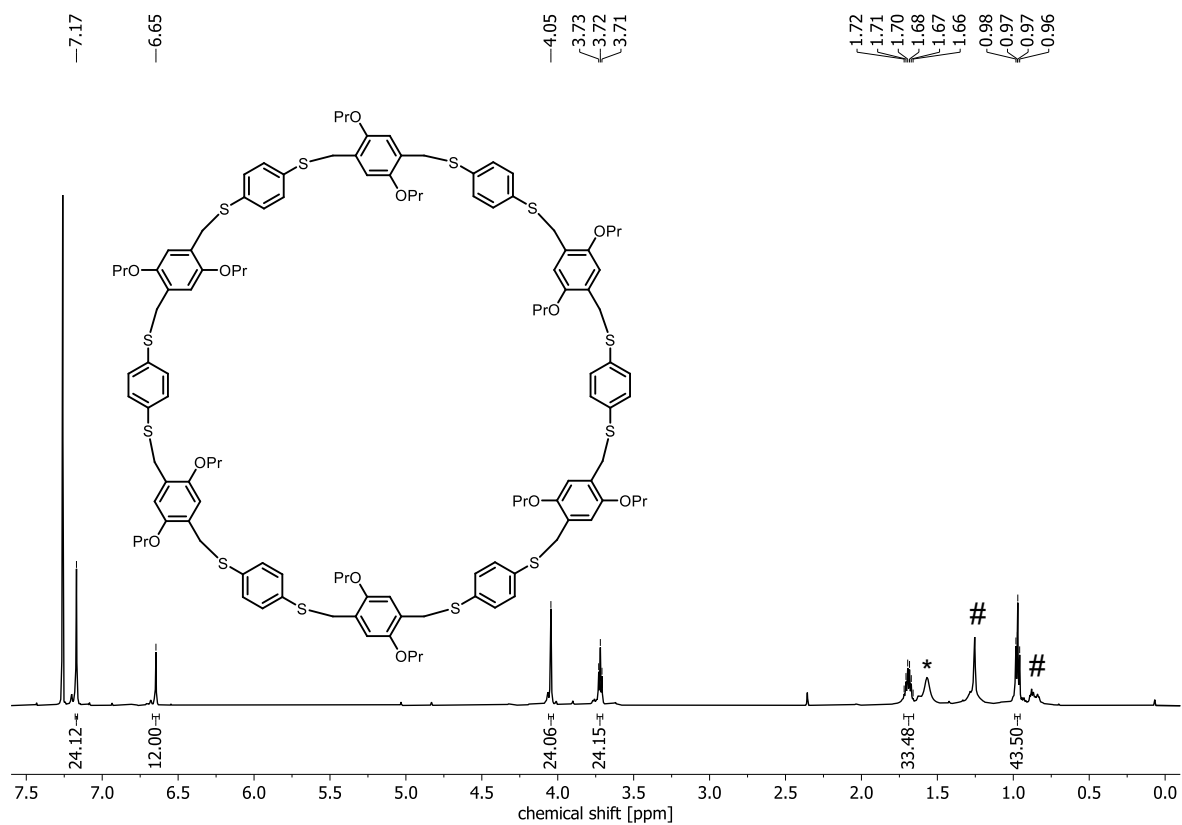


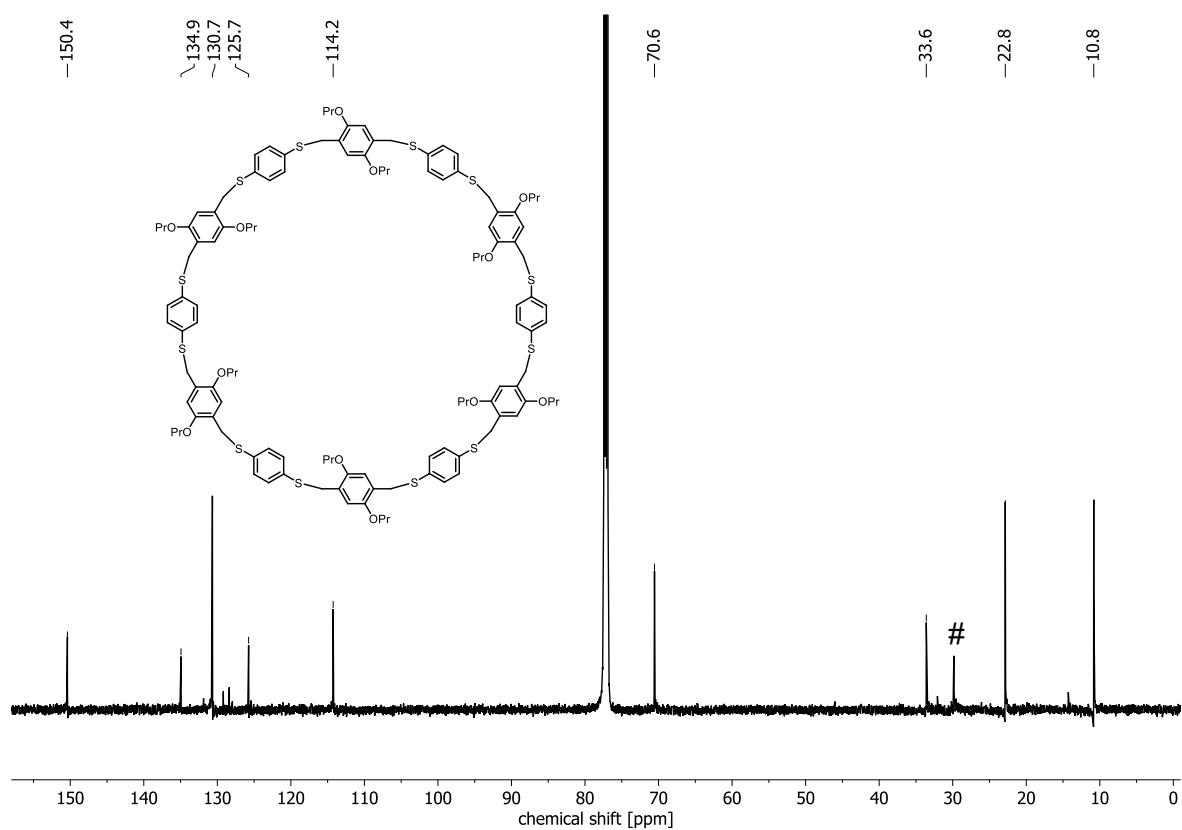
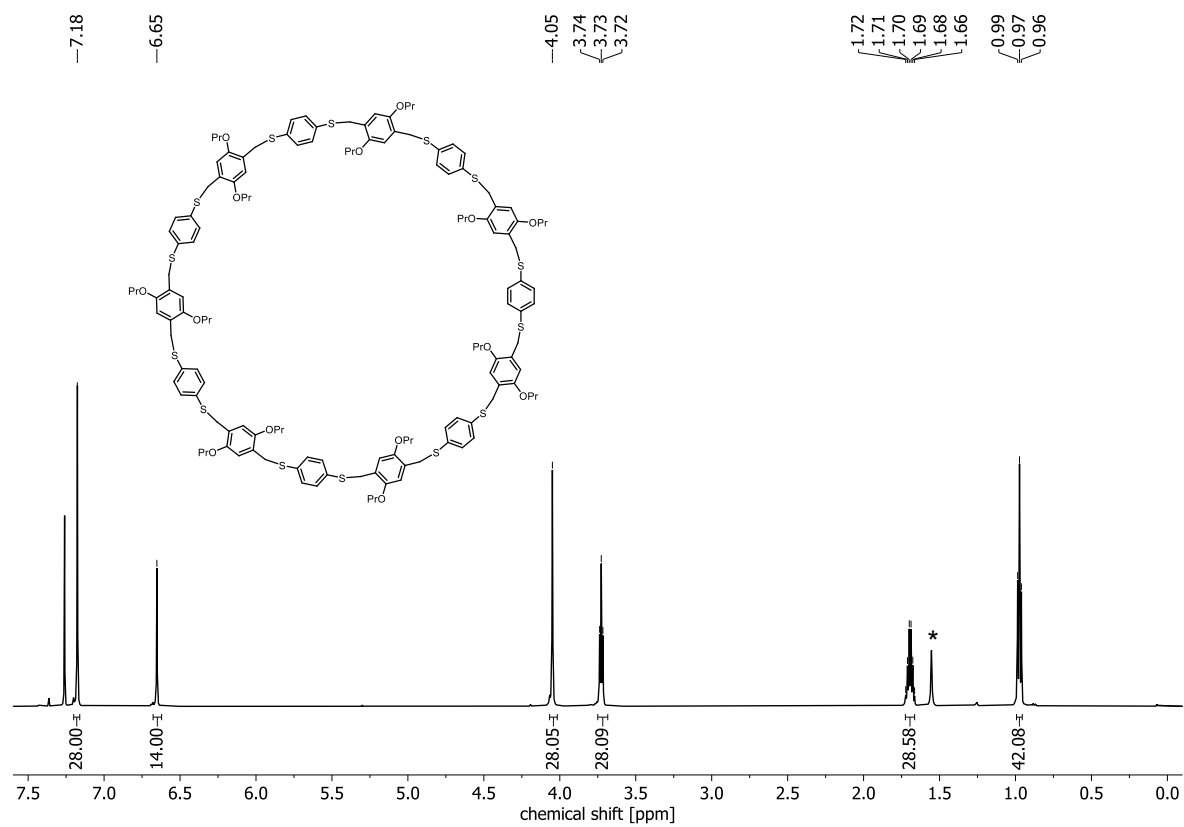
Abbildung 367: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) von 308. *Wasser.

Abbildung 370: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[2+2].Abbildung 371: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[3+3]. *Wasser.

Abbildung 372: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[3+3].Abbildung 373: ¹H-NMR (600 MHz, 323 K, CDCl₃) von H-OPr-[4+4]. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 374: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[4+4].Abbildung 375: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[5+5]. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 376: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von H-OPr-[5+5].Abbildung 377: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von H-OPr-[6+6]. *Wasser. #Schliff fett.

Abbildung 378: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[6+6]. #Schliff fett.Abbildung 379: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[7+7]. *Wasser.

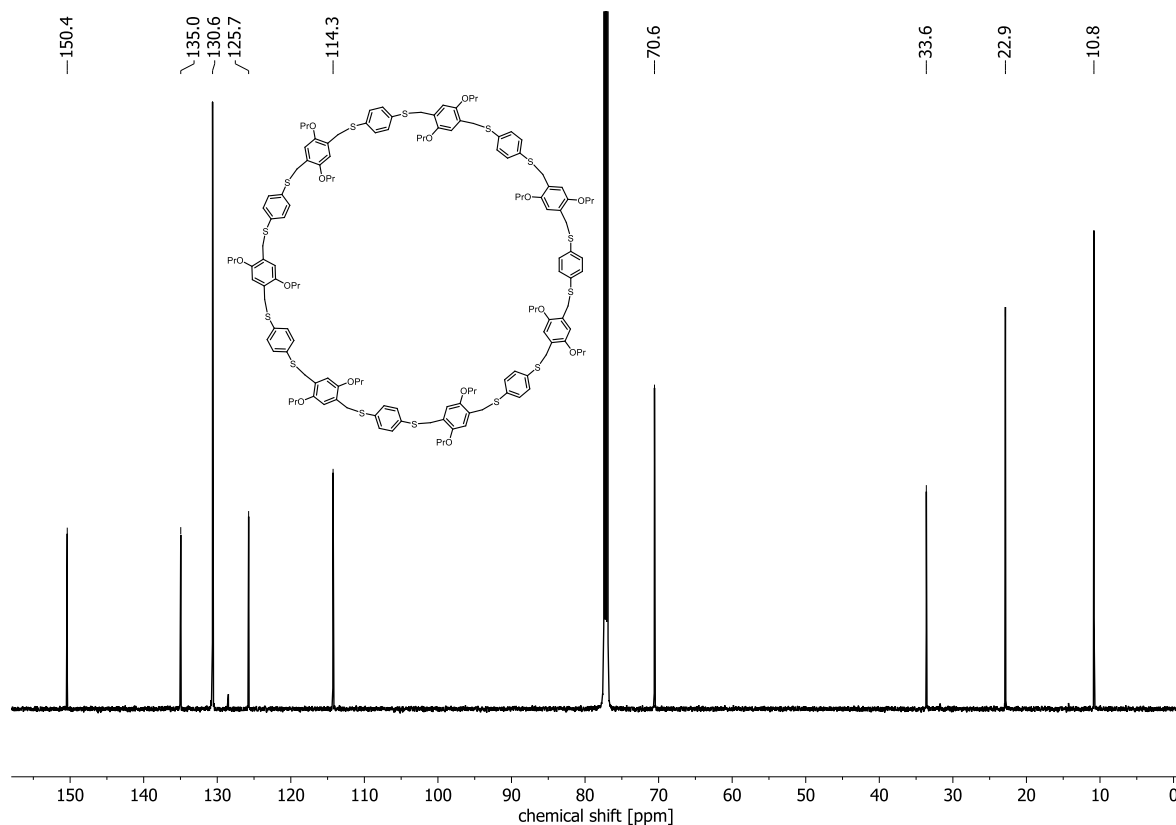


Abbildung 380: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von H-OPr-[7+7].

B. DOSY-Spektren

^1H -DOSY-NMR-Experiments wurden anhand der für die verwendeten Lösungsmittel bekannten Selbst-Diffusionskoeffizienten kalibriert (D_{solV}).^[242] Die solvodynamischen Radii wurden mittels einer semi-empirischen Modifikation der Stokes-Einstein-Gleichung von Chen und Chen abgeschätzt.^[243] Diese Gleichung wurde für r_s unter der Verwendung der literaturbekannten Werte r_{solV} und η gelöst.^[244]

$$D = \frac{k_B T}{\left(\frac{6}{1 + 0.695 \left(\frac{r_{\text{solV}}}{r_s} \right)^{2.234}} \right) \pi \eta r_s} \quad \text{Gleichung 2}$$

D ist der gemessene Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], k_B ist die Boltzmann Konstante [$1.3806485 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$], T ist die Temperatur [K], r_{solV} ist der solvodynamische Radius des Lösungsmittels [m], r_s ist der solvodynamische Radius des Analyten [m] η ist die Viskosität des Lösungsmittels bei der Temperatur T [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]. Es gilt:
 $D_{\text{CHCl}_3} = 2.45 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{CHCl}_3} = 0.260 \text{ nm}$, $\eta = 0.542 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
 $D_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 3.53 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0.249 \text{ nm}$, $\eta = 0.413 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Alle Messungen wurden bei 298 K und 400 MHz durchgeführt.

Tabelle 26: Abschätzung der solvodynamischen Radii von **H-SS-*n*** und **H-S-*n*** (r_s) unter Verwendung des, mittels $^1\text{H-DOSY-NMR}$ gemessenen, Diffusionskoeffizienten.

Analyt	$D \cdot 10^{-10} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$r_s [\text{nm}]$
H-SS-2	12.0	0.34
H-SS-3	8.71	0.46
H-SS-4	7.94	0.51
H-SS-5	7.59	0.53
H-SS-6	6.59	0.61
H-SS-7	5.13	0.79
H-S-2	14.5	0.28
H-S-3	9.12	0.44
H-S-4	8.51	0.47
H-S-5	8.71	0.46
H-S-6	5.50	0.73
H-S-8	3.89	1.04

Tabelle 27: Abschätzung der solvodynamischen Radii von **$^t\text{Bu-SS-*n*$** und **$^t\text{Bu-S-*n*$** (r_s) unter Verwendung des, mittels $^1\text{H-DOSY-NMR}$ gemessenen, Diffusionskoeffizienten.

Analyt	$D \cdot 10^{-10} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$r_s [\text{nm}]$
$^t\text{Bu-SS-3}$	8.22	0.49
$^t\text{Bu-SS-4}$	6.22	0.65
$^t\text{Bu-SS-5}$	6.81	0.59
$^t\text{Bu-S-4}$	8.91	0.45
$^t\text{Bu-S-6}$	5.35	0.75

Tabelle 28: Abschätzung der solvodynamischen Radii von **OPr-SS-*n***, **OPr-S-*n***, **OPr-SO₂-*n*** und **OPr-SO-*n*** (r_s) unter Verwendung des, mittels $^1\text{H-DOSY-NMR}$ gemessenen, Diffusionskoeffizienten.

Analyt	$D \cdot 10^{-10} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$r_s [\text{nm}]$
OPr-SS-2 _{syn/anti}	8.51	0.47
OPr-SS-3	8.91	0.45
OPr-SS-4	5.21	0.77
OPr-SS-5	5.01	0.80
OPr-S-2 _{syn}	8.71	0.46
OPr-S-2 _{anti}	8.13	0.50
OPr-S-3 _{syn/anti}	5.89	0.68
OPr-S-4	6.61	0.61
OPr-S-5	4.90	0.82

Analyt	$D \cdot 10^{-10}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	r_s [nm]
OPr-S-6	4.79	0.84
OPr-SO₂-2_{syn}	7.53	0.53
OPr-SO₂-2_{anti}	8.22	0.49
OPr-SO₂-3_{syn/anti}	7.41	0.54
OPr-SO₂-4	5.62	0.72
OPr-SO₂-5	5.89	0.68
OPr-SO₂-6	3.92	1.03
OPr-SO-2_{syn}	8.59	0.47
OPr-SO-2_{anti}	7.78	0.52

Tabelle 29: Abschätzung der solvodynamischen Radii von **BrOPr-SS-*n***, **BrOPr-S-*n*** und **BrOPr-SO₂-*n*** (r_s) unter Verwendung des, mittels ¹H-DOSY-NMR gemessenen, Diffusionskoeffizienten.

Analyt	$D \cdot 10^{-10}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	r_s [nm]
BrOPr-SS-2_{syn/anti}	9.07	0.48
BrOPr-SS-3_{syn/anti}	8.07	0.49
BrOPr-SS-4	6.55	0.62
BrOPr-SS-5	4.93	0.82
BrOPr-SS-6	3.31	1.22
BrOPr-S-2	8.41	0.48
BrOPr-S-3_{syn/anti}	7.11	0.57
BrOPr-S-4	5.35	0.75
BrOPr-S-5	5.65	0.71
BrOPr-S-6	4.24	0.95
BrOPr-S-7	3.47	1.16
BrOPr-S-8	4.22	0.96
BrOPr-S-9	3.34	1.21
BrOPr-S-10	3.33	1.21
BrOPr-S-11	3.21	1.26
BrOPr-S-12	3.27	1.23
BrOPr-S-13	3.10	1.30
BrOPr-SO₂-2_{syn}	8.49	0.47
BrOPr-(SO₂)₂-SO-3	7.05	0.57
BrOPr-SO₂-3	7.19	0.56
BrOPr-SO₂-4	4.54	0.89
BrOPr-SO₂-5	5.64	0.71
BrOPr-SO₂-6	3.52	1.14
BrOPr-SO₂-7	4.70	0.86
BrOPr-SO₂-8	4.01	1.00
BrOPr-SO₂-9	3.56	1.13

Tabelle 30: Abschätzung der solvodynamischen Radii von **BrOPr-S-SO₂-n** (r_s) unter Verwendung des, mittels ¹H-DOSY-NMR gemessenen, Diffusionskoeffizienten.

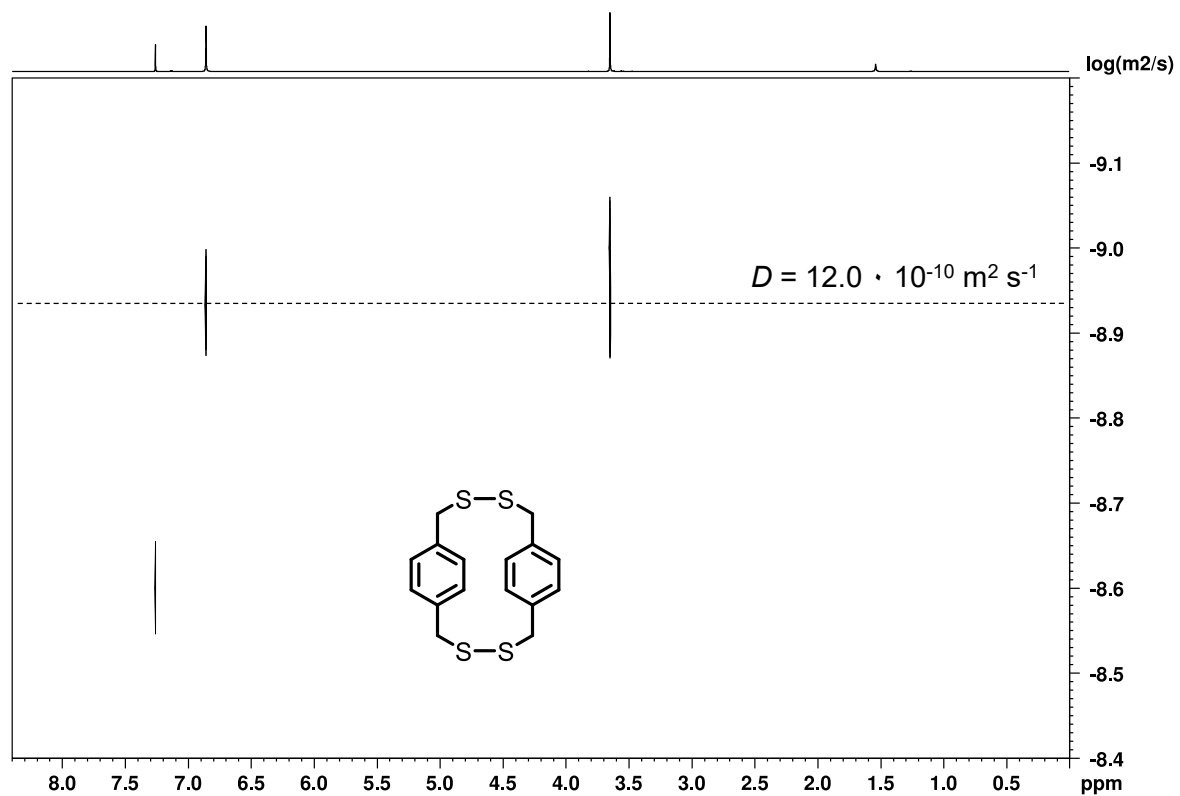
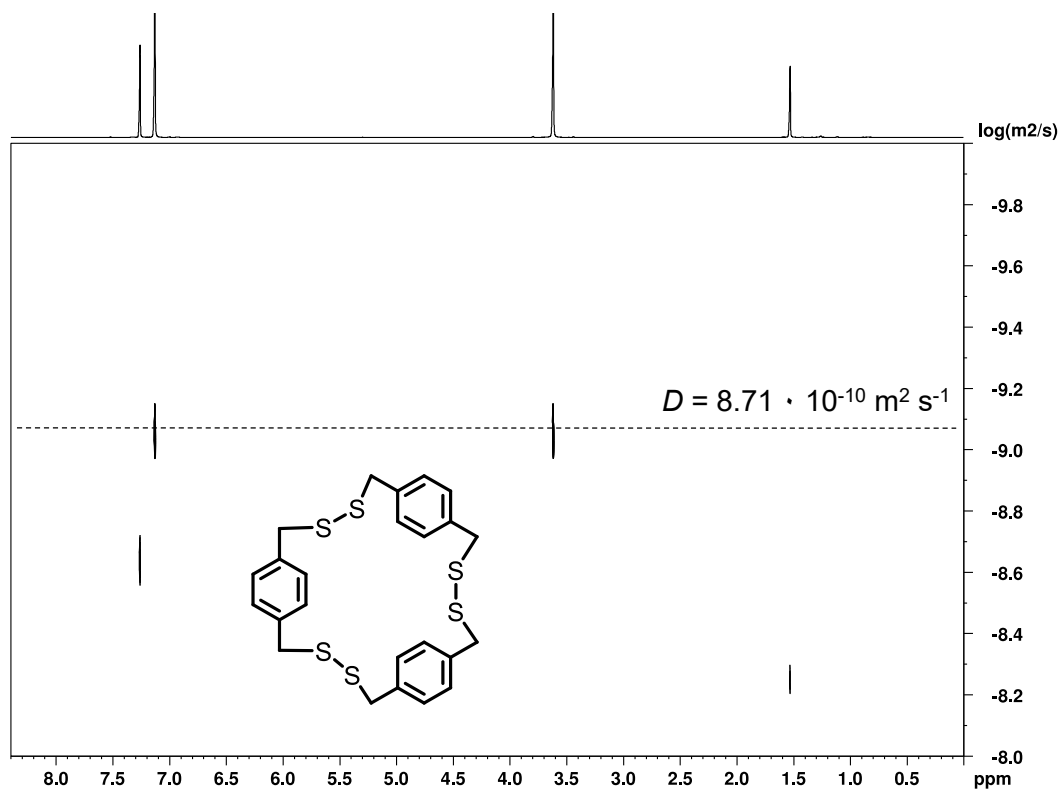
Analyt	$D \cdot 10^{-10}$ [m ² ·s ⁻¹]	r_s [nm]
BrOPr-S-SO ₂ -2	5.09	0.79
BrOPr-S-SO ₂ -3	3.81	1.06
BrOPr-S-SO ₂ -4	4.82	0.84
BrOPr-S-SO ₂ -n	2.17	1.85

Tabelle 31: Abschätzung der solvodynamischen Radii von [2..n]Cyclophanen (r_s) unter Verwendung des, mittels ¹H-DOSY-NMR gemessenen, Diffusionskoeffizienten.

Analyt	$D \cdot 10^{-10}$ [m ² ·s ⁻¹]	r_s [nm]
OPr-3-di-SO ₂ -en	6.38	0.63
OPr-3-SO ₂ -dien	6.05	0.67
OPr-C=C-3	7.43	0.54
OPr-C=C-4	6.95	0.58
OPr-C=C-5	Keine verwendbaren Daten	
OPr-C=C-6 ^[a]	5.49	0.88
BrOPr-C-C-4	6.07	0.66

^[a]CD₂Cl₂.**Tabelle 32:** Abschätzung der solvodynamischen Radii von **H-OPr-[X+Y]** (r_s) unter Verwendung des, mittels ¹H-DOSY-NMR gemessenen, Diffusionskoeffizienten.

Analyt	$D \cdot 10^{-10}$ [m ² ·s ⁻¹]	r_s [nm]
H-OPr-[2+2]	8.30	0.49
H-OPr-[3+3]	7.41	0.54
H-OPr-[4+4]	4.88	0.83
H-OPr-[5+5]	4.43	0.91
H-OPr-[6+6]	4.37	0.92
H-OPr-[7+7]	3.80	1.06

Abbildung 381: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von H-SS-2.Abbildung 382: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von H-SS-3.

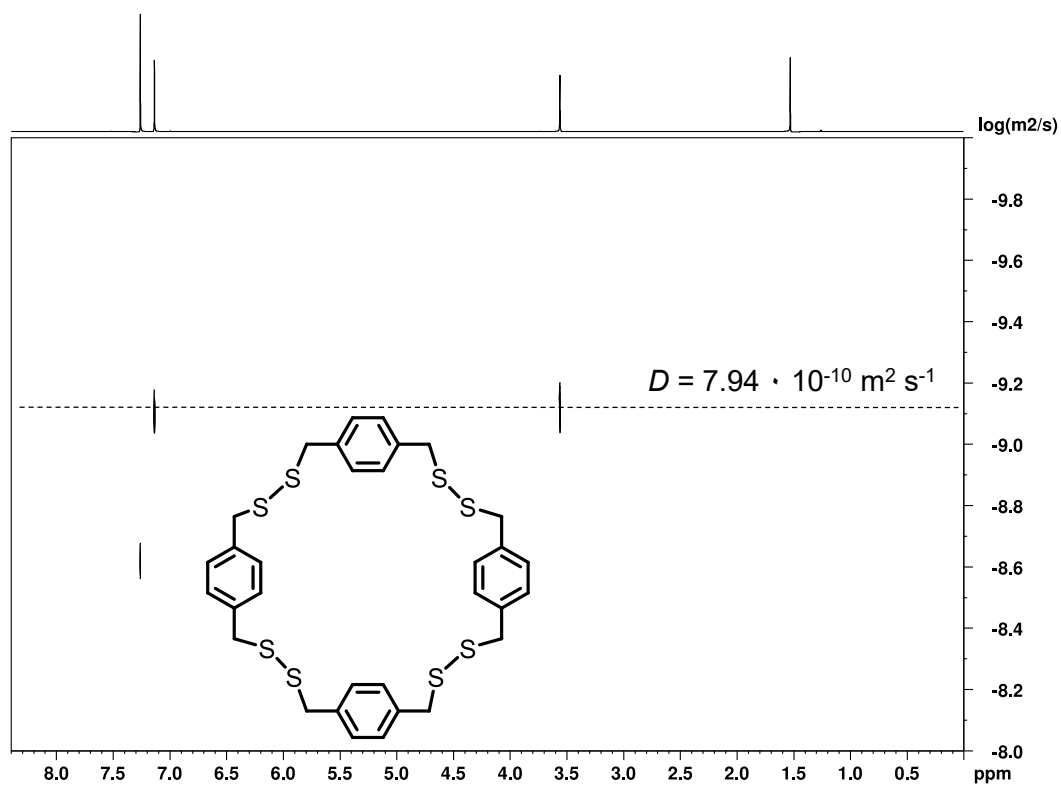


Abbildung 383: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-SS-4.

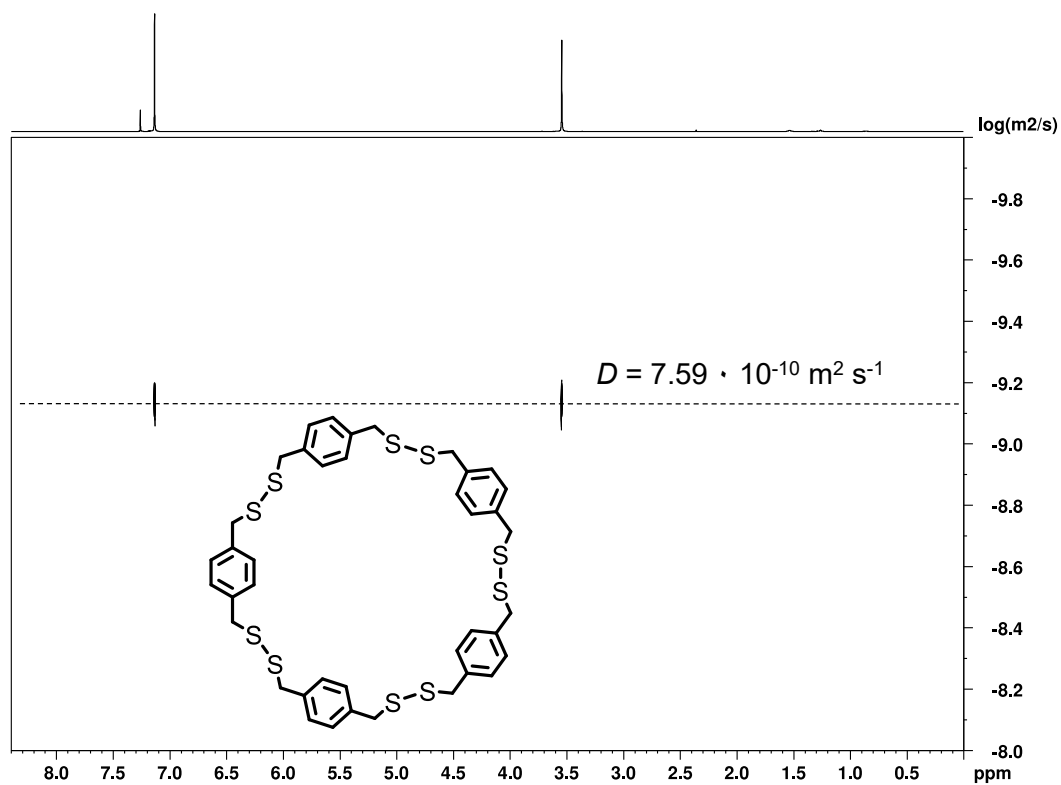


Abbildung 384: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-SS-5.

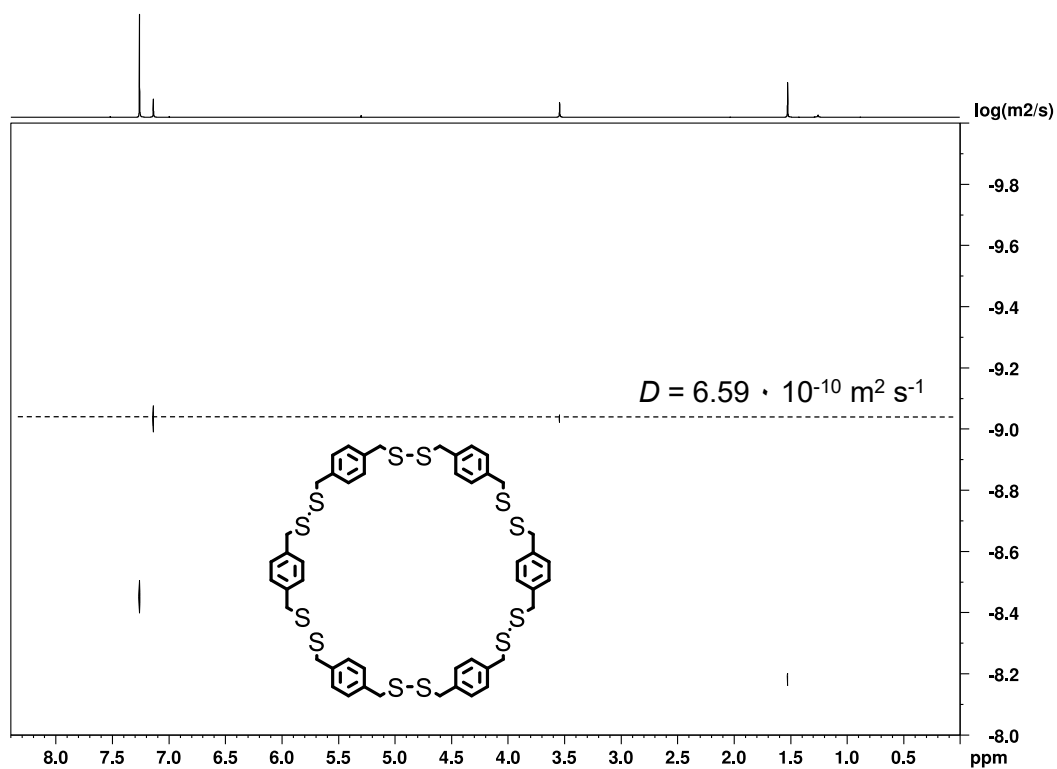


Abbildung 385: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-SS-6.

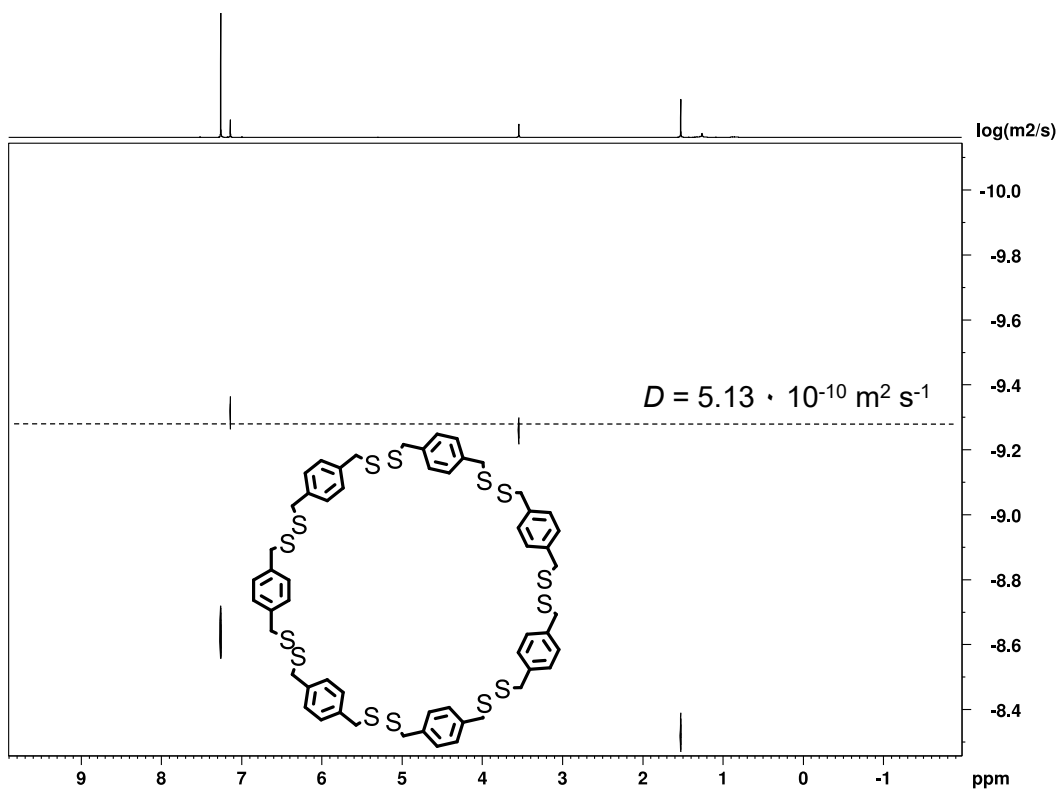


Abbildung 386: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-SS-7.

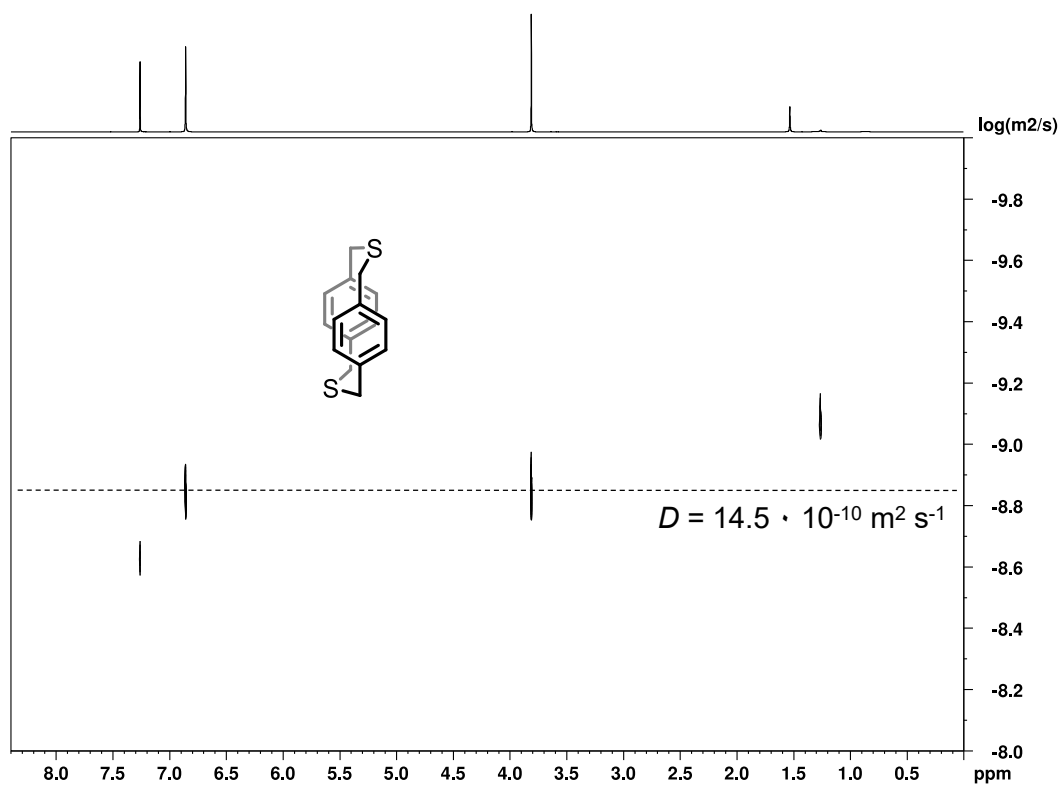


Abbildung 387: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-S-2.

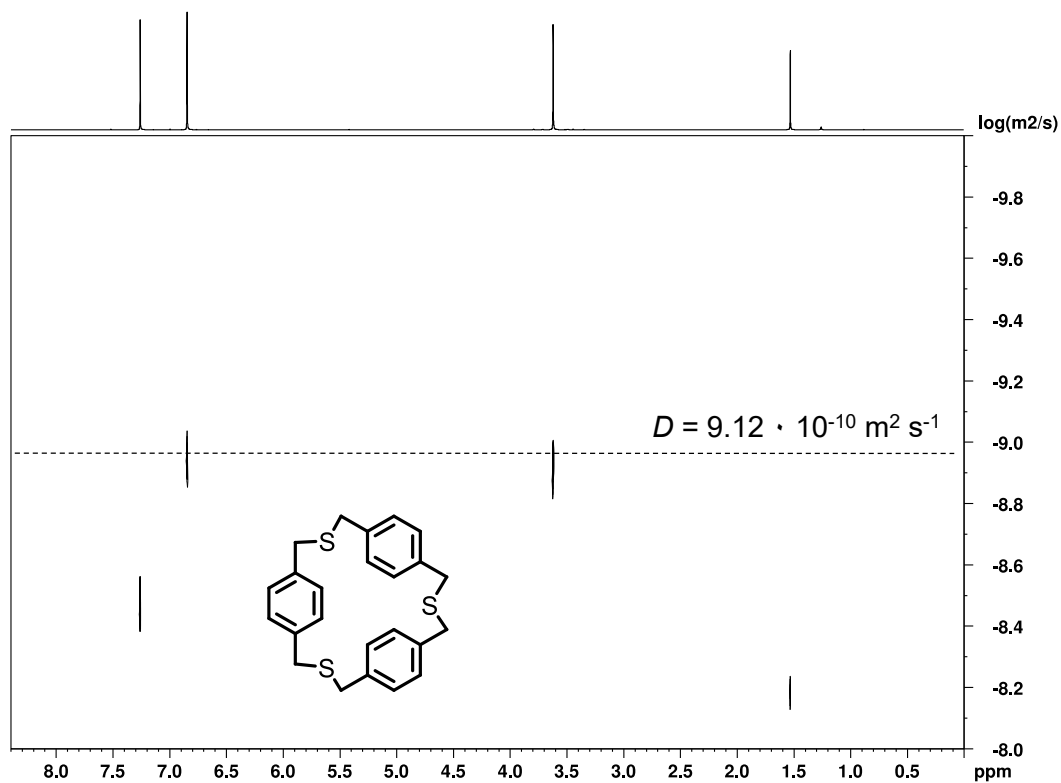


Abbildung 388: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-S-3.

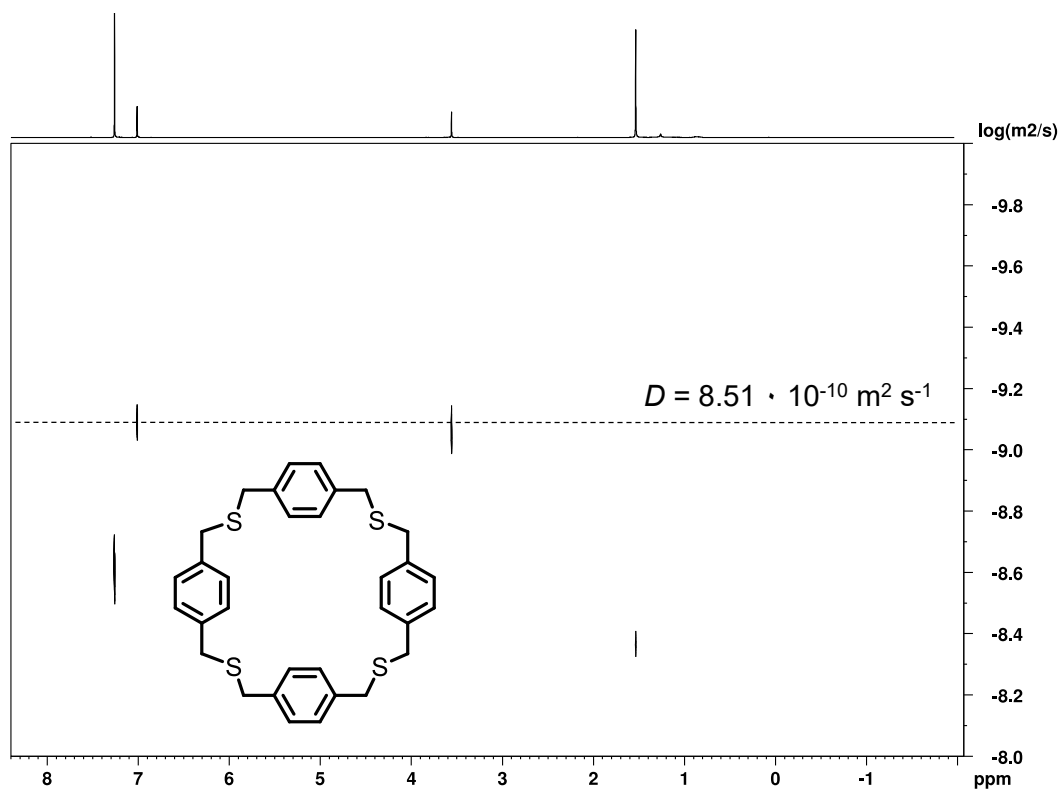


Abbildung 389: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-S-4.

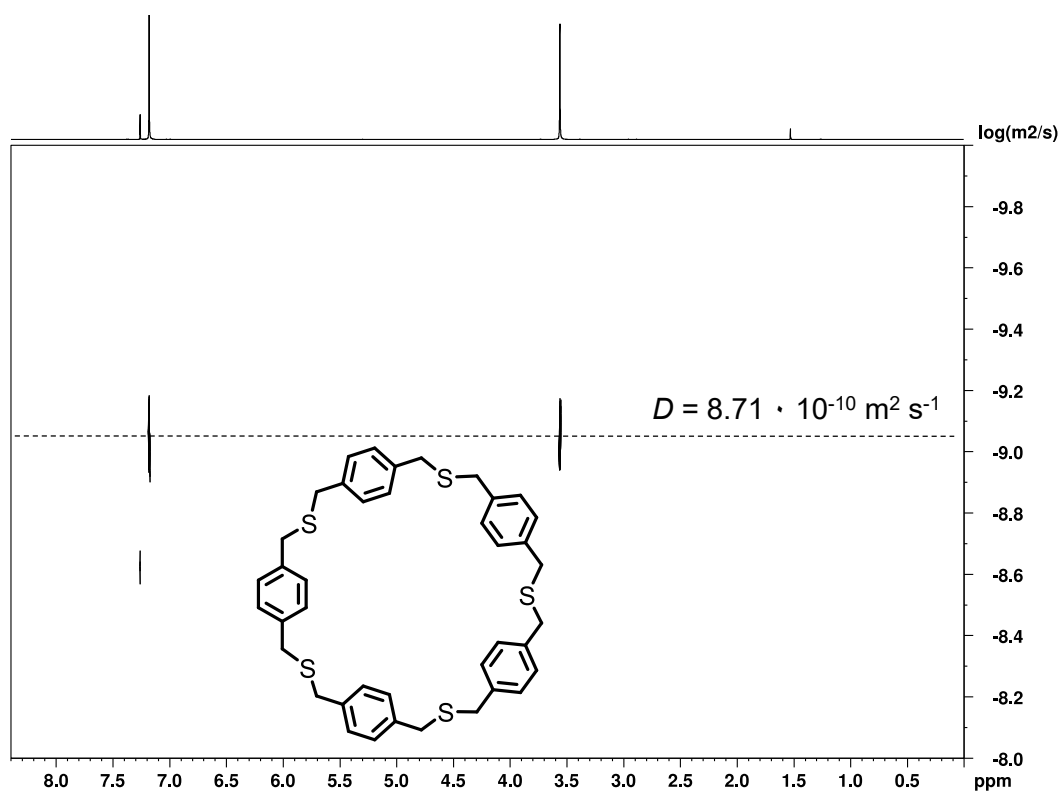


Abbildung 390: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-S-5.

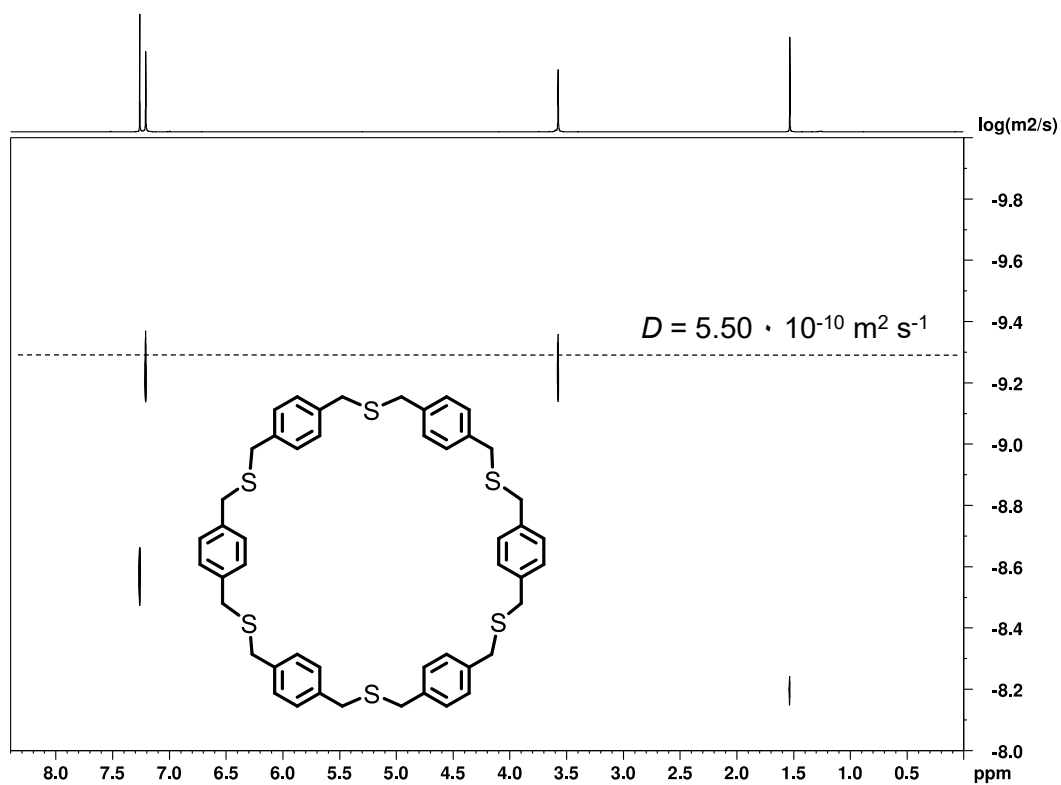


Abbildung 391: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-S-6.

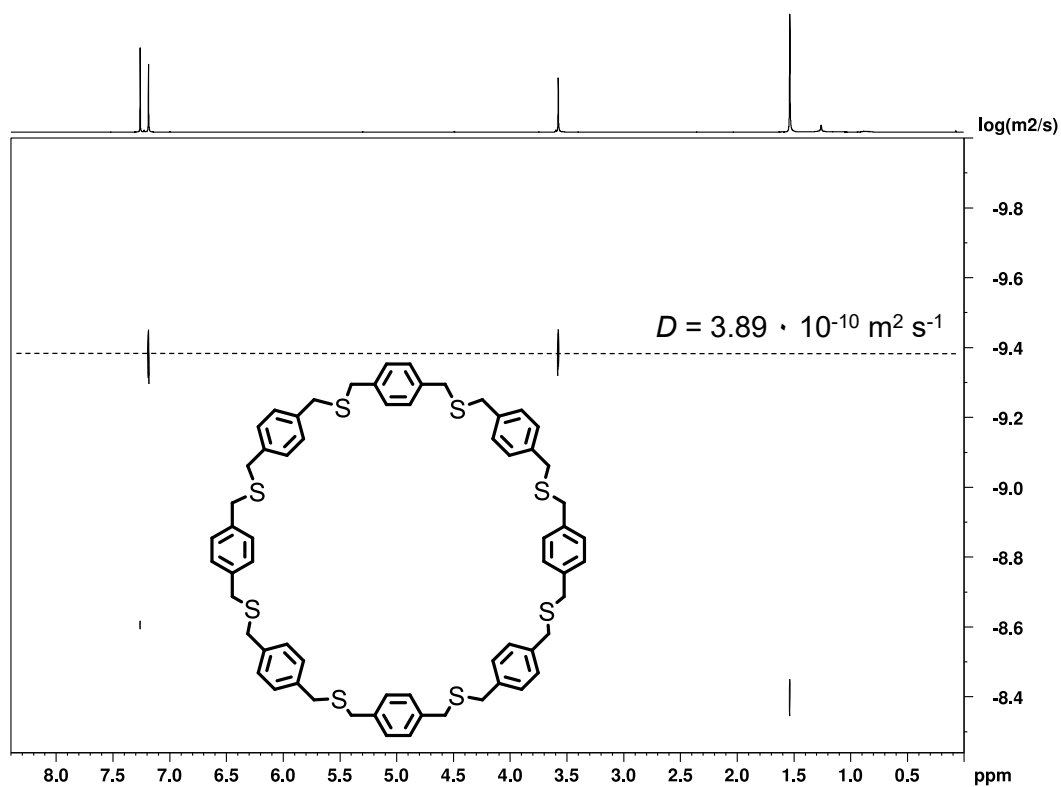
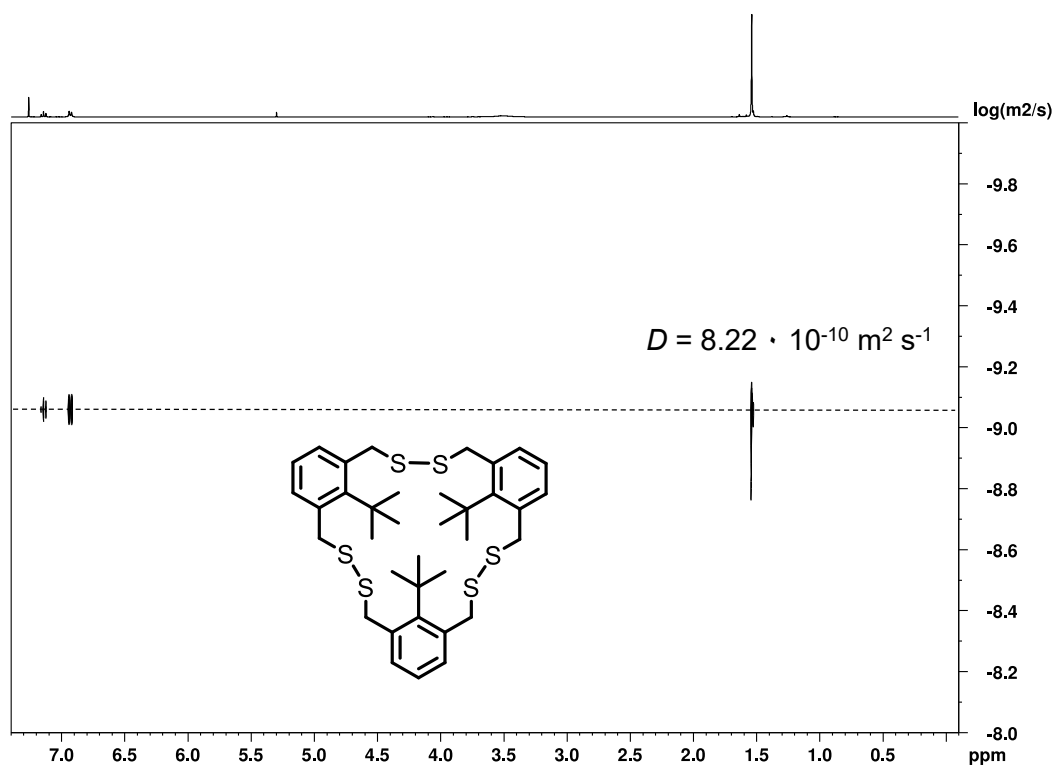
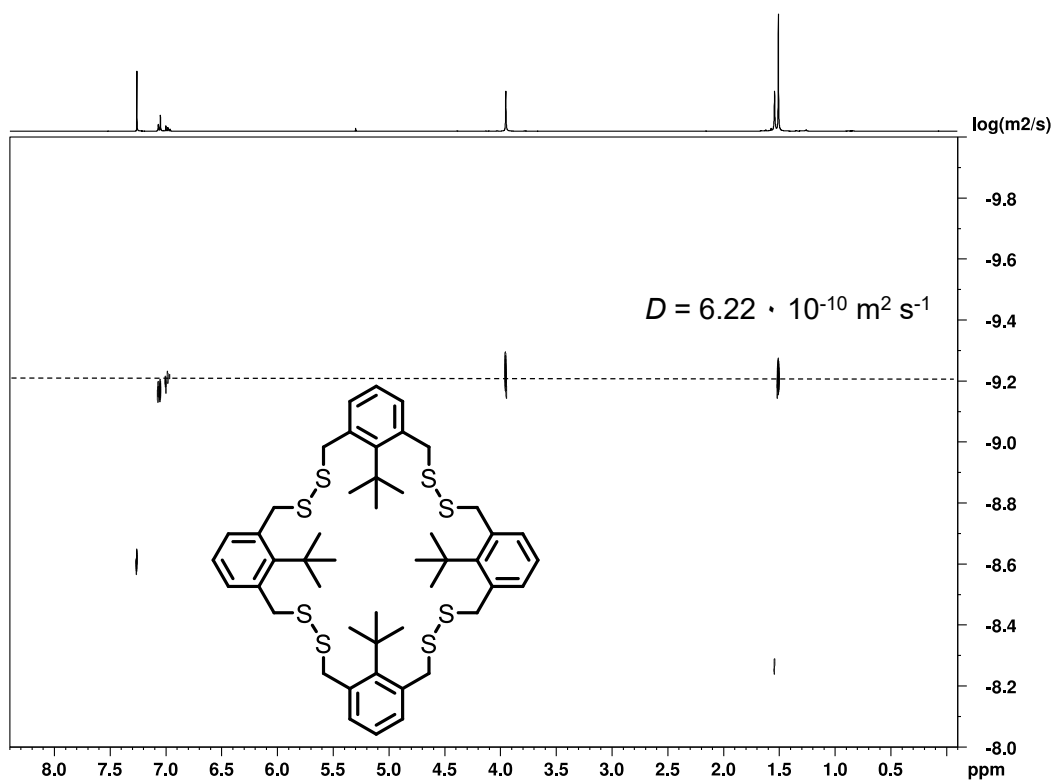
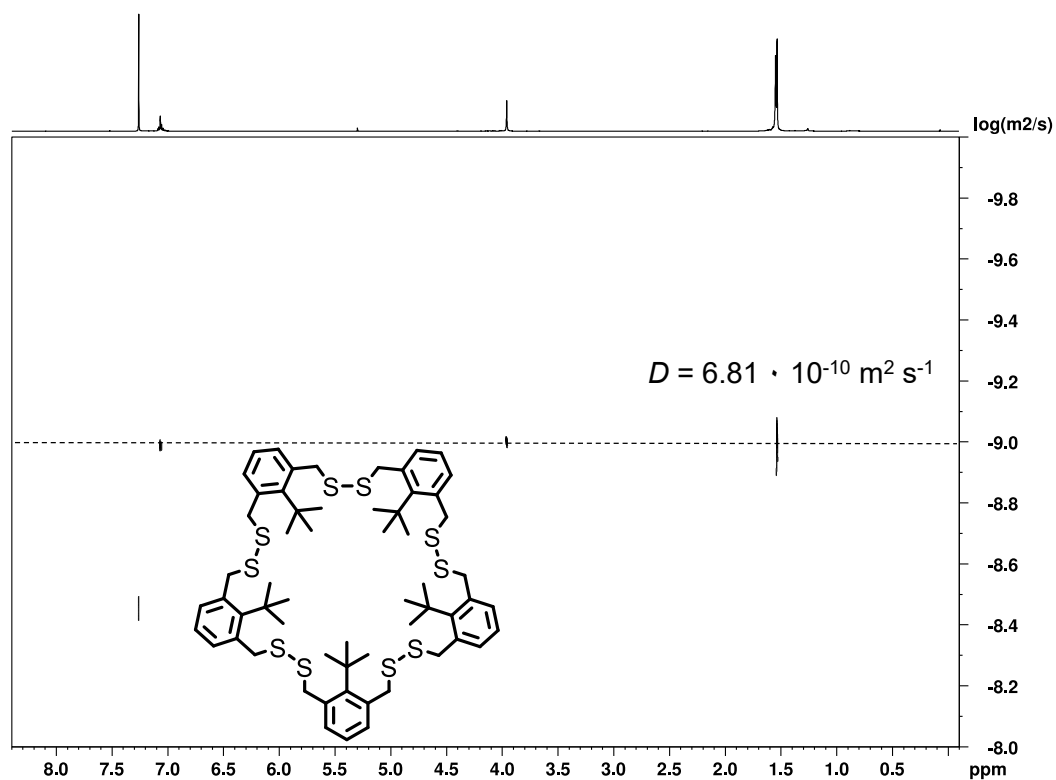
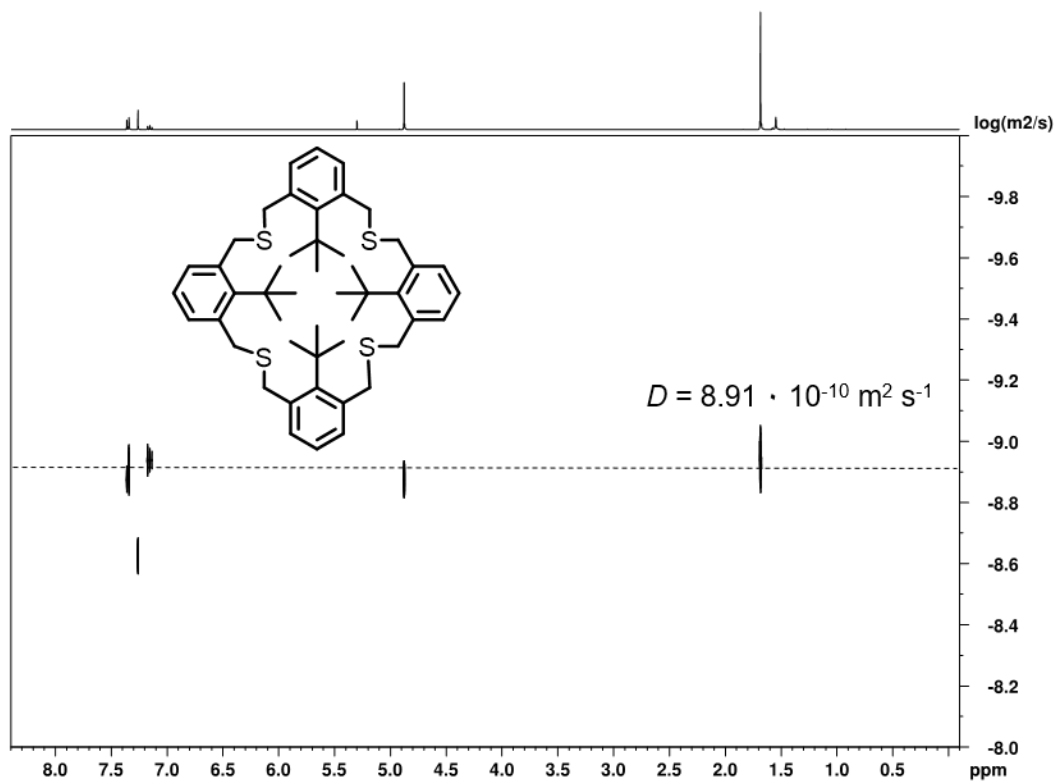
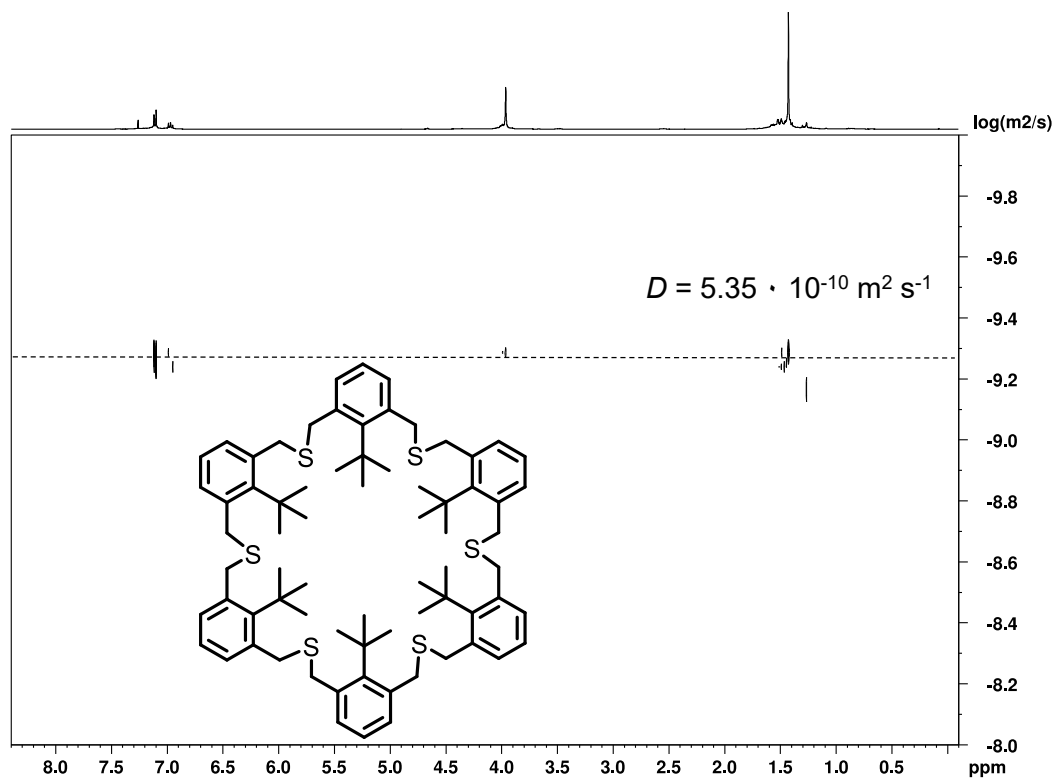
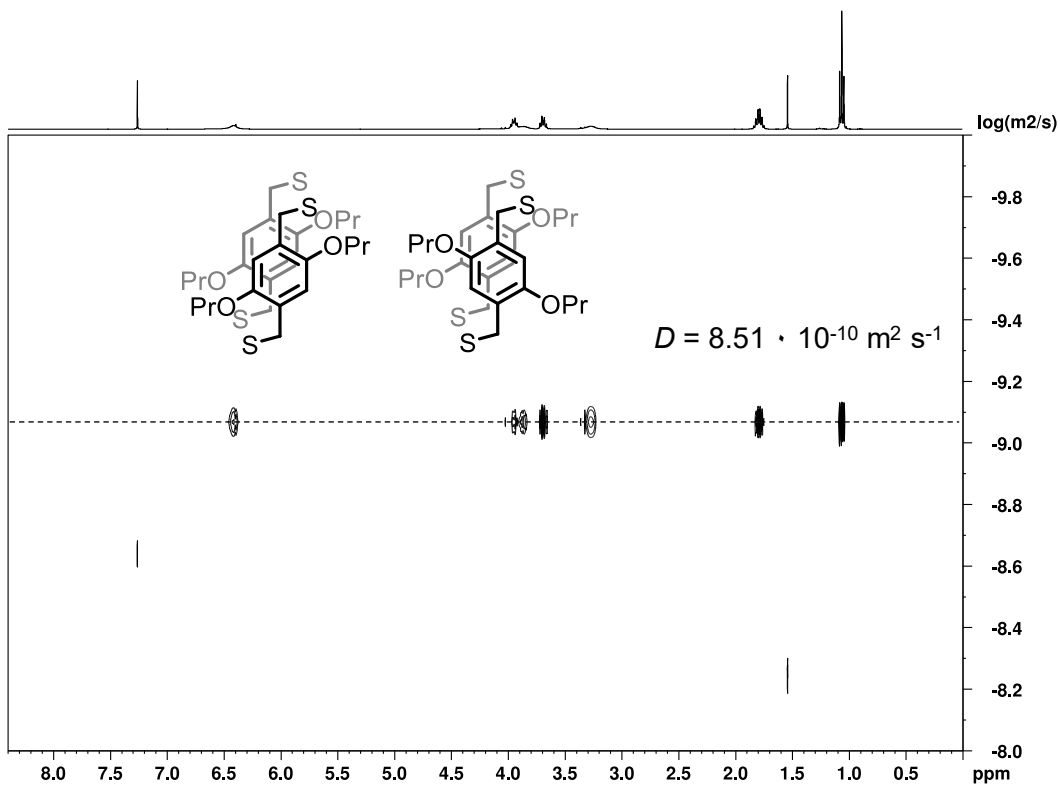


Abbildung 392: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-S-8.

Abbildung 393: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von $^t\text{Bu-SS-3}$.Abbildung 394: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von $^t\text{Bu-SS-4}$.

Abbildung 395: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **5**.Abbildung 396: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **4**.

Abbildung 397: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von **Bu-S-6**.Abbildung 398: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von **OPr-SS-2_{syn/anti}**.

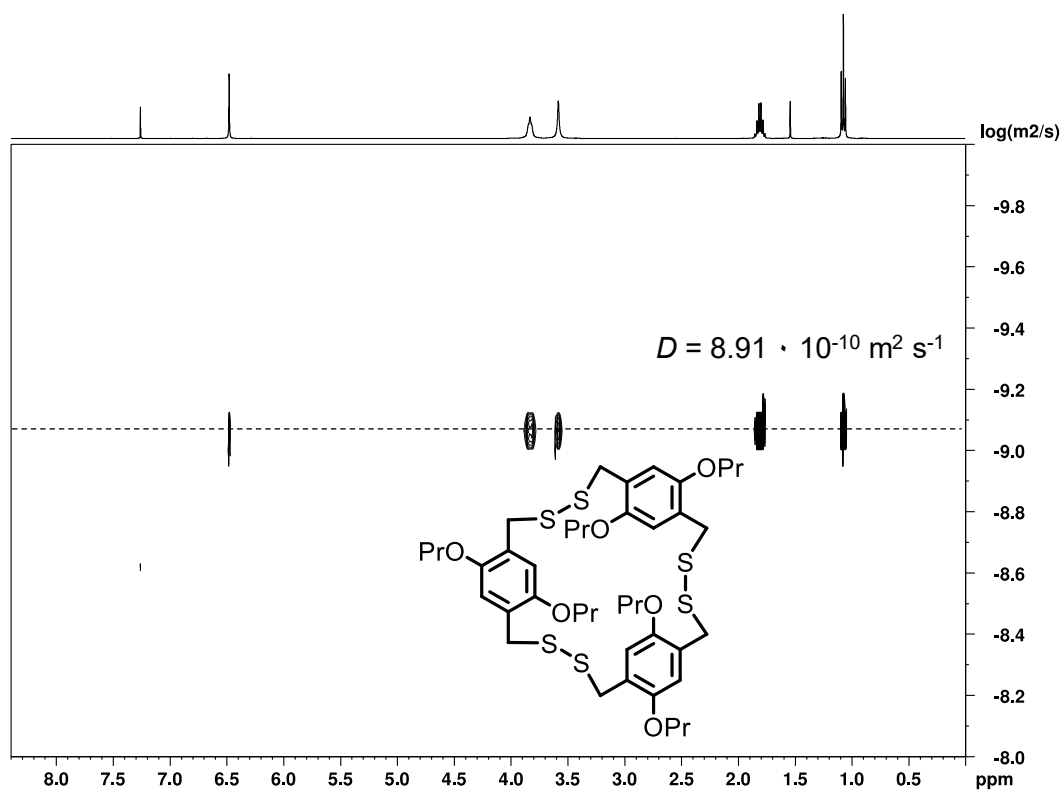


Abbildung 399: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-SS-3.

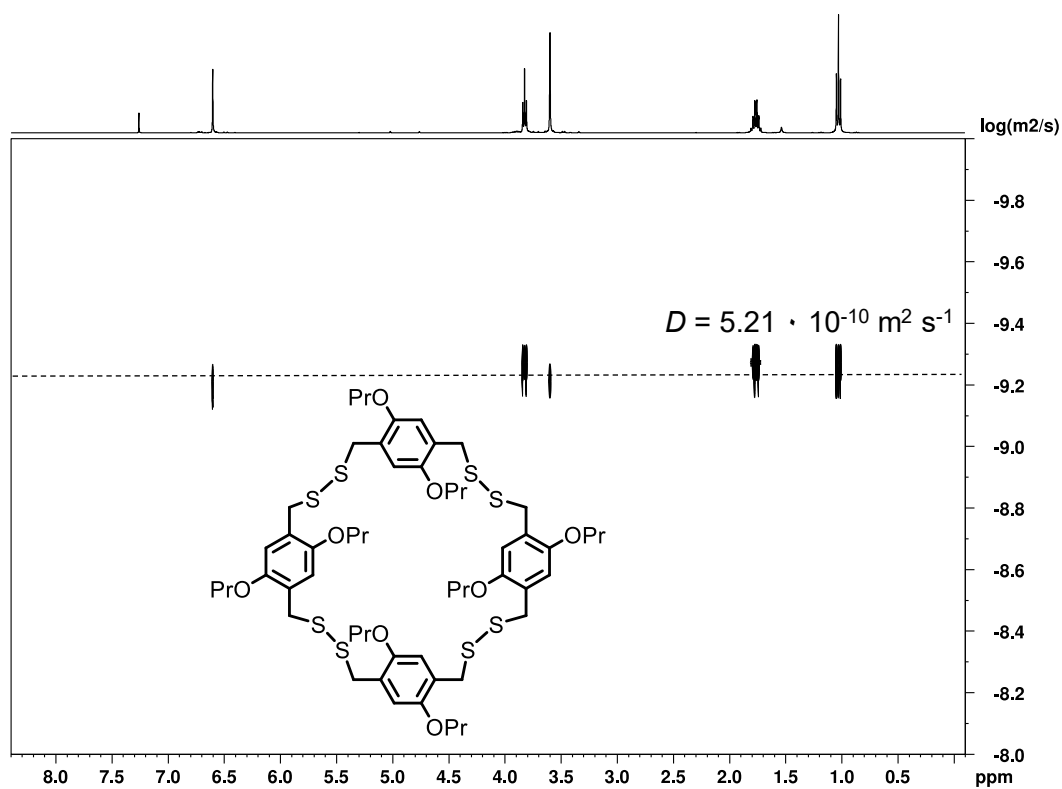


Abbildung 400: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-SS-4.

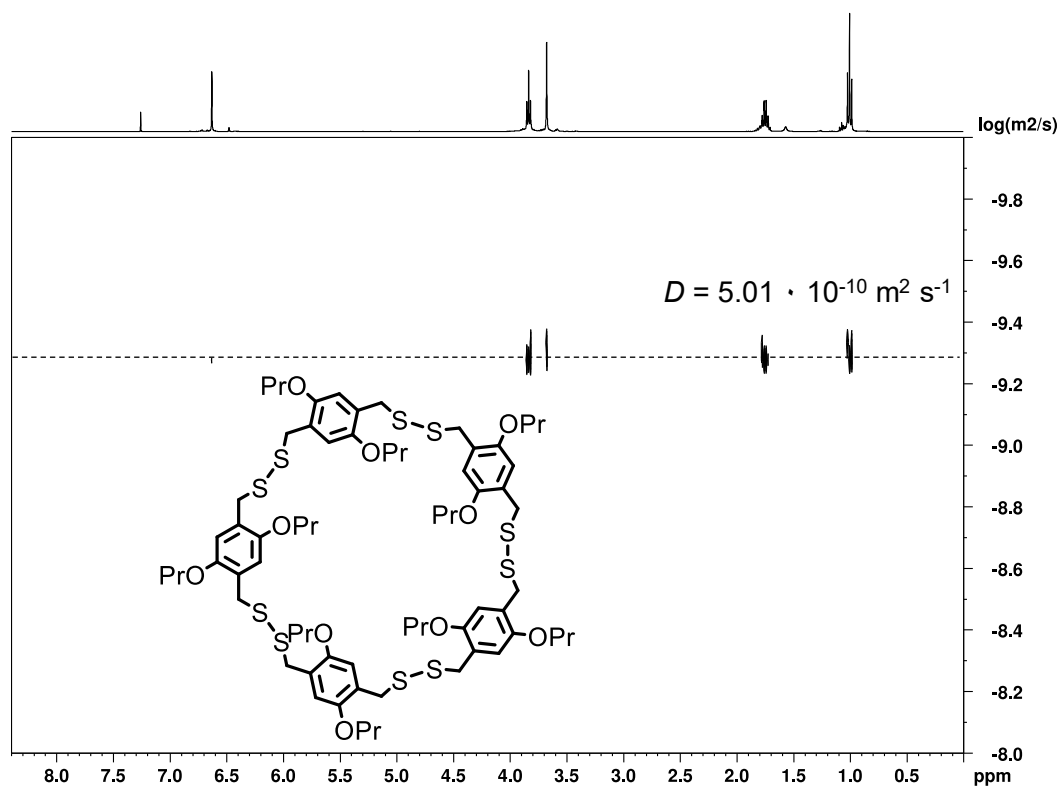


Abbildung 401: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **OPr-SS-5**.

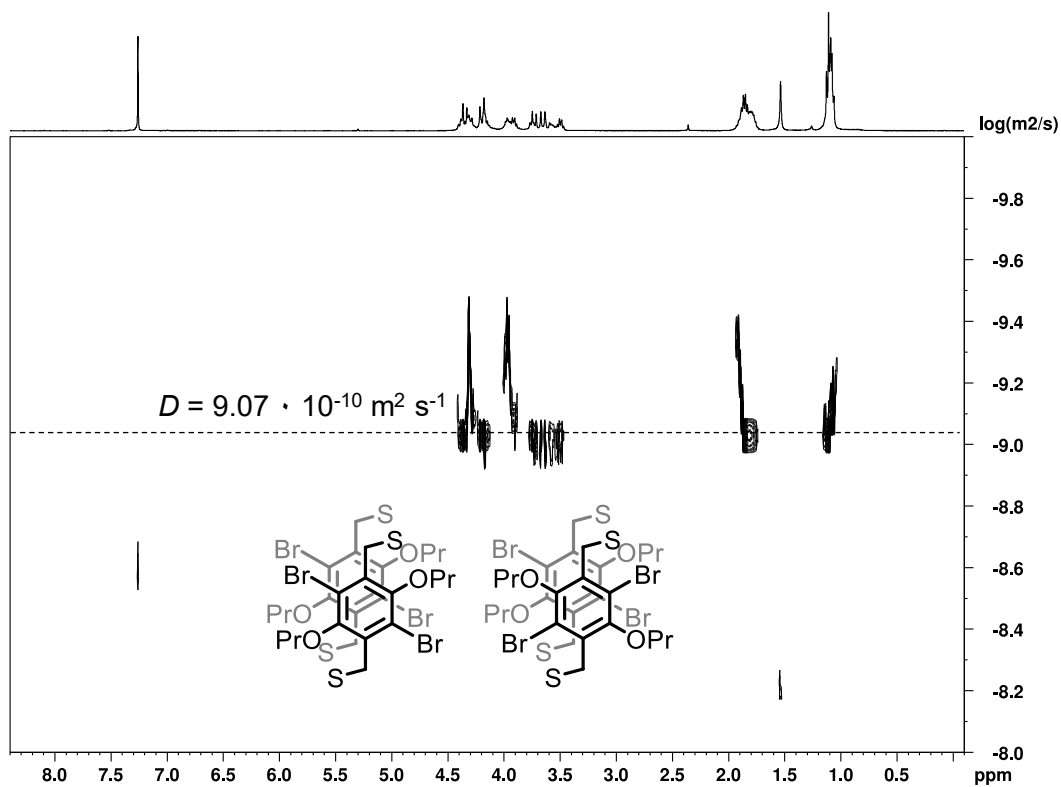


Abbildung 402: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SS-2_{syn/anti}**.

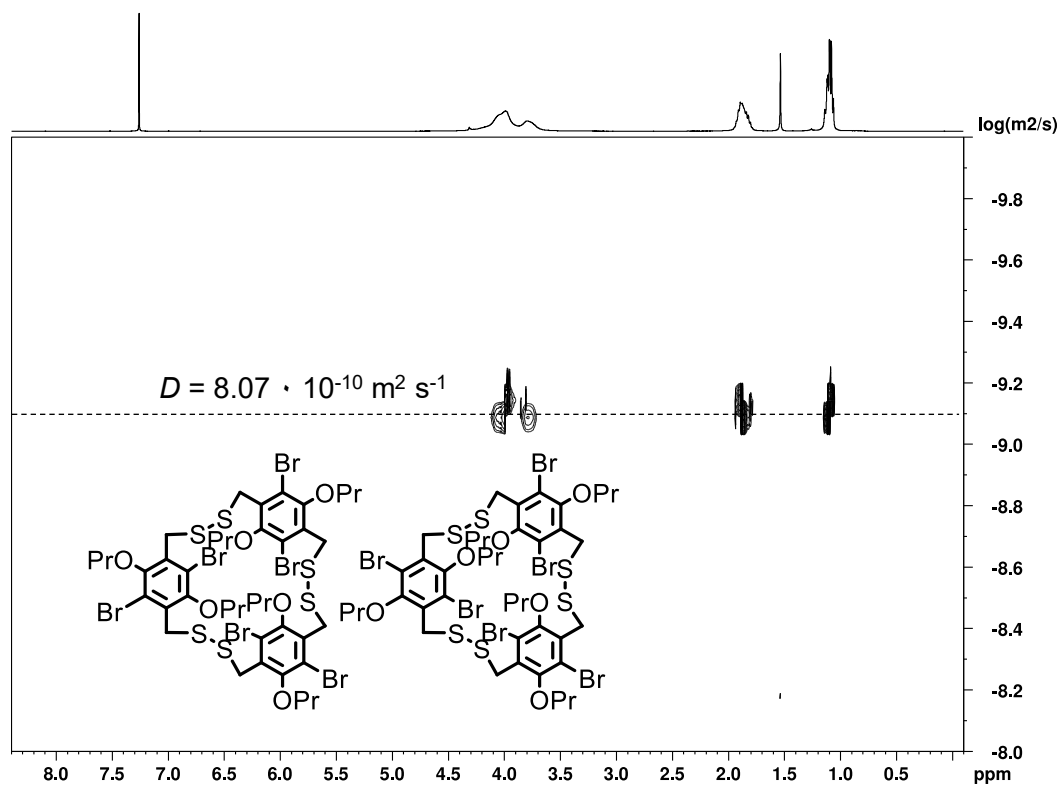


Abbildung 403: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SS-3.

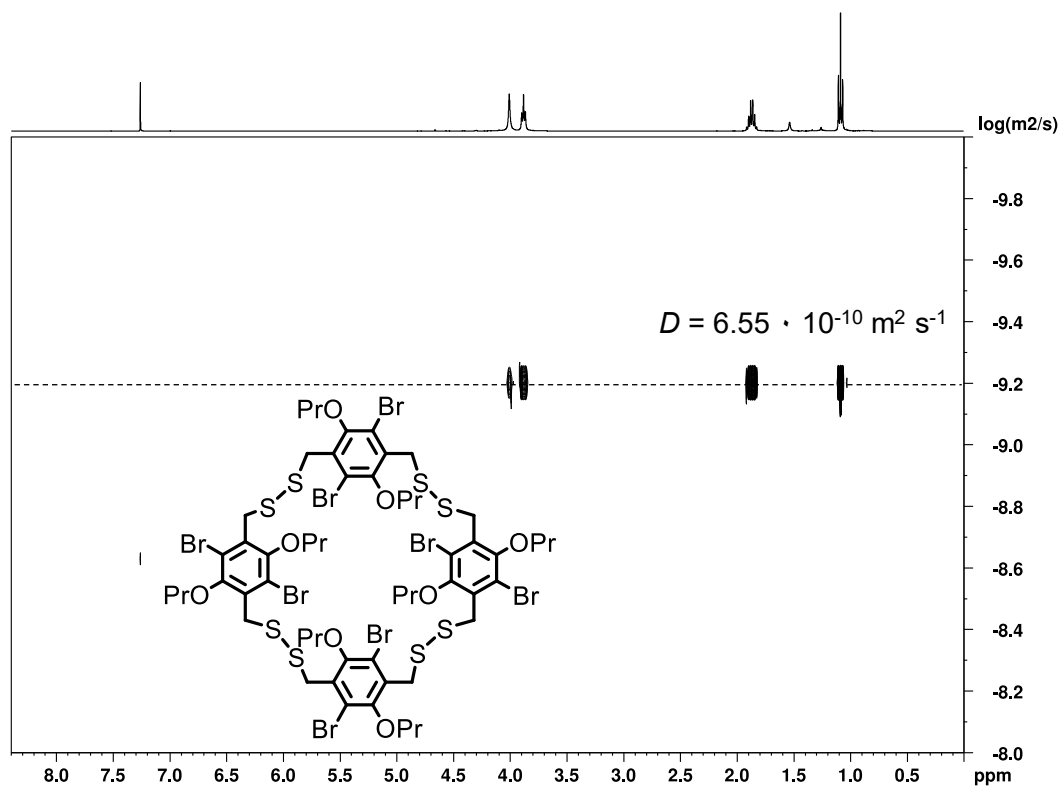


Abbildung 404: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SS-4.

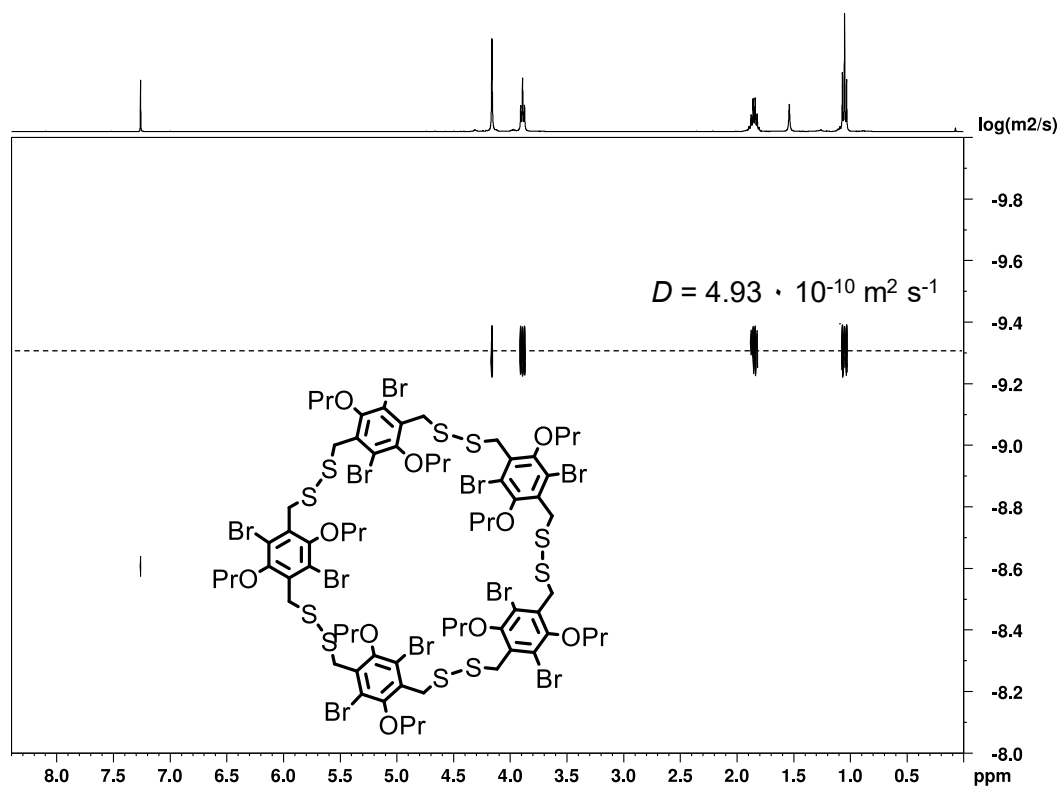


Abbildung 405: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SS-5.

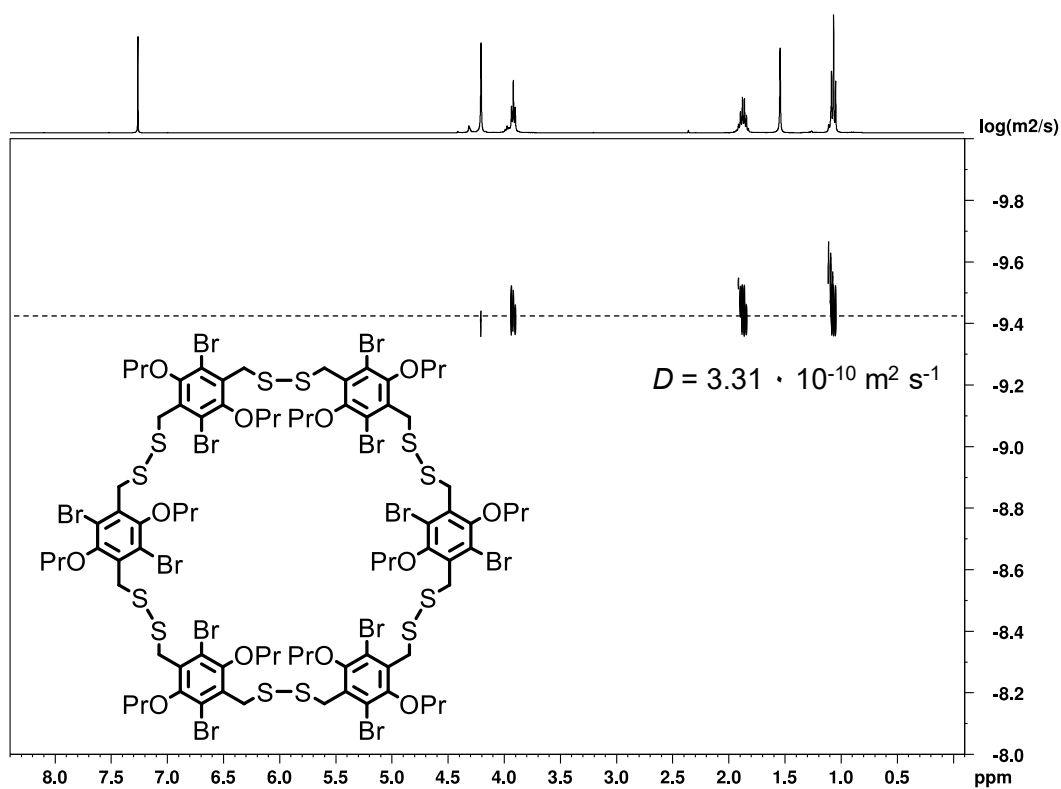


Abbildung 406: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SS-6.

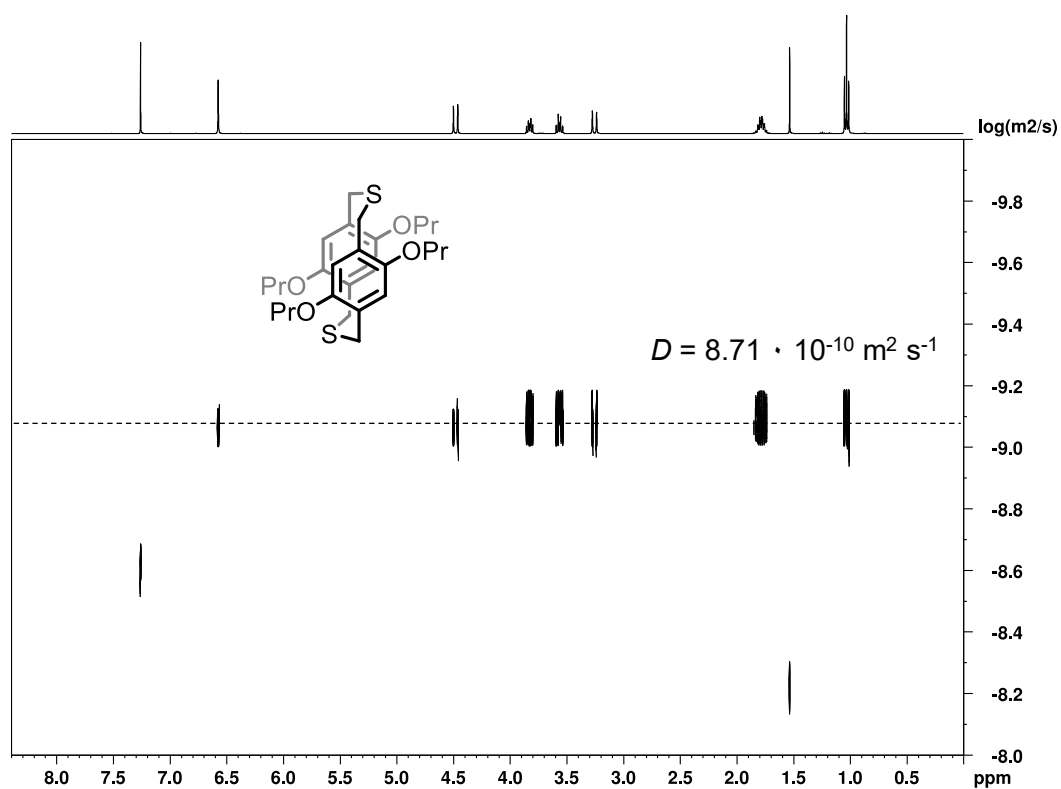


Abbildung 407: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-S-2_{syn}.

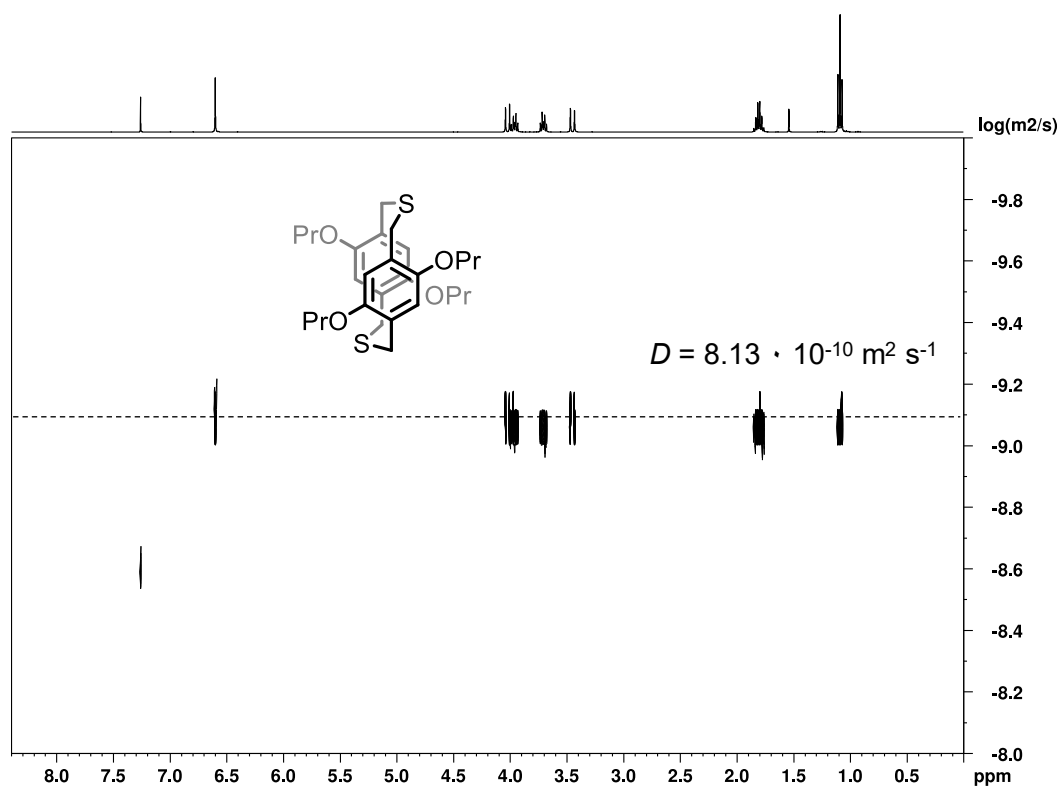


Abbildung 408: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-S-2_{anti}.

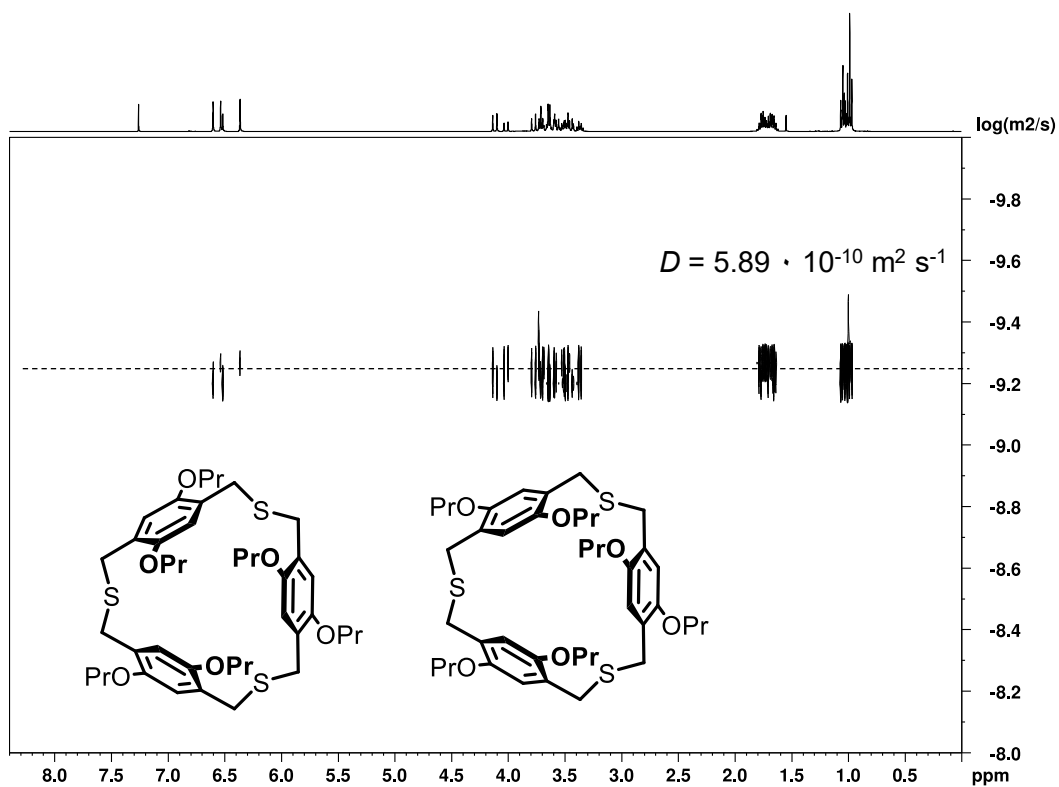


Abbildung 409: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-3_{syn/anti}**.

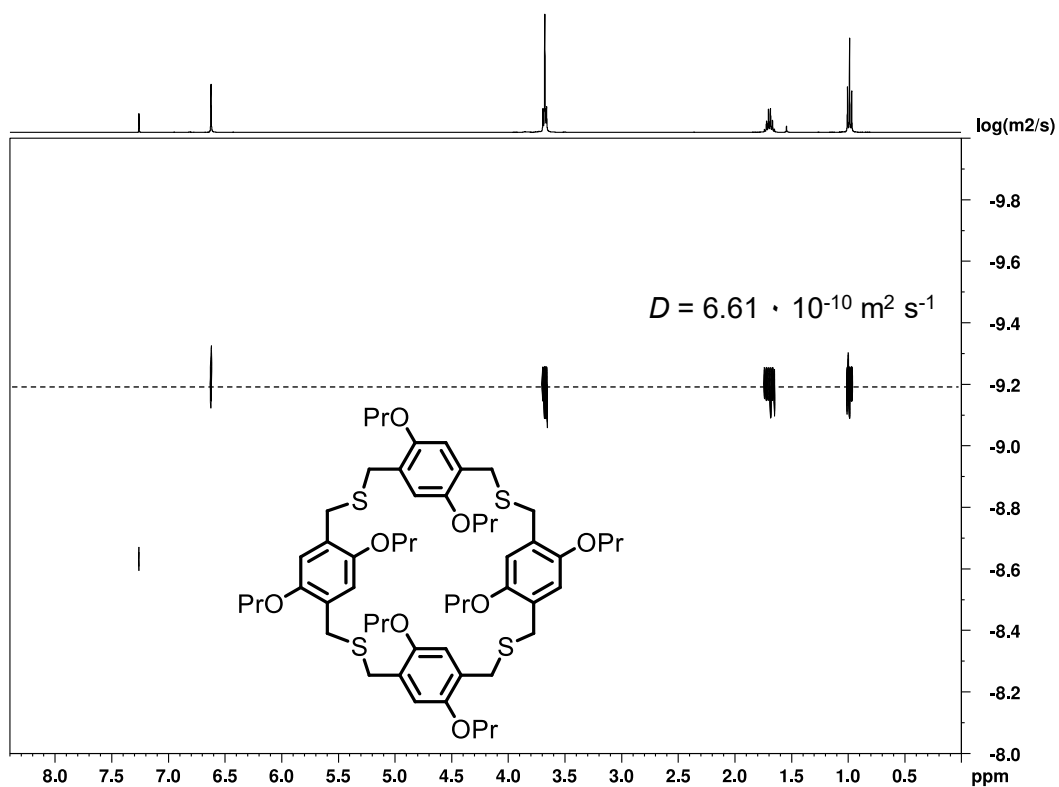


Abbildung 410: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **OPr-S-4**.

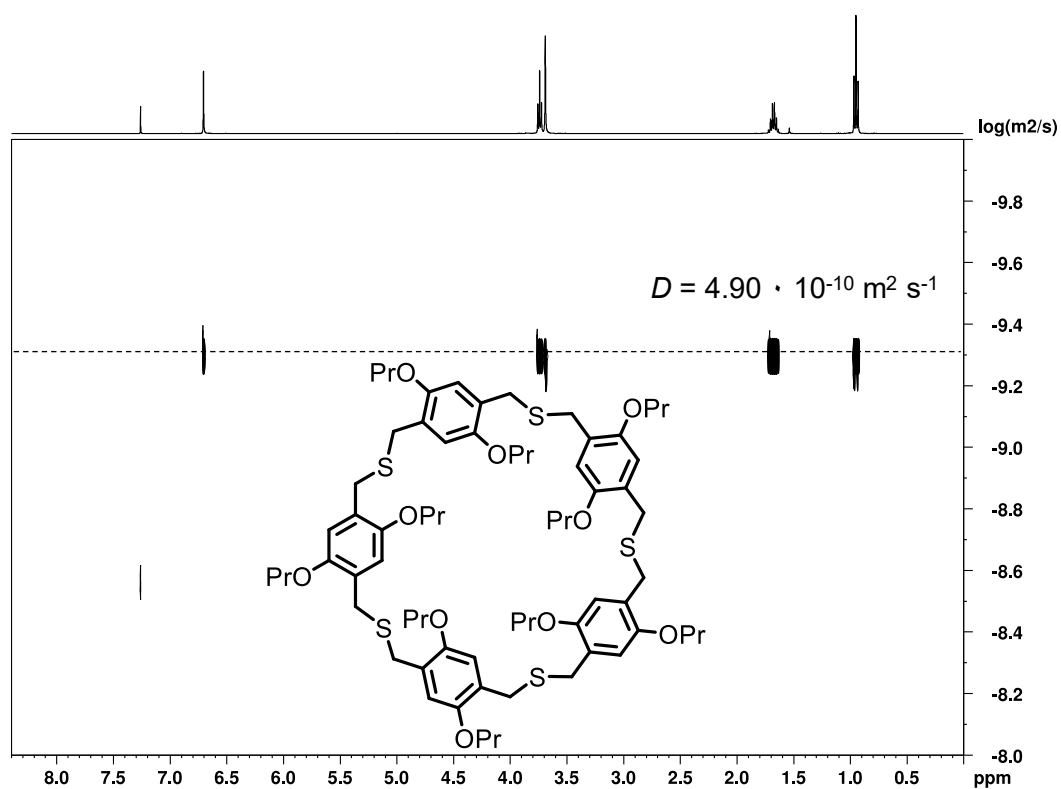


Abbildung 411: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-S-5.

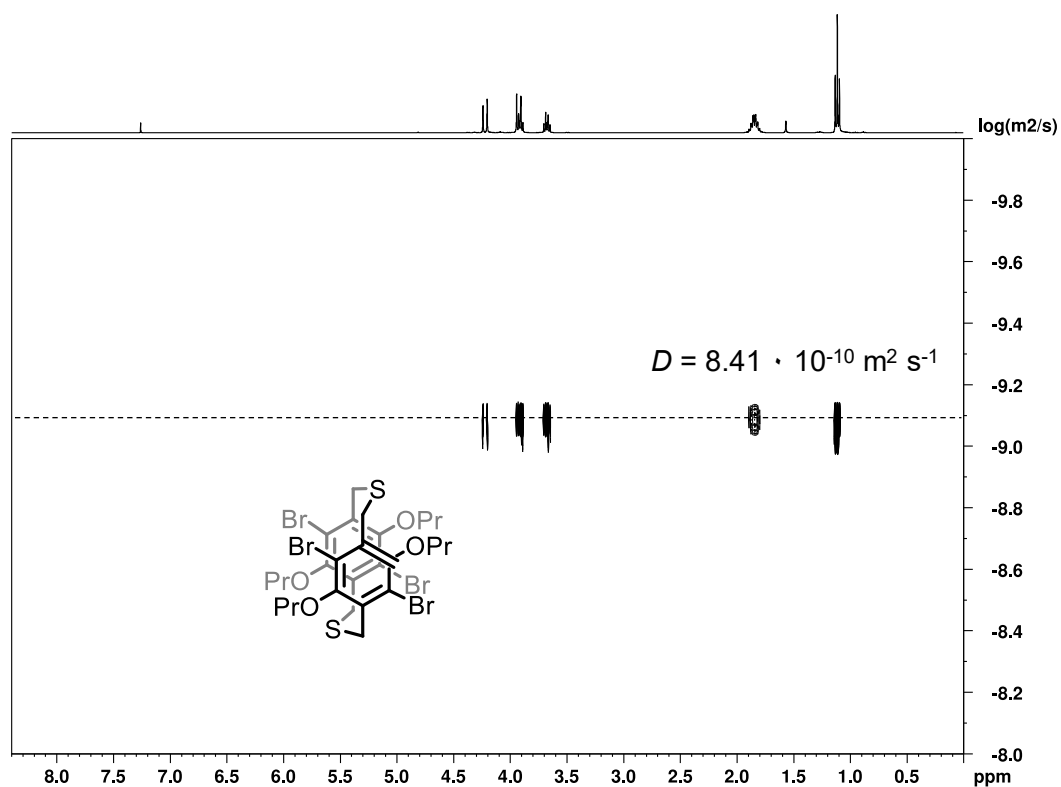


Abbildung 412: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-S-2_{syn}.

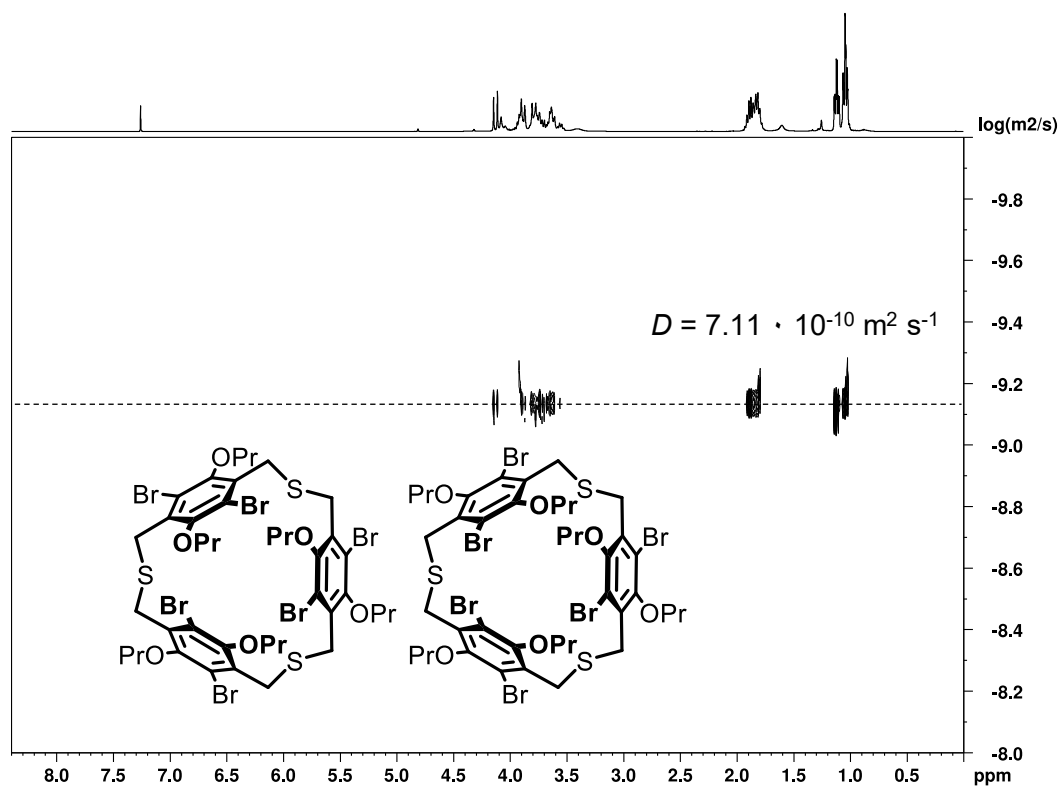


Abbildung 413: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-3_{syn/anti}**.

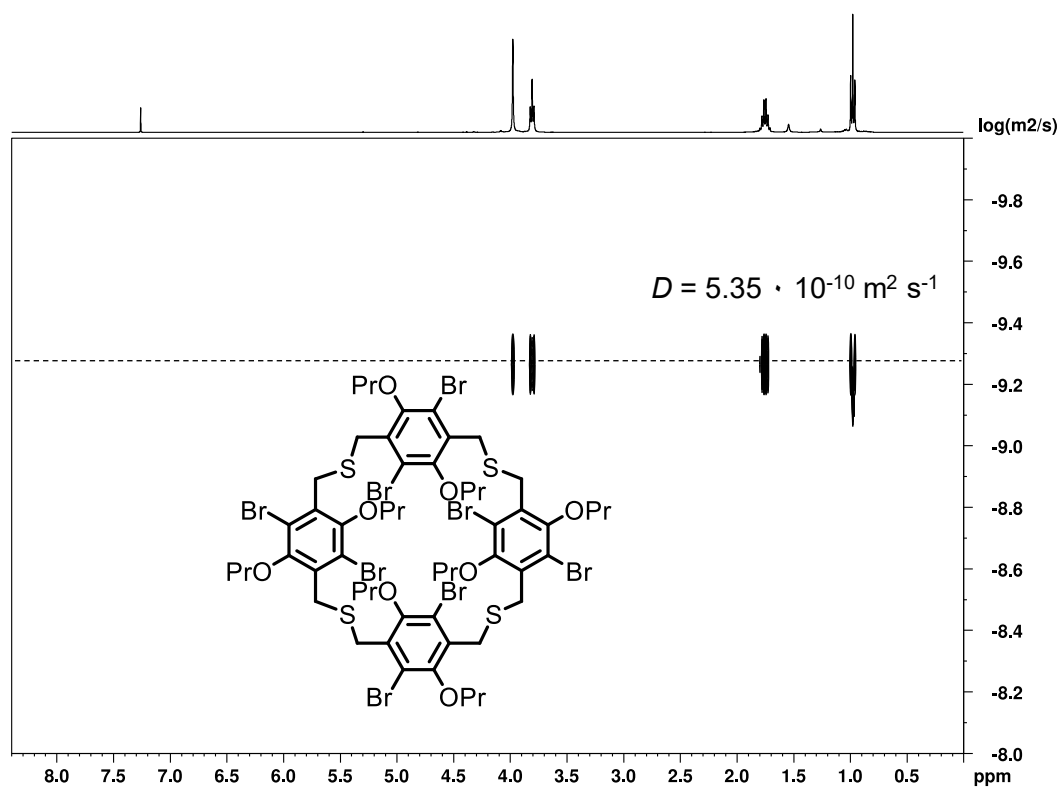
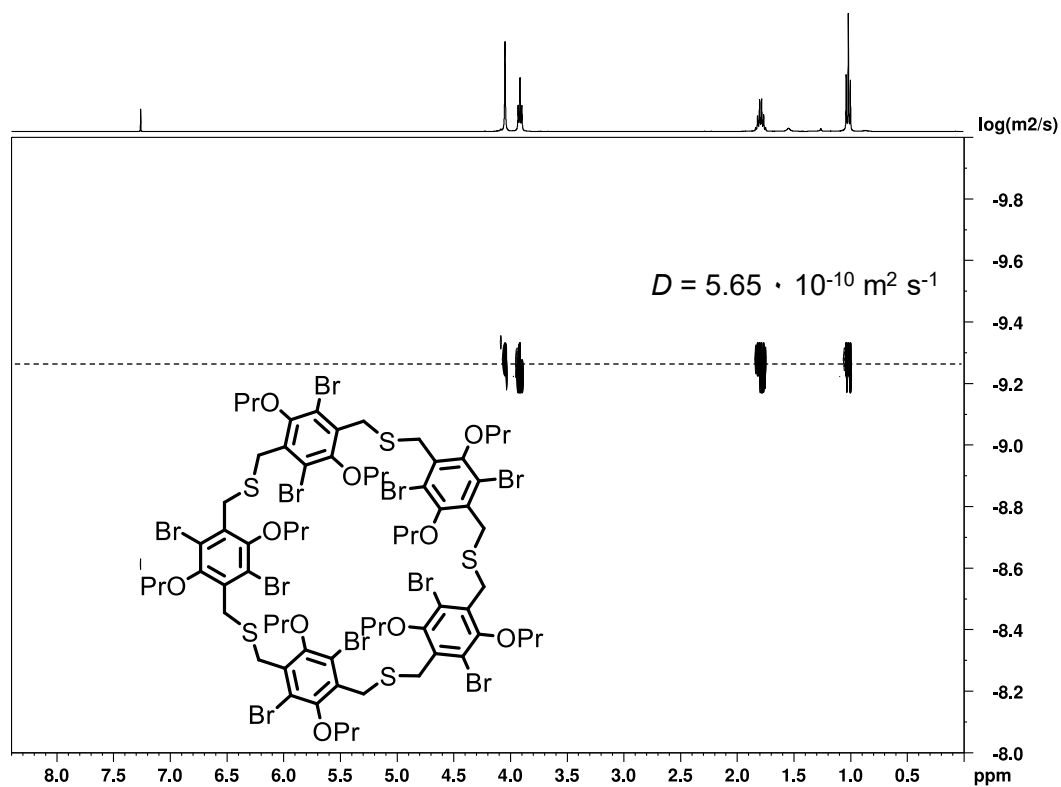
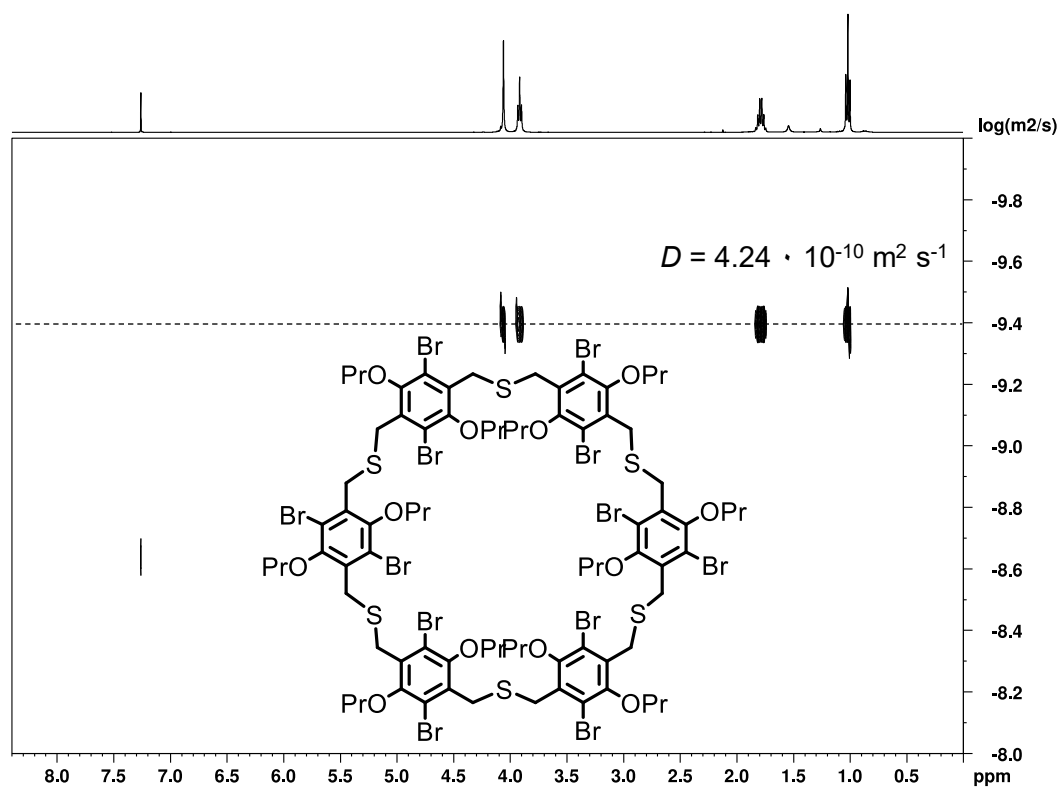


Abbildung 414: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-4**.

Abbildung 415: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-5.Abbildung 416: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-6.

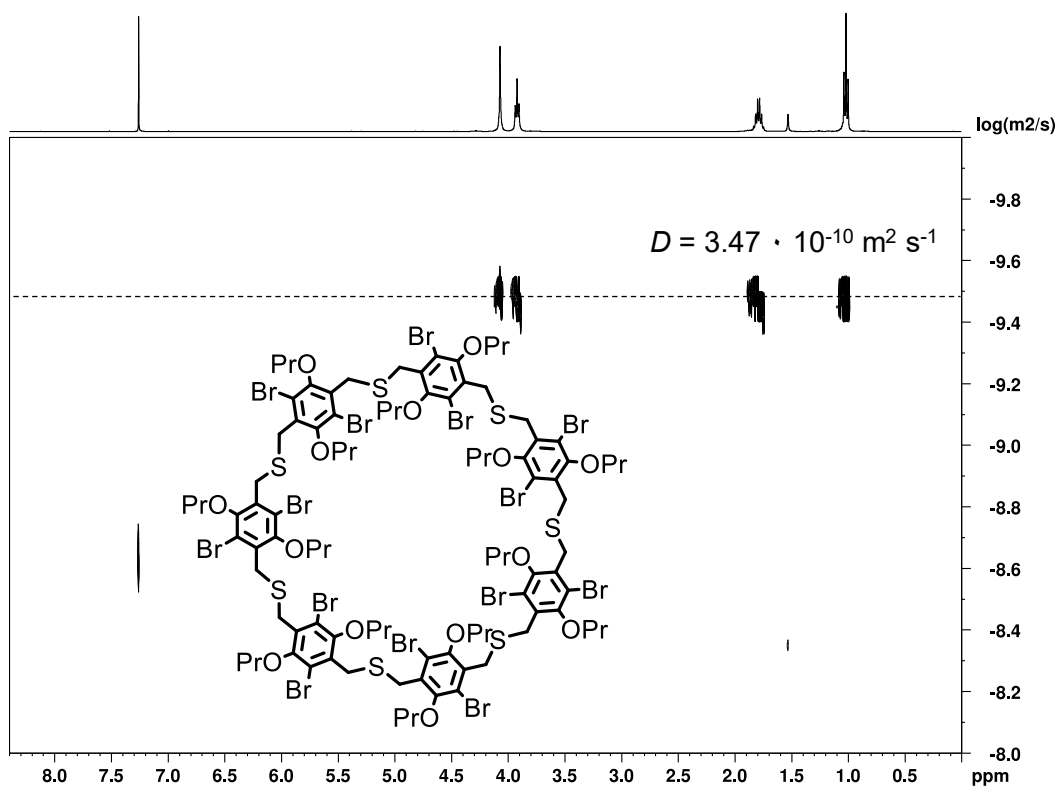


Abbildung 417: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-S-7.

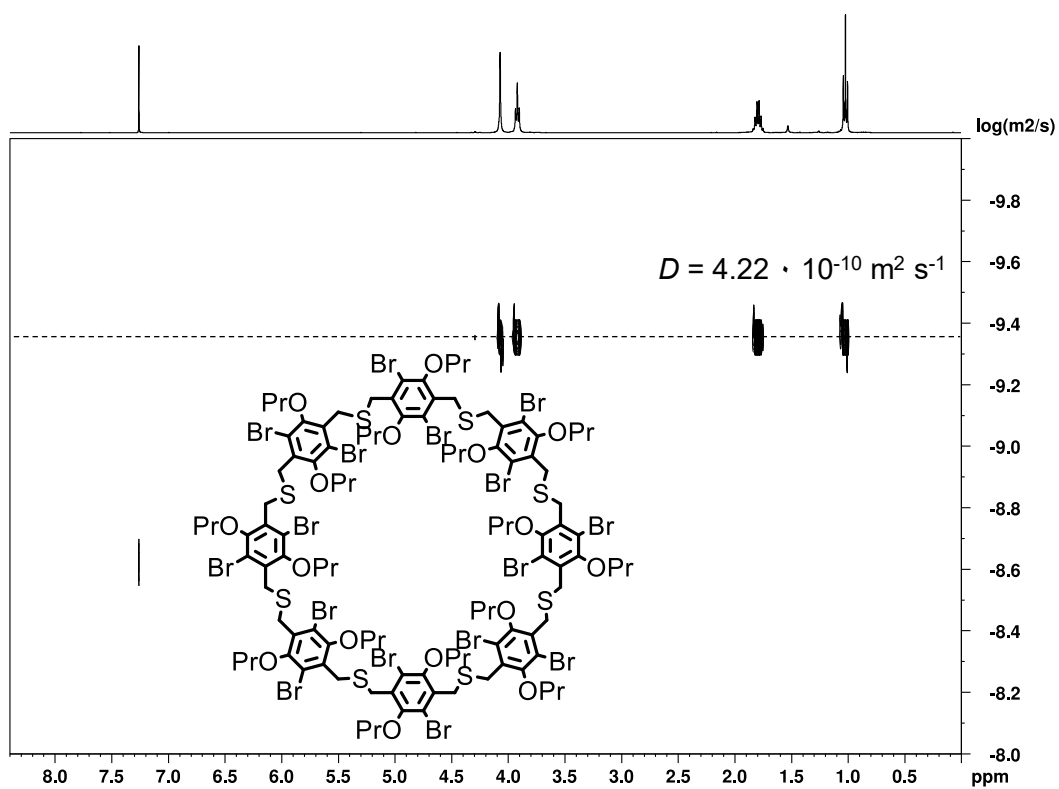
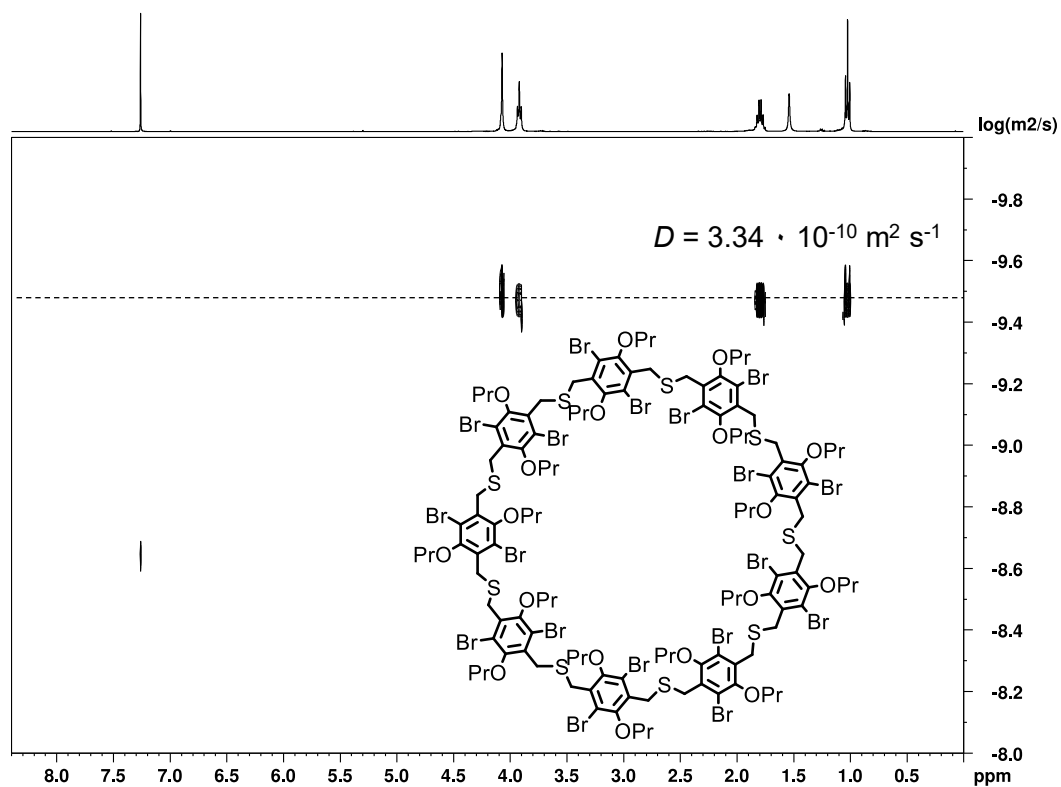
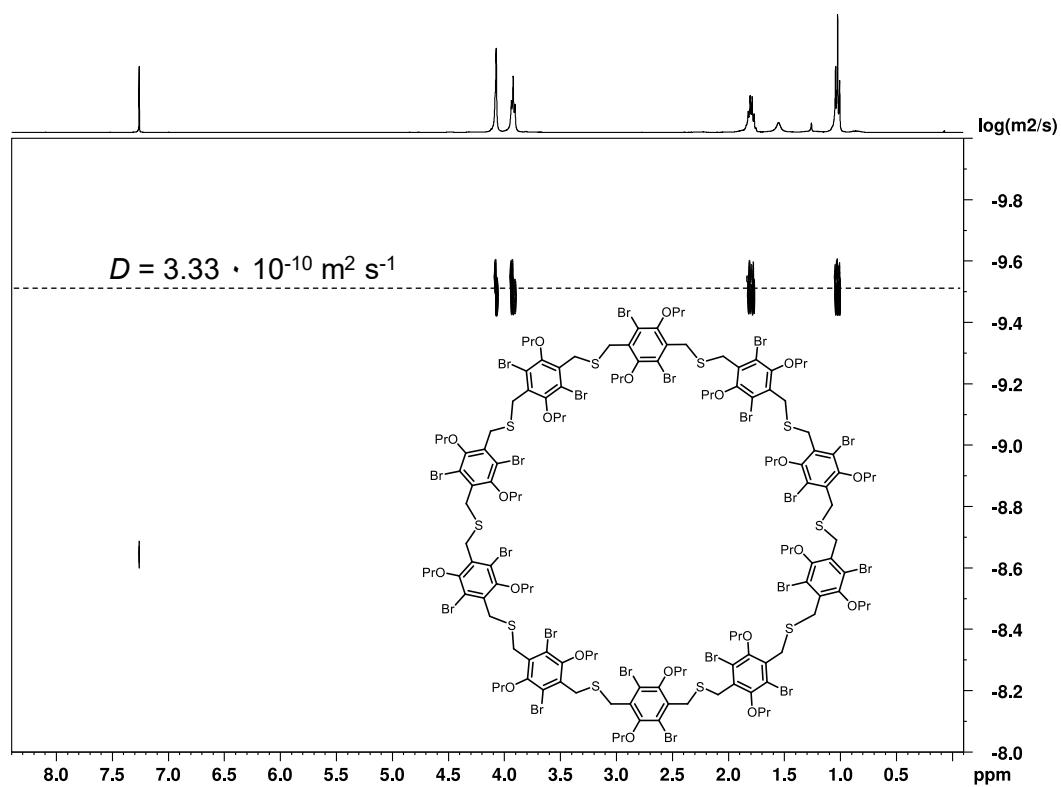
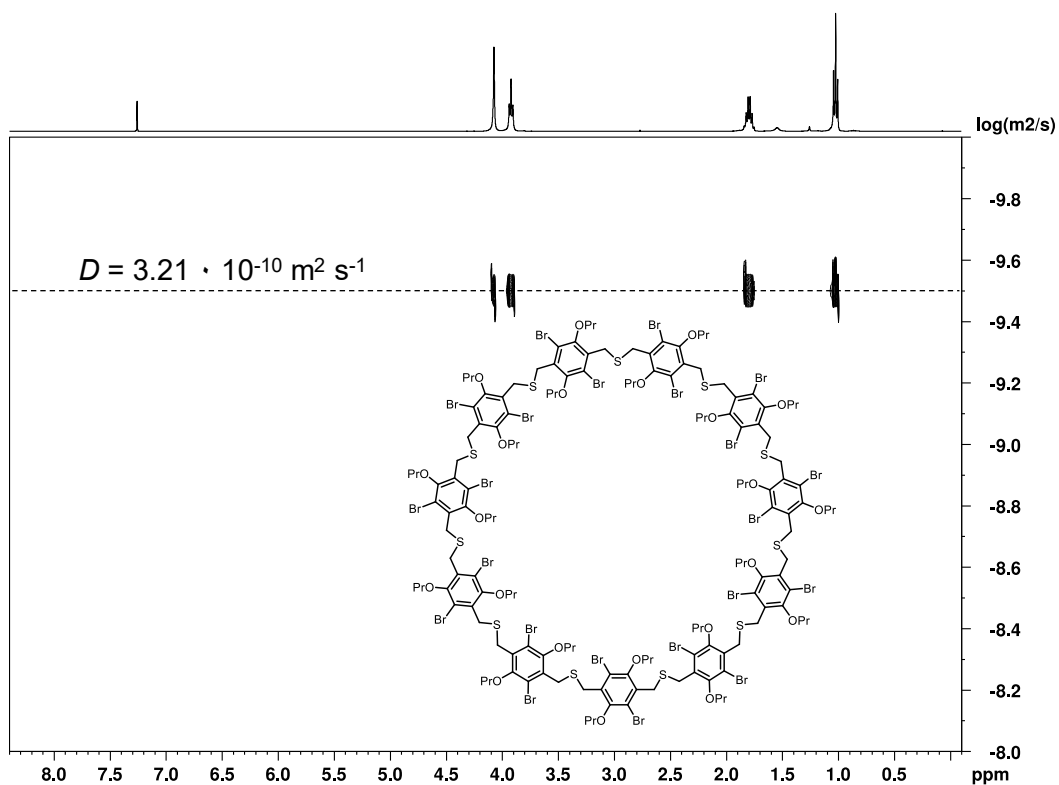
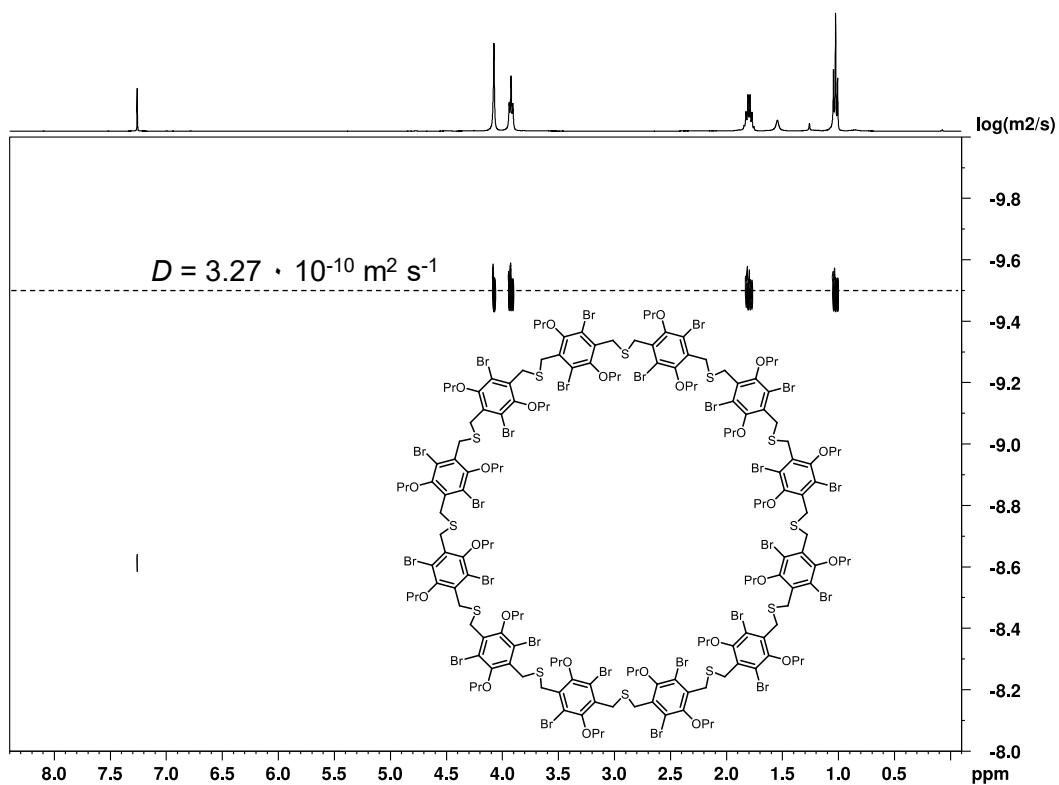
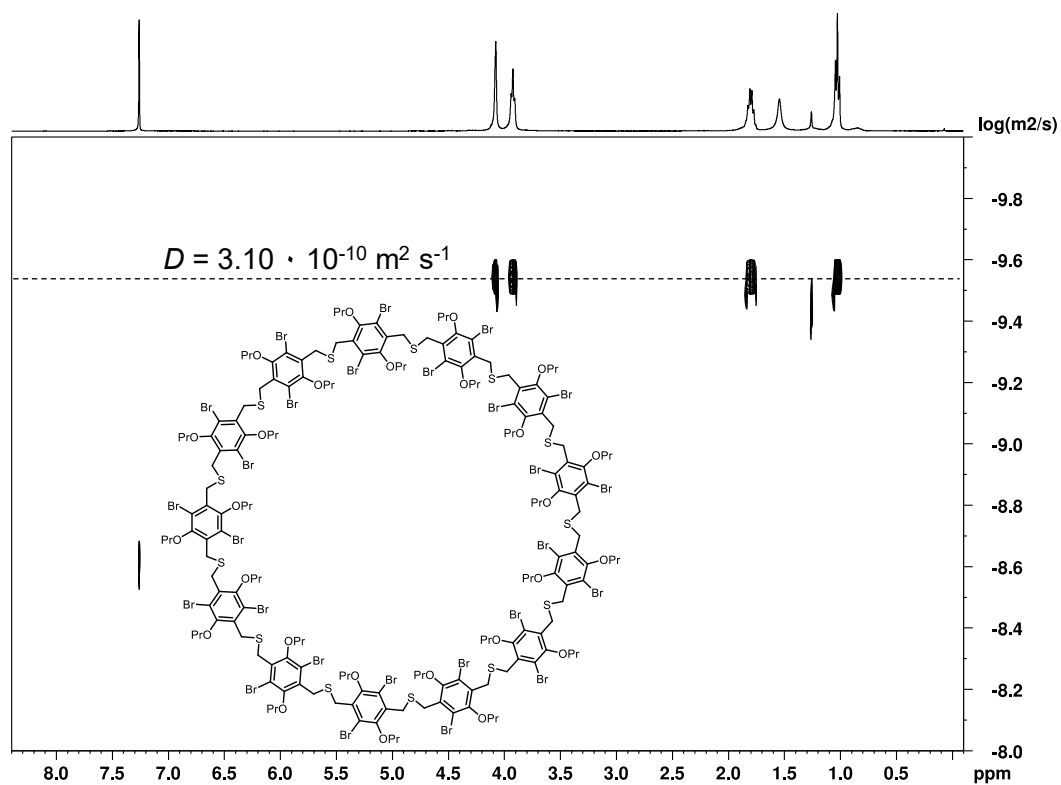
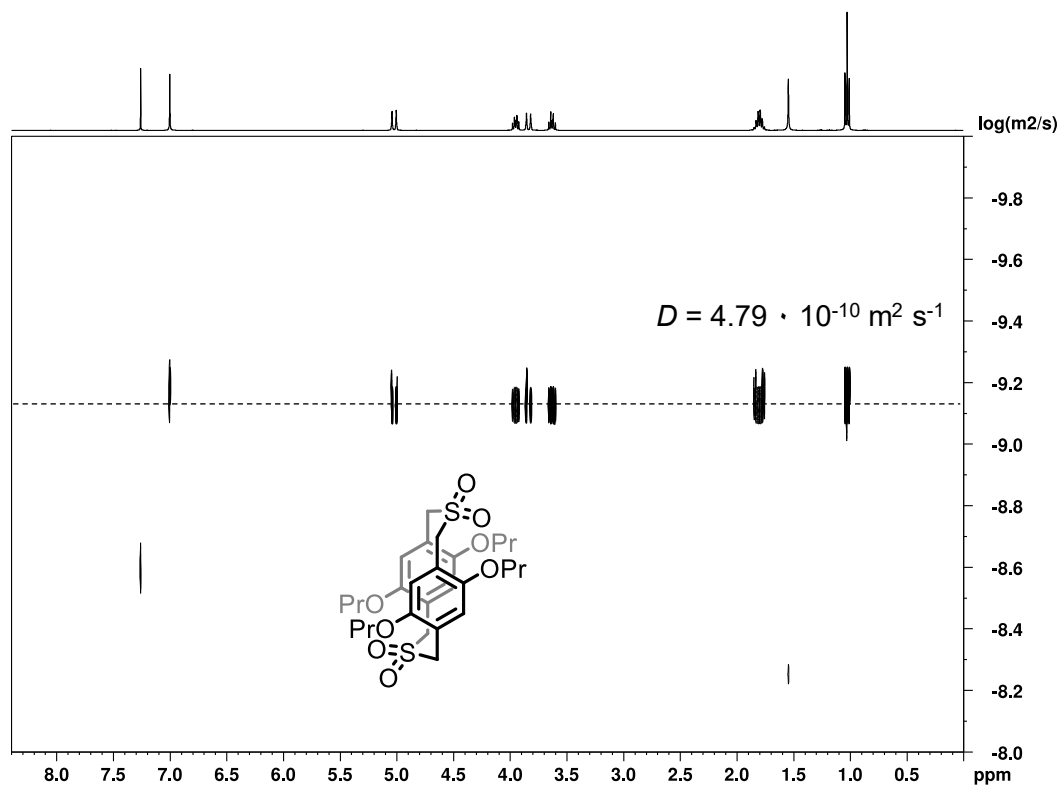


Abbildung 418: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-S-8.

Abbildung 419: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-9.Abbildung 420: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-10.

Abbildung 421: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-11.Abbildung 422: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von BrOPr-S-12.

Abbildung 423: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-S-13.Abbildung 424: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-SO₂-2_{syn}.

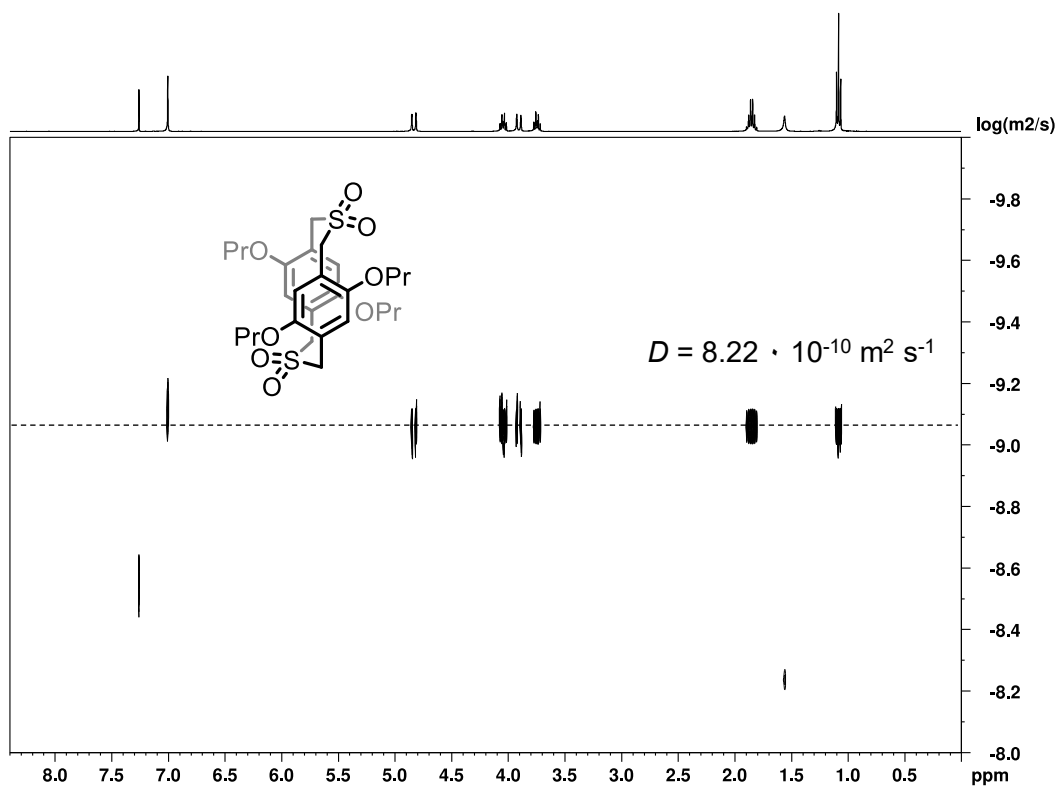


Abbildung 425: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-SO₂-2_{anti}.

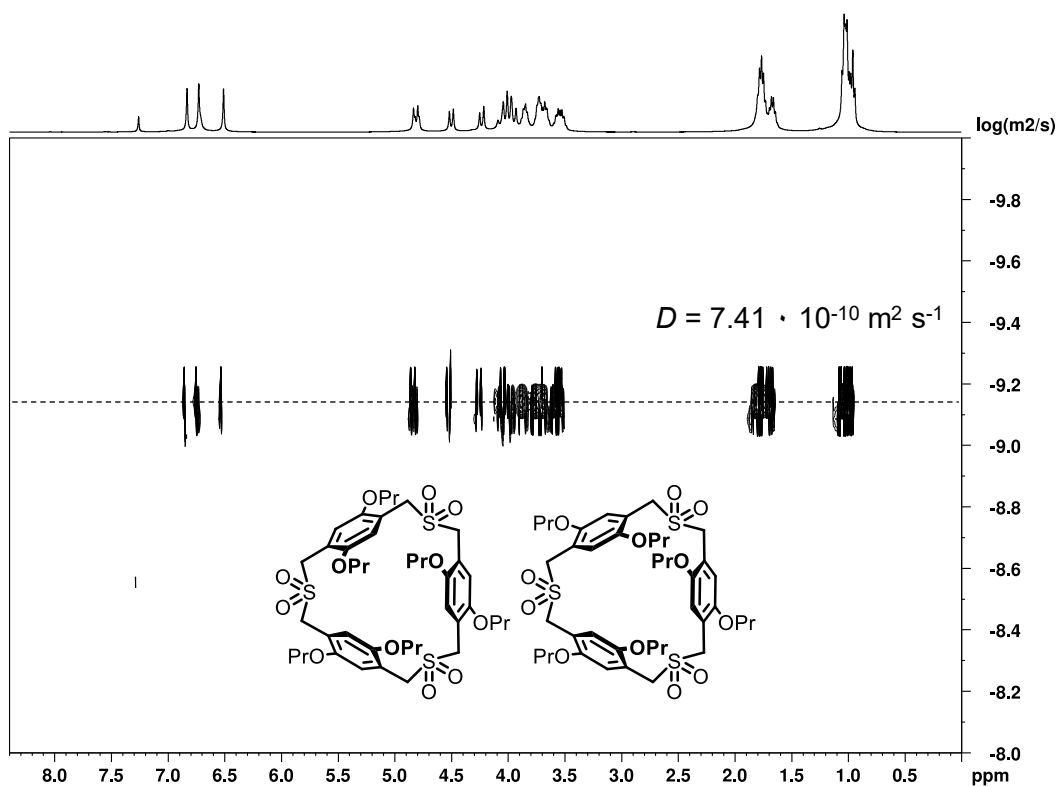
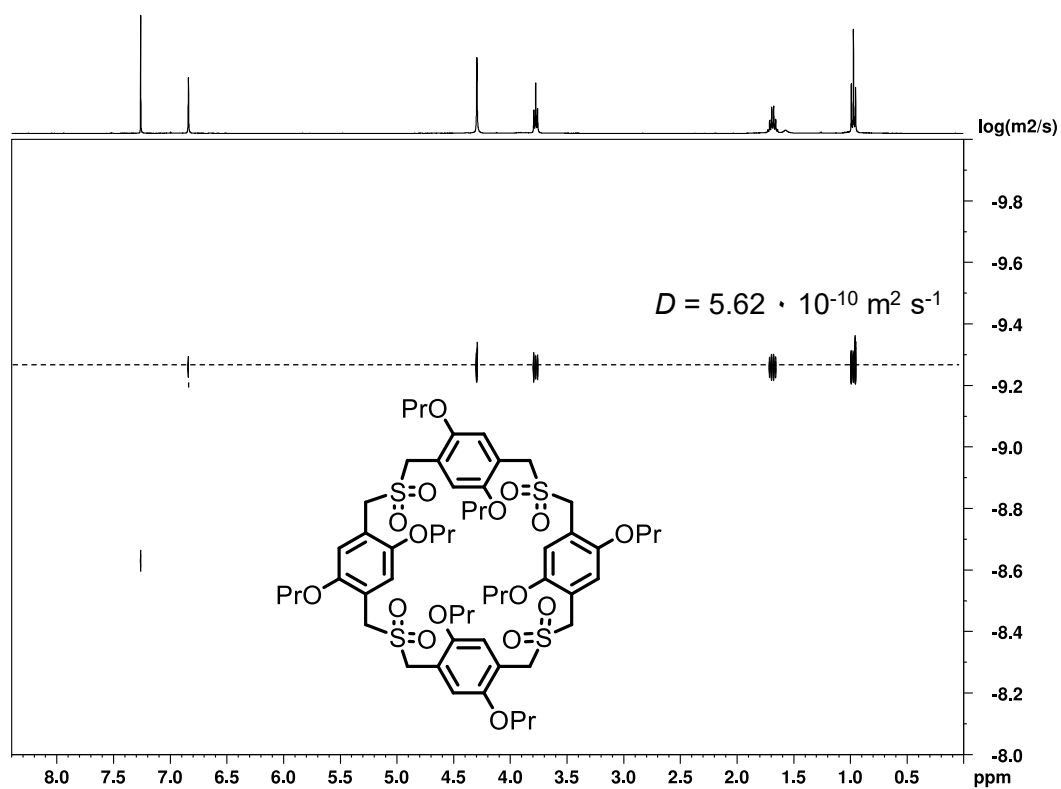
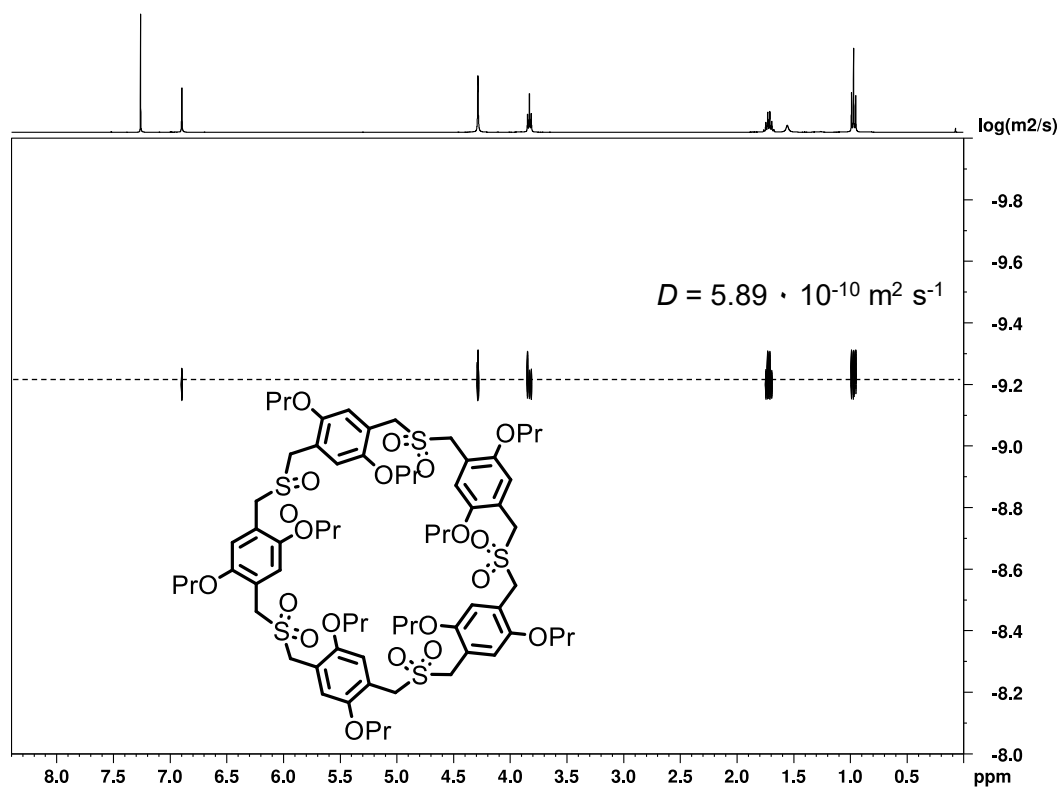


Abbildung 426: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-SO₂-3_{syn/anti}.

Abbildung 427: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-SO₂-4.Abbildung 428: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-SO₂-5.

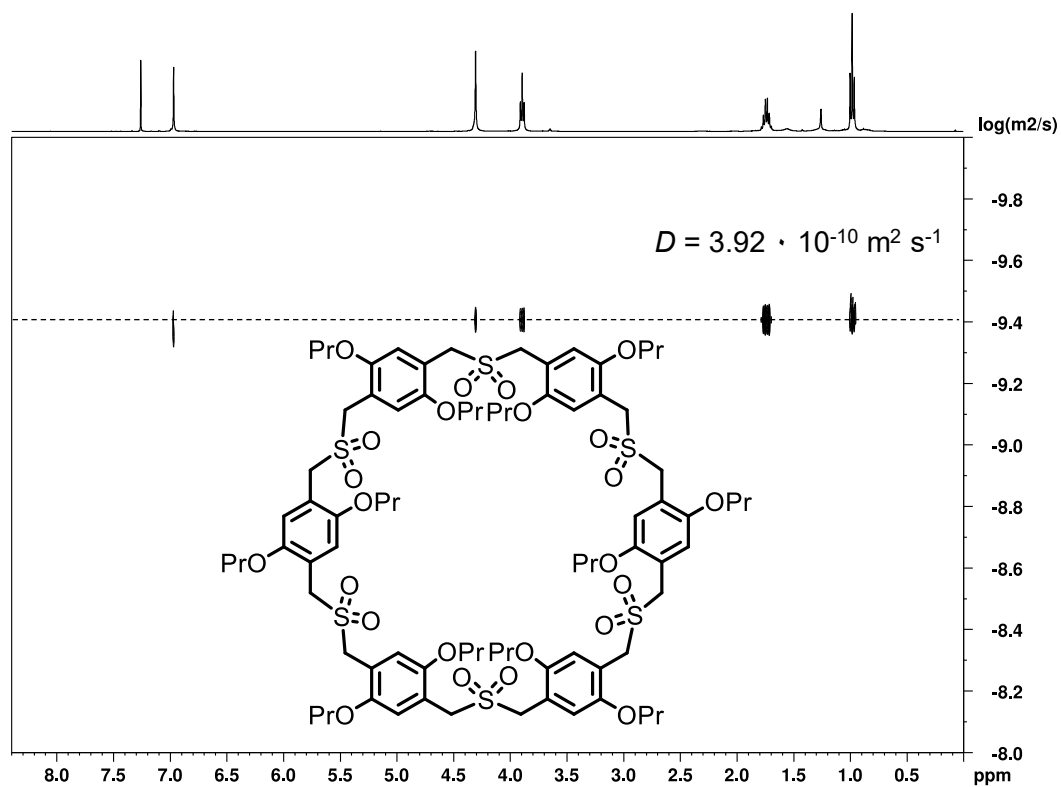


Abbildung 429: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-SO₂-6.

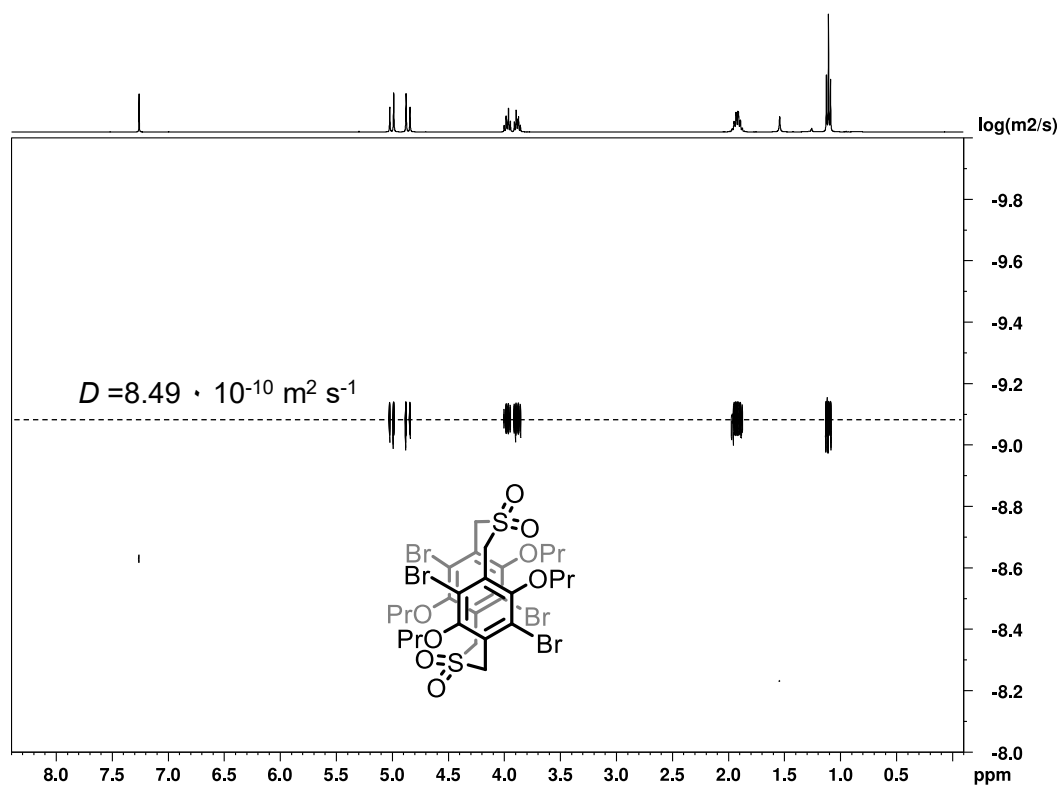
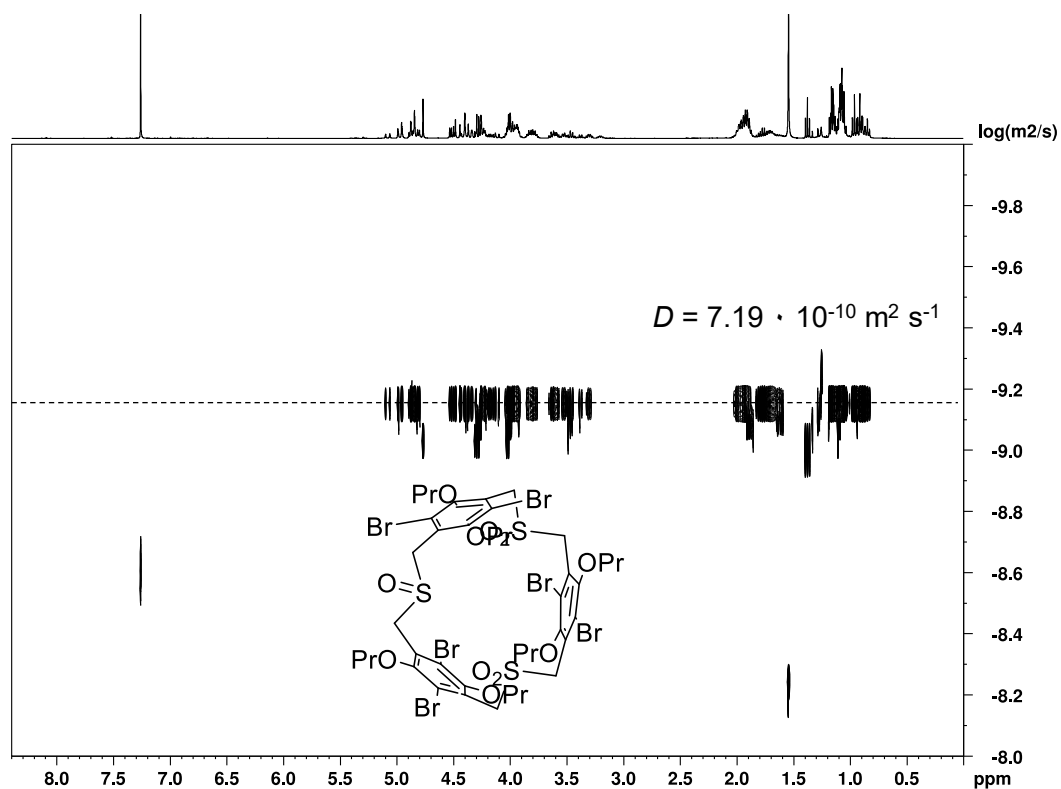
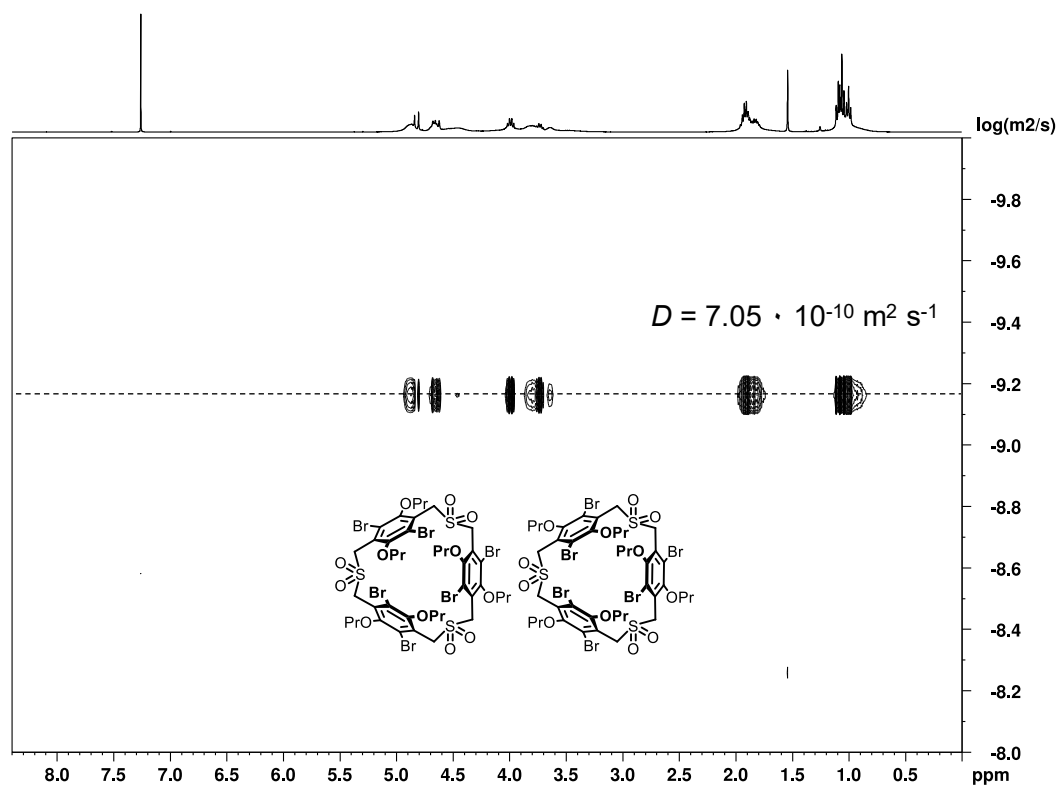


Abbildung 430: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SO₂-2_{syn}.

Abbildung 431: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SO-(SO₂)₂-3_{syn/anti}**.Abbildung 432: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SO₂-3_{syn/anti}**.

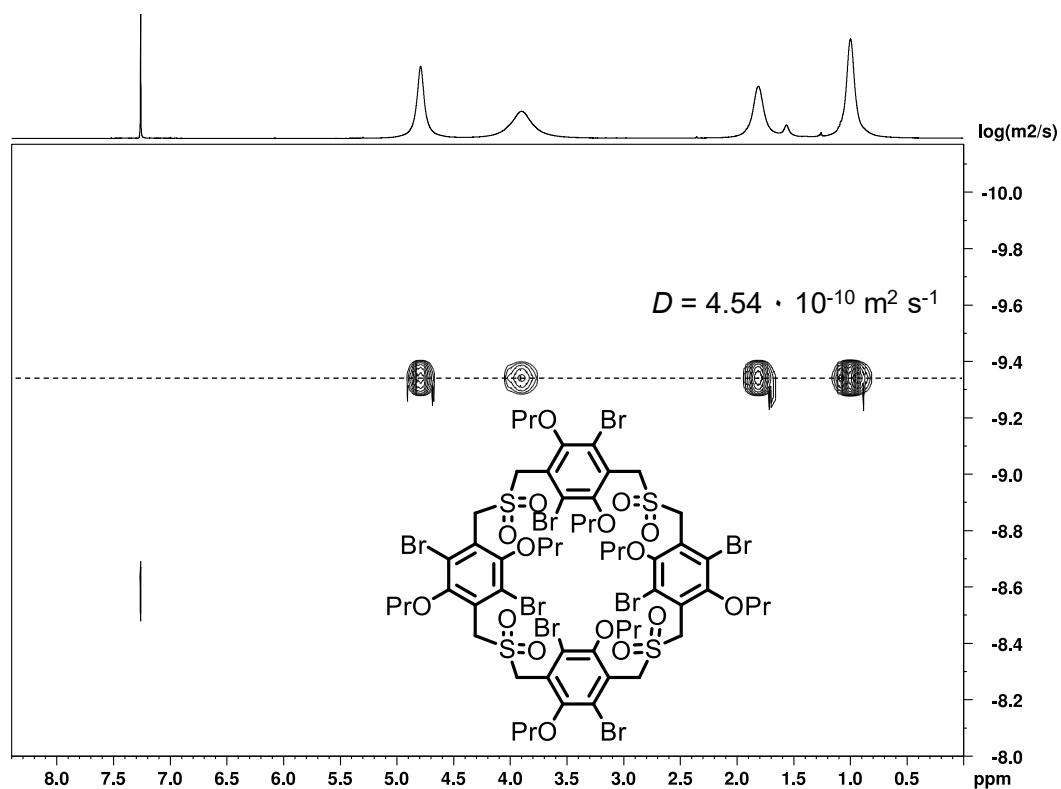


Abbildung 433: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SO₂-4**.

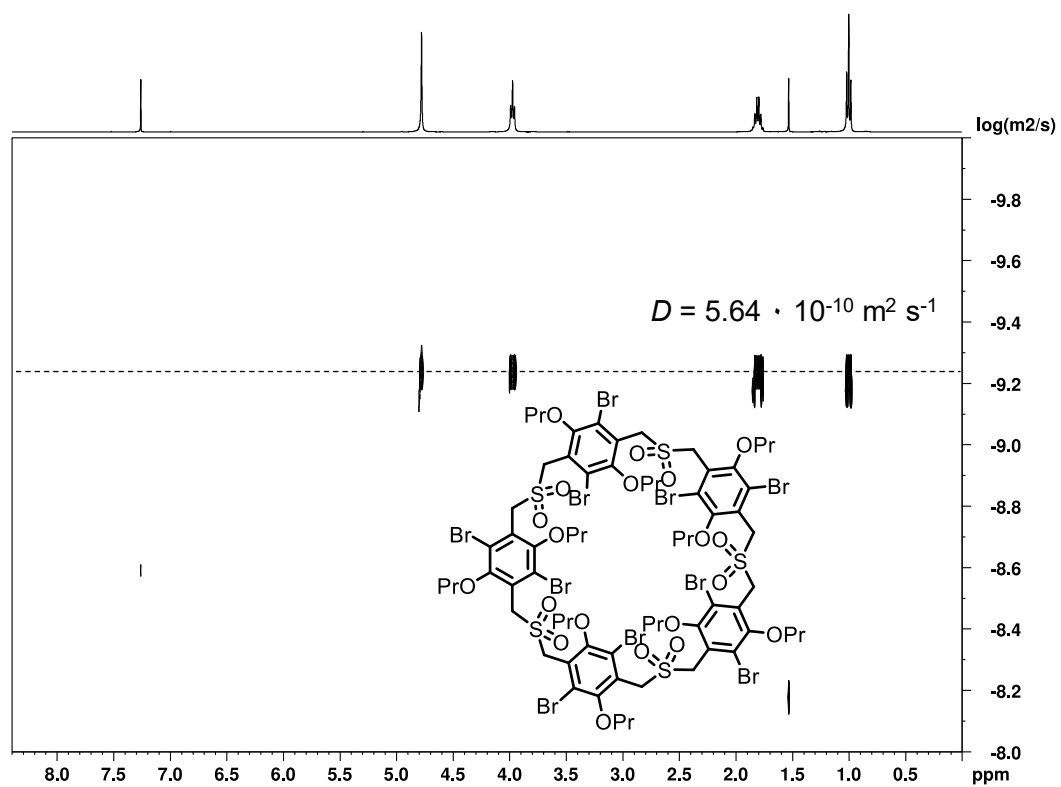


Abbildung 434: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-SO₂-5**.

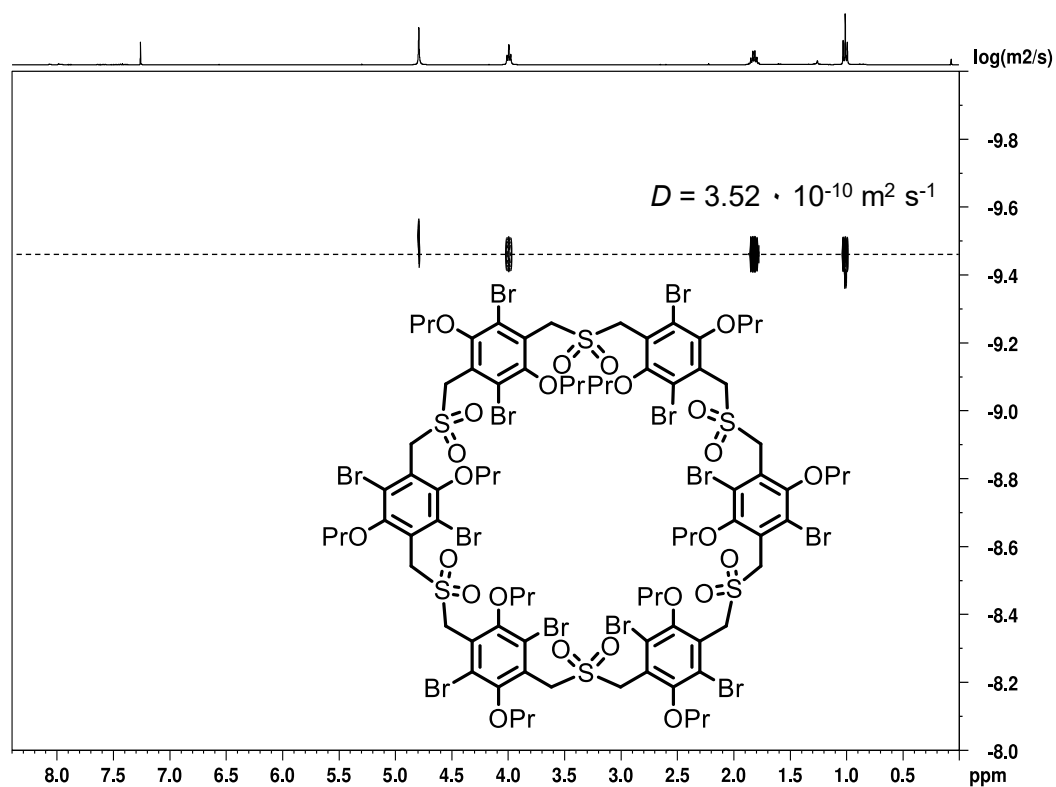


Abbildung 435: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SO₂-6.

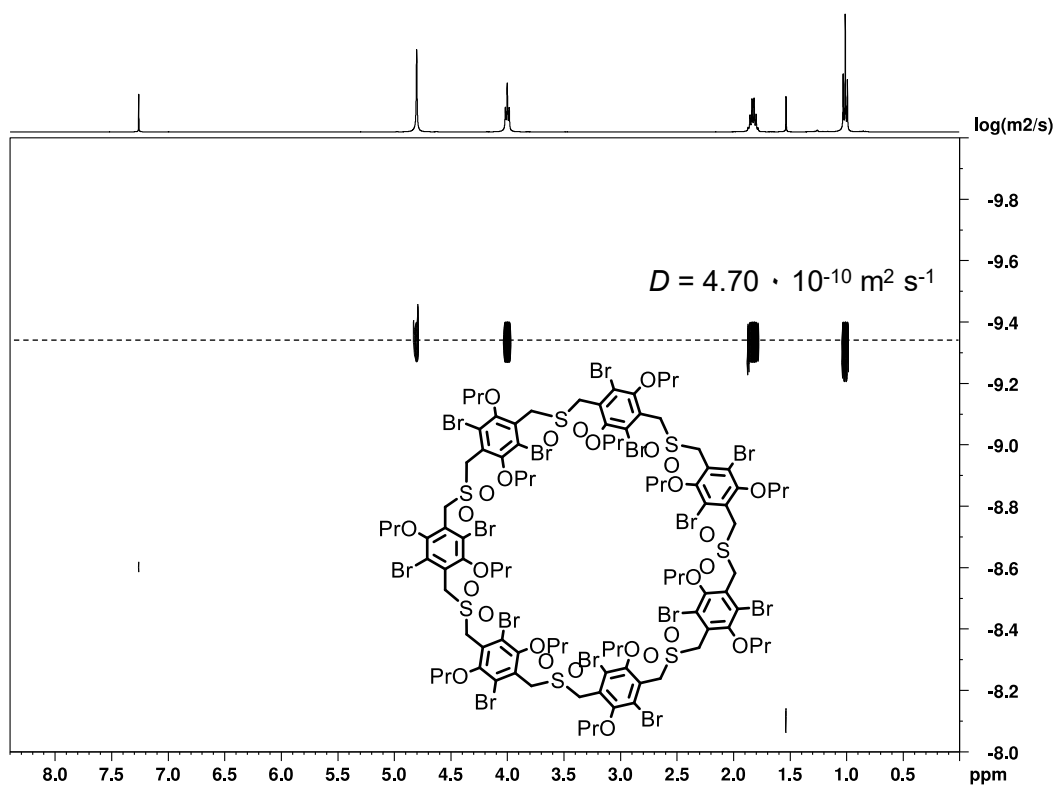
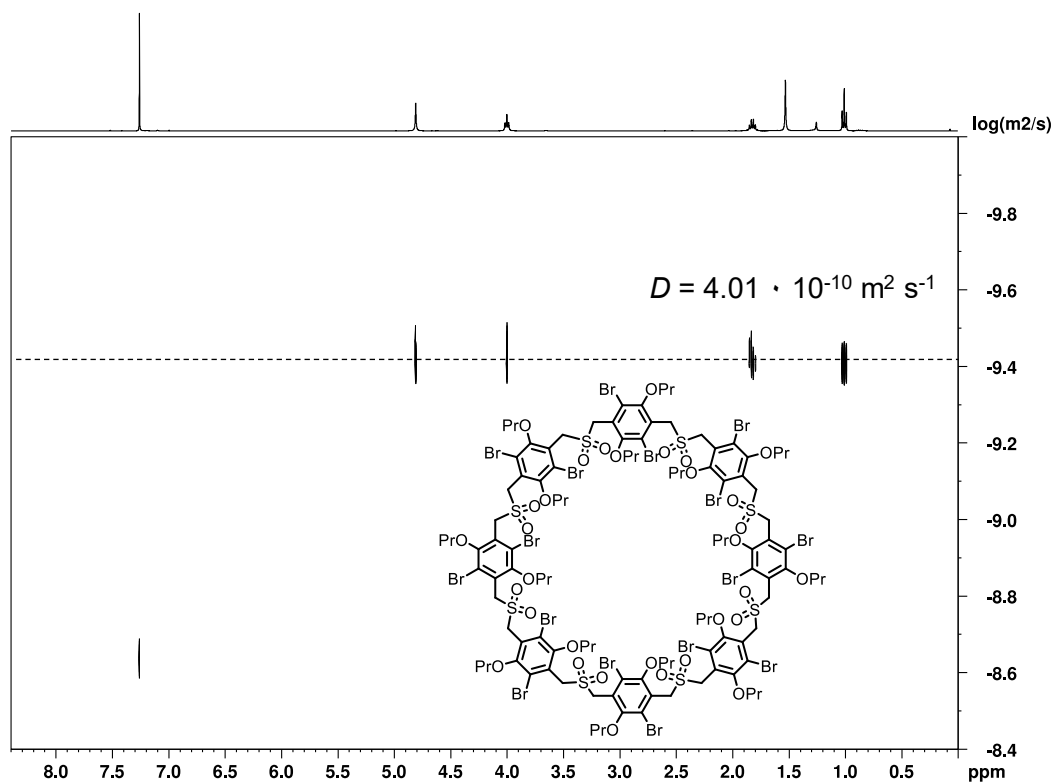
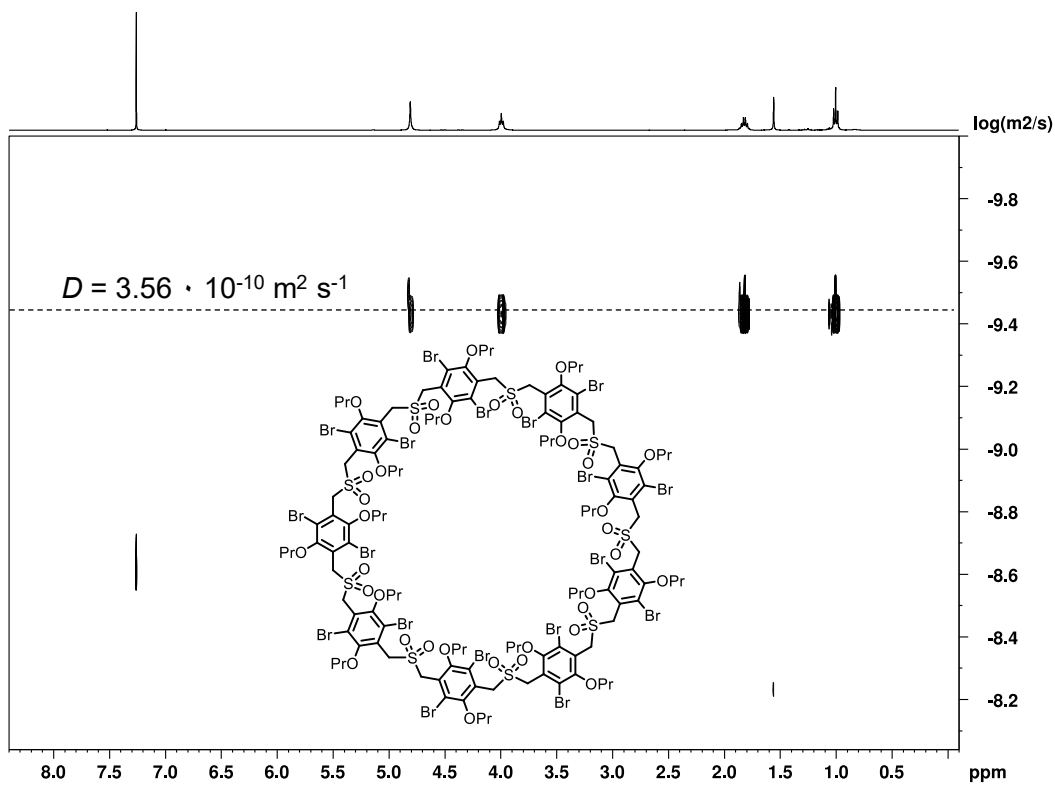


Abbildung 436: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SO₂-7.

Abbildung 437: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SO₂-8.Abbildung 438: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-SO₂-9.

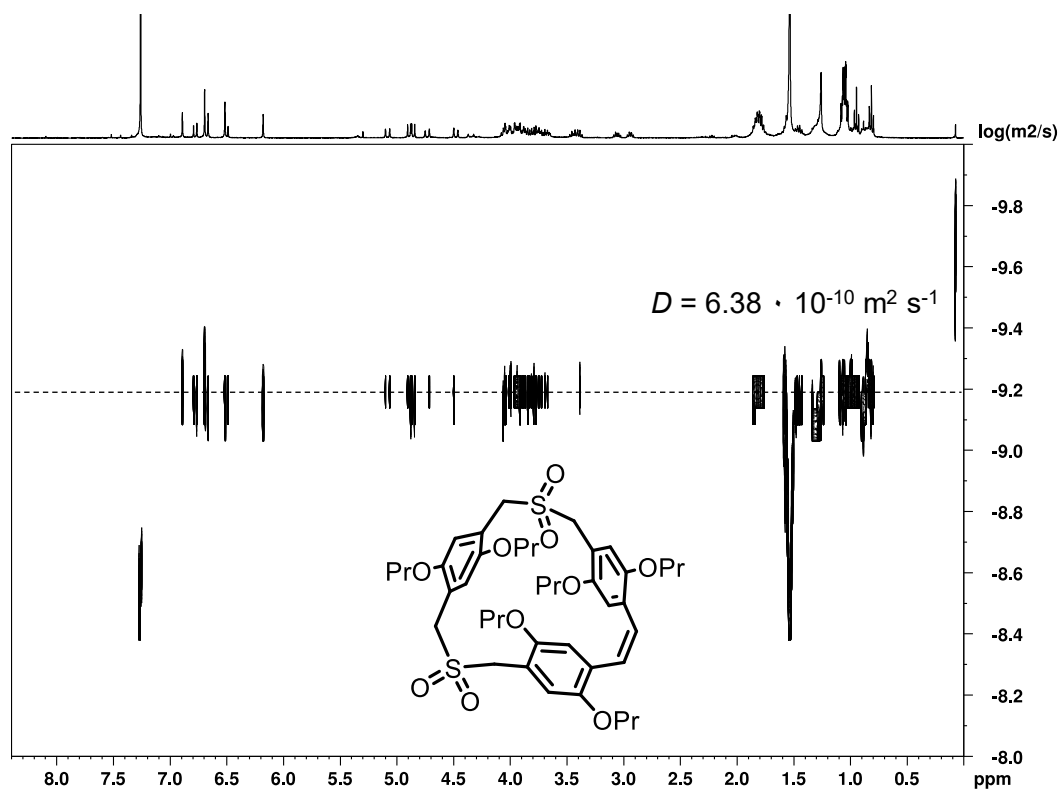


Abbildung 439: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-C=C-(SO₂)₂-3.

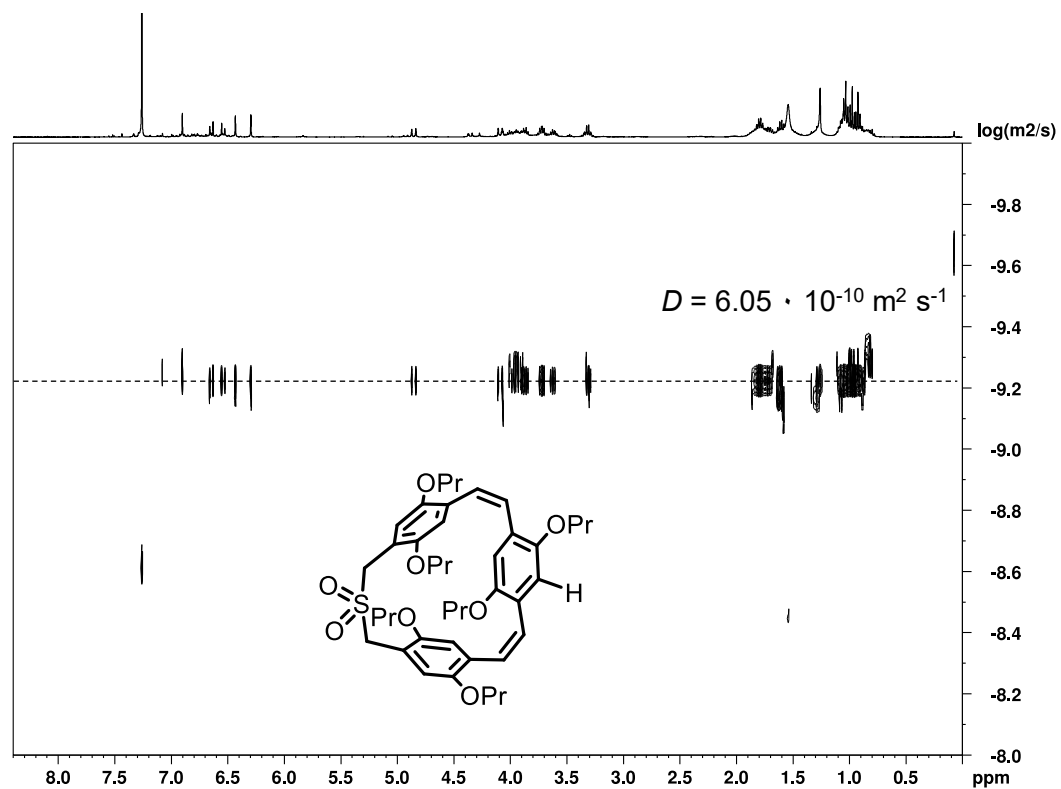


Abbildung 440: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-(C=C)₂-SO₂-3.

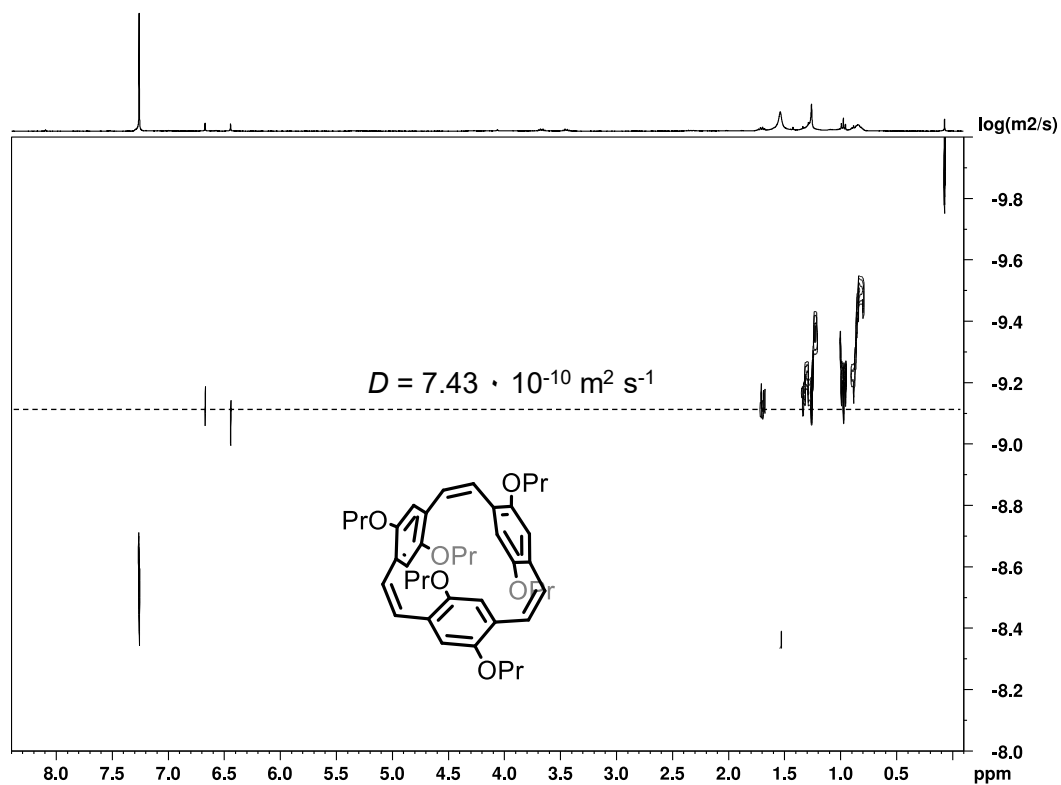


Abbildung 441: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-C=C-3.

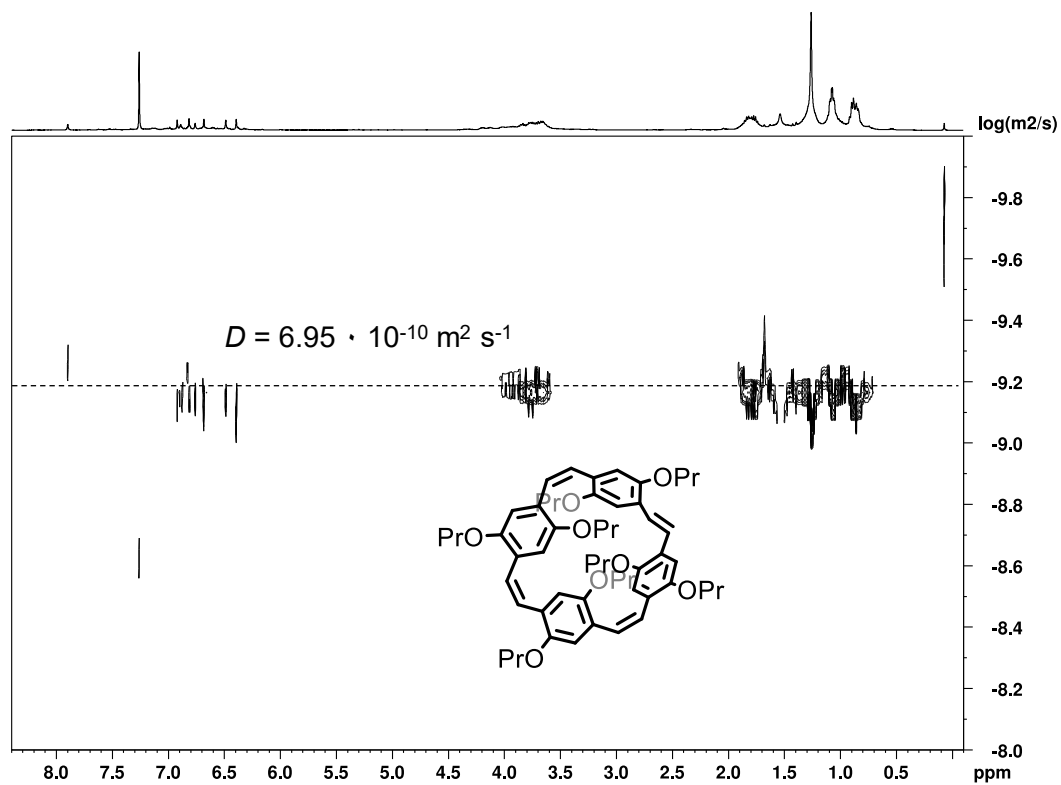


Abbildung 442: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-C=C-4.

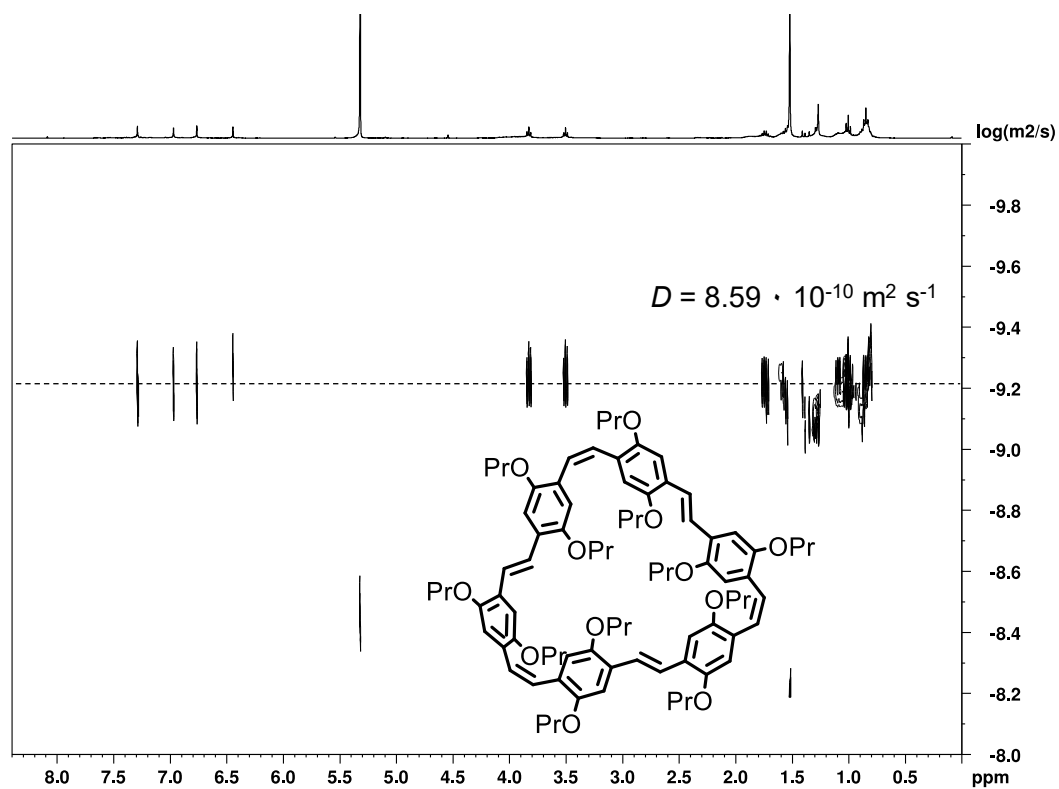


Abbildung 443: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-C=C-6.

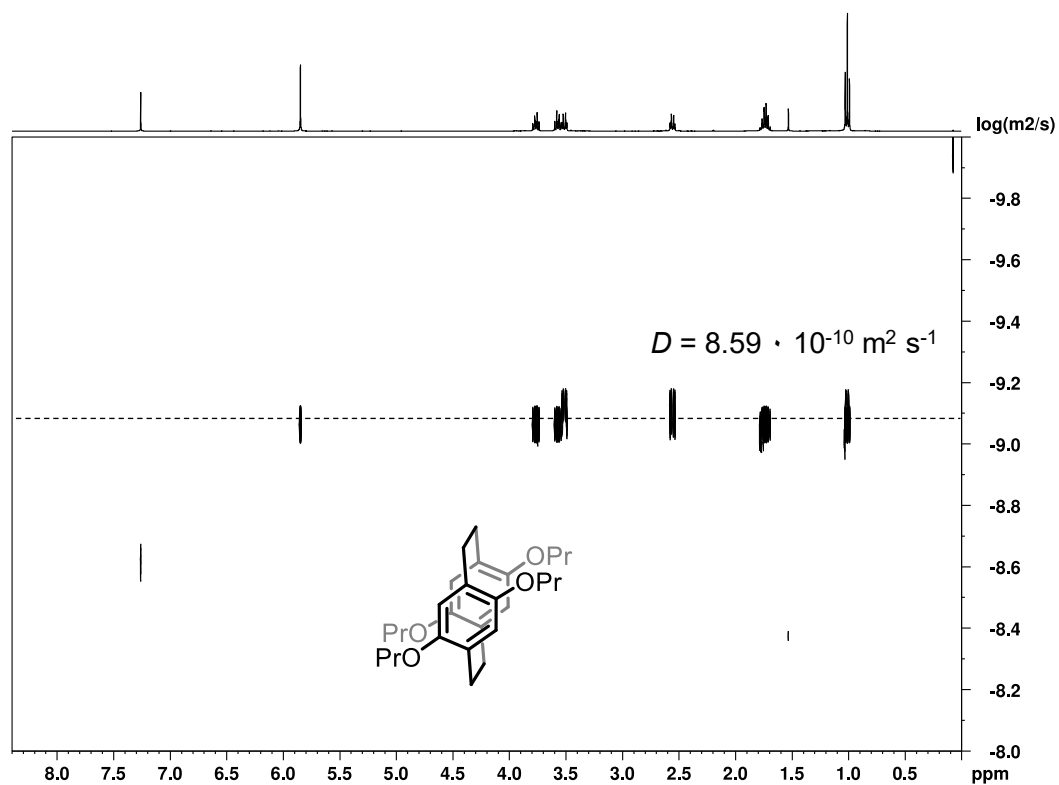


Abbildung 444: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-C-C-2_{sym}.

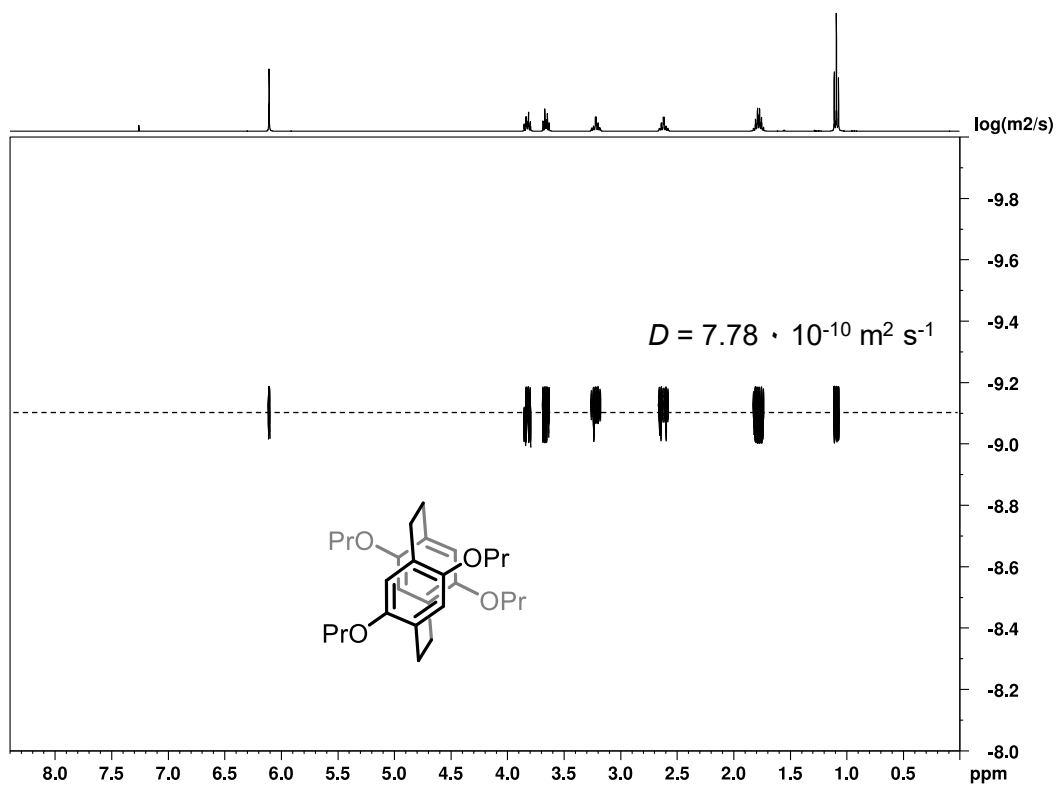


Abbildung 445: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von OPr-C-C-2_{anti}.

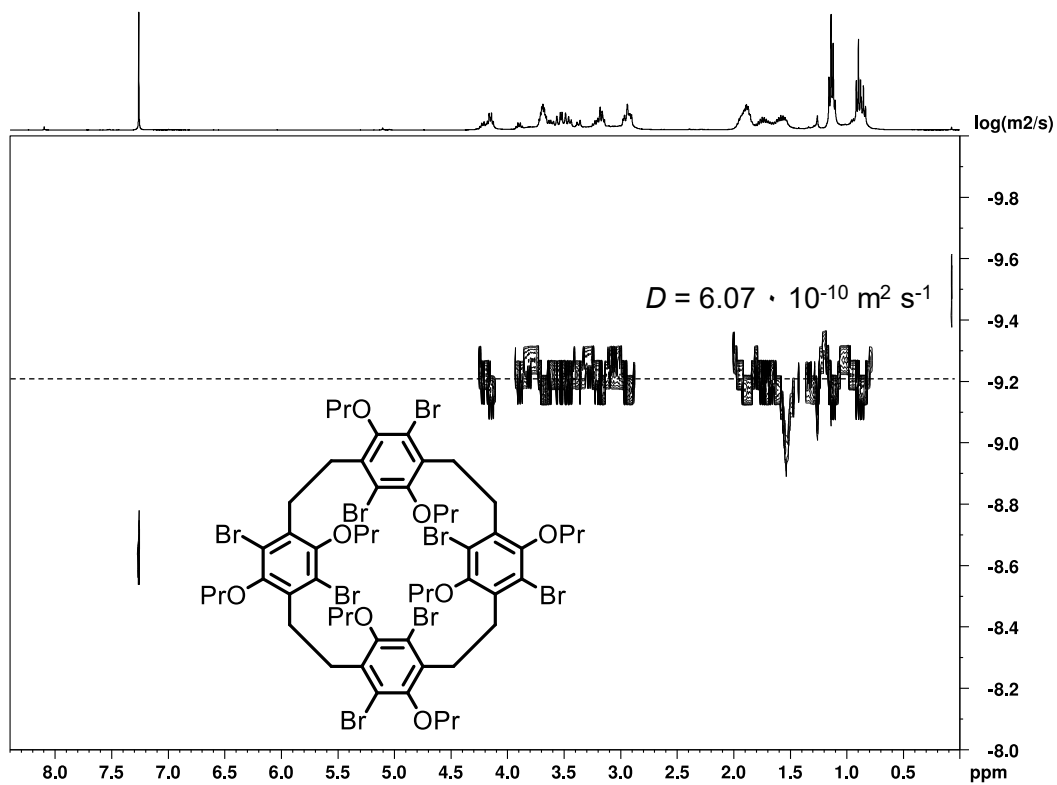
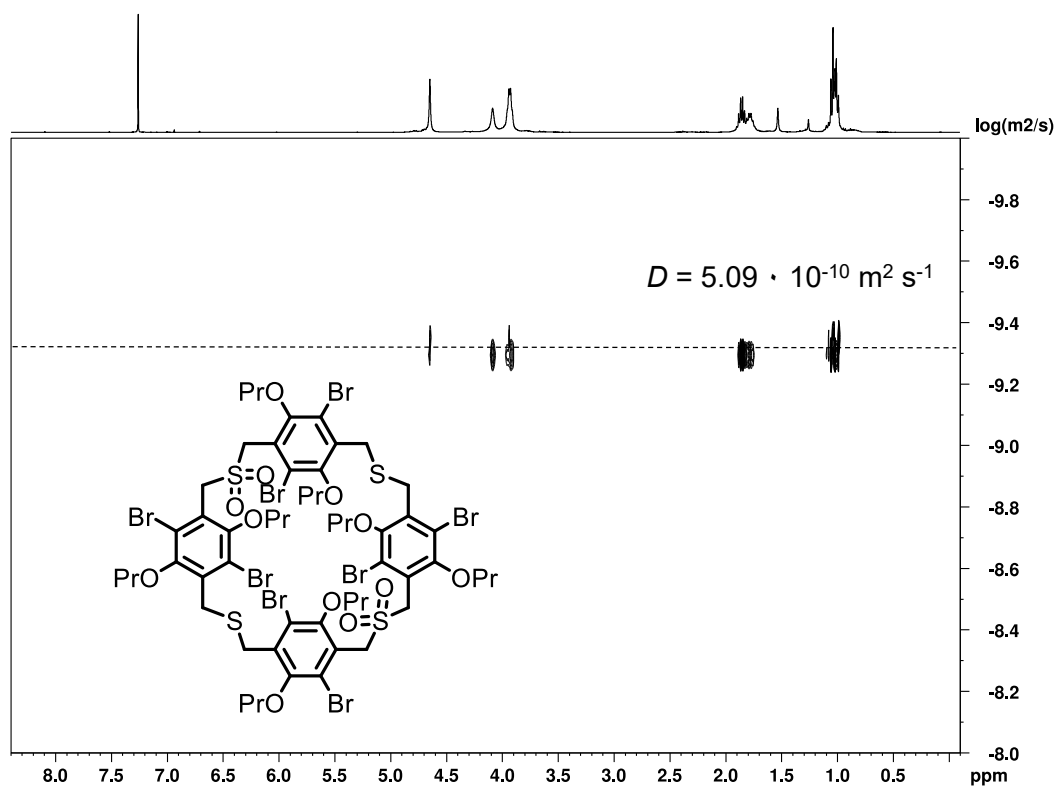
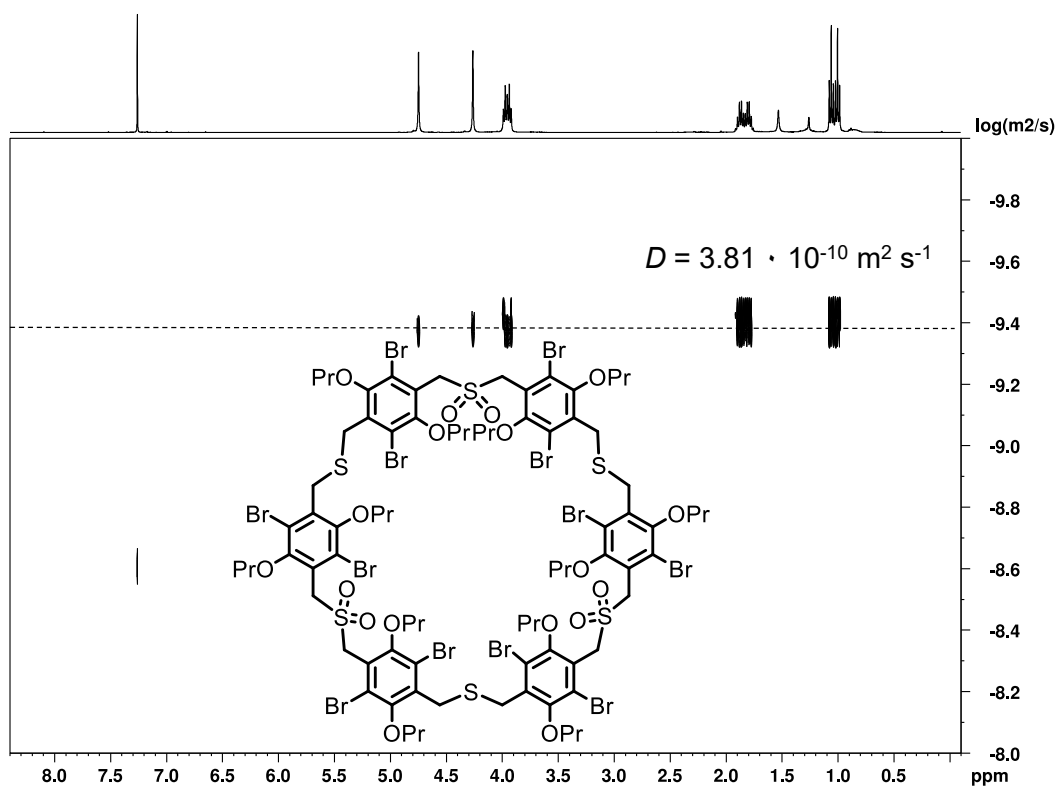


Abbildung 446: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-C-C-4.

Abbildung 447: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-S-SO₂-2.Abbildung 448: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von BrOPr-S-SO₂-3.

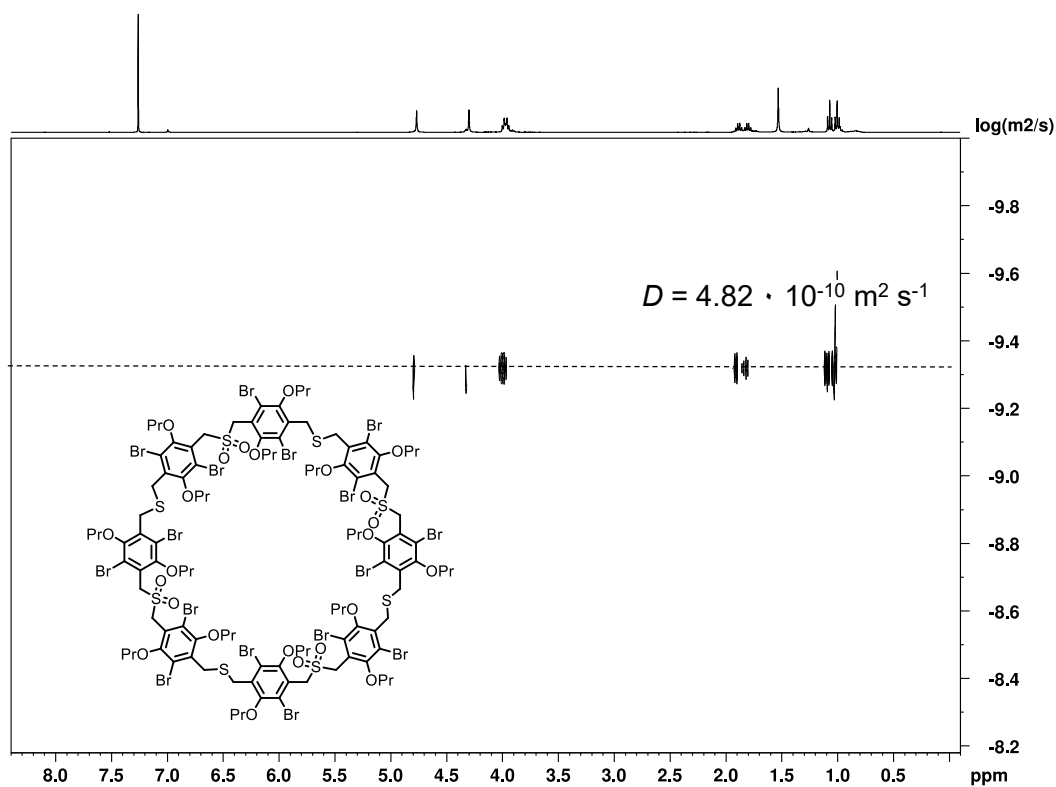


Abbildung 449: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-SO₂-4**.

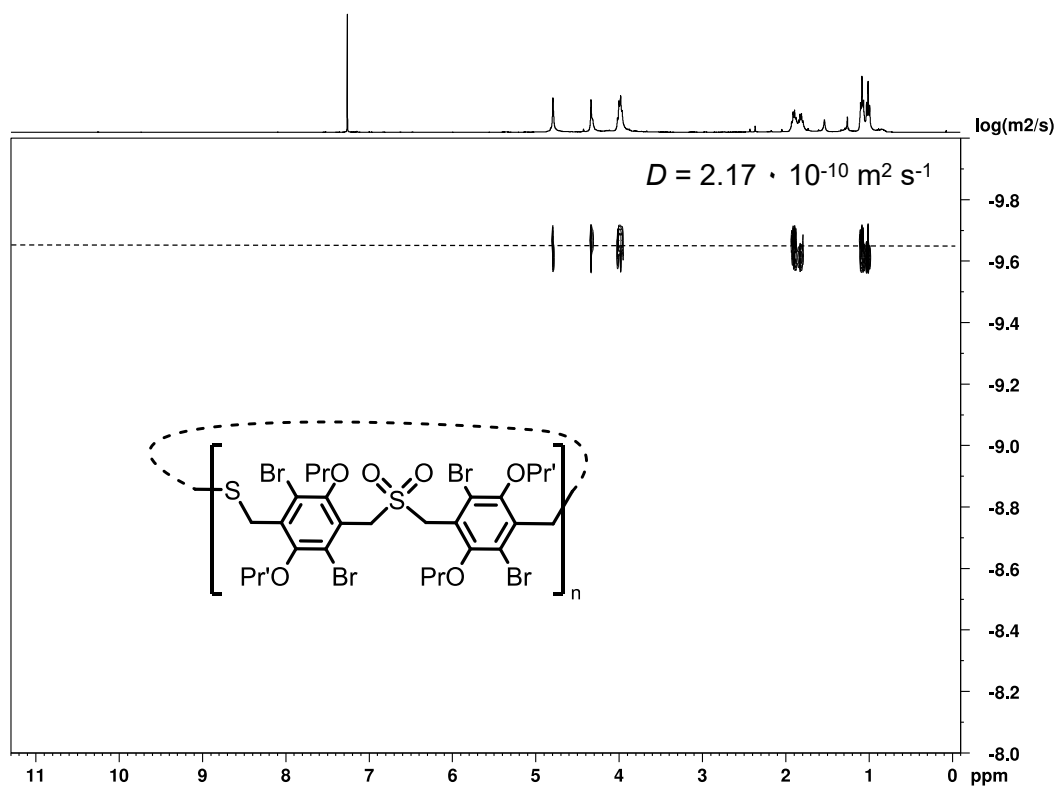


Abbildung 450: ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, CDCl_3) von **BrOPr-S-SO₂-n**.

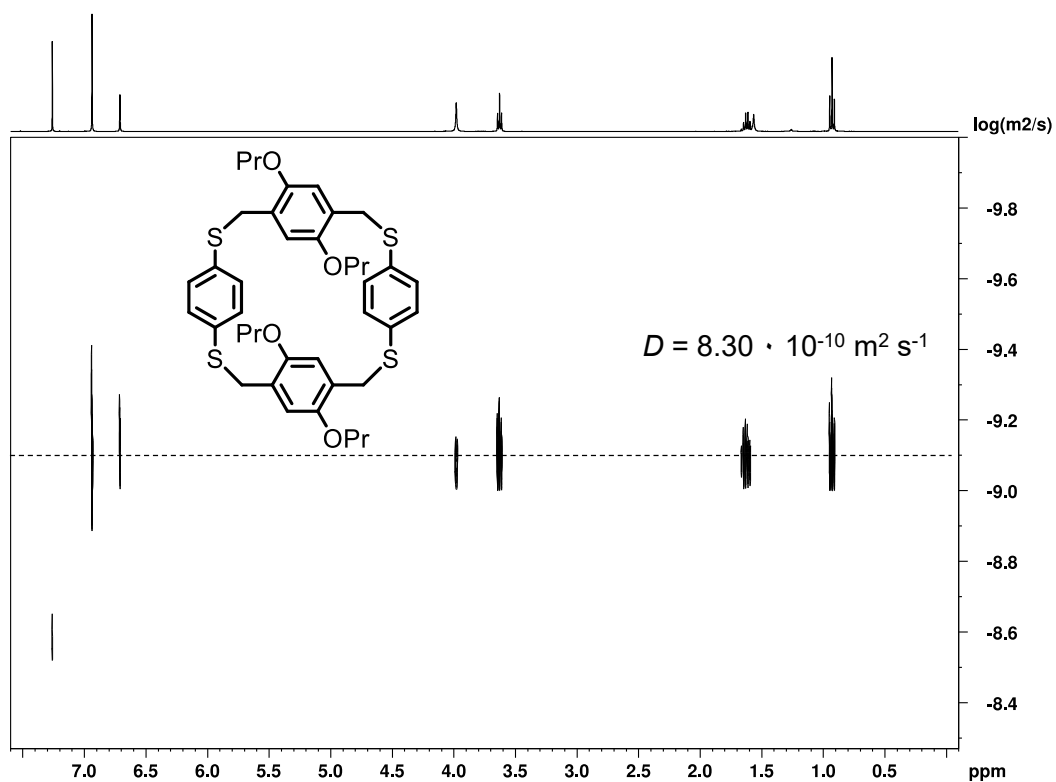


Abbildung 451: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[2+2].

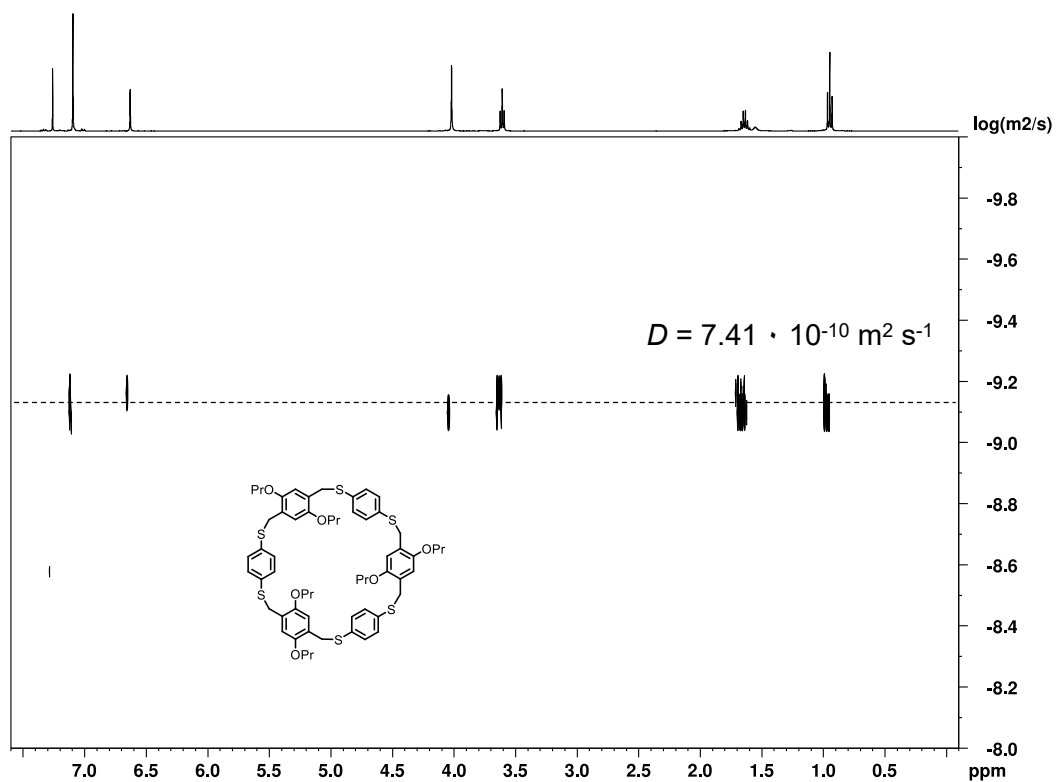


Abbildung 452: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[3+3].

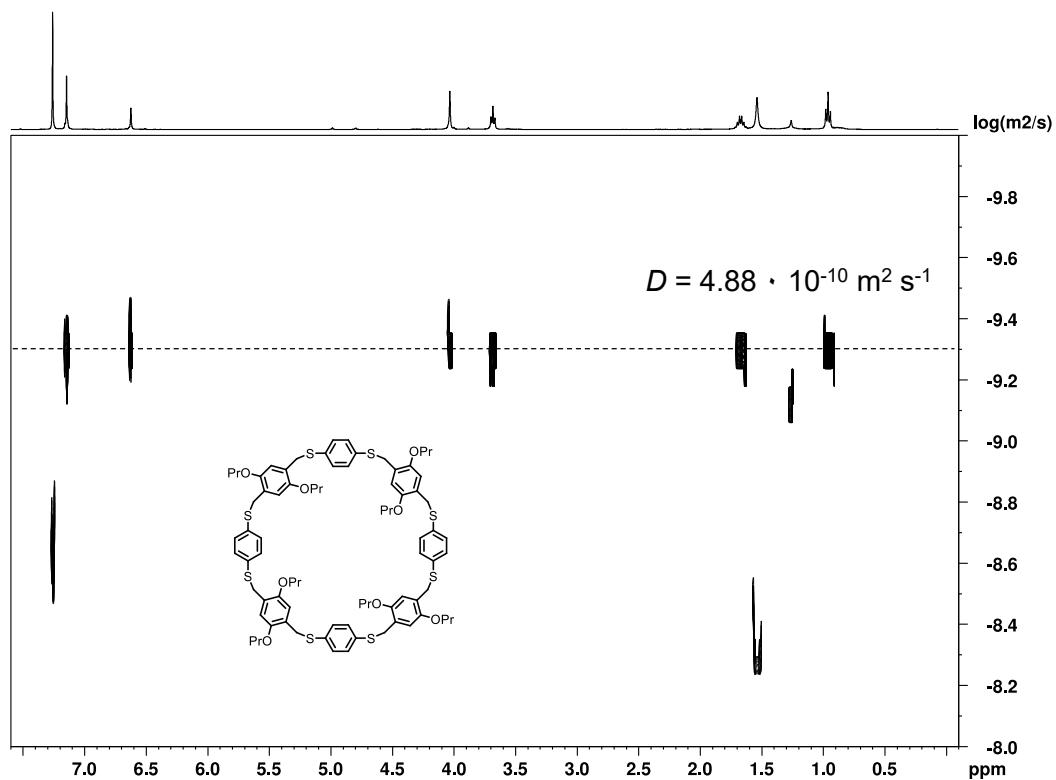


Abbildung 453: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[4+4].

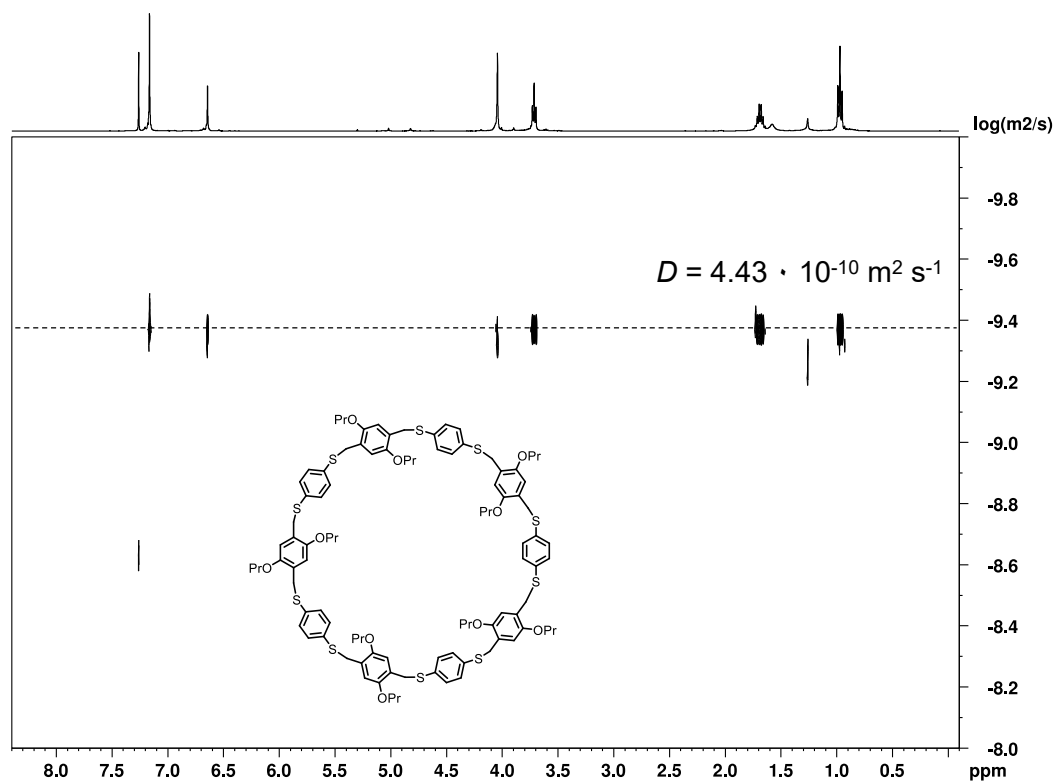
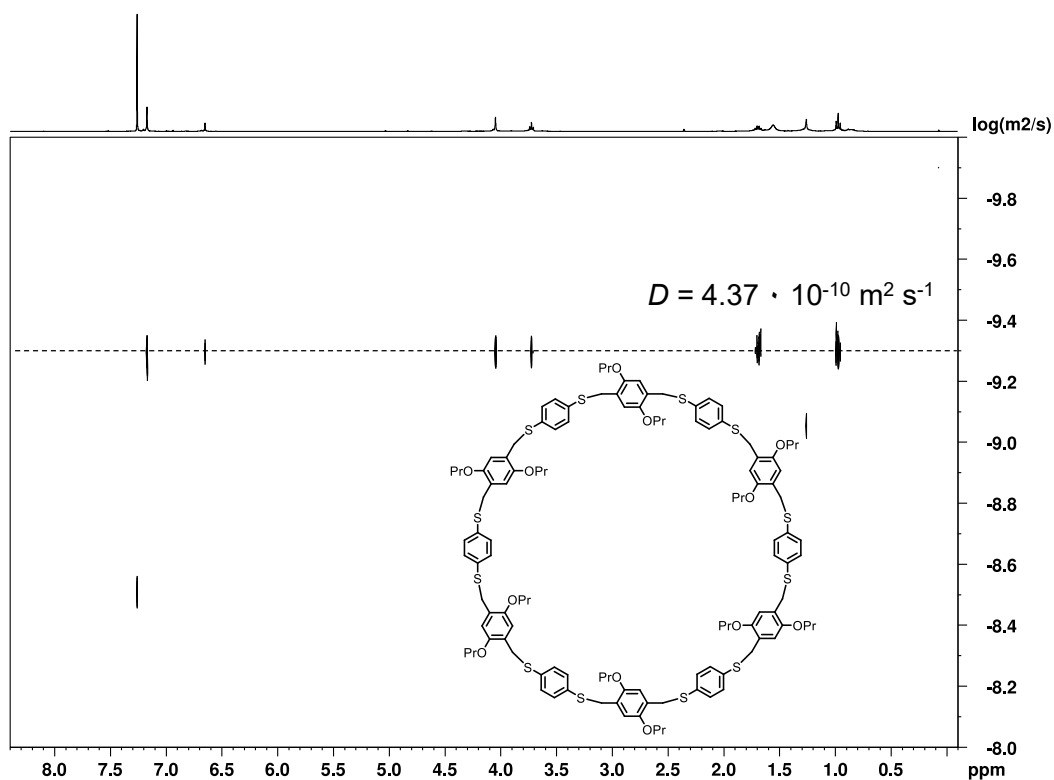
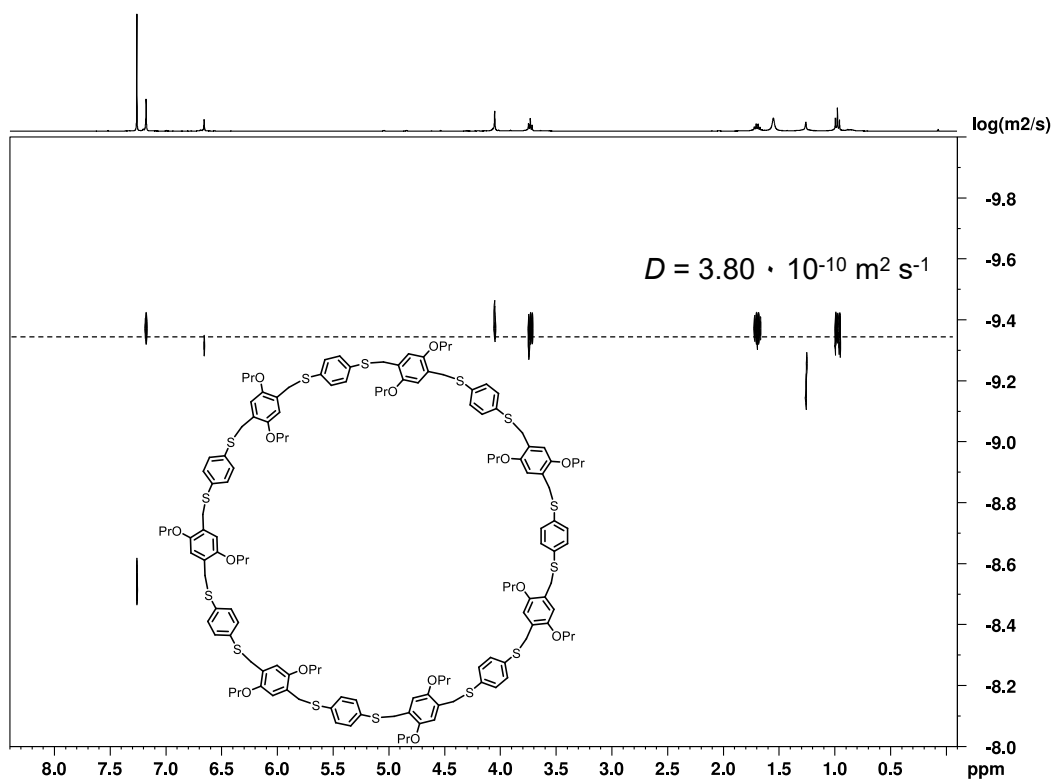


Abbildung 454: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[5+5].

Abbildung 455: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[6+6].Abbildung 456: ¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CDCl₃) von H-OPr-[7+7].

C. NMR-Messungen bei variiertem Temperatur

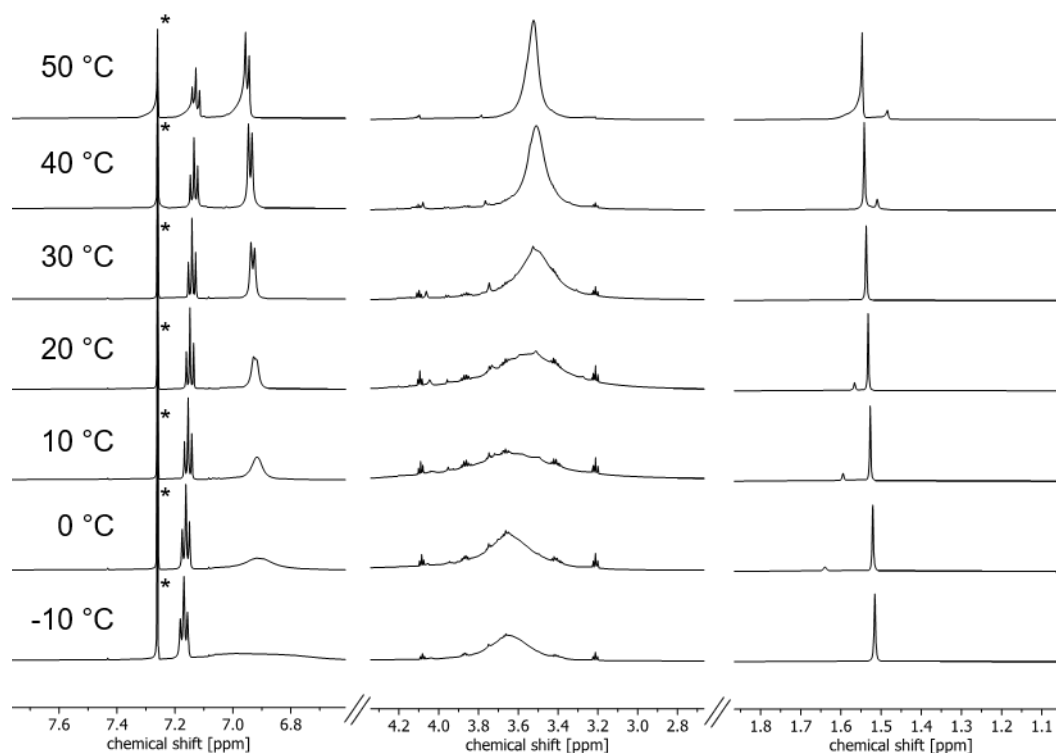


Abbildung 457: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von **Bu-SS-3**. *Lösungsmittel.

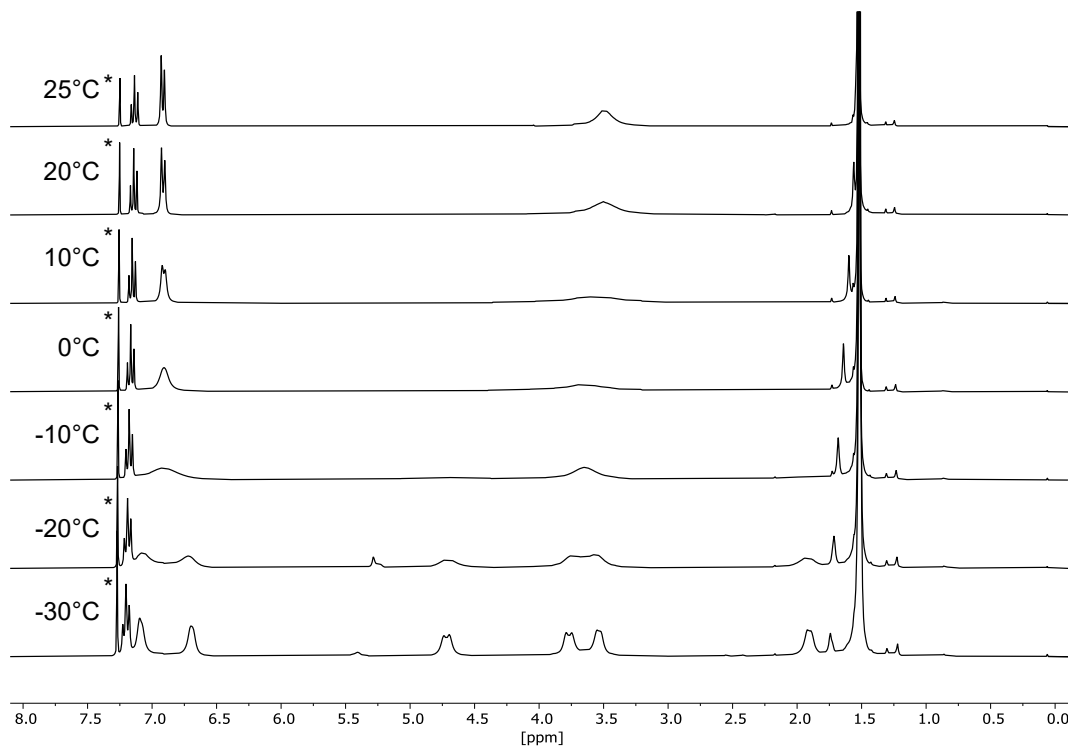


Abbildung 458: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von **Bu-SS-3**. * CHCl_3 .

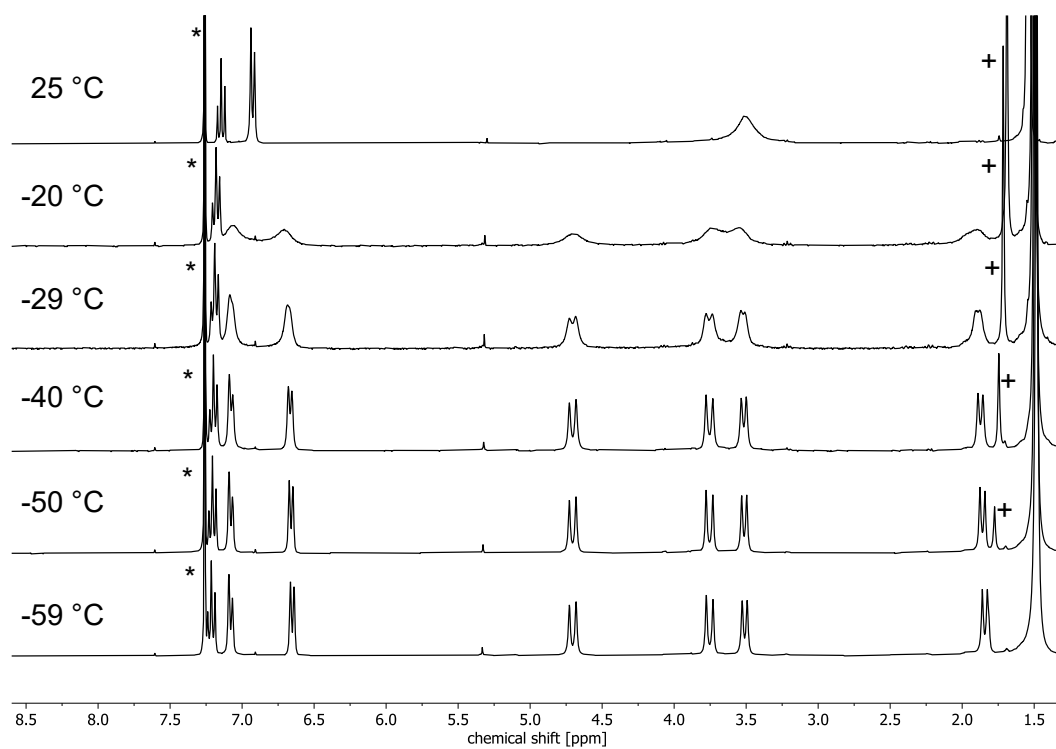


Abbildung 459: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von **Bu-SS-3**. * CHCl_3 . +Wasser.

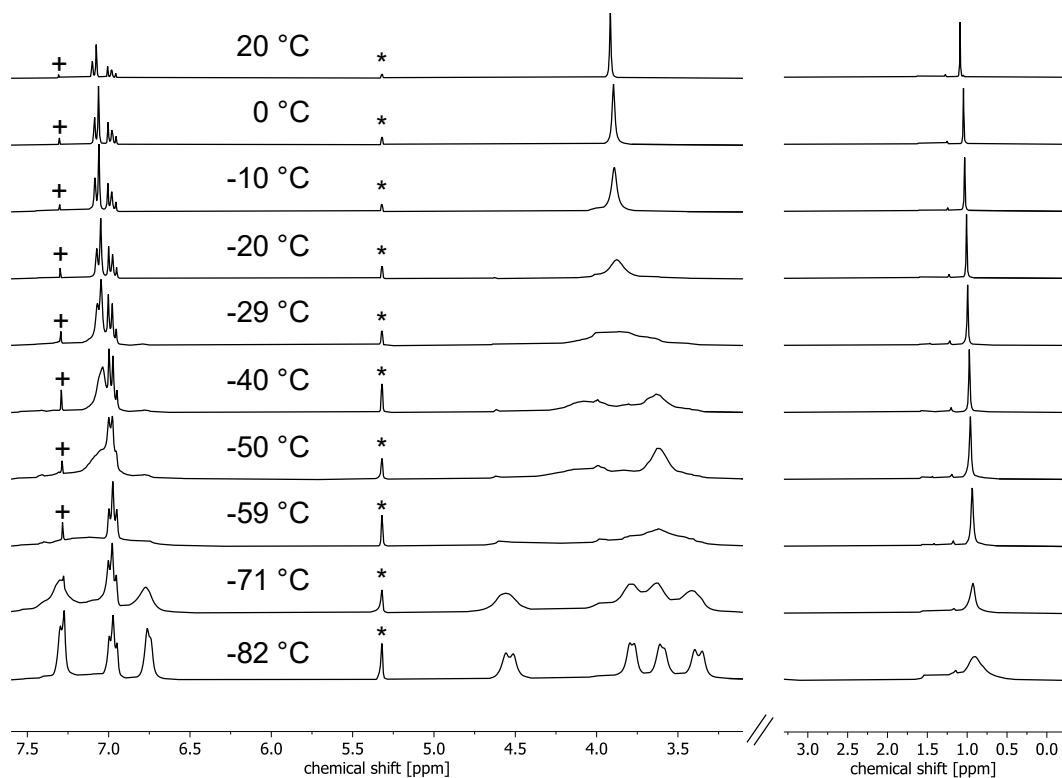


Abbildung 460: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) bei verschiedenen Temperaturen von **Bu-S-4**. * DCM . + CHCl_3 .

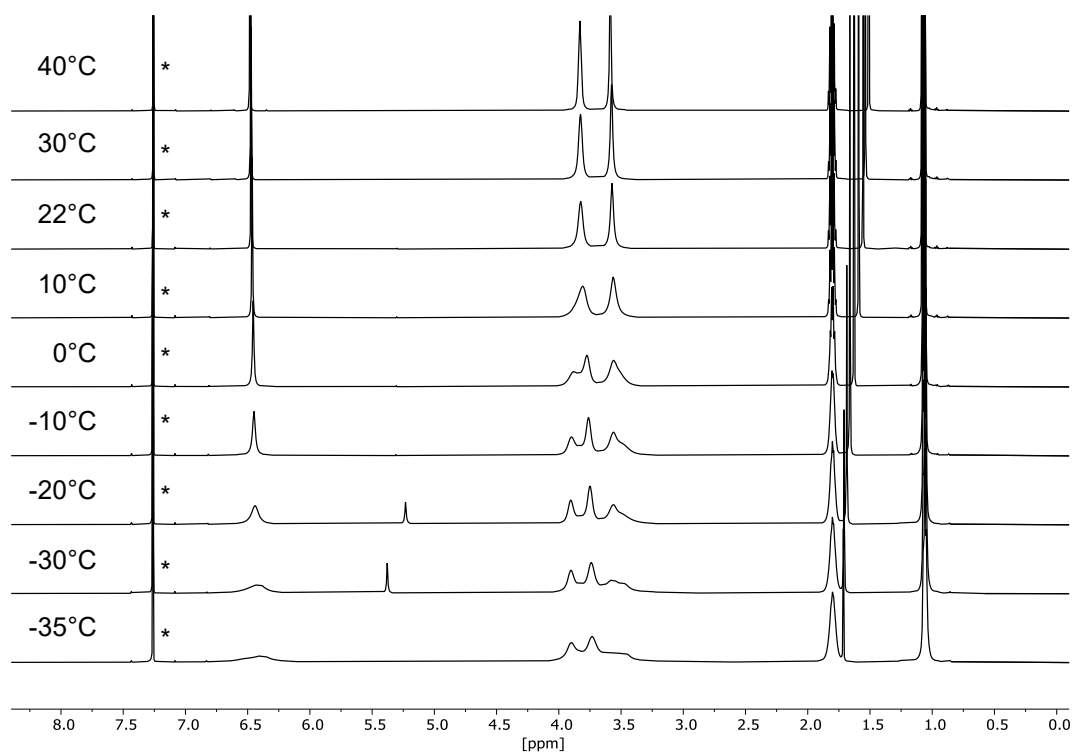


Abbildung 461: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von **OPr-SS-3_{syn/anti}**. * CHCl_3 .

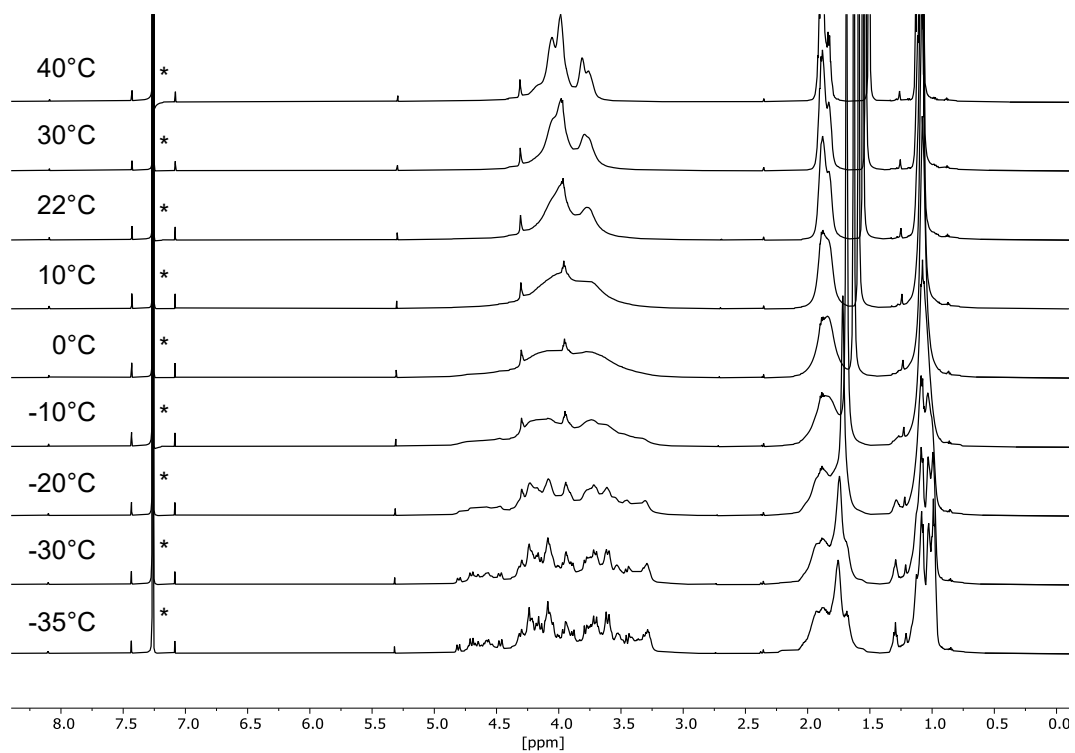


Abbildung 462: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-SS-3_{syn/anti}**. * CHCl_3 .

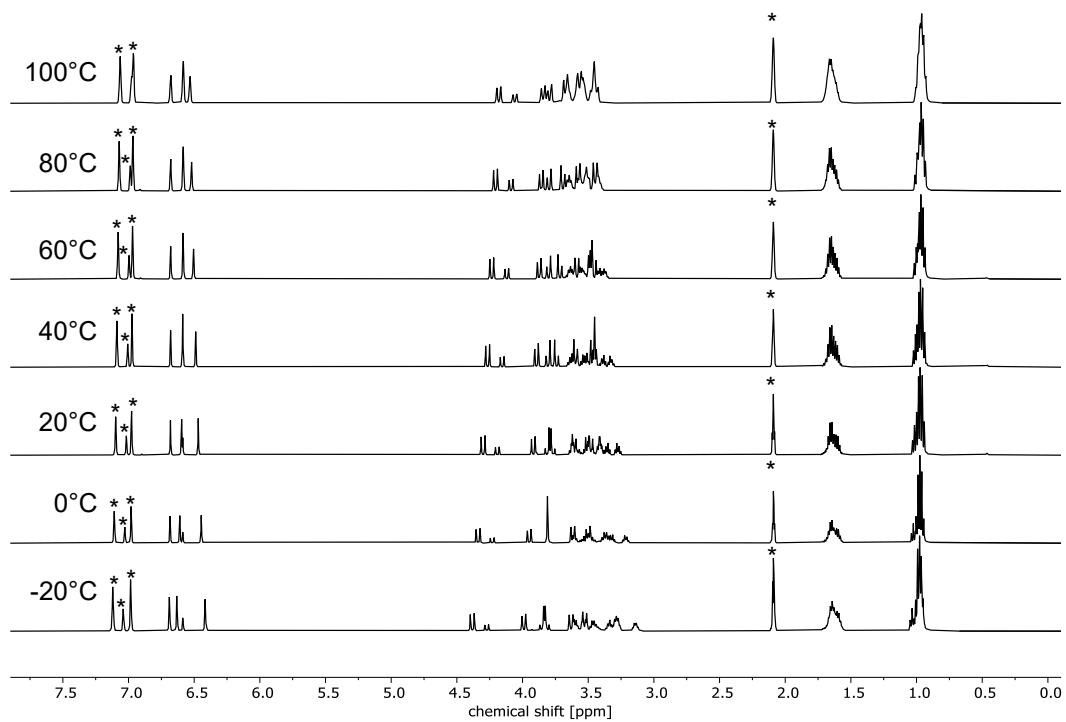


Abbildung 463: ¹H-NMR (500 MHz, Toluol-d₈) bei verschiedenen Temperaturen von **OPr-S-3**_{syn/anti}. *Toluol.

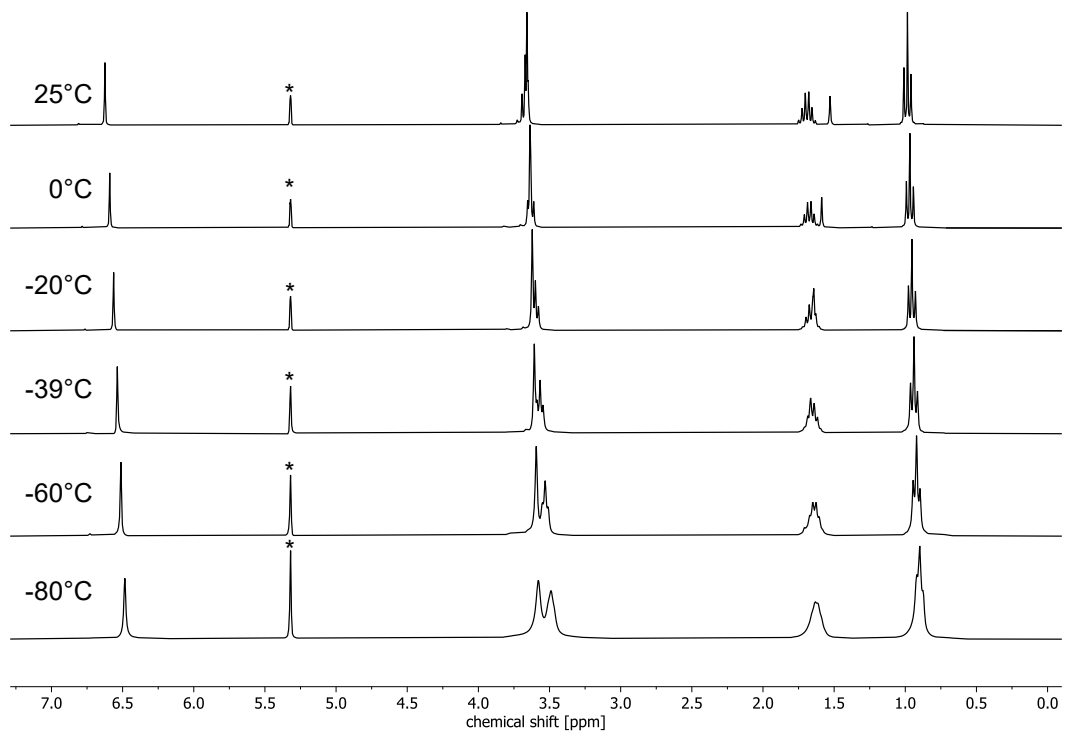


Abbildung 464: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) bei verschiedenen Temperaturen von **OPr-S-4**. *DCM.

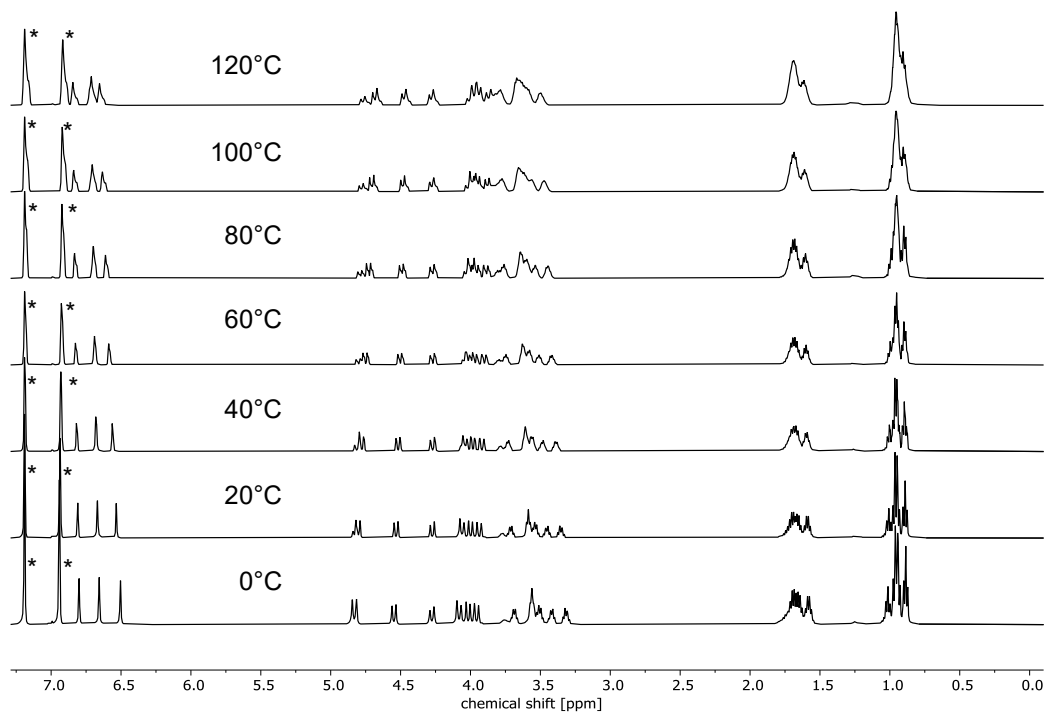


Abbildung 465: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, oDCB-d_4) bei verschiedenen Temperaturen von **OPr-SO₂-3_{syn/anti}**. * oDCB .

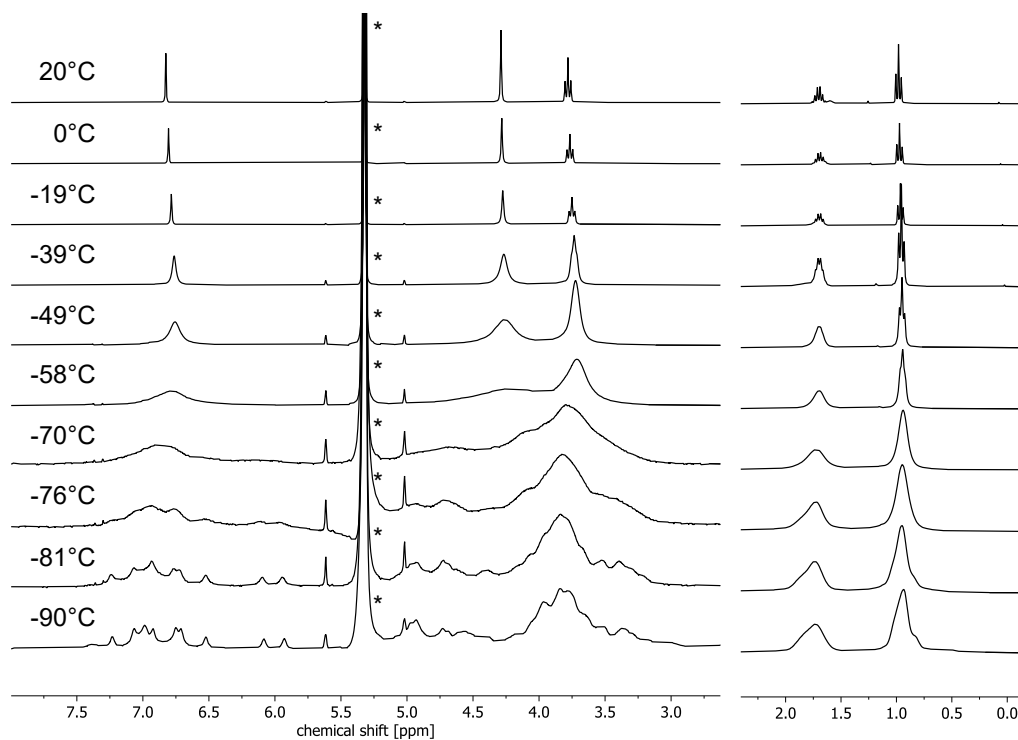


Abbildung 466: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) bei verschiedenen Temperaturen von **OPr-SO₂-4**. *DCM.

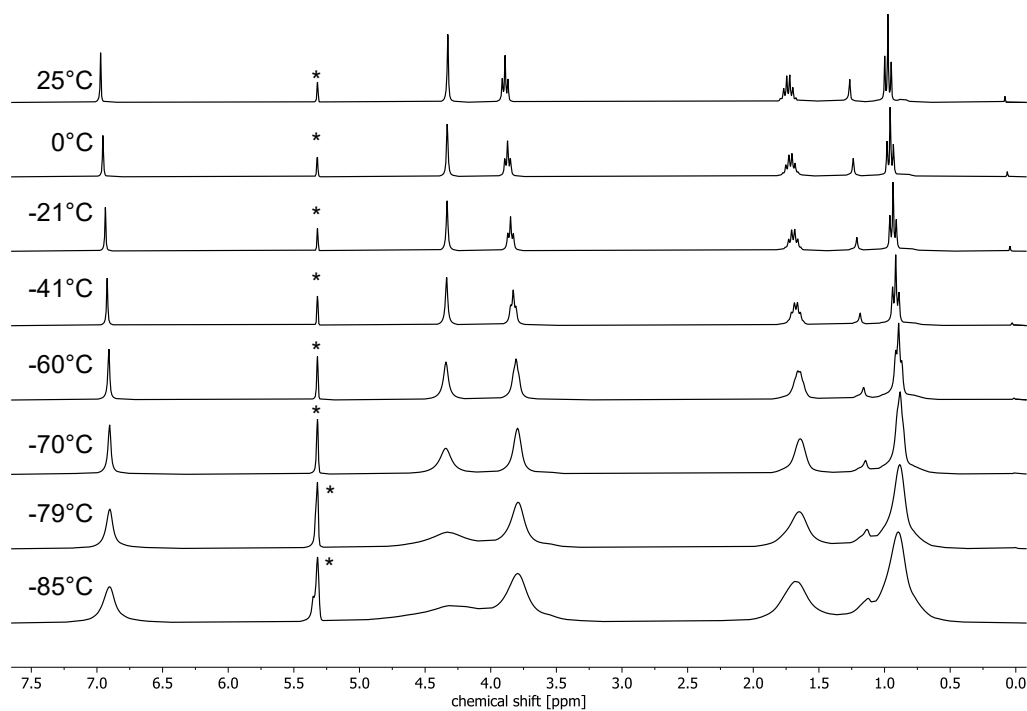


Abbildung 467: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) bei verschiedenen Temperaturen von **OPr-SO₂-6**. *DCM.

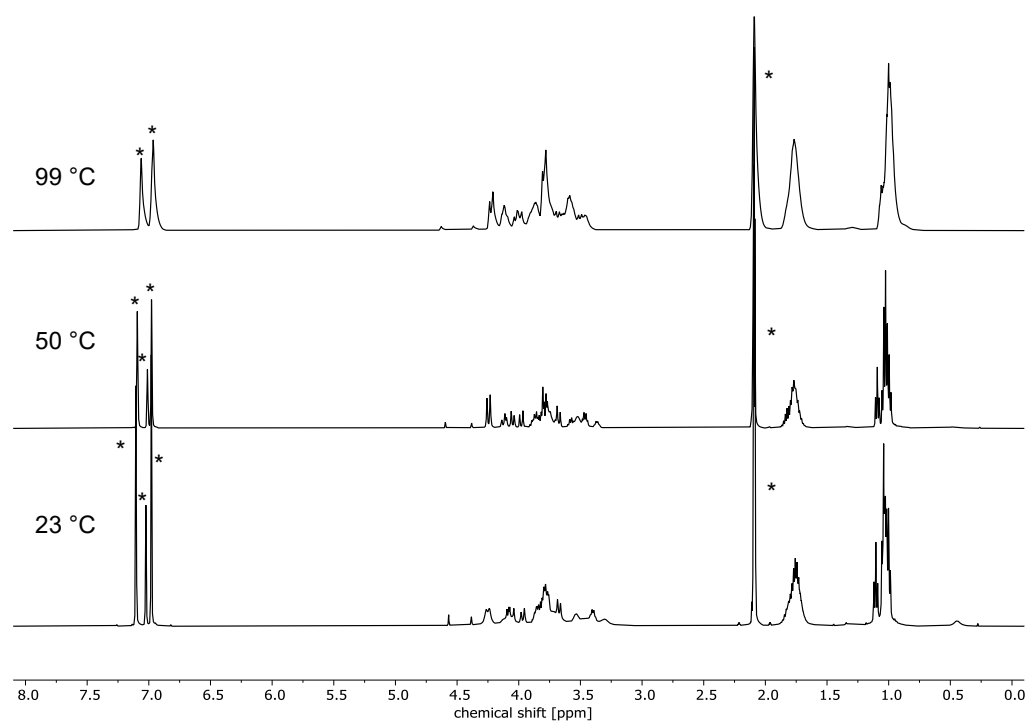


Abbildung 468: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol-d_8) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-S-3_{syn/anti}**. *Toluol.

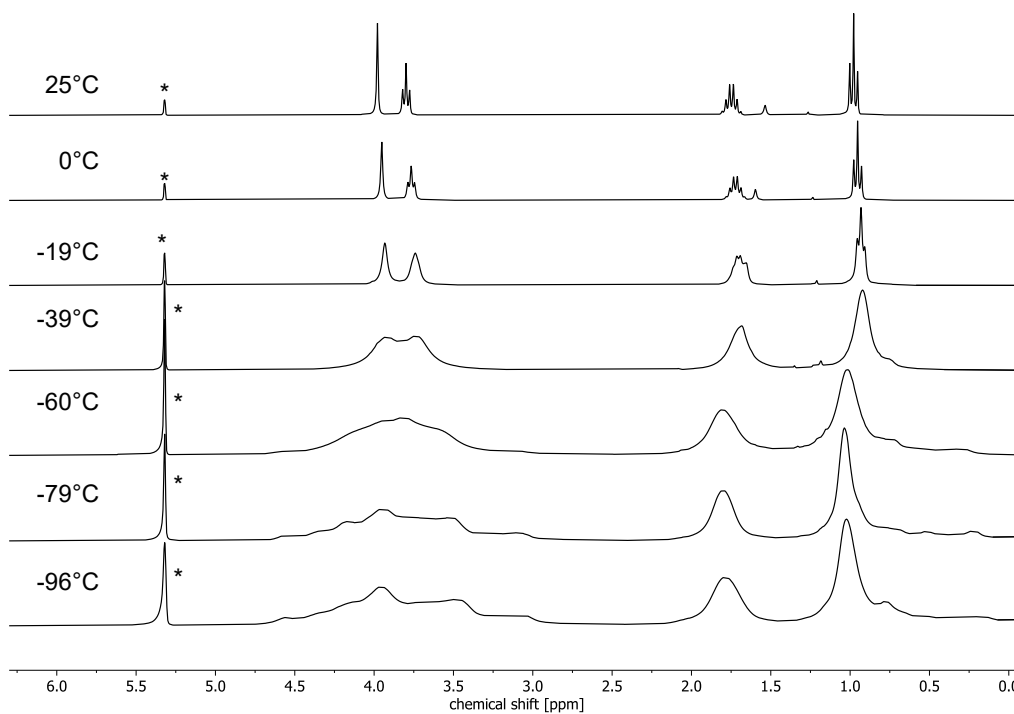


Abbildung 469: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-S-4**. *DCM.

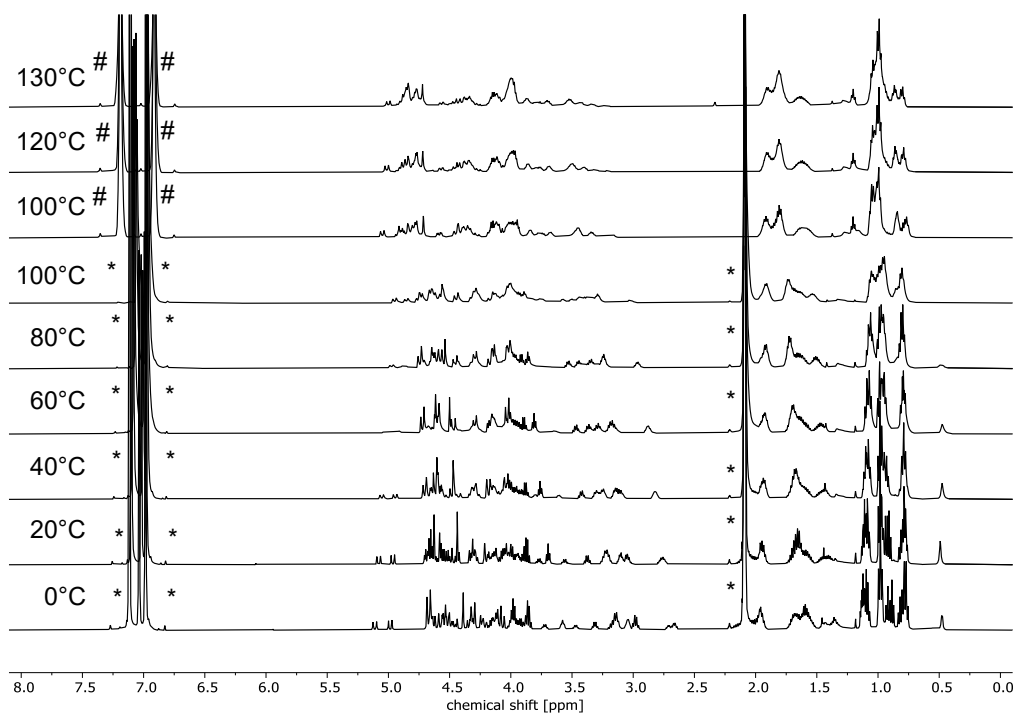


Abbildung 470: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8 , oDCB- d_4) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-SO(SO₂)₂-3_{syn/anti}**. *Toluol. #oDCB.

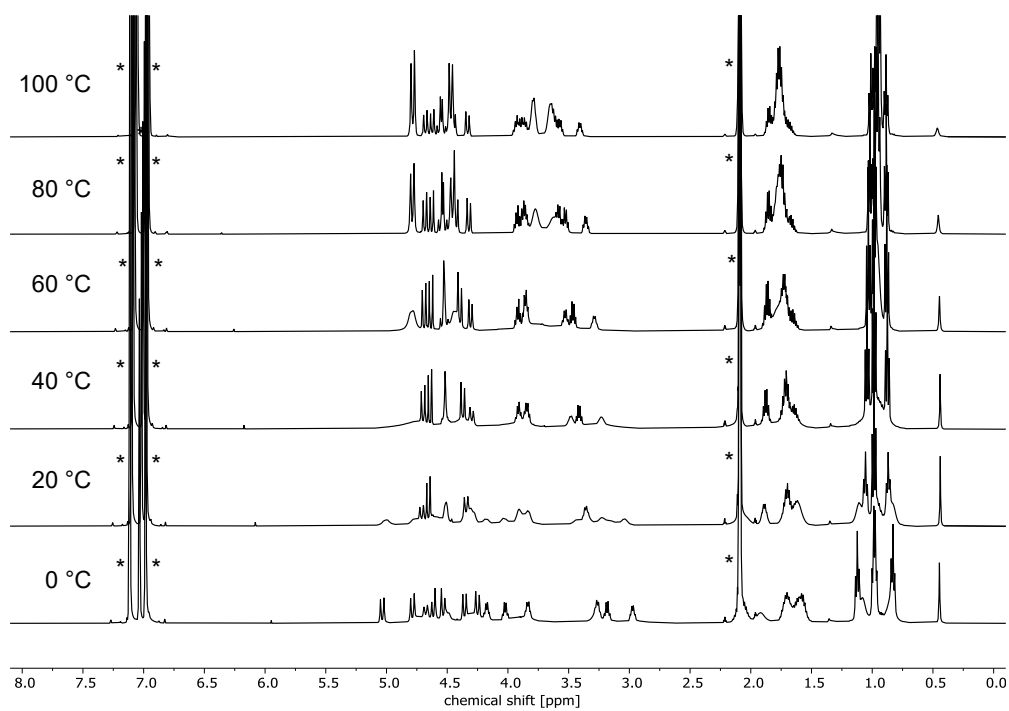


Abbildung 471: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol-d_8) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-SO₂-3_{syn/anti}**. *Toluol.

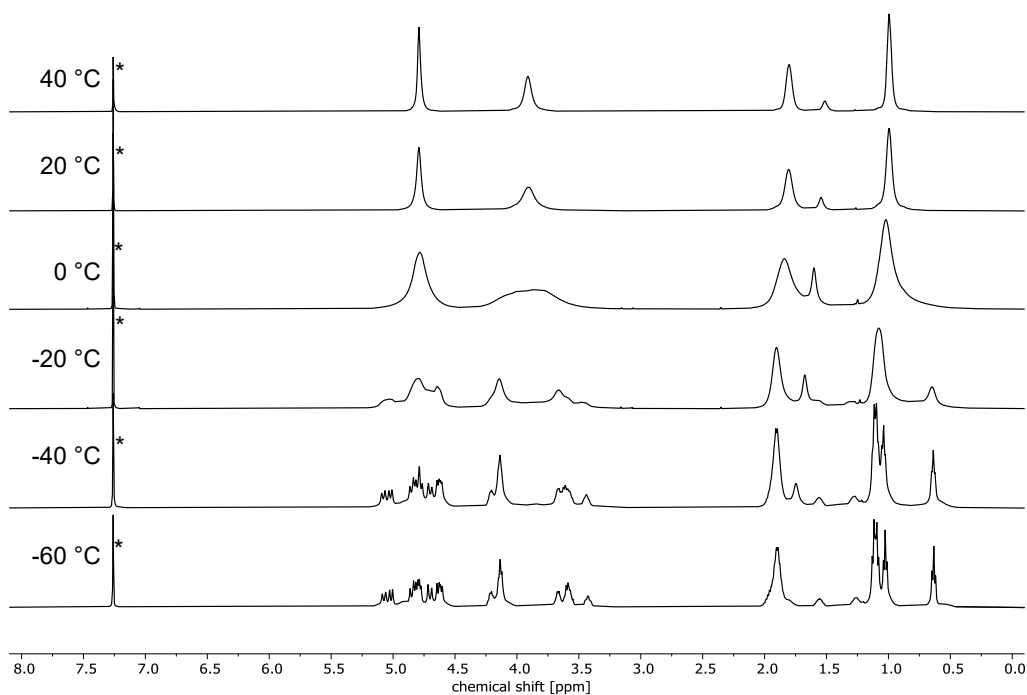


Abbildung 472: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-SO₂-4**. * CHCl_3 .

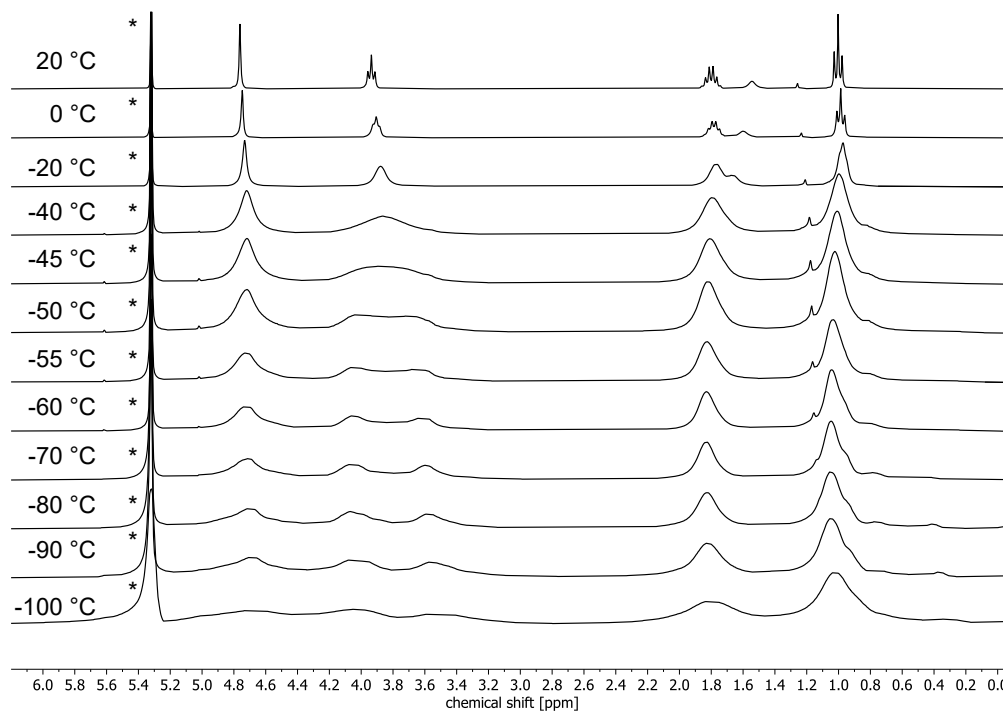


Abbildung 473: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) bei verschiedenen Temperaturen von BrOPr-SO₂-5. *CHCl₃.

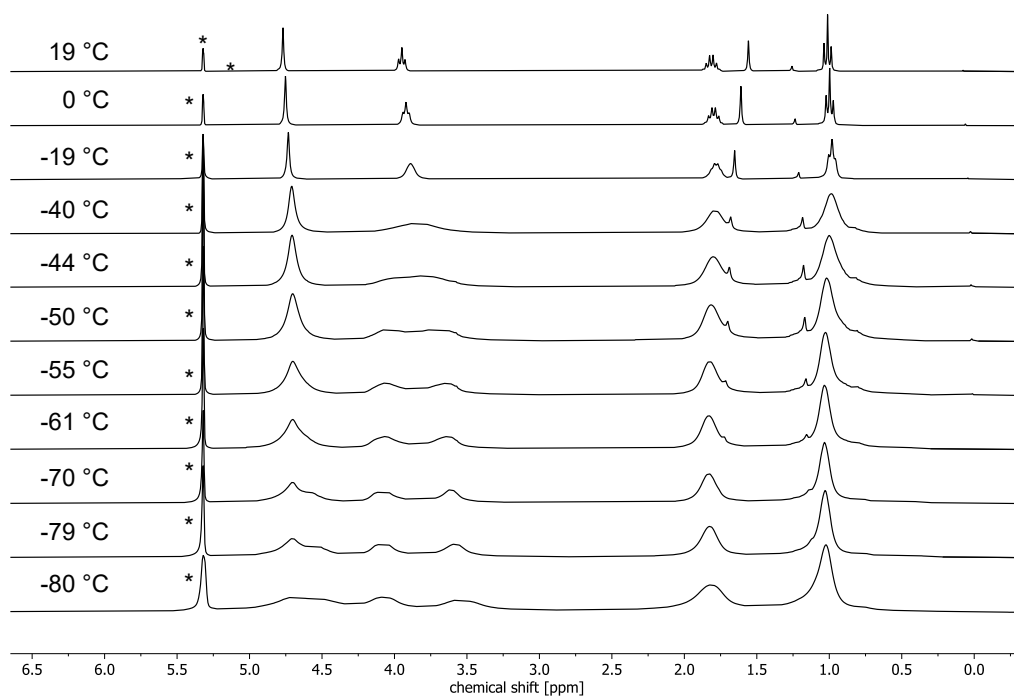


Abbildung 474: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) bei verschiedenen Temperaturen von BrOPr-SO₂-6. *CHCl₃.

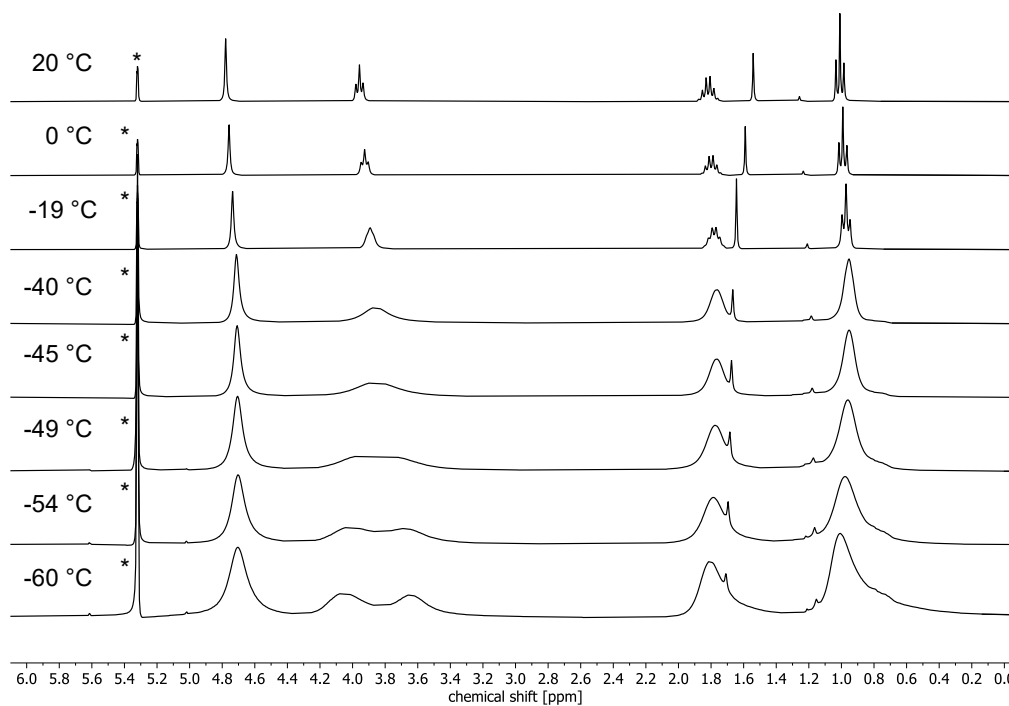


Abbildung 475: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-SO₂-7**. CHCl_3 .

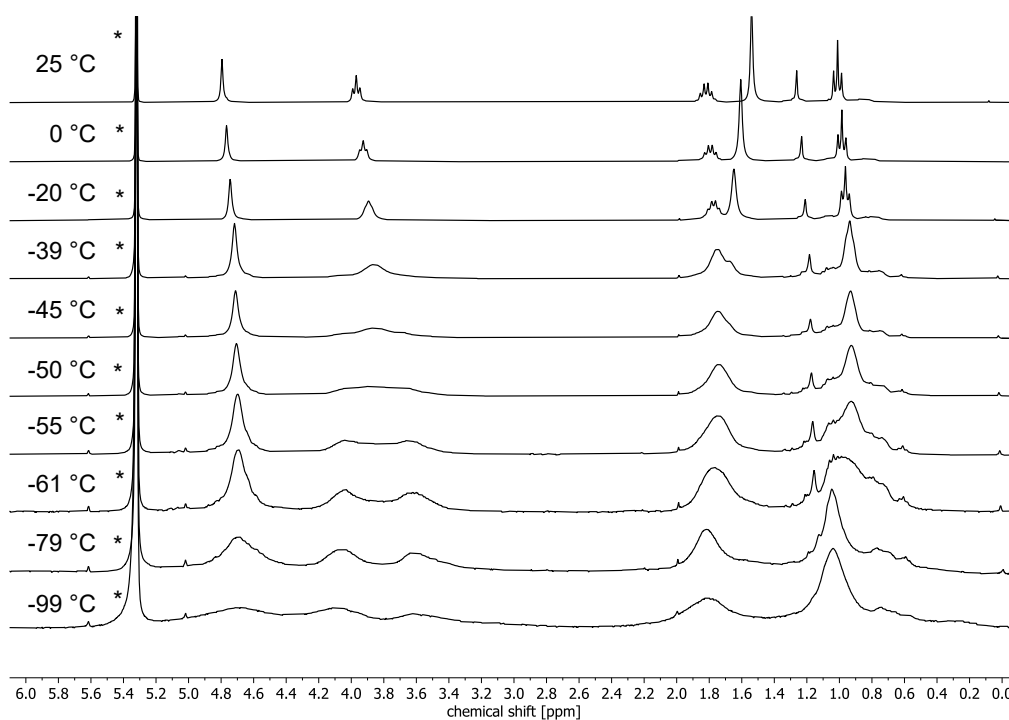


Abbildung 476: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-SO₂-8**. CHCl_3 .

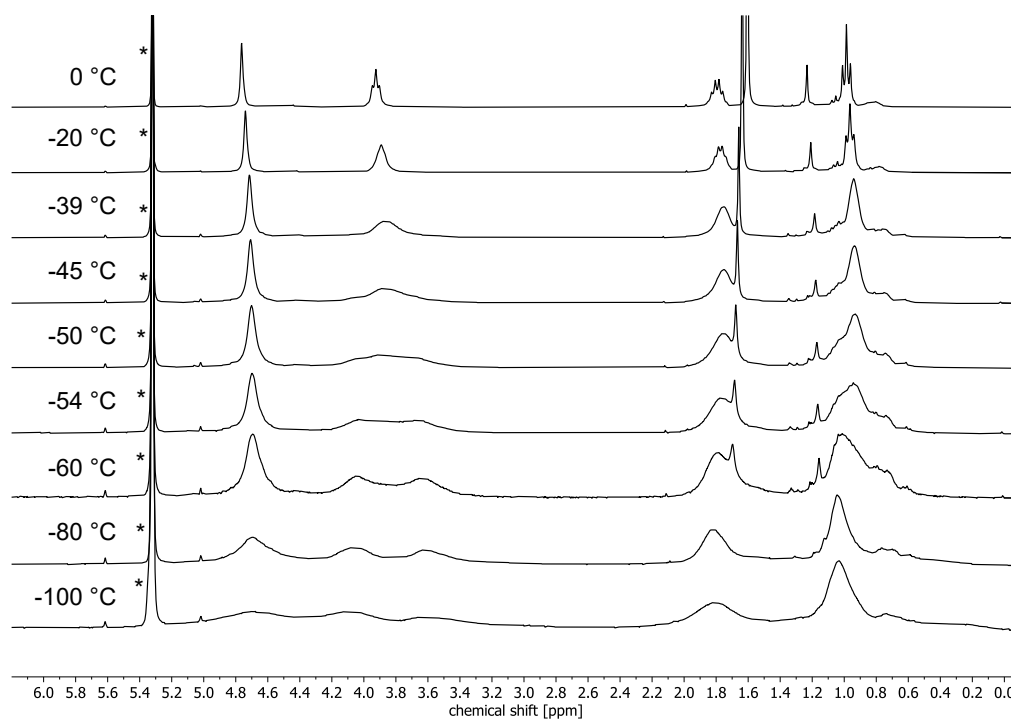


Abbildung 477: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-SO₂-9**. CHCl_3 .

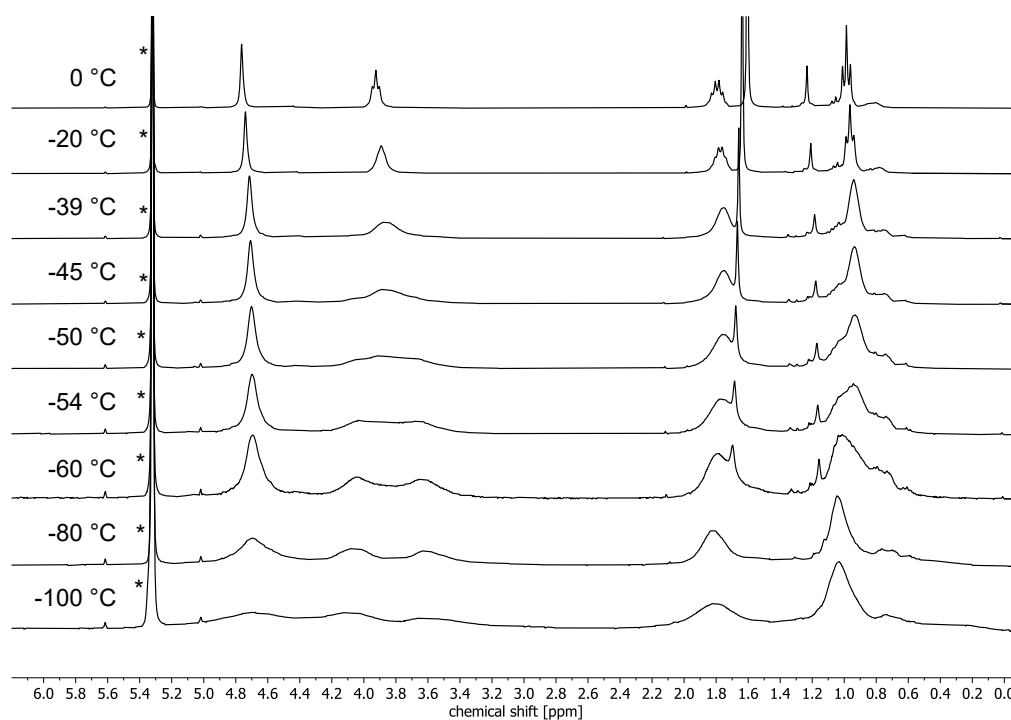


Abbildung 478: $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, TCE-d_2) bei verschiedenen Temperaturen von **BrOPr-C-C-4**. *TCE.

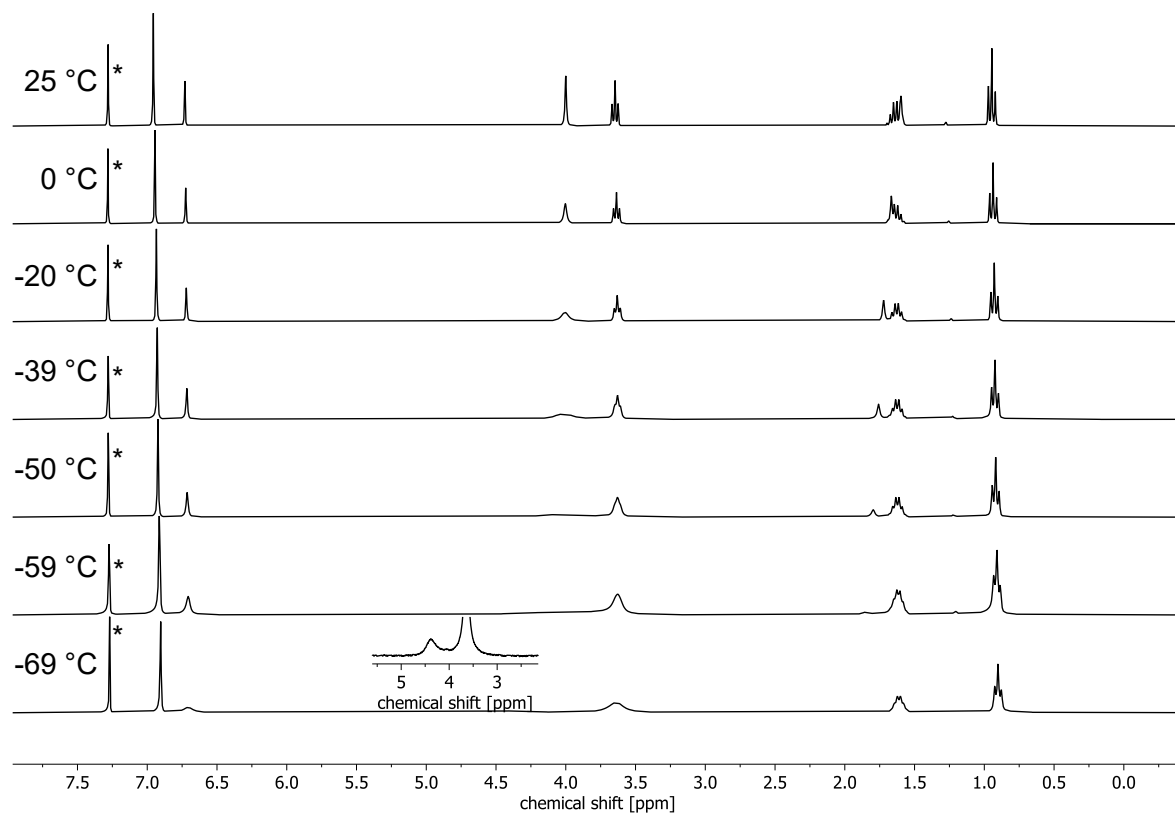


Abbildung 479: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) bei verschiedenen Temperaturen von H-OPr-[2+2]. * CHCl_3 .

D. IR-Spektren

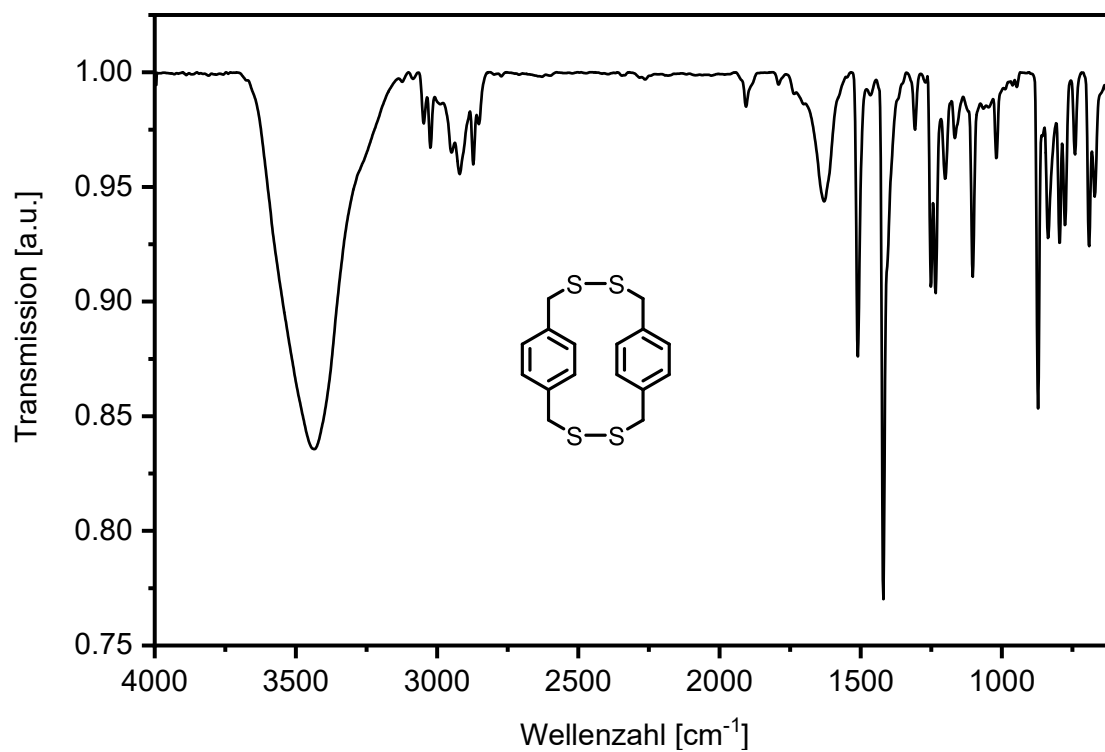


Abbildung 480: IR-Spektrum (KBr) von Disulfid-Dimer H-SS-2.

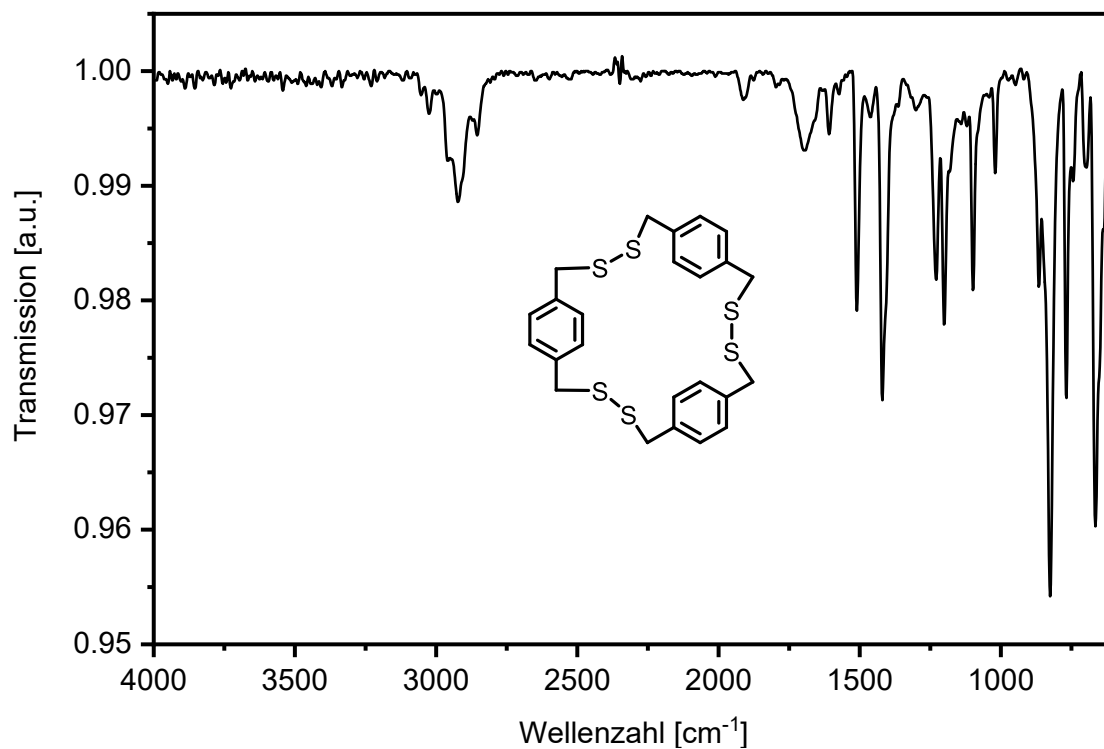


Abbildung 481: IR-Spektrum (ATR) von Disulfid-Trimer H-SS-3.

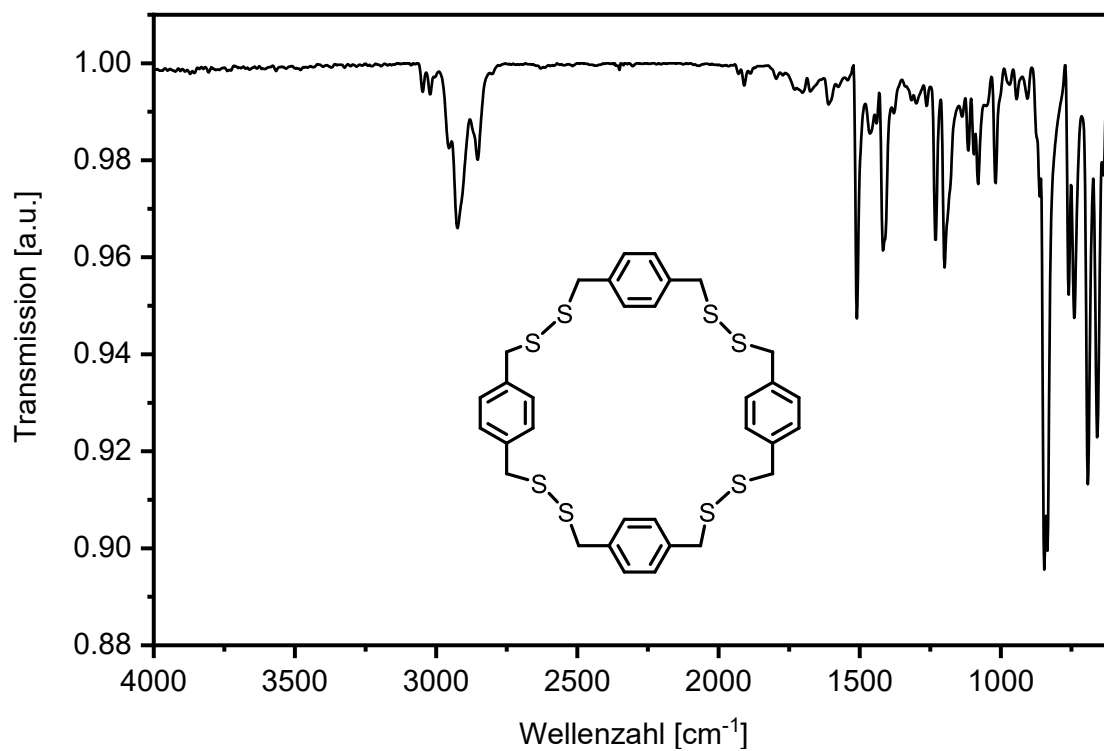


Abbildung 482: IR-Spektrum (ATR) von Disulfid-Tetramer H-SS-4.

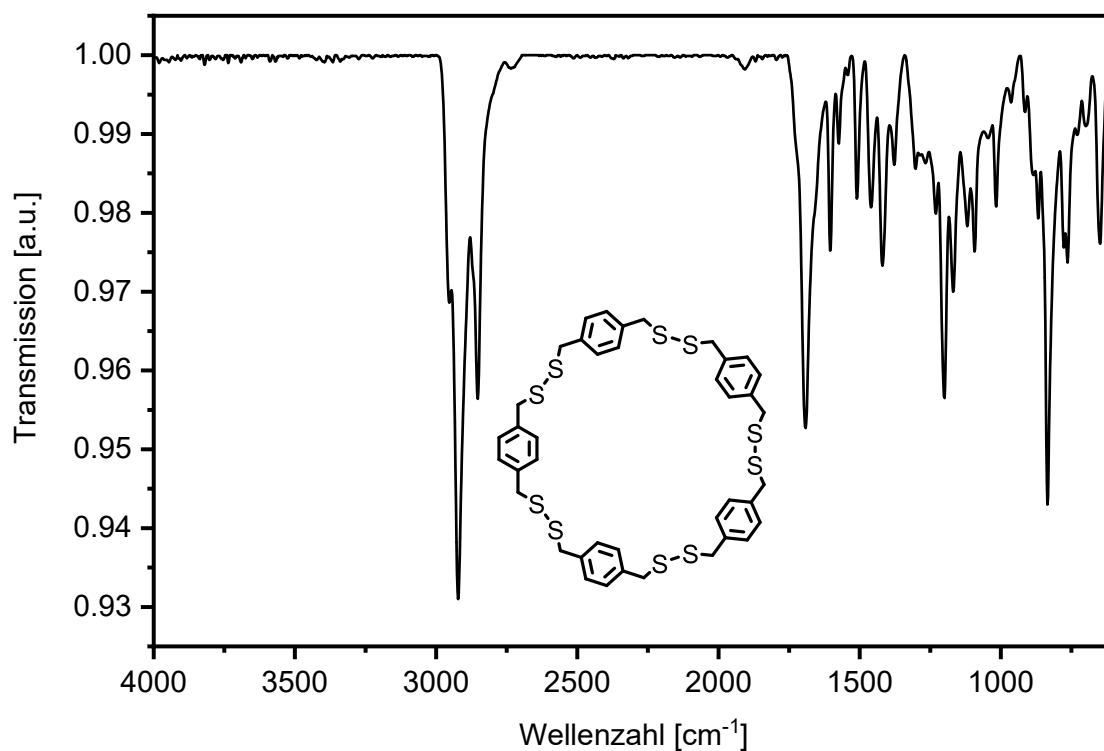


Abbildung 483: IR-Spektrum (ATR) von Disulfid-Pentamer H-SS-5.

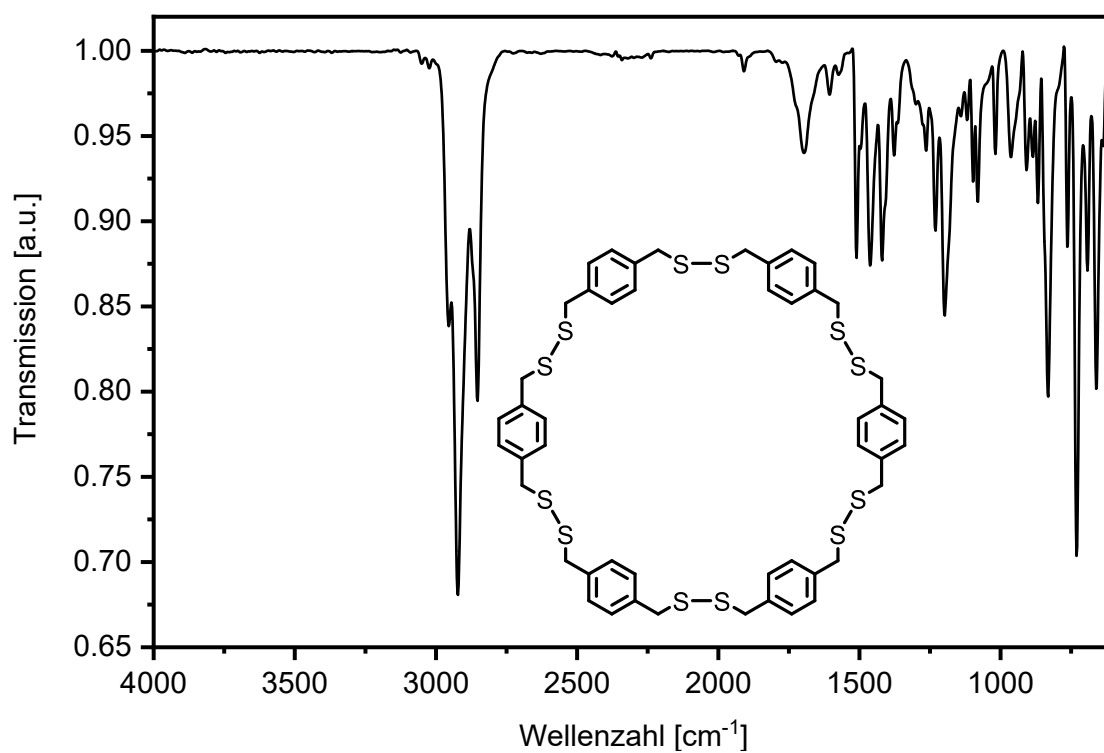


Abbildung 484: IR-Spektrum (ATR) von Disulfid-Hexamer H-SS-6.

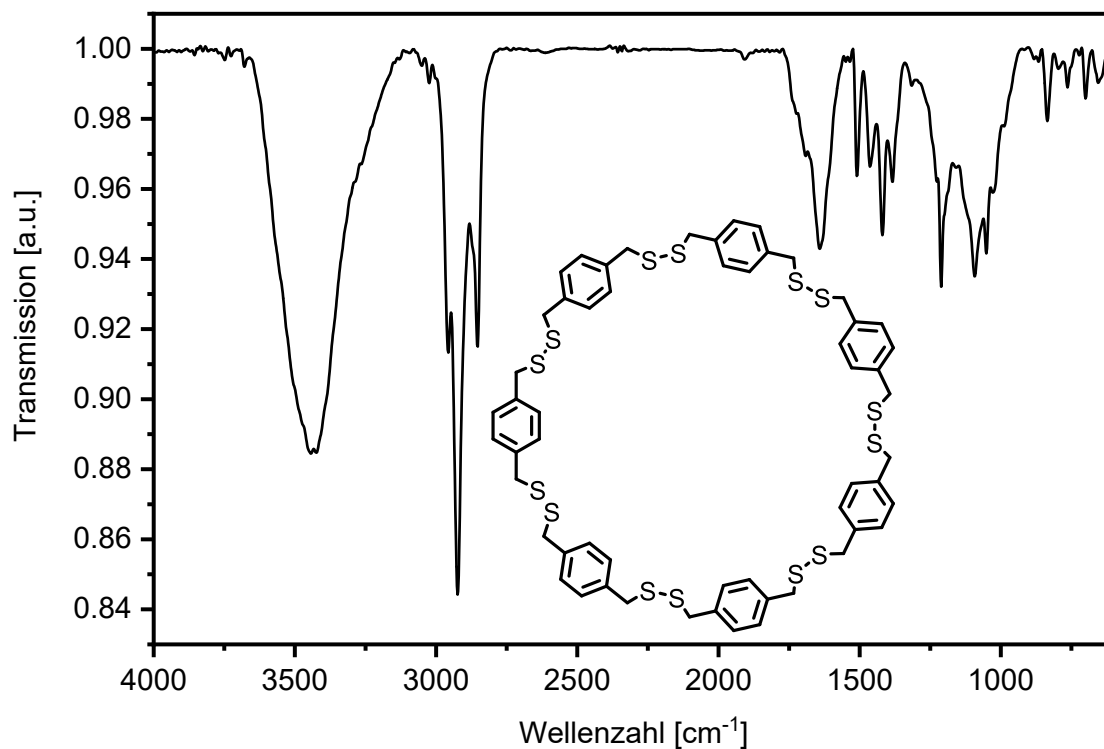


Abbildung 485: IR-Spektrum (KBr) von Disulfid-Heptamer H-SS-7.

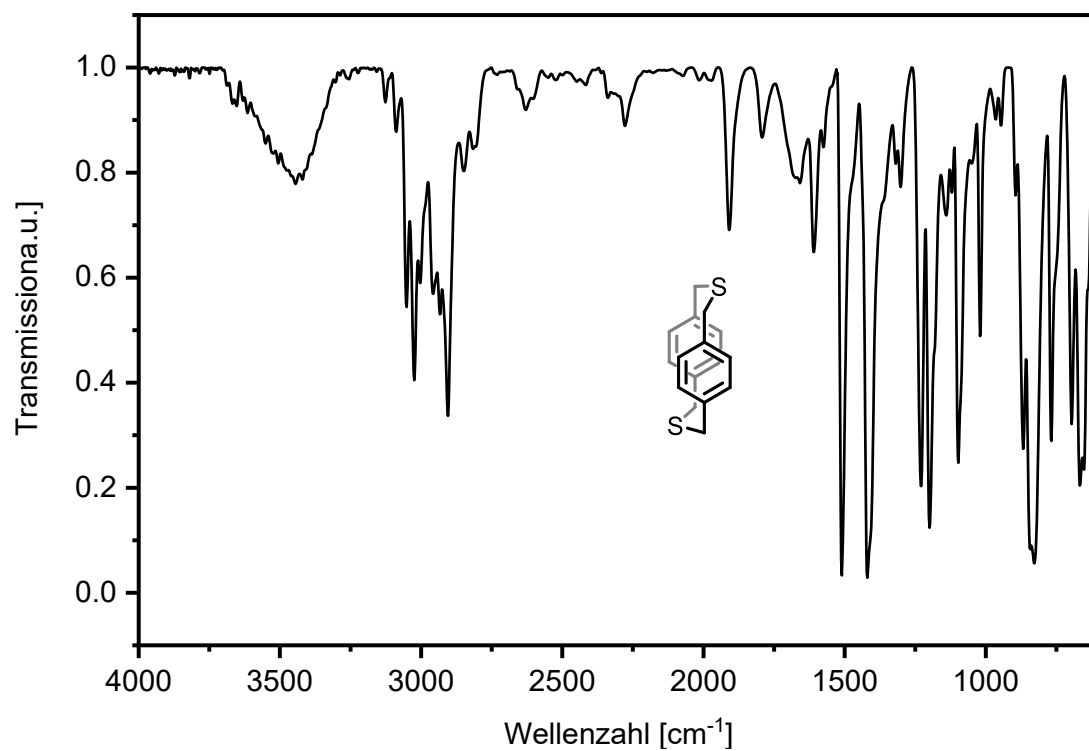


Abbildung 486: IR-Spektrum (KBr) von Thioether-Dimer H-S-2.

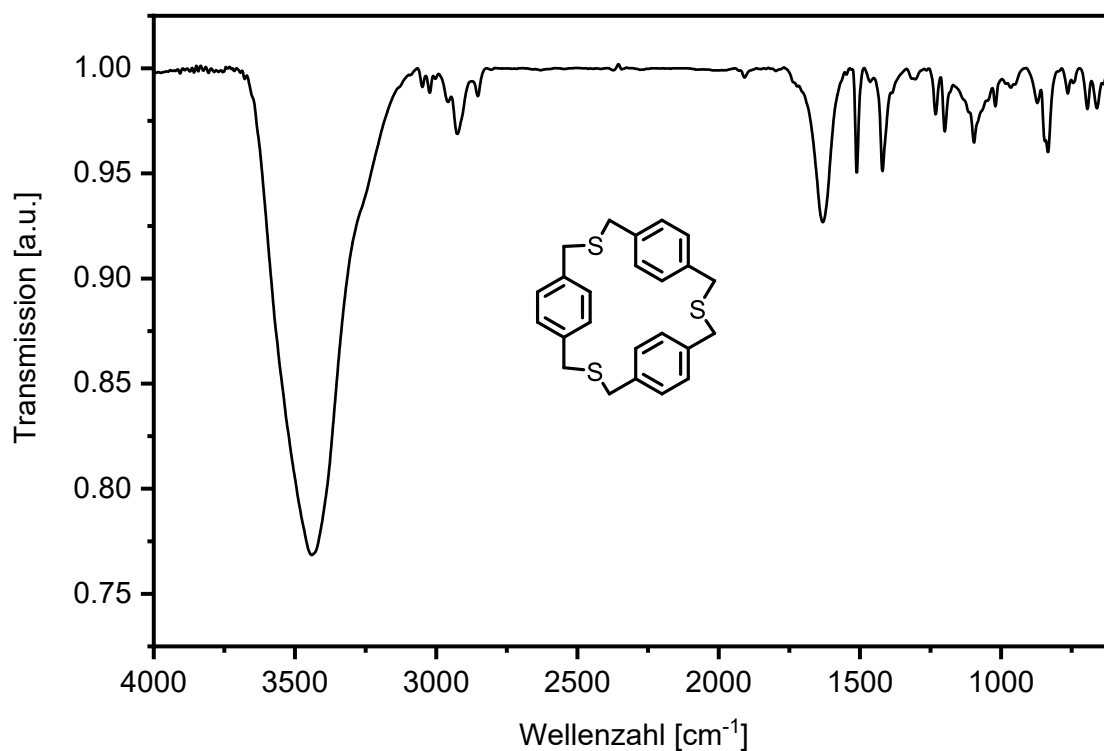


Abbildung 487: IR-Spektrum (KBr) von Thioether-Trimer H-S-3.

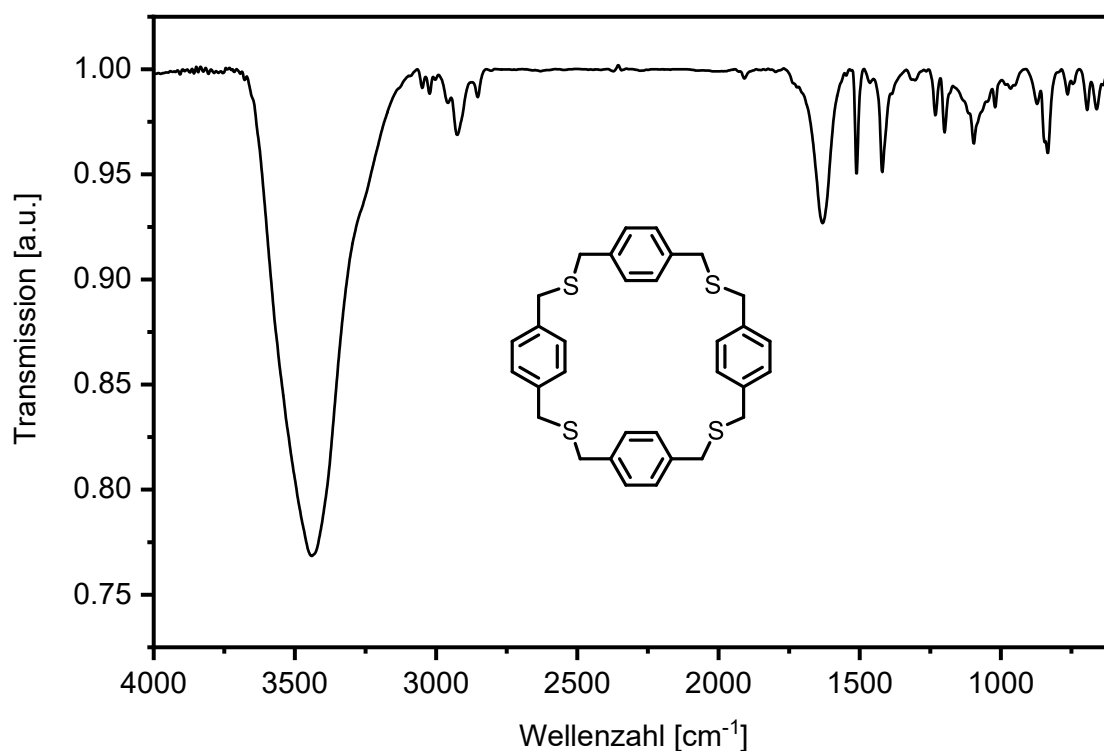


Abbildung 488: IR-Spektrum (KBr) von Thioether-Tetramer H-S-4.

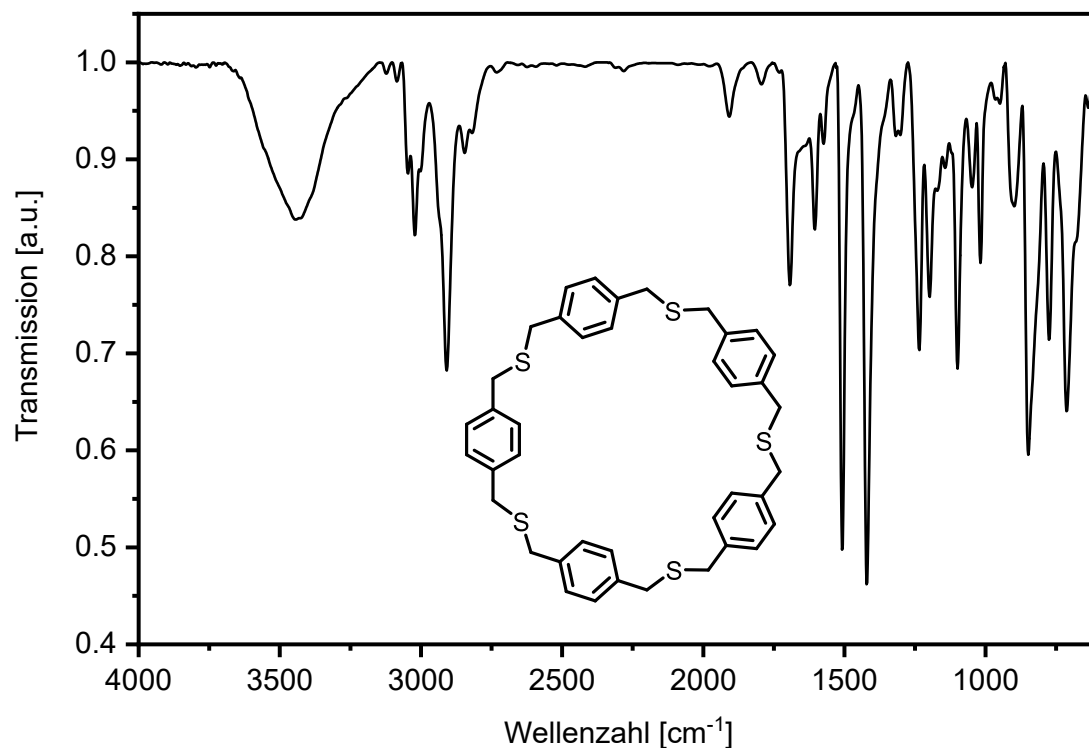


Abbildung 489: IR-Spektrum (KBr) von Thioether-Pentamer H-S-5.

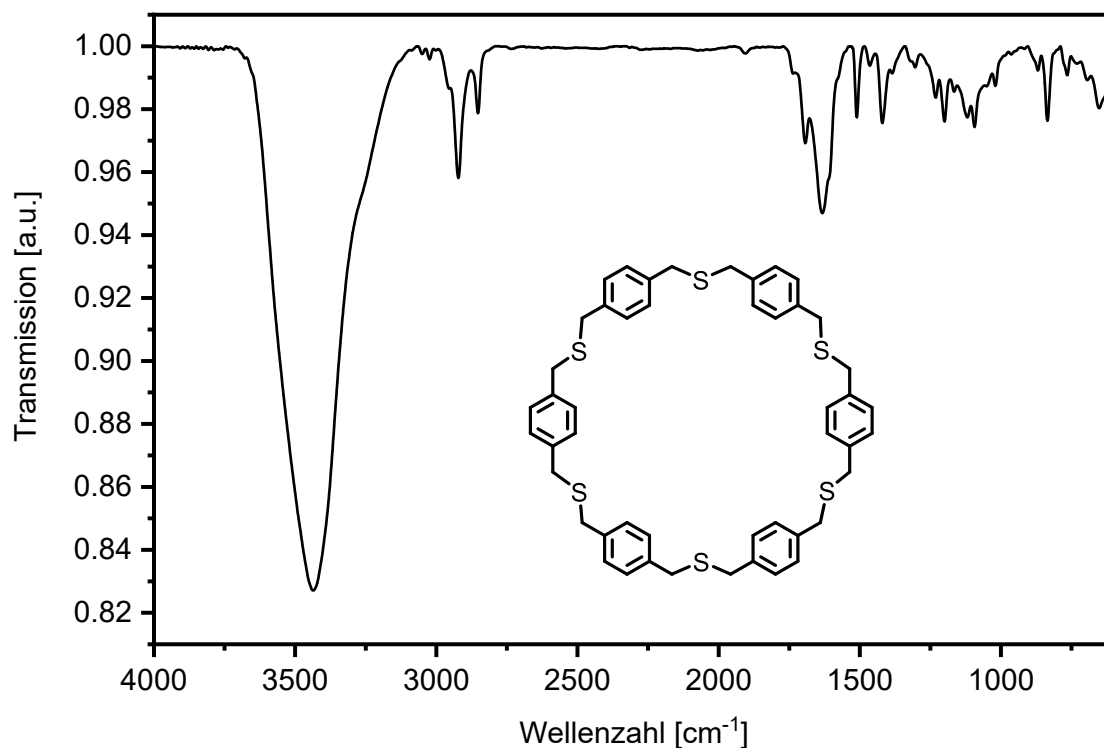


Abbildung 490: IR-Spektrum (KBr) von Thioether-Hexamer H-S-6.

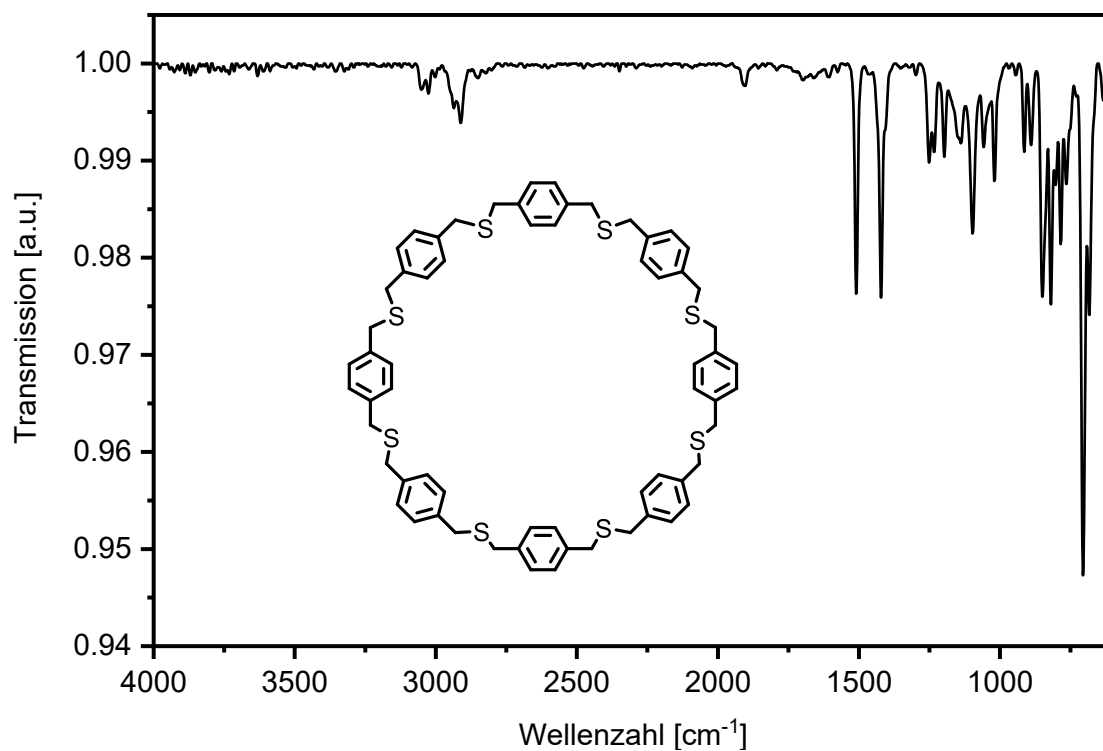


Abbildung 491: IR-Spektrum (ATR) von Thioether-Octamer H-S-8.

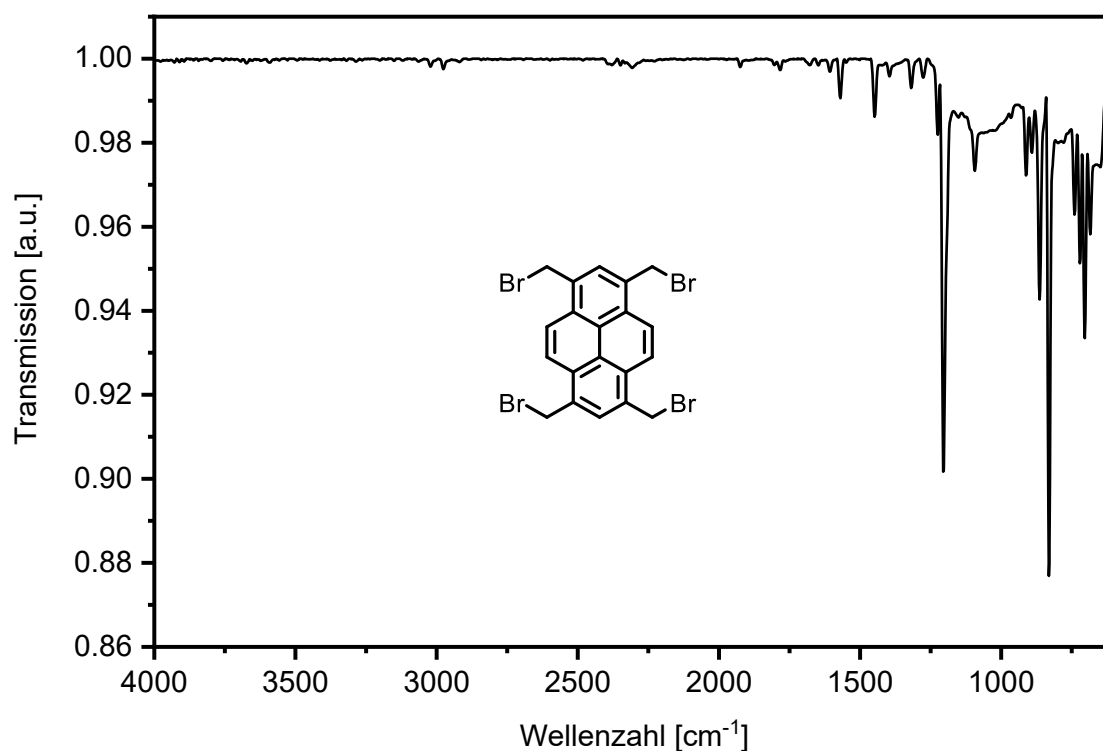


Abbildung 492: IR-Spektrum (ATR) von 193.

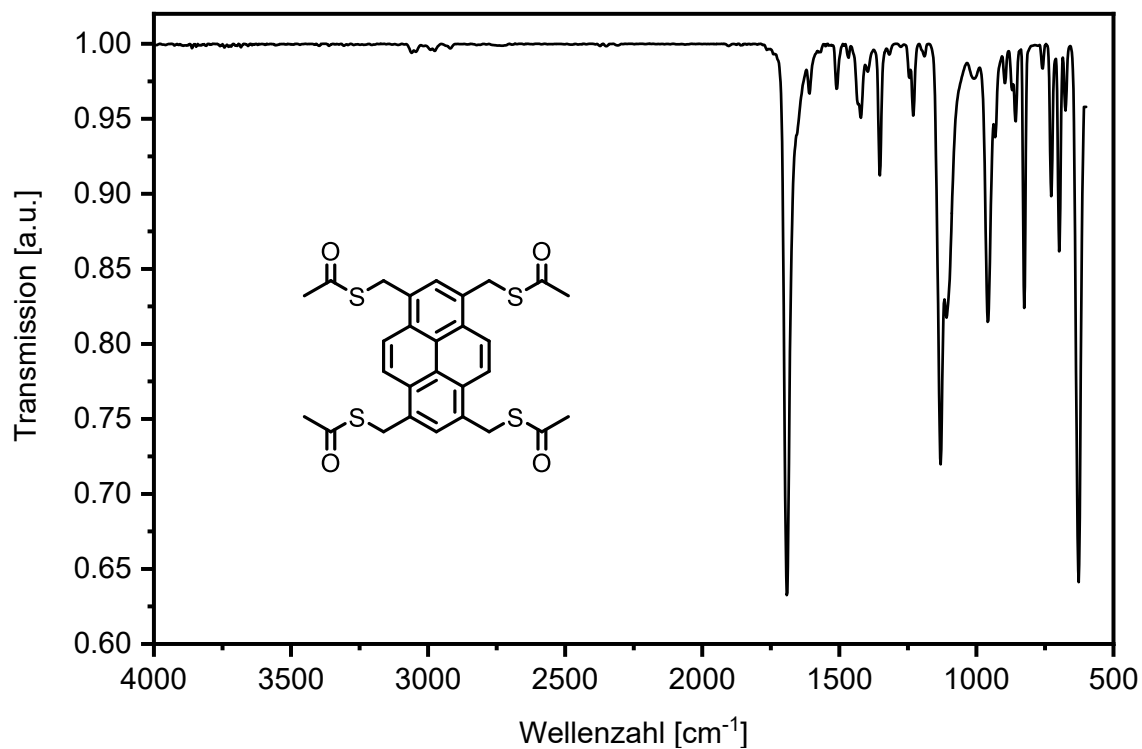


Abbildung 493: IR-Spektrum (ATR) von **192**.

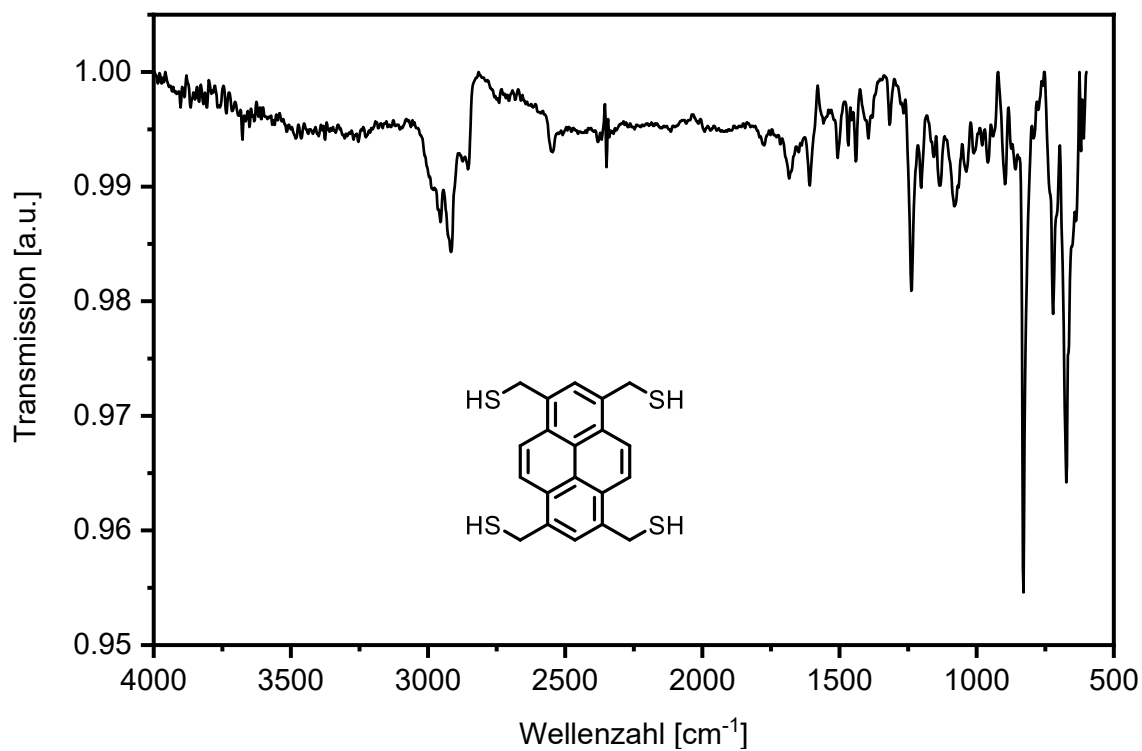


Abbildung 494: IR-Spektrum (ATR) von **191**.

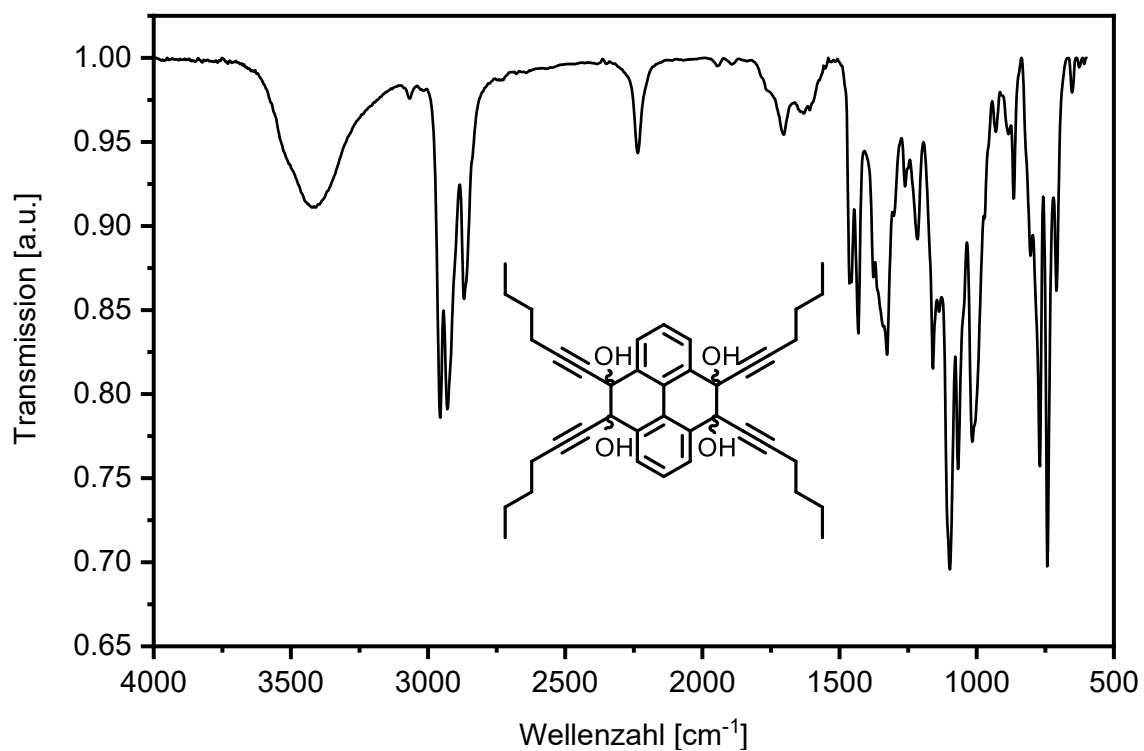


Abbildung 495: IR-Spektrum (ATR) von **203**.

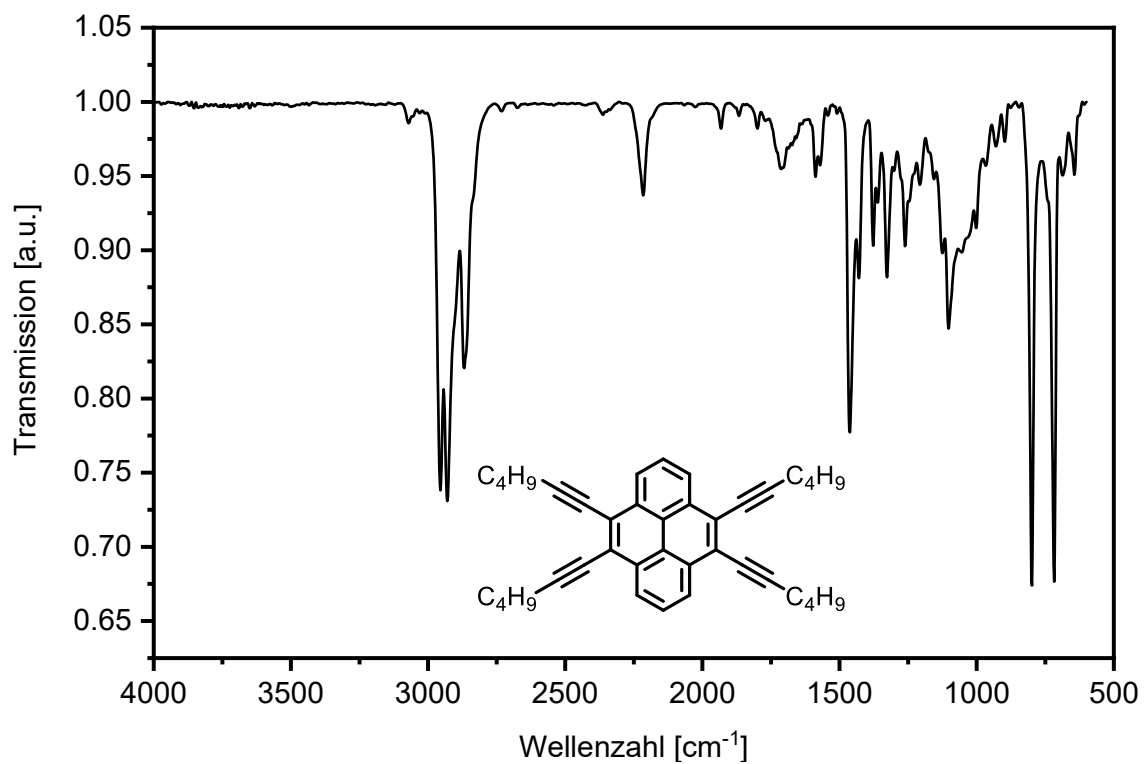


Abbildung 496: IR-Spektrum (ATR) von **204**.

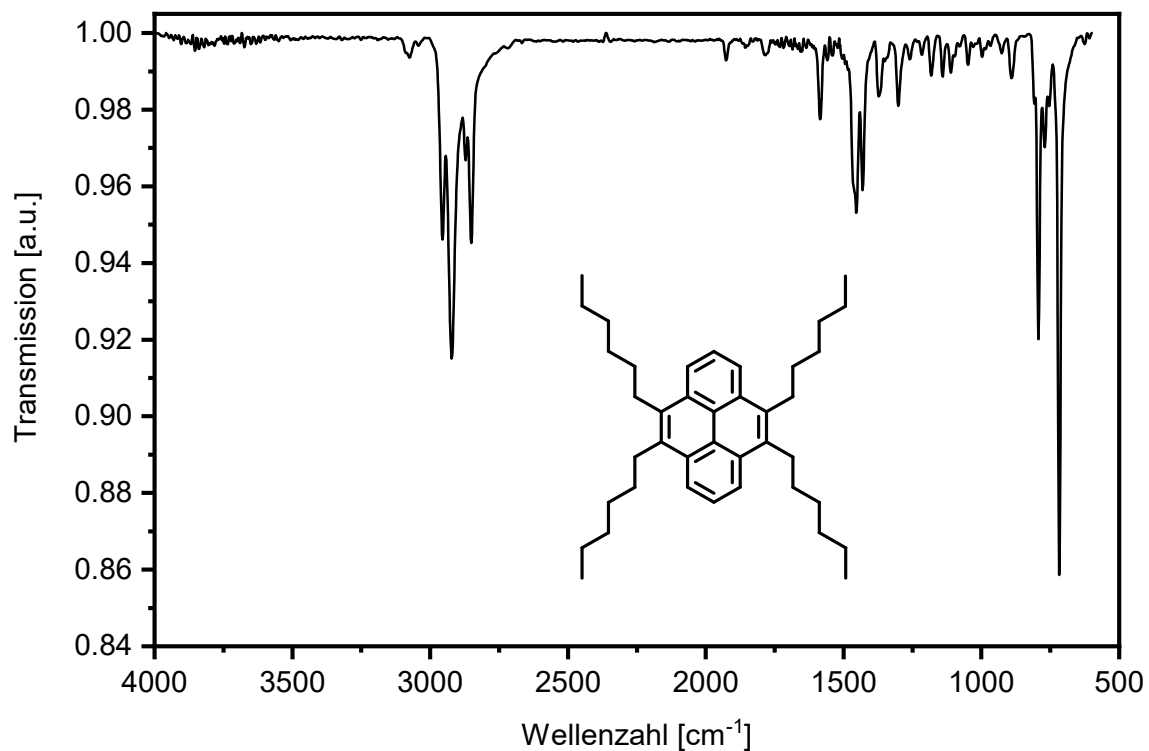


Abbildung 497: IR-Spektrum (ATR) von 201.

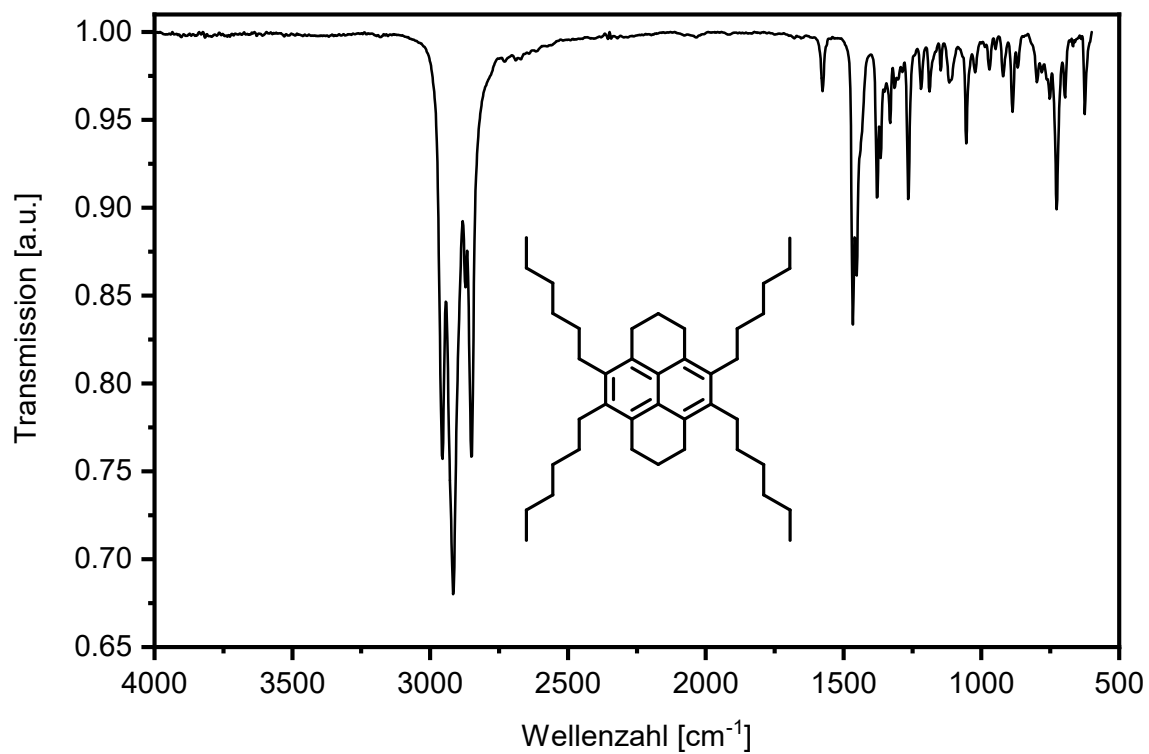


Abbildung 498: IR-Spektrum (ATR) von 205.

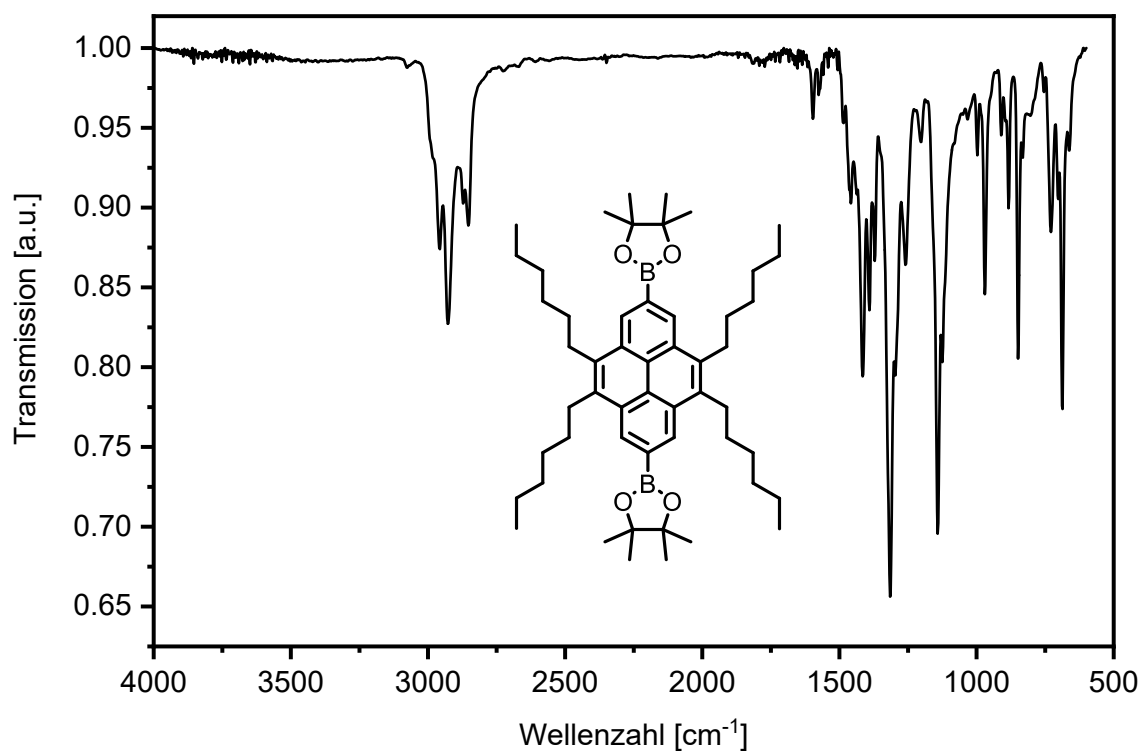


Abbildung 499: IR-Spektrum (ATR) von 206.

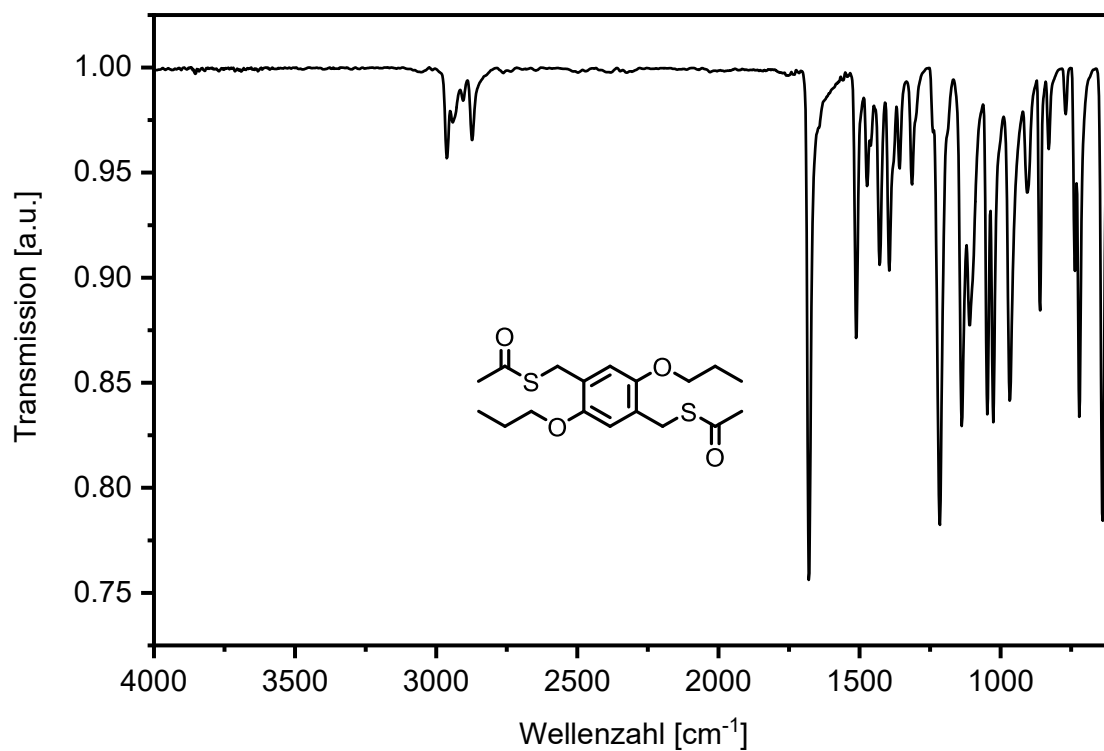
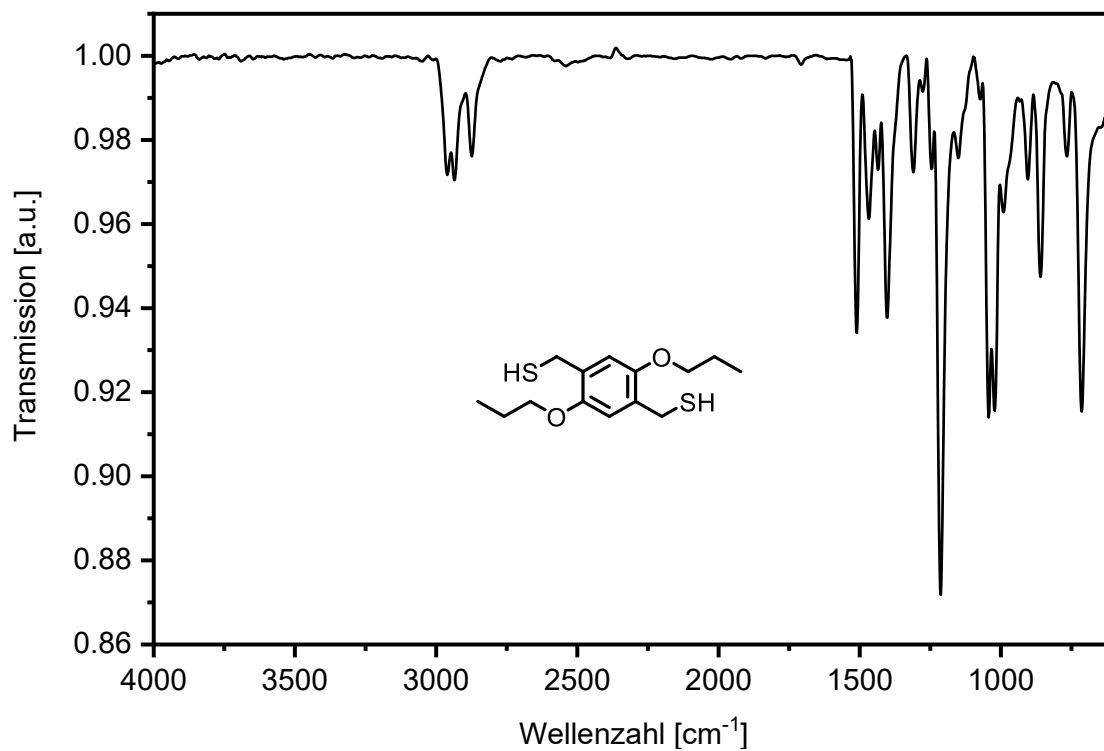
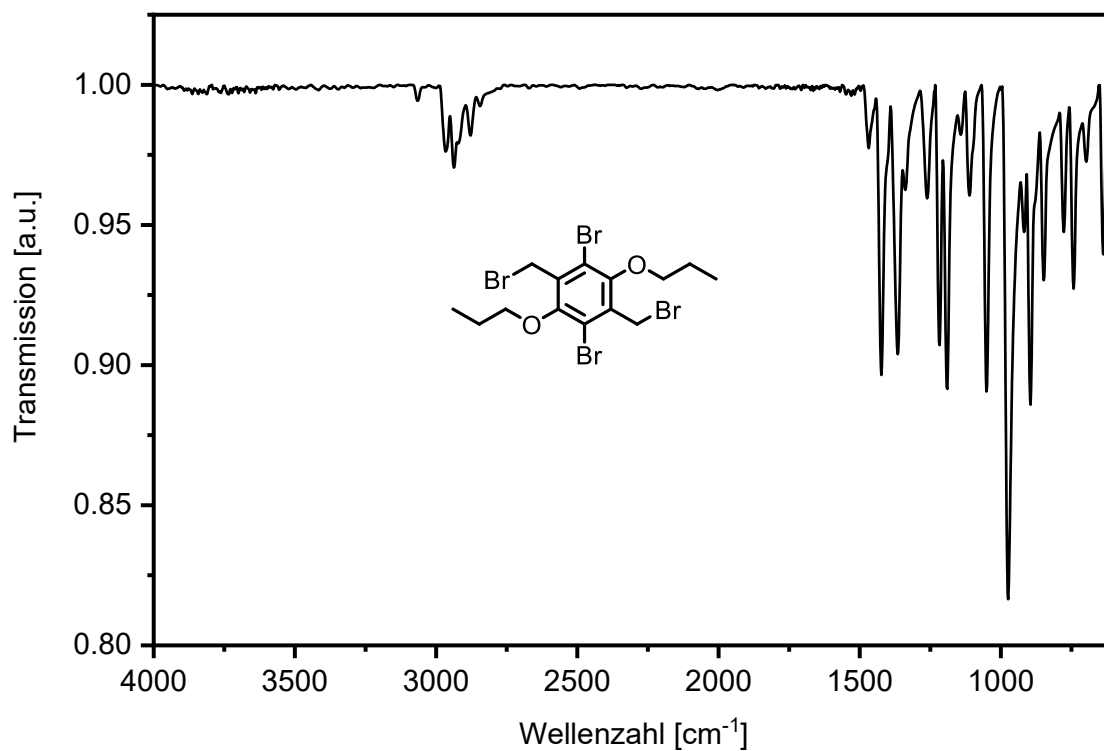
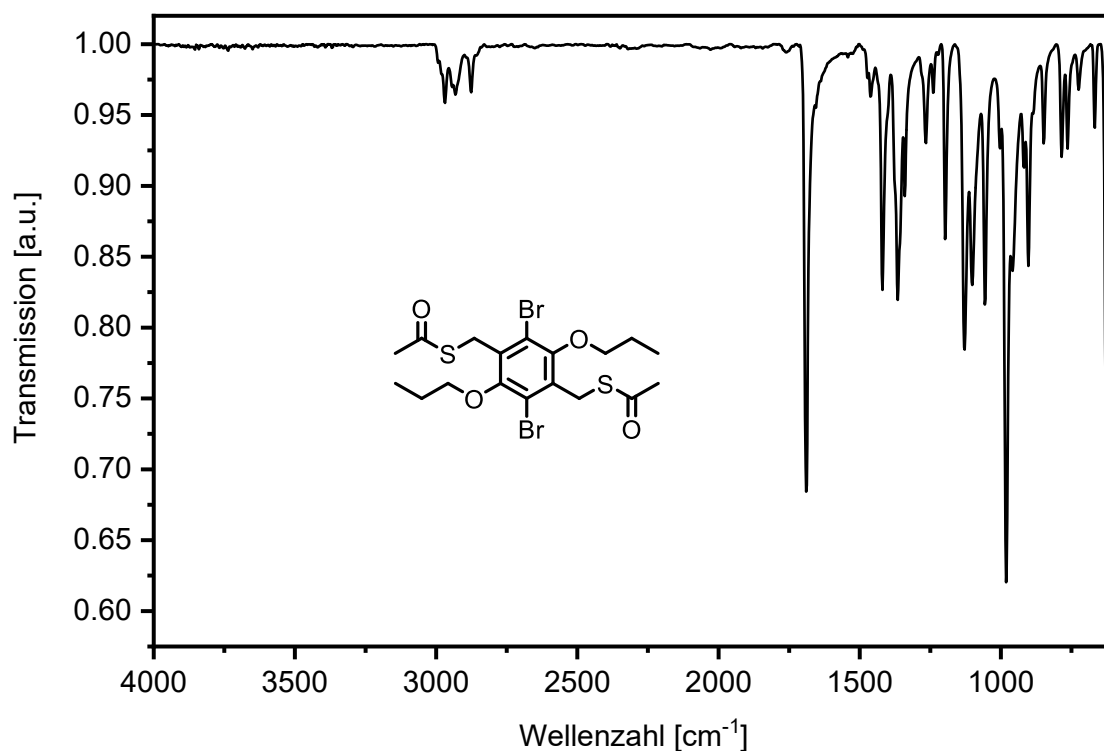
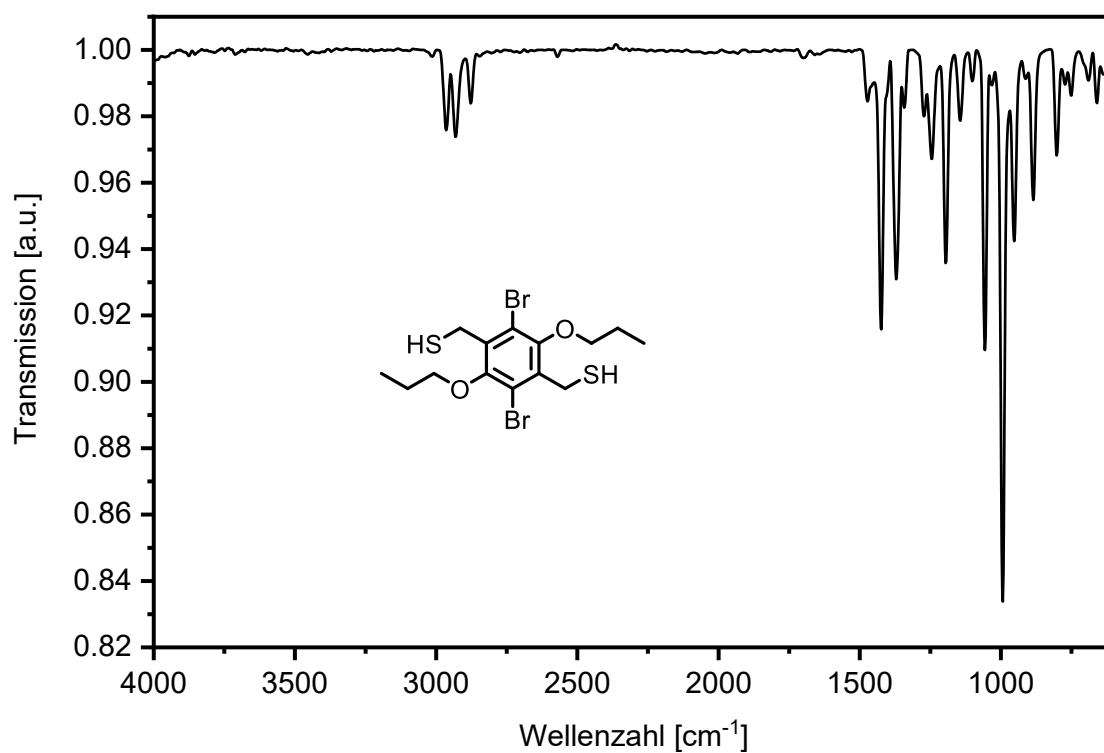


Abbildung 500: IR-Spektrum (ATR) von 223.

Abbildung 501: IR-Spektrum (ATR) von **219**.Abbildung 502: IR-Spektrum (ATR) von **224**.

Abbildung 503: IR-Spektrum (ATR) von **225**.Abbildung 504: IR-Spektrum (ATR) von **220**.

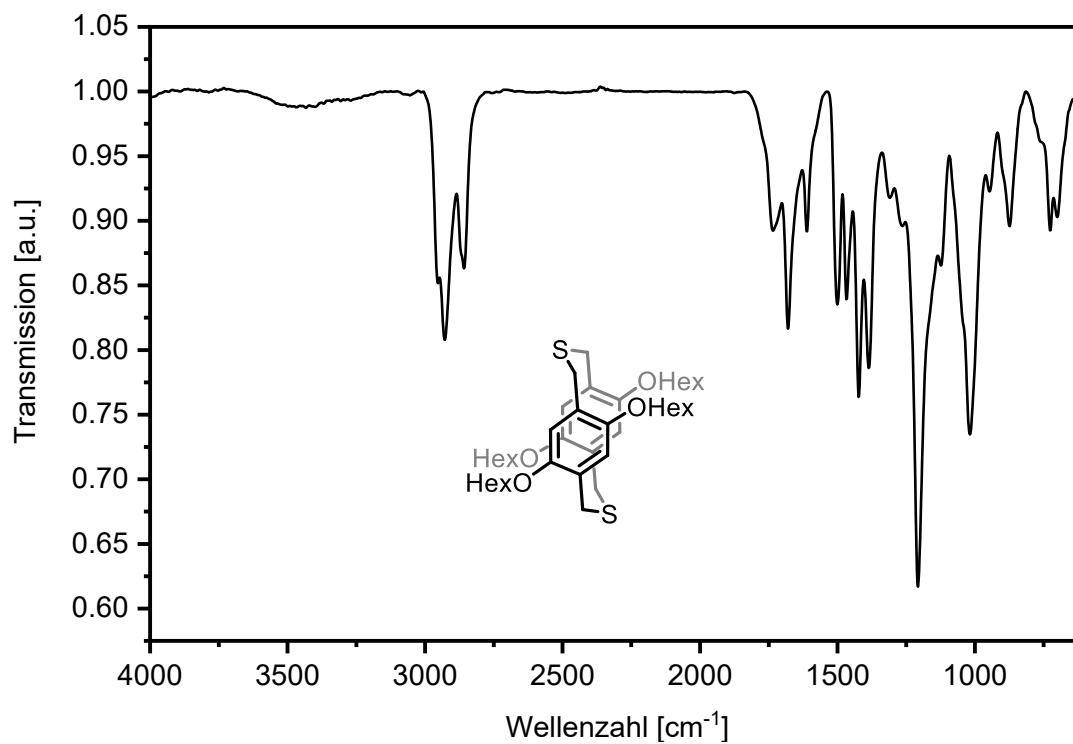


Abbildung 505: IR-Spektrum (ATR) von OHex-S-2_{syn}.

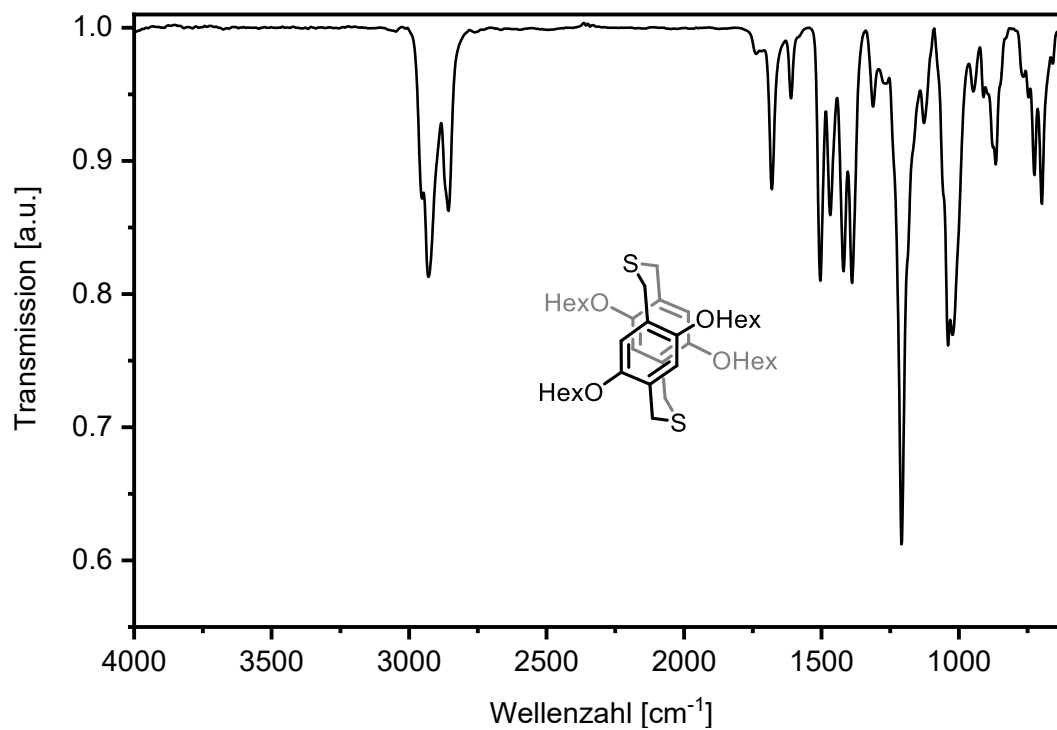


Abbildung 506: IR-Spektrum (ATR) von : IR-Spektrum (ATR) von OHex-S-2_{anti}.

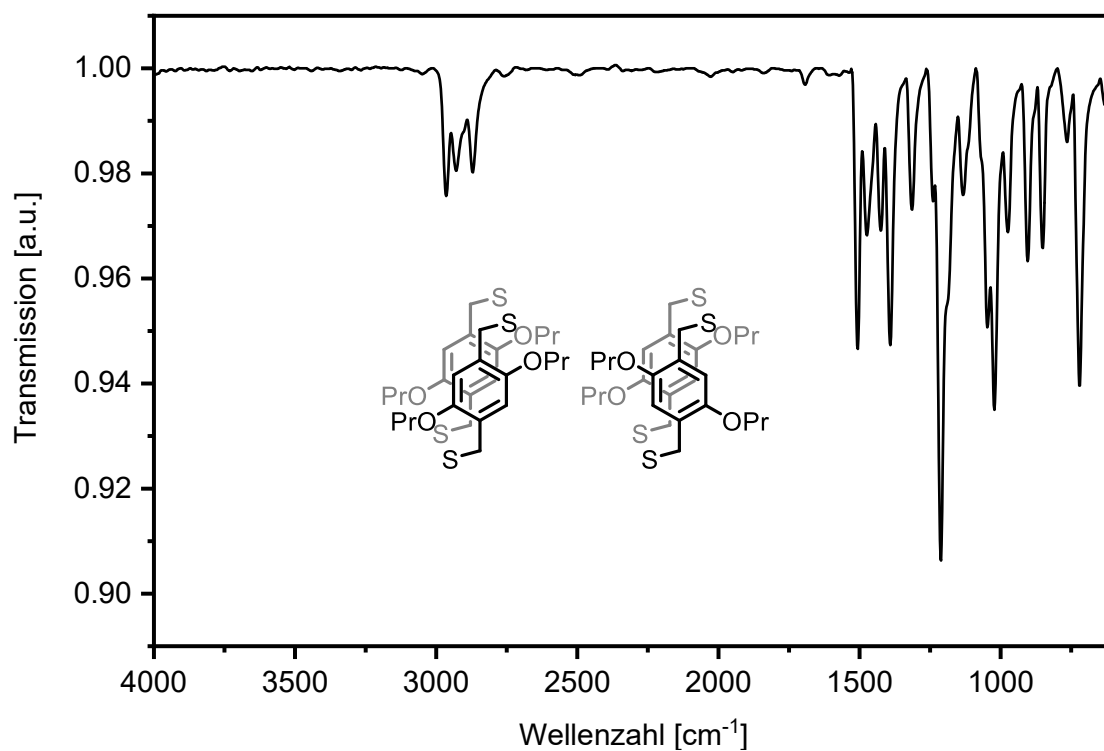


Abbildung 507: IR-Spektrum (ATR) von **OPr-SS-2**_{syn/anti}.

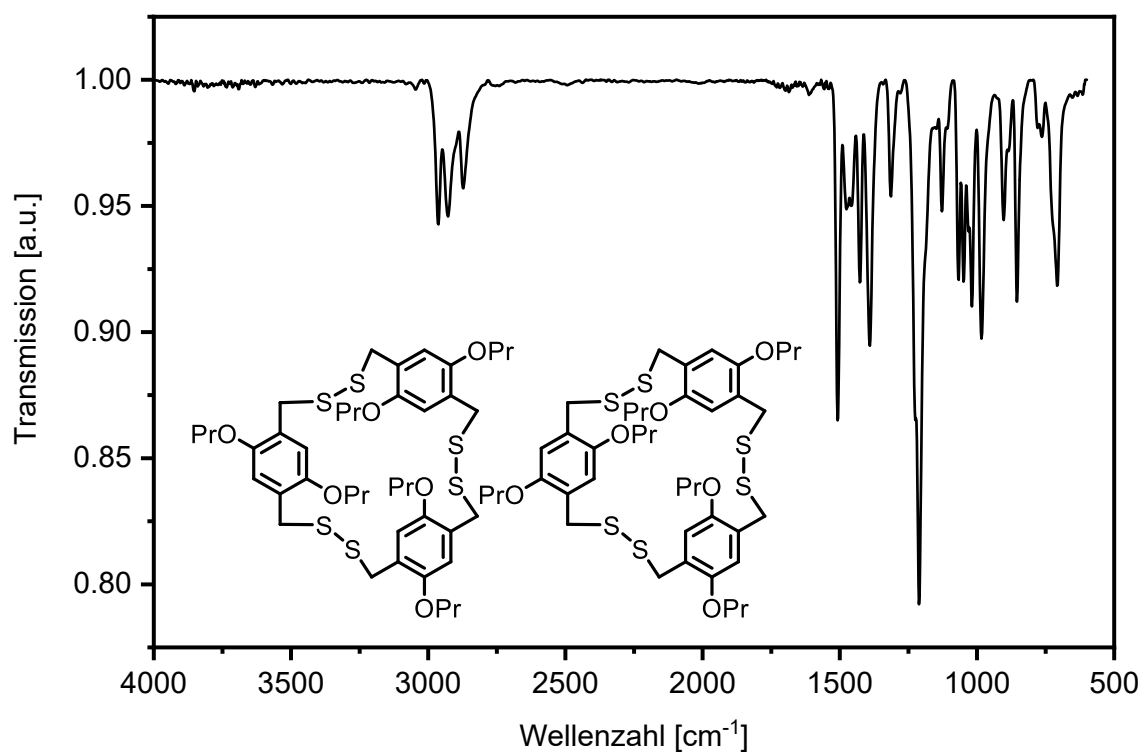


Abbildung 508: IR-Spektrum (ATR) von **OPr-SS-3**_{syn/anti}.

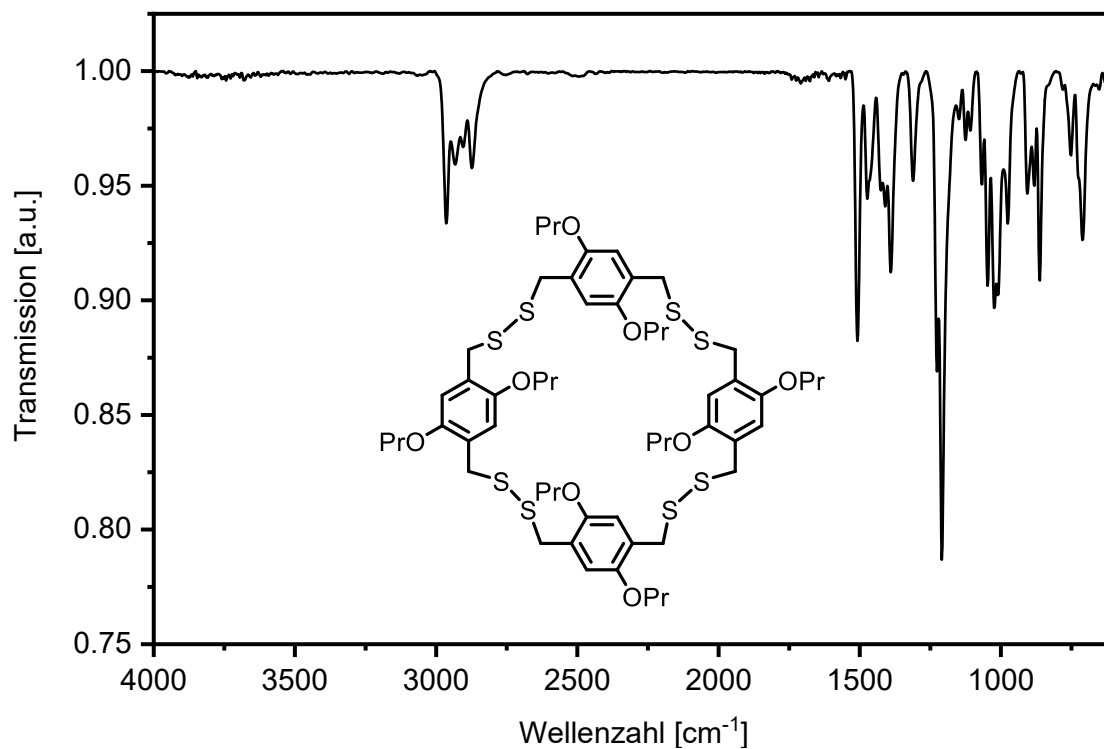


Abbildung 509: IR-Spektrum (ATR) von OPr-SS-4.

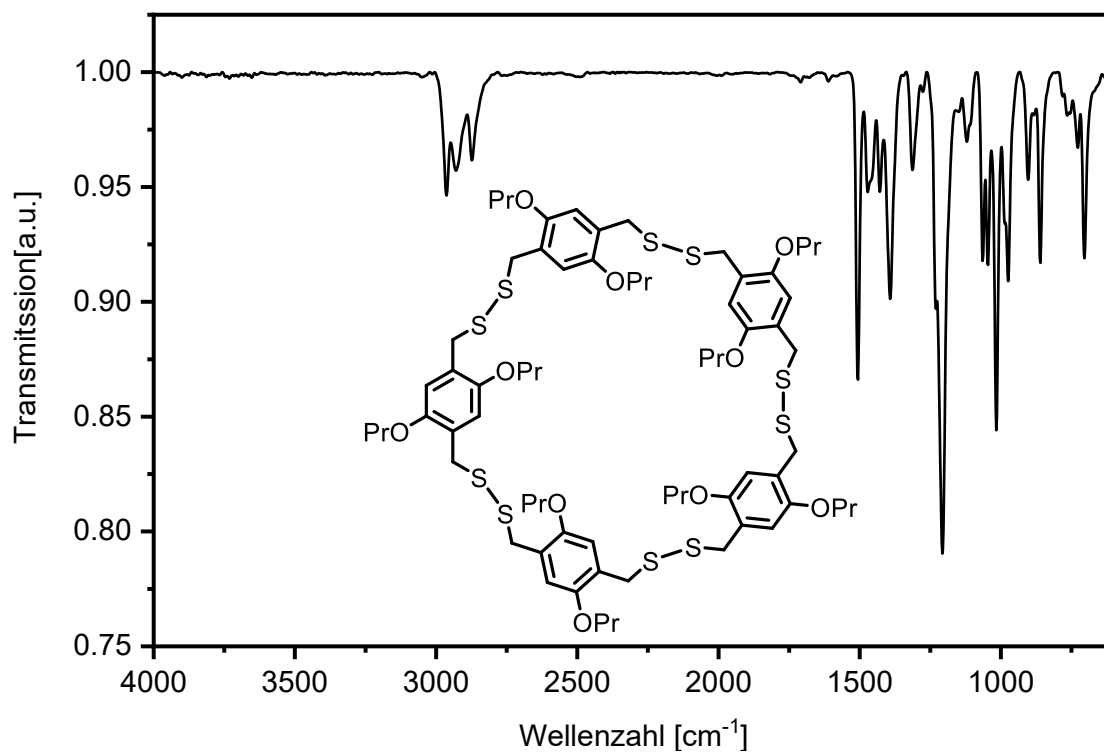


Abbildung 510: IR-Spektrum (ATR) von OPr-SS-5.

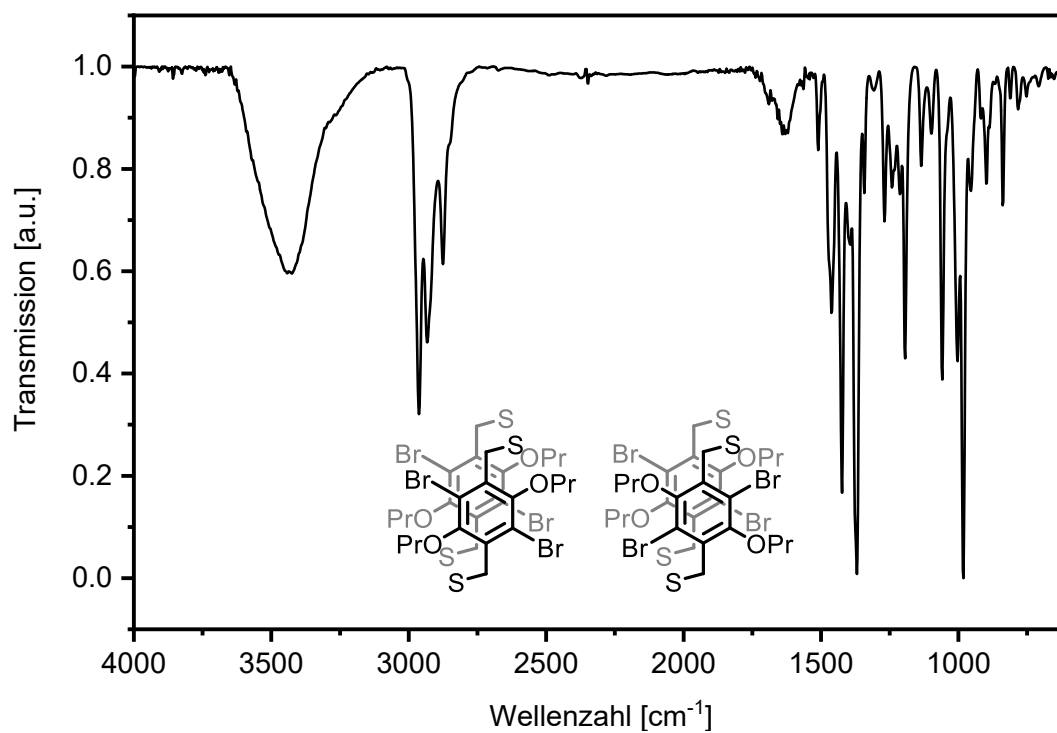


Abbildung 511: IR-Spektrum (KBr) von BrOPr-SS-2_{syn/anti}.

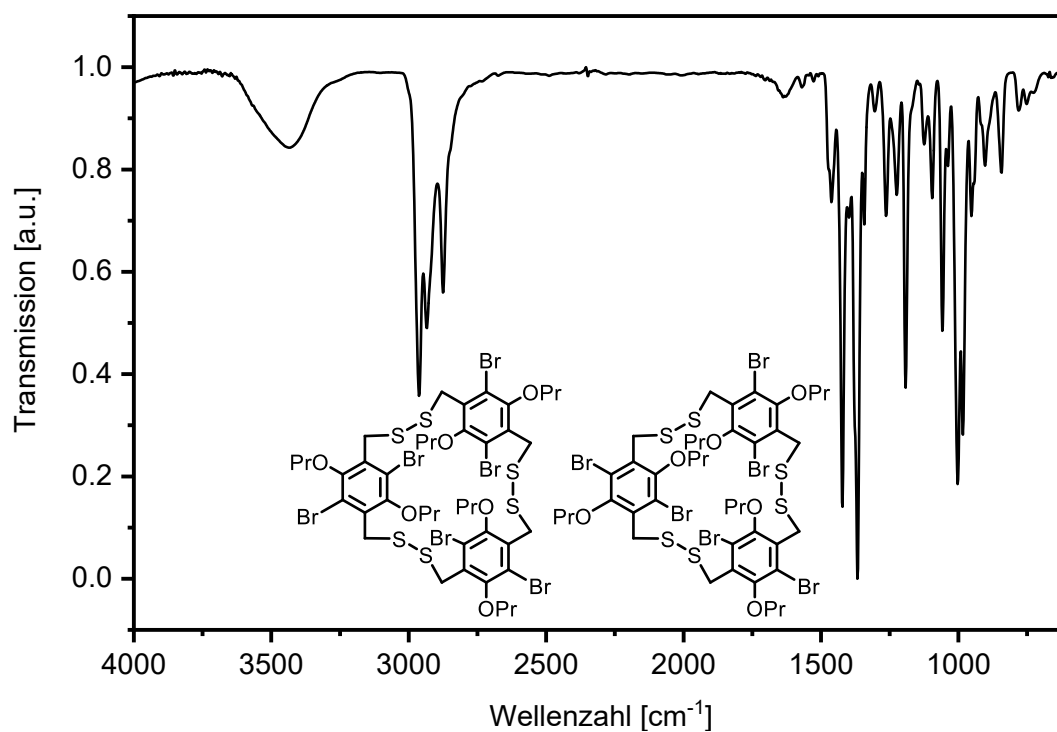


Abbildung 512: IR-Spektrum (KBr) von BrOPr-SS-3_{syn/anti}.

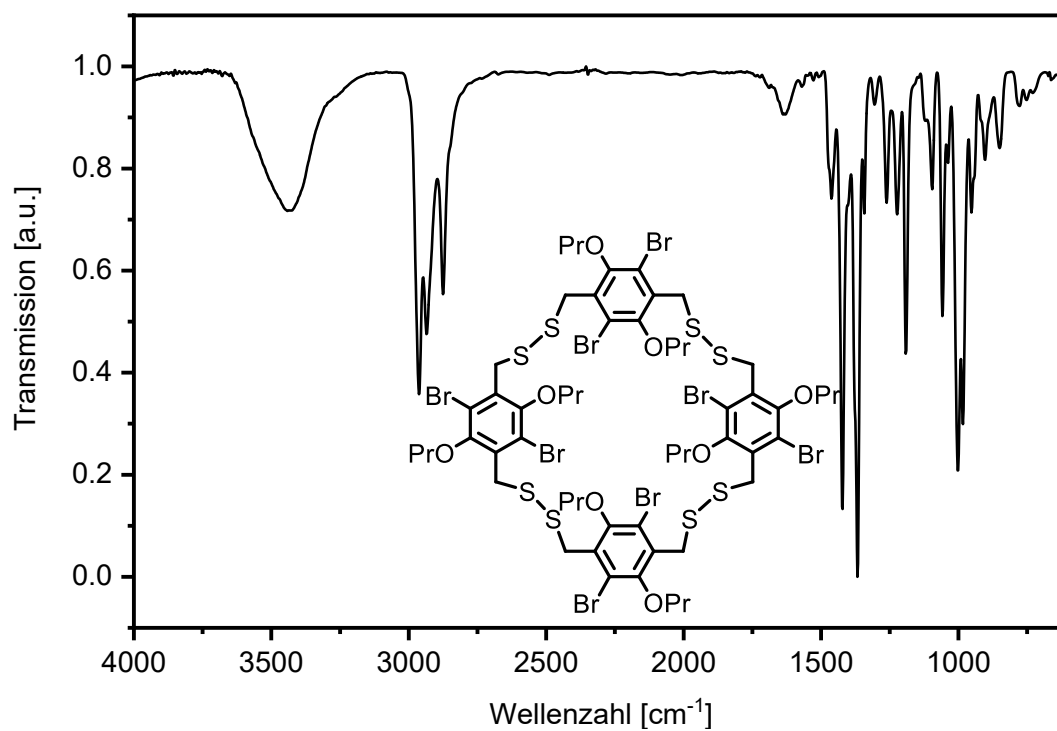


Abbildung 513: IR-Spektrum (KBr) von BrOPr-SS-4.

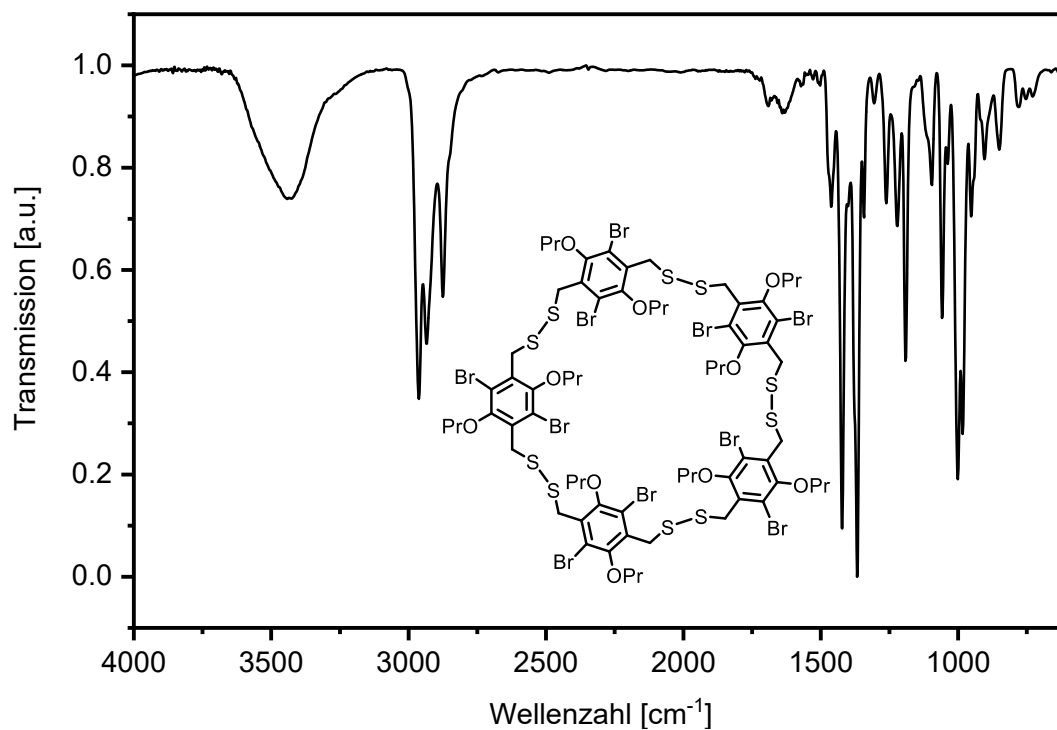
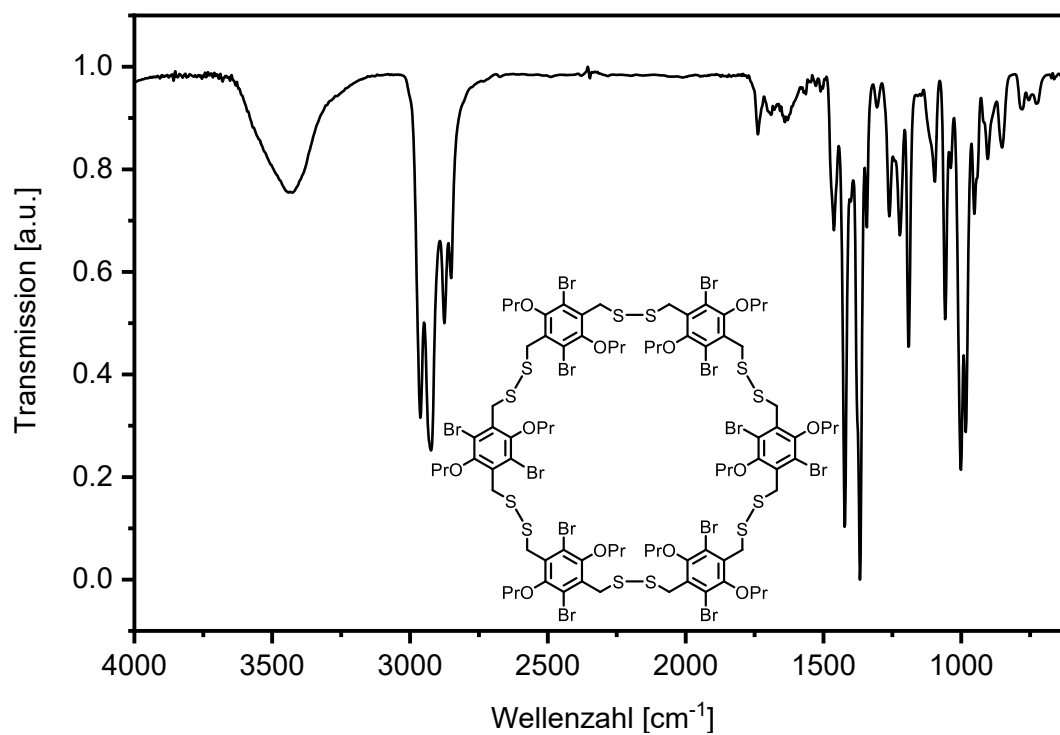
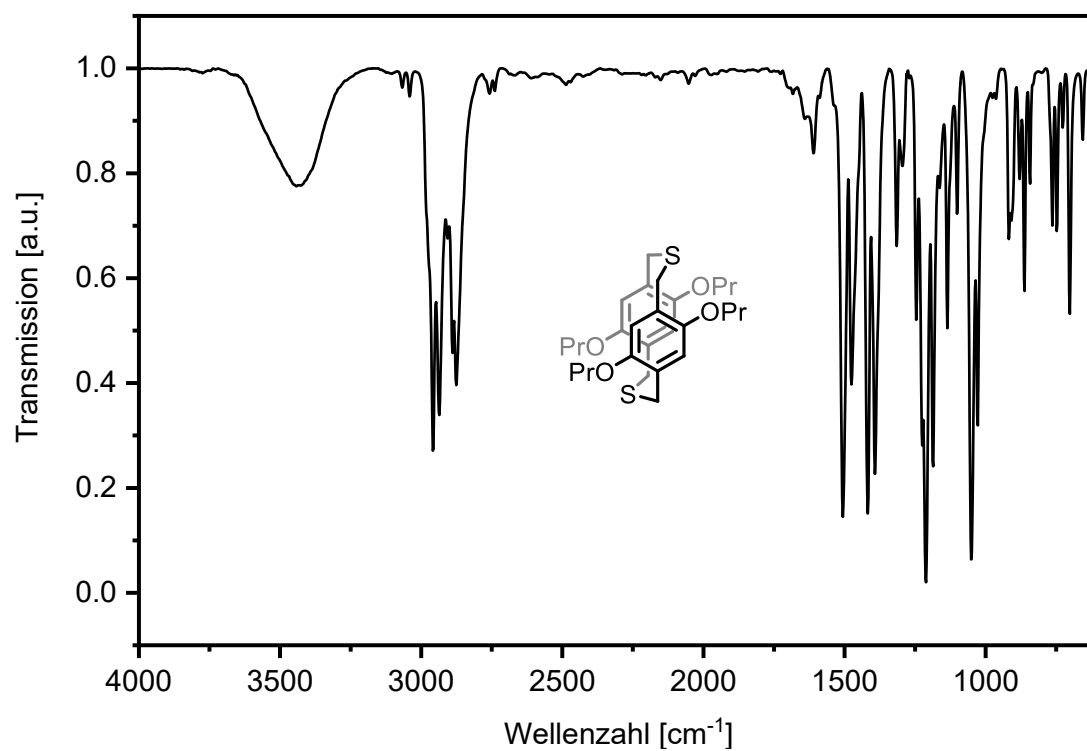


Abbildung 514: IR-Spektrum (KBr) von BrOPr-SS-5.

Abbildung 515: IR-Spektrum (KBr) von **BrOPr-SS-6**.Abbildung 516: IR-Spektrum (KBr) von **OPr-S-2_{syn}**.

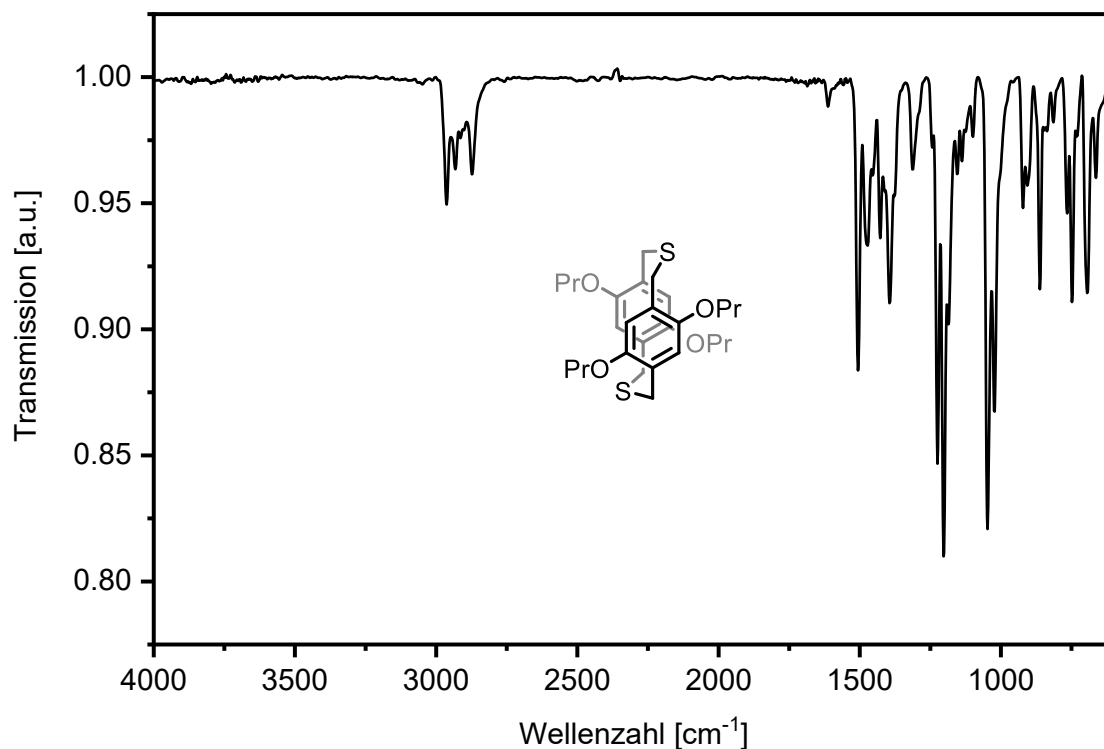


Abbildung 517: IR-Spektrum (ATR) von OPr-S-2_{anti}.

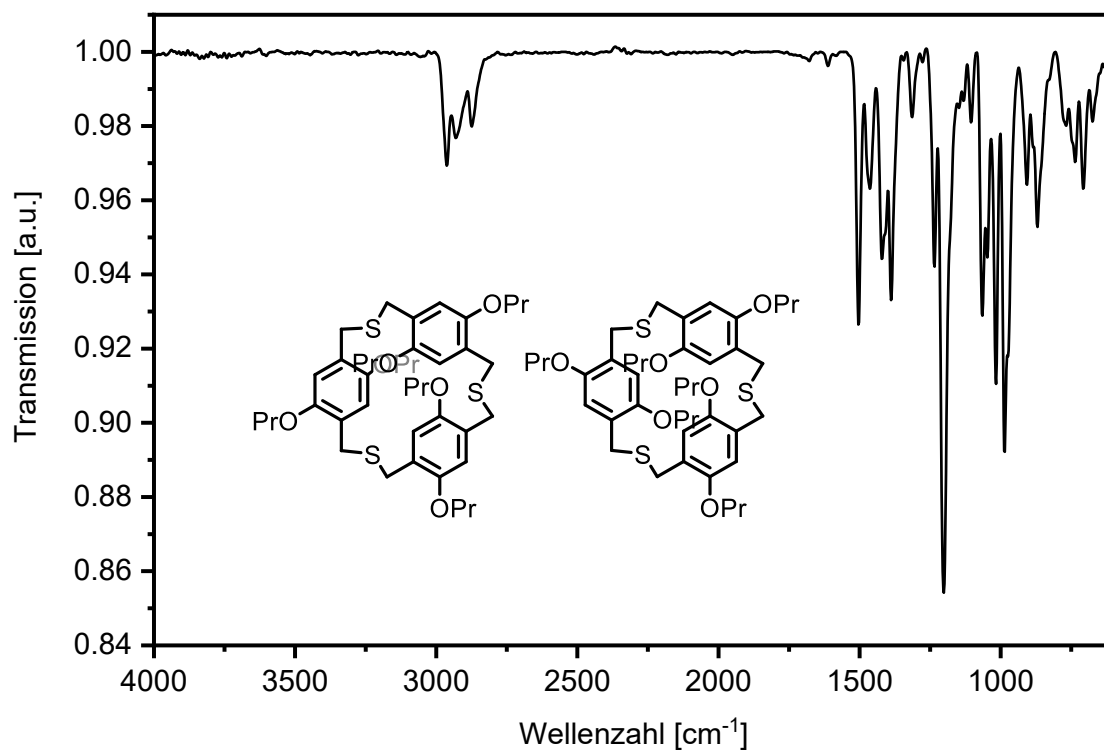


Abbildung 518: IR-Spektrum (ATR) von OPr-S-3_{syn/anti}.

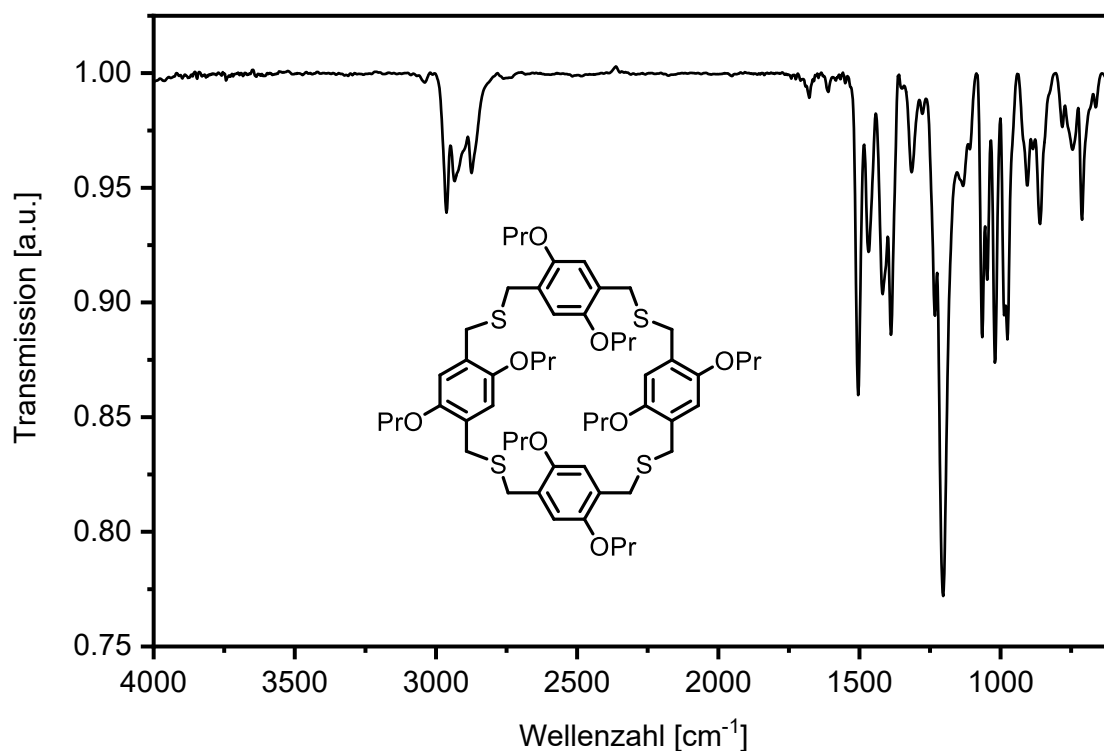


Abbildung 519: IR-Spektrum (ATR) von OPr-S-4.

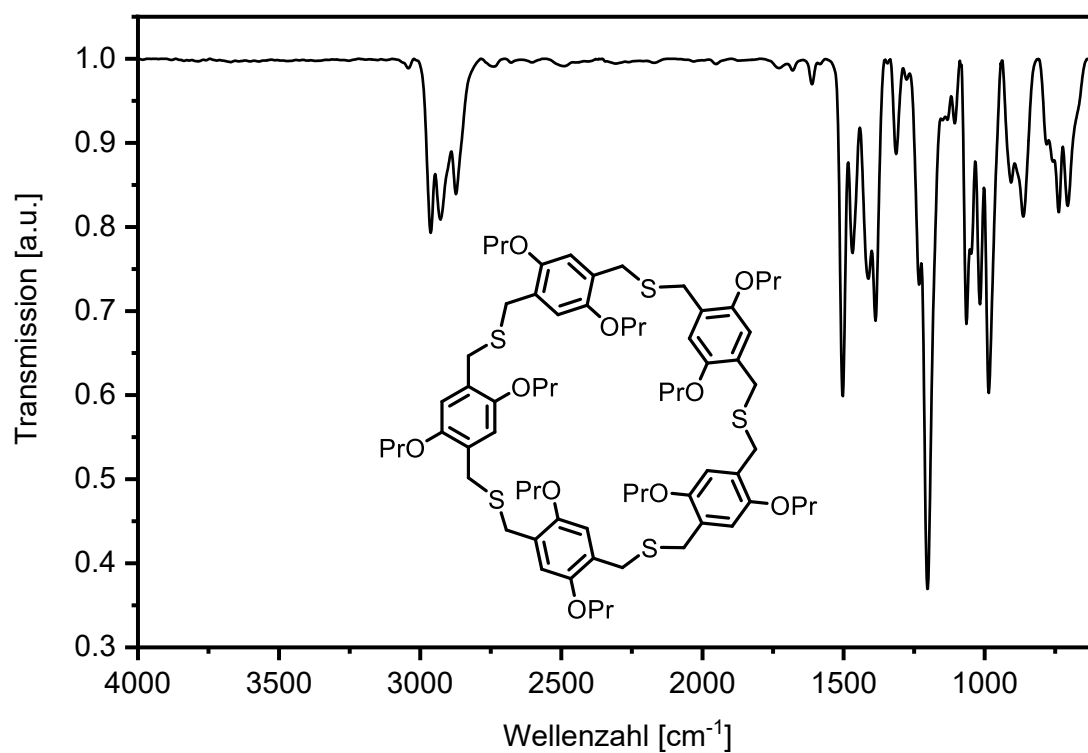


Abbildung 520: IR-Spektrum (ATR) von OPr-S-5.

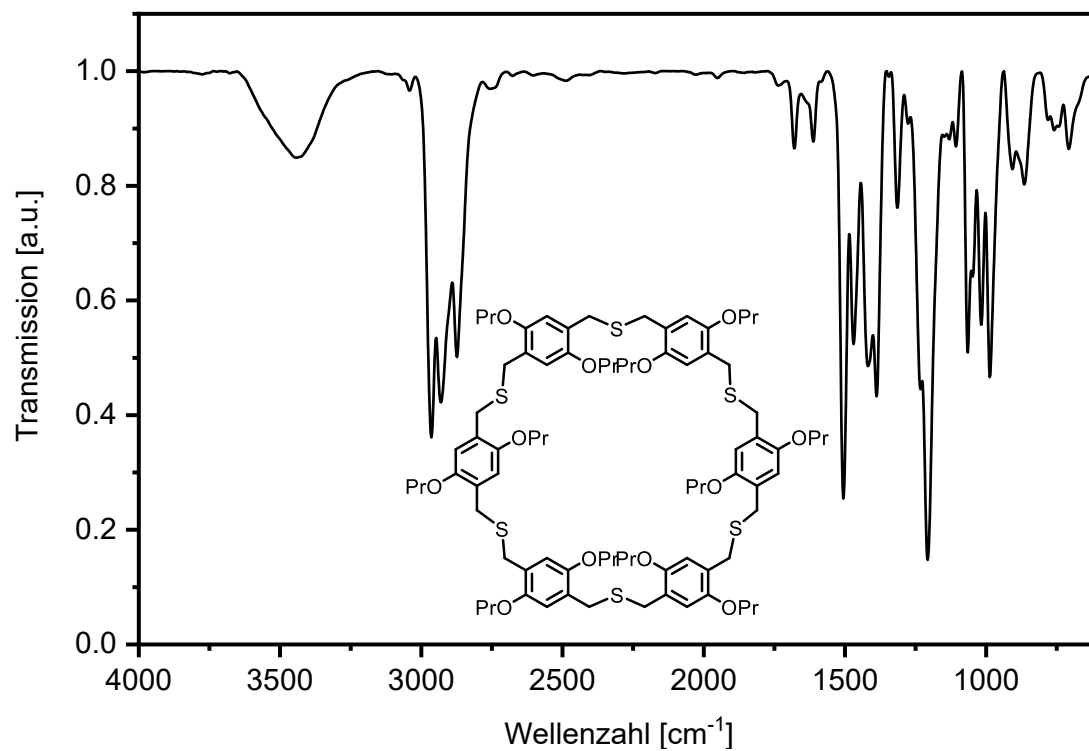


Abbildung 521: IR-Spektrum (KBr) von OPr-S-6.

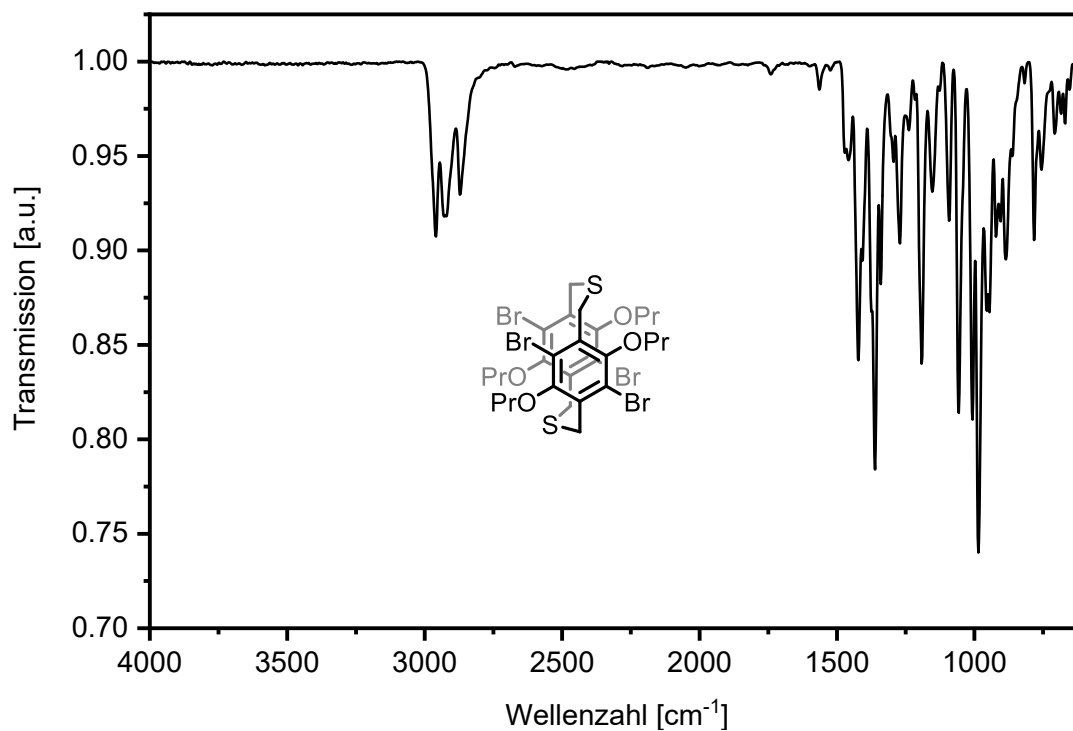


Abbildung 522: IR-Spektrum (ATR) von BrOPr-S-2_{syn}.

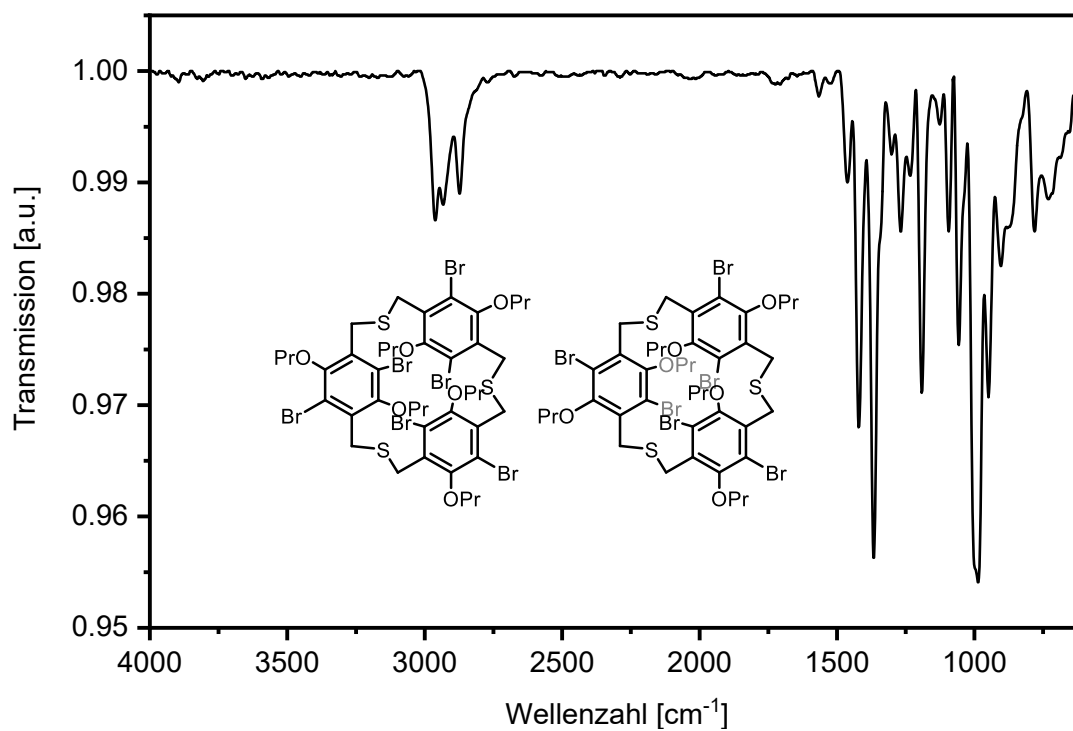


Abbildung 523: IR-Spektrum (ATR) von BrOPr-S-3_{syn/anti}.

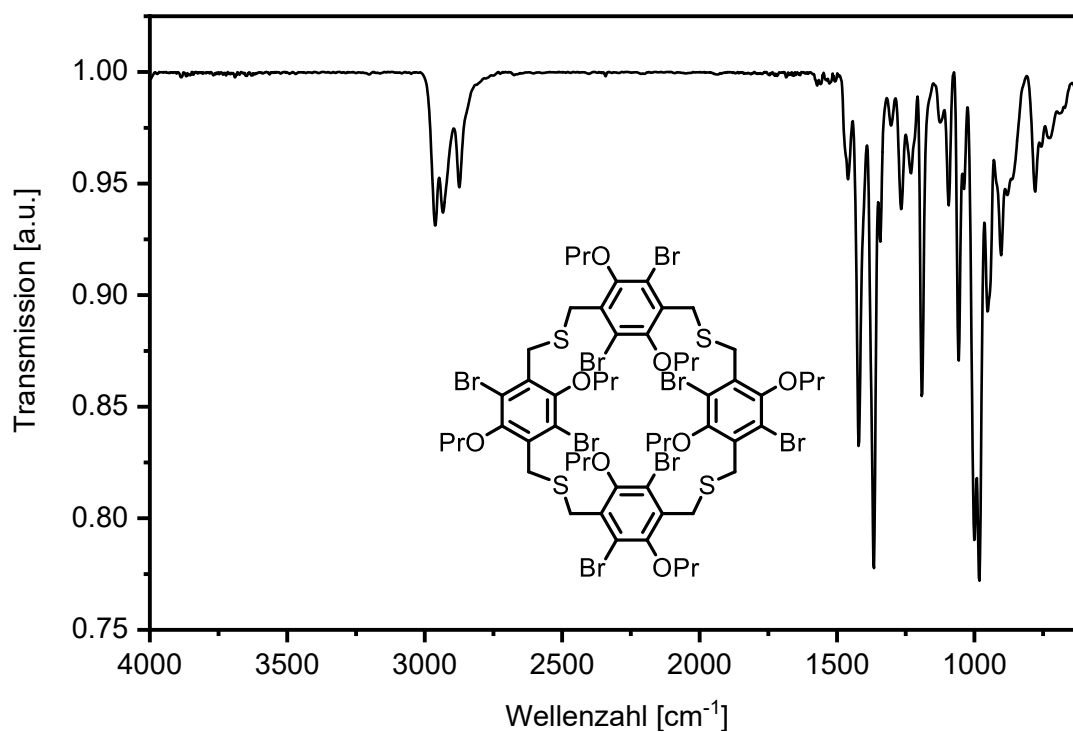


Abbildung 524: IR-Spektrum (ATR) von BrOPr-S-4.

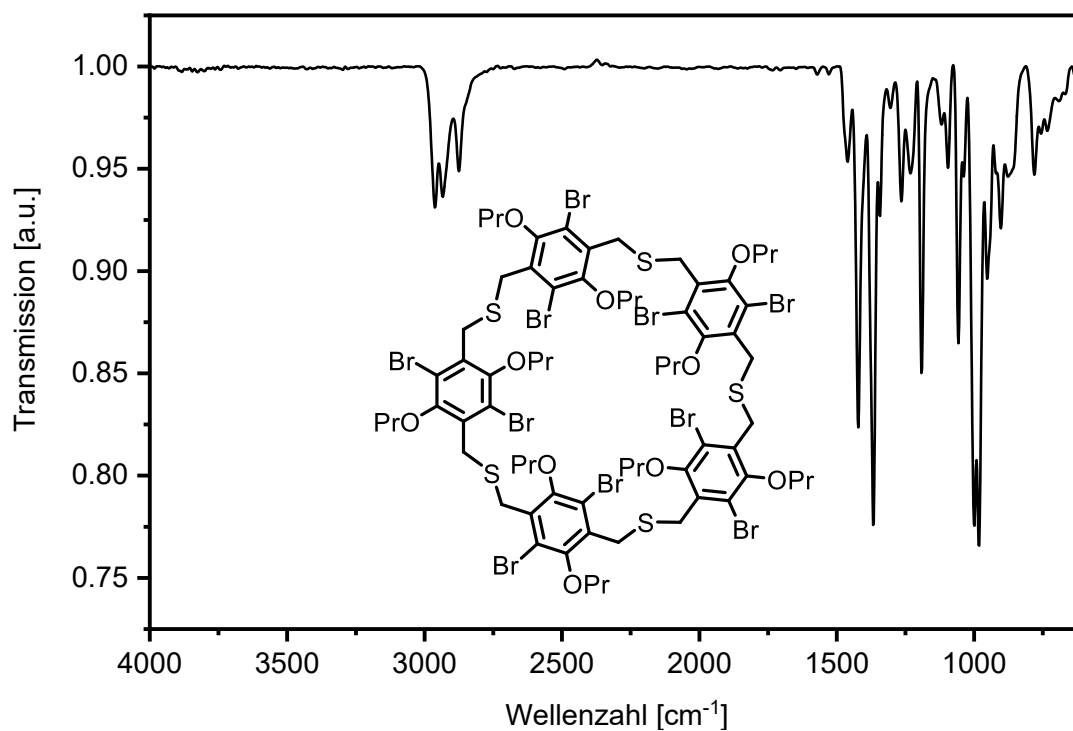


Abbildung 525: IR-Spektrum (ATR) von BrOPr-S-5.

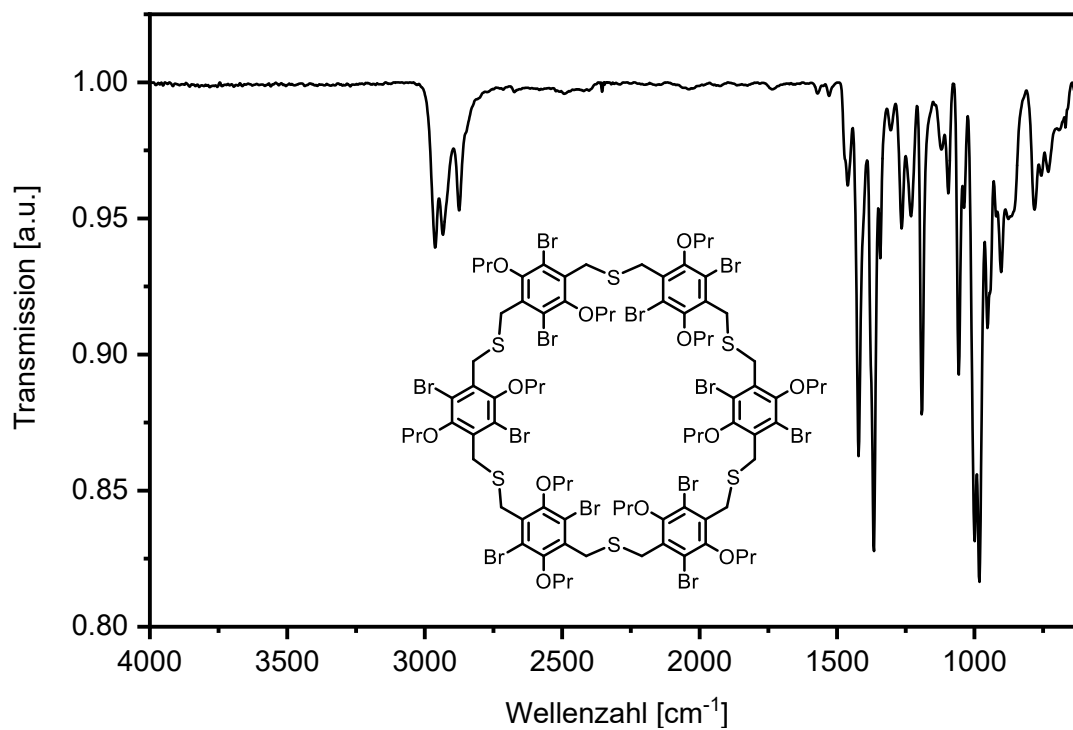
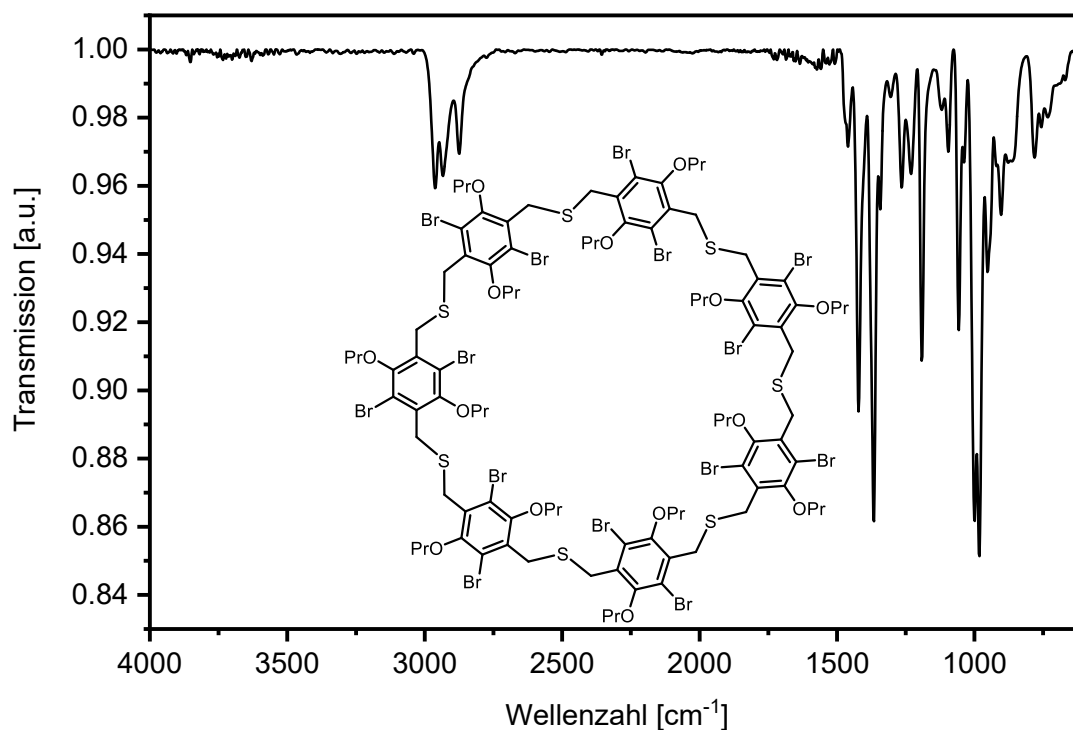
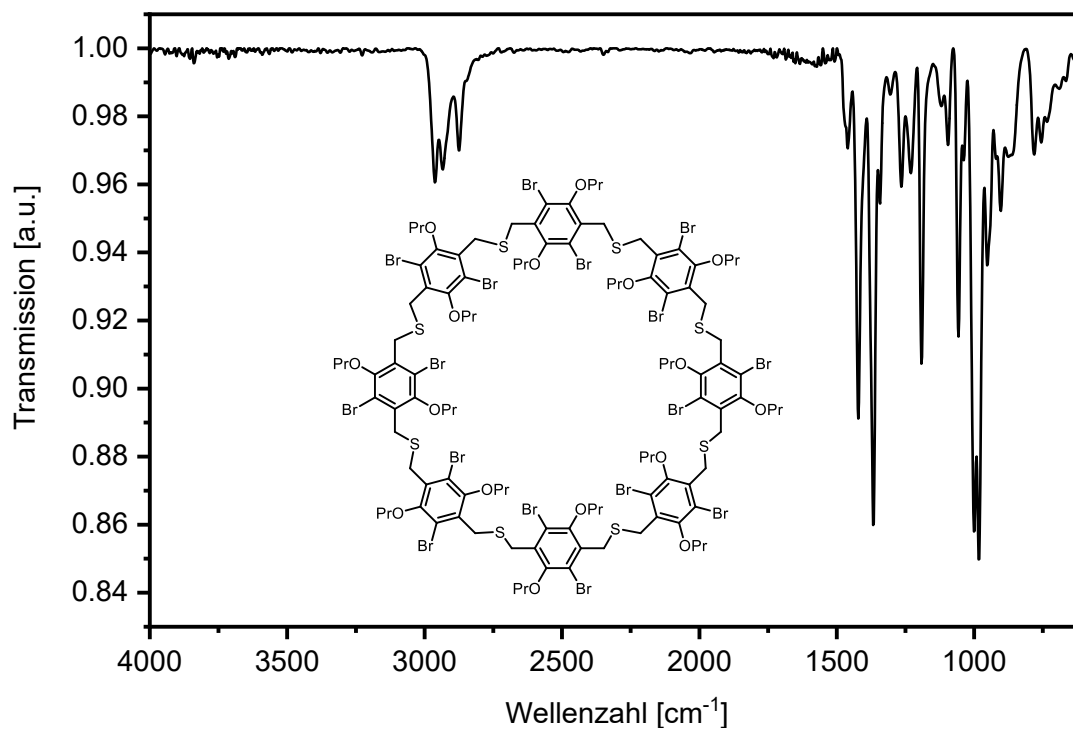
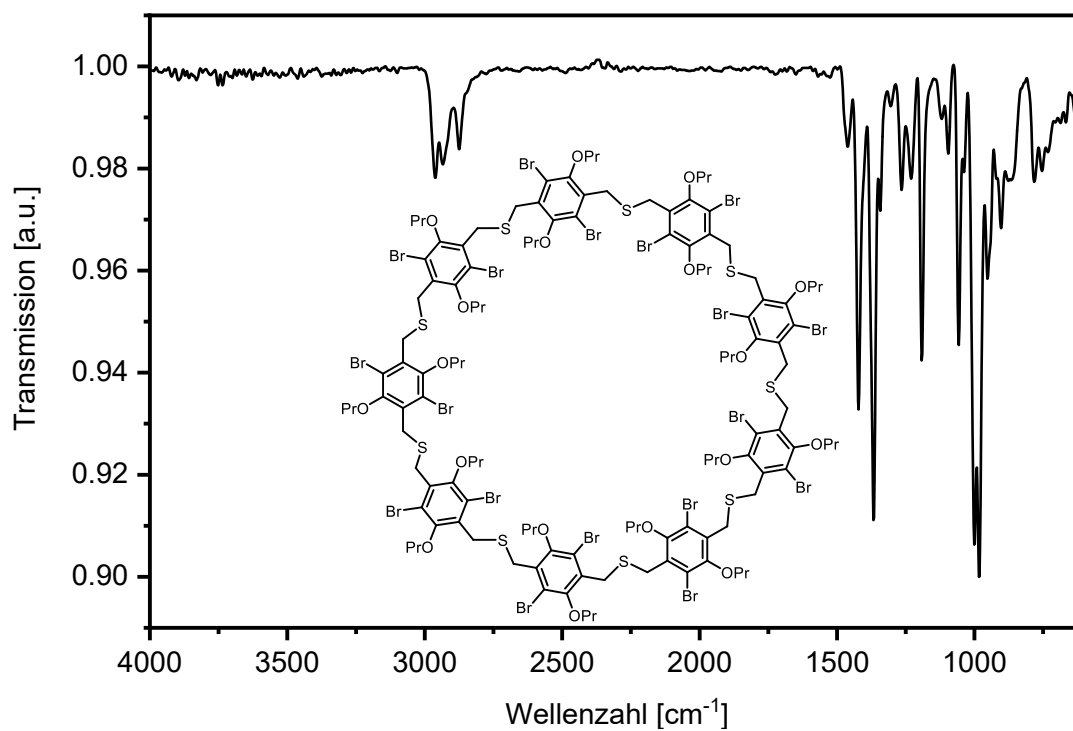
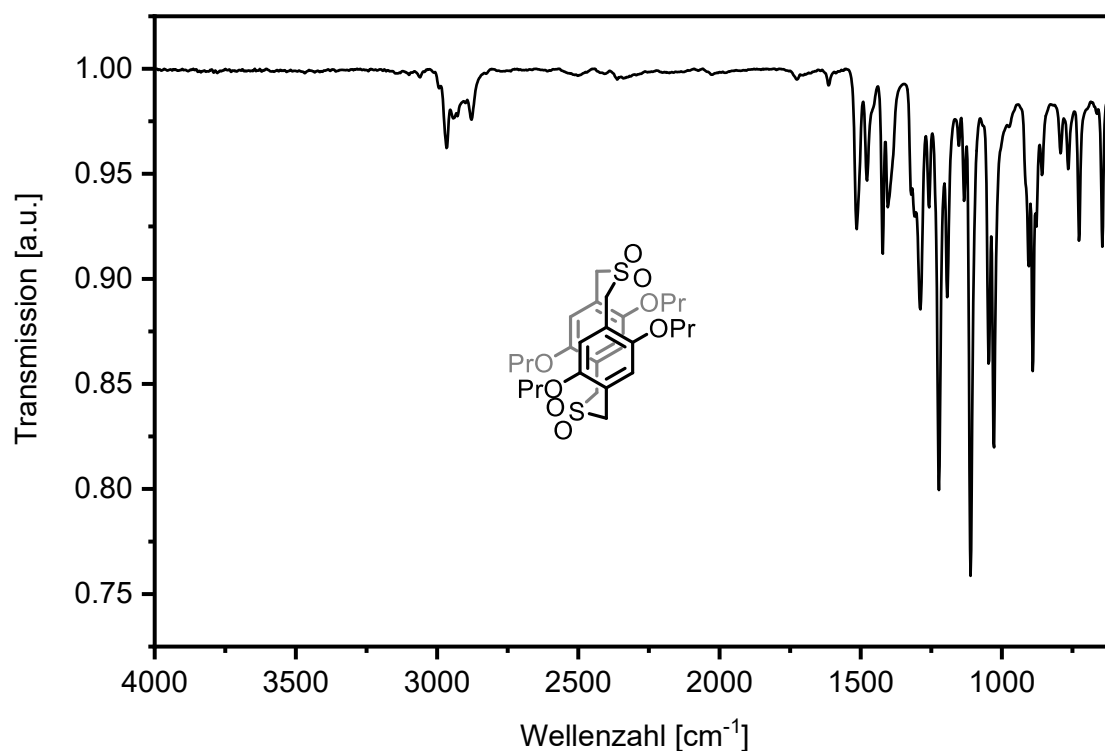


Abbildung 526: IR-Spektrum (ATR) von BrOPr-S-6.

Abbildung 527: IR-Spektrum (ATR) von **BrOPr-S-7**.Abbildung 528: IR-Spektrum (ATR) von **BrOPr-S-8**.

Abbildung 529: IR-Spektrum (ATR) von **BrOPr-S-9**.Abbildung 530: IR-Spektrum (ATR) von **OPr-SO₂-2_{syn}**.

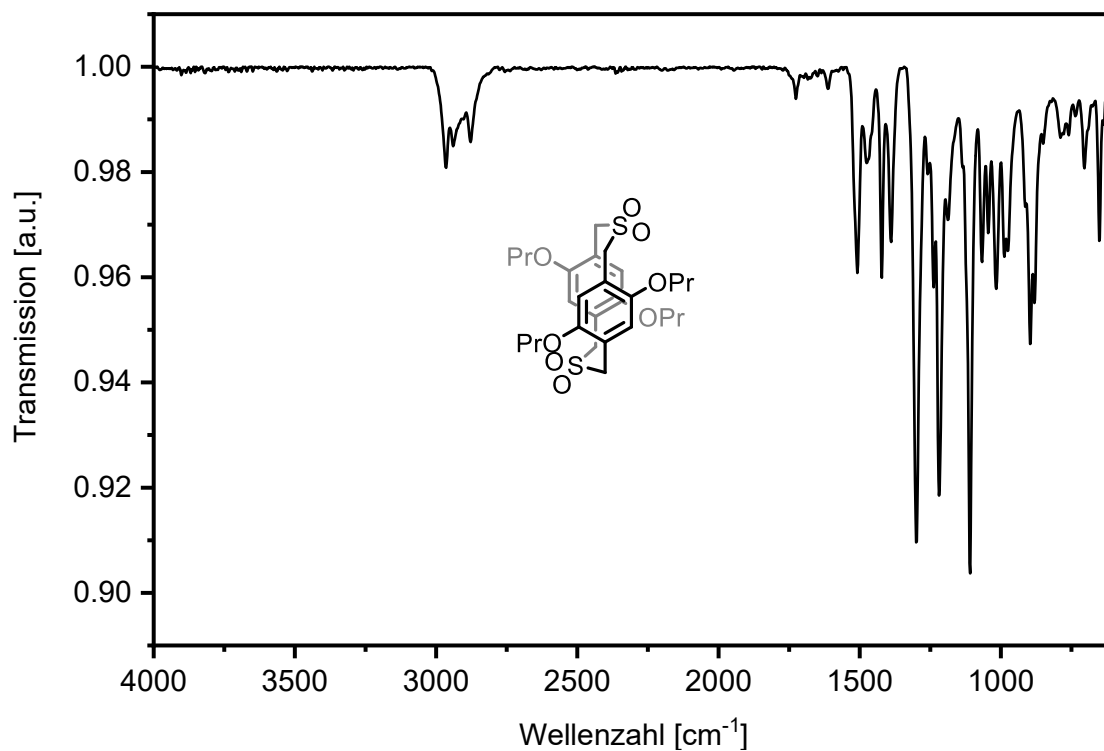


Abbildung 531: IR-Spektrum (ATR) von OPr-SO₂-2_{anti}.

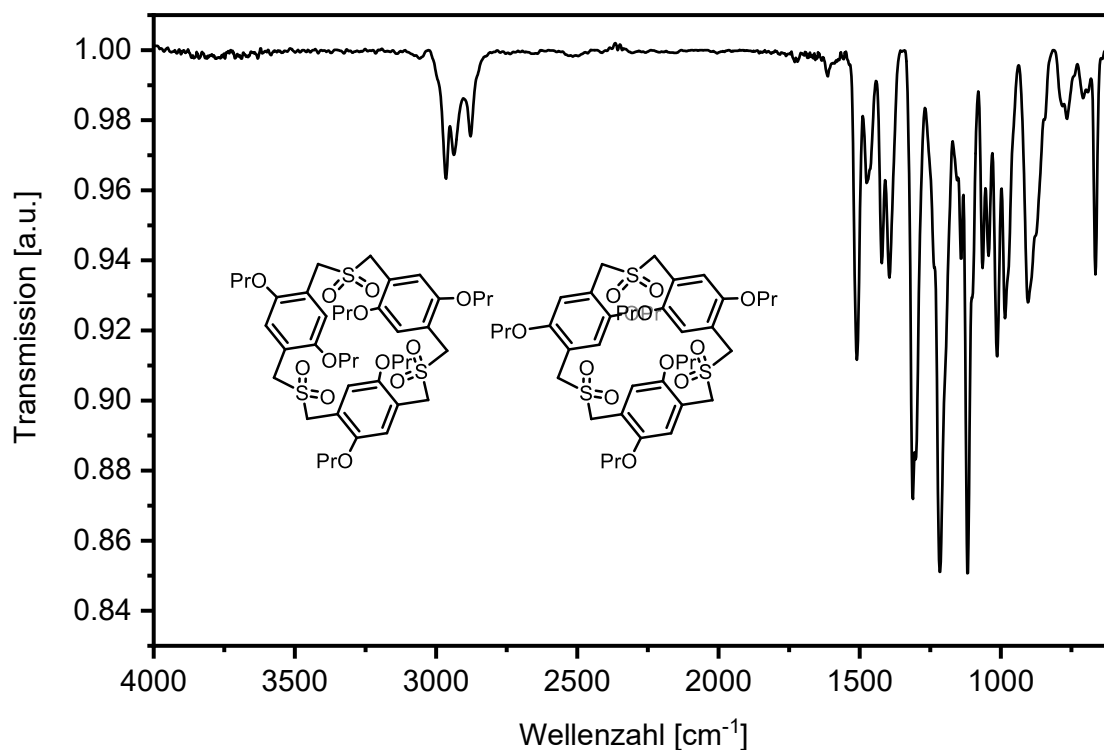


Abbildung 532: IR-Spektrum (ATR) von OPr-SO₂-3_{syn/anti}.

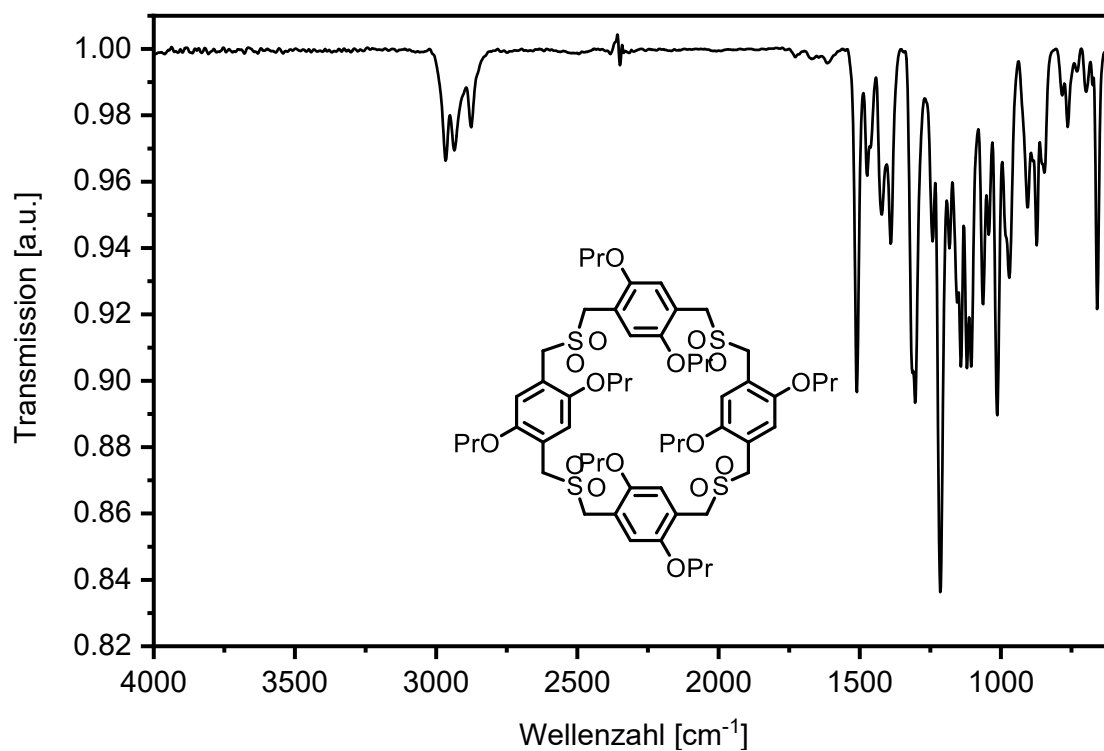


Abbildung 533: IR-Spektrum (ATR) von OPr-SO₂-4.

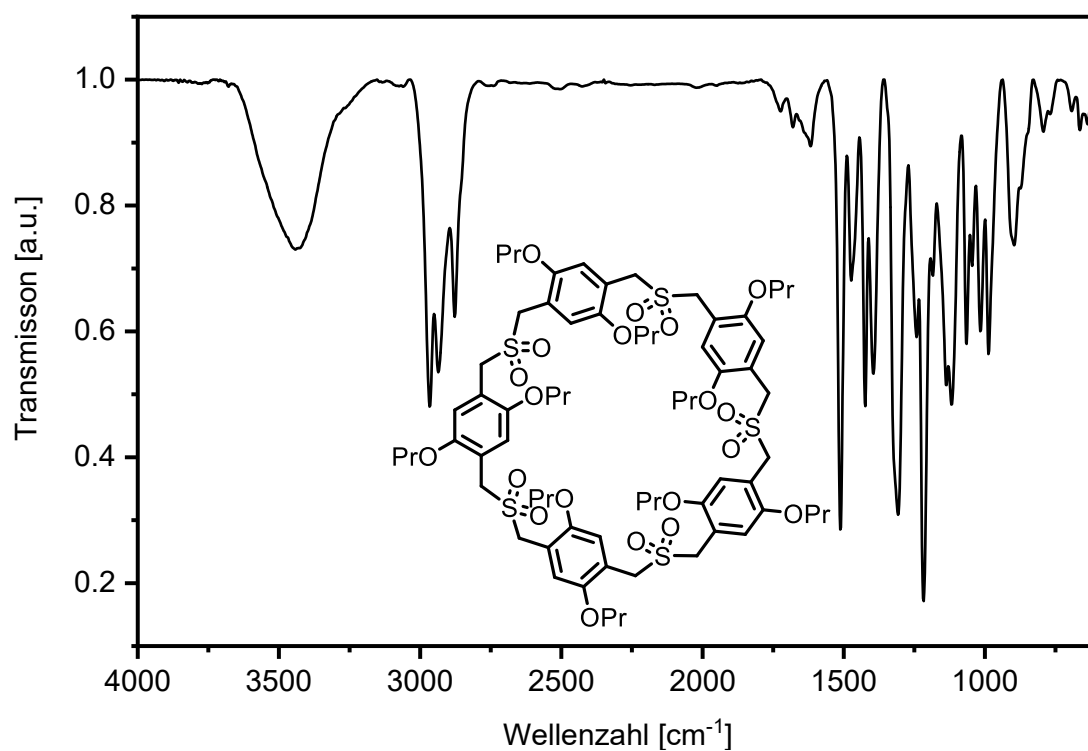


Abbildung 534: IR-Spektrum (KBr) von OPr-SO₂-5.

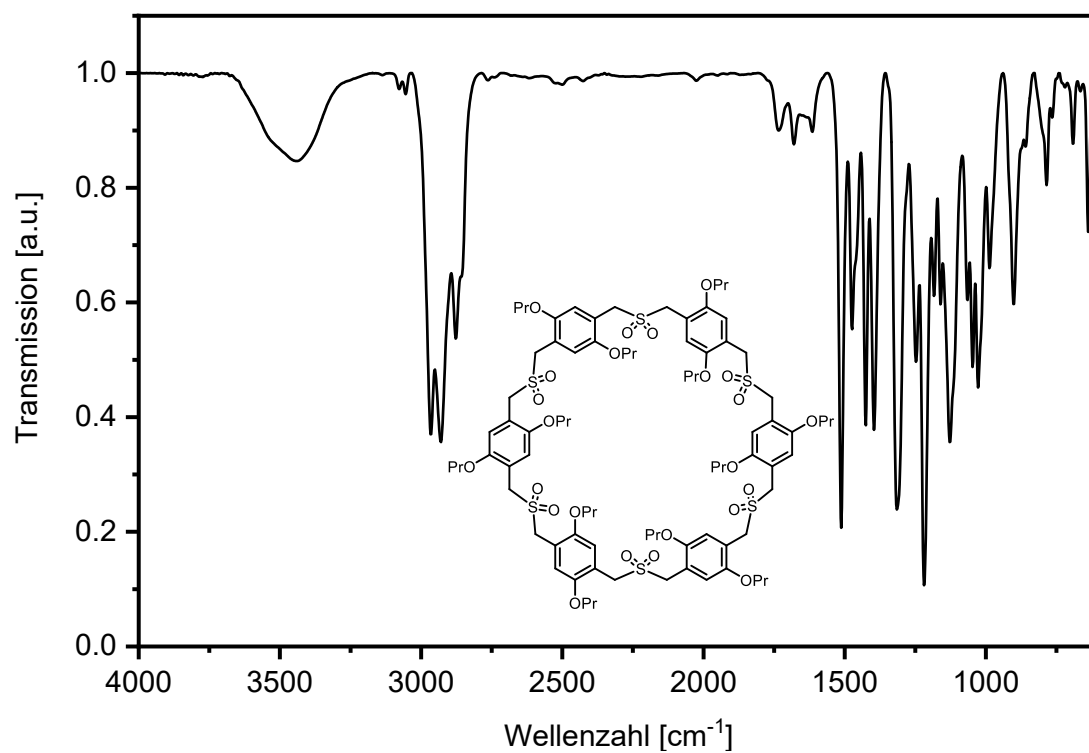


Abbildung 535: IR-Spektrum (KBr) von OPr-SO₂-6.

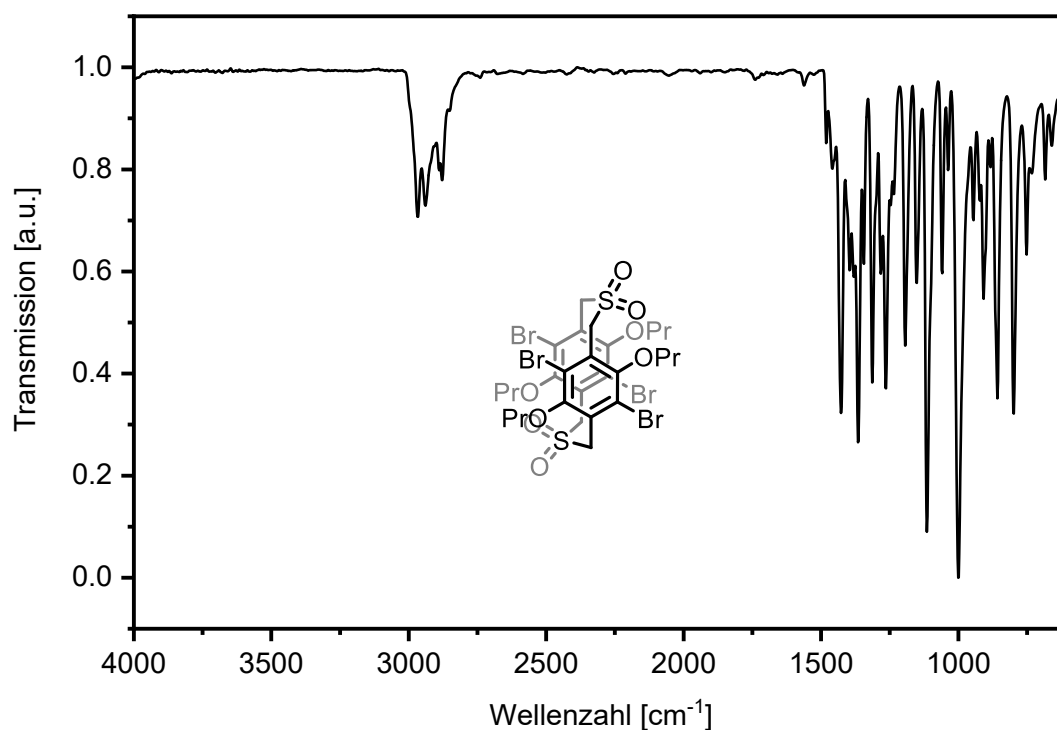


Abbildung 536: IR-Spektrum (ATR) von BrOPr-SO₂-2_{syn}.

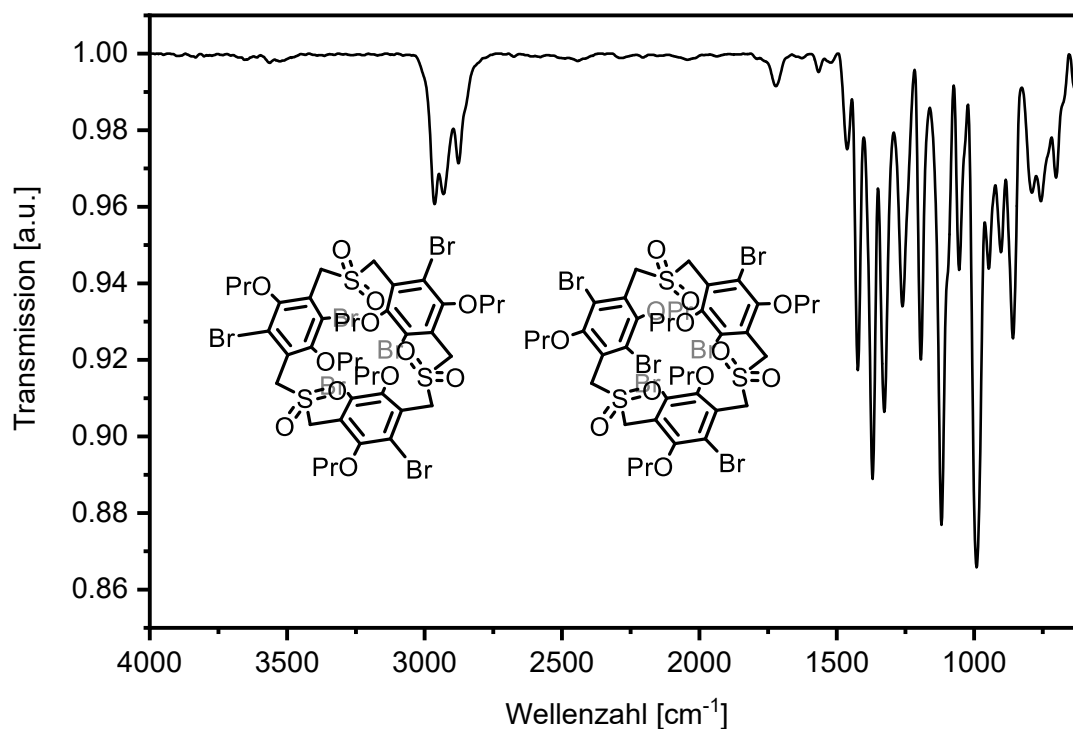


Abbildung 537: IR-Spektrum (ATR) von **BrOPr-SO₂-3_{syn/anti}**.

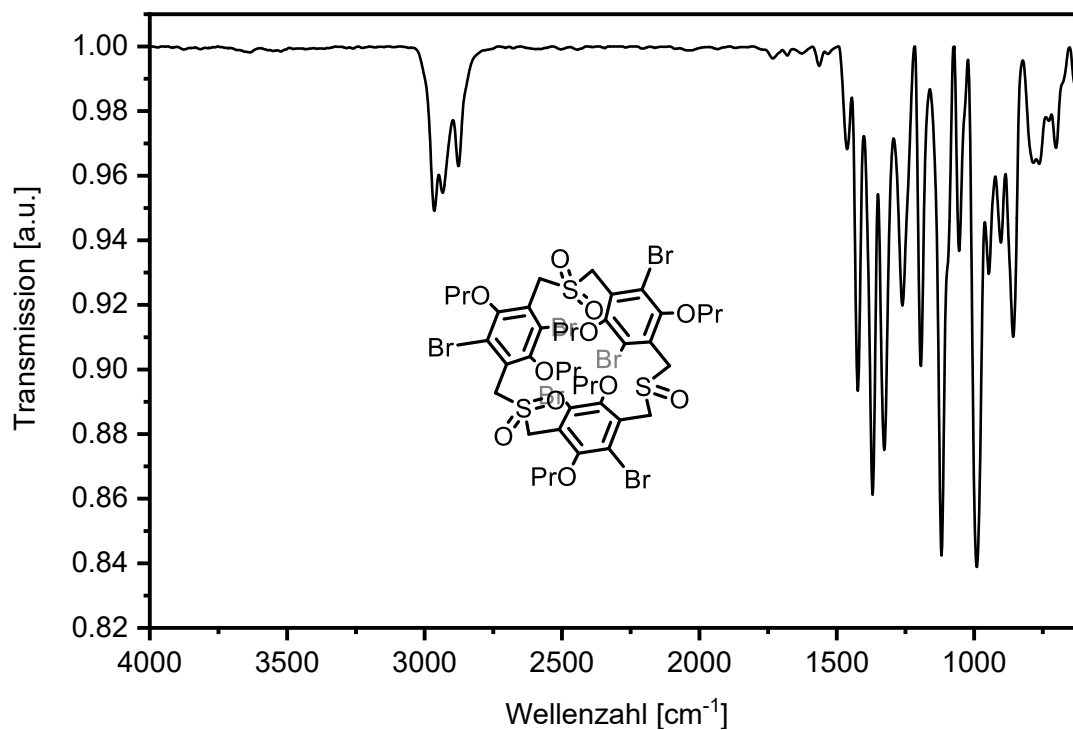
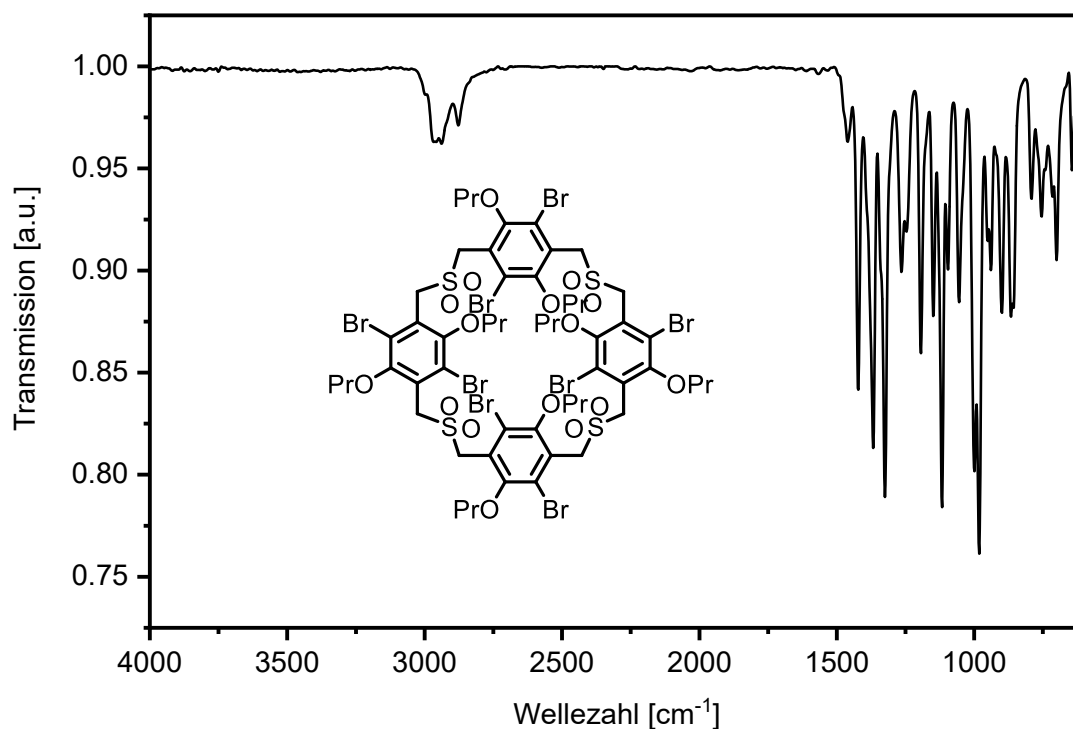
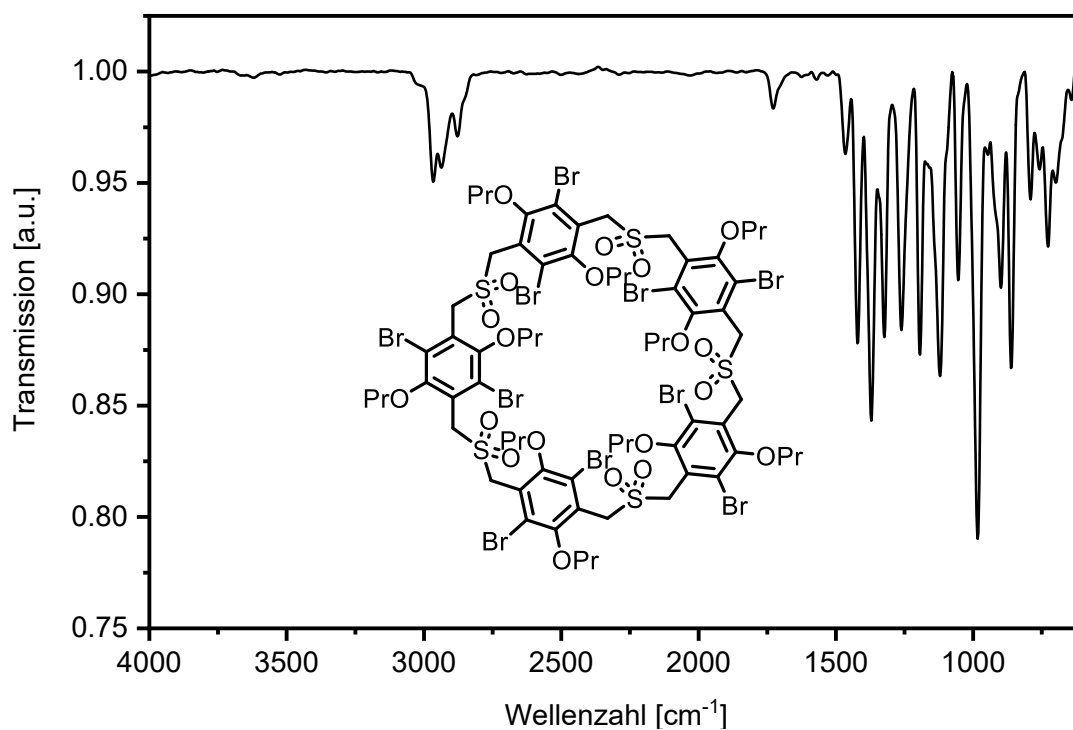
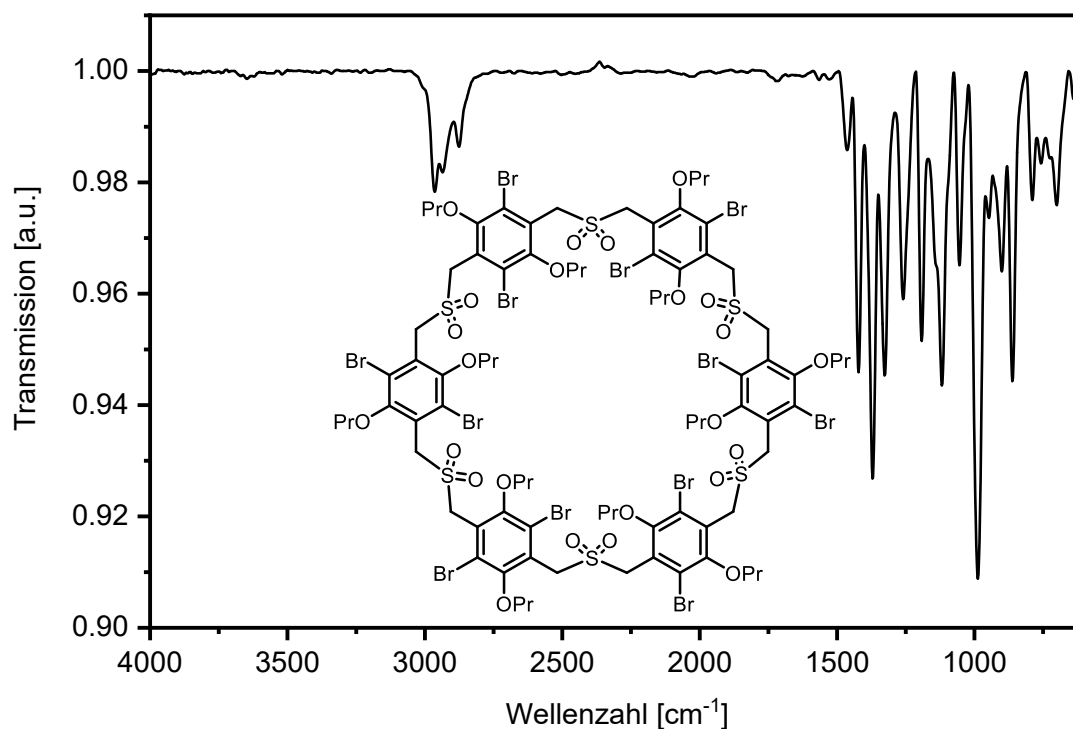
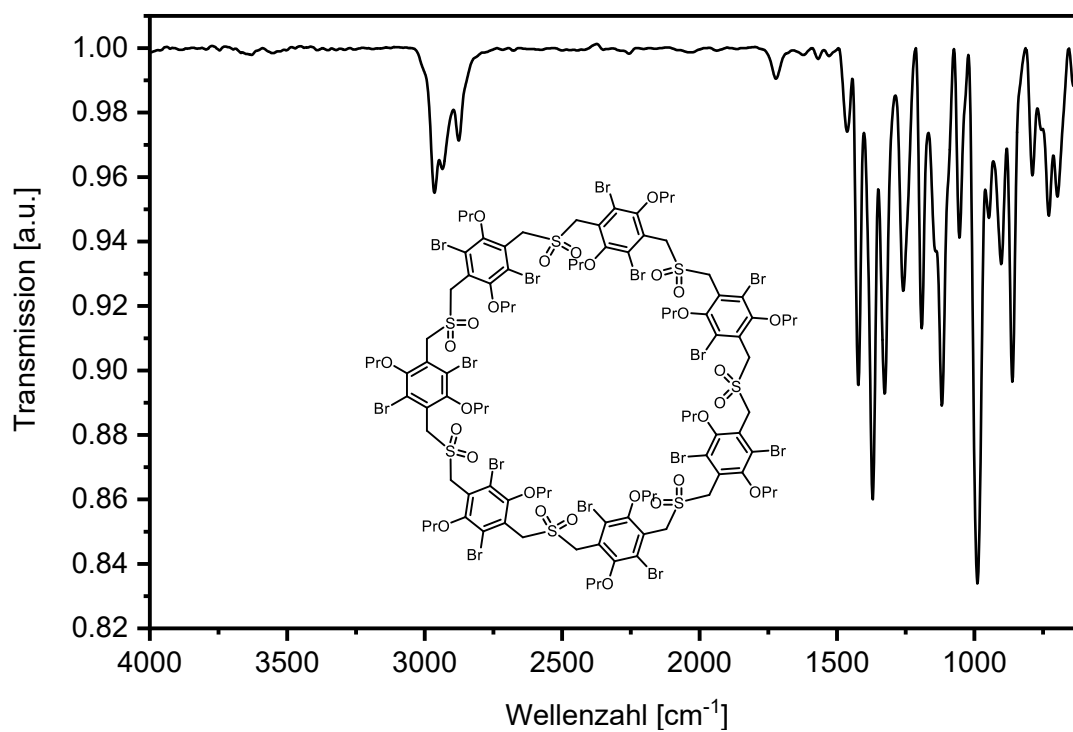
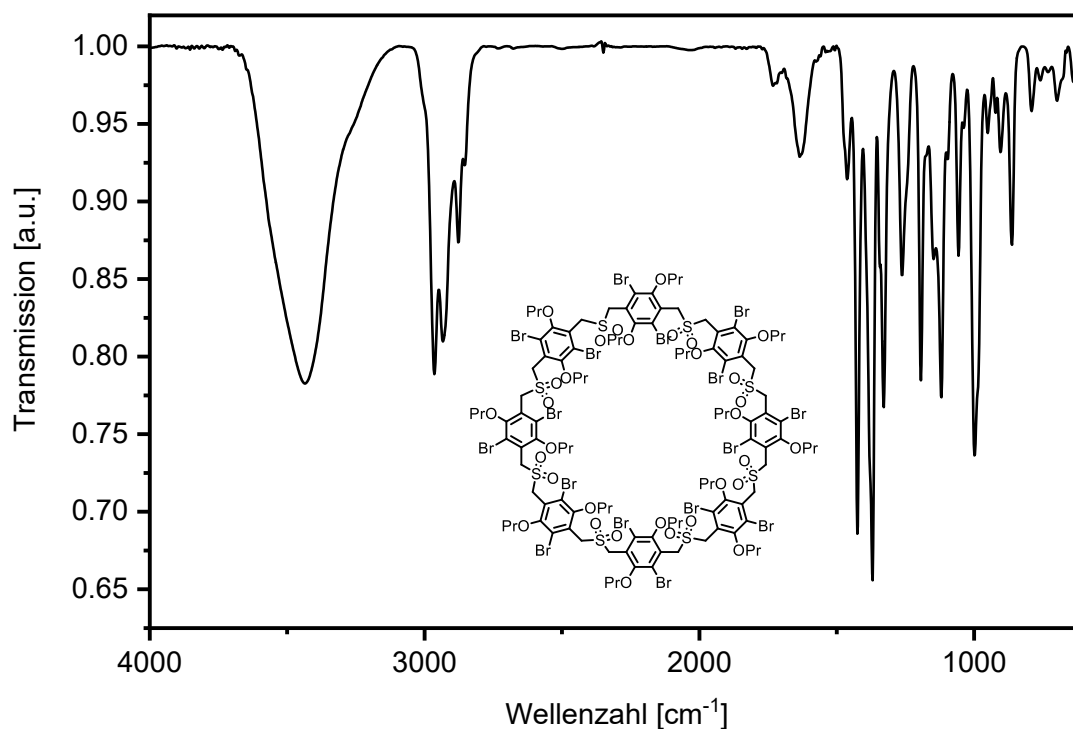
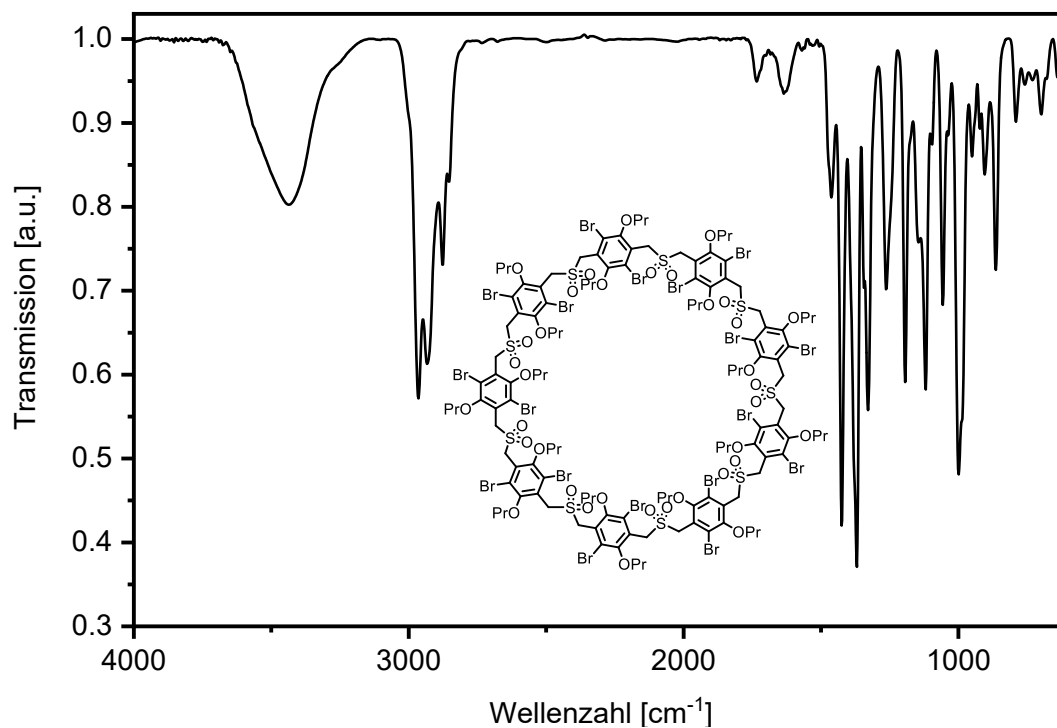


Abbildung 538: IR-Spektrum (ATR) von **BrOPr-SO-(SO₂)₂-2_{syn}**.

Abbildung 539: IR-Spektrum (ATR) von BrOPr-SO₂-4.Abbildung 540: IR-Spektrum (ATR) von BrOPr-SO₂-5.

Abbildung 541: IR-Spektrum (ATR) von **BrOPr-SO₂-6**.Abbildung 542: IR-Spektrum (ATR) von **BrOPr-SO₂-7**.

Abbildung 543: IR-Spektrum (KBr) von BrOPr-SO₂-8.Abbildung 544: IR-Spektrum (KBr) von BrOPr-SO₂-9.

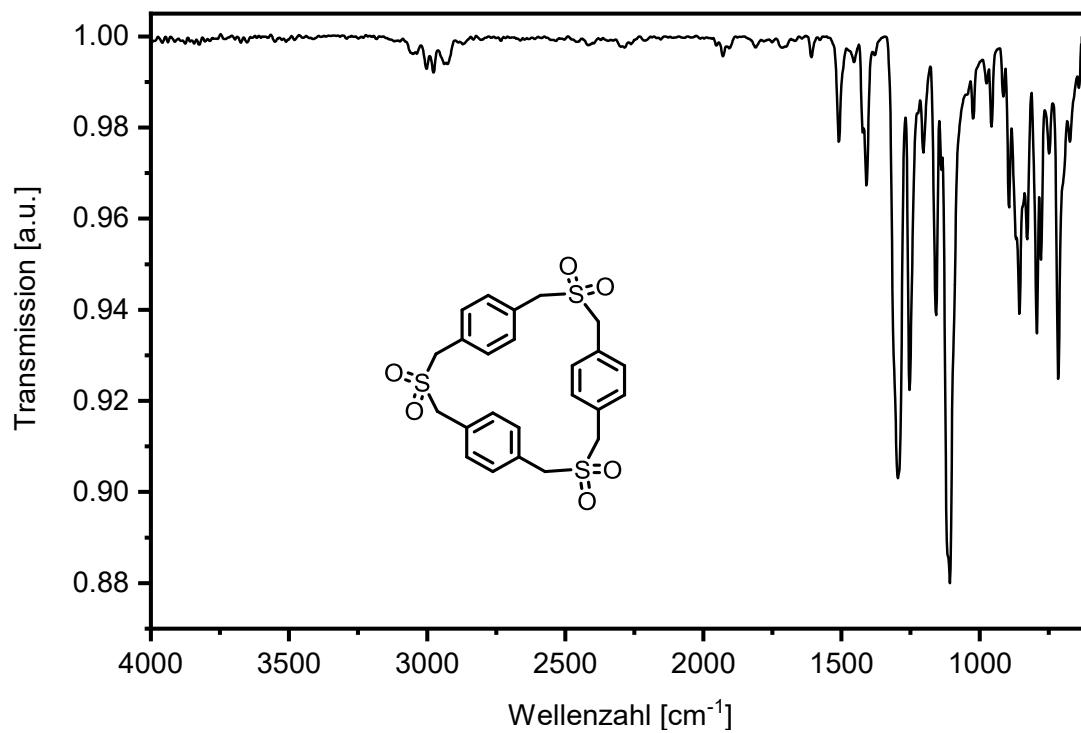


Abbildung 545: IR-Spektrum (ATR) von H-SO₂-3.

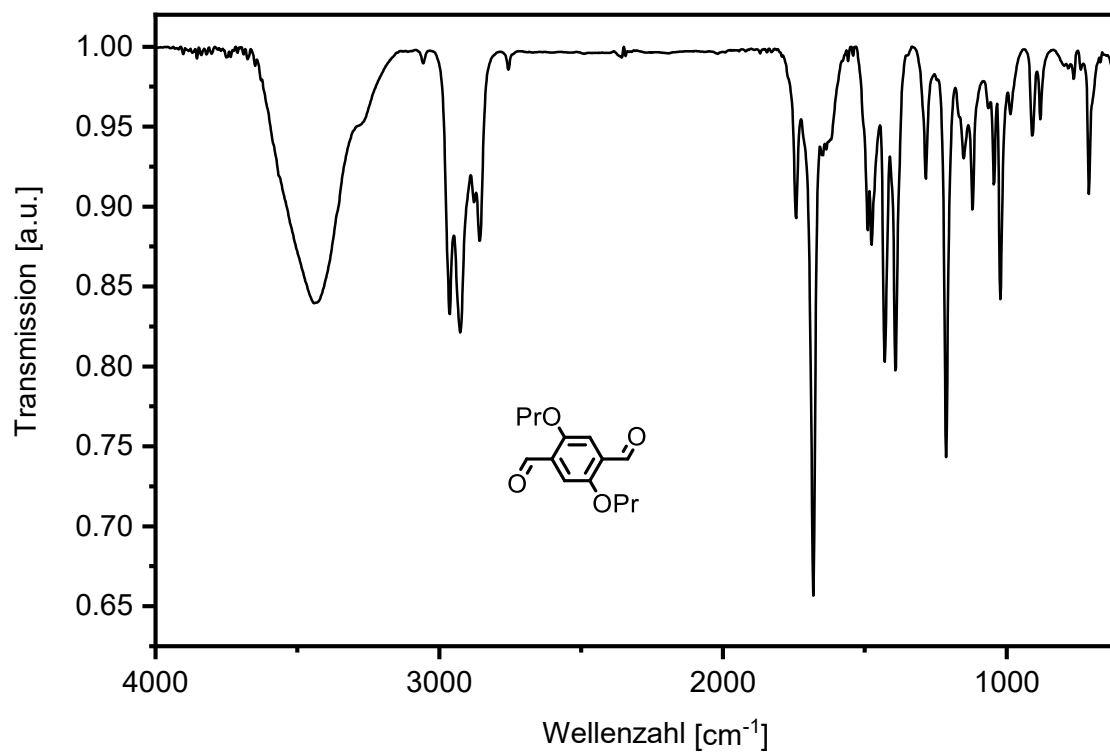


Abbildung 546: IR-Spektrum (ATR) von AI-1.

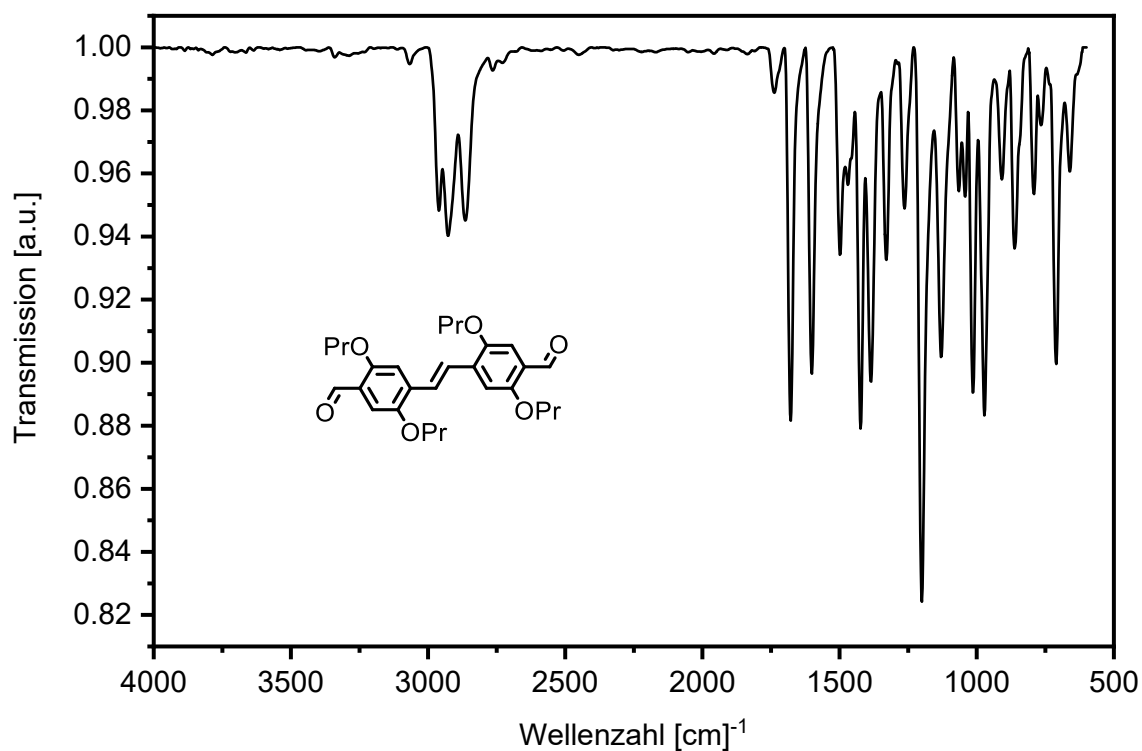


Abbildung 547: IR-Spektrum (ATR) von AI-2.

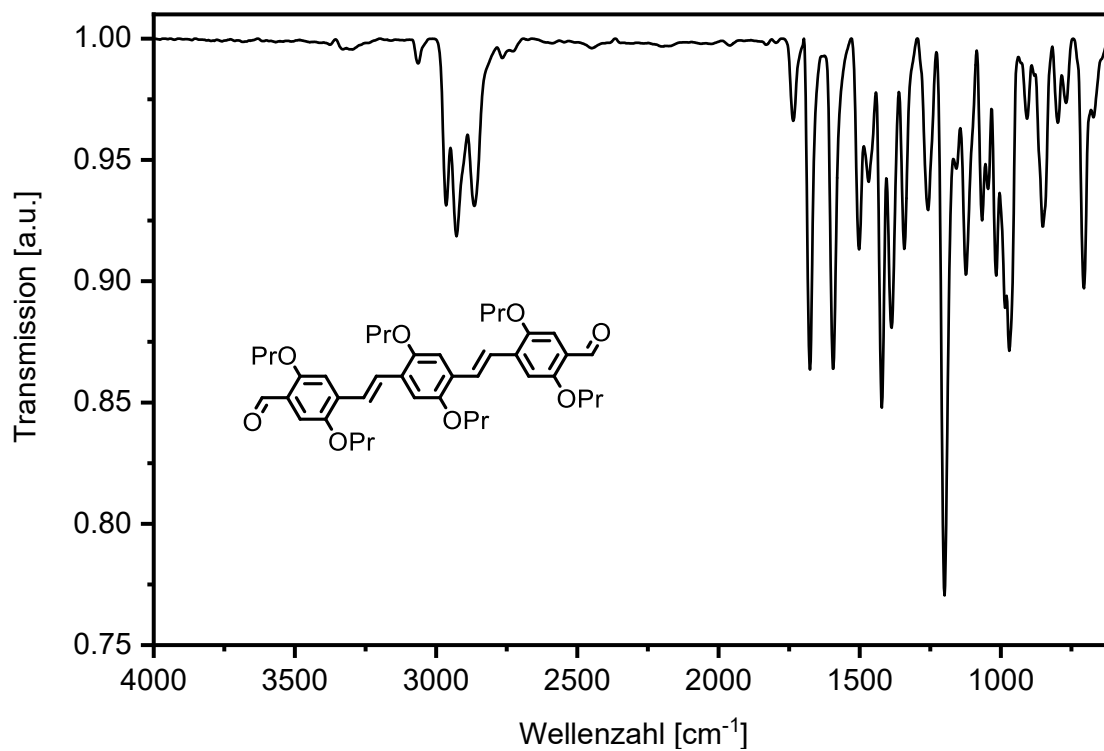


Abbildung 548: IR-Spektrum (ATR) von AI-3.

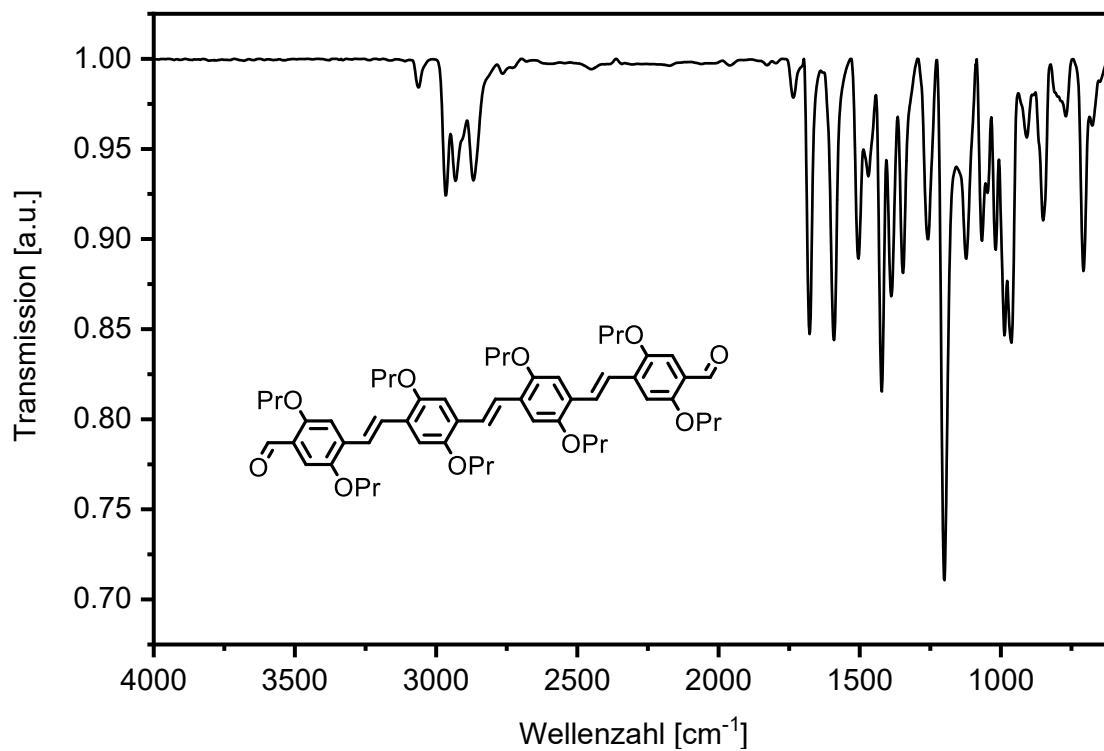


Abbildung 549: IR-Spektrum (ATR) von AI-4.

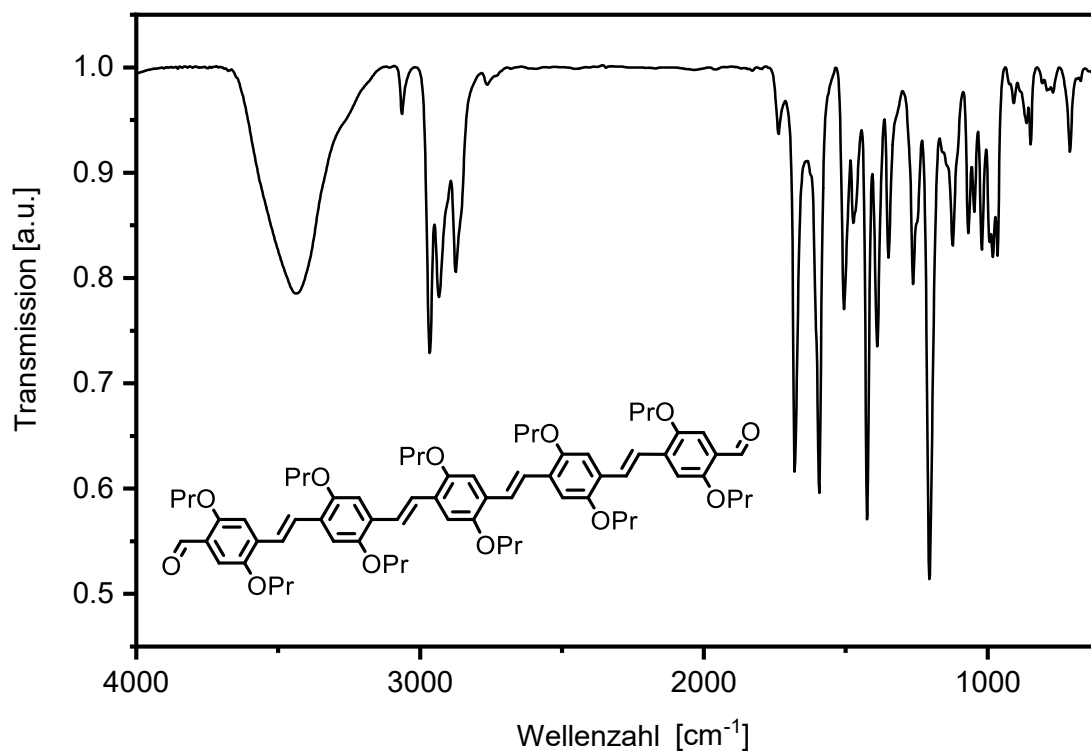


Abbildung 550: IR-Spektrum (ATR) von AI-5.

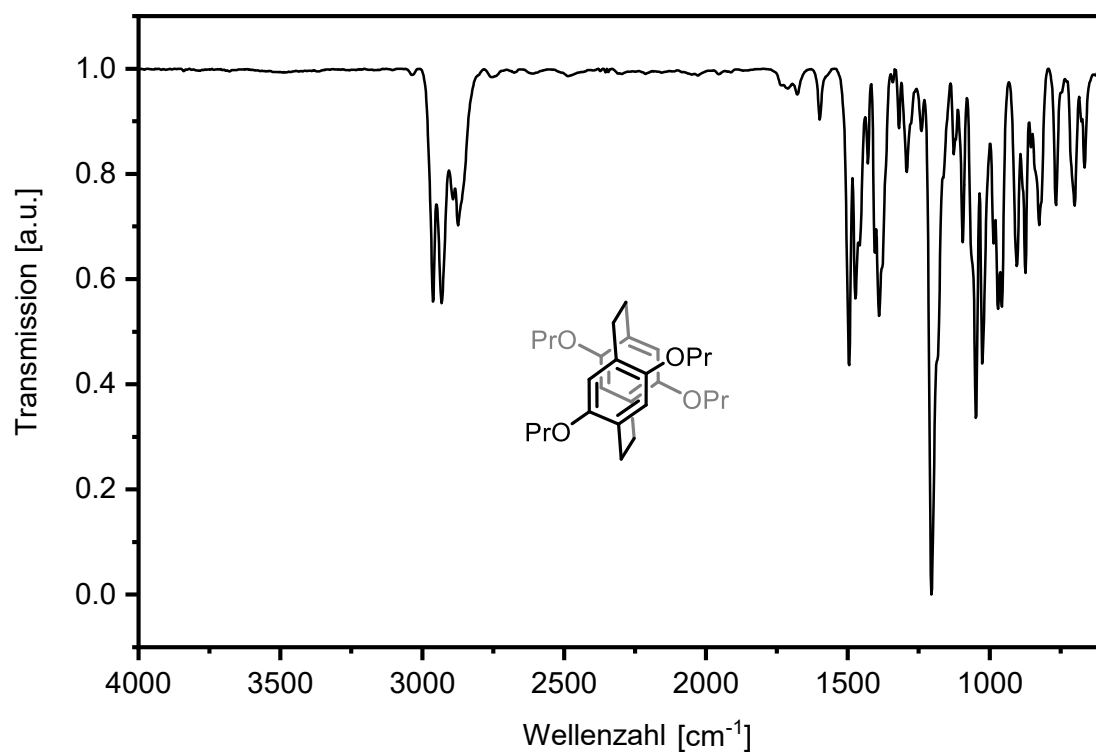


Abbildung 551: IR-Spektrum (ATR) von OPr-C-C-2_{anti}.

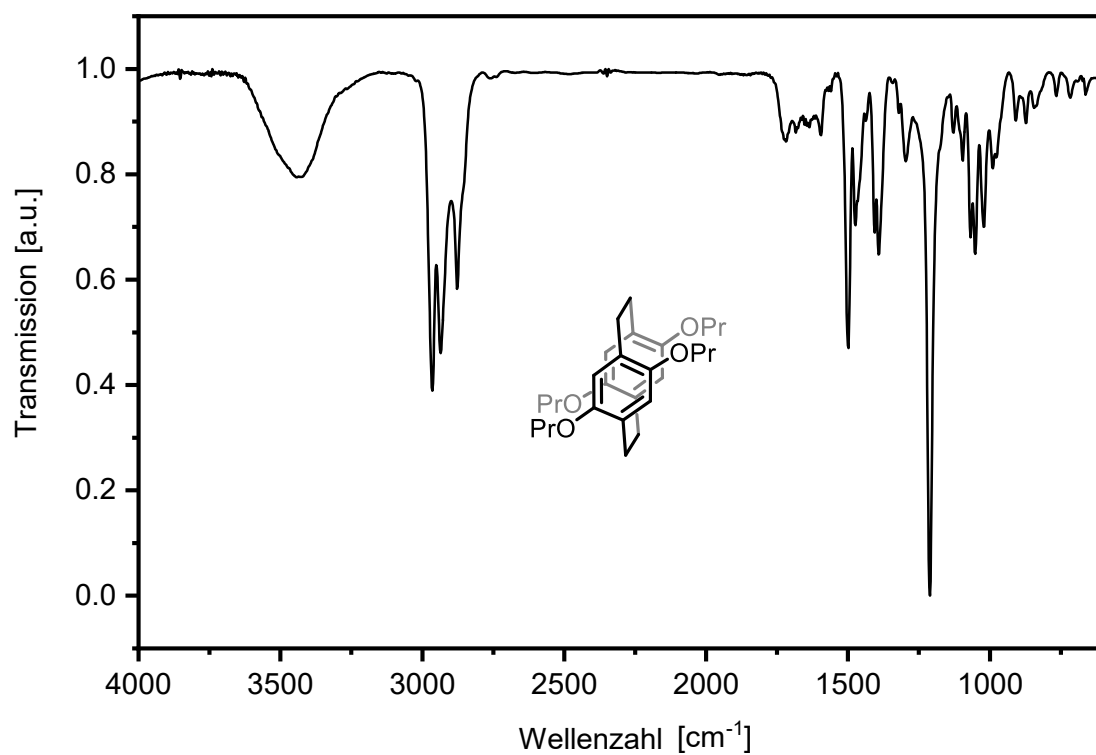


Abbildung 552: IR-Spektrum (ATR) von OPr-C-C-2_{syn}.

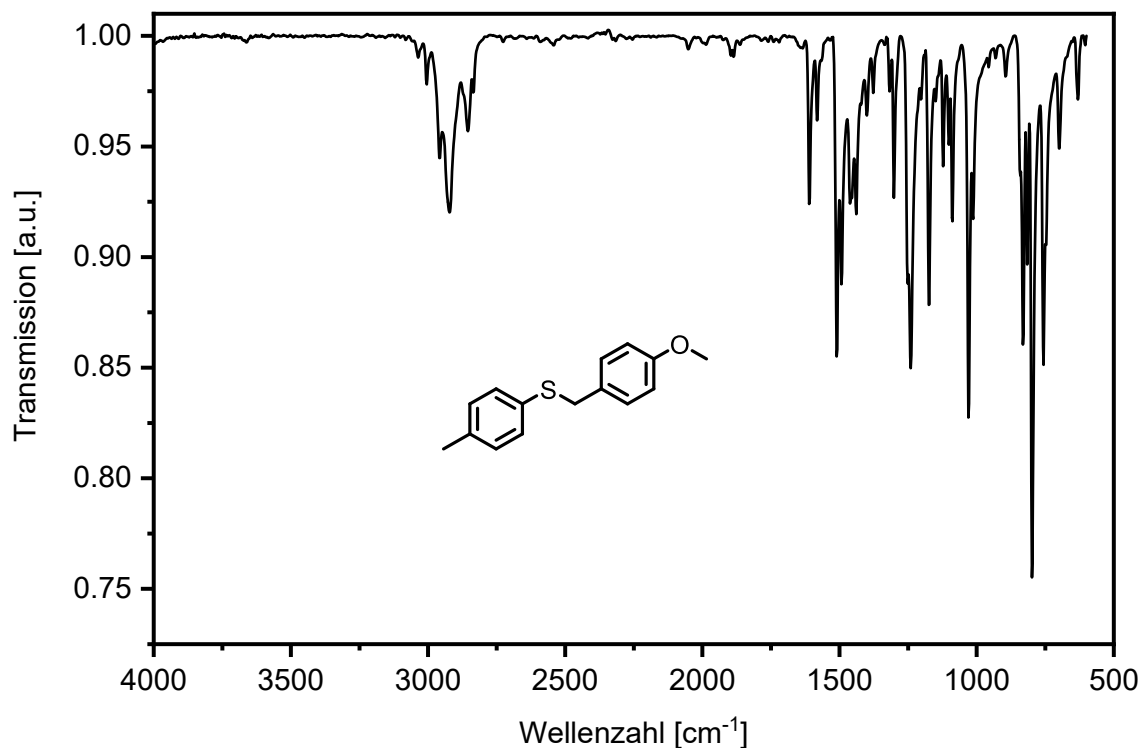


Abbildung 553: IR-Spektrum (ATR) von 306.

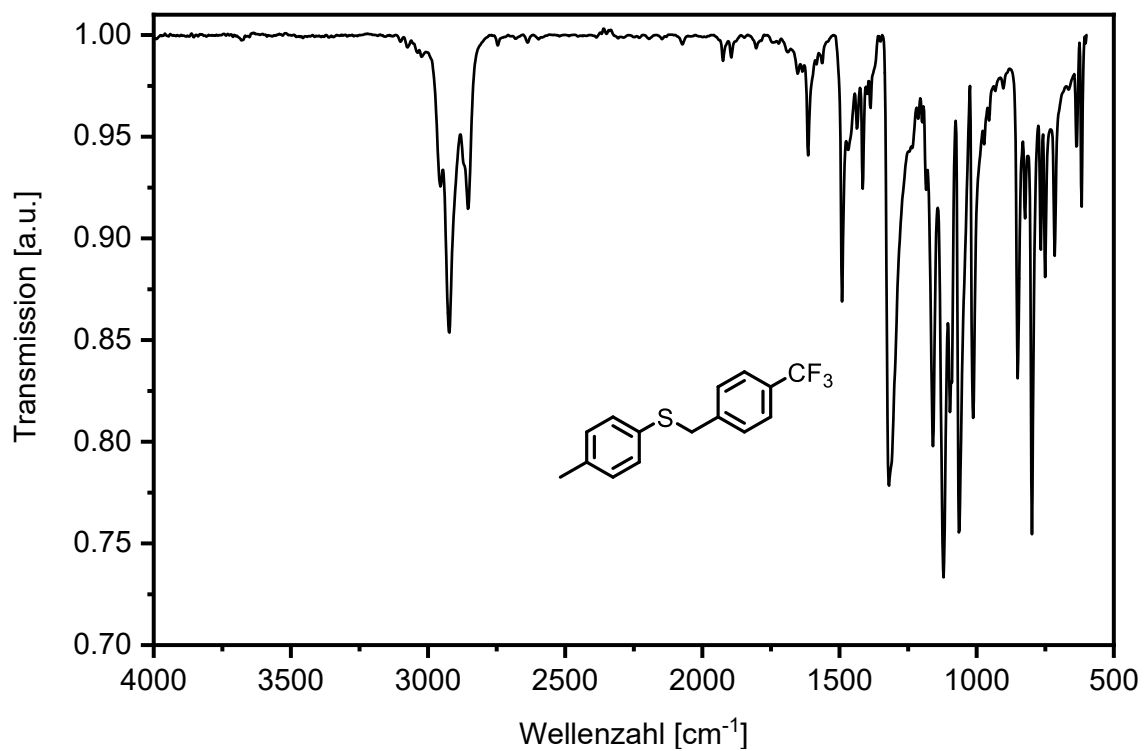


Abbildung 554: IR-Spektrum (ATR) von 307.

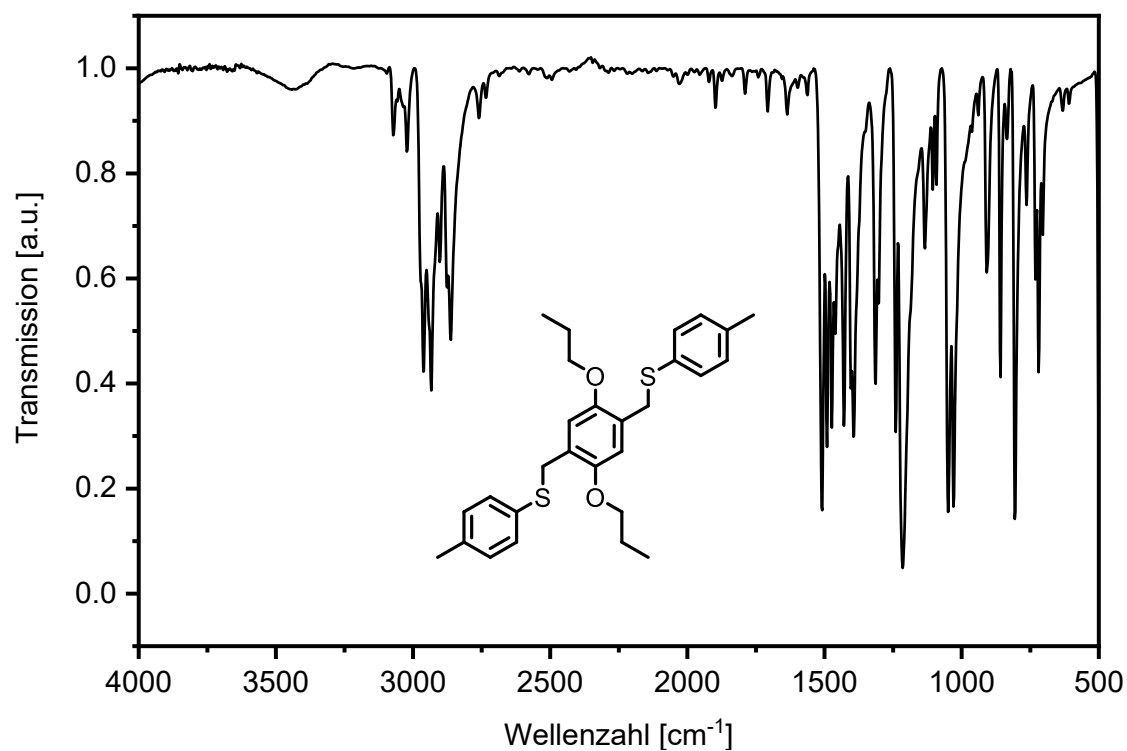


Abbildung 555: IR-Spektrum (KBr) von 308.

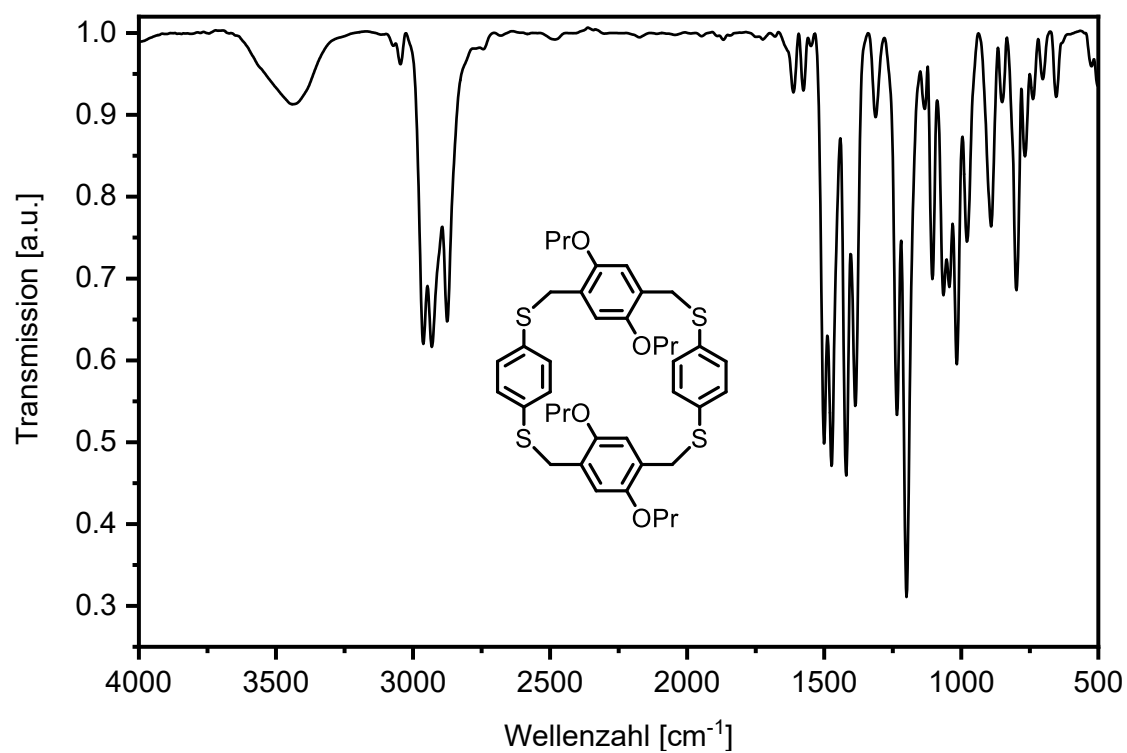


Abbildung 556: IR-Spektrum (KBr) von H-OPr-[2+2].

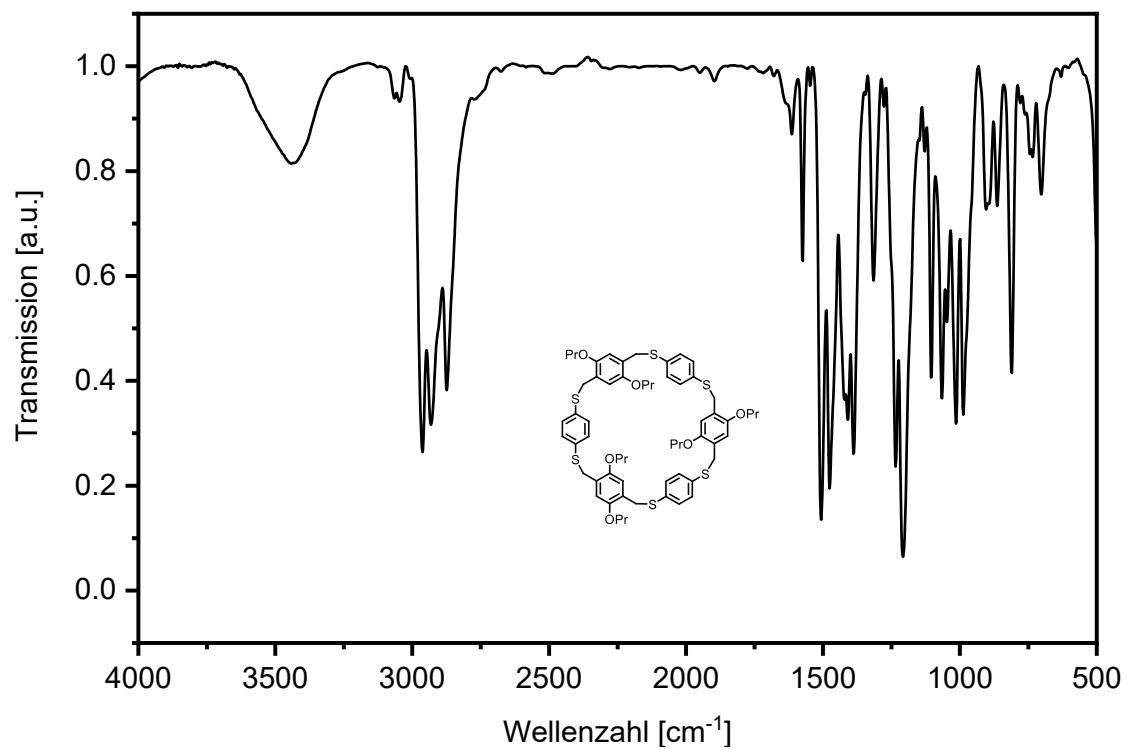


Abbildung 557: IR-Spektrum (KBr) von H-OPr-[3+3].

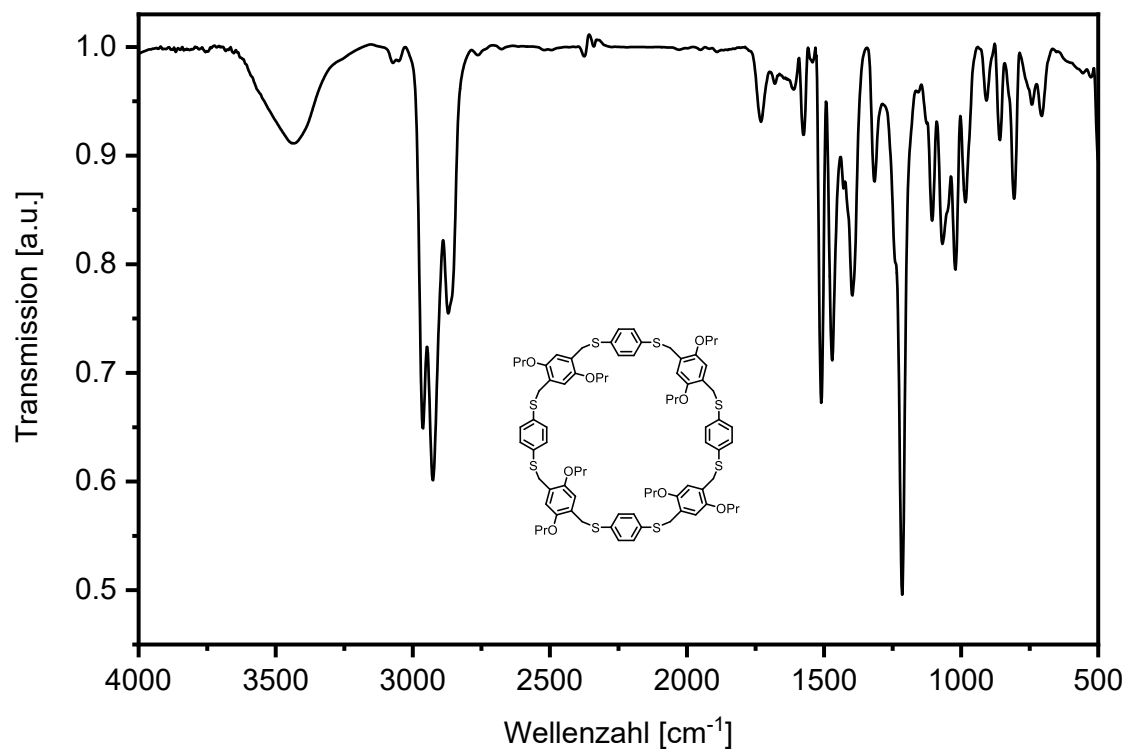


Abbildung 558: IR-Spektrum (KBr) von H-OPr-[4+4].

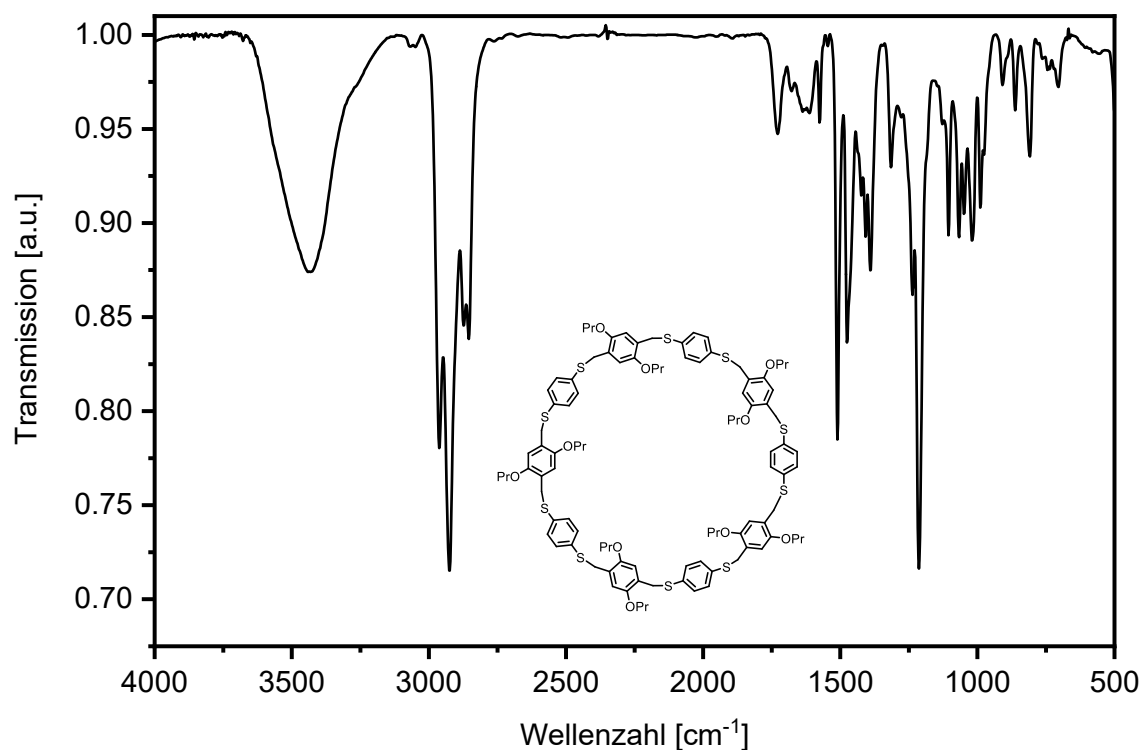


Abbildung 559: IR-Spektrum (KBr) von H-OPr-[5+5].

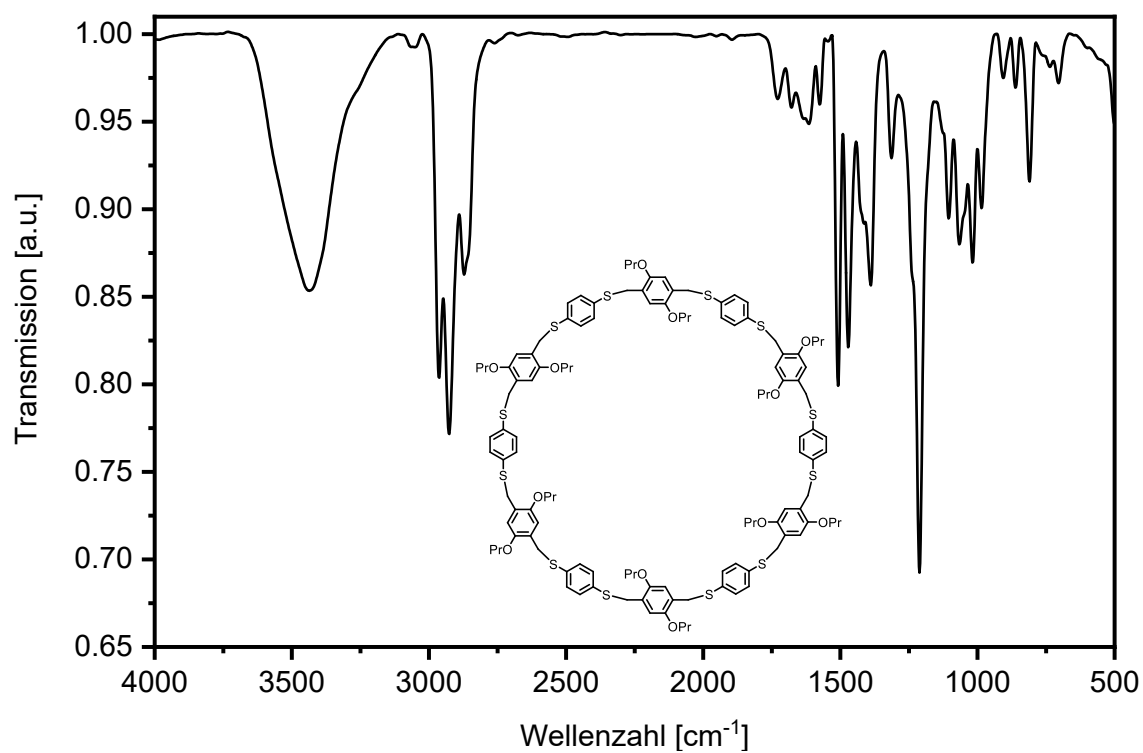


Abbildung 560: IR-Spektrum (KBr) von H-OPr-[6+6].

E. Massenspektren

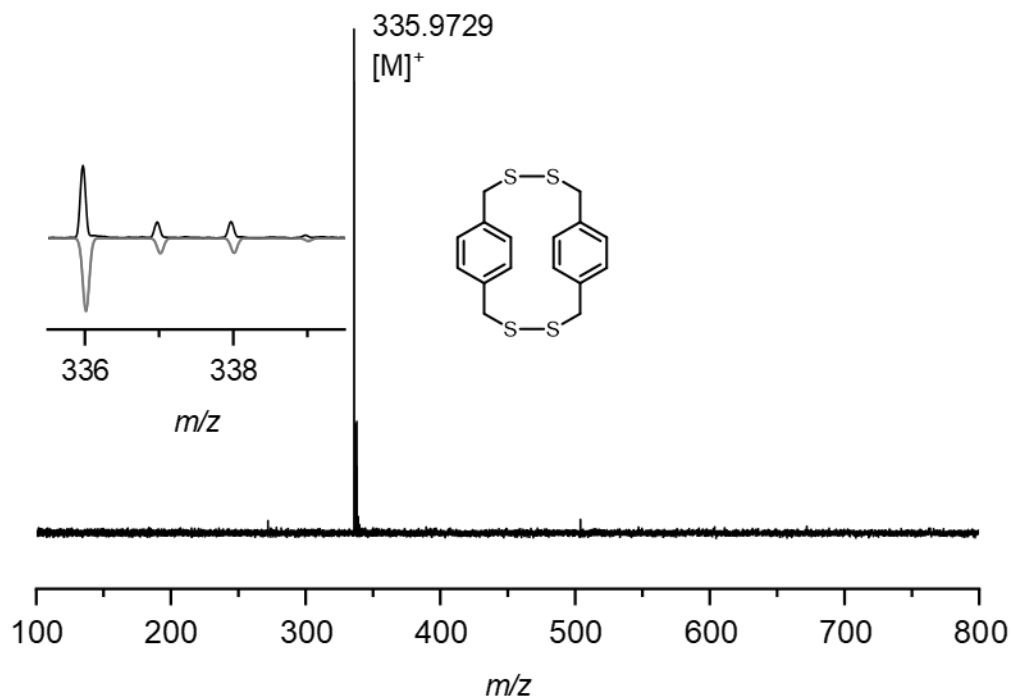


Abbildung 561: LIFDI-MS von Disulfid-Dimer H-SS-2.

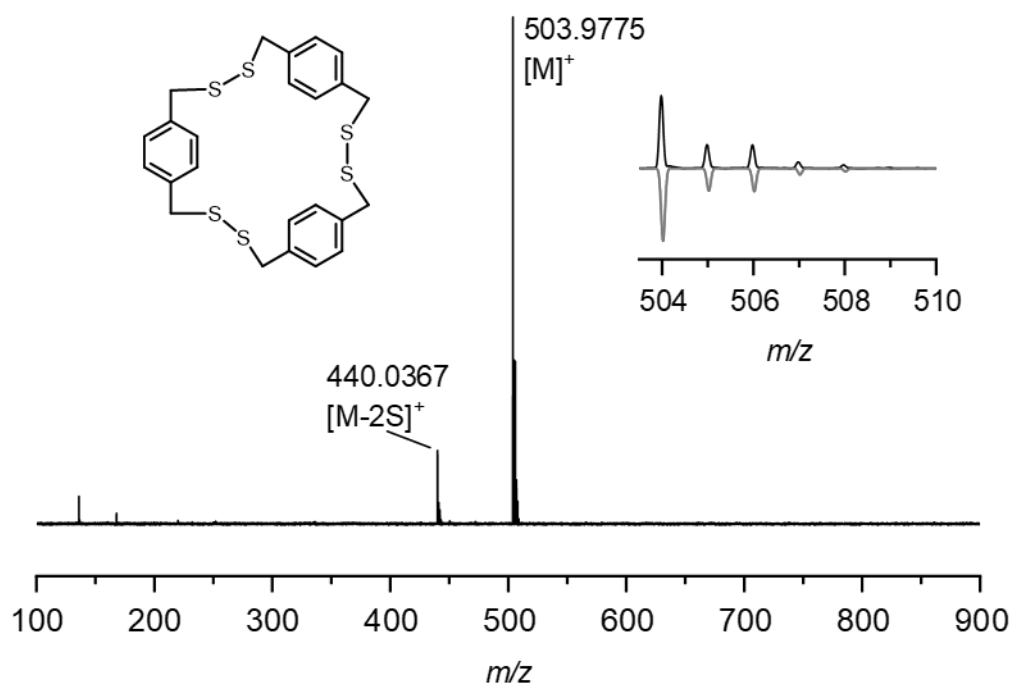


Abbildung 562: LIFDI-MS von Disulfid-Trimer H-SS-3.

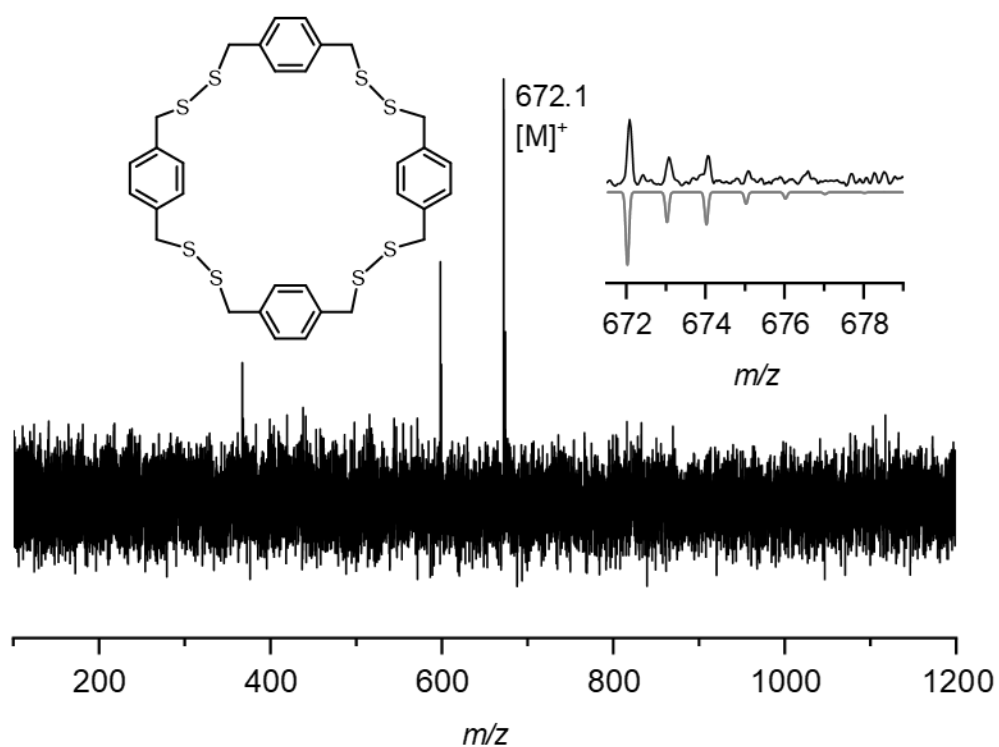


Abbildung 563: LIFDI-MS von Disulfid-Tetramer H-SS-4.

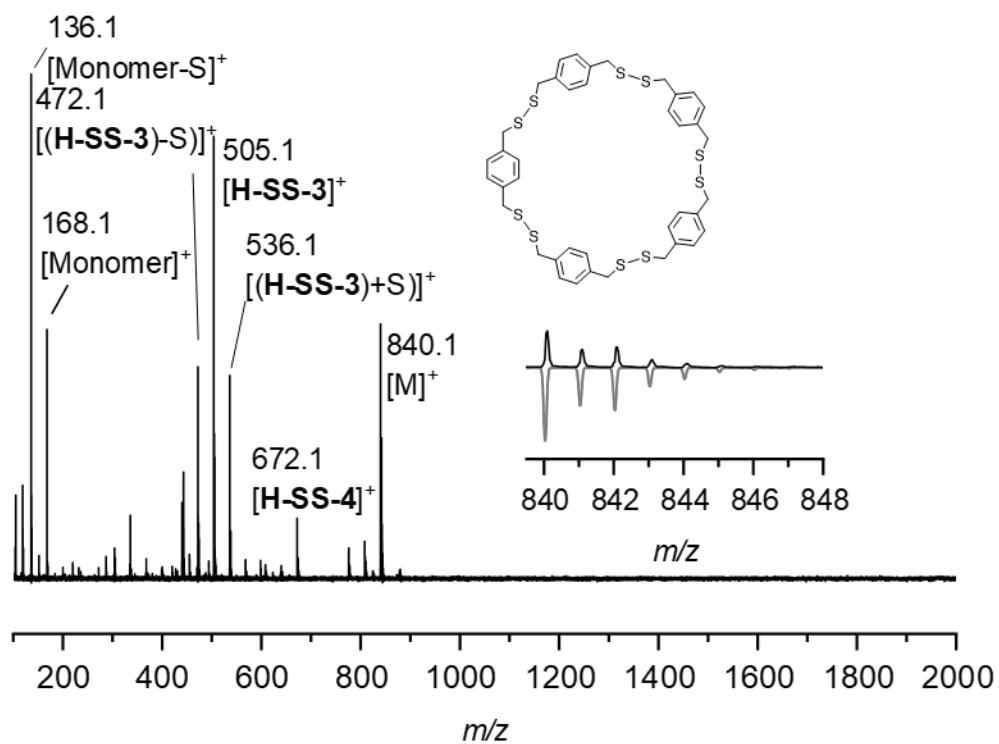


Abbildung 564: LIFDI-MS von Disulfid-Pentamer H-SS-5.

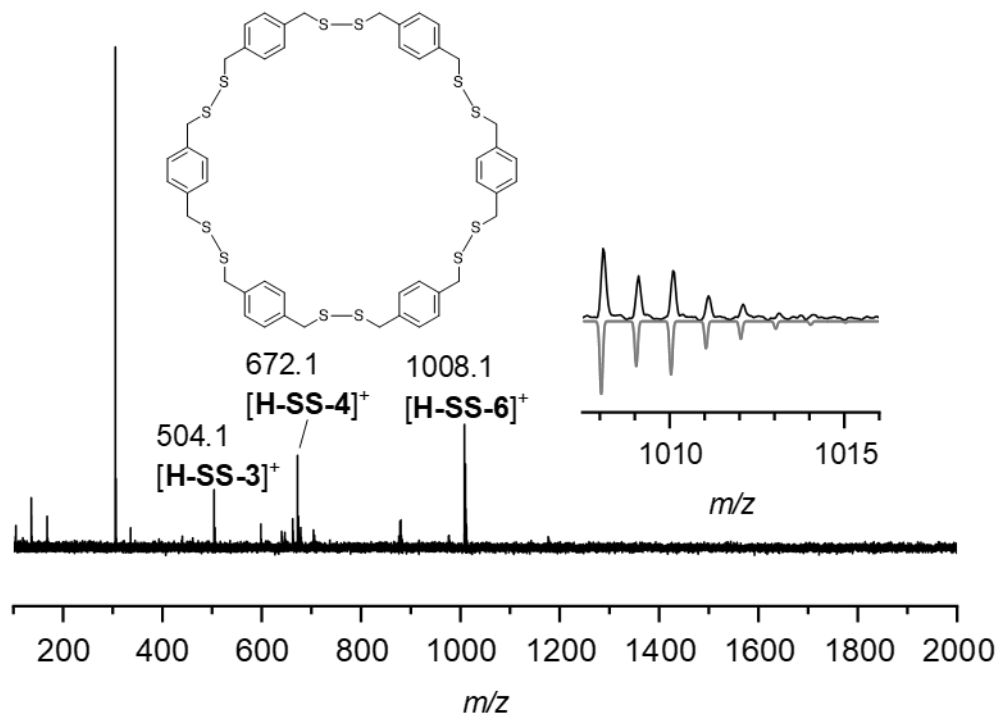


Abbildung 565: LIFDI-MS von Disulfid-Hexamere H-SS-6.

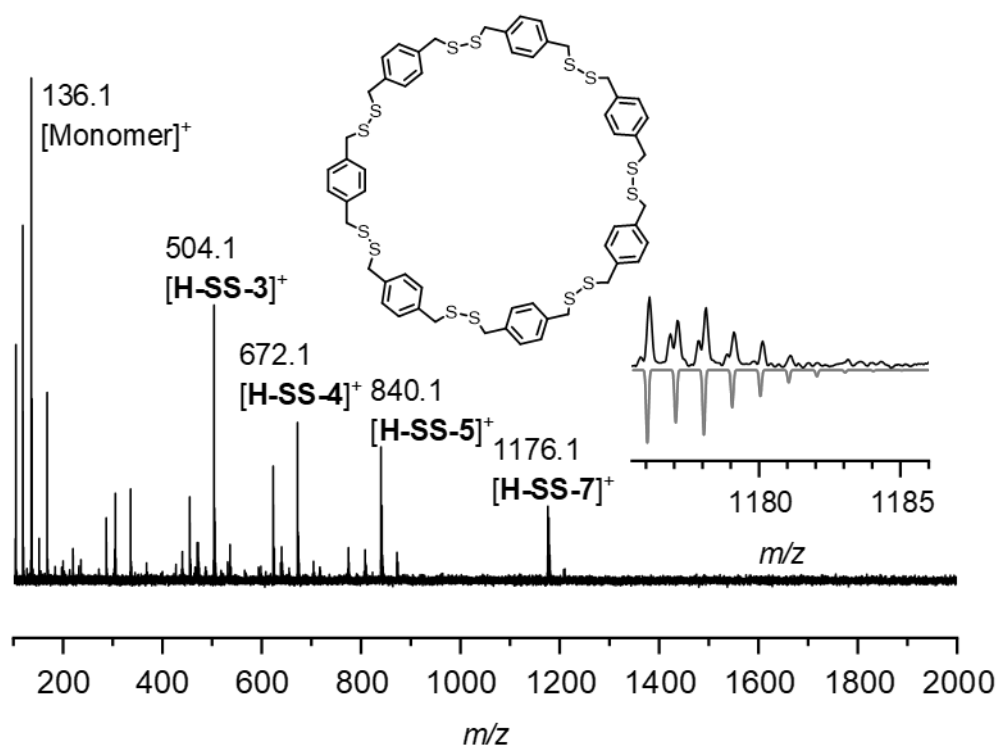


Abbildung 566: LIFDI-MS von Disulfid-Heptamer H-SS-7.

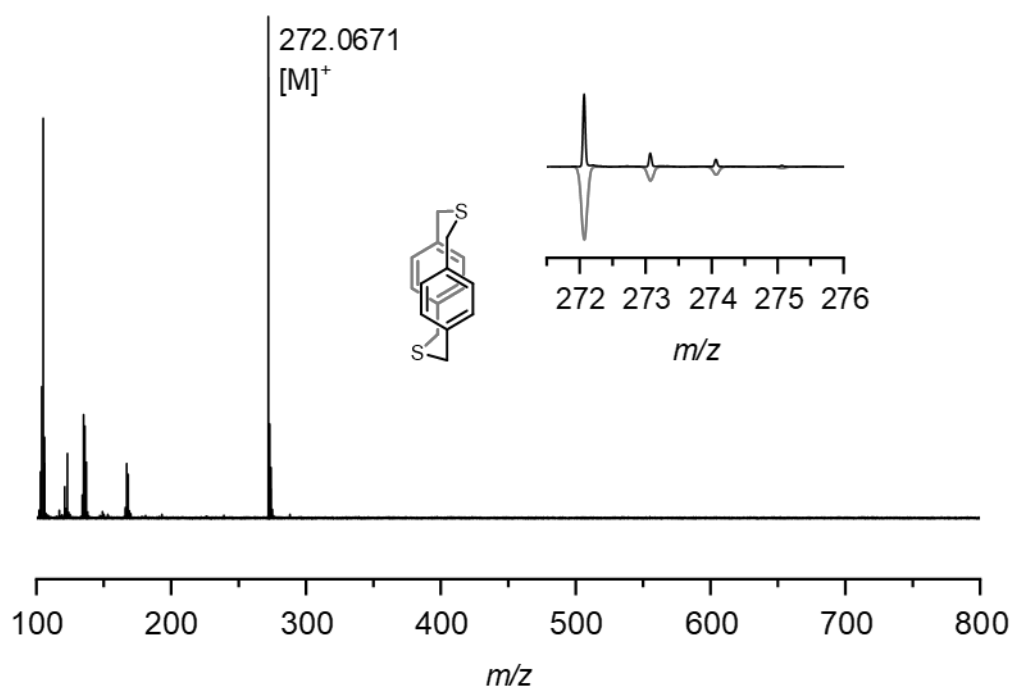


Abbildung 567: LIFDI-MS von Thioether-Dimer H-S-2.

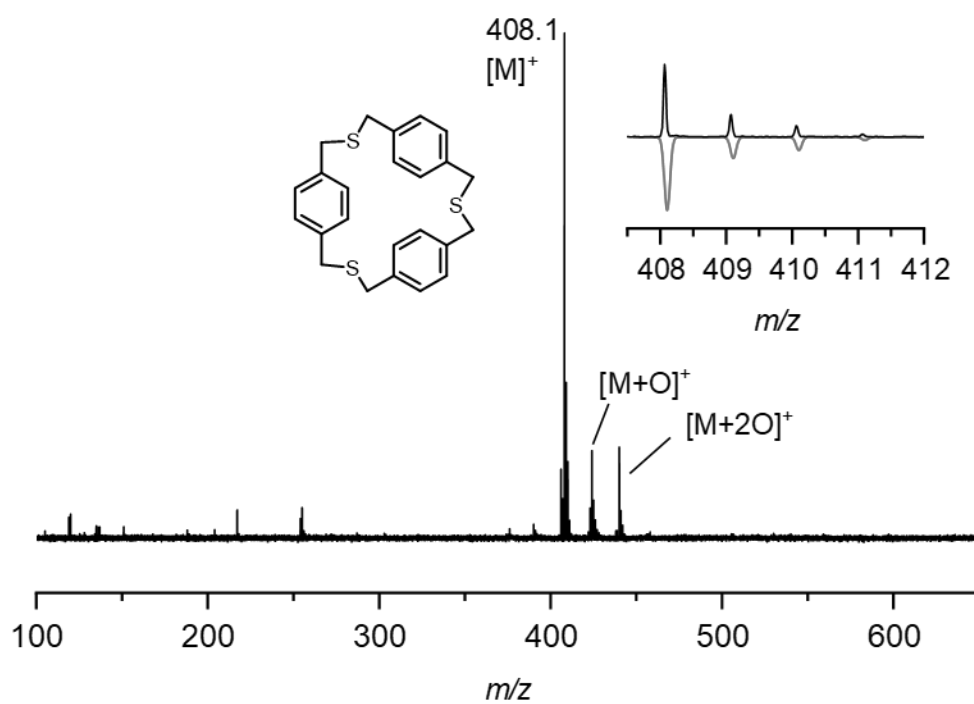


Abbildung 568: LIFDI-MS von Thioether-Trimer H-S-3.

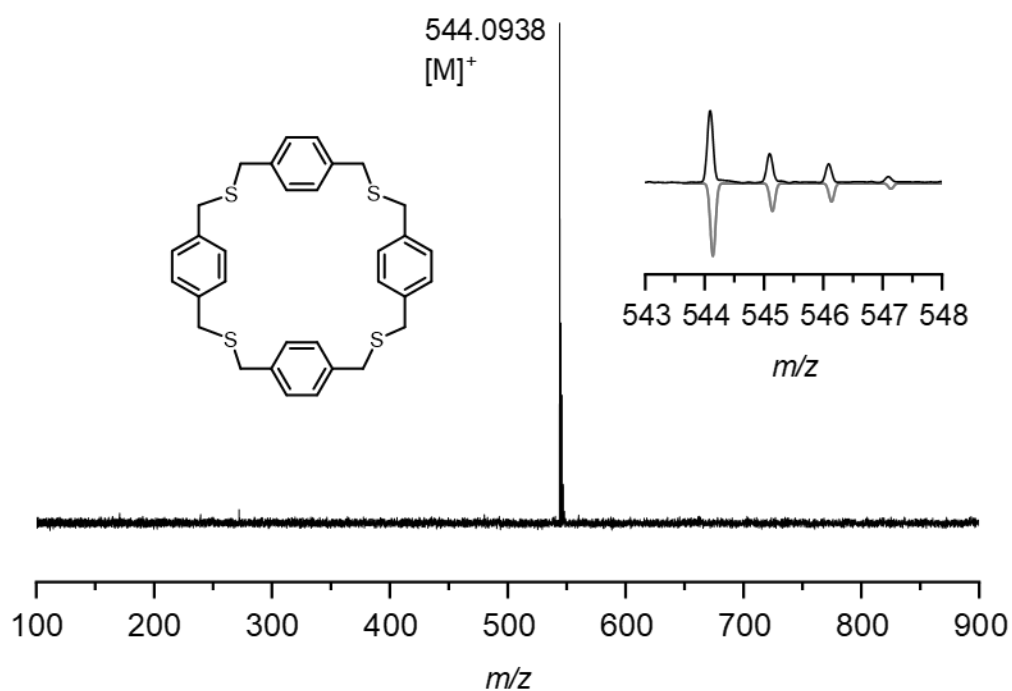


Abbildung 569: LIFDI-MS von Thioether-Tetramer H-S-4.

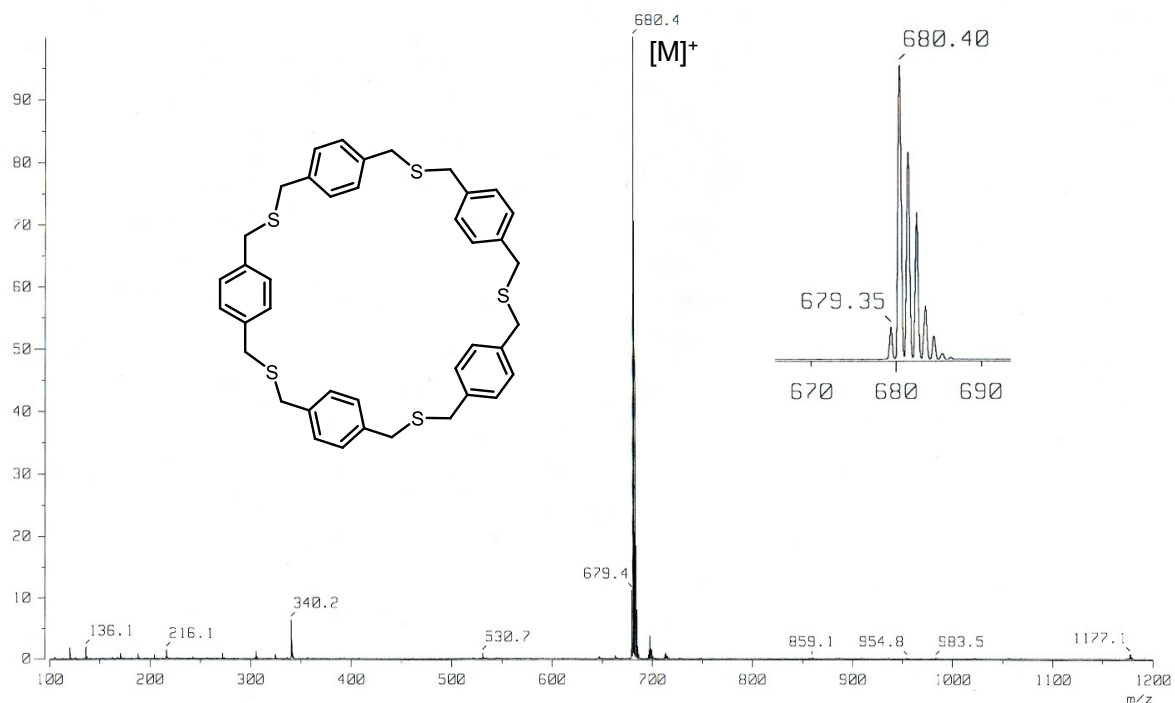


Abbildung 570: LIFDI-MS von Thioether-Pentamer H-S-5.

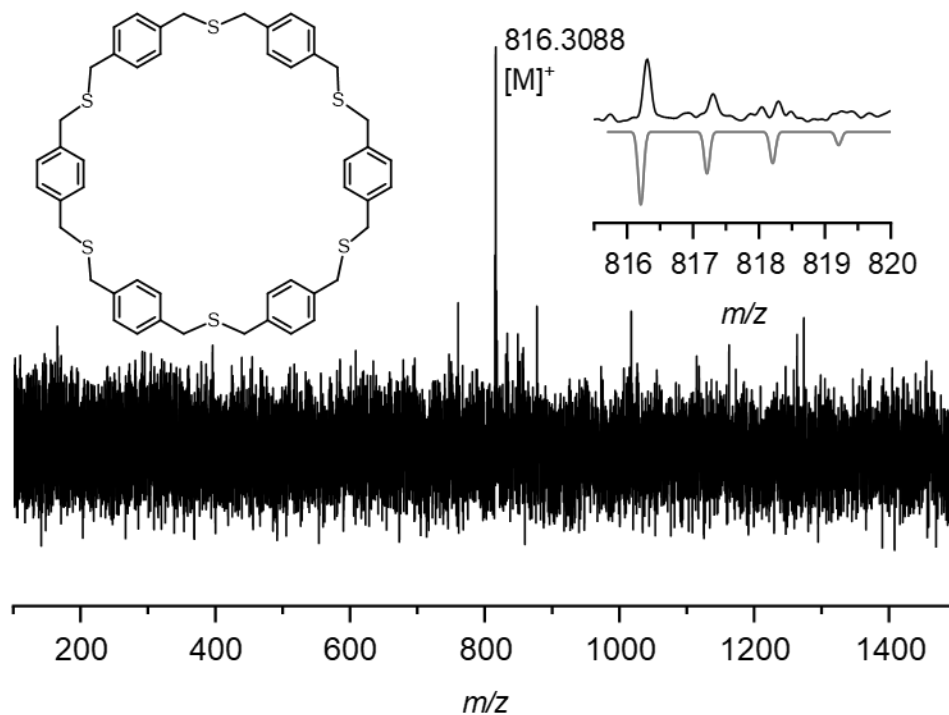


Abbildung 571: LIFDI-MS von Thioether-Hexamer H-S-6.

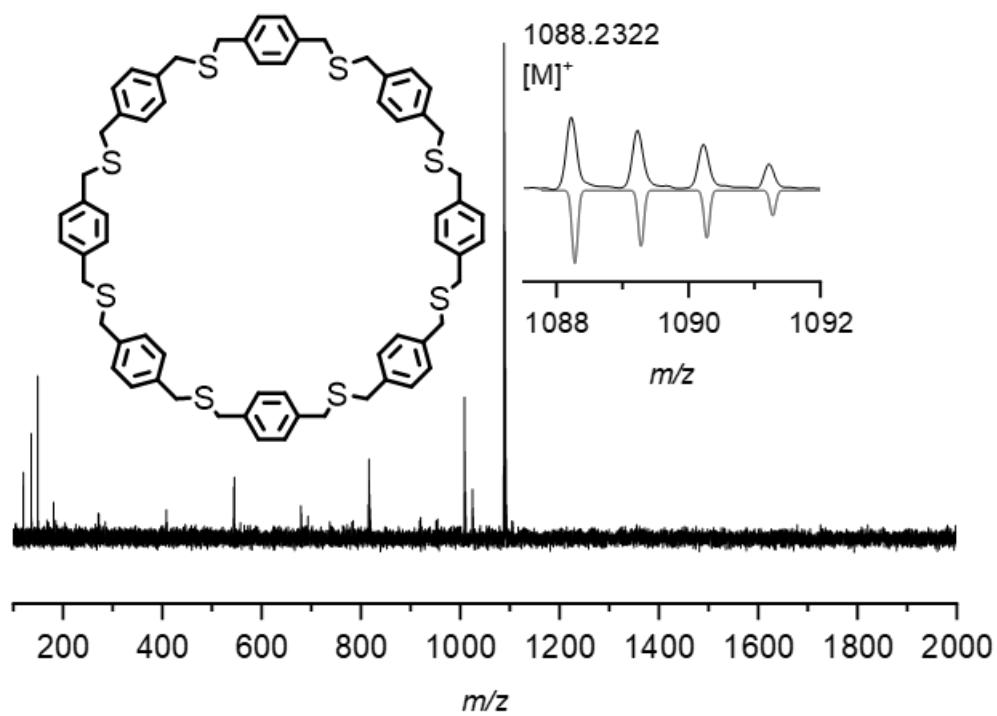
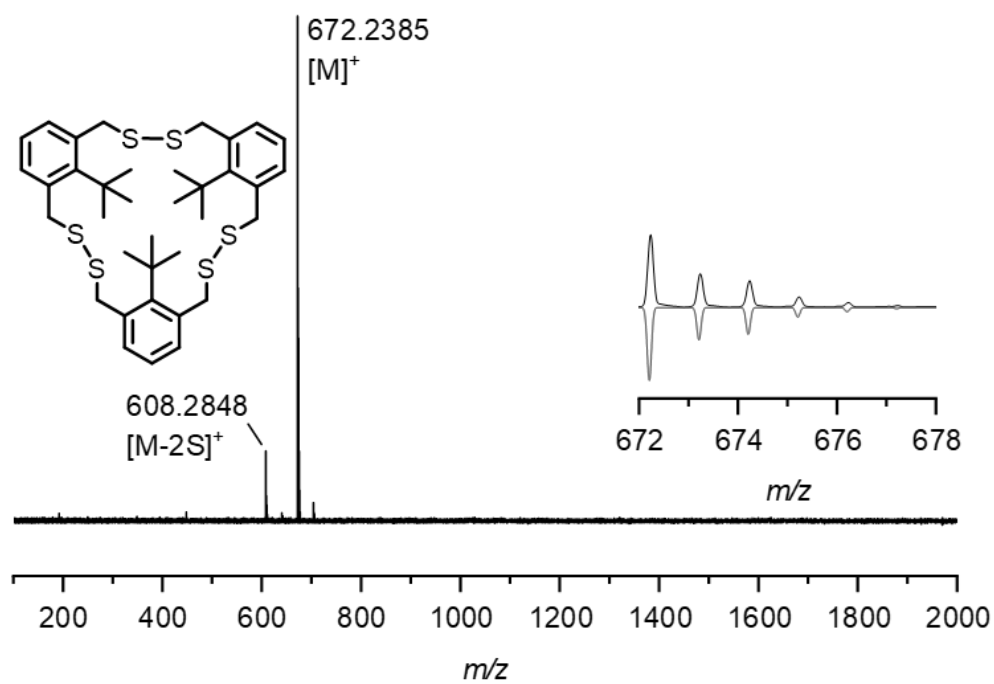
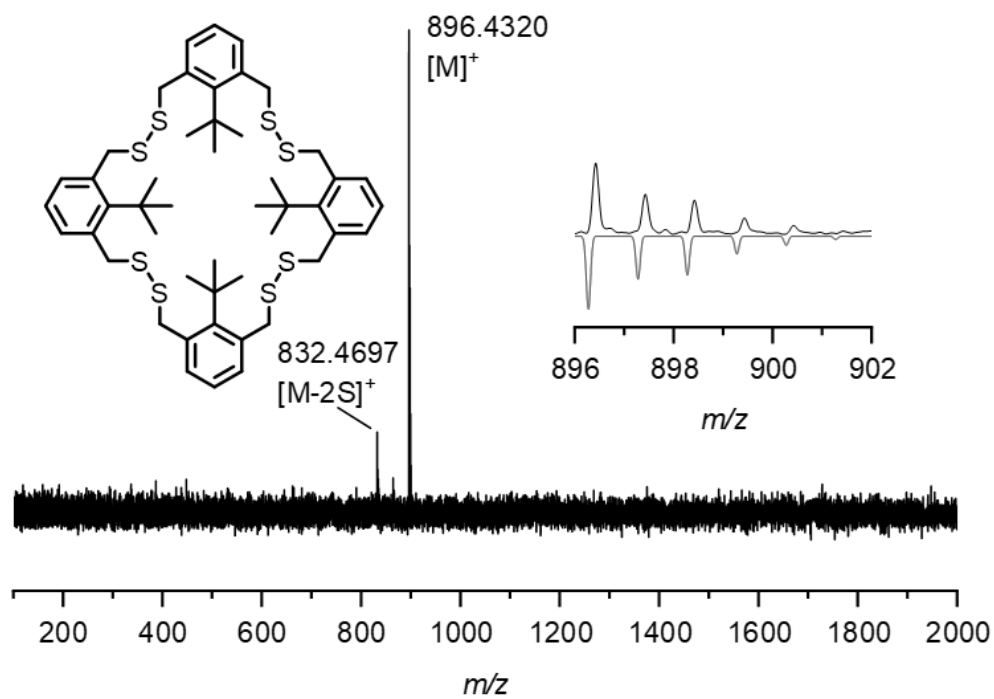
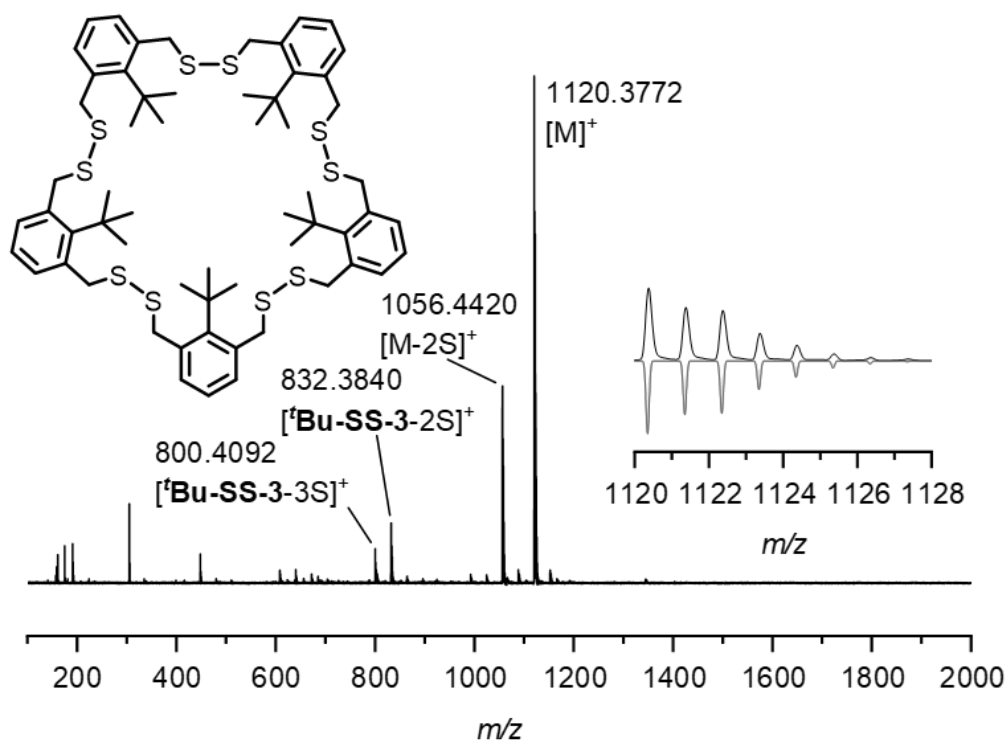
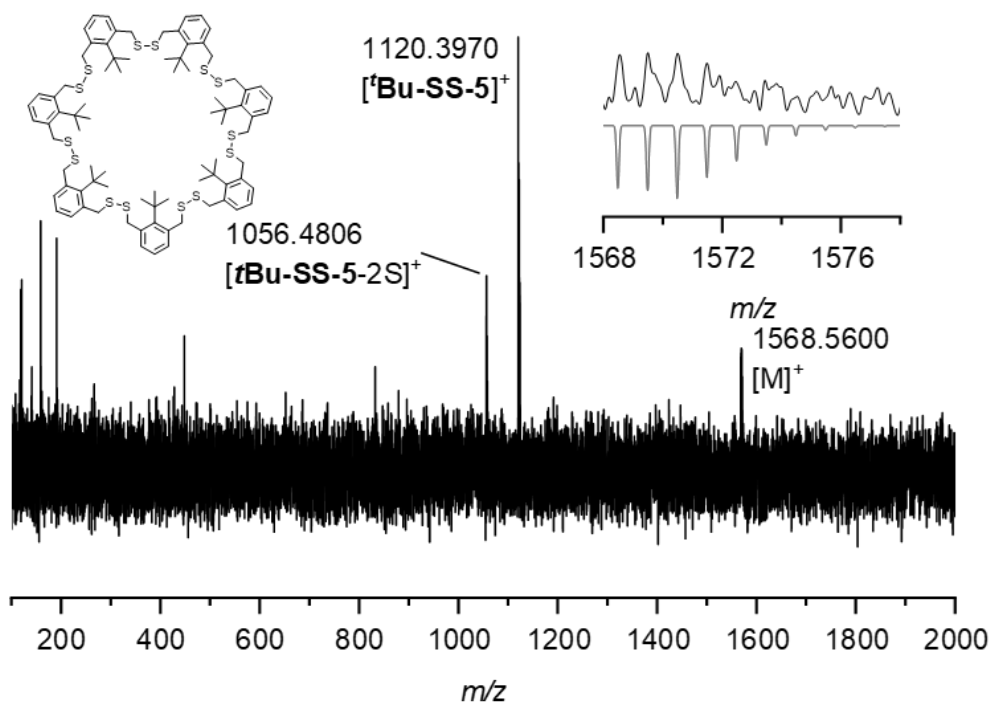
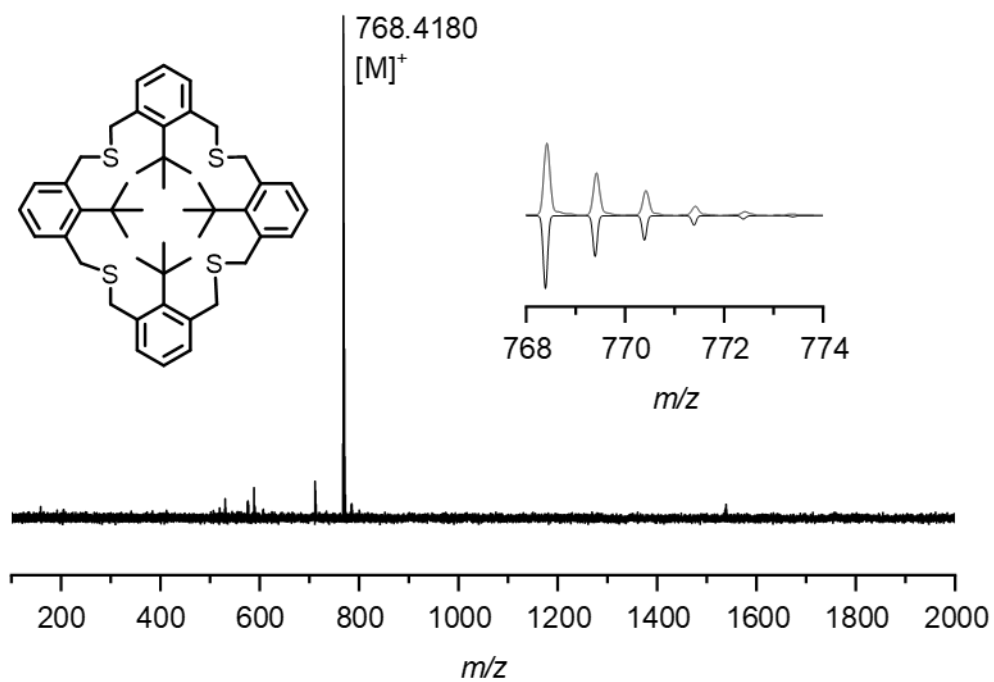
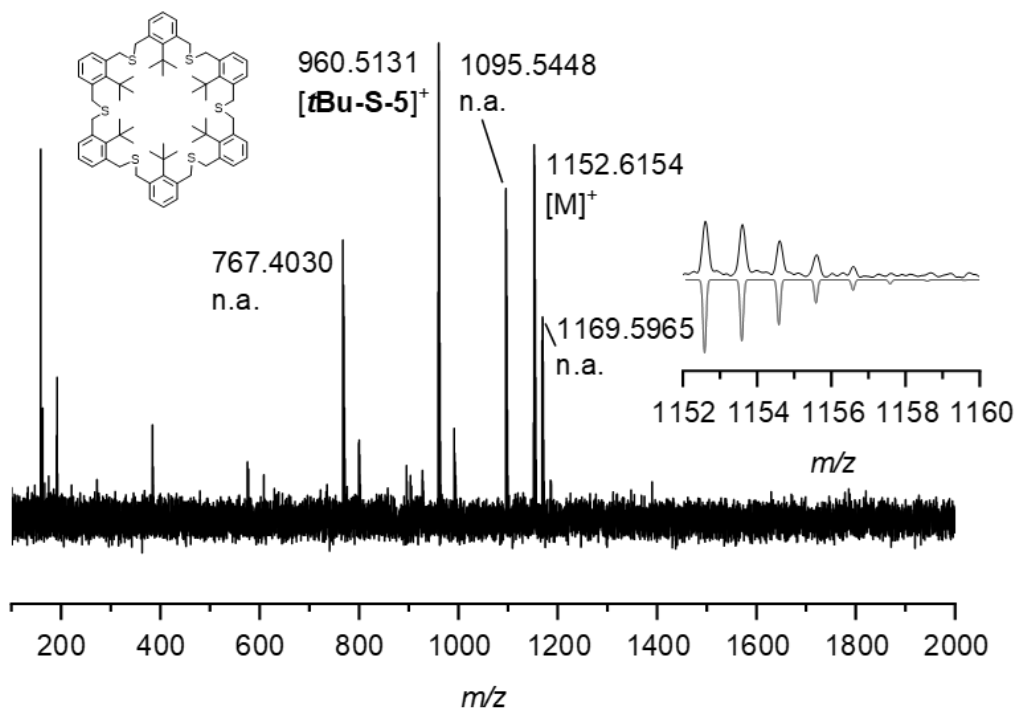


Abbildung 572: LIFDI-MS von Thioether-Octamer H-S-8.

Abbildung 573: LIFDI-MS von ^tBu-SS-3.Abbildung 574: LIFDI-MS von ^tBu-SS-4.

Abbildung 575: LIFDI-MS von **tBu-SS-5**.Abbildung 576: LIFDI-MS von **tBu-SS-7**.

Abbildung 577: LIFDI-MS von **tBu-S-4**.Abbildung 578: LIFDI-MS von **tBu-S-6**. N.a.: keine Zuordnung.

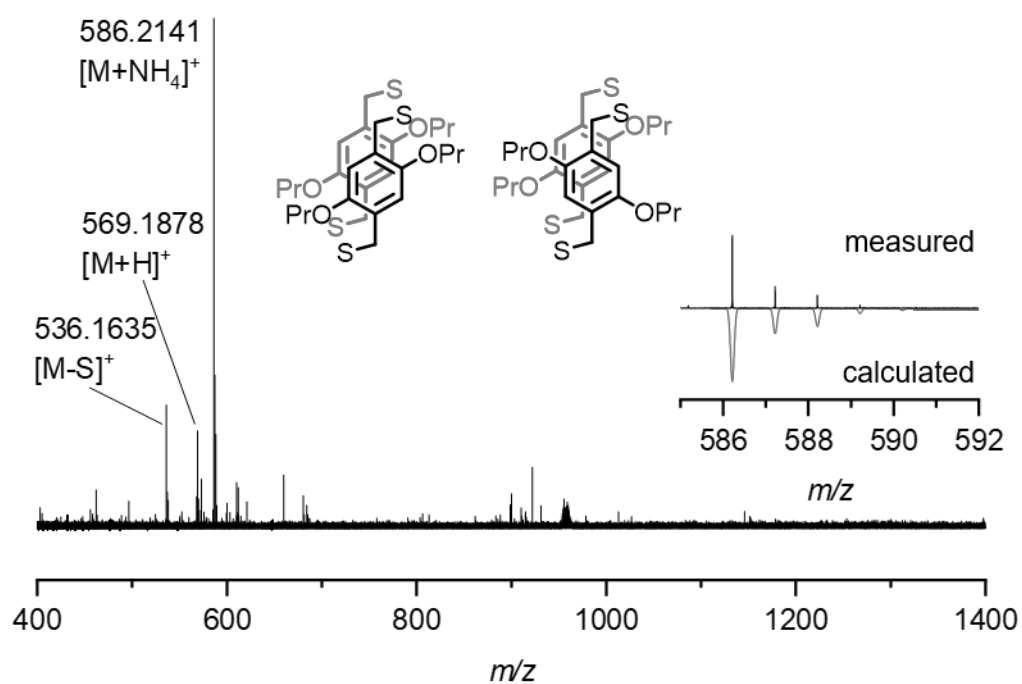


Abbildung 579: DART-MS von OPr-SS-2.

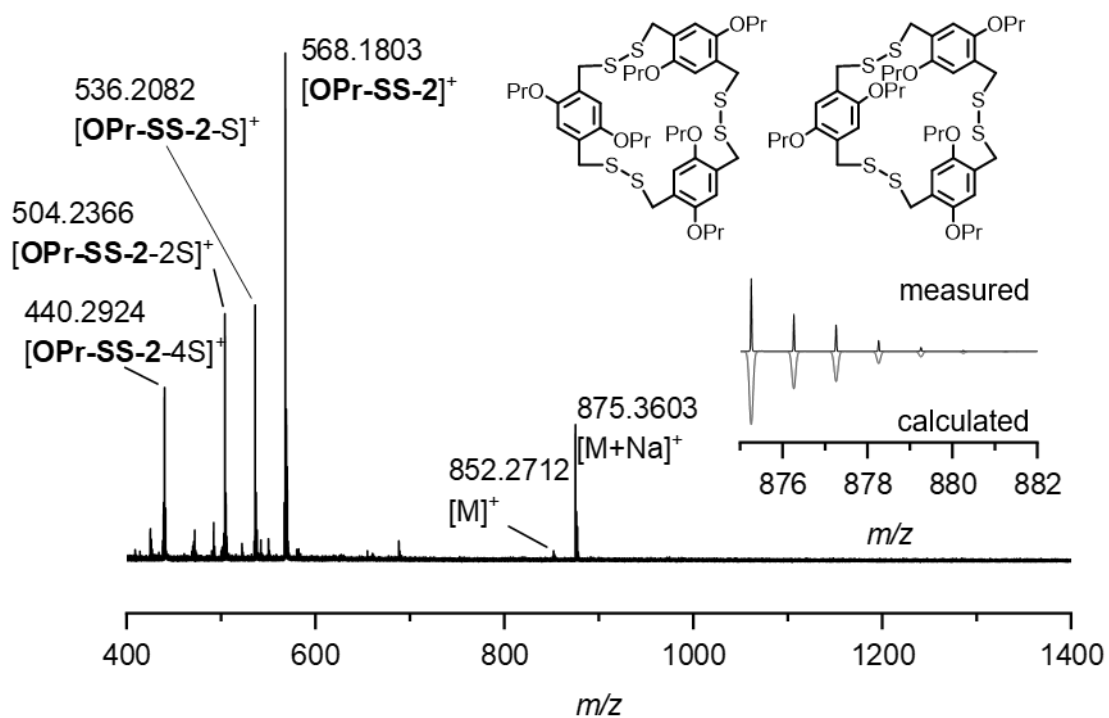


Abbildung 580: MALDI-MS von OPr-SS-3.

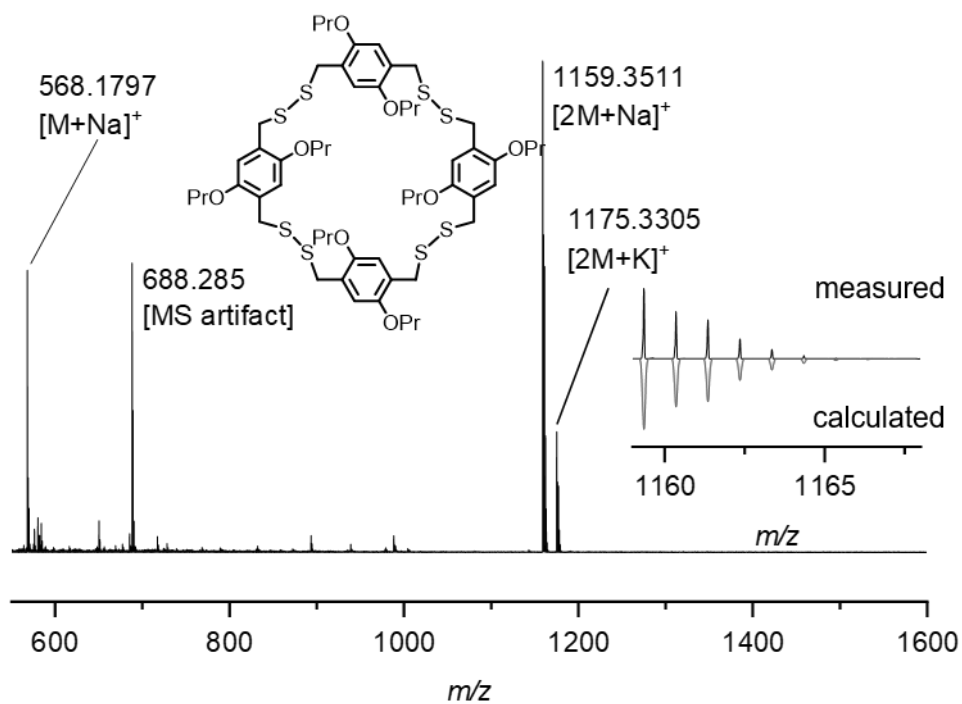


Abbildung 581: MALDI-MS von OPr-SS-4.

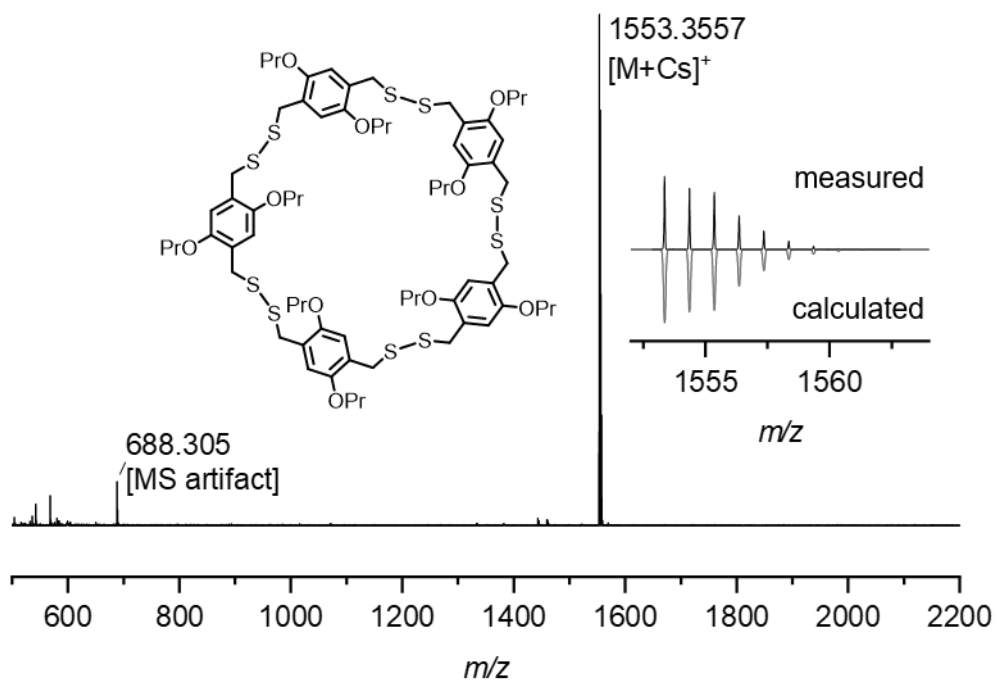


Abbildung 582: MALDI-MS von OPr-SS-5.

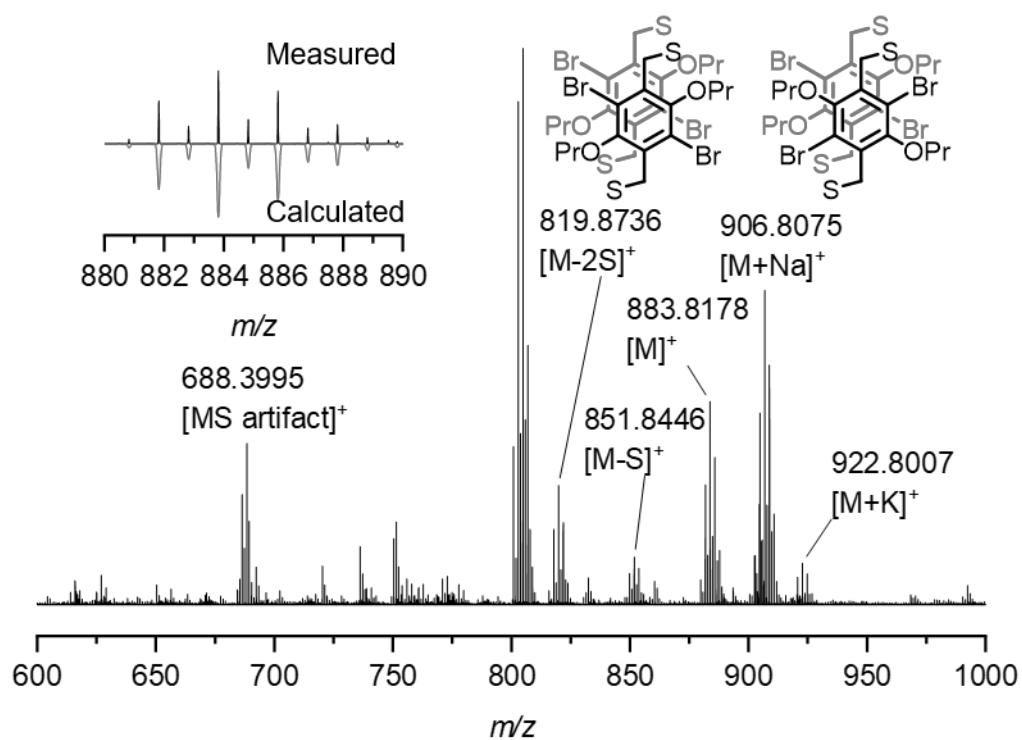


Abbildung 583: MALDI-MS von BrOPr-SS-2.

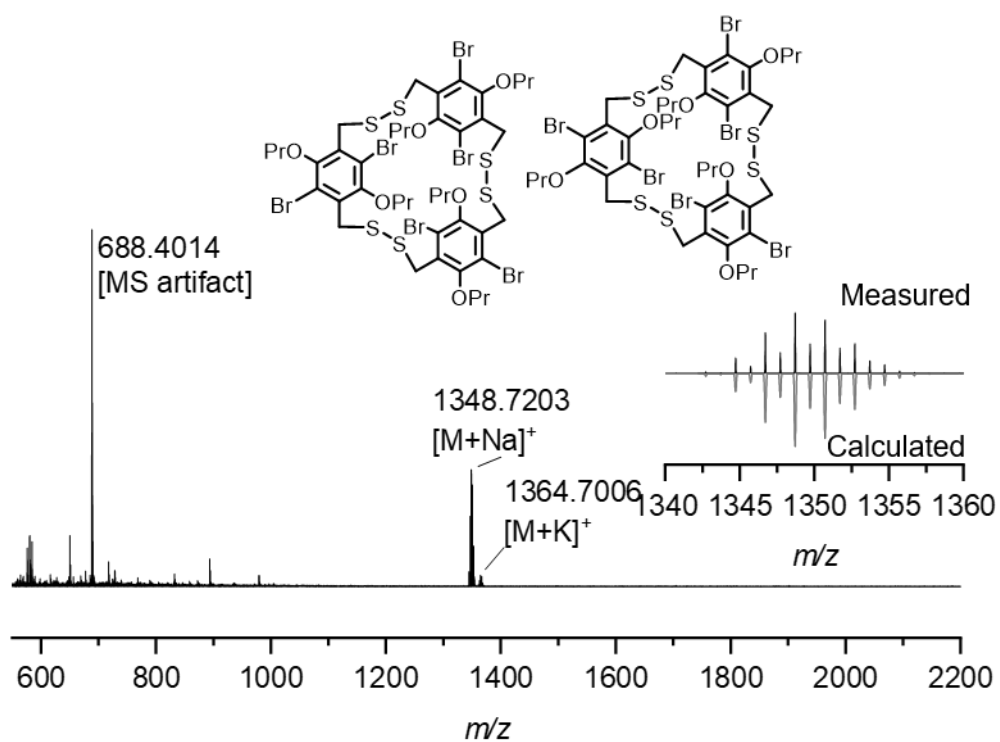


Abbildung 584: MALDI-MS von BrOPr-SS-3.

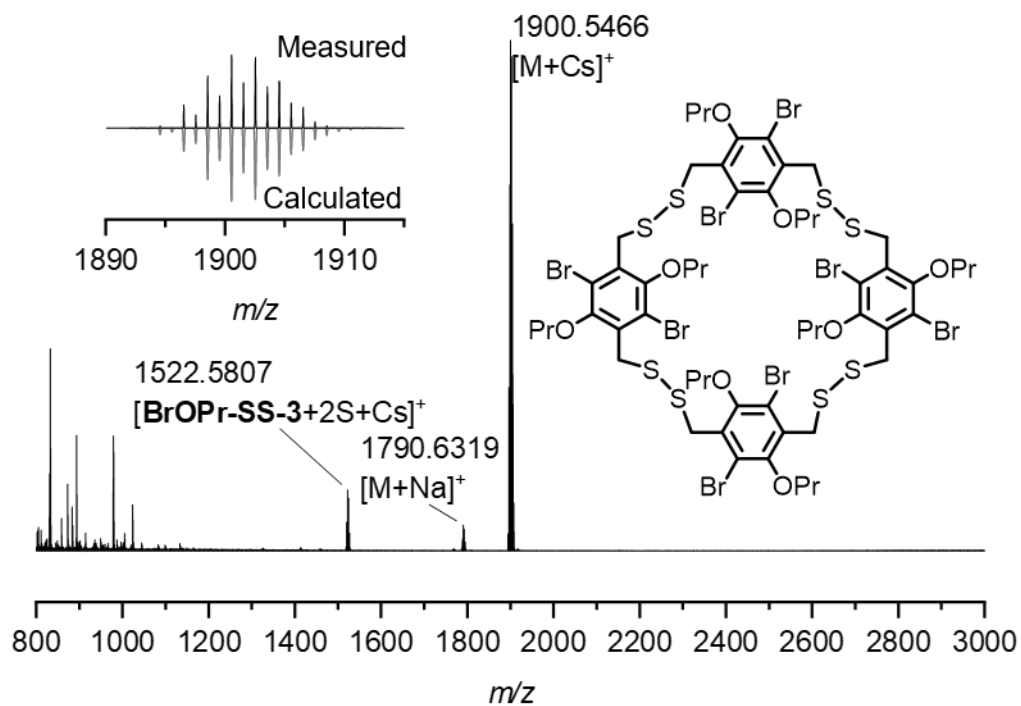


Abbildung 585: MALDI-MS von BrOPr-SS-4.

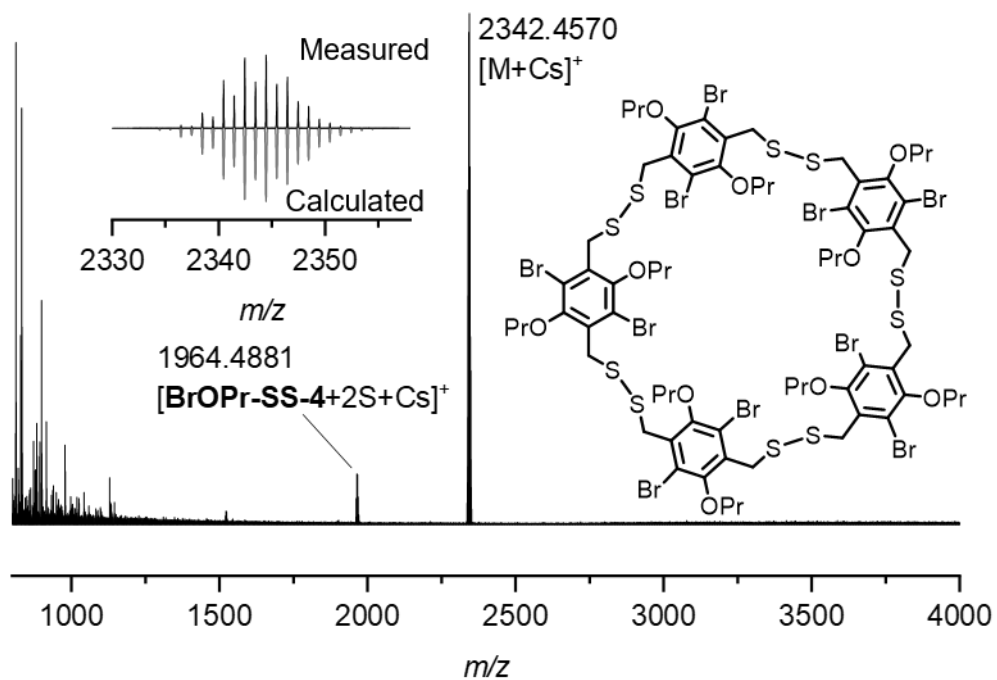


Abbildung 586: MALDI-MS von BrOPr-SS-5.

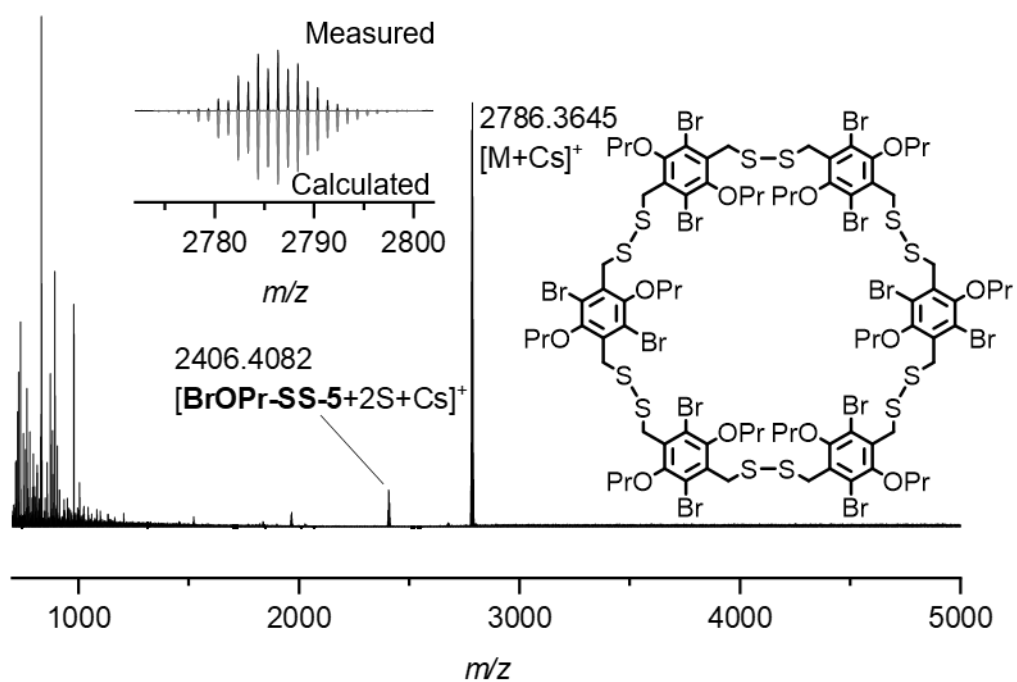
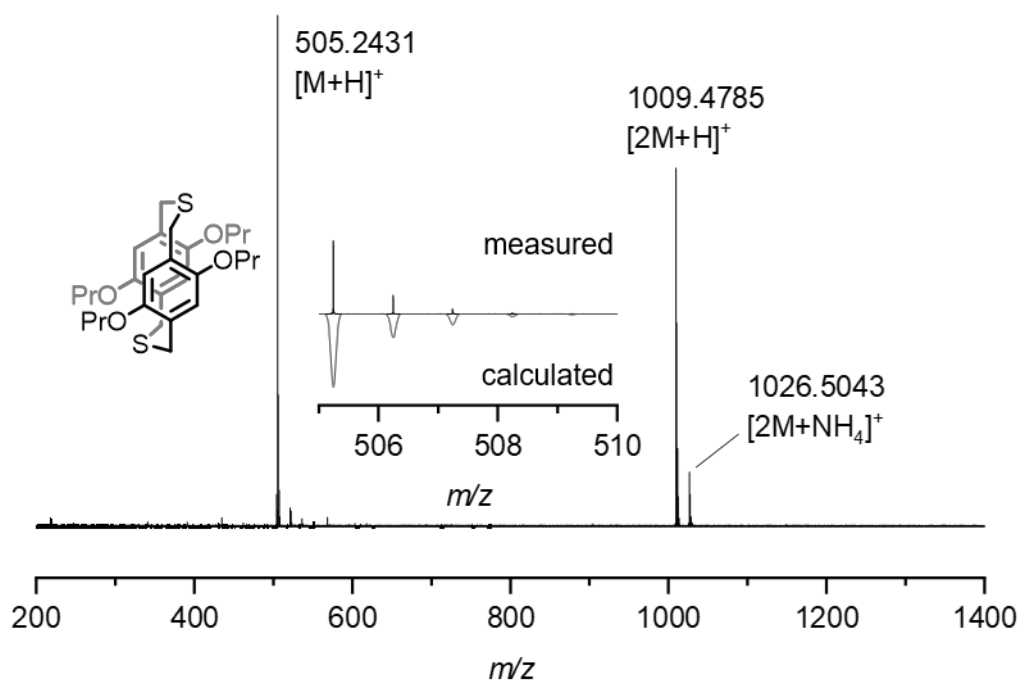
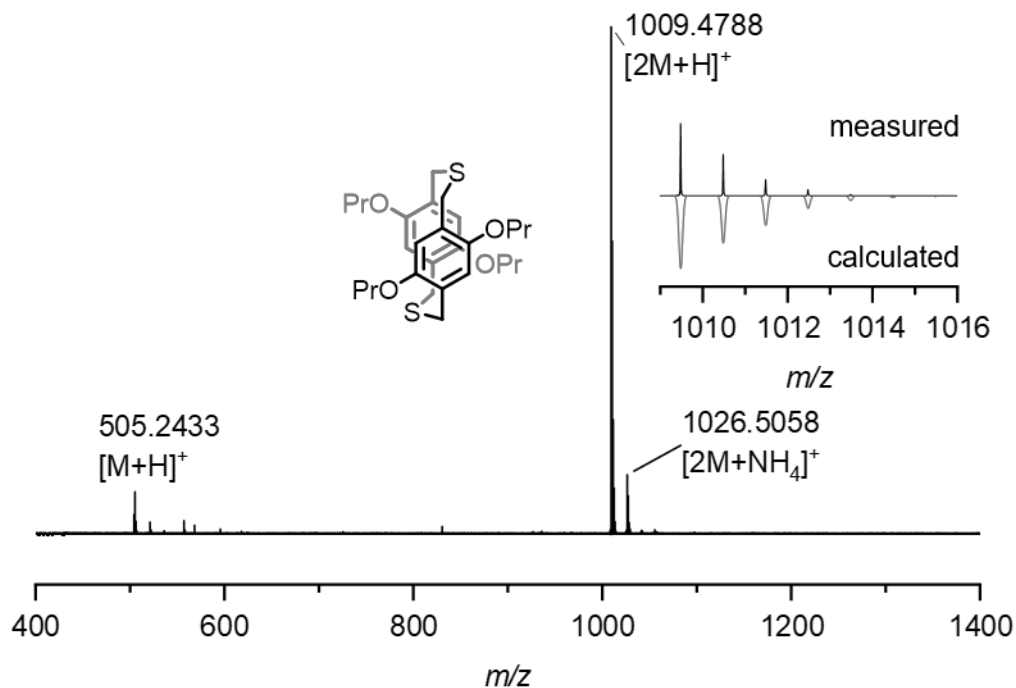
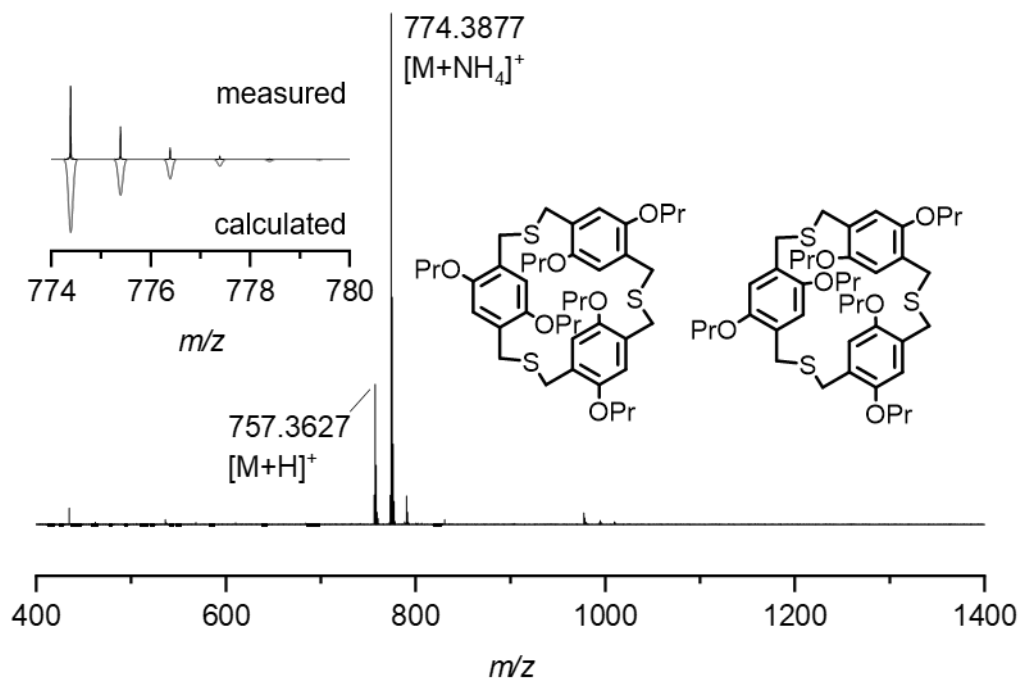


Abbildung 587: MALDI-MS von BrOPr-SS-6.

Abbildung 588: DART-MS von OPr-S-2_{syn}.

Abbildung 589: DART-MS von **OPr-S-2_{anti}**.Abbildung 590: DART-MS von **OPr-S-3**.

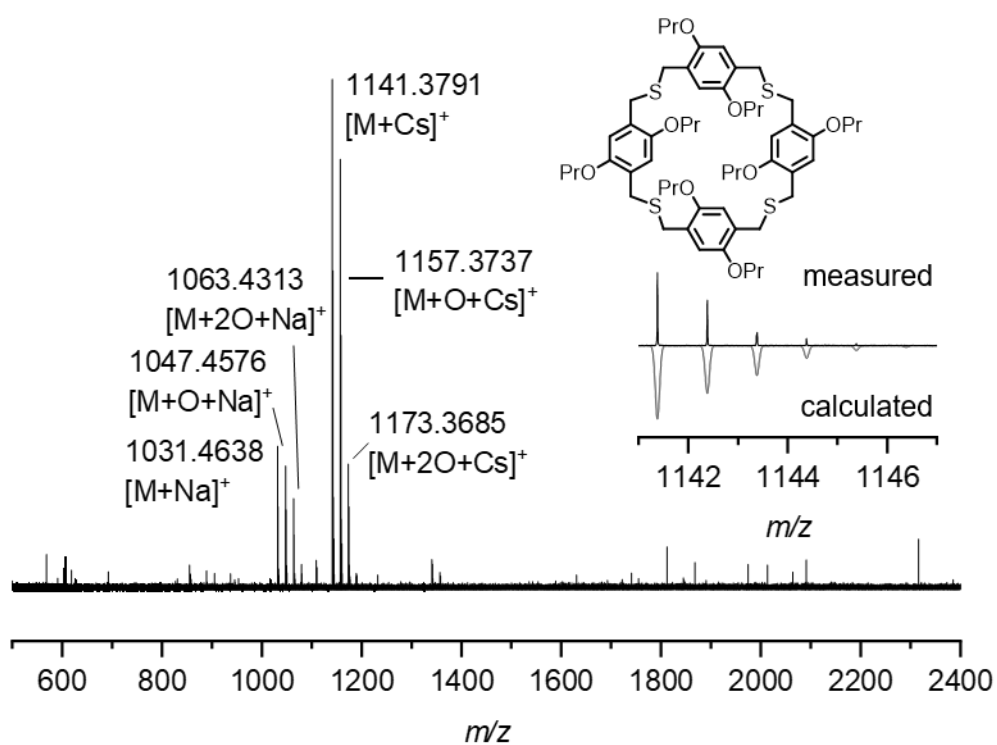


Abbildung 591: MALDI-MS von OPr-S-4.

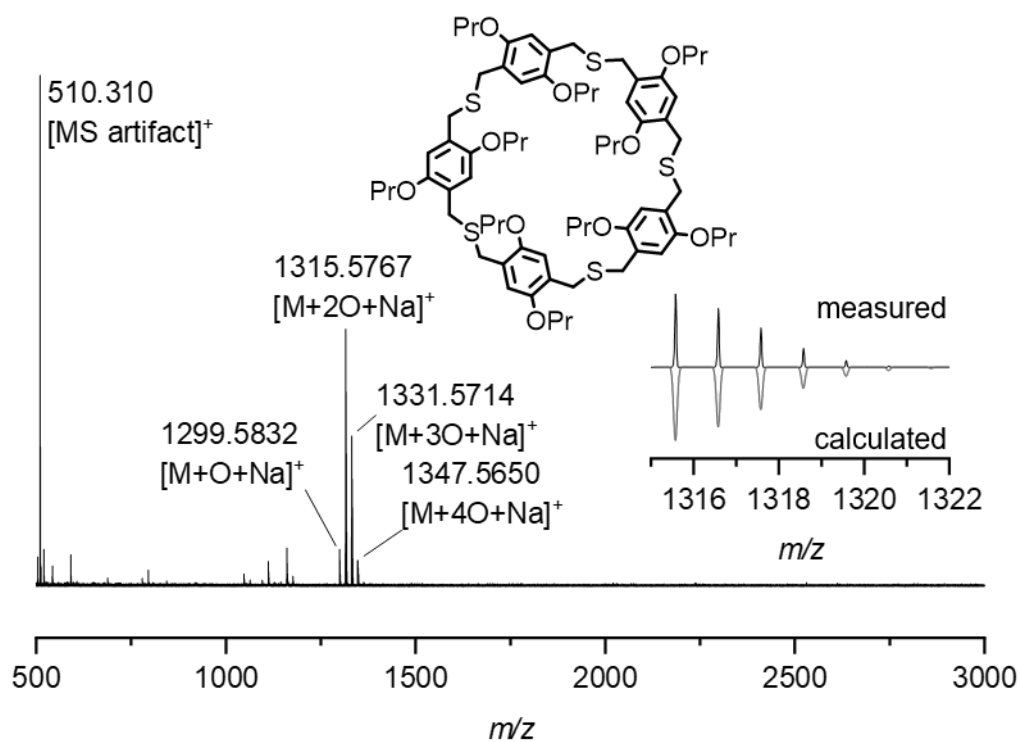


Abbildung 592: MALDI-MS von OPr-S-5.

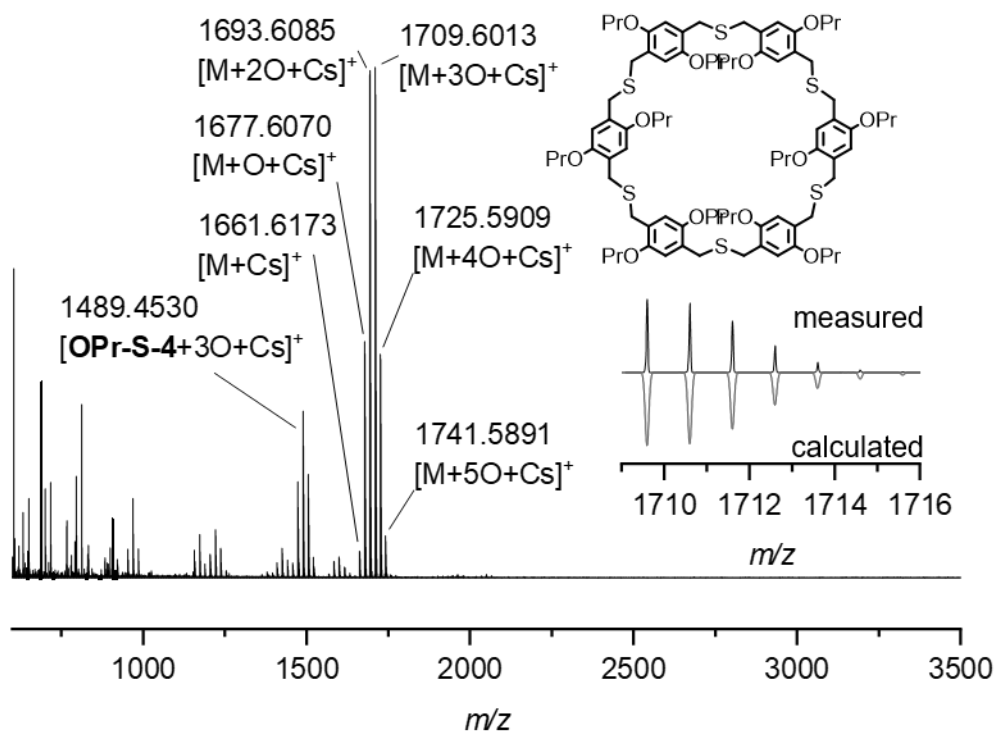
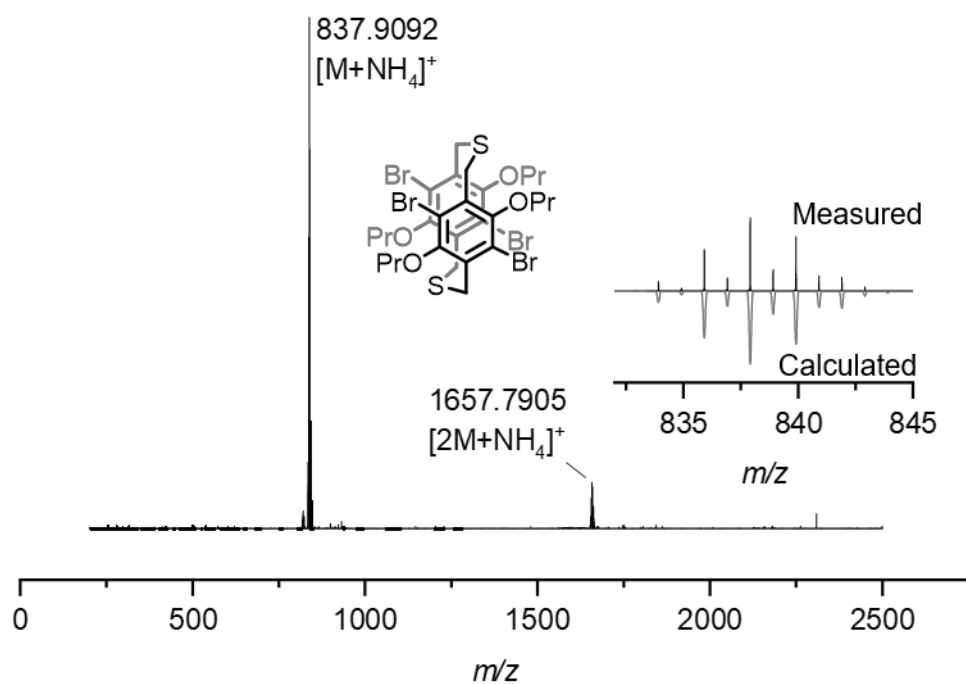


Abbildung 593: MALDI-MS von OPr-S-6.

Abbildung 594: DART-MS von BrOPr-S-2_{syn}.

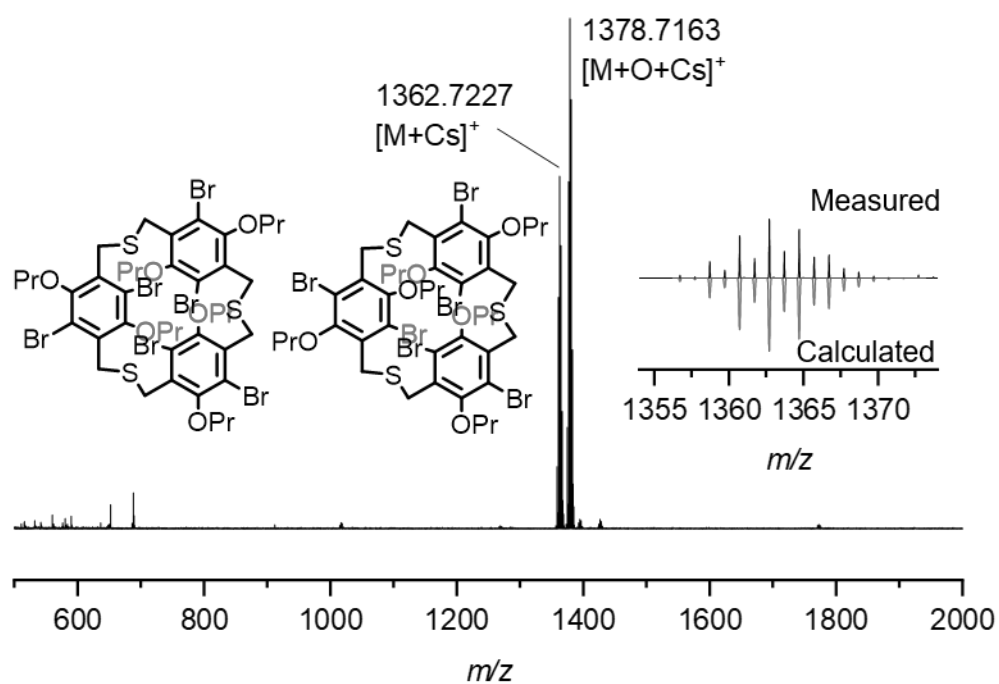


Abbildung 595: MALDI-MS von BrOPr-S-3.

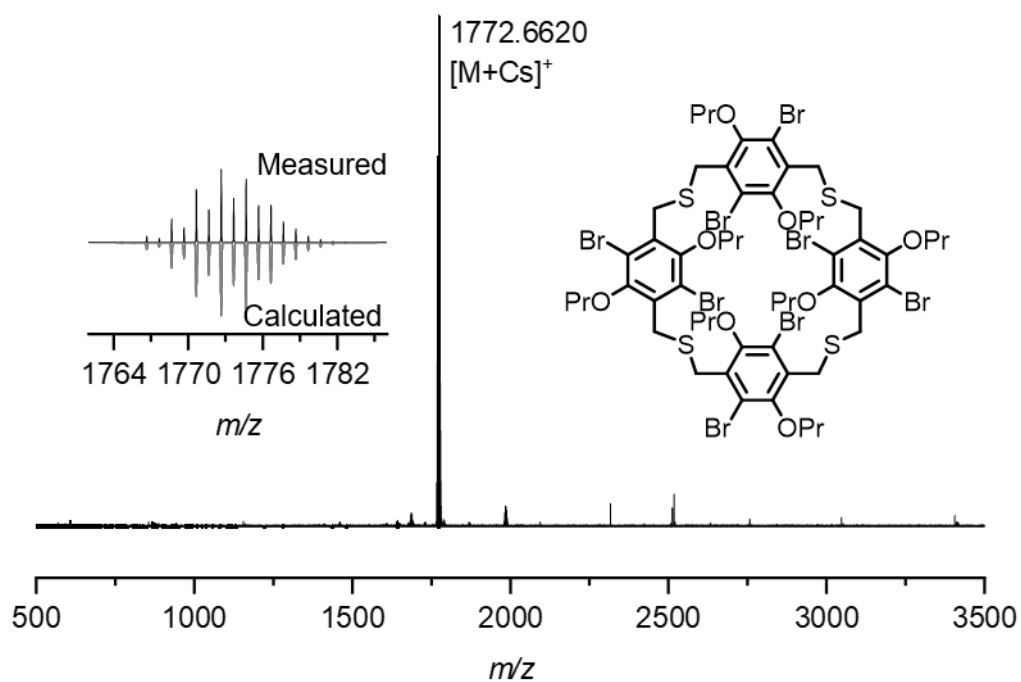


Abbildung 596: MALDI-MS von BrOPr-S-4.

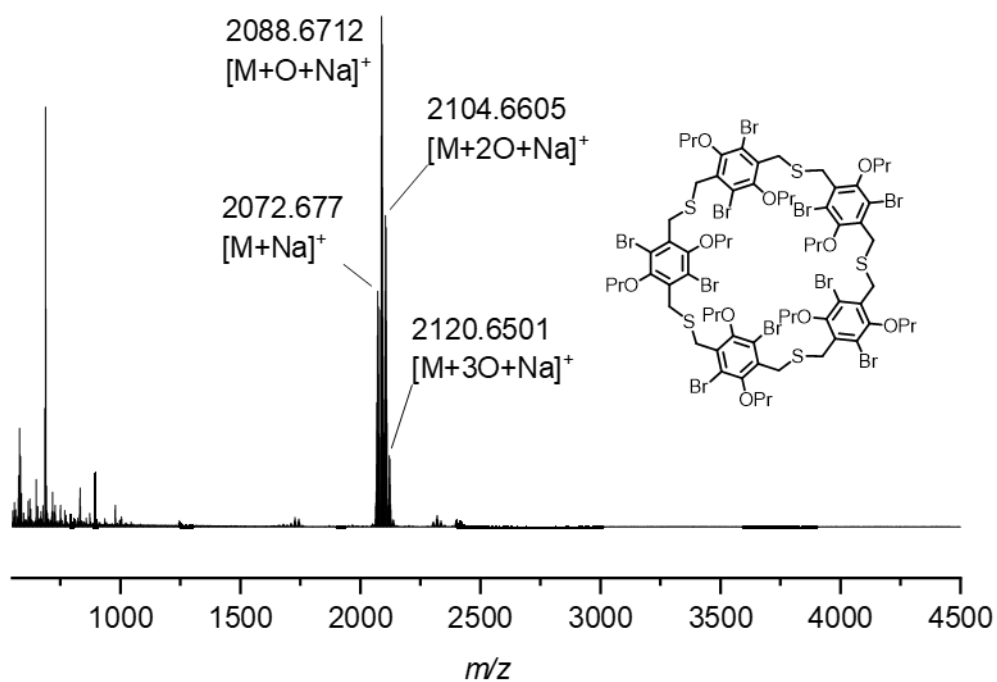


Abbildung 597: MALDI-MS von BrOPr-S-5.

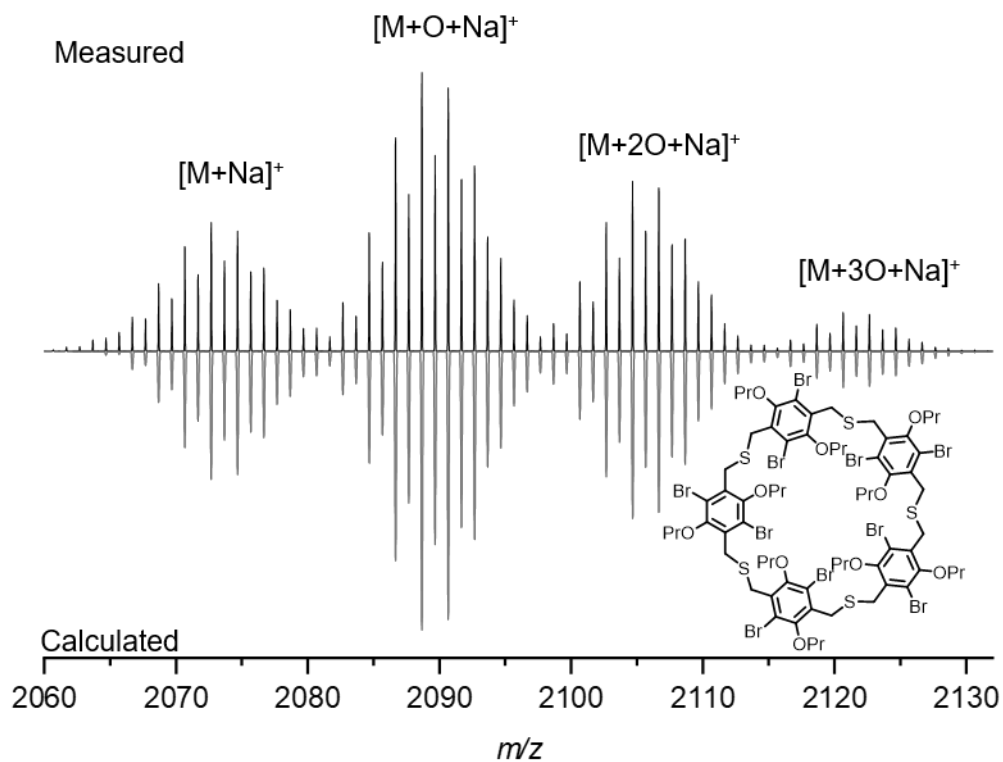


Abbildung 598: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 597) von BrOPr-S-5.

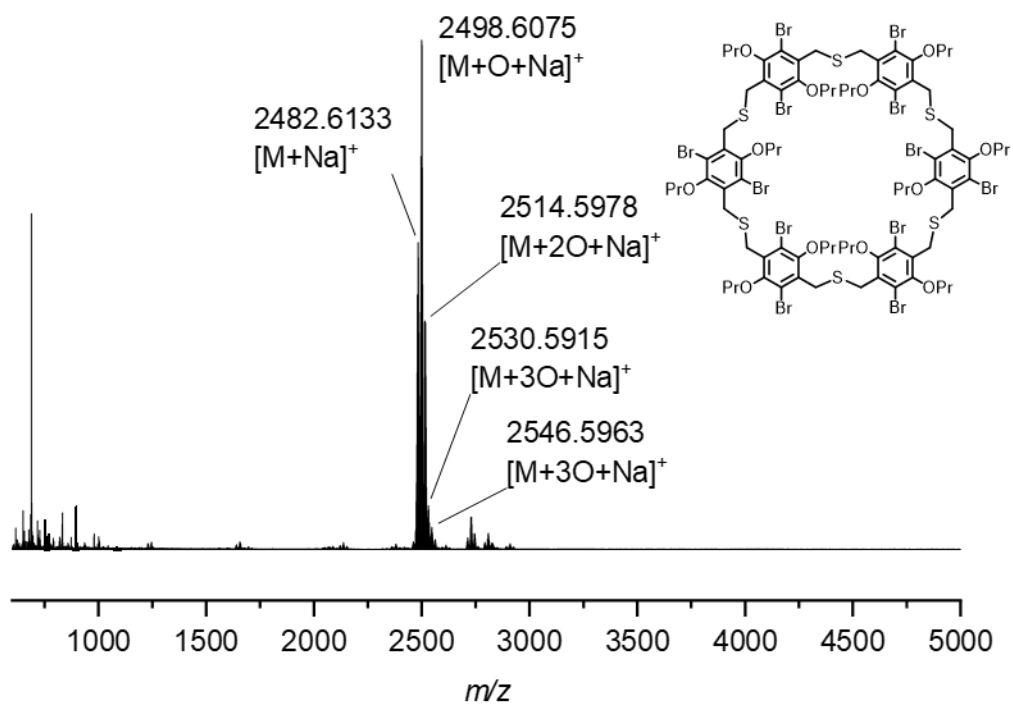


Abbildung 599: MALDI-MS von BrOPr-S-6.

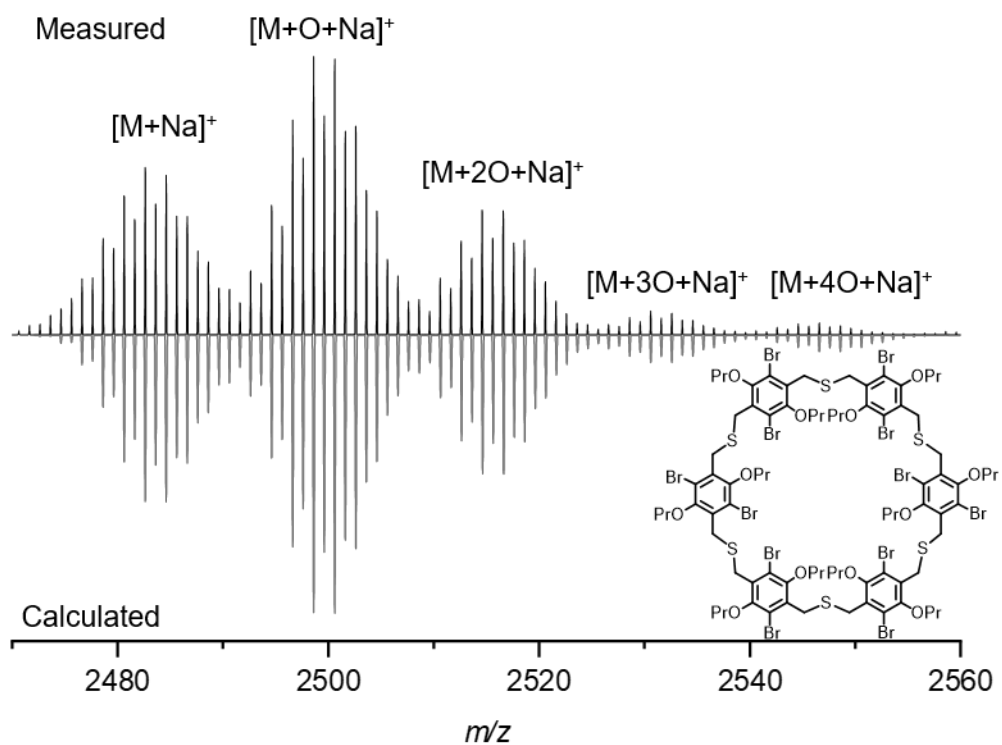


Abbildung 600: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 599) von BrOPr-S-6.

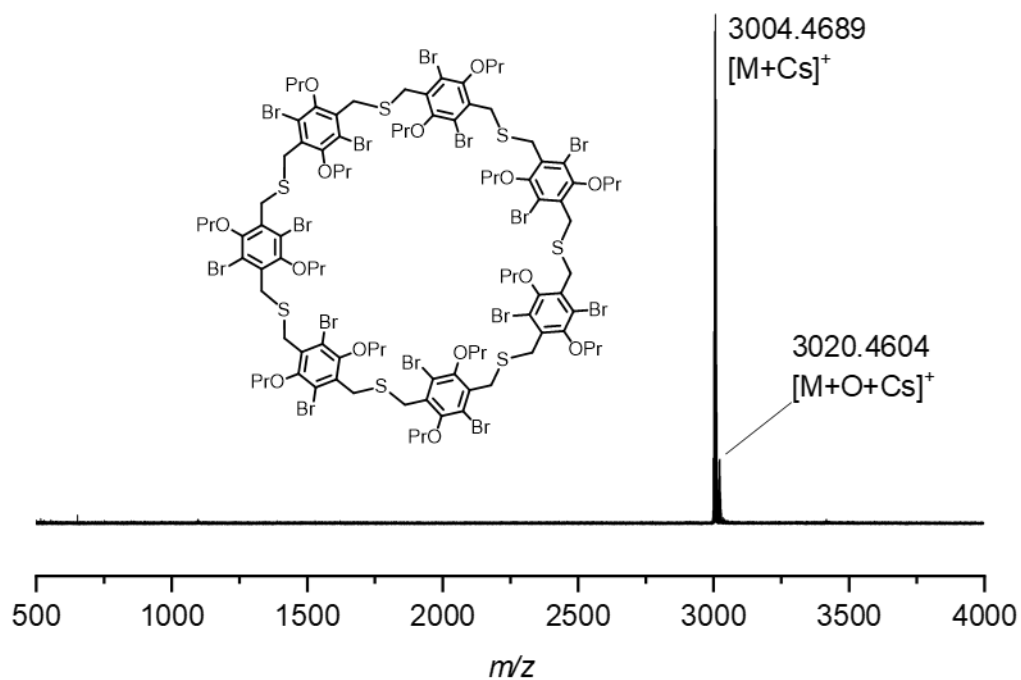


Abbildung 601: MALDI-MS von BrOPr-S-7.

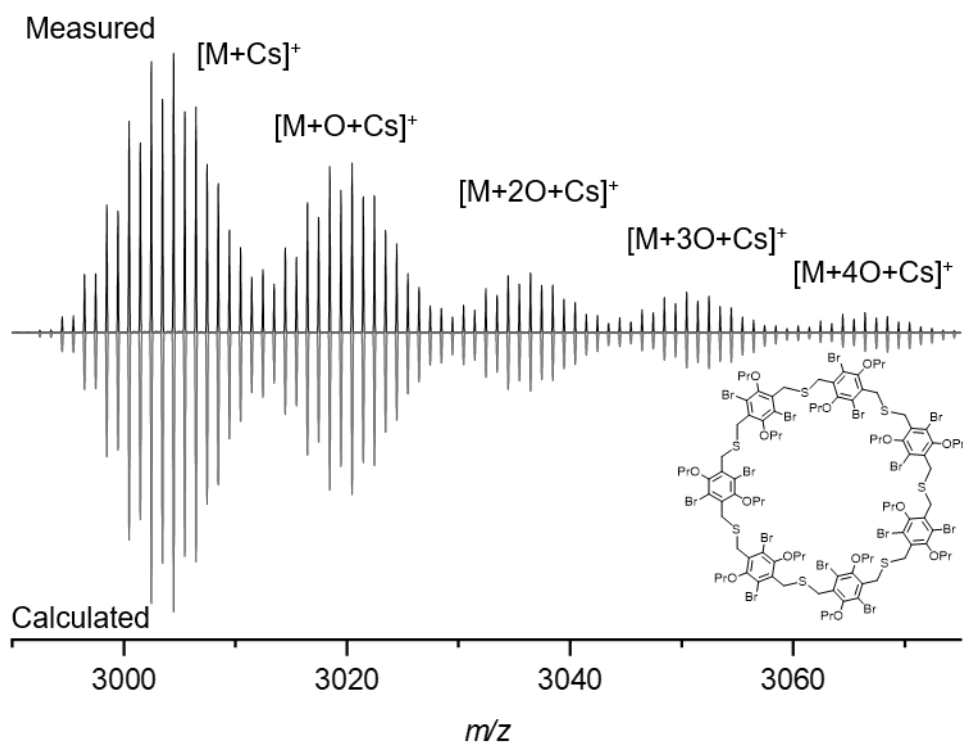


Abbildung 602: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 601) von BrOPr-S-7.

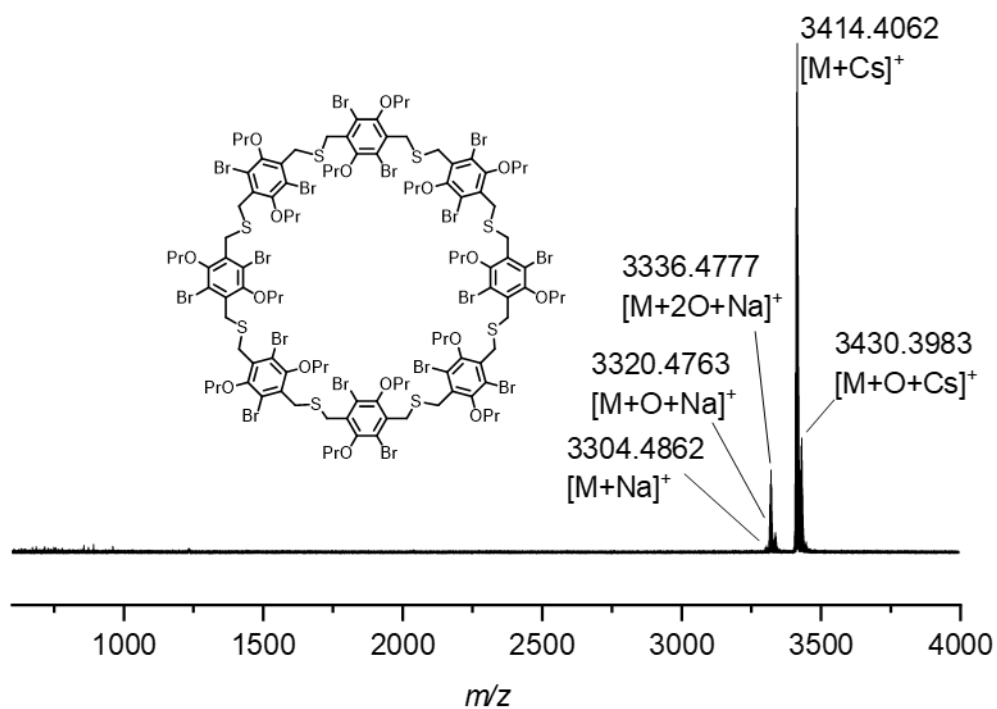


Abbildung 603: MALDI-MS von BrOPr-S-8.

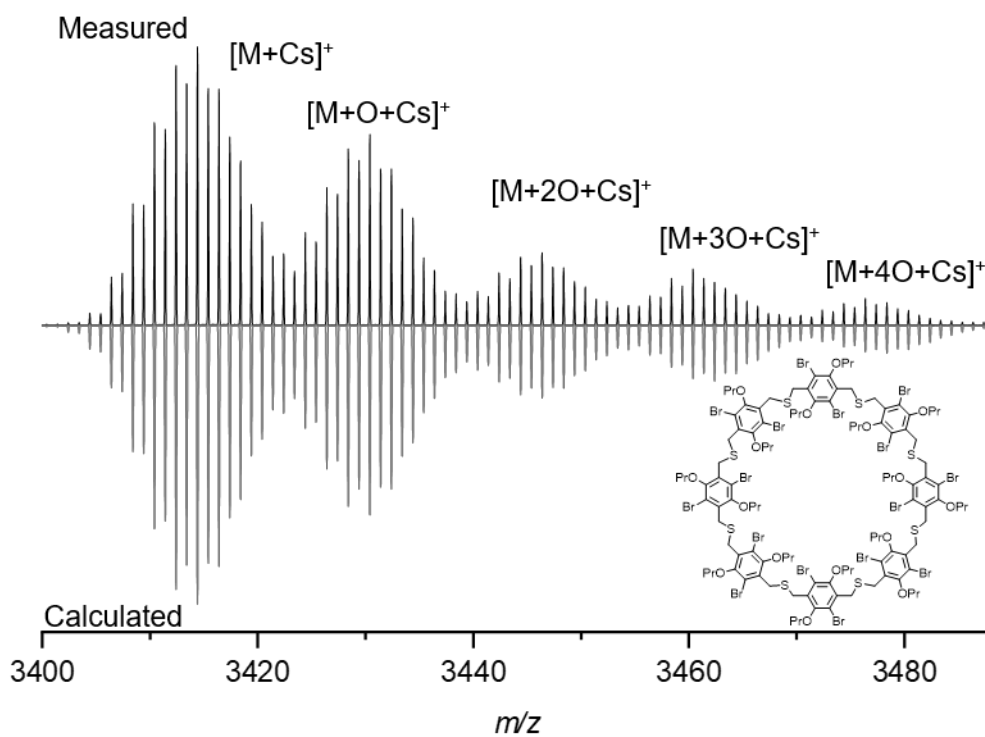


Abbildung 604: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 603) von BrOPr-S-8.

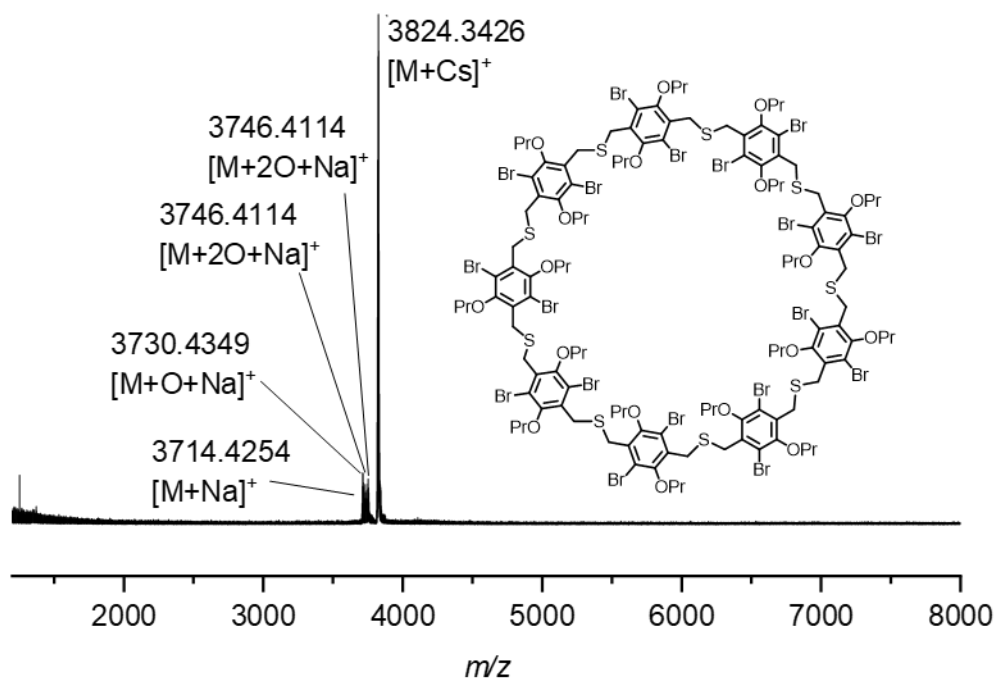


Abbildung 605: MALDI-MS von BrOPr-S-9.

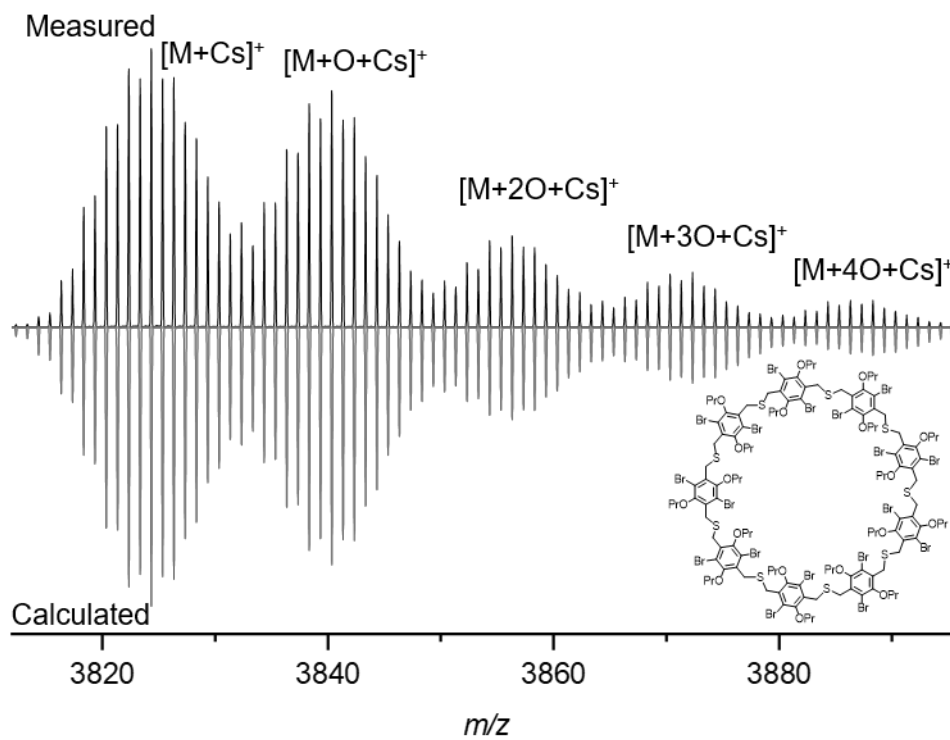


Abbildung 606: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 605) von BrOPr-S-9.

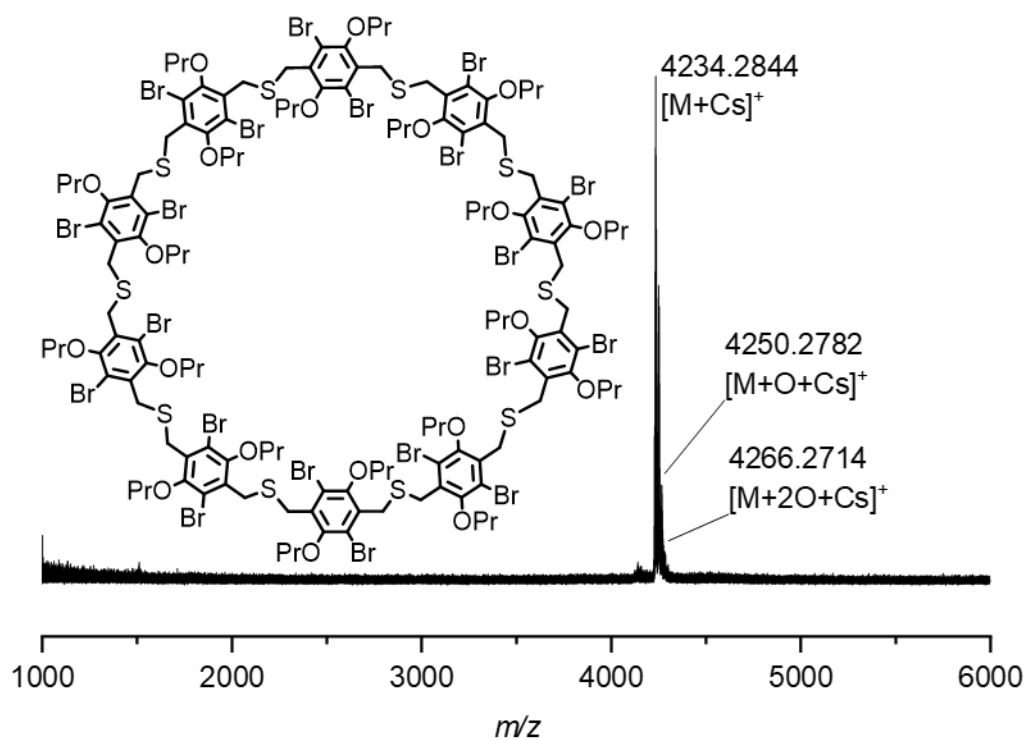


Abbildung 607: MALDI-MS von BrOPr-S-10.

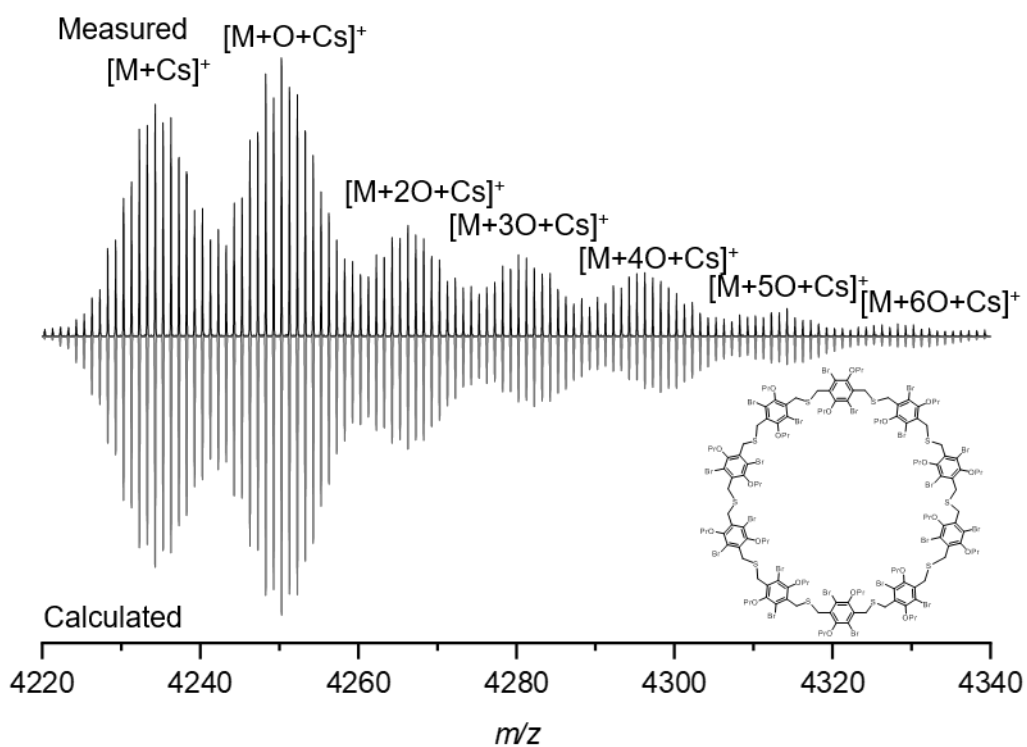


Abbildung 608: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 607) von BrOPr-S-10.

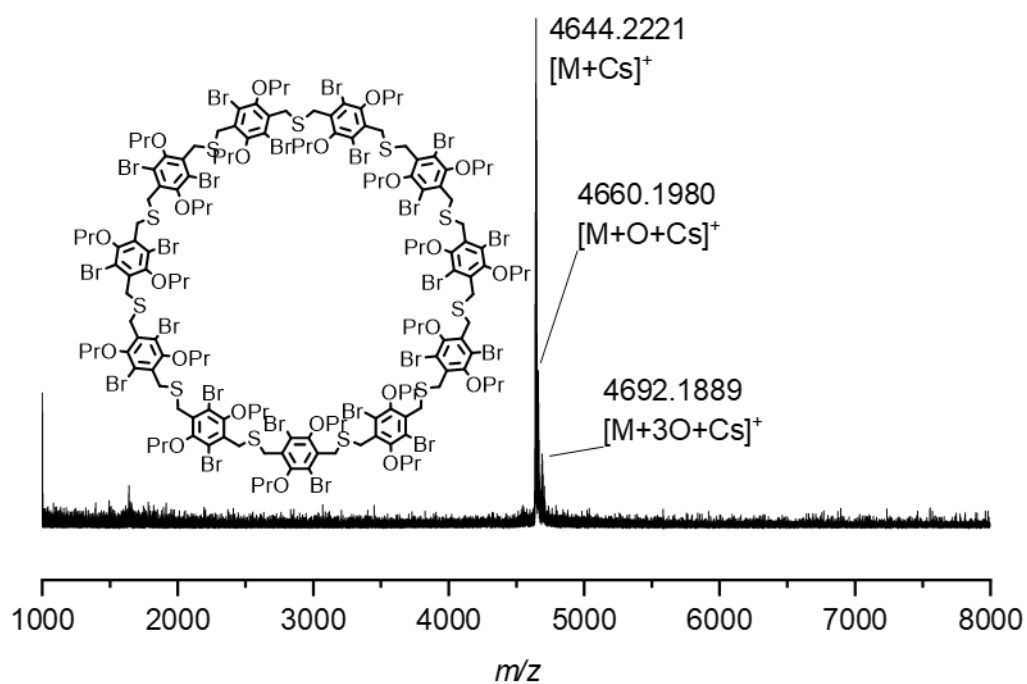


Abbildung 609: MALDI-MS von BrOPr-S-11.

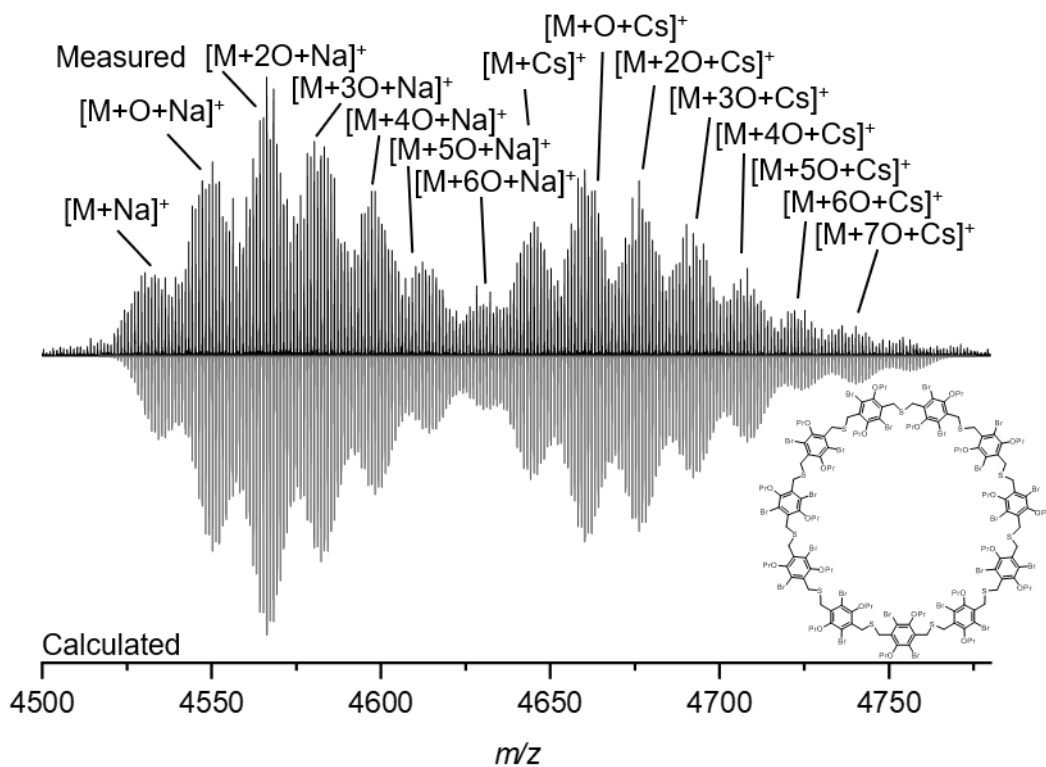


Abbildung 610: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 609/Abbildung 657) von BrOPr-S-11.

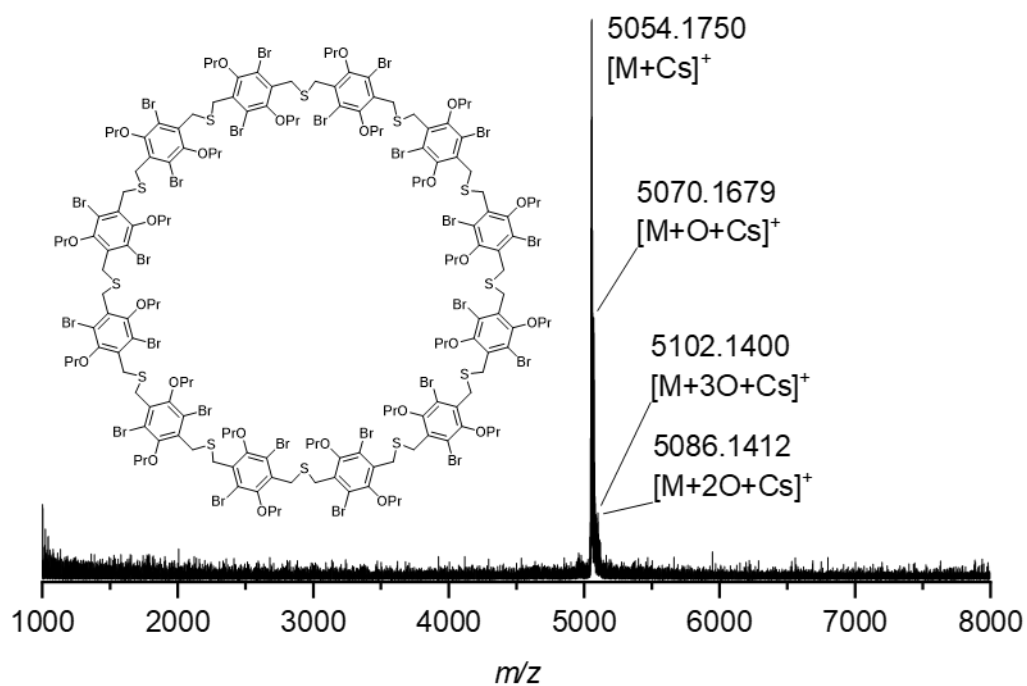


Abbildung 611: MALDI-MS von BrOPr-S-12.

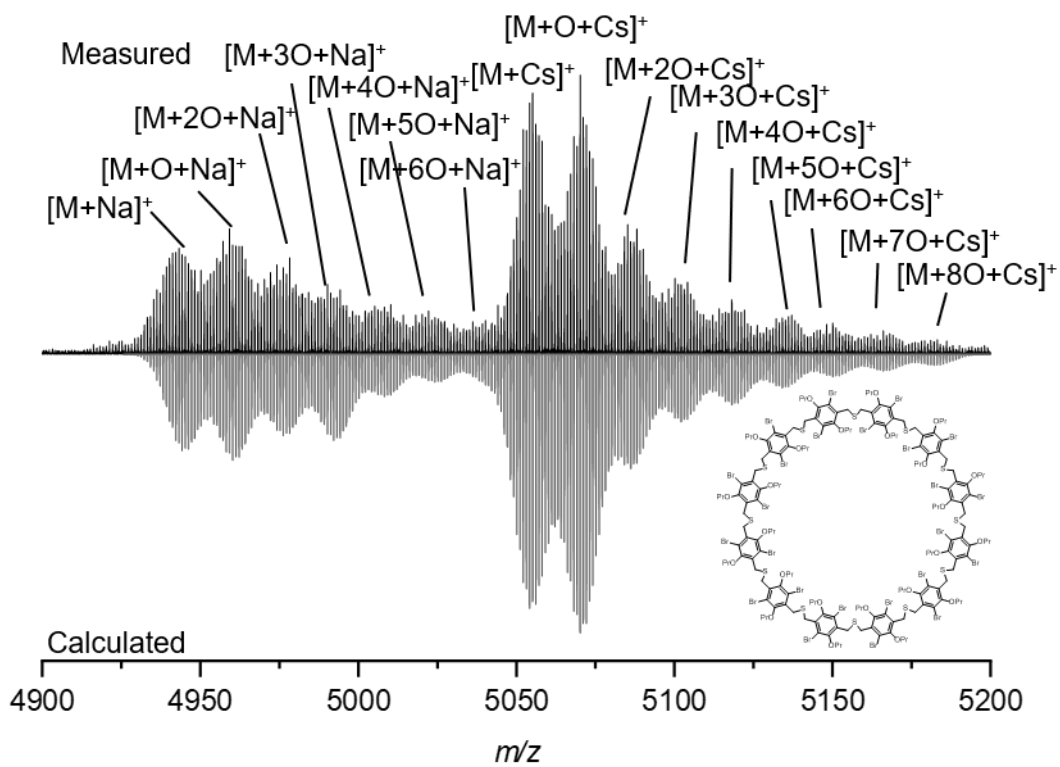


Abbildung 612: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 611) von BrOPr-S-12.

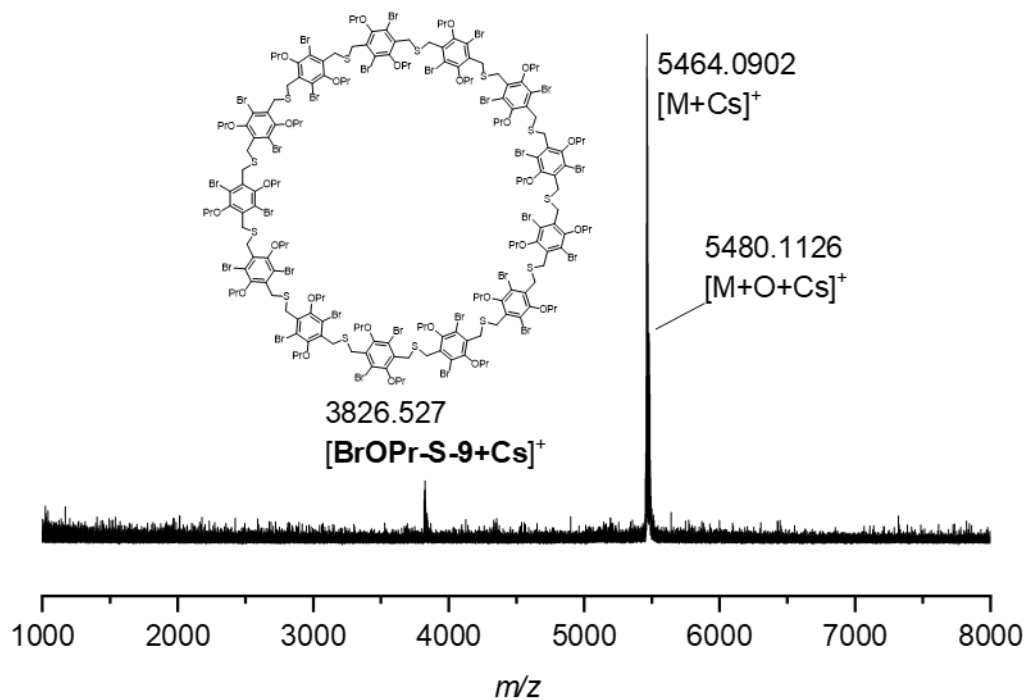


Abbildung 613: MALDI-MS von BrOPr-S-13.

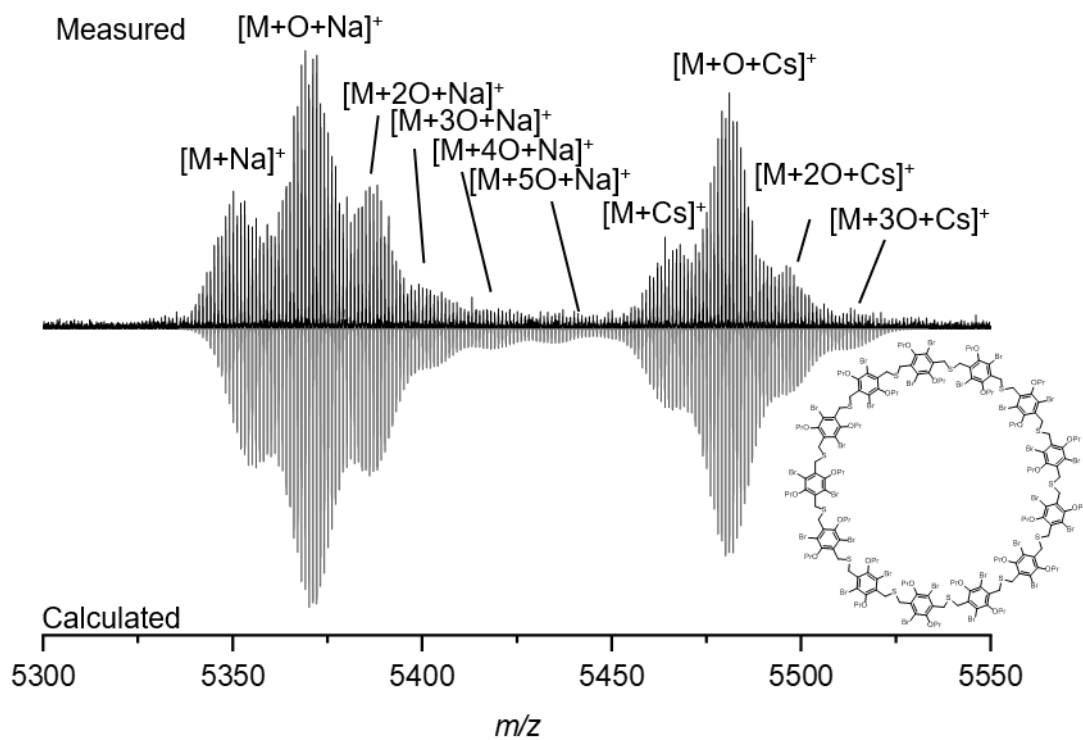
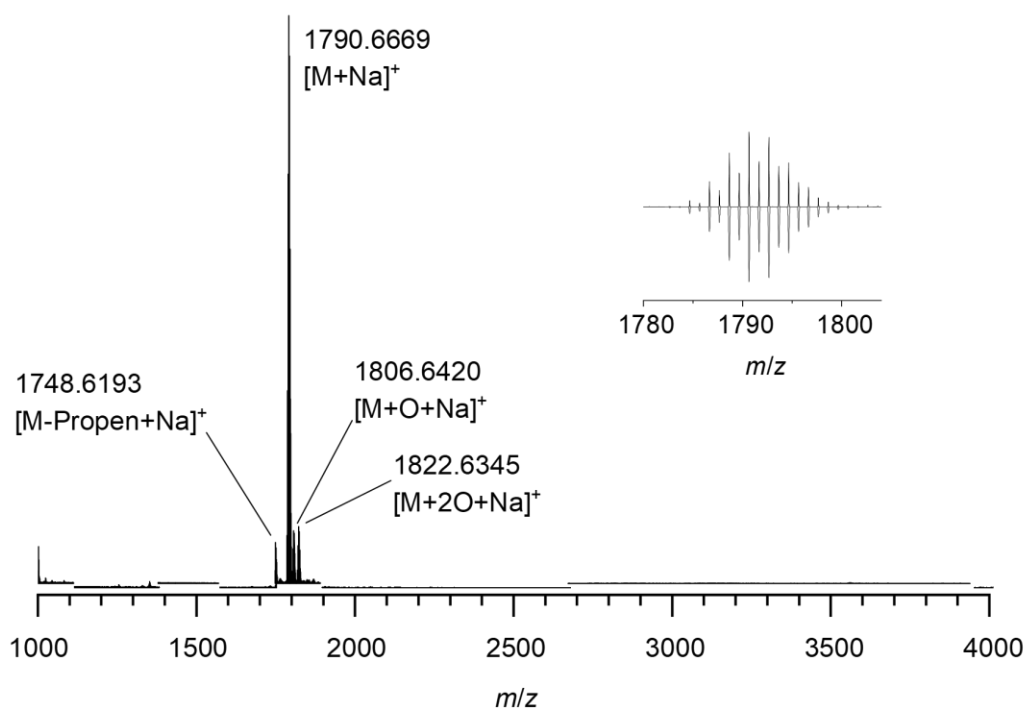
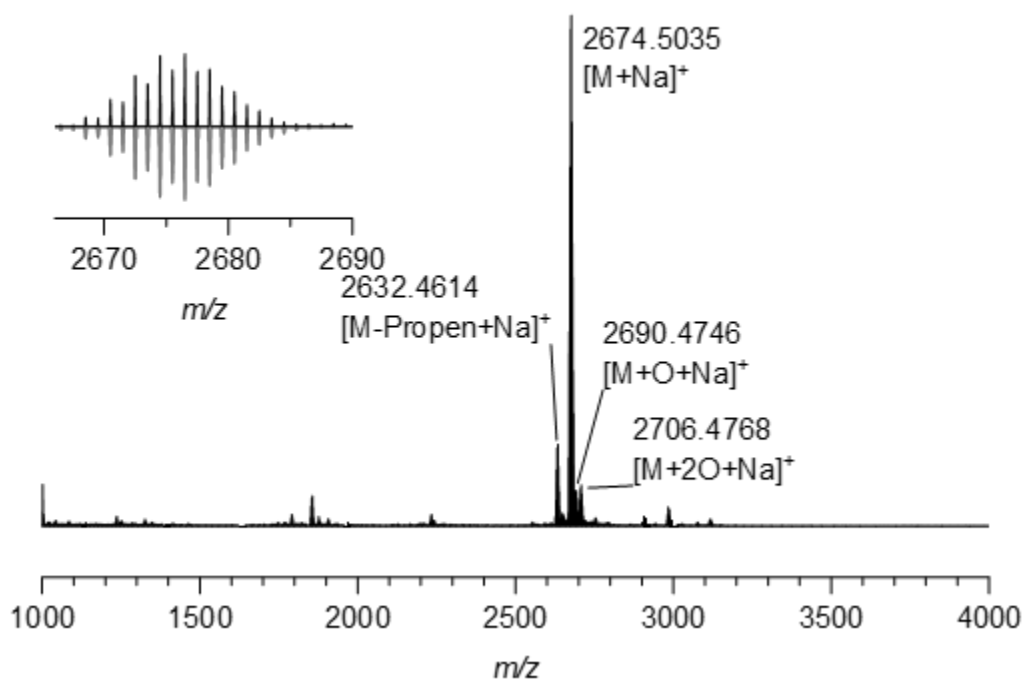
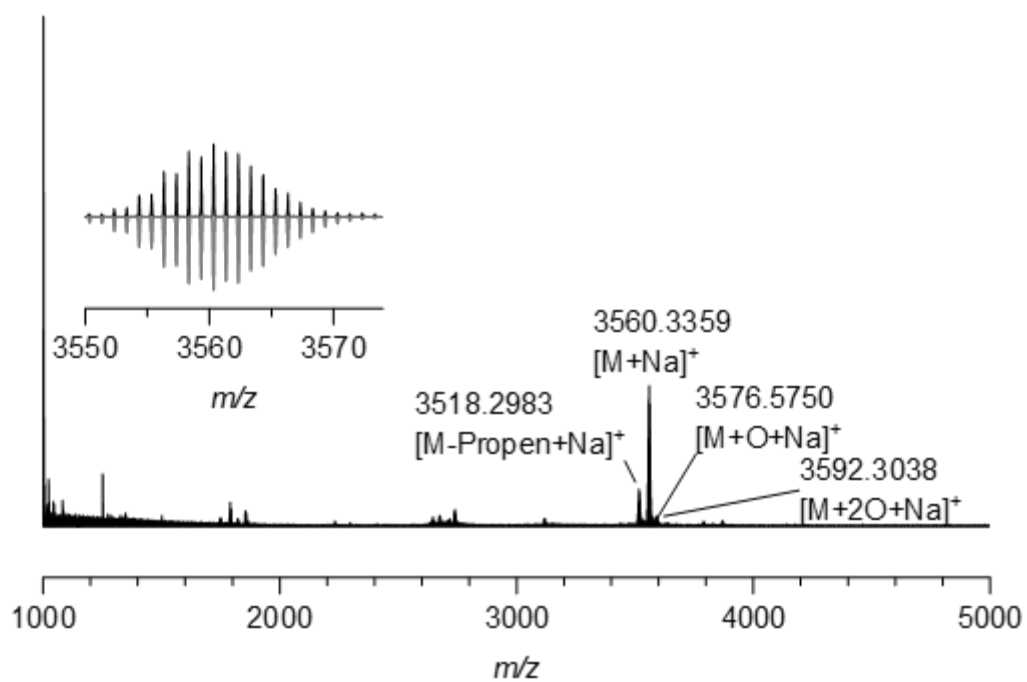
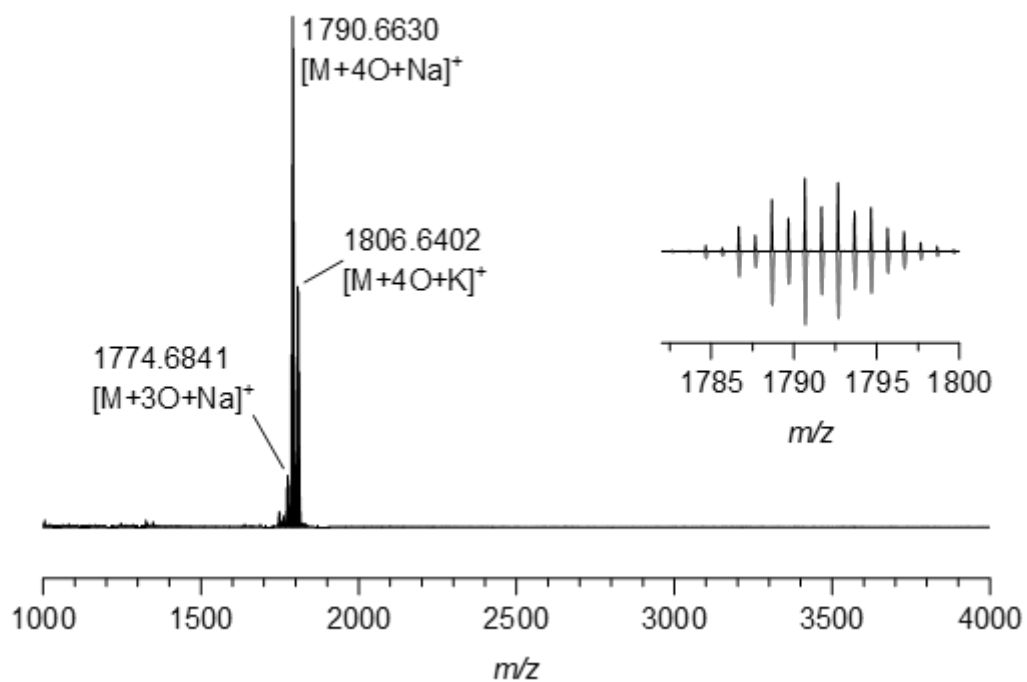
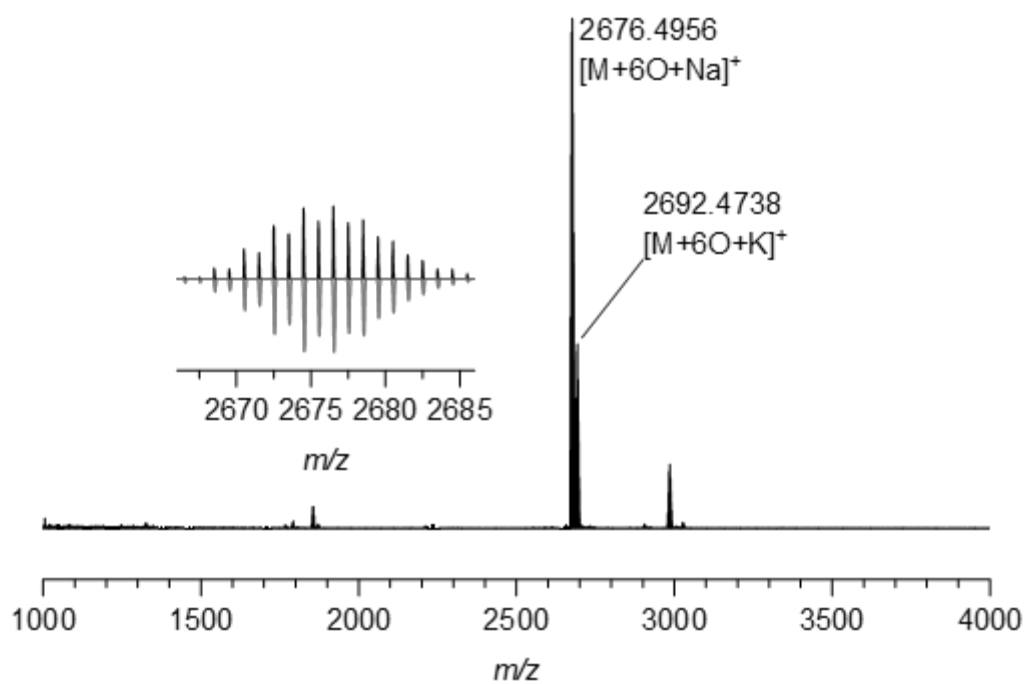
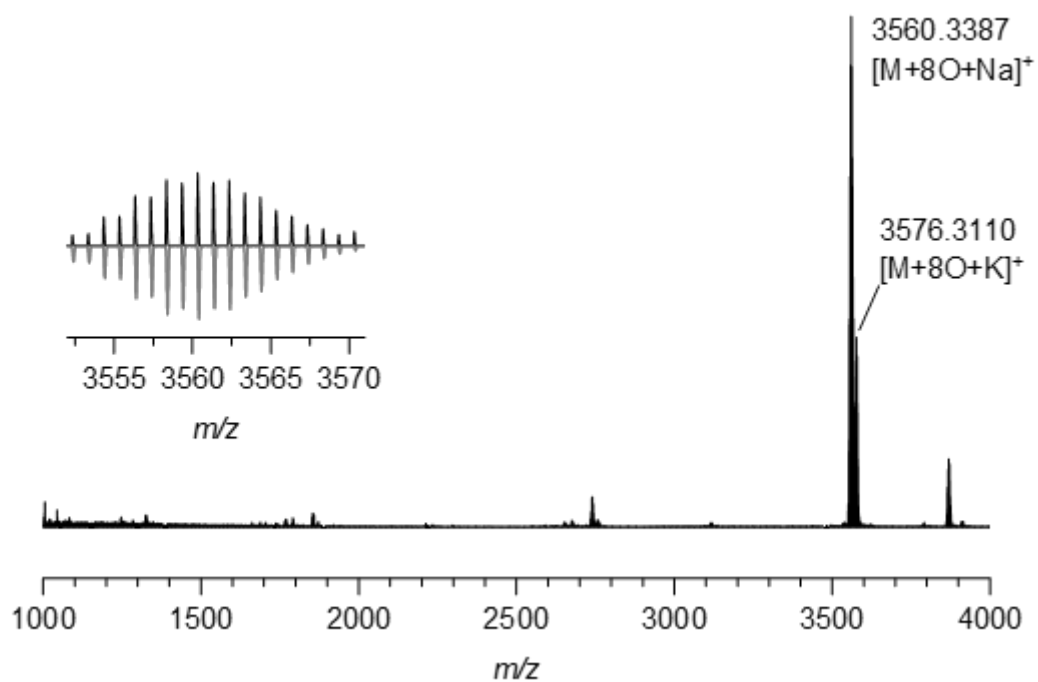
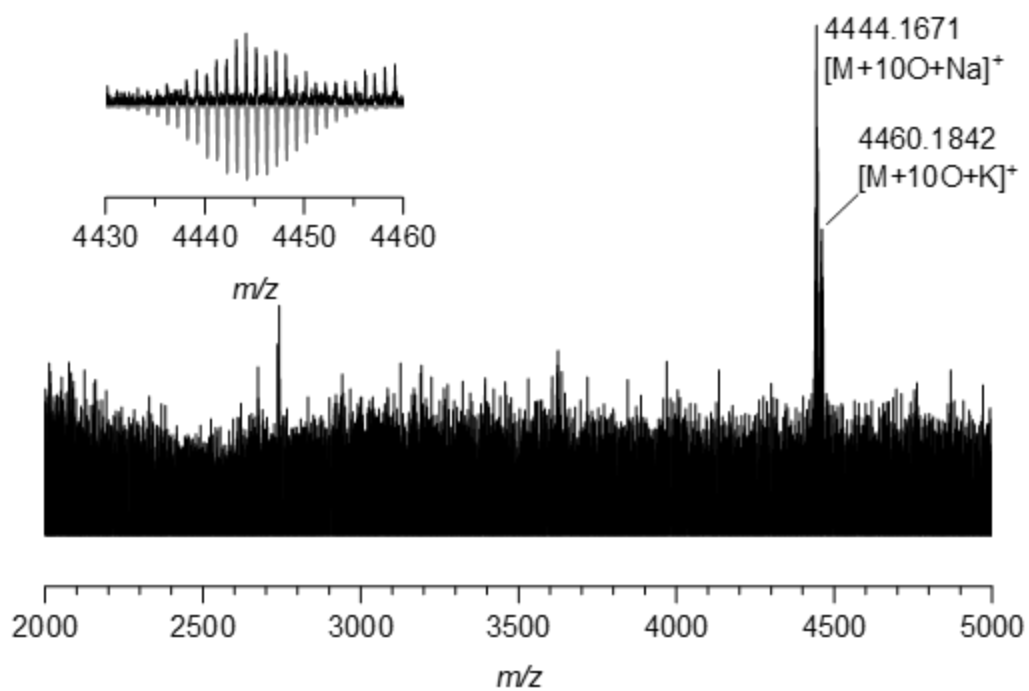
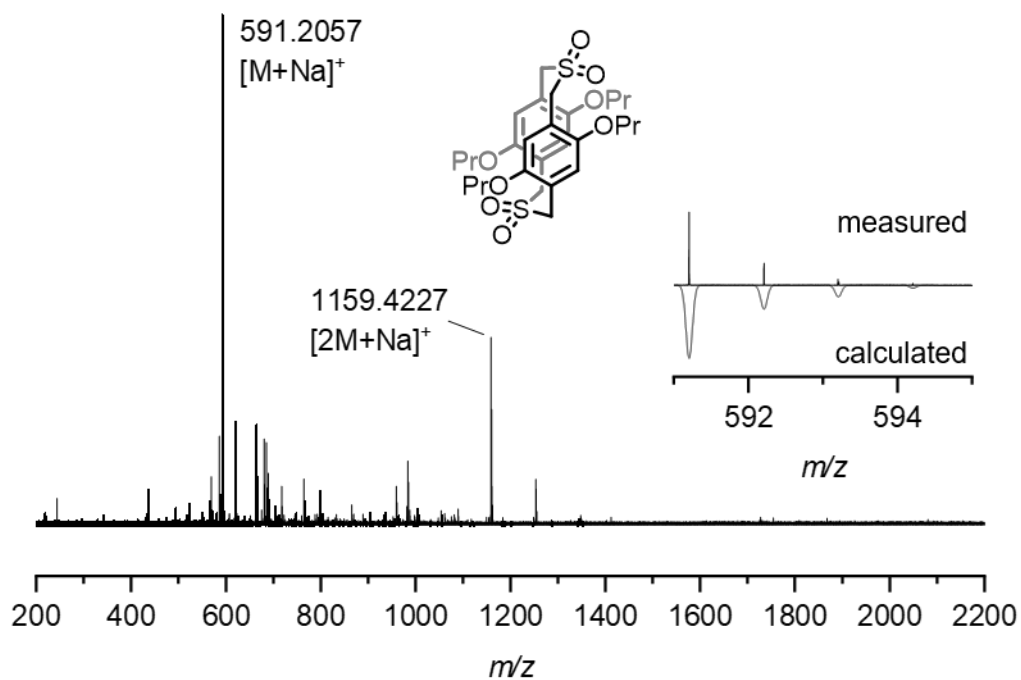


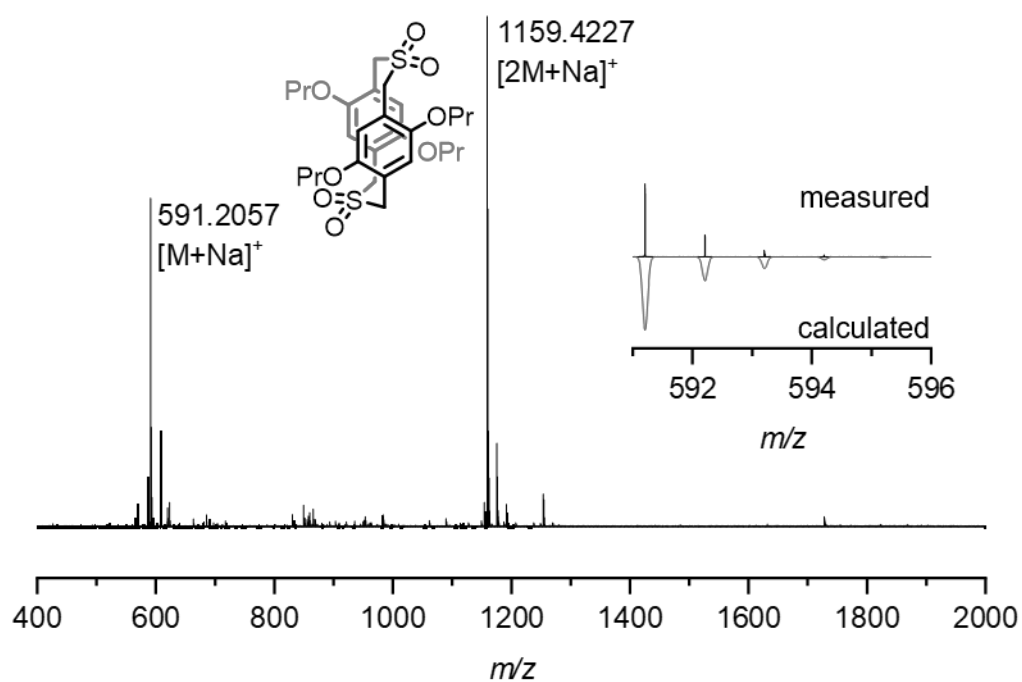
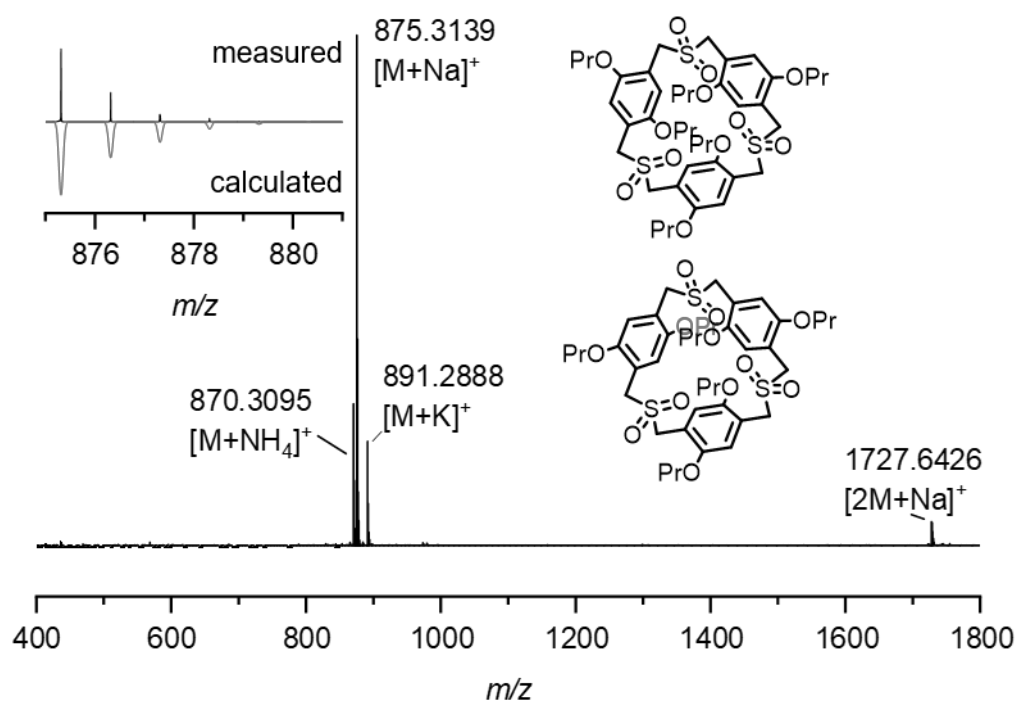
Abbildung 614: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 613/Abbildung 657) von BrOPr-S-13.

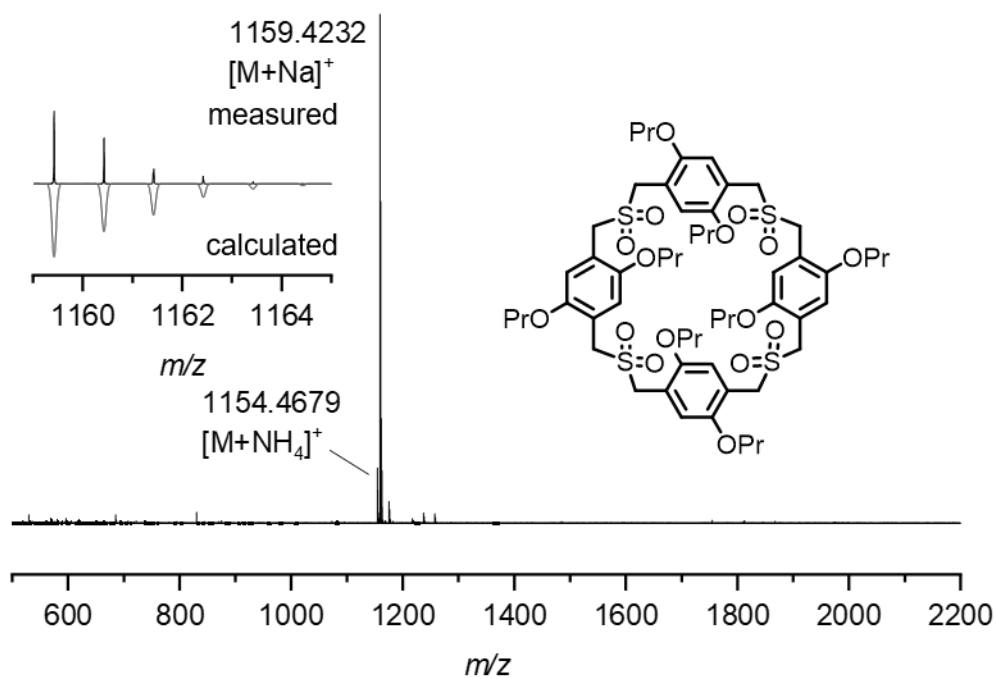
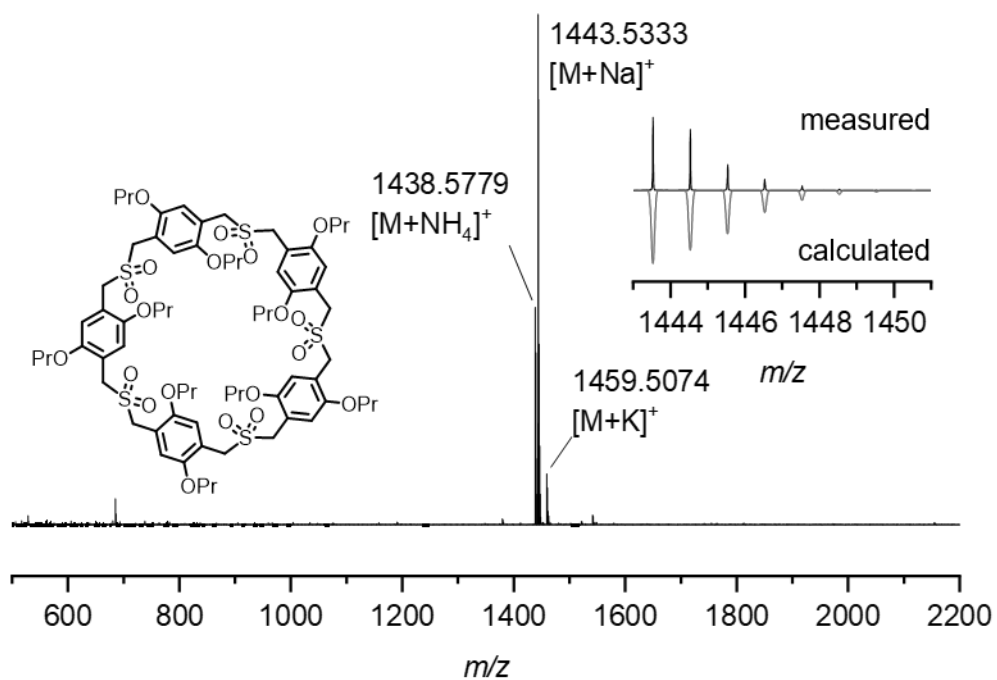
Abbildung 615: MALDI-MS von BrOPr-SS-SO₂-2.Abbildung 616: MALDI-MS von BrOPr-SS-SO₂-3.

Abbildung 617: MALDI-MS von BrOPr-SS-SO₂-4.Abbildung 618: MALDI-MS von BrOPr-S-SO₂-2.

Abbildung 619: MALDI-MS von BrOPr-S-SO₂-3.Abbildung 620: MALDI-MS von BrOPr-S-SO₂-4.

Abbildung 621: MALDI-MS von BrOPr-S-SO₂-5.Abbildung 622: MALDI-MS von OPr-SO₂-2_{syn}.

Abbildung 623: MALDI-MS von OPr-SO₂-2_{anti}.Abbildung 624: MALDI-MS von OPr-SO₂-3.

Abbildung 625: MALDI-MS von OPr-SO₂-4.Abbildung 626: MALDI-MS von OPr-SO₂-5.

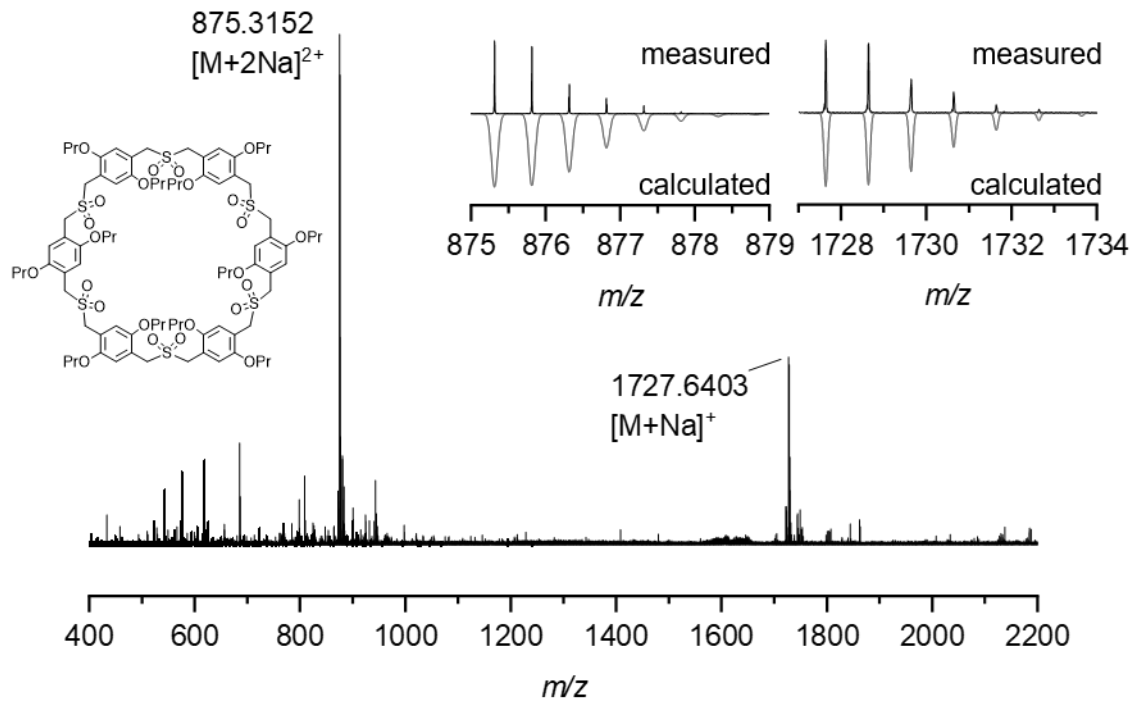


Abbildung 627: MALDI-MS von OPr-SO₂-6.

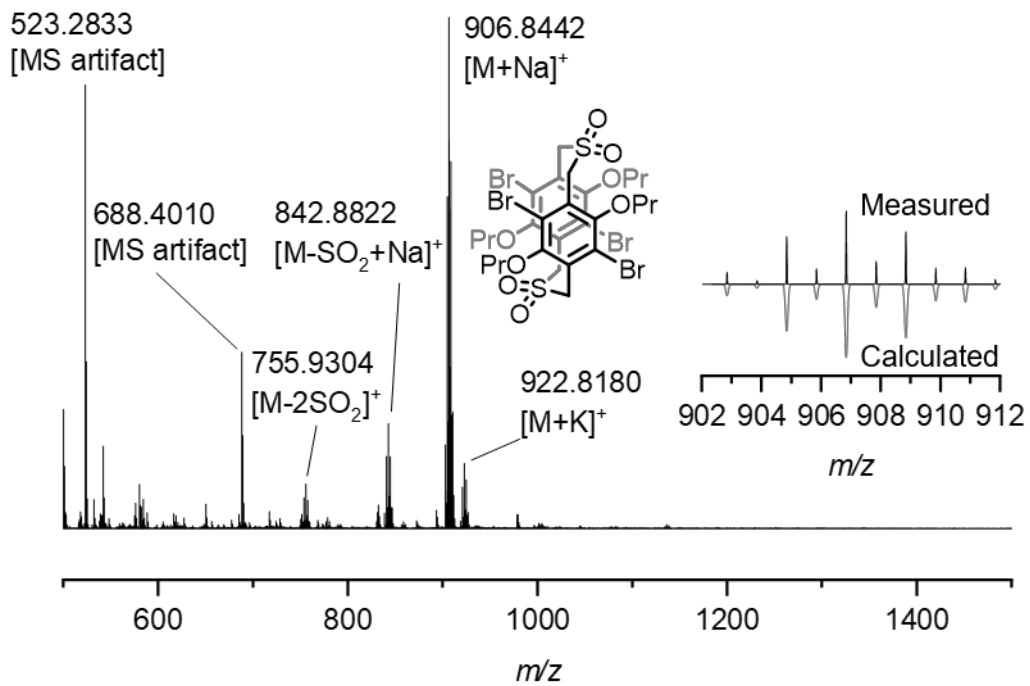
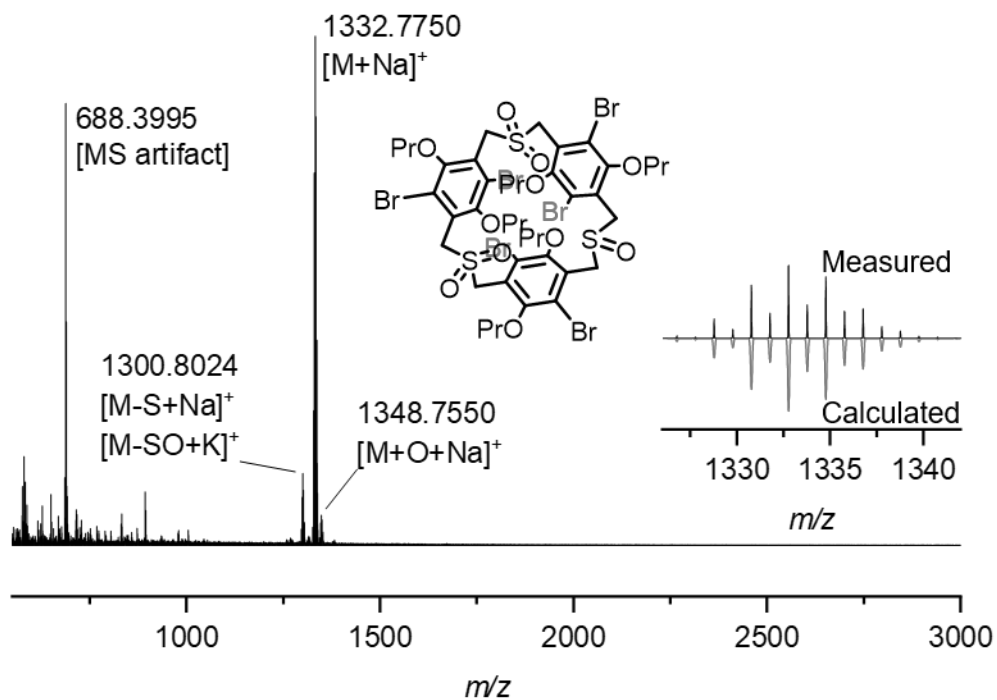
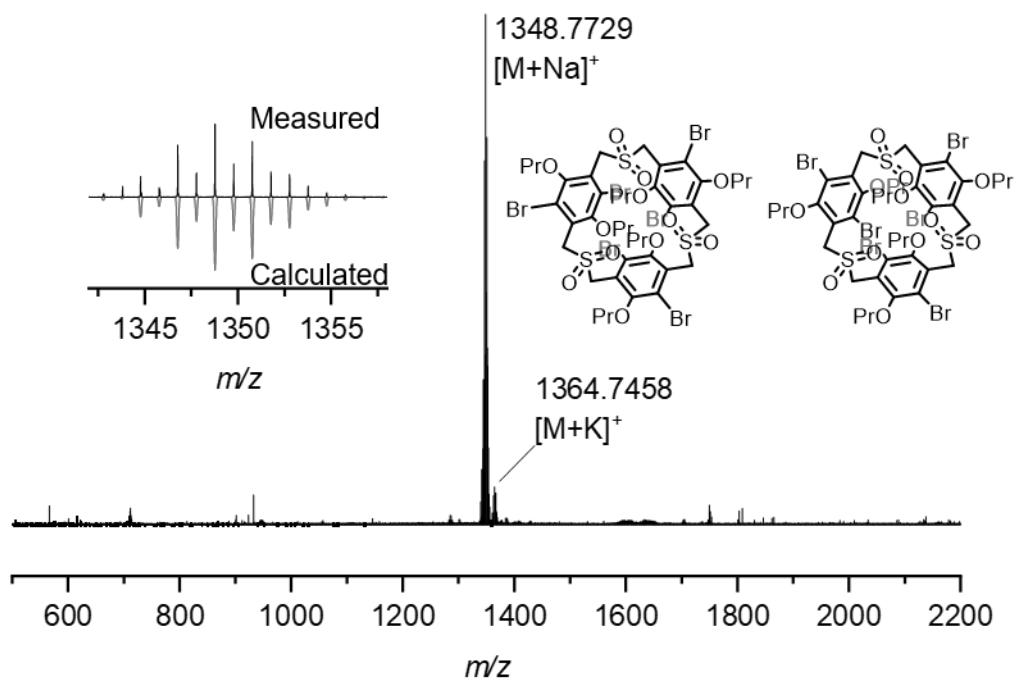
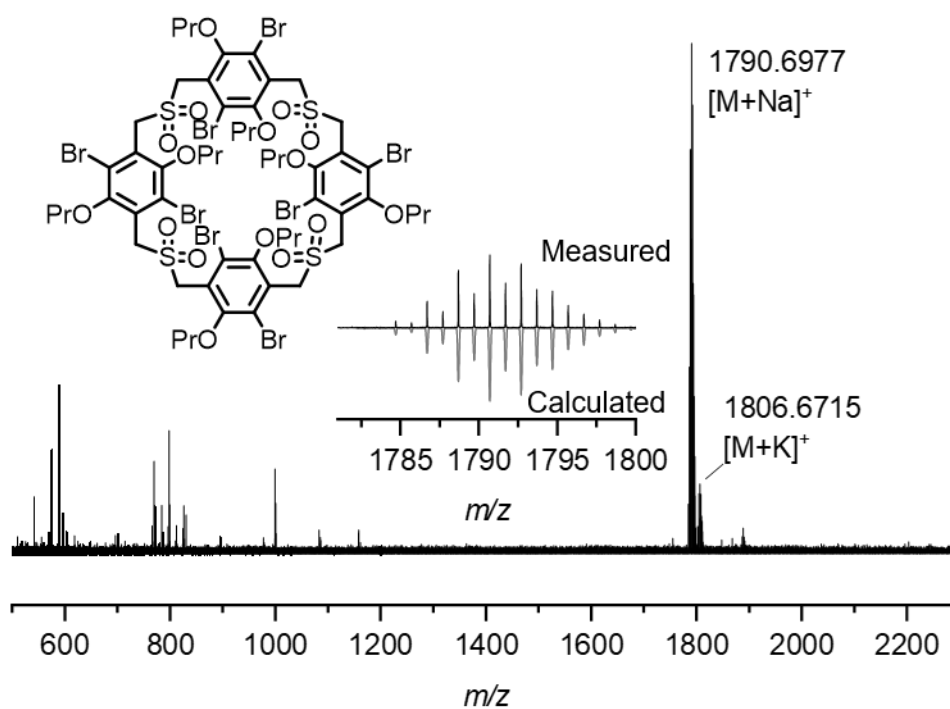
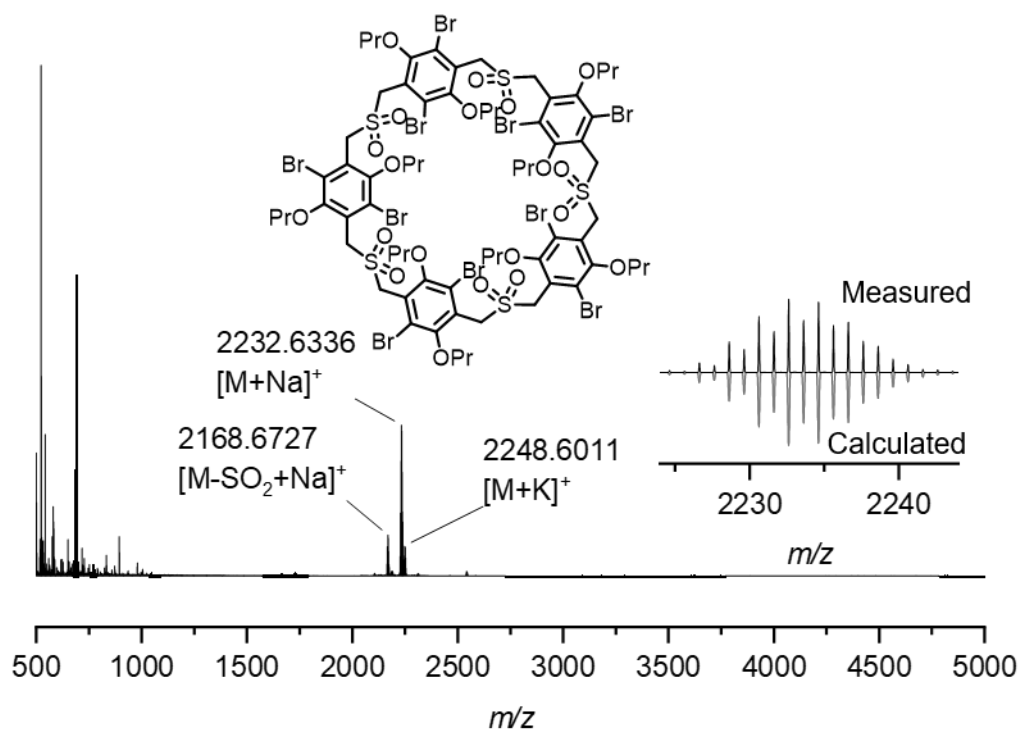
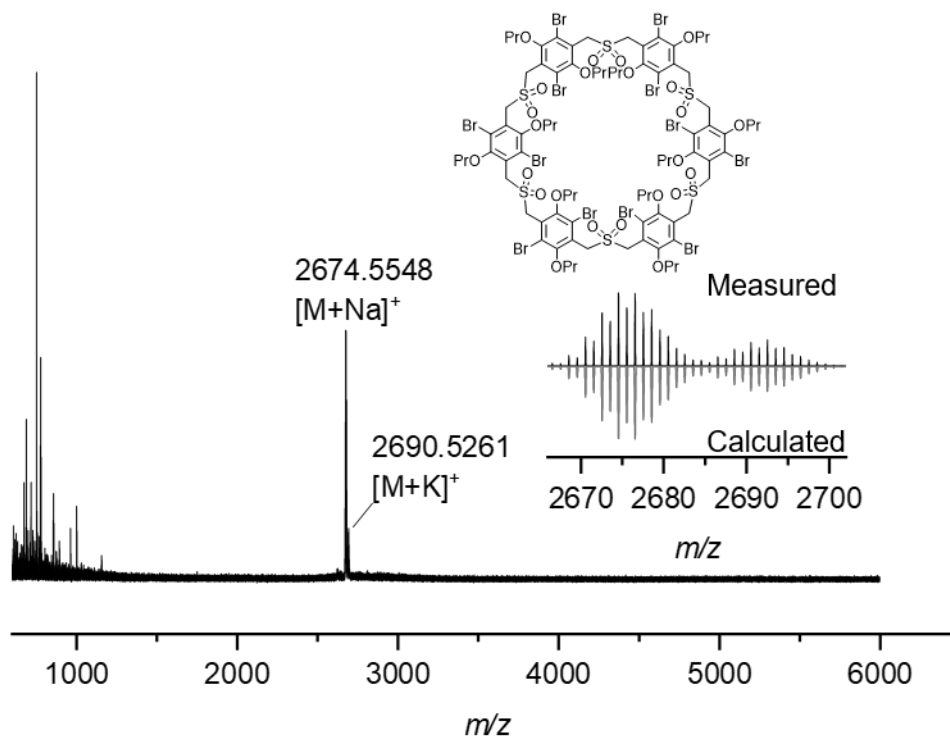
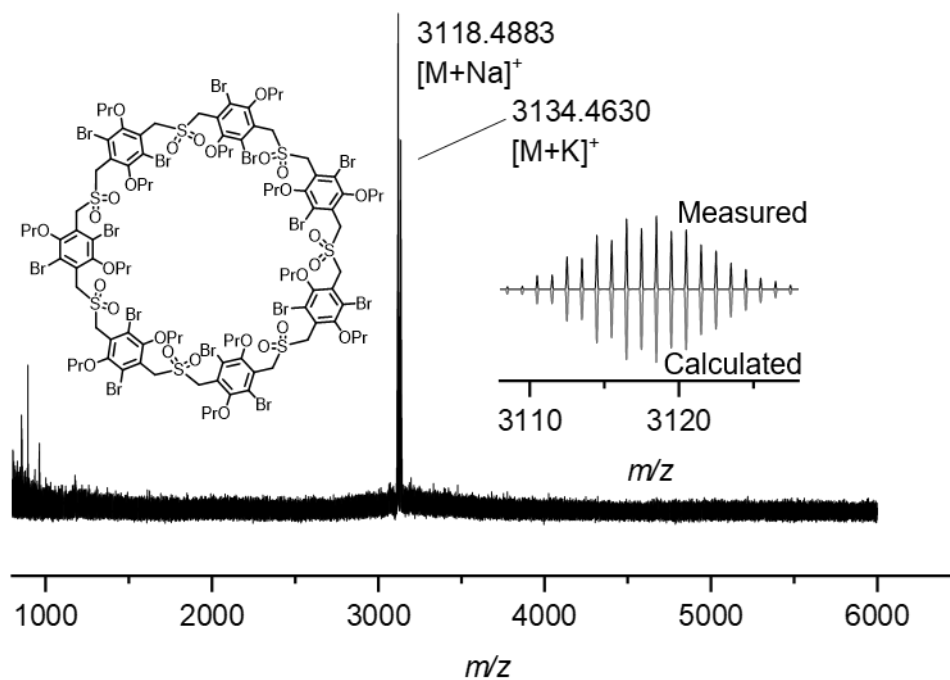
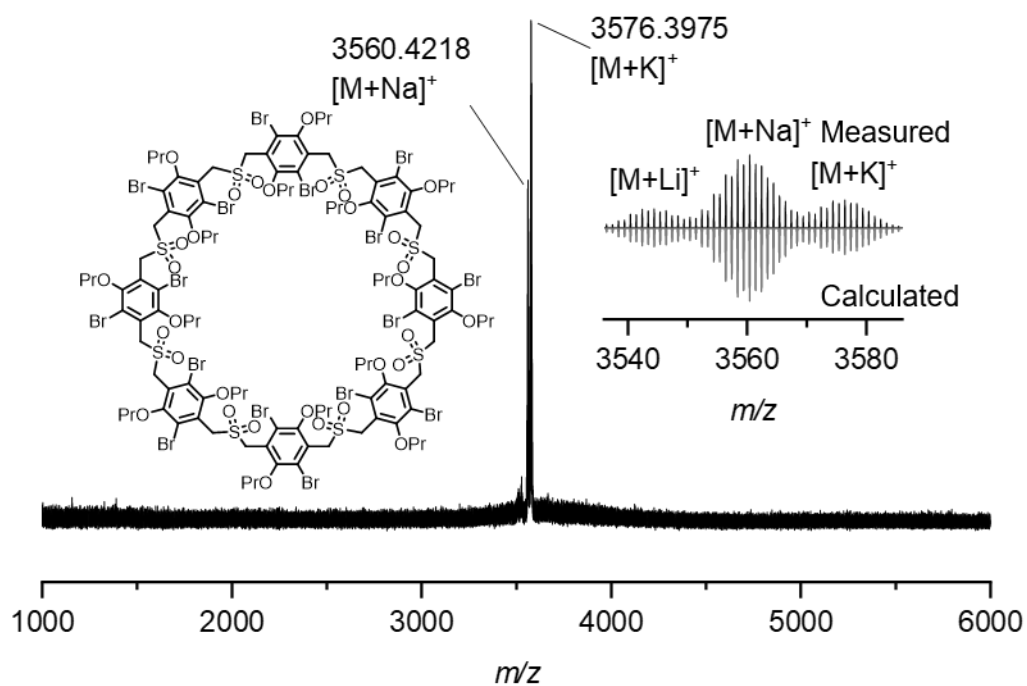
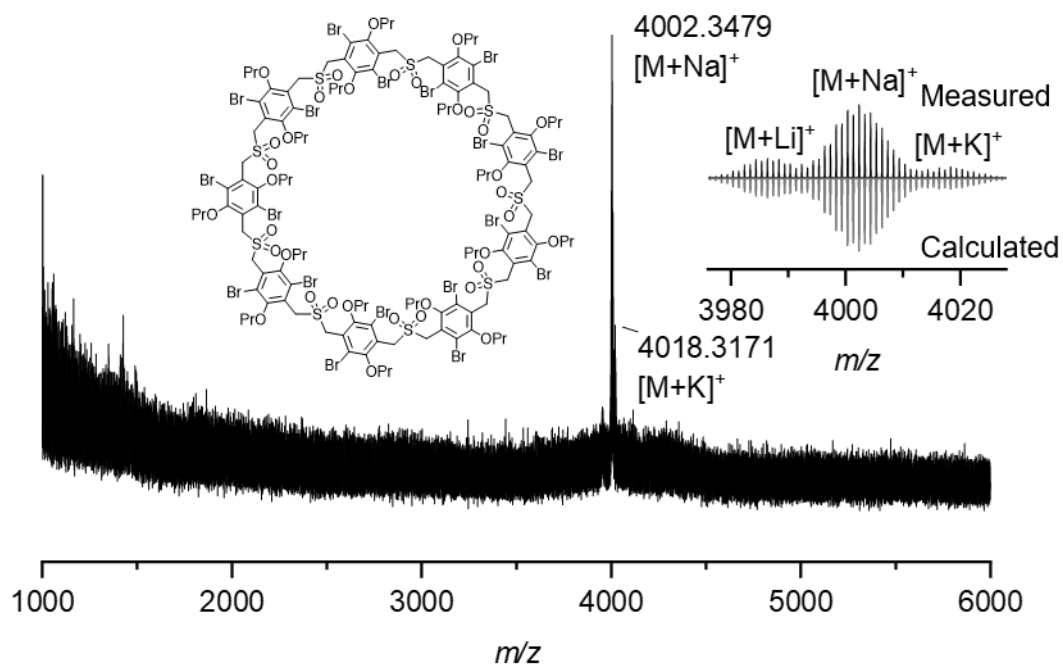


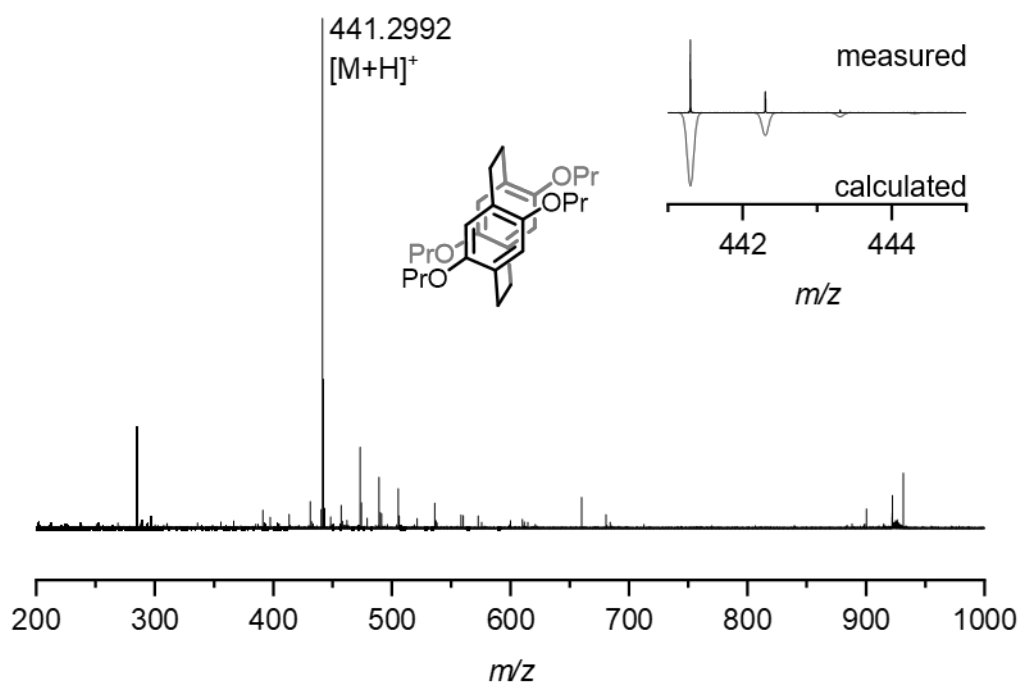
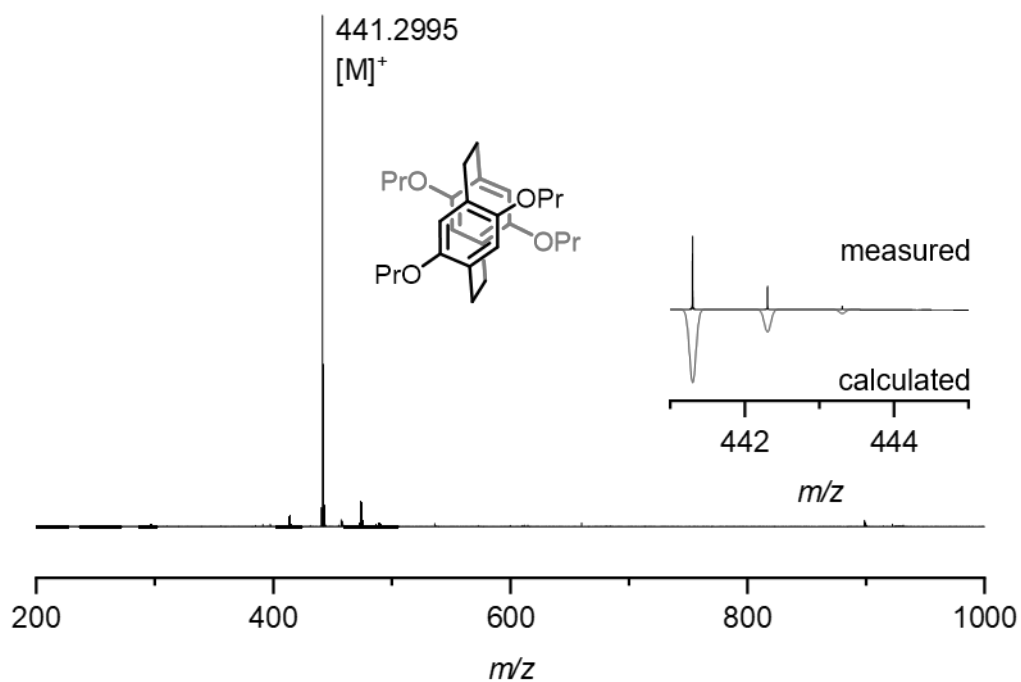
Abbildung 628: MALDI-MS von BrOPr-SO₂-2_{syn}.

Abbildung 629: MALDI-MS von BrOPr-SO-(SO₂)₂-3.Abbildung 630: MALDI-MS von BrOPr-SO₂-3.

Abbildung 631: MALDI-MS von **BrOPr-SO₂-4**.Abbildung 632: MALDI-MS von **BrOPr-SO₂-5**.

Abbildung 633: MALDI-MS von BrOPr-SO₂-6.Abbildung 634: MALDI-MS von BrOPr-SO₂-7.

Abbildung 635: MALDI-MS von BrOPr-SO₂-8.Abbildung 636: MALDI-MS von BrOPr-SO₂-9.

Abbildung 637: MALDI-MS von **OPr-C-C-2_{syn}**.Abbildung 638: MALDI-MS von **OPr-C-C-2_{anti}**.

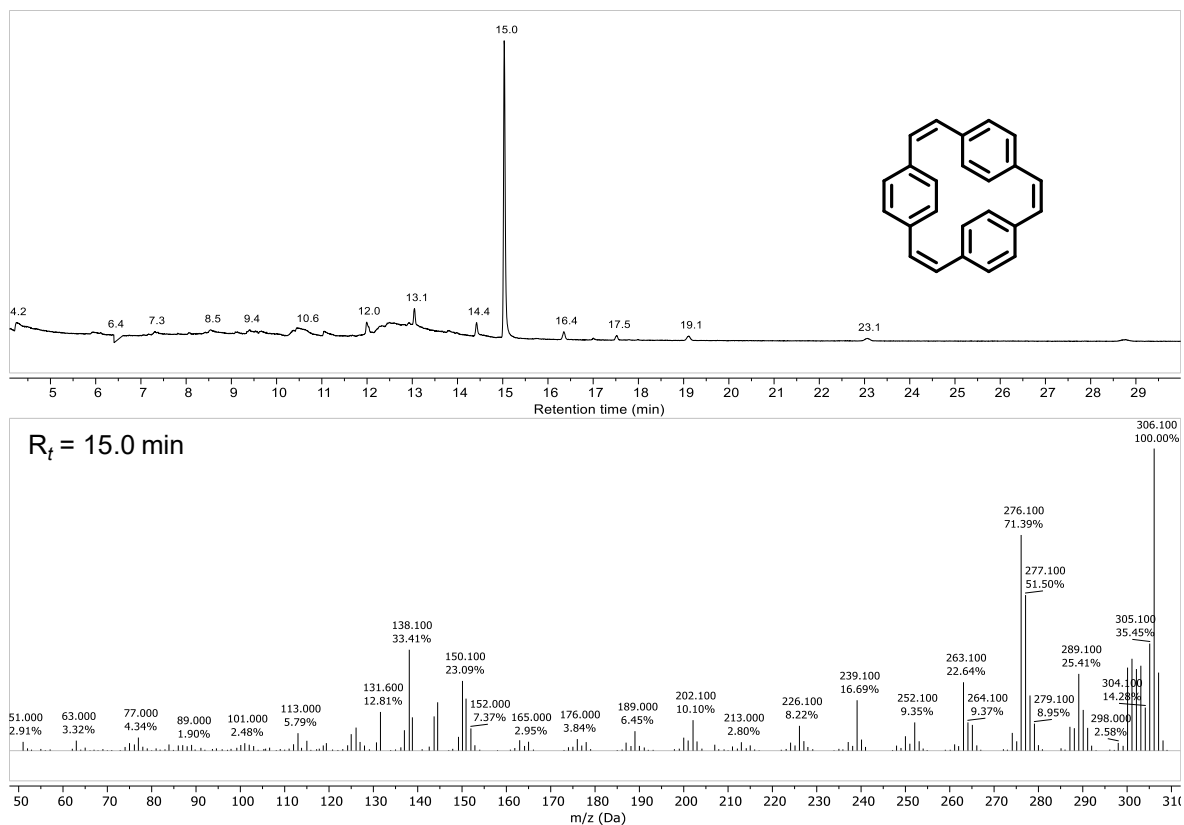


Abbildung 639: GC-MS-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum (unten) von H-C=C-3.

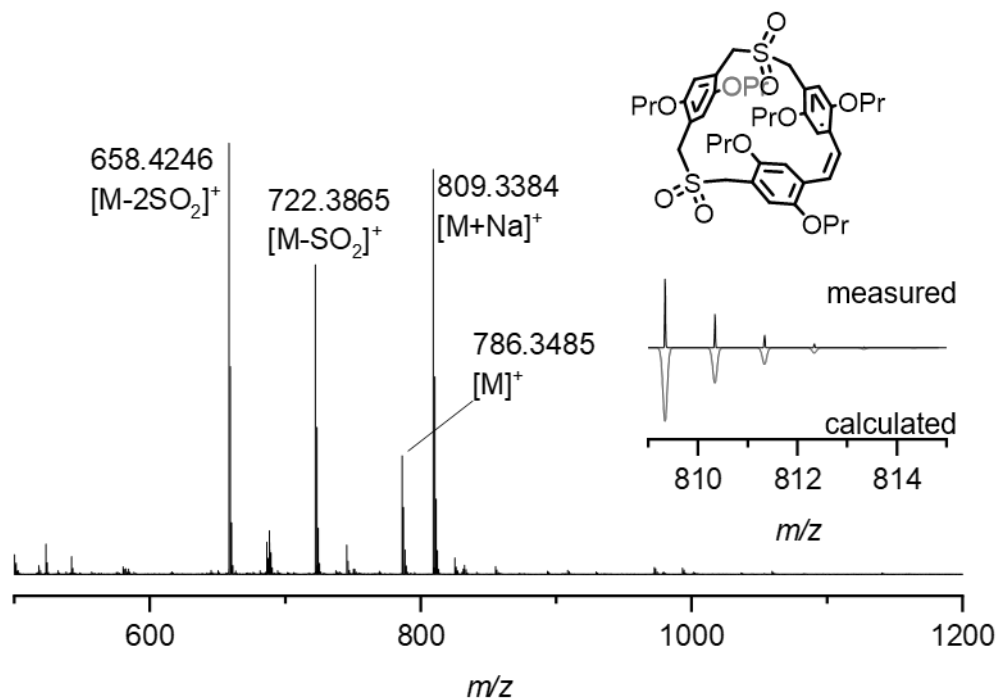


Abbildung 640: MALDI-MS von OPr-(SO₂)₂-C=C-3.

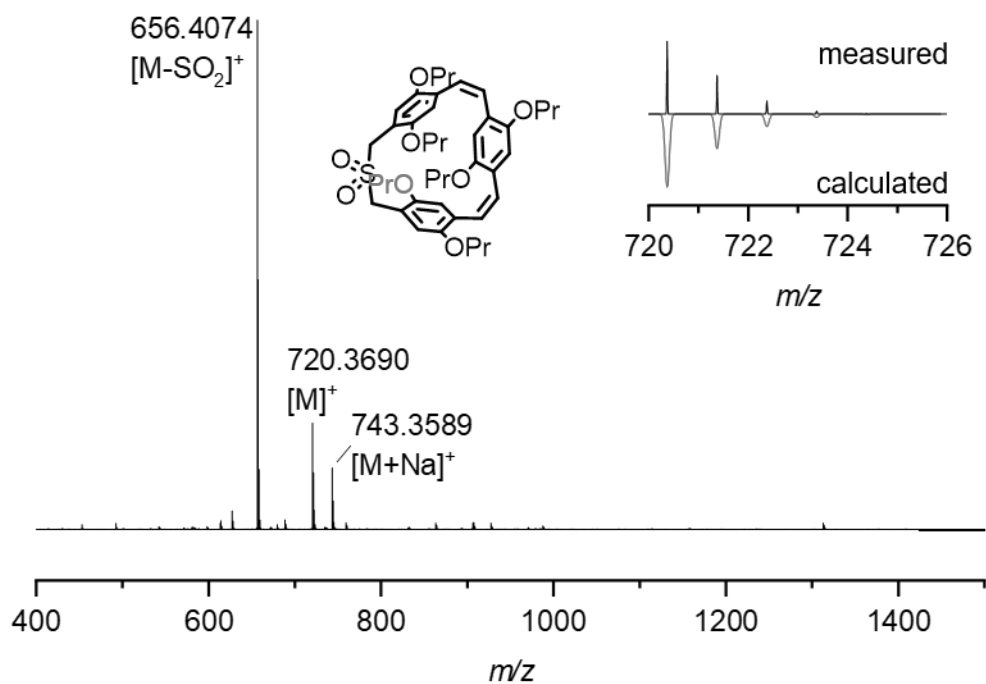
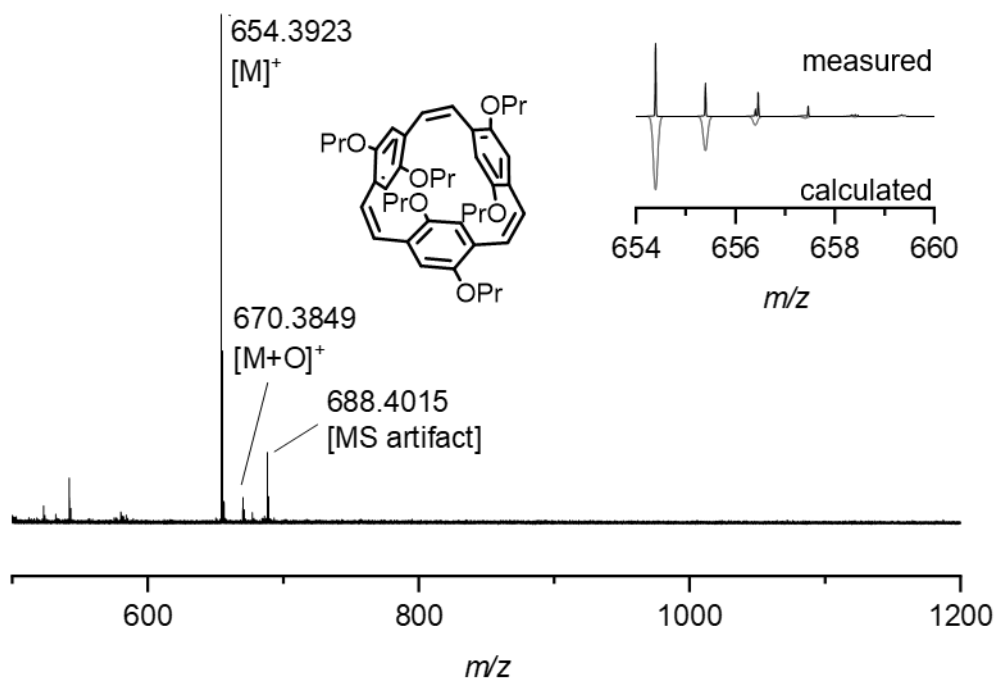
Abbildung 641: MALDI-MS von OPr-SO₂-(C=C)₂-3.

Abbildung 642: MALDI-MS von OPr-C=C-3.

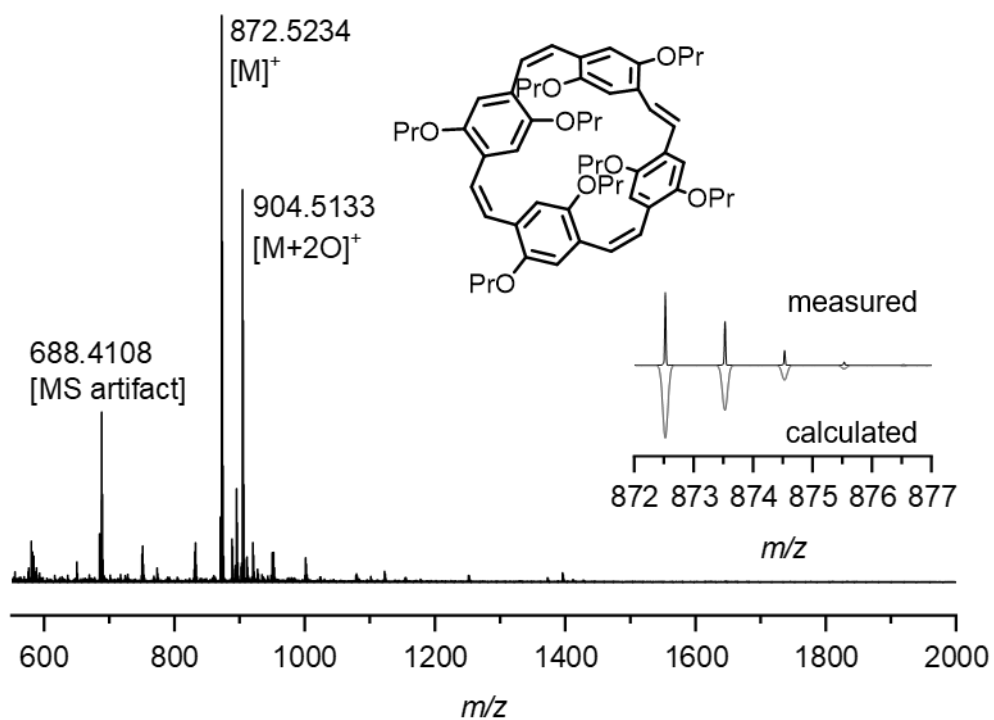


Abbildung 643: MALDI-MS von (Z,Z,Z,E)-OPr-C=C-4.

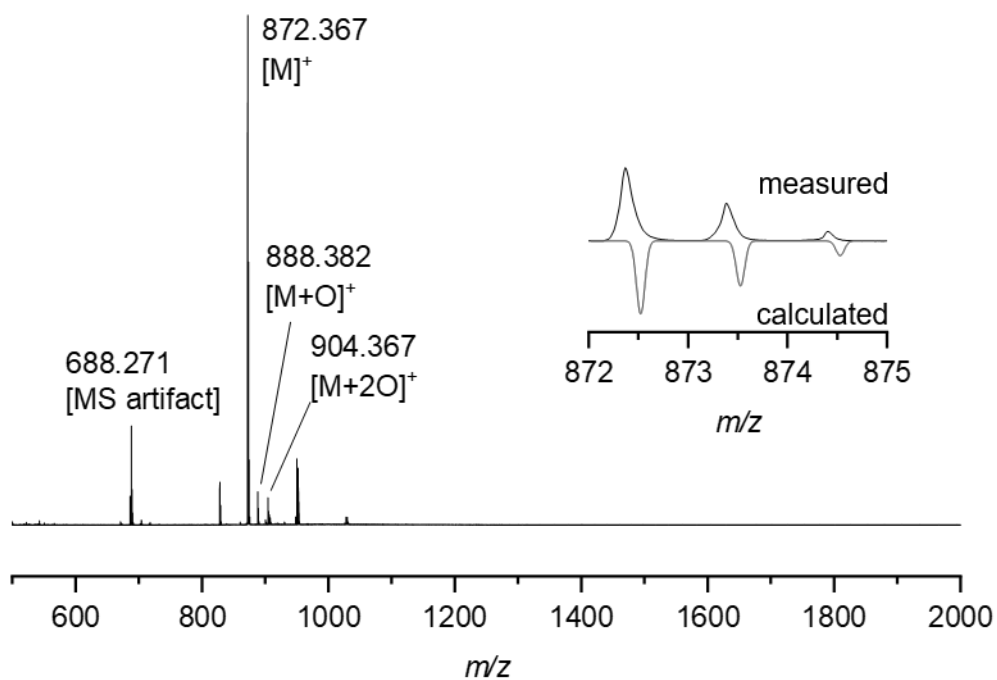


Abbildung 644: MALDI-MS von OPr-C=C-4.

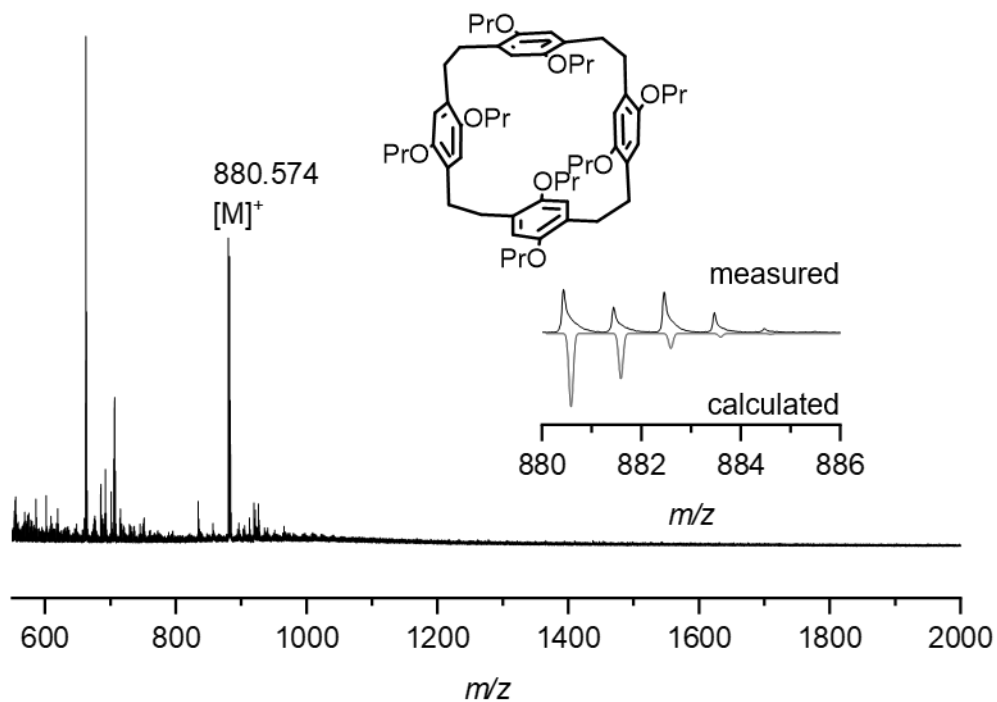


Abbildung 645: MALDI-MS von OPr-C-C-4.

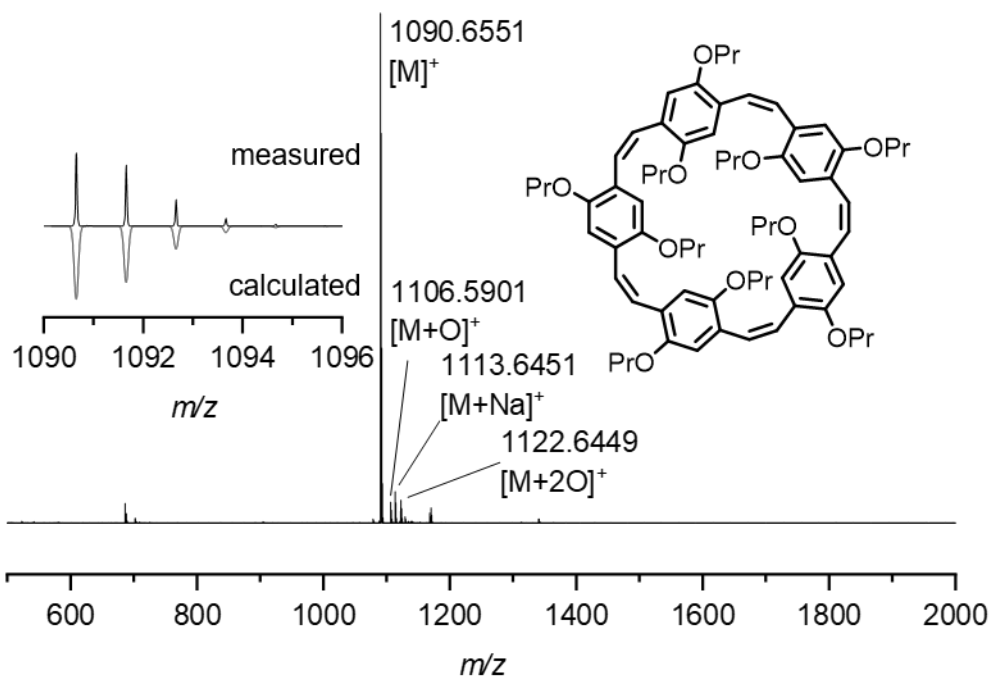


Abbildung 646: MALDI-MS von OPr-C=C-5.

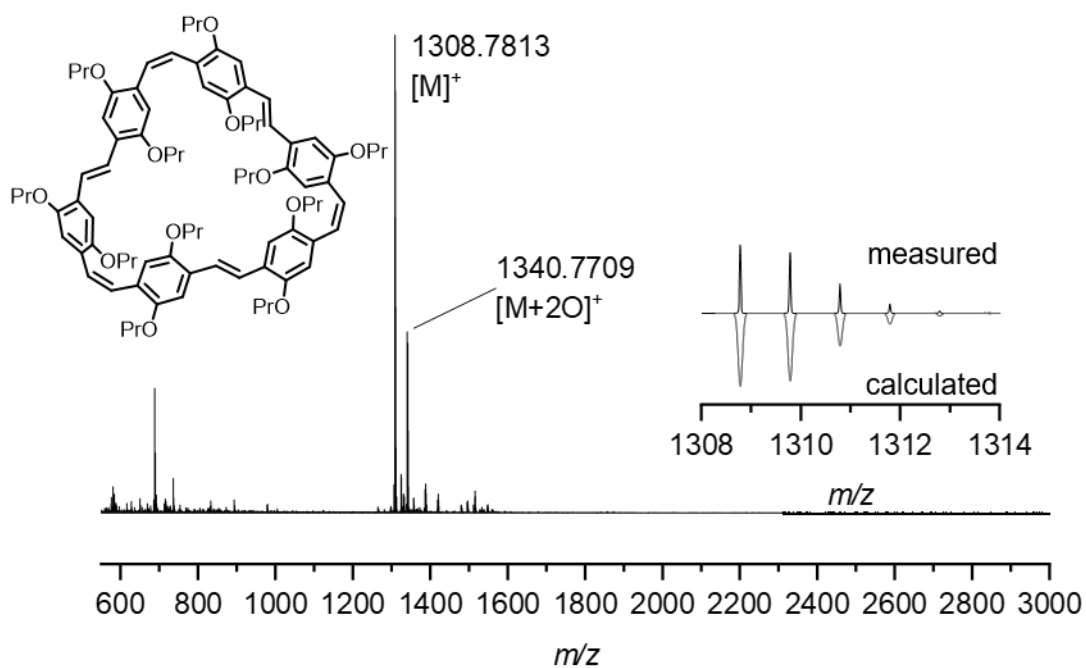


Abbildung 647: MALDI-MS von OPr-C=C-6.

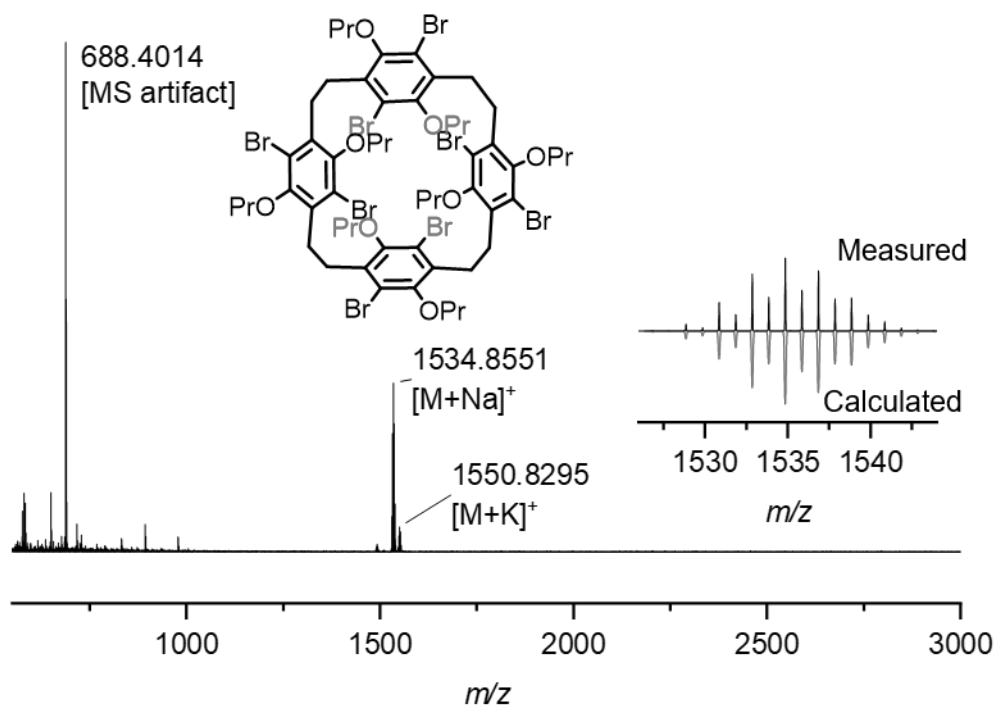


Abbildung 648: MALDI-MS von BrOPr-C-C-4.

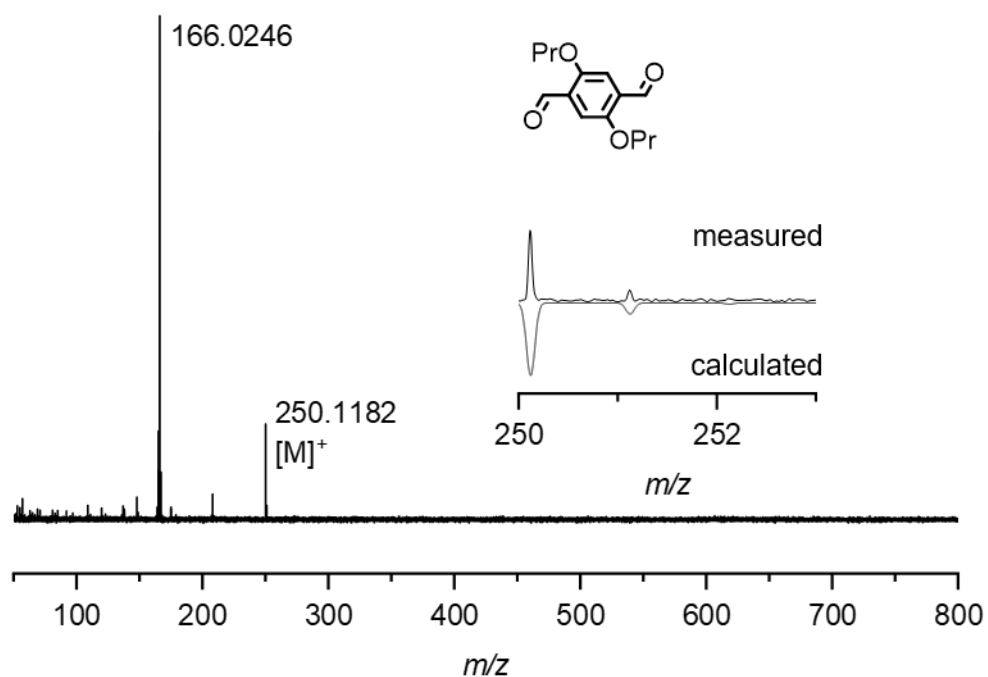


Abbildung 649: MALDI-MS von AI-1.

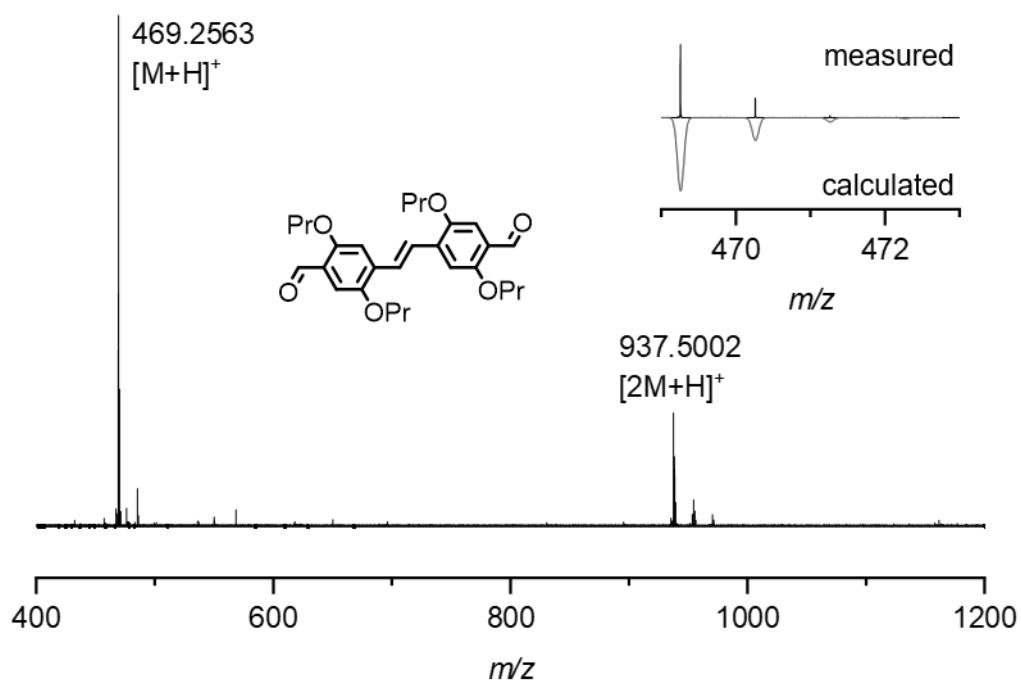


Abbildung 650: MALDI-MS von AI-2.

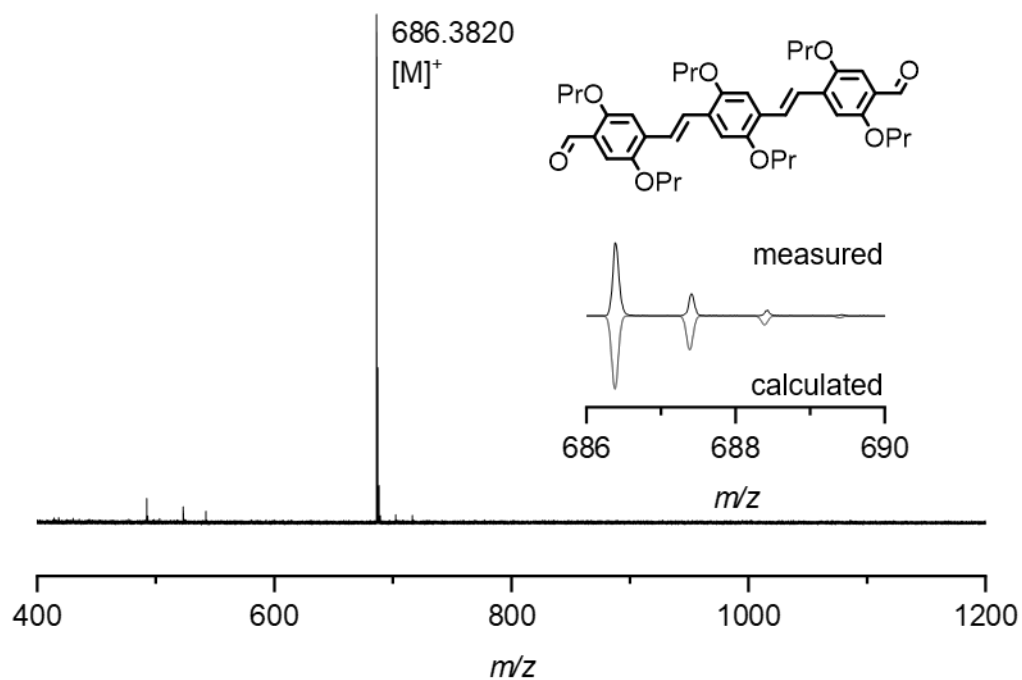


Abbildung 651: MALDI-MS von AI-3.

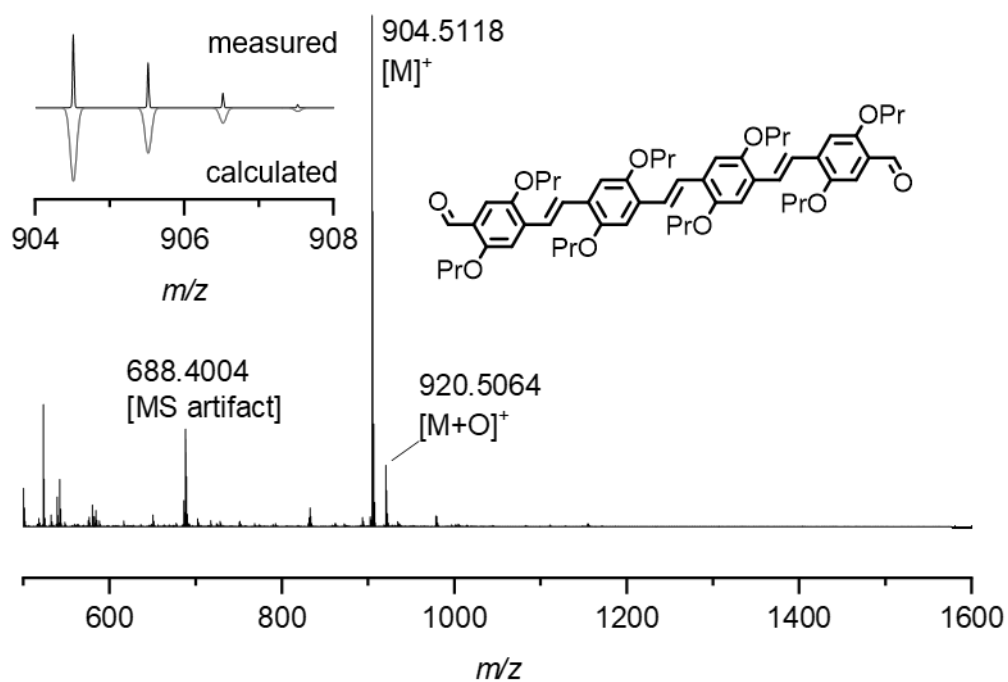


Abbildung 652: MALDI-MS von AI-4.

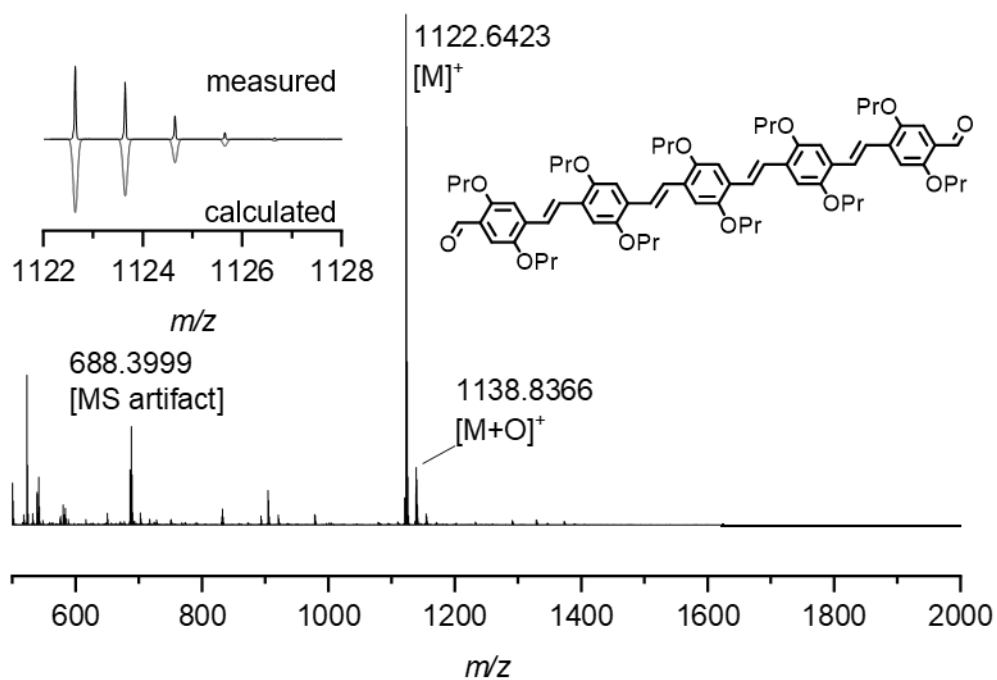


Abbildung 653: MALDI-MS von AI-5.

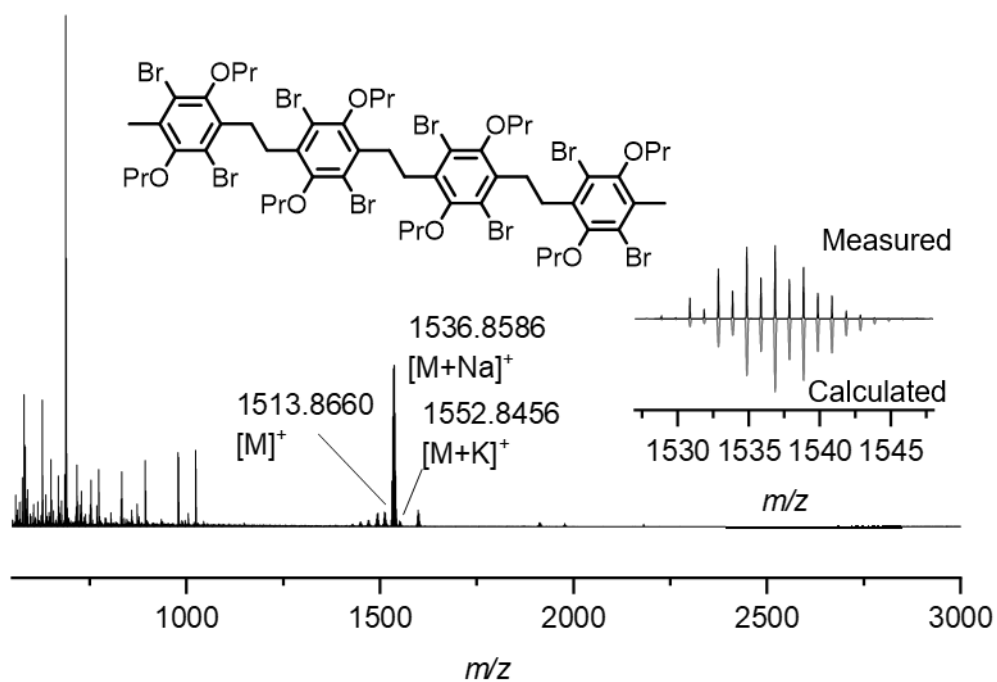


Abbildung 654: MALDI-MS von 288.

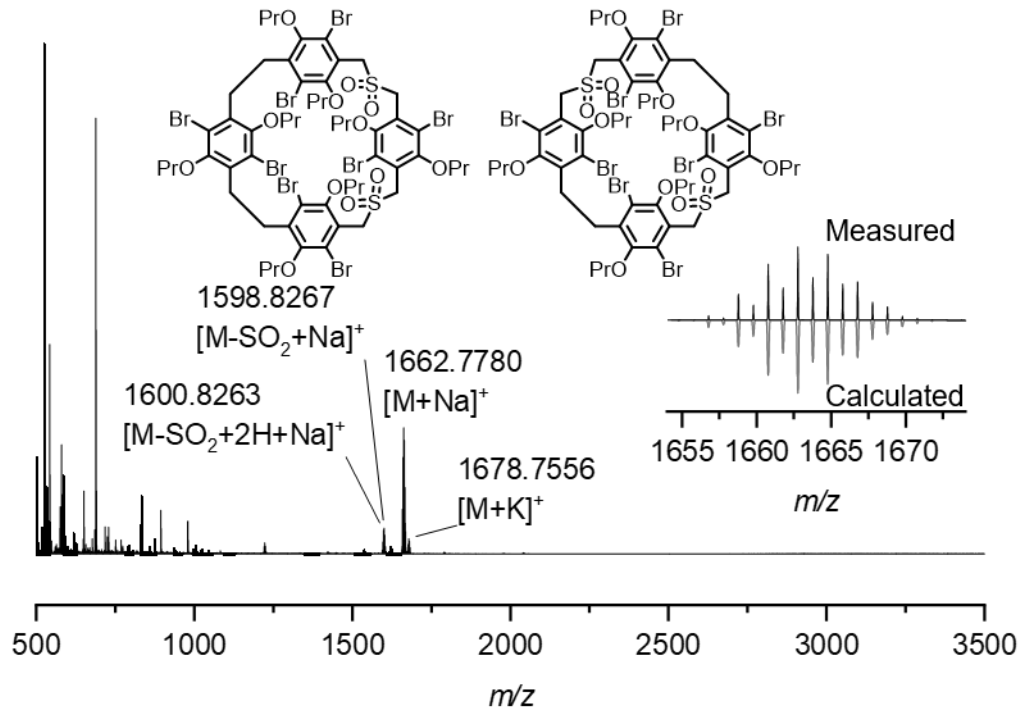


Abbildung 655: MALDI-MS der unvollständig pyrolysierten Produktfraktion 289.

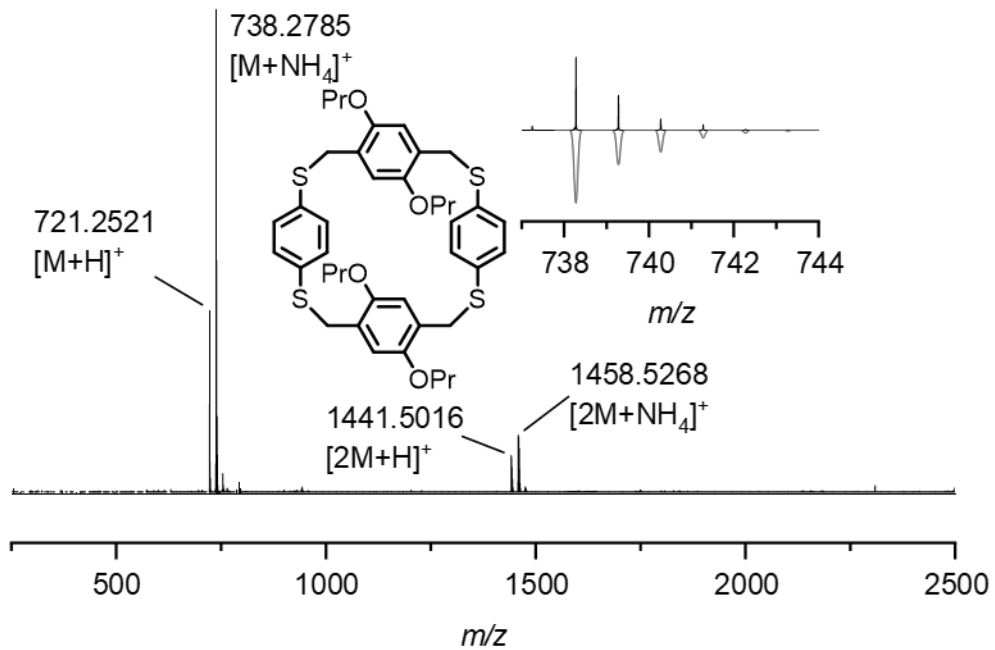


Abbildung 656: MALDI-MS von H-OPr-[2+2].

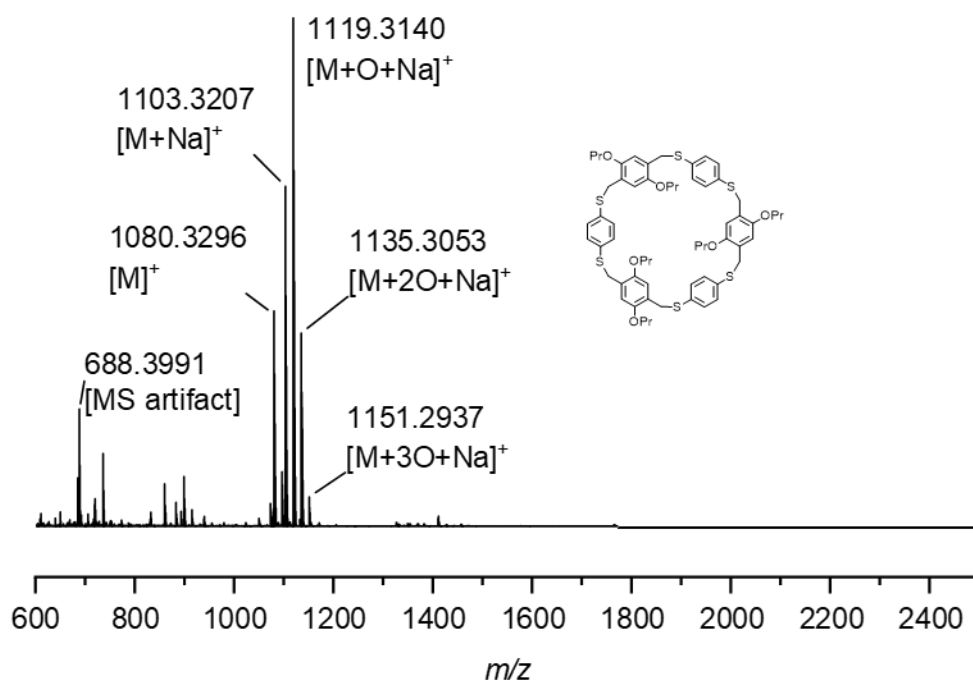


Abbildung 657: MALDI-MS von H-OPr-[3+3].

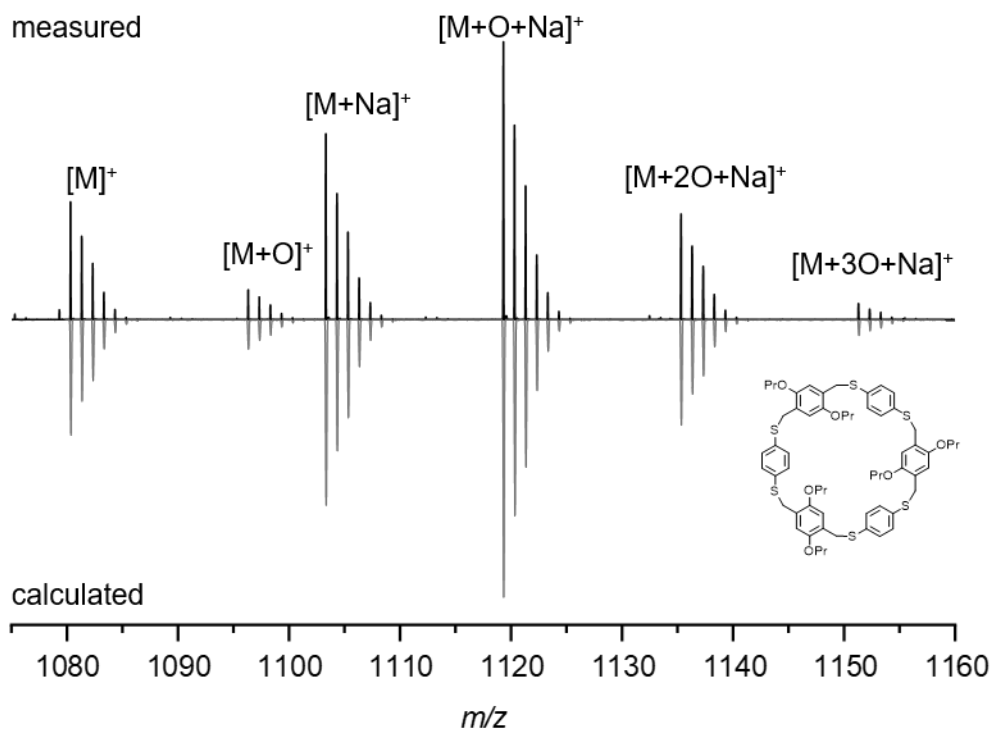


Abbildung 658: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 657) von H-OPr-[3+3].

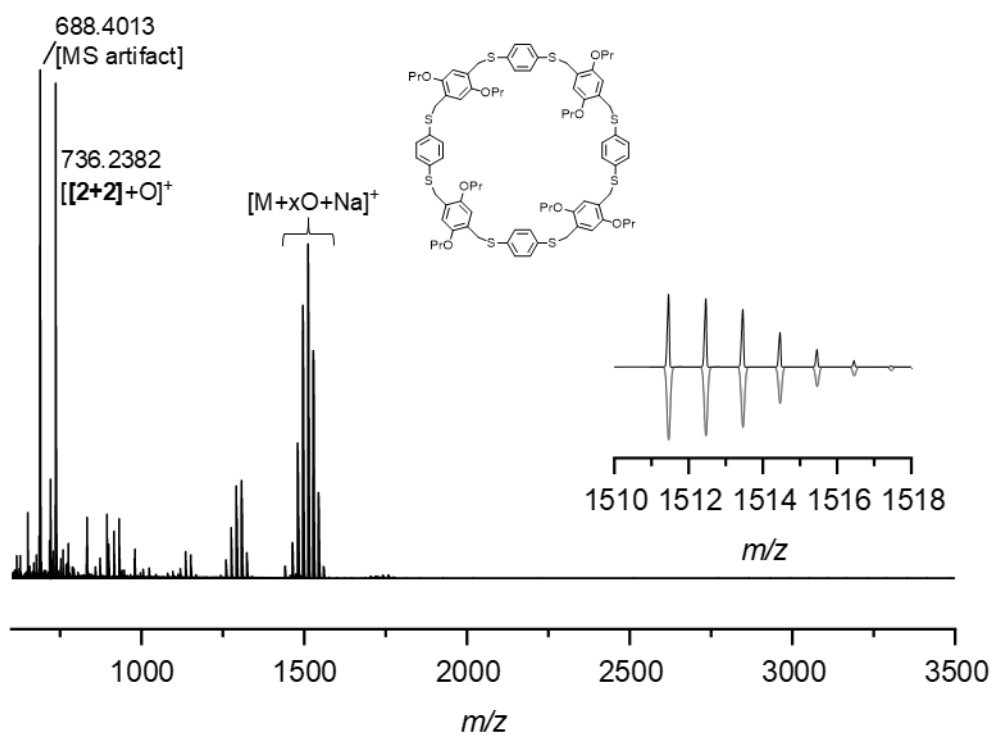


Abbildung 659: MALDI-MS von H-OPr-[4+4].

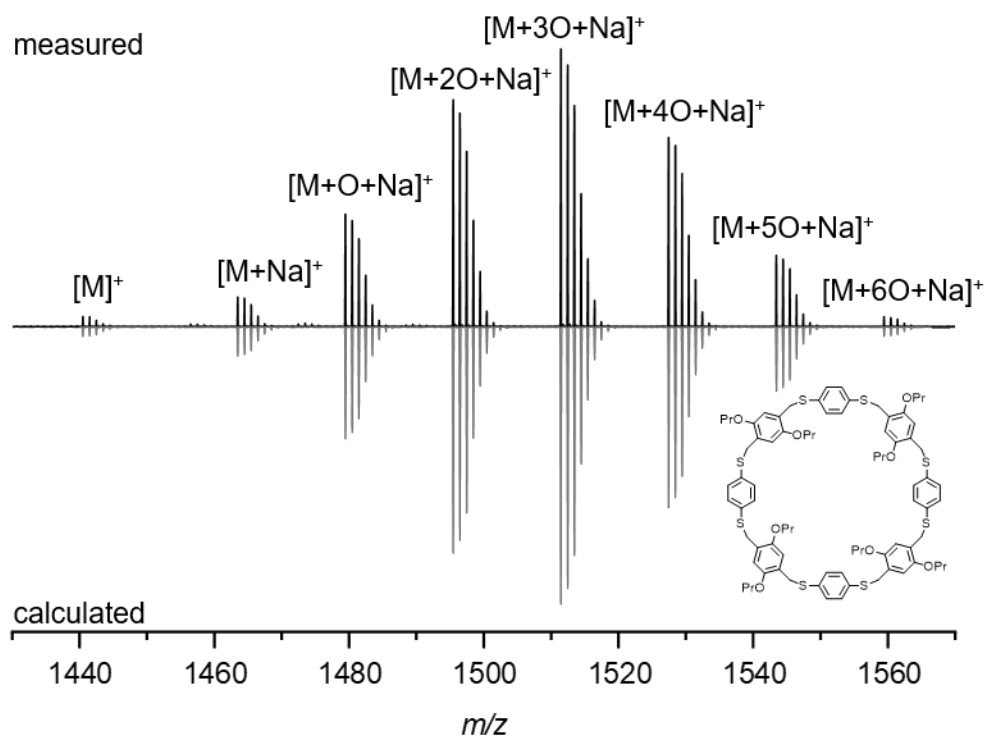


Abbildung 660: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 659) von H-OPr-[4+4].

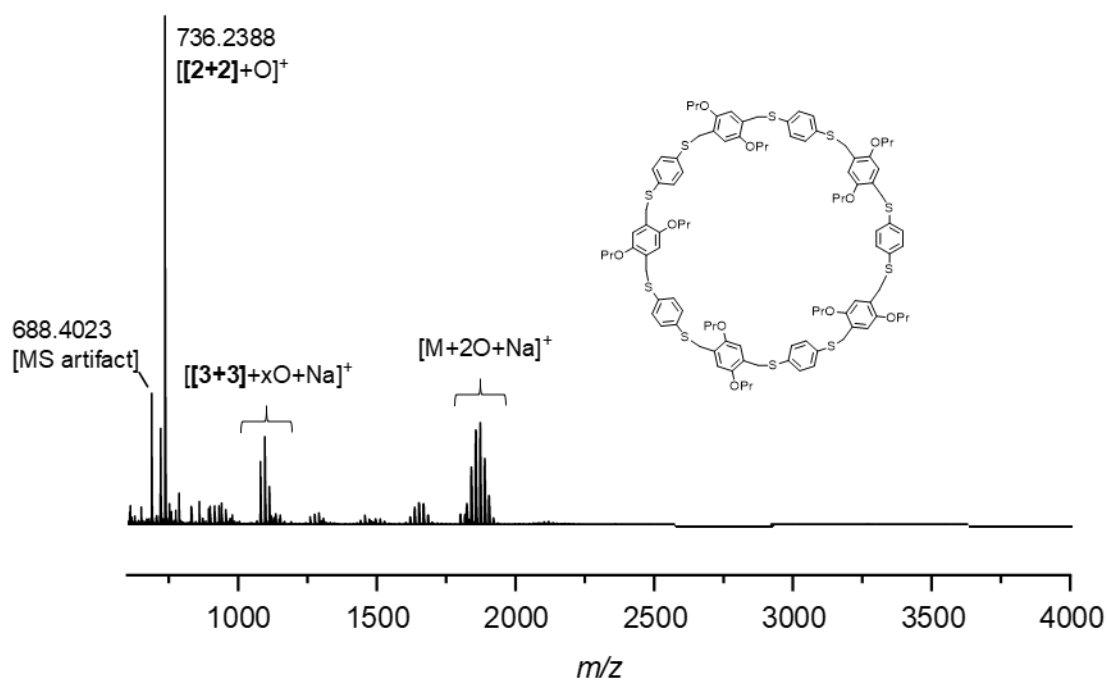


Abbildung 661: MALDI-MS von H-OPr-[5+5].

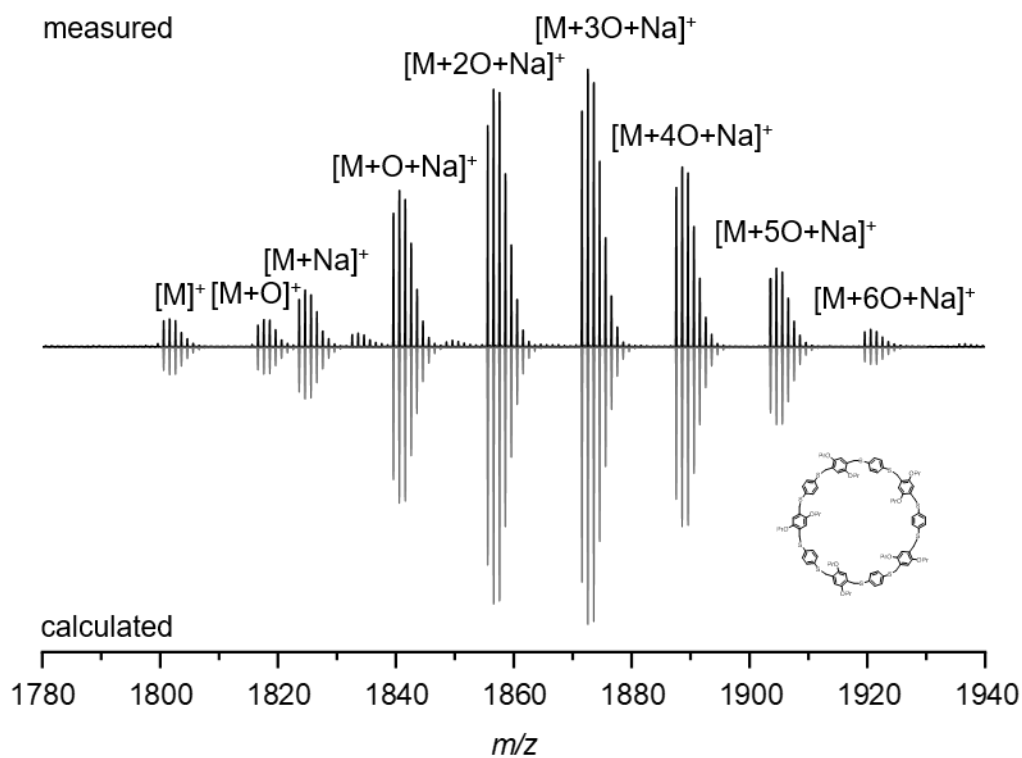


Abbildung 662: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 661) von H-OPr-[5+5].

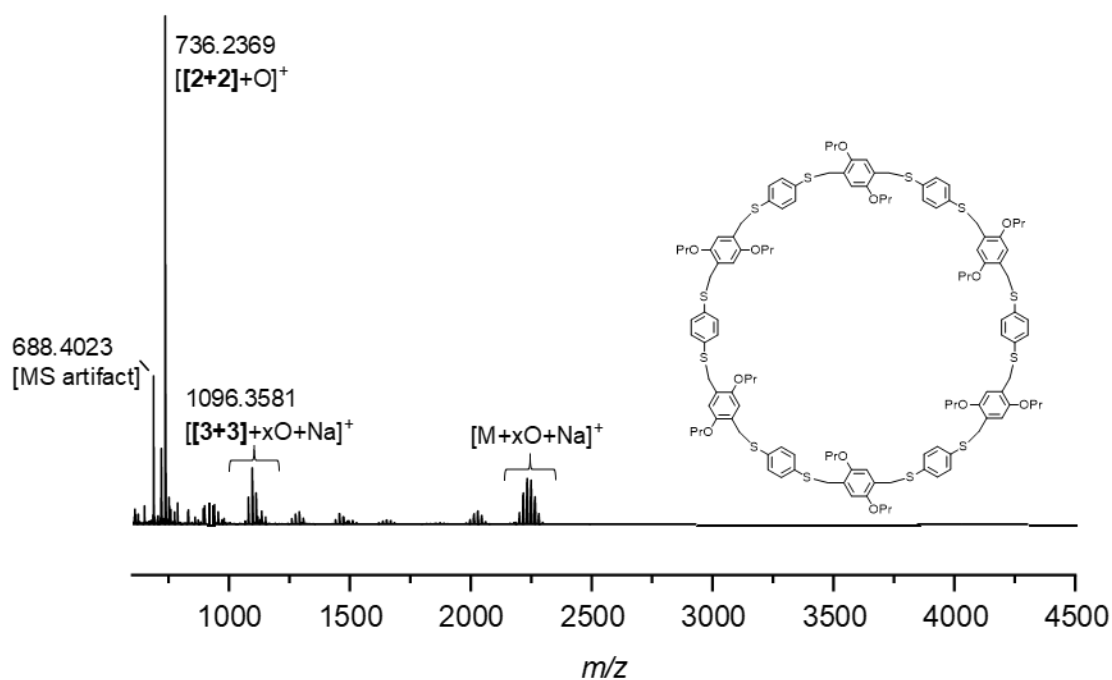


Abbildung 663: MALDI-MS von H-OPr-[6+6].

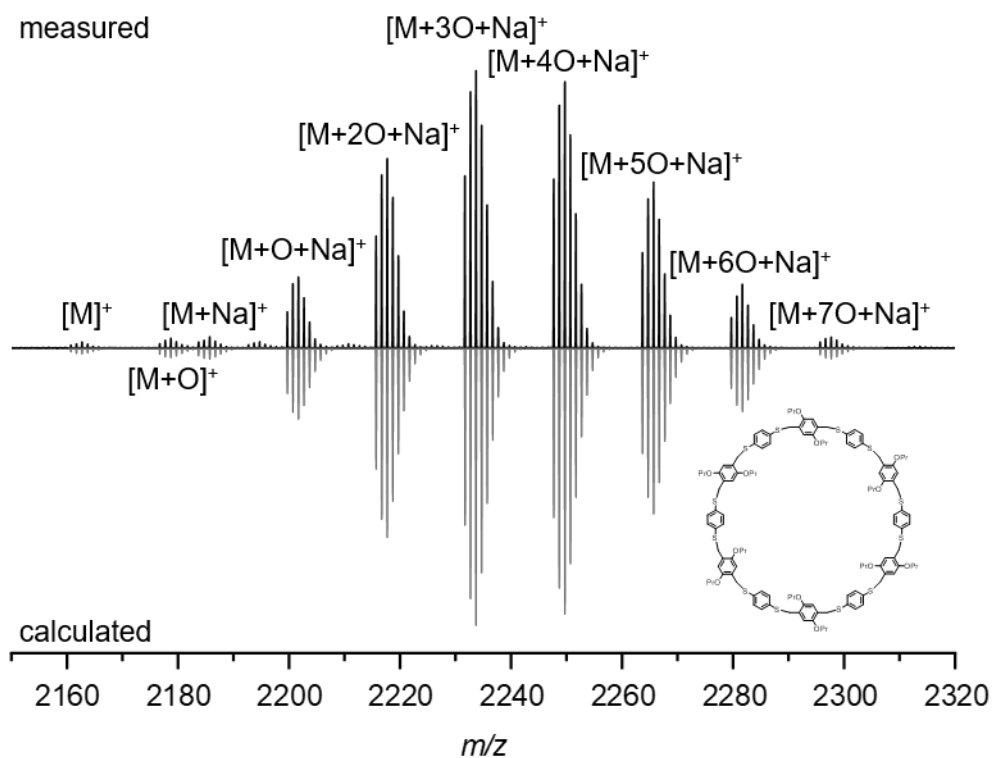


Abbildung 664: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 663) von H-OPr-[6+6].

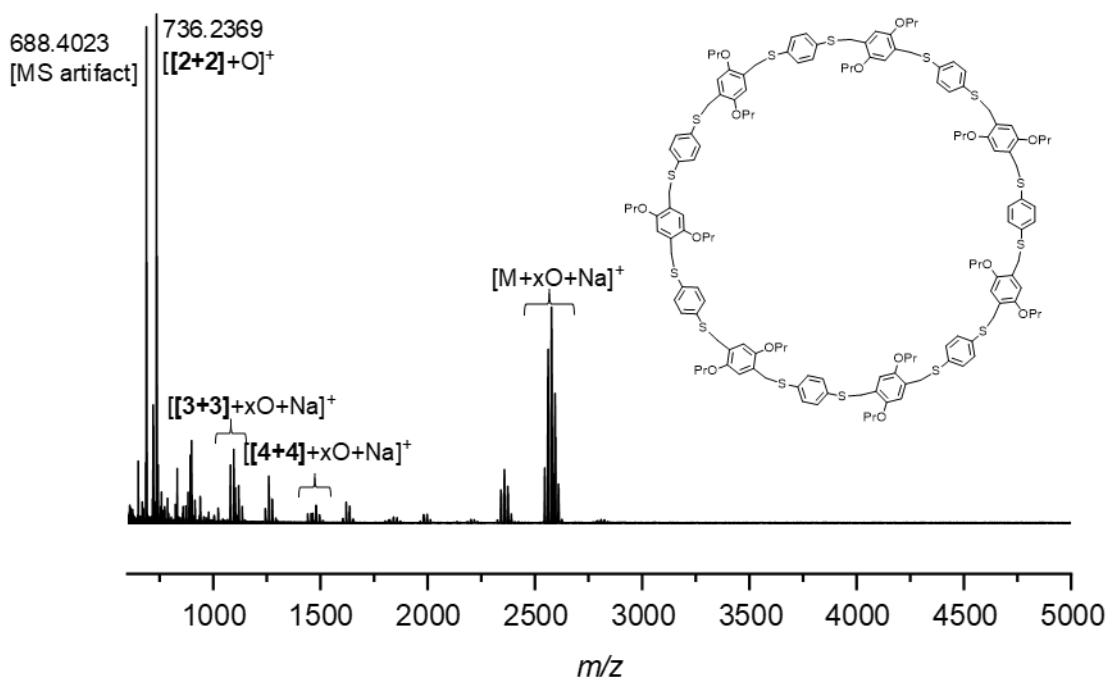


Abbildung 665: MALDI-MS von H-OPr-[7+7].

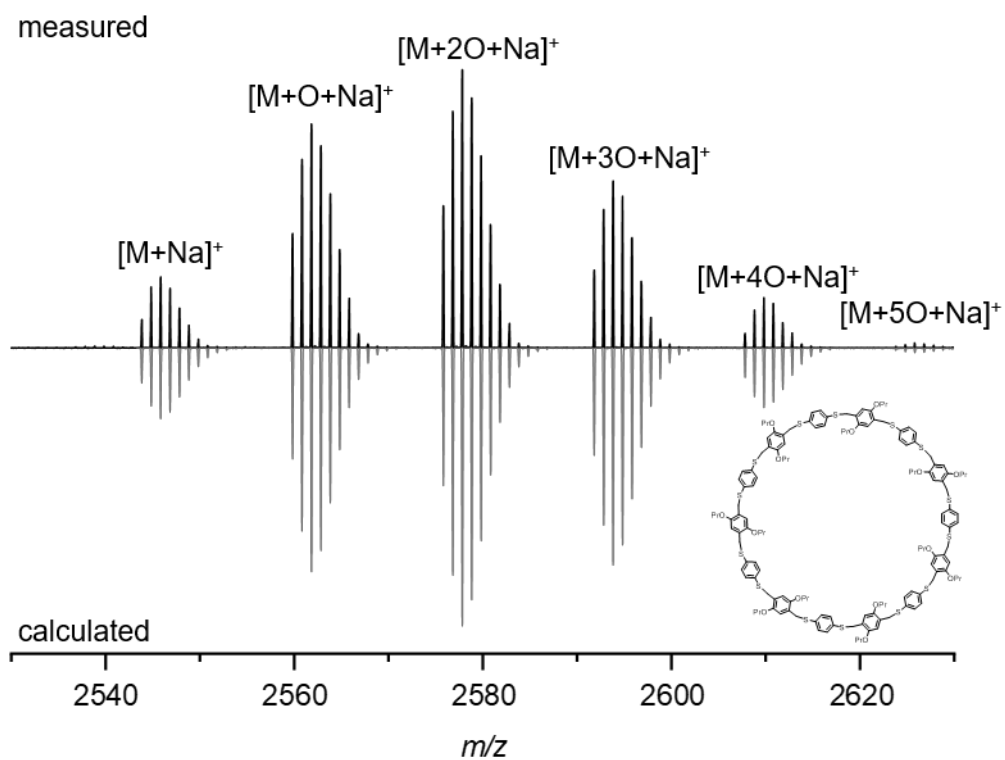


Abbildung 666: Ausschnitt von MALDI-MS (Abbildung 665) von H-OPr-[7+7].

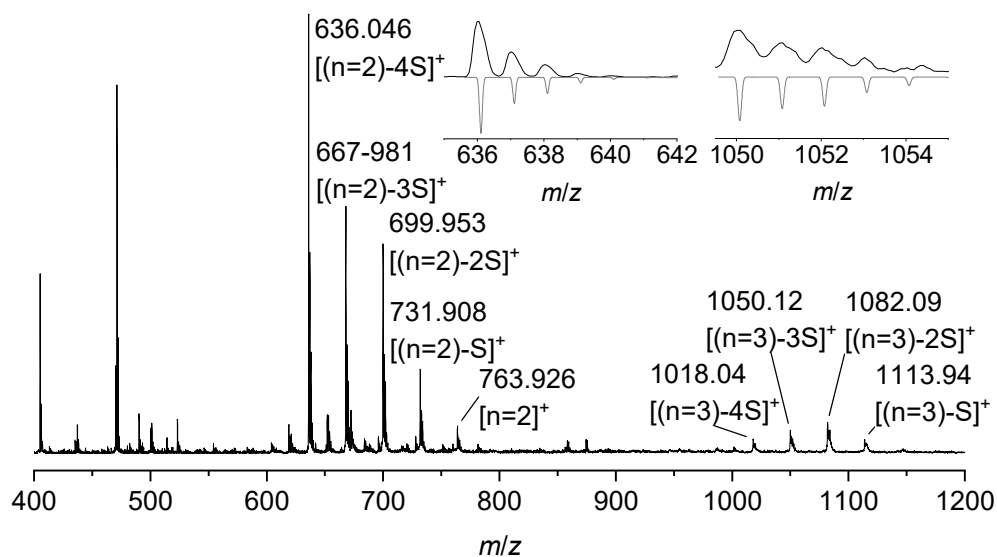


Abbildung 667: MALDI-MS der Rohmischung der Pyrenophane **190/198** aus Kapitel 3.4.1.

F. UV/Vis-Spektren

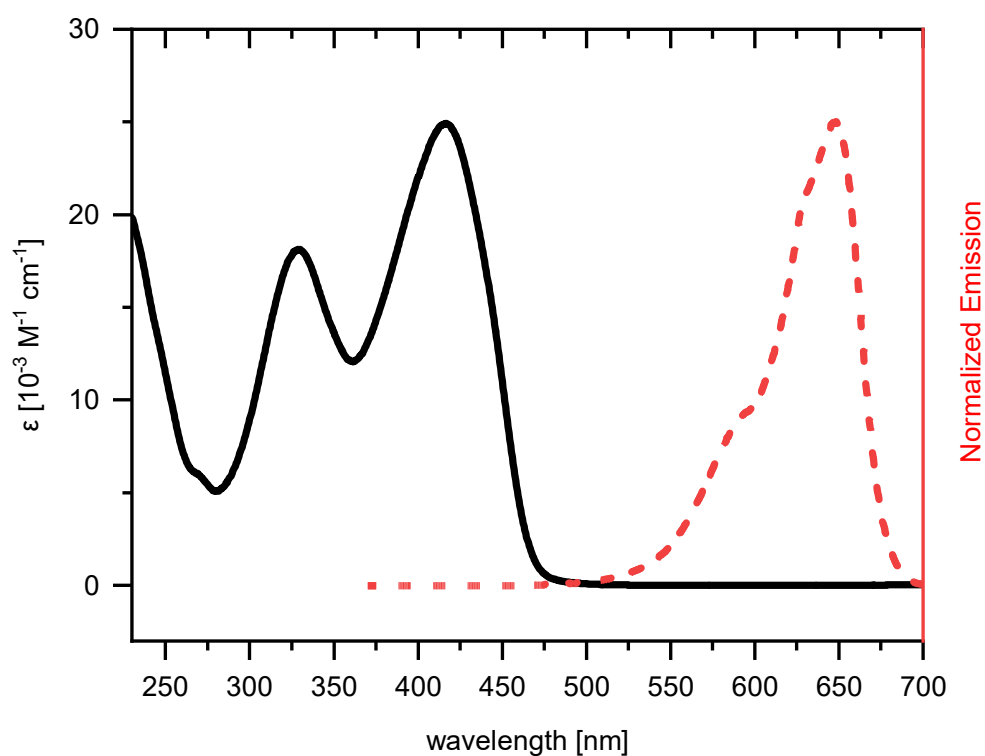


Abbildung 668: UV/Vis von **Al-2** in DCM.

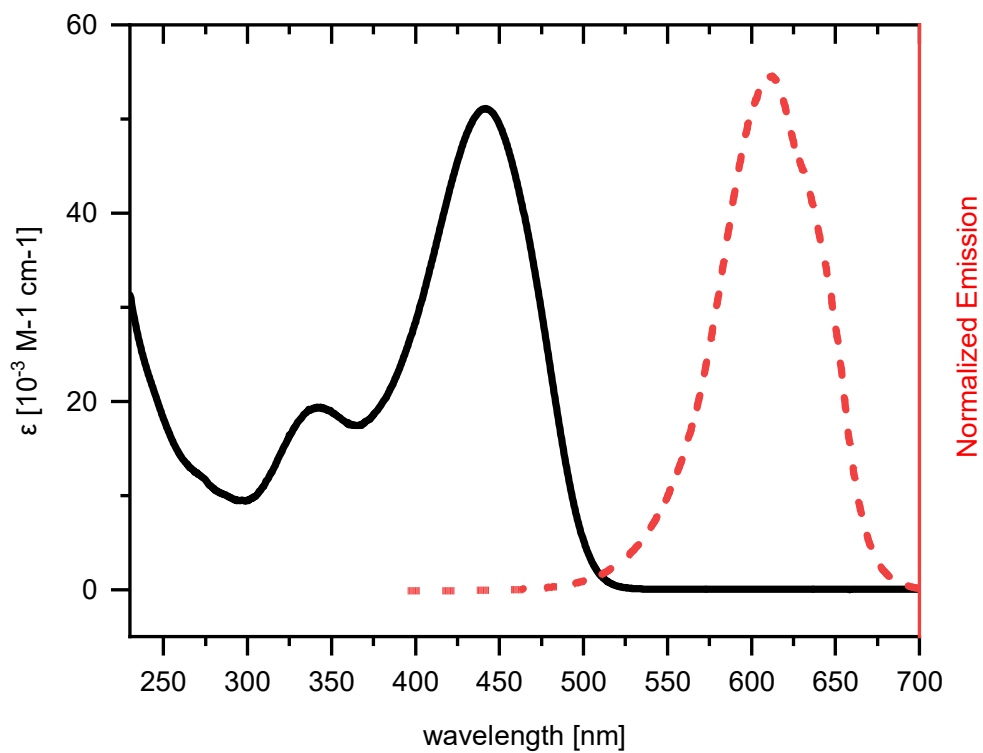


Abbildung 669: UV/Vis von AI-3 in DCM.

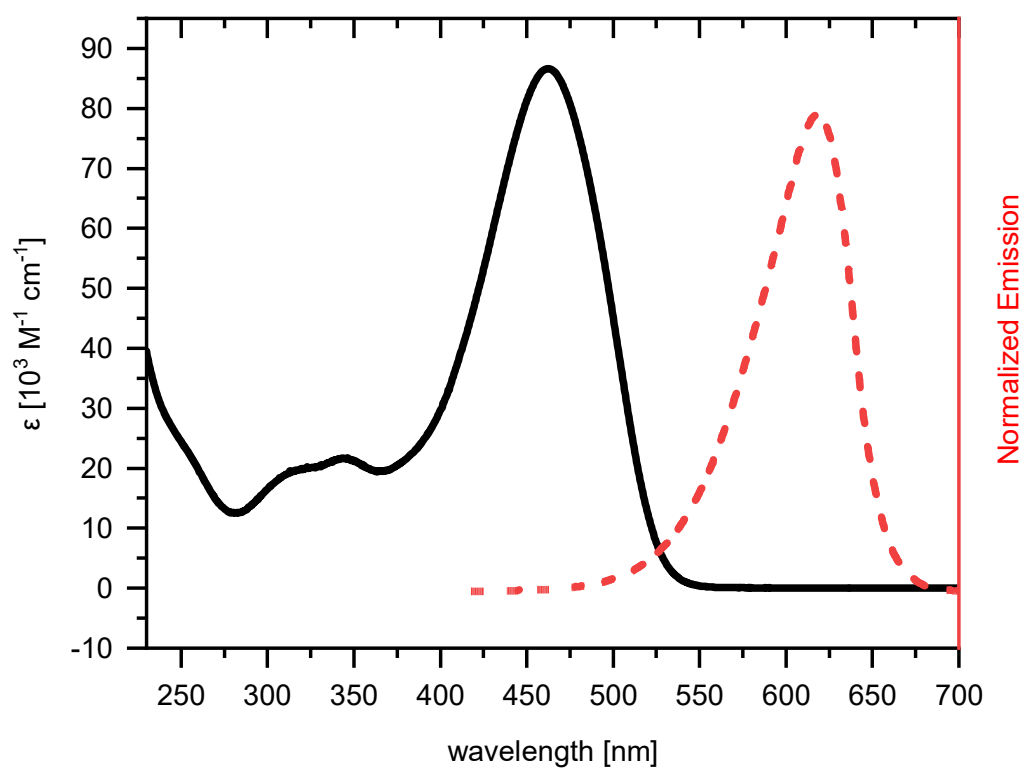


Abbildung 670: UV/Vis von AI-4 in DCM.

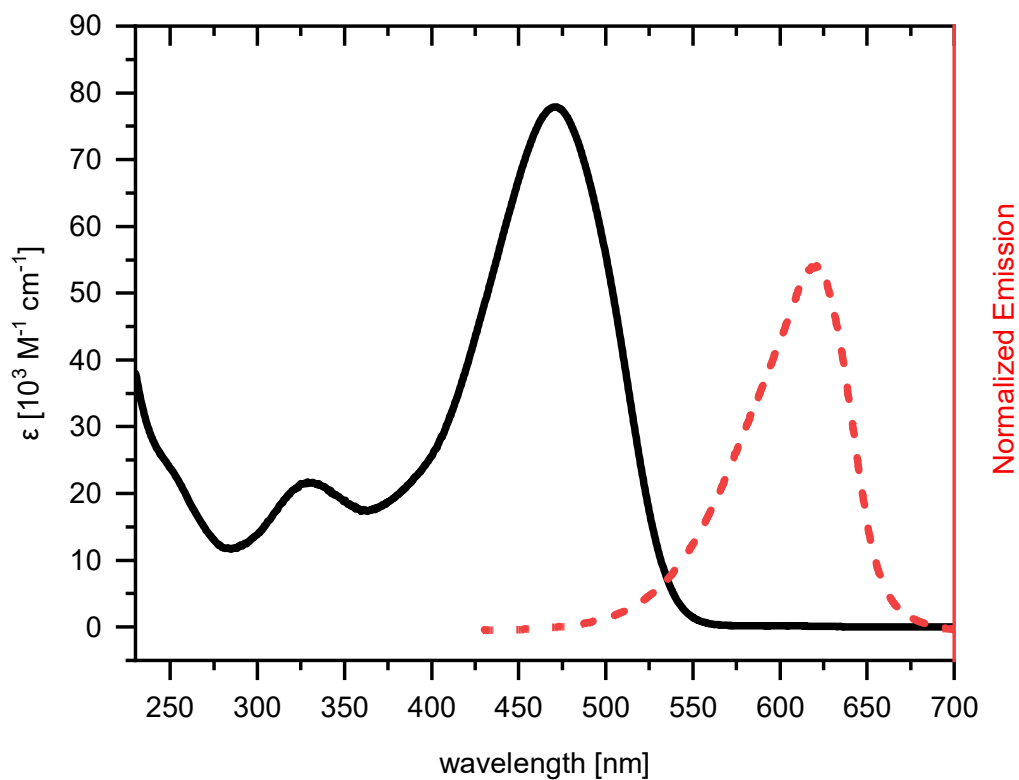


Abbildung 671: UV/Vis von AI-5 in DCM.

G. Chromatogramme

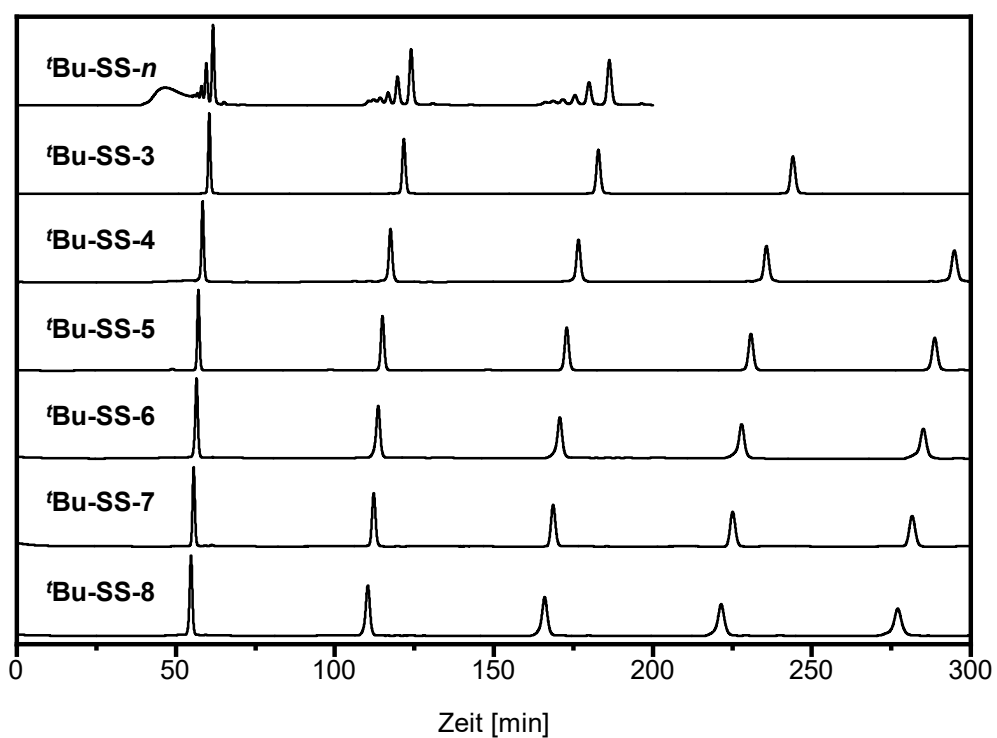


Abbildung 672: GPC-Elugramme (B-b, $\lambda = 254$ nm) der isolierten Disulfid-Zyklen Trimer **'Bu-SS-3** bis Octamer **'Bu-SS-8**, sowie der Zyklen-Mischung **'Bu-SS-*n***.

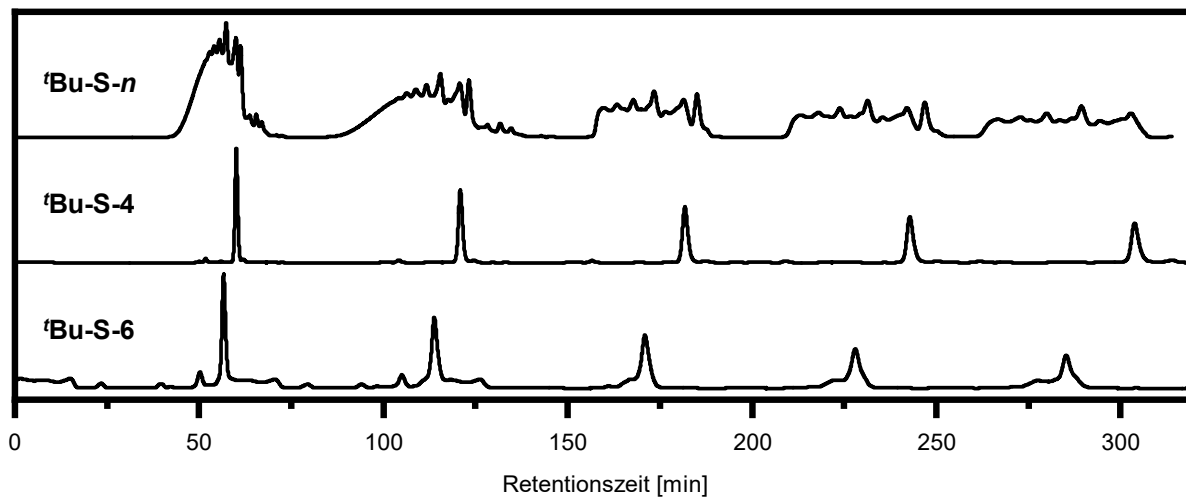


Abbildung 673: GPC-Elugramme (B-b, $\lambda = 254$ nm) der isolierten Disulfid-Zyklen Trimer **'Bu-S-4** und Hexamer **'Bu-S-6**, sowie der Substanzmischung der nukleophilen Substitution.

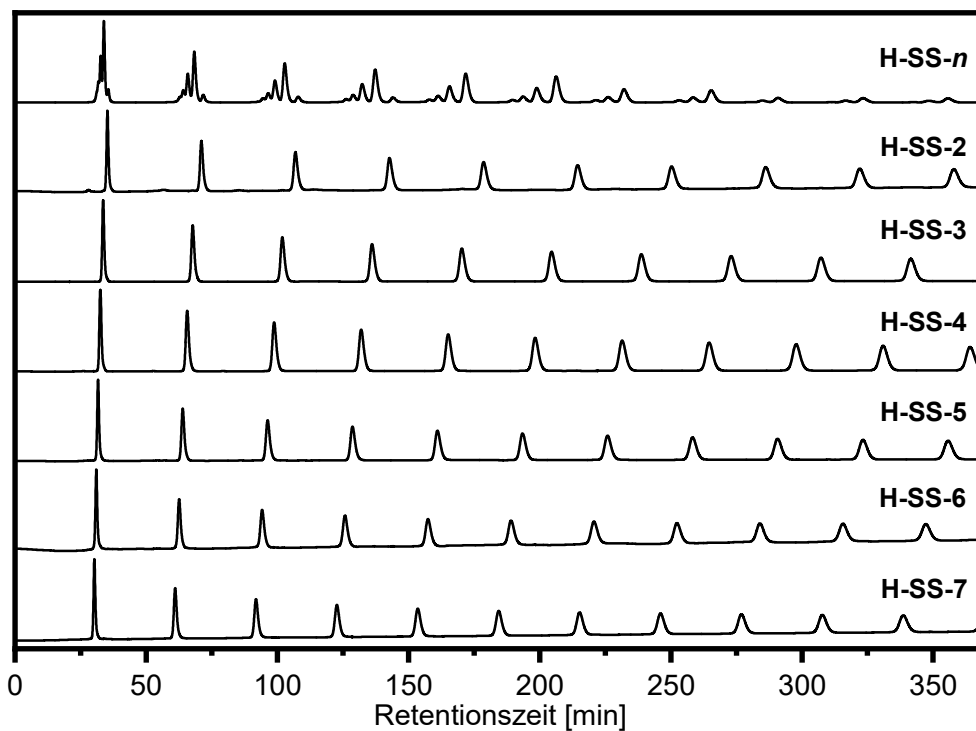


Abbildung 674: GPC-Elugramme (A, 254 nm) der isolierten Disulfid-Zyklen Dimer **H-SS-2** bis Heptamer **H-SS-7** gegenüber der Disulfidmischung **H-S-*n***.

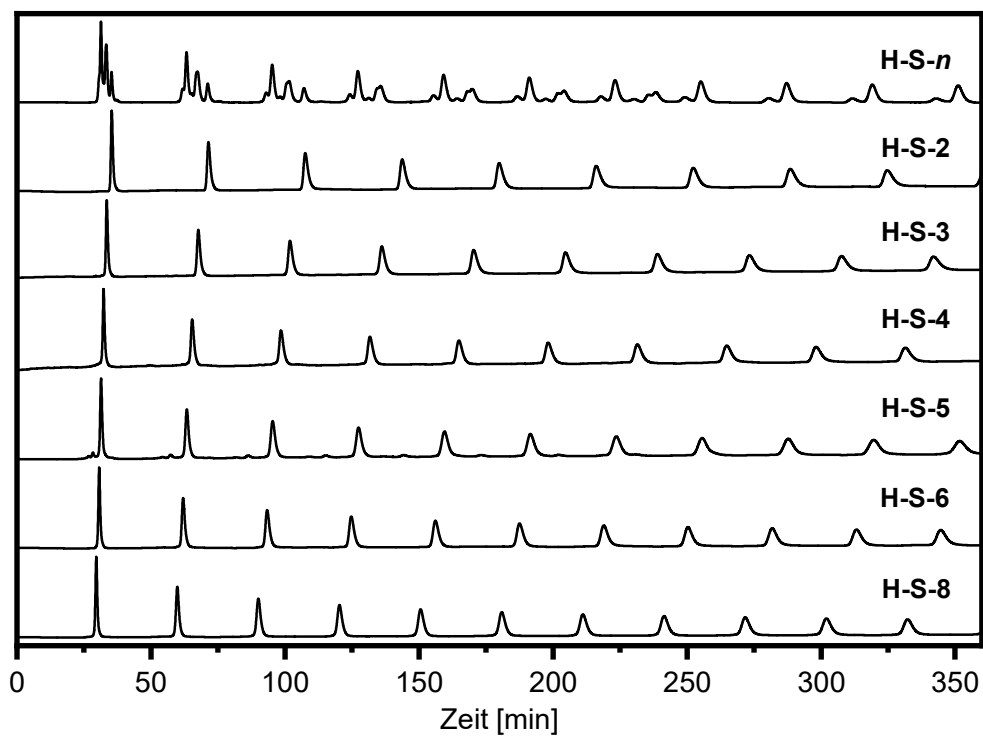


Abbildung 675: GPC-Elugramme (A, $\lambda = 254$ nm) der isolierten Thioether-Zyklen Dimer **H-S-2** - Octamer **H-S-8**, sowie der Zyklen-Mischung **H-S-n**.

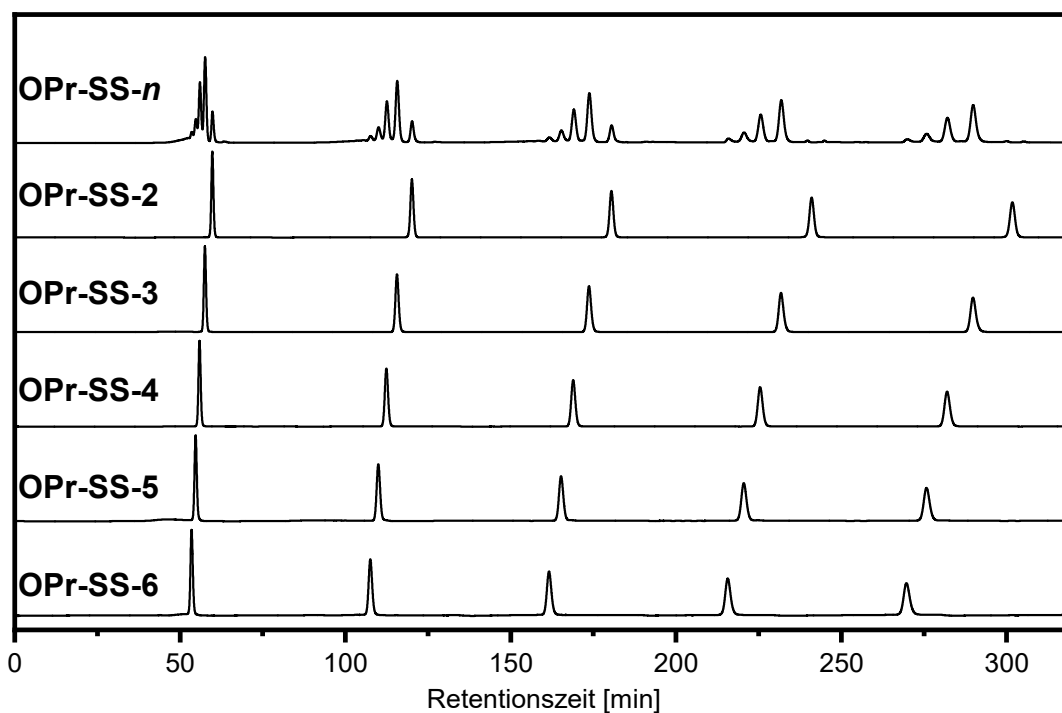


Abbildung 676: GPC-Elugramme (B-b, $\lambda = 300$ nm) der isolierten Disulfid-Zyklen Dimer **OPr-SS-2** bis Hexamer **OPr-SS-6**, sowie der Zyklen-Mischung von **OPr-SS-n**.

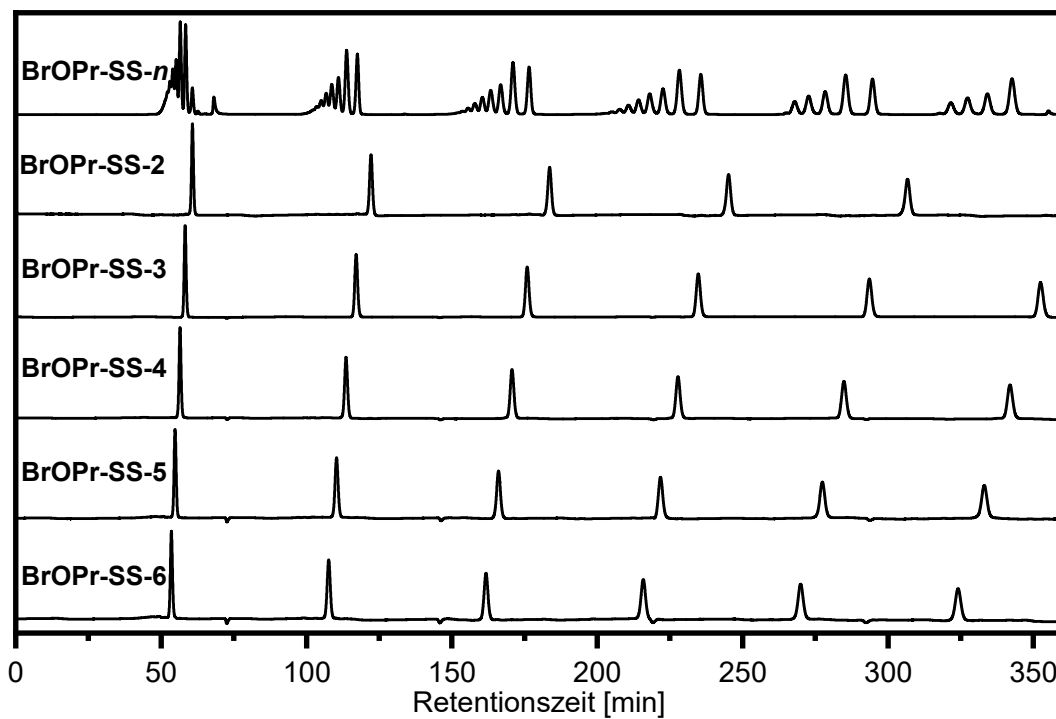


Abbildung 677: GPC-Elugramme (B-b, $\lambda = 300$ nm) der isolierten isolierten Disulfid-Zyklen Dimer **BrOPr-SS-2** bis Hexamer **BrOPr-SS-6**, sowie der Zyklen-Mischung von **BrOPr-SS-n**.

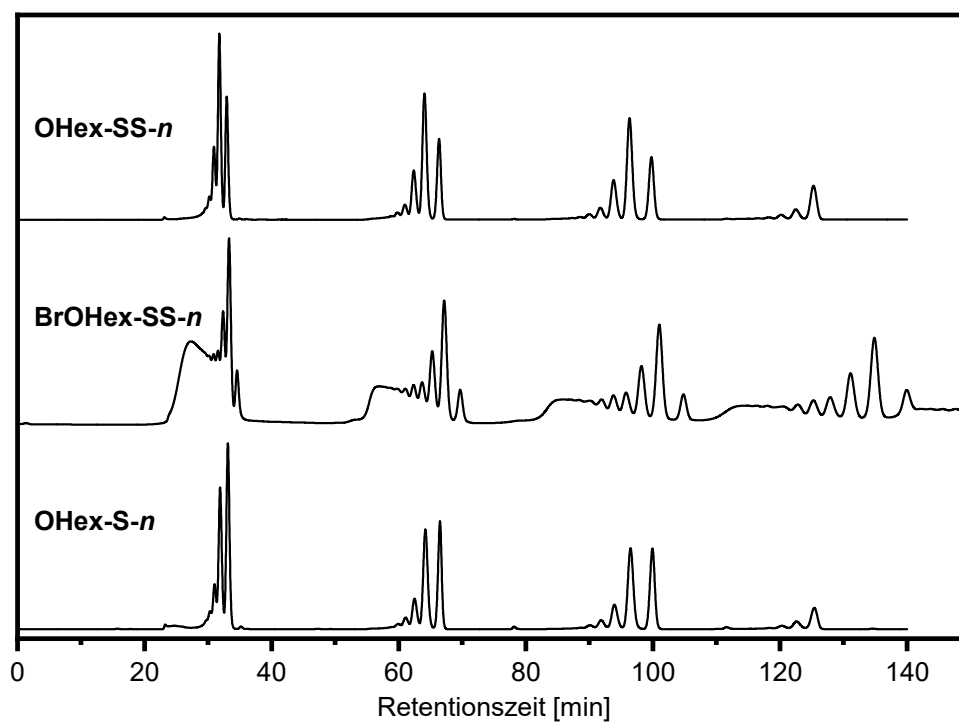


Abbildung 678: GPC-Elugramme (A, $\lambda = 300$ nm) der Zyklen-Mischung von **OHex-SS-n**, **BrOHex-SS-n** und **OHex-S-n**.

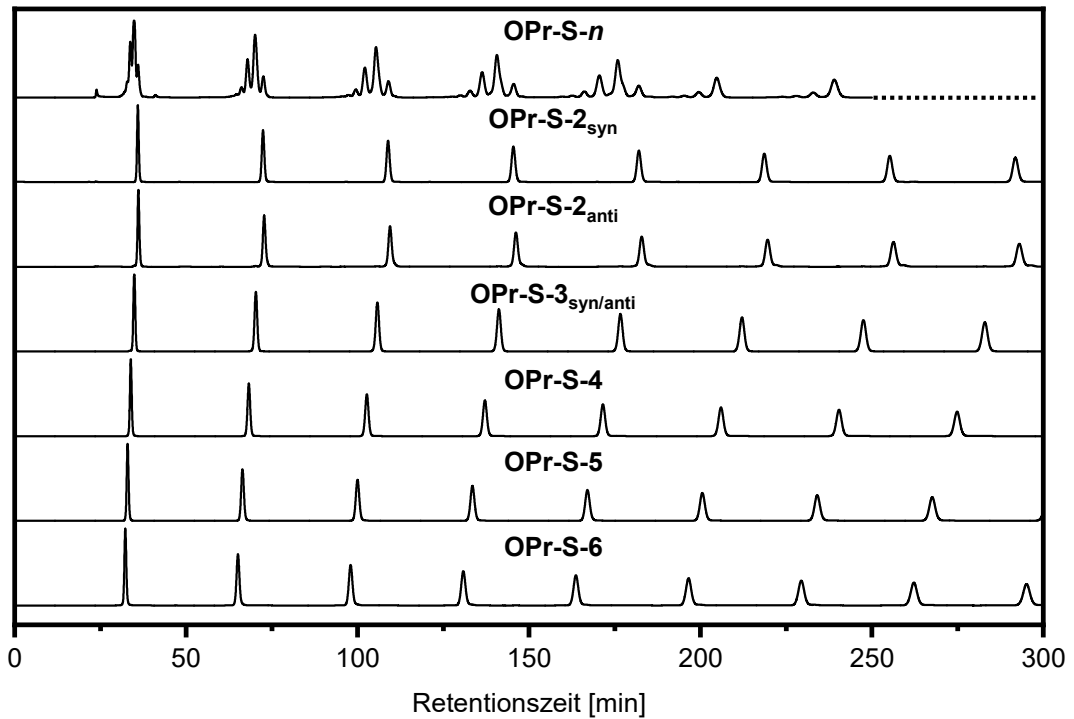


Abbildung 679: GPC-Elugramme (B-a, $\lambda = 300$ nm) der isolierten Disulfid-Zyklus-Dimer **OPr-S-2** bis Hexamer **OPr-S-6**, sowie der Zyklus-Mischung von **OPr-S-n**.

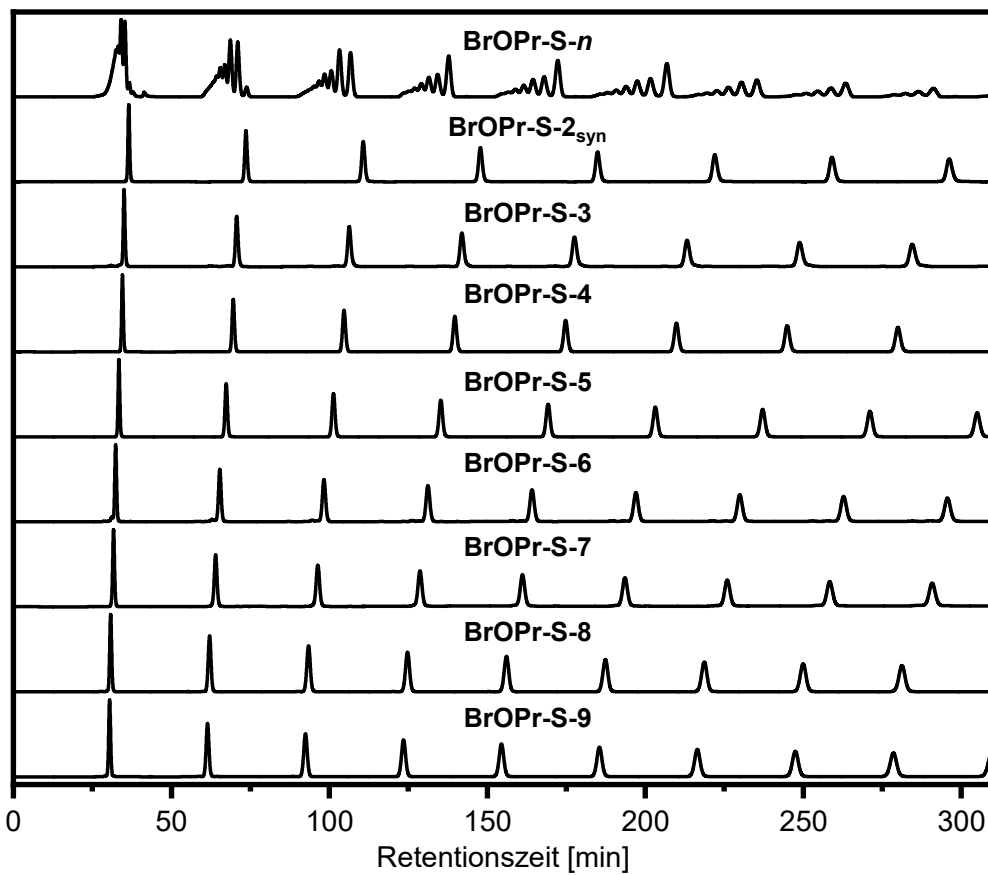


Abbildung 680: GPC-Elugramme (B-a, $\lambda = 300$ nm) von **BrOPr-S-n**.

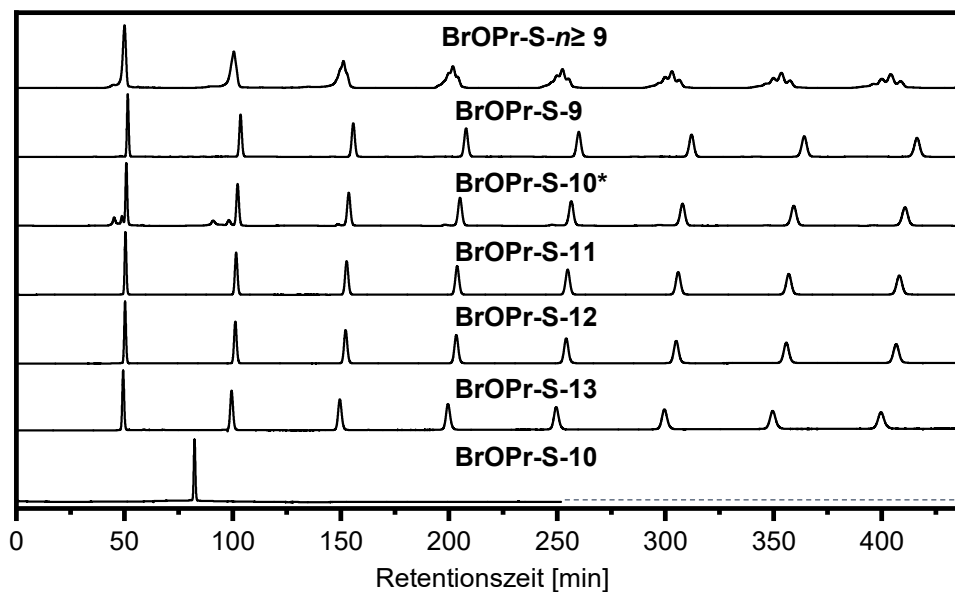


Abbildung 681: GPC-Elugramme (B-b, $\lambda = 300$ nm) von **BrOPr-S- $n \geq 9$** . *Nicht finale Messung mit korrekter Retentionszeit, **BrOPr-S-10** (unten) zeigt finale Messung bei verschobener Retentionszeit durch reduzierte Flussrate aufgrund eines Gerätefehlers.

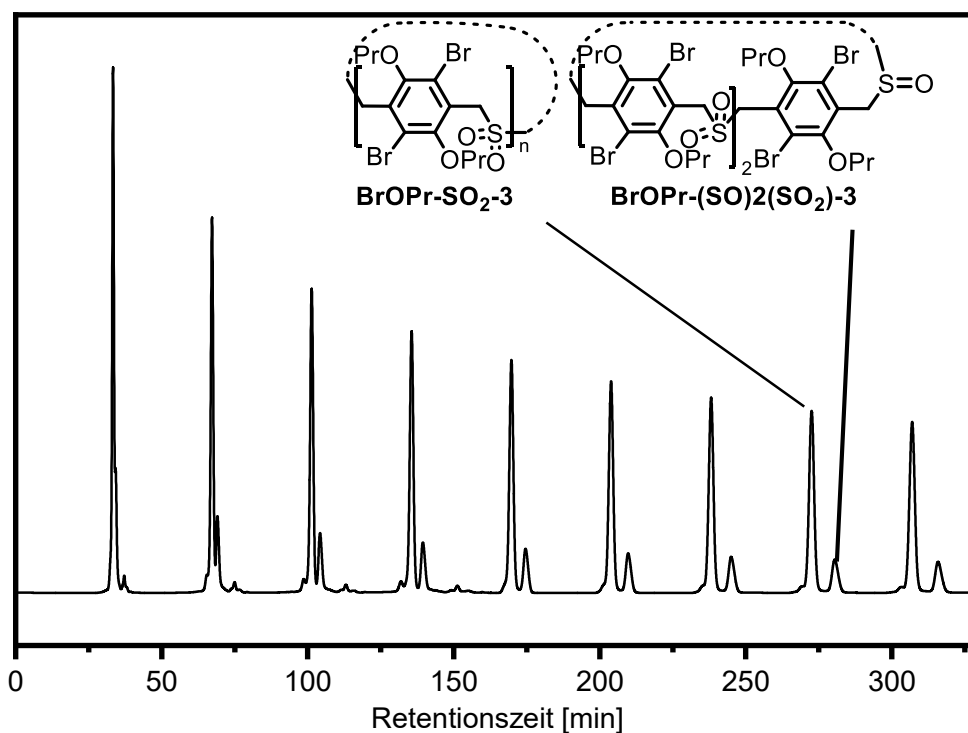


Abbildung 682: GPC-Elugramme (B-a, $\lambda = 300$ nm) der Produktmischung aus der Oxidation von **BrOPr-S-3_{syn/anti}**.

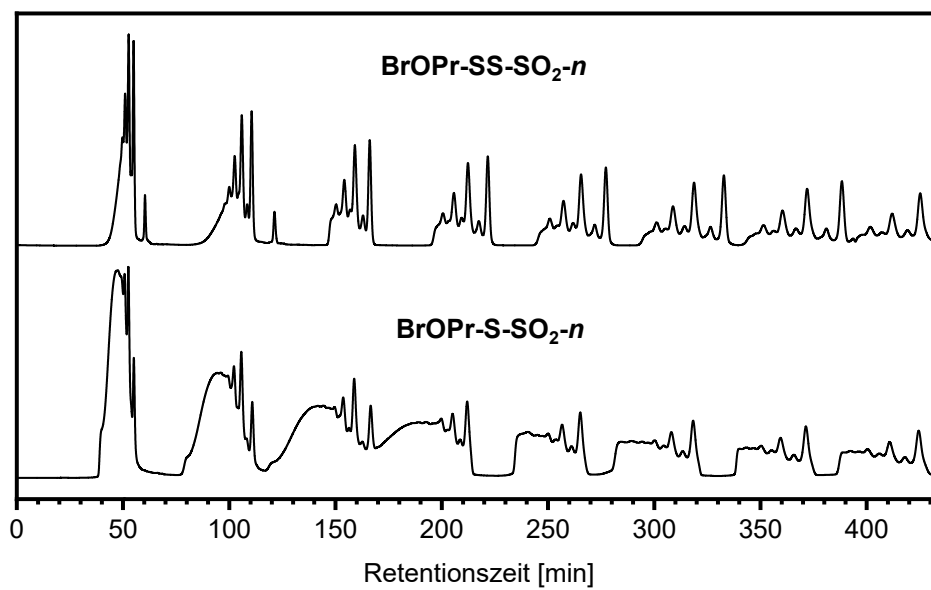


Abbildung 683: GPC-Elugramme (B-b, $\lambda = 300$ nm) von **BrOPr-SS-SO₂-n** und **BrOPr-S-SO₂-n**.

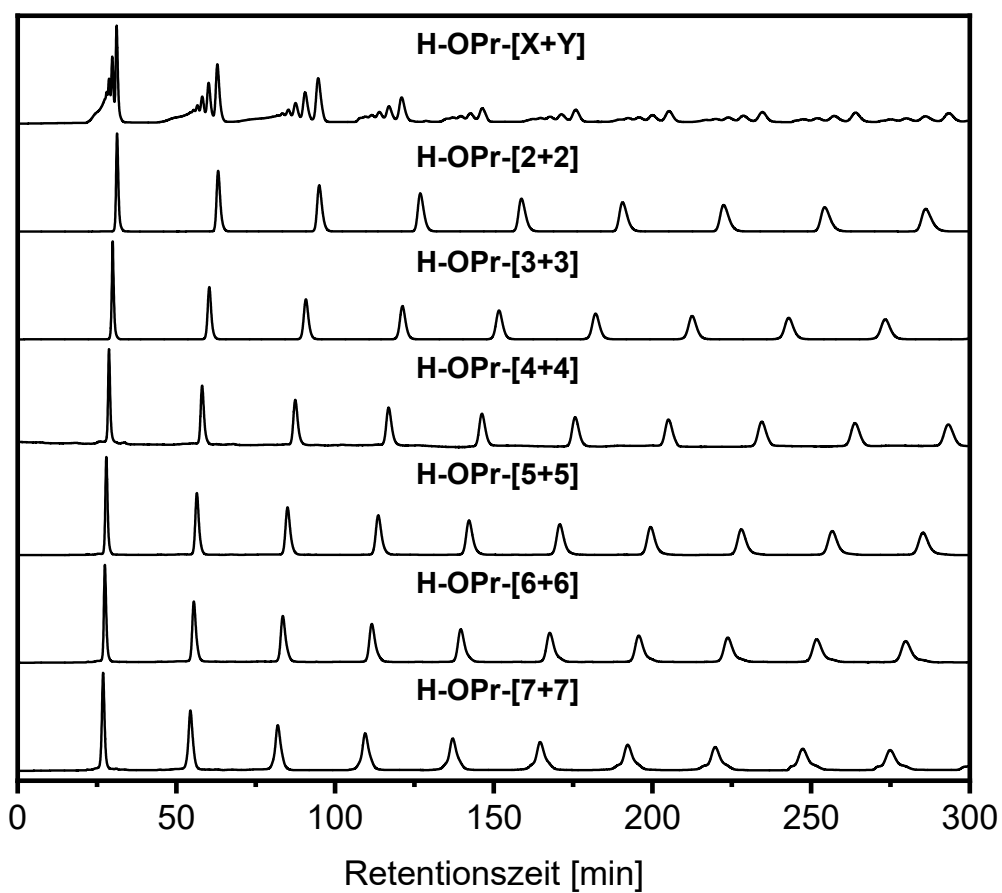


Abbildung 684: GPC-Elugramme (A, $\lambda = 254$ nm) von **H-OPr-[2+2]**-**[7+7]**.

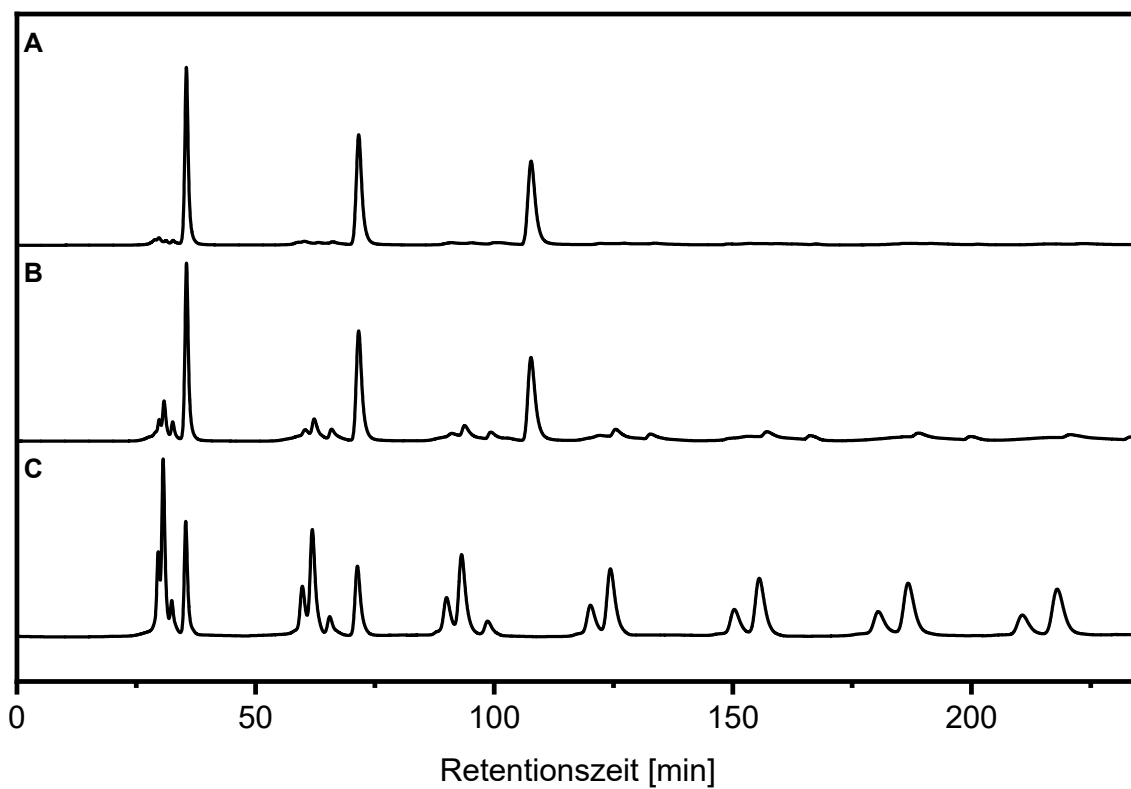


Abbildung 685: GPC-Elugramme ($\lambda = 254 \text{ nm}$) der erhaltenen Mischungen der Makrozyklen **H-S-*n*** aus der nukleophilen Substitution aus Schema 43 (S. 69).

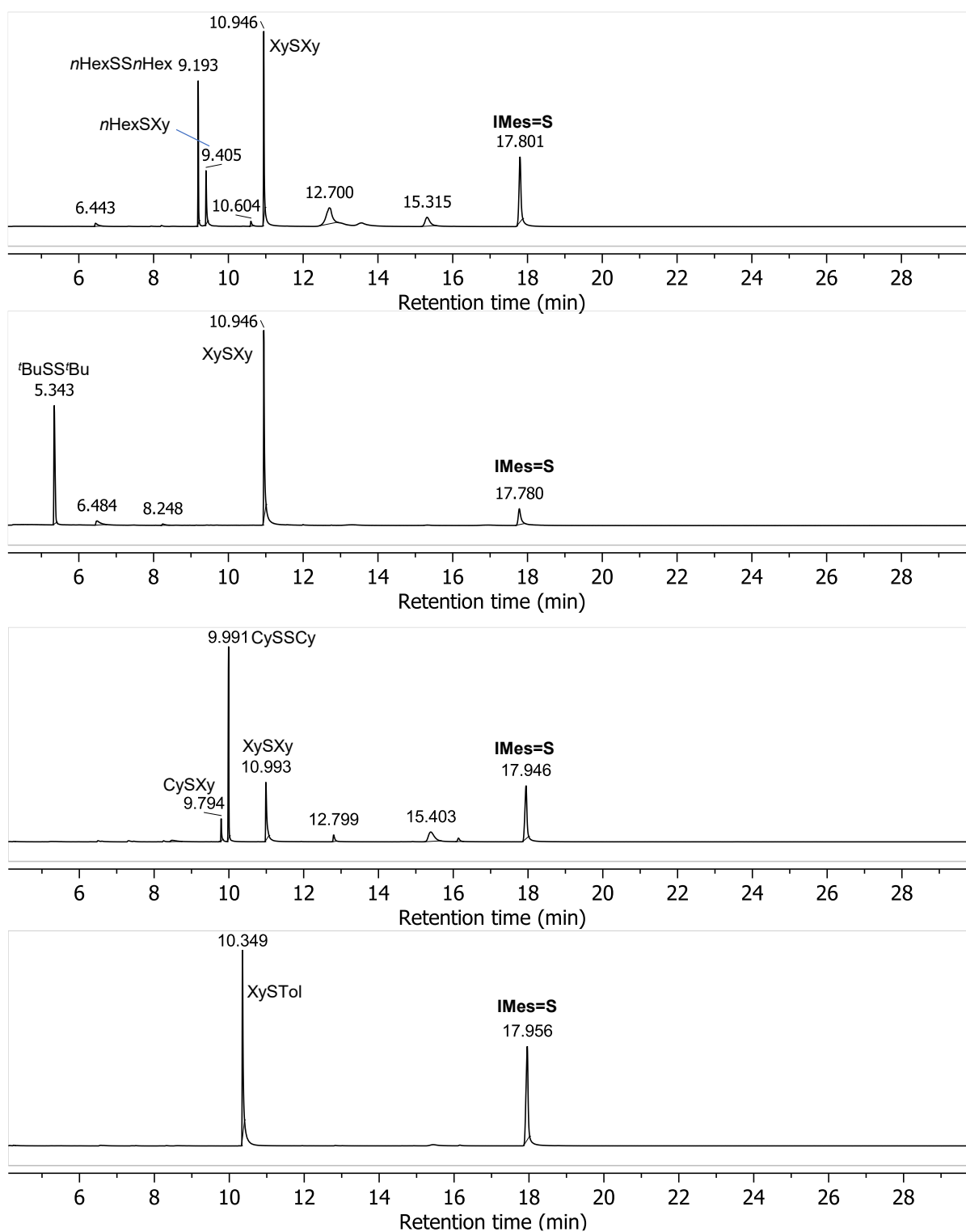
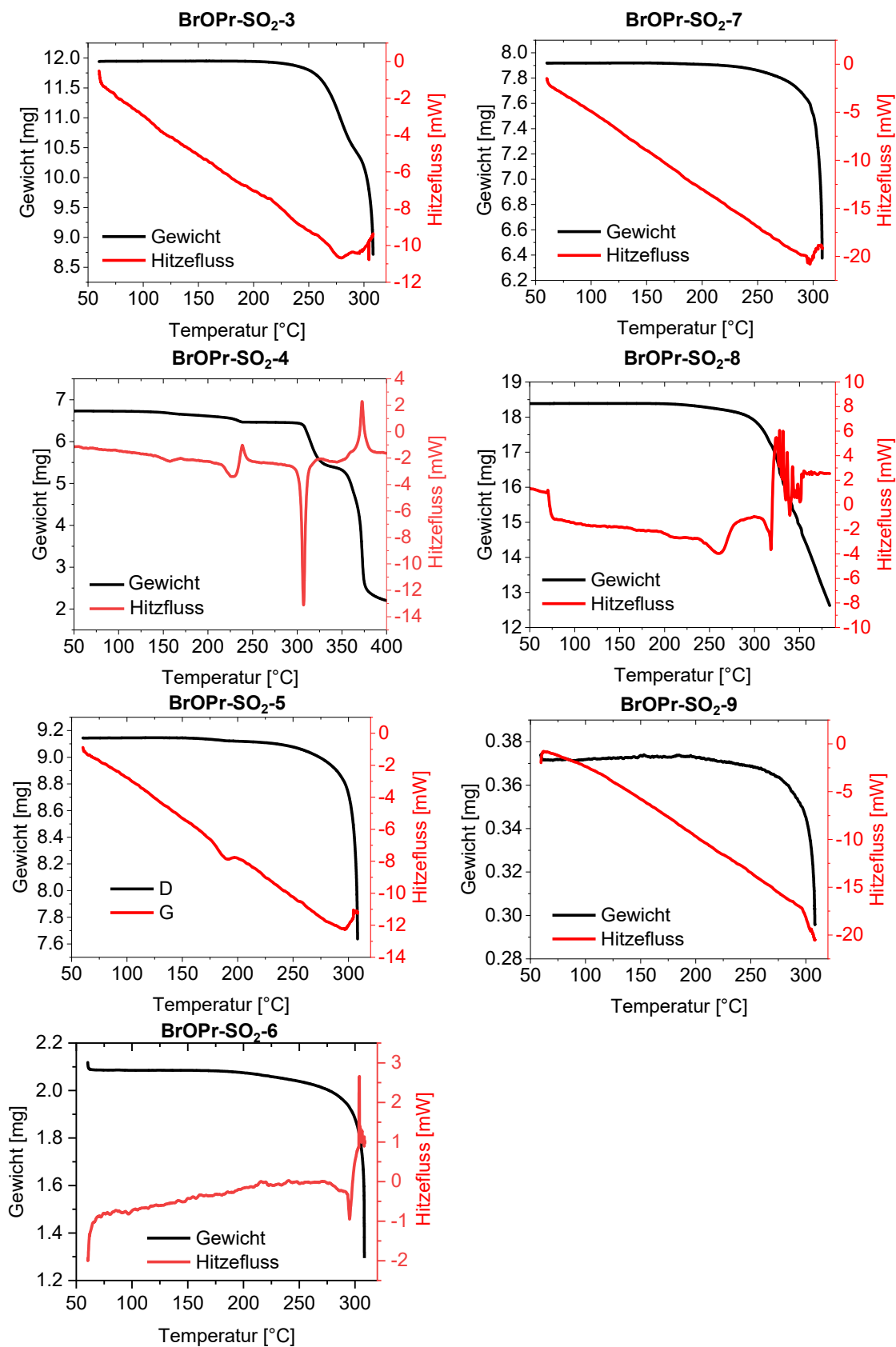


Abbildung 686: GC-MS-TIC-Spur der Umsetzung der Disulfide **128** (*n*HexSS*n*Hex), **129** (CySSCy), **130** (^tBuSS^tBu) und **126** (ToISSTol) jeweils in einer Mischung mit **124** (XySSXy) unter NHC-vermittelten Schwefelextrusionsbedingungen.

H. Thermogravimetrische Analysen

Abbildung 687: TGA der Sulfone BrOPr-SO₂-3 bis BrOPr-SO₂-9.

I. Kristallstrukturen

Kristallstrukturdaten von IMes=S

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer konzentrierten DCM-Lösung von **IMes=S** erhalten. CCDC-Nummer: 2211153.^[110]

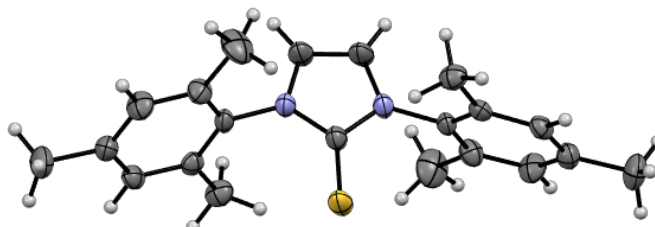


Abbildung 688: Einkristallstruktur von **IMes=S** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Weiß: Wasserstoff, schwarz: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, gelb: Schwefel.

Summenformel	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ S	
Molmasse	336.48	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 16.119(2) Å	α = 90 °
	b = 7.2692(9) Å	β = 90 °
	c = 16.044(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1880.0(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.189 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.176 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.208 x 0.144 x 0.117 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.527 bis 25.346 °	
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 16, -8 ≤ k ≤ 8, -19 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	5533	
Unabhängige Reflexe	1692 (R(int) = 0.0604)	
Beobachtete Reflexe	1094 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	1692 / 0 / 113	
Goodness-of-fit an F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.112	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.20 und -0.24 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von 131q

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Sublimation von **131q** bei 80 °C und 10^{-3} mbar erhalten. CCDC-Nummer: 2211154.^[110]

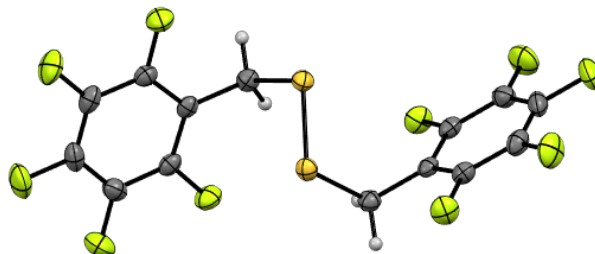


Abbildung 689: Einkristallstruktur von **131q** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Weiß: Wasserstoff, schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, grün: Fluor, gelb: Schwefel.

Summenformel	C ₁₄ H ₄ F ₁₀ S ₂	
Molmasse	426.29	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 28.226(3) Å	α = 90 °
	b = 4.9153(6) Å	β = 106.454(3) °
	c = 10.7926(14) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1436.0(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.972 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.485 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.122 x 0.070 x 0.022 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.505 bis 26.124 °	
Indexgrenzen	-34 ≤ h ≤ 34, -6 ≤ k ≤ 6, -13 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	6477	
Unabhängige Reflexe	1425 (R(int) = 0.0508)	
Beobachtete Reflexe	1110 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.84	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	1425 / 0 / 118	
Goodness-of-fit on F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.037, wR2 = 0.070	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.24 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von 132k

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Auskristallisieren des öligen Produkts **132k** nach der Aufarbeitung erhalten. CCDC-Nummer: 2211155.^[110]

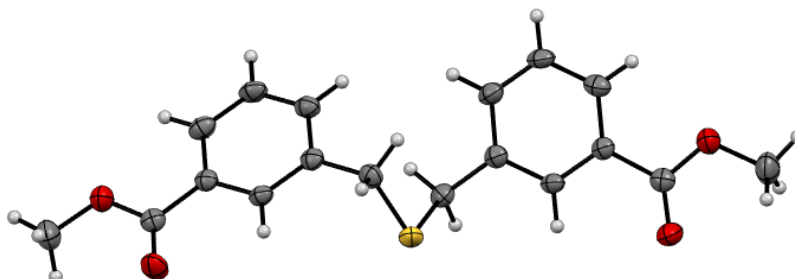


Abbildung 690: Einkristallstruktur von **132k** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Weiß: Wasserstoff, schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, gelb: Schwefel.

Summenformel	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ S	
Molmasse	330.38	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 14.6351(15) Å	α = 90 °
	b = 6.4003(7) Å	β = 92.8536(19) °
	c = 17.1716(18) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1606.5(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.366 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.219 mm ⁻¹	
Kristallform	plank	
Kristallgröße	0.136 x 0.070 x 0.035 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.375 bis 30.239 °	
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 9, -24 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	10334	
Unabhängige Reflexe	2389 (R(int) = 0.0539)	
Beobachtete Reflexe	1635 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2389 / 0 / 106	
Goodness-of-fit an F ²	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.053, wR2 = 0.123	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.37 und -0.30 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von 132r

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Acetonitril-Lösung von **132r** erhalten. CCDC-Nummer: 2211156.^[110]

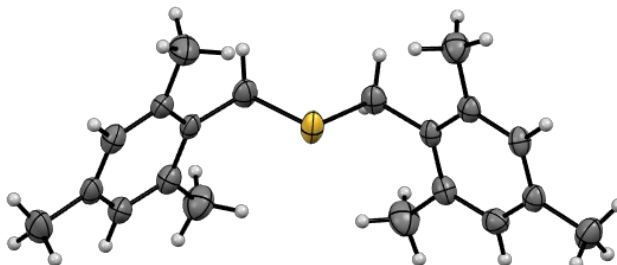


Abbildung 691: Einkristallstruktur von **132r** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Weiß: Wasserstoff, schwarz: Kohlenstoff, gelb: Schwefel.

Summenformel	C ₂₀ H ₂₆ S	
Molmasse	298.47	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 4.5499(4) Å	$\alpha = 115.550(3)^\circ$
	b = 14.6559(14) Å	$\beta = 97.200(3)^\circ$
	c = 15.0017(14) Å	$\gamma = 98.881(3)^\circ$
Zellvolumen	870.80(14) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.138 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.179 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.193 x 0.048 x 0.028 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.541 bis 25.092 °	
Indexgrenzen	-5 ≤ h ≤ 5, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	11243	
Unabhängige Reflexe	3100 (R(int) = 0.0698)	
Beobachtete Reflexe	1939 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.90	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3100 / 0 / 196	
Goodness-of-fit on F ²	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.114	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.26 und -0.21 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von H-SS-4

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Chloroform-Lösung von **H-SS-4** erhalten.

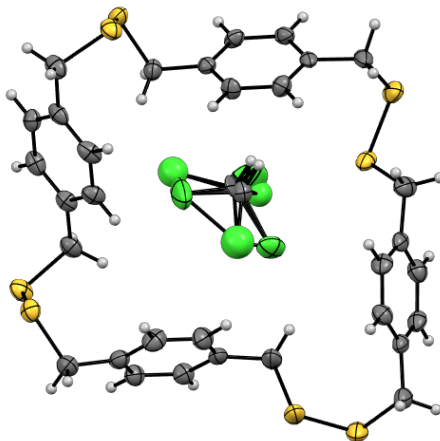


Abbildung 692: Einkristallstruktur von **H-SS-4** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Weiß: Wasserstoff, schwarz: Kohlenstoff, gelb: Schwefel, grün: Chlor.

Summenformel	C ₃₃ H ₃₃ Cl ₃ S ₈	
Molmasse	792.42	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 24.744(2) Å	α = 90 °
	b = 5.6145(5) Å	β = 101.9864(16) °
	c = 26.925(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3659.0(6) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.438 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.731 mm ⁻¹	
Kristallform	column	
Kristallgröße	0.200 x 0.090 x 0.056 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.255 bis 29.286 °	
Indexgrenzen	-33 ≤ h ≤ 33, -7 ≤ k ≤ 7, -35 ≤ l ≤ 36	
Gemessene Reflexe	32642	
Unabhängige Reflexe	9108 (R(int) = 0.0475)	
Beobachtete Reflexe	6977 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.83	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	9108 / 30 / 419	
Goodness-of-fit on F ²	1.14	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.076, wR2 = 0.184	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.85 und -0.59 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von H-S-6

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Chloroform-Lösung von **H-S-6** erhalten.

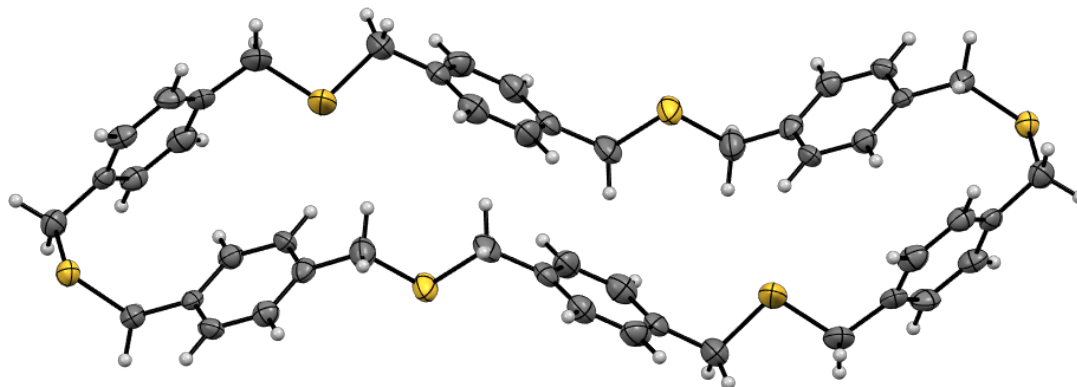


Abbildung 693: Einkristallstruktur von **H-S-6** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Weiß: Wasserstoff, schwarz: Kohlenstoff, gelb: Schwefel.

Summenformel	C ₄₈ H ₄₈ S ₆	
Molmasse	817.22	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 22.624(3) Å	α = 90 °
	b = 5.7017(7) Å	β = 100.440(3) °
	c = 16.486(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2091.4(5) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.298 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.361 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.145 x 0.110 x 0.016 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	0.915 bis 24.228 °	
Indexgrenzen	-26 ≤ h ≤ 24, -6 ≤ k ≤ 6, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	17733	
Unabhängige Reflexe	3376 (R(int) = 0.0908)	
Beobachtete Reflexe	2036 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.84	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3376 / 0 / 244	
Goodness-of-fit an F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.057, wR2 = 0.109	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.54 und -0.50 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von 168

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse von **168** wurden während der Aufarbeitung nach der Reaktion durch Einengen des Ethanol-Wasser-Gemischs erhalten.

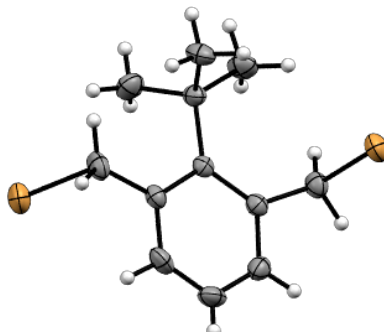


Abbildung 694: Einkristallstruktur von **168** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Weiß: Wasserstoff, Schwarz: Kohlenstoff, Orange: Brom.

Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ Br ₂	
Molmasse	320.07	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.1709(7) Å	α = 94.258(1) °
	b = 8.5099(7) Å	β = 93.587(1) °
	c = 8.8626(7) Å	γ = 96.130(1) °
Zellvolumen	609.49(9) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.744 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	6.611 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.163 x 0.064 x 0.062 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.310 bis 30.168 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12	
Gemessene Reflexe	10081	
Unabhängige Reflexe	3305 (R(int) = 0.0339)	
Beobachtete Reflexe	2354 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.75 and 0.59	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3305 / 0 / 191	
Goodness-of-fit on F ²	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.035, wR2 = 0.073	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	1.02 und -0.66 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von ^tBu-SS-4

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse von ^tBu-SS-4 wurden aus einer DCM-Lösung erhalten.

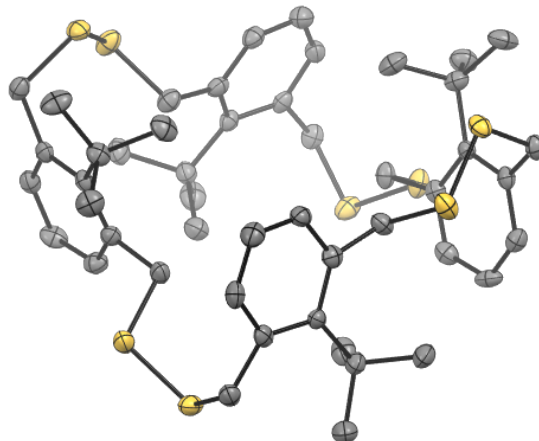


Abbildung 695: Einkristallstruktur von ^tBu-SS-4 als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoffatome zur Übersicht nicht dargestellt.

Summenformel	C ₅₀ H ₆₆ Cl ₆ S ₈	
Molmasse	1136.20	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Aba2	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 26.1288(9) Å	α = 90 °
	b = 26.0052(10) Å	β = 90 °
	c = 8.2489(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	5605.0(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.346 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.638 mm ⁻¹	
Kristallform	plank	
Kristallgröße	0.090 x 0.045 x 0.032 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.559 bis 28.415 °	
Indexgrenzen	-33 ≤ h ≤ 33, -34 ≤ k ≤ 33, -11 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	30415	
Unabhängige Reflexe	6493 (R(int) = 0.0623)	
Beobachtete Reflexe	4999 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6493 / 1 / 295	
Goodness-of-fit on F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.048, wR2 = 0.101	
Flack-Parameter	-0.03(4)	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.38 und -0.62 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von ¹Bu-S-4- α

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer konzentrierten Chloroform-Lösung von ¹Bu-S-4- α erhalten.

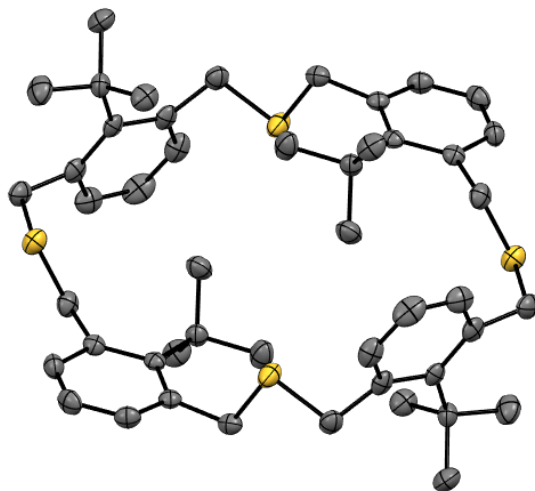


Abbildung 696: Einkristallstruktur von ¹Bu-S-4- α als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoffatome zur Übersicht nicht dargestellt.

Summenformel	C ₄₈ H ₆₄ S ₄	
Molmasse	769.23	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.6014(6) Å	$\alpha = 90.404(1)^\circ$
	b = 13.7118(8) Å	$\beta = 90.554(1)^\circ$
	c = 14.5804(8) Å	$\gamma = 98.536(1)^\circ$
Zellvolumen	2095.8(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.219 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.260 mm ⁻¹	
Kristallform	cuboid	
Kristallgröße	0.123 x 0.085 x 0.070 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.397 bis 23.175 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	23138	
Unabhängige Reflexe	5940 (R(int) = 0.0486)	
Beobachtete Reflexe	4459 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.74 and 0.72	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	5940 / 0 / 481	
Goodness-of-fit on F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.046, wR2 = 0.094	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.22 und -0.23 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von **^tBu-S-4-β**

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden nach Abkühlen einer hochgeheizten konzentrierten Chloroform-Lösung von **^tBu-S-4-β** erhalten.

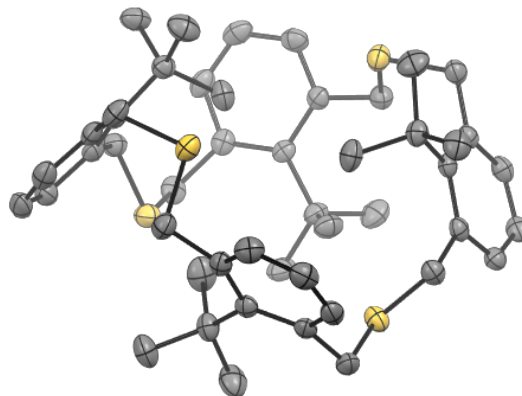


Abbildung 697: Einkristallstruktur von **^tBu-S-4-β** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoffatome zur Übersicht nicht dargestellt.

Summenformel	C ₄₉ H ₆₆ Cl ₂ S ₄	
Molmasse	854.15	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 18.8638(9) Å	α = 90 °
	b = 12.0037(6) Å	β = 107.3998(9) °
	c = 21.5254(10) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	4651.1(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.220 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.352 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.220 x 0.186 x 0.123 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.131 bis 29.781 °	
Indexgrenzen	-26 ≤ h ≤ 25, -16 ≤ k ≤ 15, -28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	55348	
Unabhängige Reflexe	12349 (R(int) = 0.0661)	
Beobachtete Reflexe	7597 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	12349 / 21 / 536	
Goodness-of-fit on F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.051, wR2 = 0.104	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.34 und -0.60 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von **204**

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer Chloroformlösung von **204** mit Methanol erhalten werden.

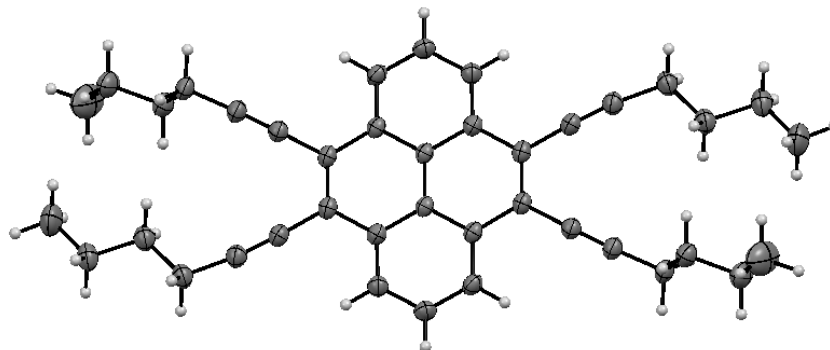


Abbildung 698: Einkristallstruktur von **204** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Weiß: Wasserstoff, Schwarz: Kohlenstoff.

Summenformel	C ₄₀ H ₄₂	
Molmasse	522.73	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 5.1540(2) Å	$\alpha = 93.930(4)^\circ$
	b = 9.8650(4) Å	$\beta = 90.338(4)^\circ$
	c = 15.5133(7) Å	$\gamma = 102.056(4)^\circ$
Zellvolumen	769.39(6) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.128 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.471 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.315 x 0.164 x 0.020 mm ³	
Kristallfarbe	pale yellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.856 bis 66.894 °	
Indexgrenzen	-5 ≤ h ≤ 4, -11 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	6758	
Unabhängige Reflexe	2598 (R(int) = 0.0169)	
Beobachtete Reflexe	2110 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.32 and 0.73	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2598 / 0 / 183	
Goodness-of-fit on F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.039, wR2 = 0.101	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.11 und -0.21 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von **201**

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer Chloroformlösung von **201** mit Methanol erhalten werden.

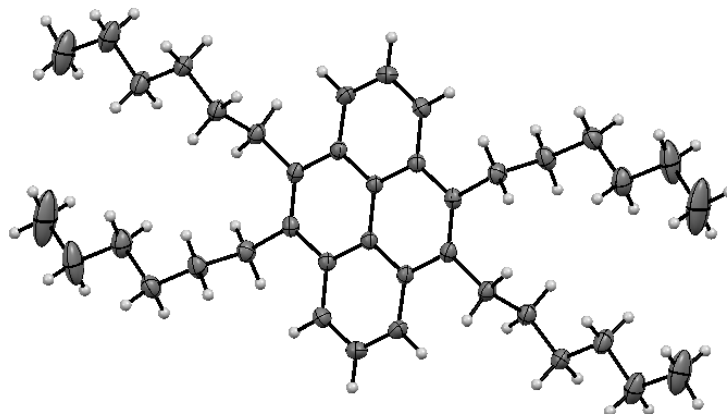


Abbildung 699: Einkristallstruktur von **201** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Weiß: Wasserstoff, Schwarz: Kohlenstoff.

Summenformel	C ₄₀ H ₅₈	
Molmasse	538.86	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 7.4823(5) Å	$\alpha = 81.2655(12)^\circ$
	b = 8.9399(6) Å	$\beta = 75.6202(11)^\circ$
	c = 13.1087(9) Å	$\gamma = 76.6523(12)^\circ$
Zellvolumen	822.27(10) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.088 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.060 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.148 x 0.096 x 0.040 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	1.612 bis 26.719 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	14725	
Unabhängige Reflexe	3480 (R(int) = 0.0279)	
Beobachtete Reflexe	2640 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.92	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restriants/Parameter	3480 / 0 / 183	
Goodness-of-fit an F ²	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.052, wR2 = 0.132	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.27 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von **222**

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer Chloroform-Lösung von **222** erhalten.

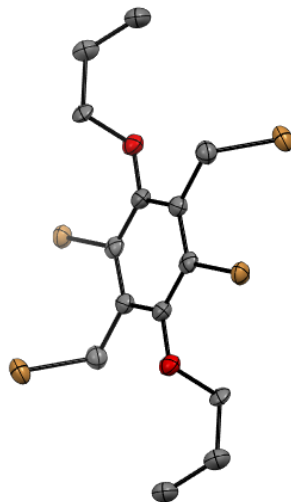


Abbildung 700: Einkristallstruktur von **222** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ Br ₄ O ₂	
Molmasse	537.92	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 23.4839(8) Å	α = 90 °
	b = 4.5828(2) Å	β = 91.631(2) °
	c = 15.6564(5) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1684.29(11) Å ³	
Dichte (berechnet)	2.121 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	9.556 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.077 x 0.025 x 0.015 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.735 bis 23.043 °	
Indexgrenzen	-25 ≤ h ≤ 25, -5 ≤ k ≤ 4, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	6163	
Unabhängige Reflexe	1164 (R(int) = 0.0690)	
Beobachtete Reflexe	856 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.94 and 0.82	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	1164 / 50 / 92	
Goodness-of-fit on F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.043, wR2 = 0.097	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	1.51 und -0.72 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von OPr-SS-2_{anti}

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer DCM-Lösung von OPr-SS-2_{anti} erhalten.



Abbildung 701: Einkristallstruktur von OPr-SS-2_{anti} als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₂₈ H ₄₀ O ₄ S ₄	
Molmasse	568.84	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.6939(7) Å	$\alpha = 93.304(2)^\circ$
	b = 11.9690(10) Å	$\beta = 95.035(2)^\circ$
	c = 14.1871(12) Å	$\gamma = 90.394(2)^\circ$
Zellvolumen	1468.0(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.287 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.355 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.146 x 0.066 x 0.020 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.443 bis 28.459 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	28983	
Unabhängige Reflexe	7323 (R(int) = 0.0619)	
Beobachtete Reflexe	4795 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.92	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	7323 / 50 / 352	
Goodness-of-fit on F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.048, wR2 = 0.099	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.35 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von OPr-SS-3

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer DCM-Lösung von **OPr-SS-3** erhalten.

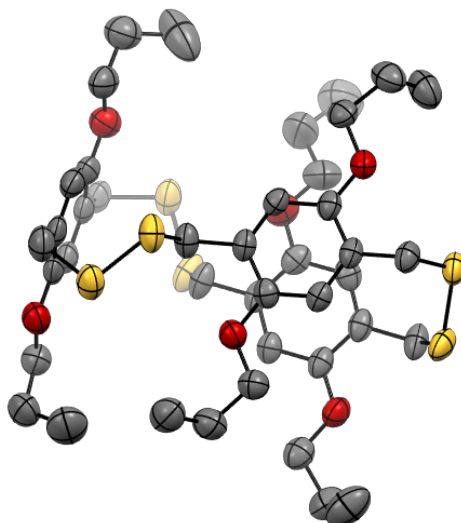


Abbildung 702: Einkristallstruktur von **OPr-SS-3** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₄₂ H ₆₀ O ₆ S ₆	
Molmasse	853.26	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.1152(3) Å	$\alpha = 86.188(3)^\circ$
	b = 12.3150(5) Å	$\beta = 80.648(3)^\circ$
	c = 23.2847(9) Å	$\gamma = 83.773(3)^\circ$
Zellvolumen	2279.73(16) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.243 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	3.111 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.088 x 0.088 x 0.028 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	3.615 bis 62.877 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 5, -13 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	17597	
Unabhängige Reflexe	6943 (R(int) = 0.0355)	
Beobachtete Reflexe	4415 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.93 and 0.53	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6943 / 492 / 522	
Goodness-of-fit an F ²	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.060, wR2 = 0.143	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.51 und -0.26 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von OPr-SS-4

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer DCM-Lösung von **OPr-SS-4** erhalten.

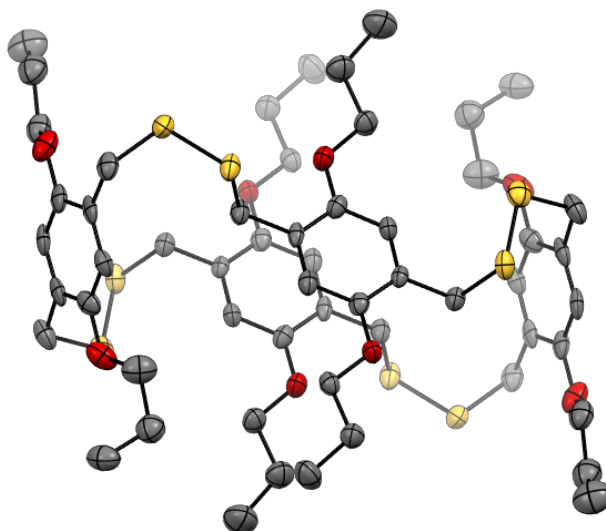


Abbildung 703: Einkristallstruktur von **OPr-SS-4** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₅₆ H ₈₀ O ₈ S ₈	
Molmasse	1137.68	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 11.9749(10) Å	α = 90 °
	b = 30.501(3) Å	β = 97.089(3) °
	c = 8.1239(7) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2944.5(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.283 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.354 mm ⁻¹	
Kristallform	plank	
Kristallgröße	0.147 x 0.048 x 0.015 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.335 bis 22.492 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -32 ≤ k ≤ 32, -8 ≤ l ≤ 8	
Gemessene Reflexe	23107	
Unabhängige Reflexe	3845 (R(int) = 0.1110)	
Beobachtete Reflexe	2276 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3845 / 310 / 338	
Goodness-of-fit an F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.092	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.29 und -0.29 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-SS-2_{syn}- α

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Einengen einer DCM-Lösung von **BrOPr-SS-2_{syn}** mittels Rotationsverdampfer erhalten.

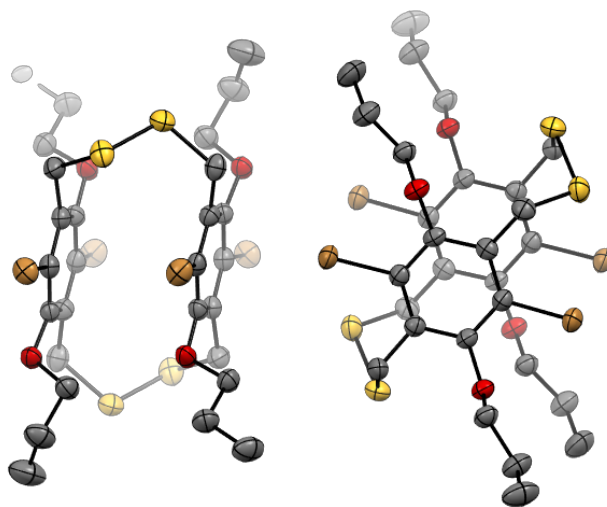


Abbildung 704: Einkristallstruktur von **BrOPr-SS-2_{syn}- α** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ Br ₂ O ₂ S ₂	
Molmasse	442.22	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.6621(3) Å	α = 84.583(2) °
	b = 11.6632(4) Å	β = 88.341(2) °
	c = 13.7360(4) Å	γ = 77.809(2) °
Zellvolumen	1662.08(9) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.767 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	8.524 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.069 x 0.058 x 0.040 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	3.232 bis 72.048 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	15778	
Unabhängige Reflexe	6253 (R(int) = 0.0185)	
Beobachtete Reflexe	5275 (I > 2 σ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.59 and 0.69	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6253 / 0 / 365	
Goodness-of-fit on F ²	1.03	
R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0.032, wR2 = 0.074	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.75 und -0.61 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-SS-2_{syn}-β

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lagerung einer DCM-Lösung der Disulfid-Mischung **BrOPr-SS-*n*** bei -20 °C erhalten.

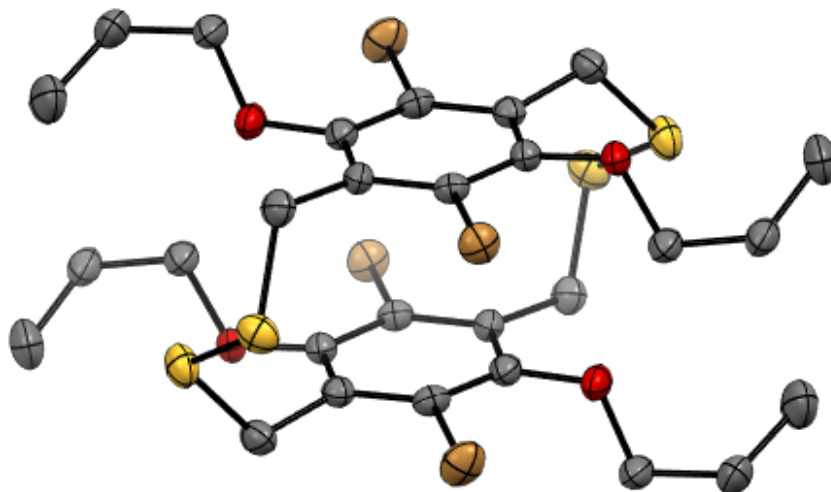


Abbildung 705: Einkristallstruktur von **BrOPr-SS-2_{syn}-β** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₂₈ H ₃₆ Br ₄ O ₄ S ₄	
Molmasse	884.45	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 8.3227(11) Å	$\alpha = 88.052(2)^\circ$
	b = 9.4199(13) Å	$\beta = 78.363(2)^\circ$
	c = 11.1453(15) Å	$\gamma = 74.623(2)^\circ$
Zellvolumen	825.01(19) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.780 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	5.164 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.050 x 0.048 x 0.036 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.866 bis 28.699 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	16363	
Unabhängige Reflexe	4203 (R(int) = 0.0478)	
Beobachtete Reflexe	2882 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.86 and 0.80	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restriants/Parameter	4203 / 0 / 183	
Goodness-of-fit on F ²	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.037, wR2 = 0.075	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	1.08 und -0.49 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von OPr-S-2_{syn}

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer DCM-Lösung von OPr-S-2_{syn} erhalten.

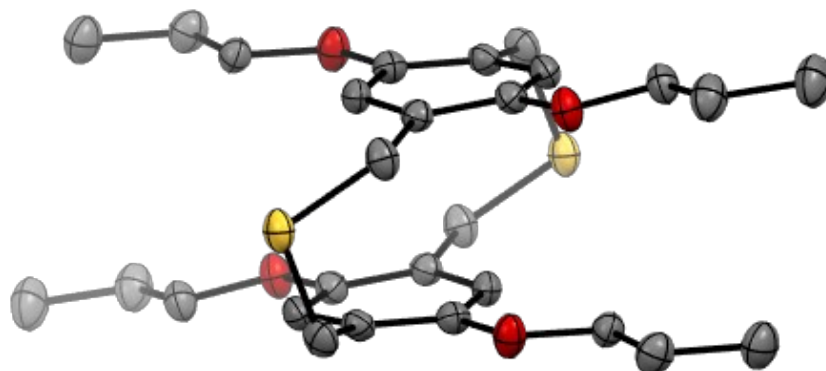


Abbildung 706: Einkristallstruktur von OPr-S-2_{syn} als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₂₈ H ₄₀ O ₄ S ₂	
Molmasse	504.72	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 8.2187(6) Å	$\alpha = 62.3800(12)^\circ$
	b = 9.6023(7) Å	$\beta = 89.4264(13)^\circ$
	c = 10.0768(7) Å	$\gamma = 72.7766(13)^\circ$
Zellvolumen	665.37(8) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.260 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.232 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.214 x 0.116 x 0.112 mm ³	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	2.307 bis 29.257 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	
Gemessene Reflexe	10247	
Unabhängige Reflexe	3257 (R(int) = 0.0302)	
Beobachtete Reflexe	2668 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.92	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3257 / 0 / 156	
Goodness-of-fit an F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.041, wR2 = 0.096	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.34 und -0.23 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von OPr-S-2_{anti}

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer DCM-Lösung von OPr-S-2_{anti} erhalten.

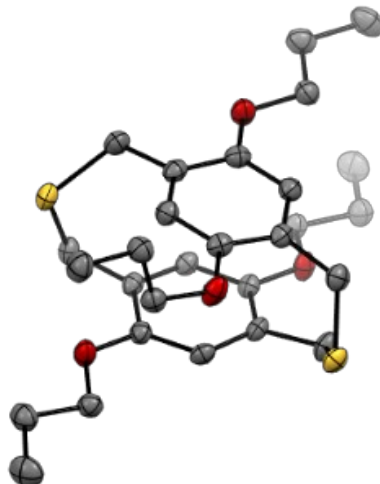


Abbildung 707: Einkristallstruktur von OPr-S-2_{anti} als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₂₈ H ₄₀ O ₄ S ₂	
Molmasse	504.72	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.8372(4) Å	$\alpha = 100.2166(10)^\circ$
	b = 9.0970(4) Å	$\beta = 102.3140(9)^\circ$
	c = 17.5080(8) Å	$\gamma = 99.5654(9)^\circ$
Zellvolumen	1322.51(10) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.267 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.233 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.167 x 0.108 x 0.100 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	1.221 bis 29.248 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	20557	
Unabhängige Reflexe	6500 (R(int) = 0.0359)	
Beobachtete Reflexe	4957 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.92	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6500 / 0 / 311	
Goodness-of-fit an F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.045, wR2 = 0.102	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.58 und -0.31 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-S-2_{syn}

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine DCM-Lösung von BrOPr-S-2_{syn} erhalten.

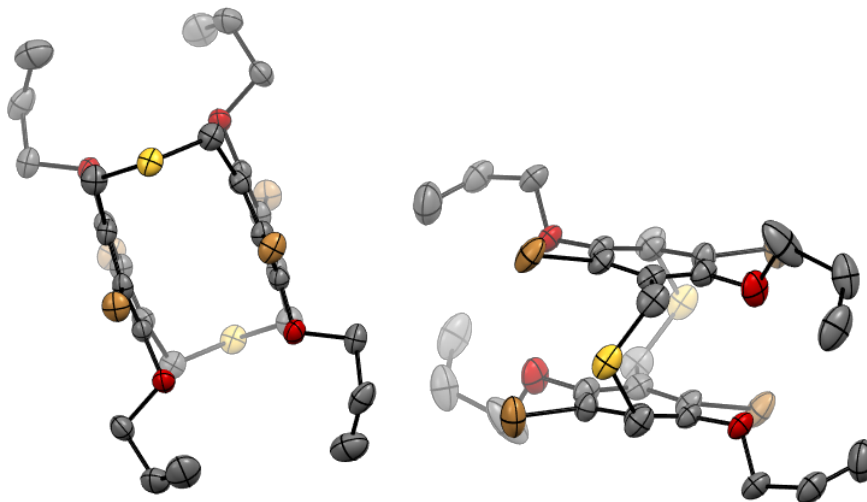


Abbildung 708: Einkristallstruktur von BrOPr-S-2_{syn} als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₂₈ H ₃₆ Br ₄ O ₄ S ₂	
Molmasse	820.33	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.9122(4) Å	$\alpha = 94.8368(9)^\circ$
	b = 11.3506(5) Å	$\beta = 91.4277(9)^\circ$
	c = 14.1841(6) Å	$\gamma = 93.1183(9)^\circ$
Zellvolumen	1587.11(12) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.717 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	5.234 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.097 x 0.090 x 0.083 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.441 bis 26.825 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	28693	
Unabhängige Reflexe	6804 (R(int) = 0.0326)	
Beobachtete Reflexe	5270 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.75 and 0.68	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6804 / 216 / 383	
Goodness-of-fit an F ²	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.032, wR2 = 0.065	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.56 und -0.46 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-S-3

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer DCM/*n*-Hexan-Lösung (1:2) von **BrOPr-S-3** erhalten.

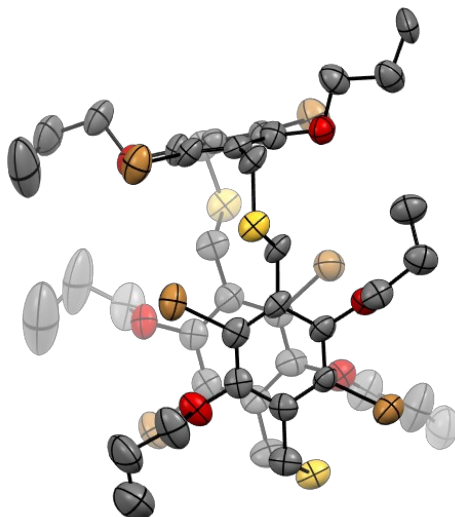


Abbildung 709: Einkristallstruktur von **BrOPr-S-3** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₄₂ H ₅₄ Br ₆ O ₆ S ₃	
Molmasse	1230.49	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 12.7328(9) Å	α = 90 °
	b = 22.6668(10) Å	β = 93.643(5) °
	c = 16.7183(10) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	4815.3(5) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.697 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	7.588 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.062 x 0.032 x 0.012 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	3.988 bis 51.136 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	19503	
Unabhängige Reflexe	5171 (R(int) = 0.1295)	
Beobachtete Reflexe	2939 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	2.15 and 0.67	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	5171 / 741 / 525	
Goodness-of-fit an F ²	1.15	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.095, wR2 = 0.161	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.85 und -0.58 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-S-4

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Einengen einer Toluol-Lösung der Thioether-Mischung **BrOPr-S-*n*** erhalten.

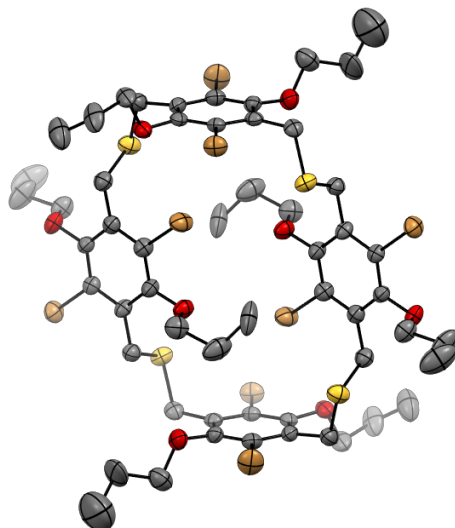


Abbildung 710: Einkristallstruktur von **BrOPr-S-4** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₅₆ H ₇₂ Br ₈ O ₈ S ₄	
Molmasse	1640.65	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 10.8713(8) Å	$\alpha = 76.3151(18)^\circ$
	b = 11.1915(8) Å	$\beta = 80.4040(18)^\circ$
	c = 15.3008(11) Å	$\gamma = 78.6271(18)^\circ$
Zellvolumen	1759.1(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.549 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	4.723 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.089 x 0.072 x 0.033 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.381 bis 25.027 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	22441	
Unabhängige Reflexe	6212 (R(int) = 0.0752)	
Beobachtete Reflexe	3619 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.87 and 0.77	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6212 / 349 / 360	
Goodness-of-fit an F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.051, wR2 = 0.109	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.88 und -0.68 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-S-6- α

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer DCM-Lösung von **BrOPr-S-6** erhalten.

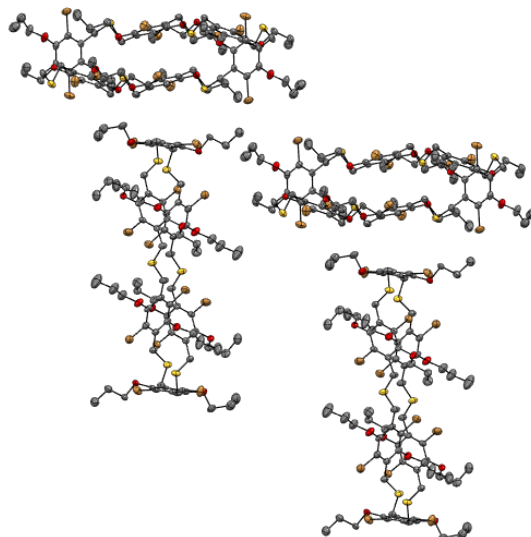


Abbildung 711: Einkristallstruktur von **BrOPr-S-6- α** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	$C_{84}H_{108}Br_{12}O_{12}S_6$	
Molmasse	2460.98	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 12.1138(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 32.6273(10)$ Å	$\beta = 112.6628(8)^\circ$
	$c = 12.9654(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4728.8(3)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.728 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	5.271 mm ⁻¹	
Kristallform	cuboid	
Kristallgröße	$0.102 \times 0.092 \times 0.035$ mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.248 bis 26.546 °	
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15$, $-40 \leq k \leq 40$, $-16 \leq l \leq 16$	
Gemessene Reflexe	50115	
Unabhängige Reflexe	9817 ($R(\text{int}) = 0.0804$)	
Beobachtete Reflexe	5997 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.86 and 0.74	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	9817 / 0 / 520	
Goodness-of-fit on F^2	1.00	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.043$, $wR2 = 0.072$	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.66 und -0.61 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-S-6- β

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Einengen einer Toluol-Lösung der Thioether-Mischung **BrOPr-S-*n*** erhalten.

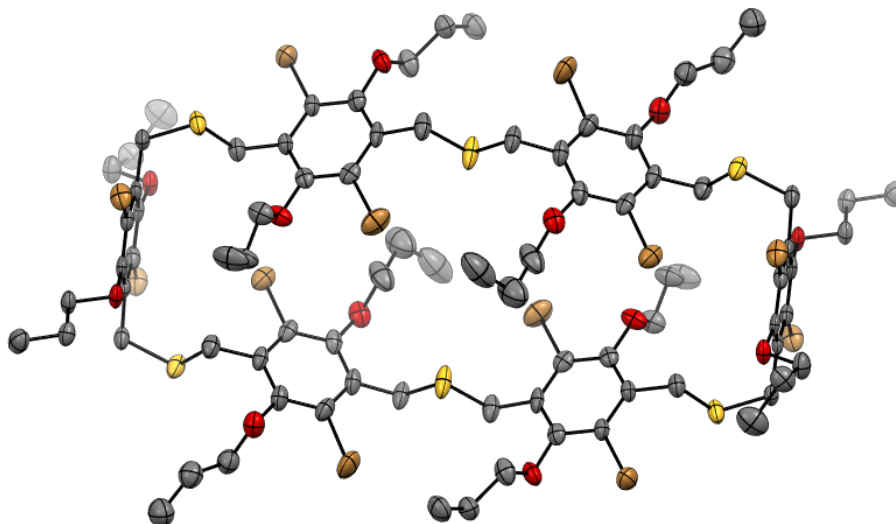


Abbildung 712: Einkristallstruktur von **BrOPr-S-6- β** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₈₄ H ₁₀₈ Br ₁₂ O ₁₂ S ₆	
Molmasse	2460.98	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	6	
Gitterkonstanten	a = 10.5786(5) Å	$\alpha = 100.9740(12)^\circ$
	b = 11.3636(6) Å	$\beta = 94.4771(12)^\circ$
	c = 20.8798(11) Å	$\gamma = 103.9673(12)^\circ$
Zellvolumen	2370.9(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.724 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	5.256 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.093 x 0.055 x 0.030 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.002 bis 25.027 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	30193	
Unabhängige Reflexe	8386 (R(int) = 0.0610)	
Beobachtete Reflexe	5181 (I > 2 σ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.87 and 0.78	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	8386 / 0 / 520	
Goodness-of-fit on F ²	1.01	
R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.075	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.62 und -0.55 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von OPr-SO₂-2_{syn}

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abkühlen einer refluxierenden, konzentrierten Ethanol-Lösung von OPr-SO₂-2_{syn} erhalten.

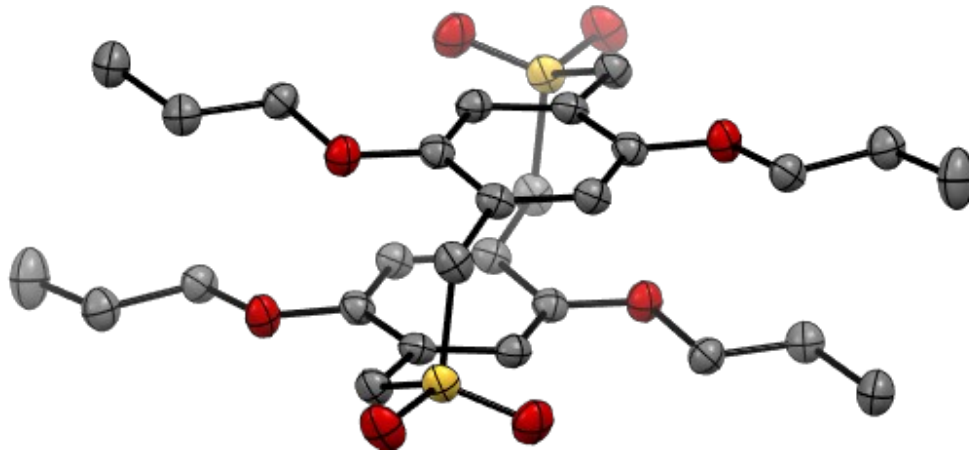


Abbildung 713: Einkristallstruktur von OPr-SO₂-2_{syn} als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₂₈ H ₄₀ O ₈ S ₂	
Molmasse	568.72	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.5352(3) Å	α = 90 °
	b = 18.2595(6) Å	β = 103.164(2) °
	c = 9.1608(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1390.18(8) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.359 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	2.146 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.182 x 0.111 x 0.100 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	4.844 bis 68.211 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 7, -16 ≤ k ≤ 21, -10 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	7791	
Unabhängige Reflexe	2473 (R(int) = 0.0179)	
Beobachtete Reflexe	2347 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.85 and 0.42	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2473 / 0 / 174	
Goodness-of-fit an F ²	1.08	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.035, wR2 = 0.090	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.24 und -0.47 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von OPr-SO₂-3_{anti}

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer *ortho*-Dichlorbenzol-Lösung von OPr-SO₂-3_{anti} nach temperaturabhängigen NMRs erhalten.

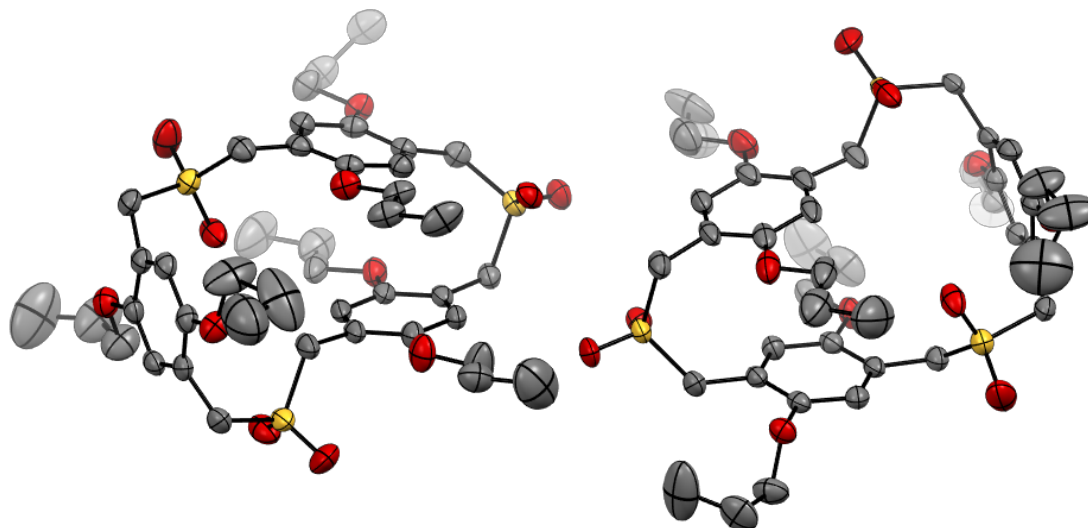


Abbildung 714: Einkristallstruktur von OPr-SO₂-3_{anti} als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₄₂ H ₆₀ O ₁₂ S ₃	
Molmasse	853.08	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 15.2872(5) Å	α = 90 °
	b = 21.6201(8) Å	β = 97.4678(10) °
	c = 27.0207(10) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	8854.9(5) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.280 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.226 mm ⁻¹	
Kristallform	column	
Kristallgröße	0.156 x 0.117 x 0.066 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.210 bis 27.316 °	
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 18, -27 ≤ k ≤ 27, -34 ≤ l ≤ 34	
Gemessene Reflexe	95571	
Unabhängige Reflexe	19545 (R(int) = 0.0993)	
Beobachtete Reflexe	11604 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	19545 / 2308 / 1093	
Goodness-of-fit an F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.058, wR2 = 0.147	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.66 und -0.54 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von OPr-SO₂-4

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Toluol in eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung von **OPr-SO₂-4** erhalten.

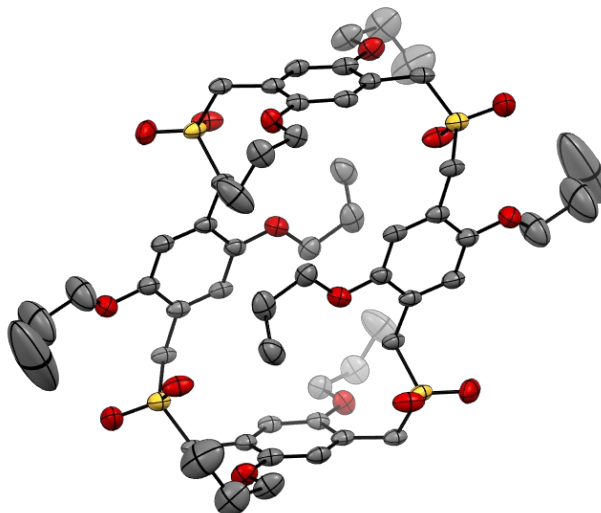


Abbildung 715: Einkristallstruktur von **OPr-SO₂-4** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C _{57.48} H _{82.95} Cl _{2.95} O ₁₆ S ₄	
Molmasse	1262.84	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 8.9706(6) Å	$\alpha = 87.638(2)^\circ$
	b = 13.7790(10) Å	$\beta = 75.443(2)^\circ$
	c = 14.2817(10) Å	$\gamma = 71.954(2)^\circ$
Zellvolumen	1623.3(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.292 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.330 mm ⁻¹	
Kristallform	column	
Kristallgröße	0.135 x 0.035 x 0.035 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.474 bis 26.020 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	27669	
Unabhängige Reflexe	6375 (R(int) = 0.0645)	
Beobachtete Reflexe	3836 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6375 / 554 / 422	
Goodness-of-fit on F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.069, wR2 = 0.174	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.70 und -0.38 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von OPr-SO₂-6

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Chloroform-Lösung von **OPr-SO₂-6** erhalten.

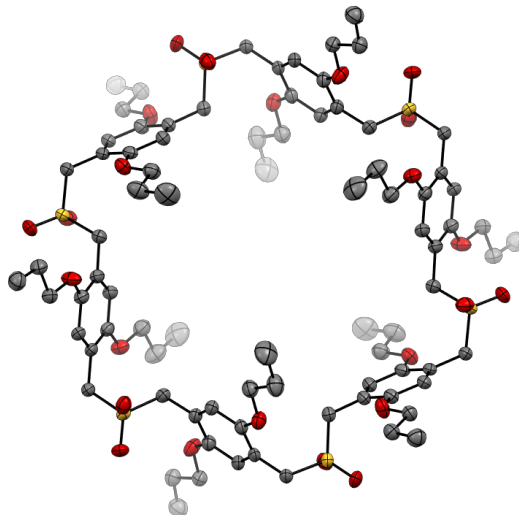


Abbildung 716: Einkristallstruktur von **OPr-SO₂-6** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₈₄ H ₁₂₀ O ₂₄ S ₆	
Molmasse	1706.15	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R $\bar{3}$	
Z	3	
Gitterkonstanten	a = 32.3235(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 32.3235(6) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 8.0548(3) Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	7288.2(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.166 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	1.842 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.081 x 0.055 x 0.032 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	4.739 bis 69.101 °	
Indexgrenzen	-39 ≤ h ≤ 26, -24 ≤ k ≤ 36, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	9686	
Unabhängige Reflexe	2903 (R(int) = 0.0289)	
Beobachtete Reflexe	2129 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.95 and 0.28	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2903 / 0 / 174	
Goodness-of-fit on F ²	1.06	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.039, wR2 = 0.090	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.17 und -0.23 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-SO₂-2_{syn}

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abkühlen einer refluxierenden, konzentrierten Ethanol-Lösung von BrOPr-SO₂-2_{syn} erhalten.

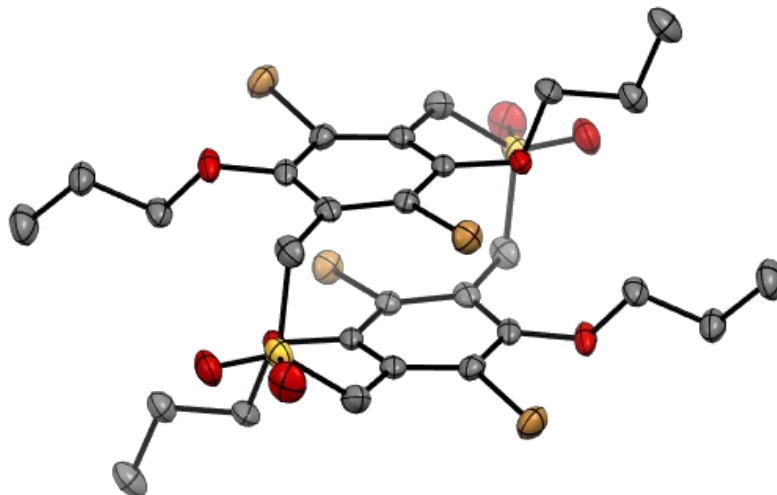


Abbildung 717: Einkristallstruktur von BrOPr-SO₂-2_{syn} als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₂₈ H ₃₆ Br ₄ O ₈ S ₂	
Molmasse	884.33	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 25.1184(8) Å	α = 90 °
	b = 8.8082(3) Å	β = 129.278(2) °
	c = 18.7864(10) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3217.4(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.826 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	7.722 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.098 x 0.093 x 0.087 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	4.548 bis 68.239 °	
Indexgrenzen	-30 ≤ h ≤ 24, -9 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	9429	
Unabhängige Reflexe	2853 (R(int) = 0.0138)	
Beobachtete Reflexe	2722 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.36 and 0.19	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2853 / 0 / 192	
Goodness-of-fit an F ²	1.11	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.022, wR2 = 0.057	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.22 und -0.46 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-SO₂-4

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Chloroform-Lösung von **BrOPr-SO₂-4** erhalten.

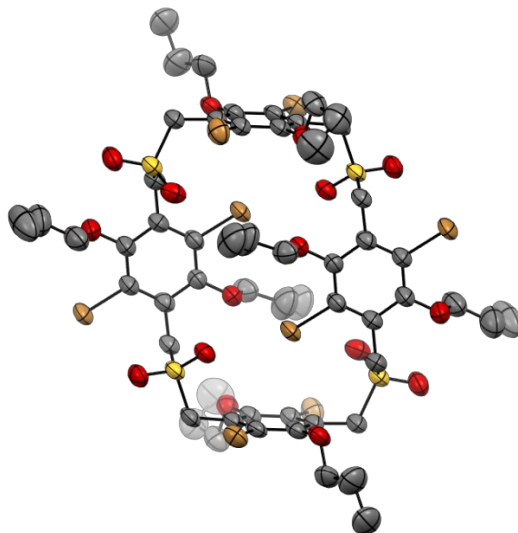


Abbildung 718: Einkristallstruktur von **BrOPr-SO₂-4** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₃₀ H ₃₈ Br ₄ Cl ₆ O ₈ S ₂	
Molmasse	1123.06	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 31.9805(8) Å	α = 90 °
	b = 13.1594(3) Å	β = 127.5596(10) °
	c = 26.1436(11) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	8721.8(5) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.711 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	9.148 mm ⁻¹	
Kristallform	plank	
Kristallgröße	0.118 x 0.055 x 0.055 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	3.487 bis 71.595 °	
Indexgrenzen	-39 ≤ h ≤ 38, -13 ≤ k ≤ 16, -32 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	26250	
Unabhängige Reflexe	8272 (R(int) = 0.0357)	
Beobachtete Reflexe	5975 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	2.40 and 0.56	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	8272 / 891 / 502	
Goodness-of-fit on F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.066, wR2 = 0.187	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	1.04 und -0.83 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-SO₂-5

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Chloroform-Lösung von **BrOPr-SO₂-5** erhalten.

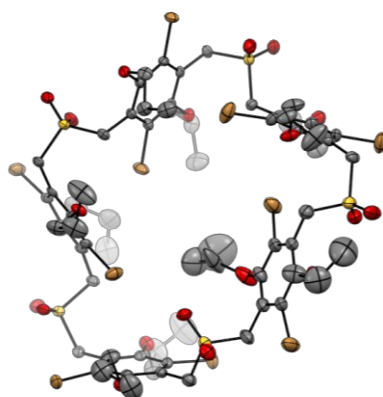


Abbildung 719: Einkristallstruktur von **BrOPr-SO₂-5** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C _{71,36} H _{90,68} Br ₁₀ Cl _{5,47} O ₂₀ S ₅	
Molmasse	2421.98	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 13.6185(5) Å	$\alpha = 98.7159(8)^\circ$
	b = 16.3798(6) Å	$\beta = 100.7729(8)^\circ$
	c = 23.6129(8) Å	$\gamma = 107.5604(8)^\circ$
Zellvolumen	4810.2(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.672 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	4.486 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.074 x 0.055 x 0.055 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	0.900 bis 26.372 °	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -29 ≤ l ≤ 29	
Gemessene Reflexe	84187	
Unabhängige Reflexe	19680 (R(int) = 0.0775)	
Beobachtete Reflexe	12283 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.83 and 0.76	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restriants/Parameter	19680 / 3112 / 1092	
Goodness-of-fit on F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.055, wR2 = 0.123	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.99 und -1.23 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von BrOPr-SO₂-6

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Chloroform-Lösung von **BrOPr-SO₂-6** erhalten.

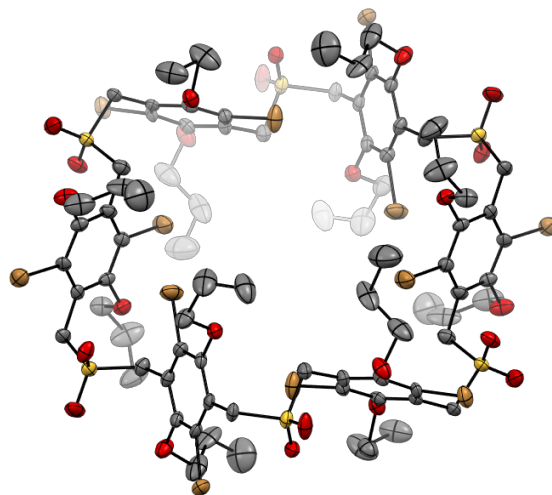


Abbildung 720: Einkristallstruktur von **BrOPr-SO₂-6** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel, Orange: Brom. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₈₄ H ₁₀₈ Br ₁₂ O ₂₄ S ₆	
Molmasse	2652.98	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R $\bar{3}$	
Z	3	
Gitterkonstanten	a = 27.162(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 27.162(2) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 13.4307(15) Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	8581.5(18) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.540 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	4.370 mm ⁻¹	
Kristallform	block	
Kristallgröße	0.058 x 0.046 x 0.026 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.499 bis 25.028 °	
Indexgrenzen	-32 ≤ h ≤ 28, -24 ≤ k ≤ 32, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	18428	
Unabhängige Reflexe	3381 (R(int) = 0.0620)	
Beobachtete Reflexe	2427 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.91 and 0.79	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3381 / 194 / 230	
Goodness-of-fit on F ²	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.040, wR2 = 0.081	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.65 und -0.46 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von AI-3

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten DCM-Lösung von **AI-3** erhalten.

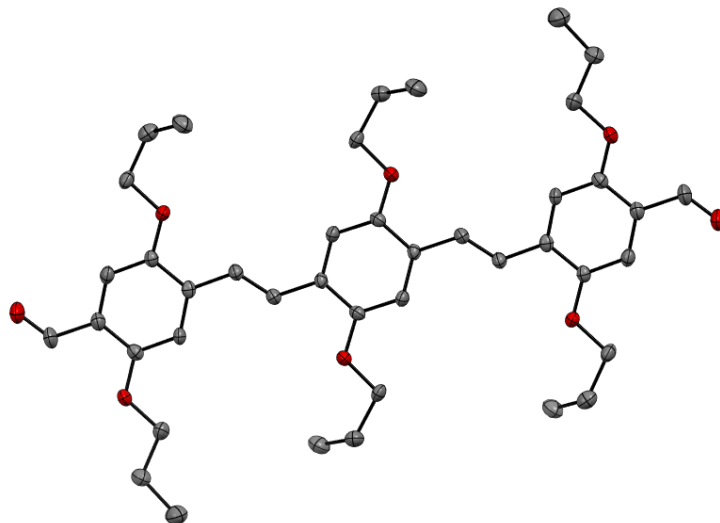


Abbildung 721: Einkristallstruktur von **AI-3** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff. Wasserstoff zur Übersicht nicht gezeigt.

Summenformel	C ₄₂ H ₅₄ O ₈	
Molmasse	686.85	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 4.2115(7) Å	$\alpha = 90.619(4)^\circ$
	b = 13.903(2) Å	$\beta = 95.368(4)^\circ$
	c = 15.935(3) Å	$\gamma = 94.103(4)^\circ$
Zellvolumen	926.4(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.231 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.084 mm ⁻¹	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.278 x 0.028 x 0.028 mm ³	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener Theta-Bereich	1.284 bis 24.709 °	
Indexgrenzen	-4 ≤ h ≤ 4, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	11431	
Unabhängige Reflexe	3137 (R(int) = 0.0779)	
Beobachtete Reflexe	1576 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3137 / 0 / 229	
Goodness-of-fit an F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.062, wR2 = 0.132	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.24 und -0.25 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von 310

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse von **310** wurden während der Aufarbeitung nach der Reaktion durch Einengen des Ethanol-Wasser-Gemischs erhalten.

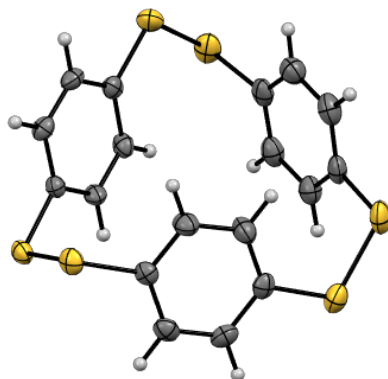


Abbildung 722: Einkristallstruktur von **310** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Weiß: Wasserstoff, Schwarz: Kohlenstoff, Gelb: Schwefel.

Summenformel	C ₁₈ H ₁₂ S ₆	
Molmasse	420.64	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 11.3731(5) Å	α = 90 °
	b = 10.6513(5) Å	β = 90 °
	c = 30.0363(14) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3638.5(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.536 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.749 mm ⁻¹	
Kristallform	plank	
Kristallgröße	0.075 x 0.068 x 0.031 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.246 bis 25.791 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 12, -35 ≤ l ≤ 36	
Gemessene Reflexe	22735	
Unabhängige Reflexe	3482 (R(int) = 0.0675)	
Beobachtete Reflexe	2606 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3482 / 0 / 217	
Goodness-of-fit an F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.035, wR2 = 0.069	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.32 und -0.26 eÅ ⁻³	

Kristallstrukturdaten von H-OPr-[2+2]

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse von **H-OPr-[2+2]** wurden während der Aufarbeitung nach der Reaktion durch Einengen des Ethanol-Wasser-Gemischs erhalten.

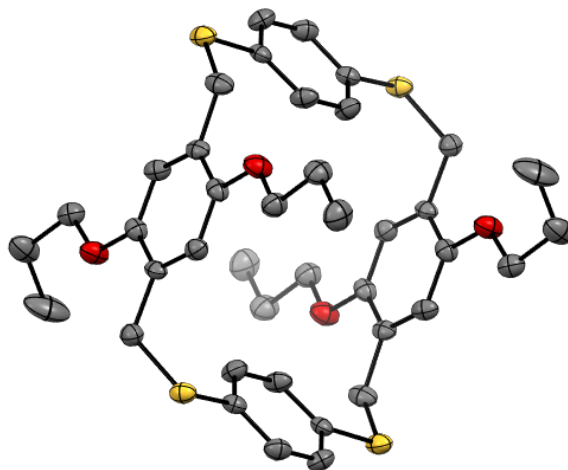


Abbildung 723: Einkristallstruktur von **H-OPr-[2+2]** als thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Schwarz: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff, Gelb: Schwefel. Wasserstoffatome zur Übersicht nicht dargestellt.

Summenformel	C ₄₀ H ₄₈ O ₄ S ₄	
Molmasse	721.02	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	1	
Gitterkonstanten	a = 9.4922(9) Å	$\alpha = 76.105(2)^\circ$
	b = 9.8848(9) Å	$\beta = 67.975(2)^\circ$
	c = 10.8593(10) Å	$\gamma = 77.798(2)^\circ$
Zellvolumen	908.55(15) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.318 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.302 mm ⁻¹	
Kristallform	brick	
Kristallgröße	0.100 x 0.066 x 0.060 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.056 bis 27.275 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	13102	
Unabhängige Reflexe	3945 (R(int) = 0.0687)	
Beobachtete Reflexe	2439 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3945 / 0 / 219	
Goodness-of-fit an F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.061, wR2 = 0.107	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.33 und -0.28 eÅ ⁻³	

J. Weitere analytische Daten

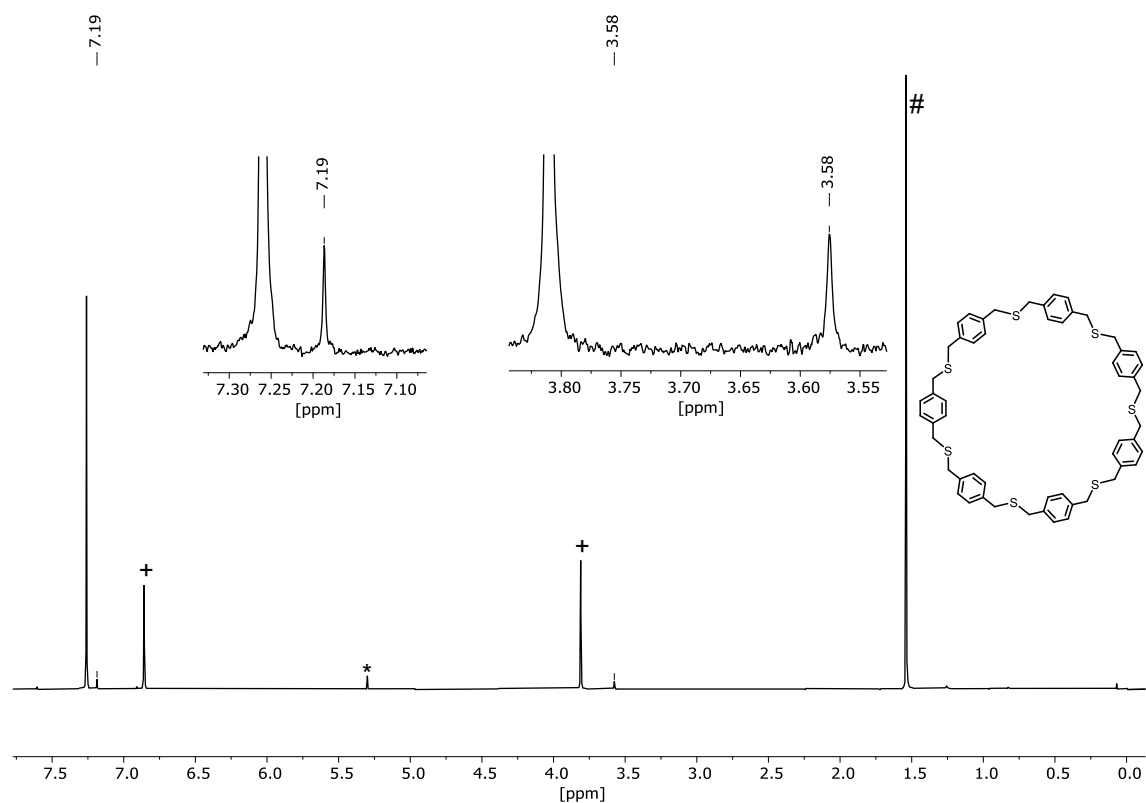
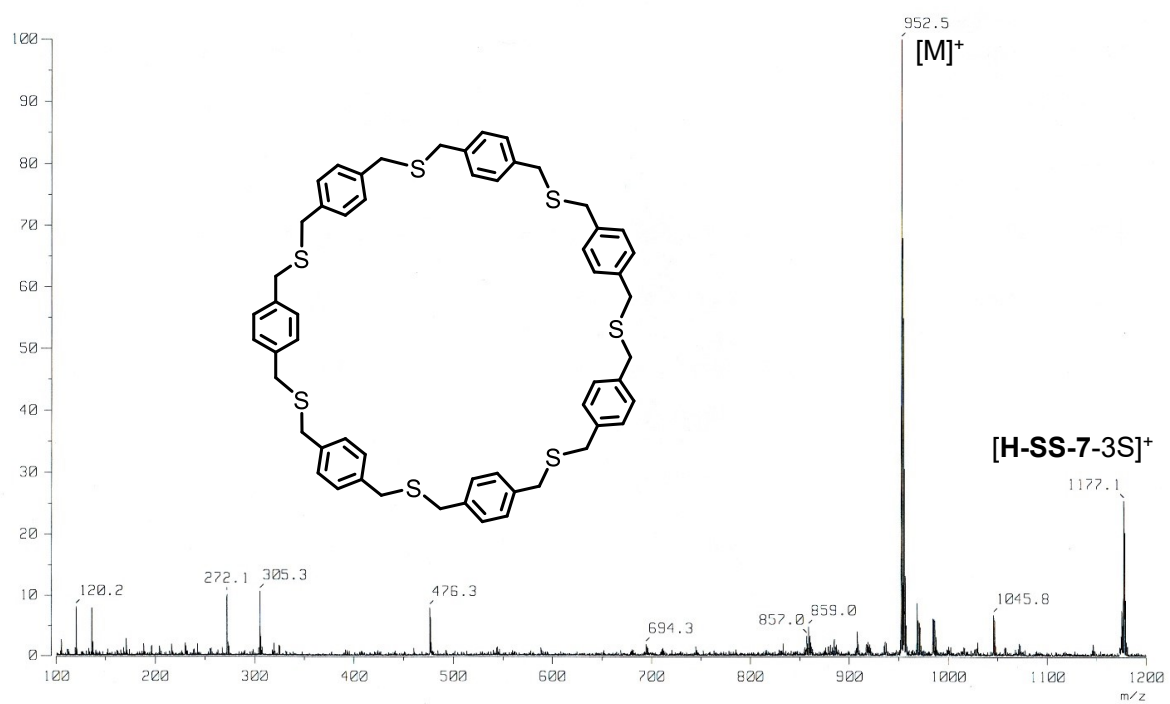
Erhaltenes $^1\text{H-NMR}$ und LIFDI-MS von H-S-7Abbildung 724: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von H-S-7. +H-S-4. *DCM. #Wasser.

Abbildung 725: LIFDI-MS von Thioether-Octamer H-S-7.

Erhaltenes LIFDI-MS der offenkettigen Strukturen aus Kapitel I-3.3.2

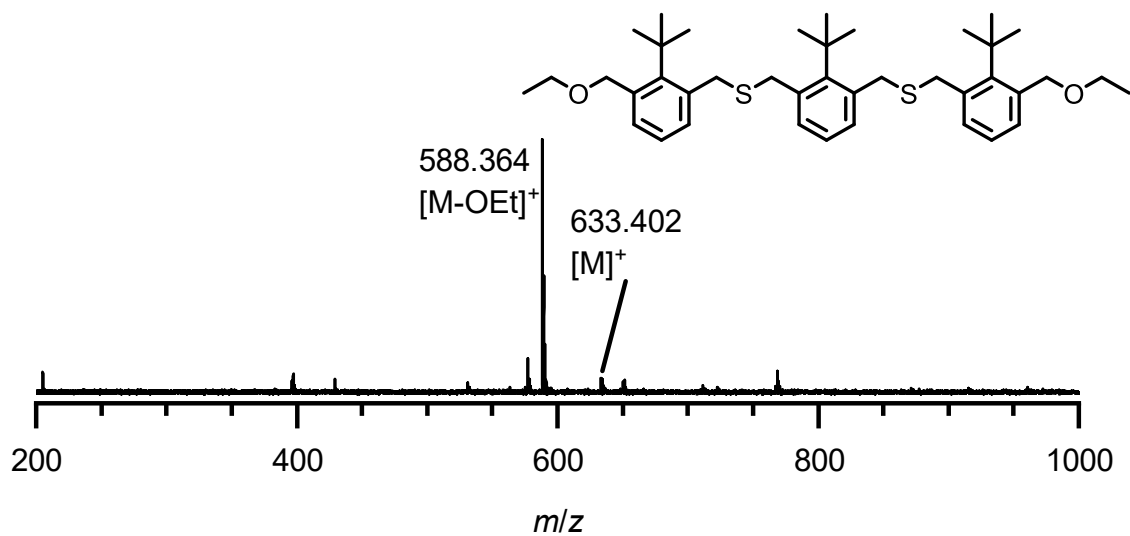


Abbildung 726: LIFDI-MS von 180.

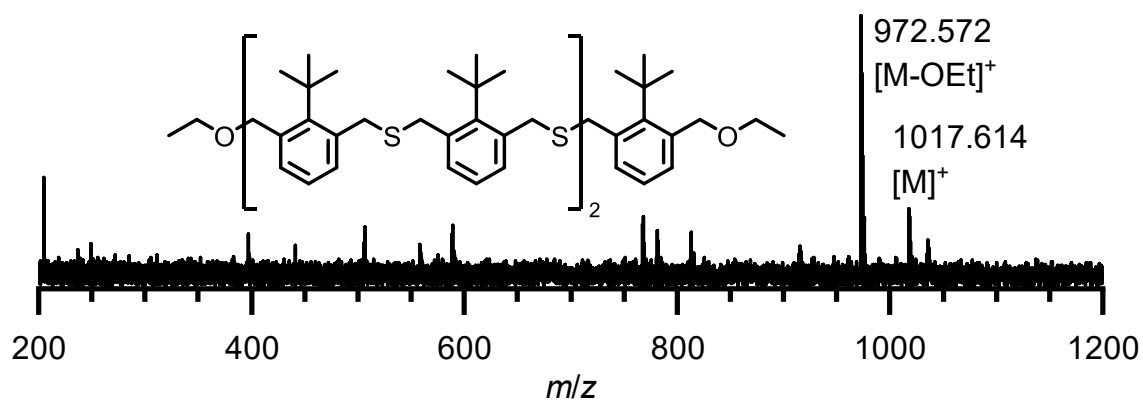
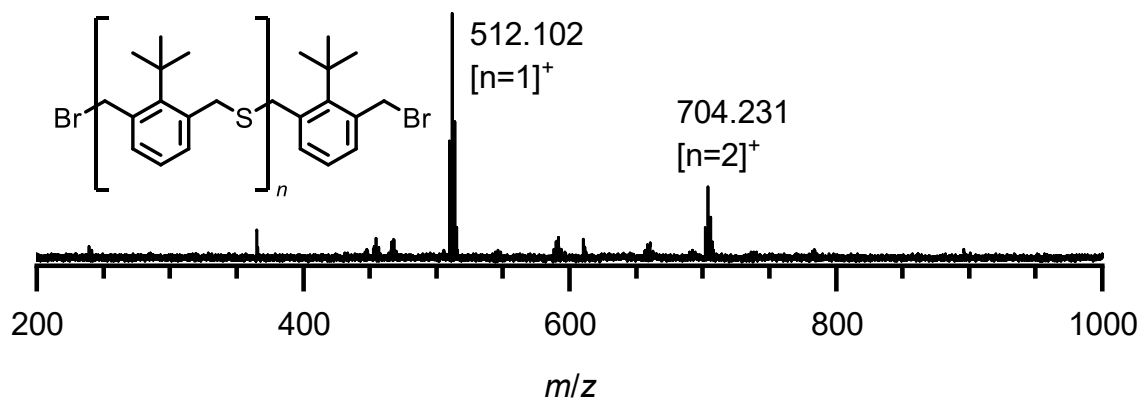
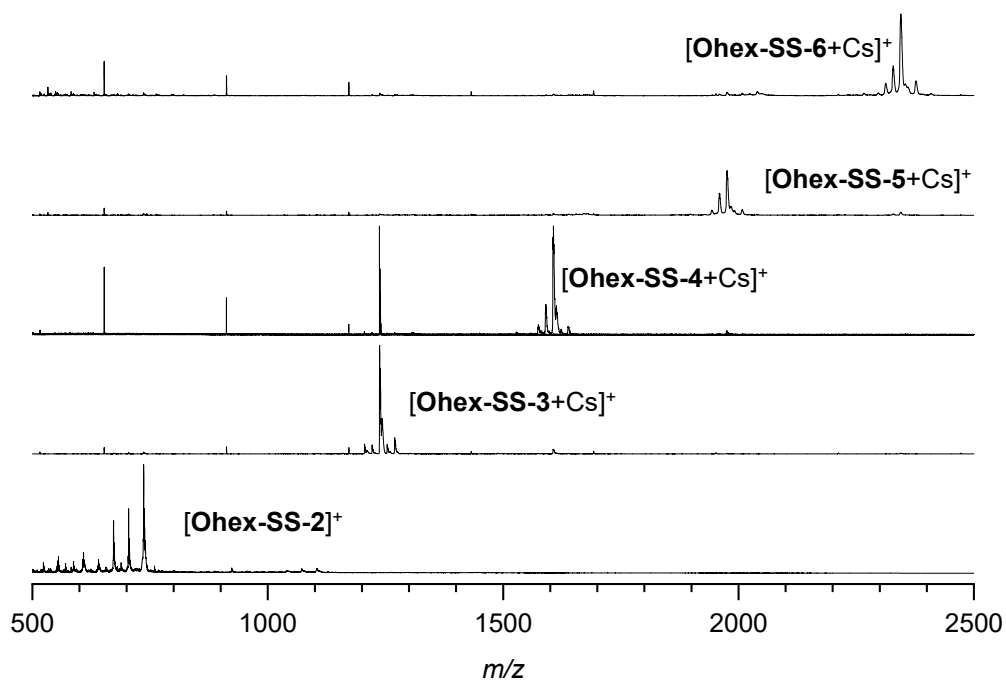
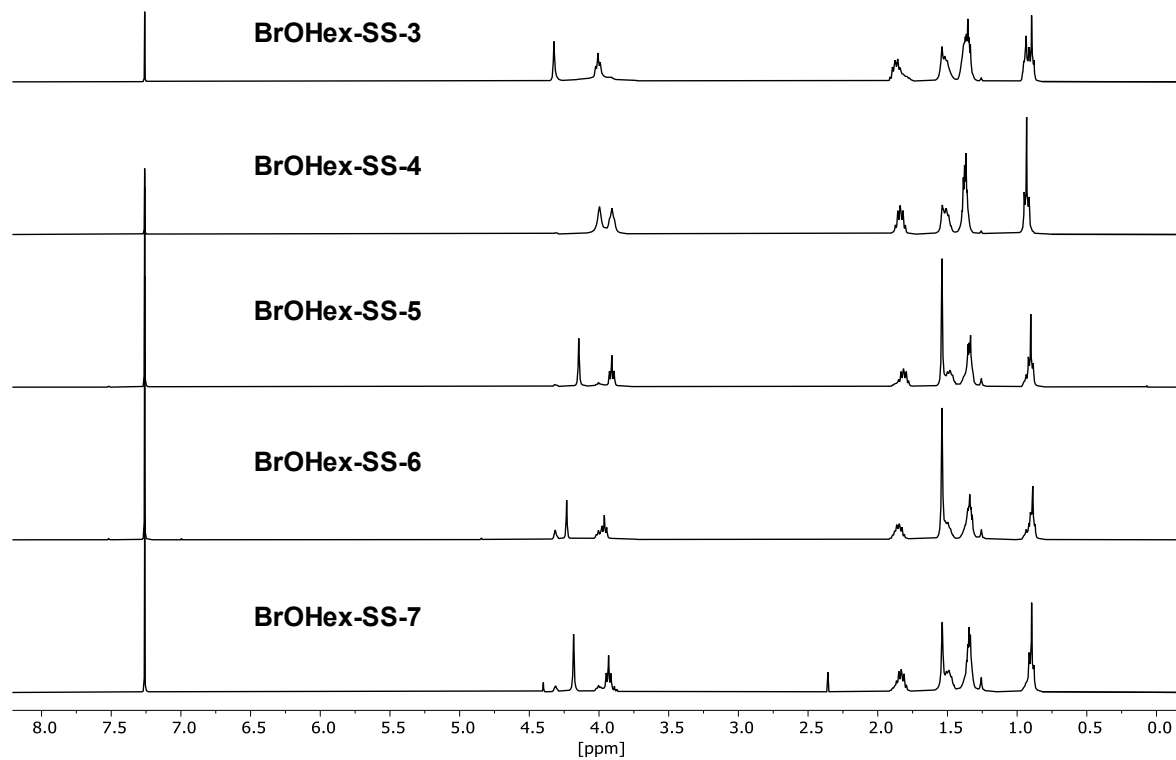


Abbildung 727: LIFDI-MS von 181.

Abbildung 728: LIFDI-MS der bromterminierten offenkettigen Strukturen mit $n = 1$ und 2 .

NMR- und MS-Spektren der Makrozyklen OHex-SS-*n*, BrOHex-SS-*n* und OHex-S-*n*Abbildung 729: LP-MALDI-MS mit CsI-Zugabe der GPC-Fractionen von OHex-SS-*n*.Abbildung 730: ¹H-NMR (301 MHz, CDCl₃) der GPC-Fractionen von BrOHex-SS-*n*.

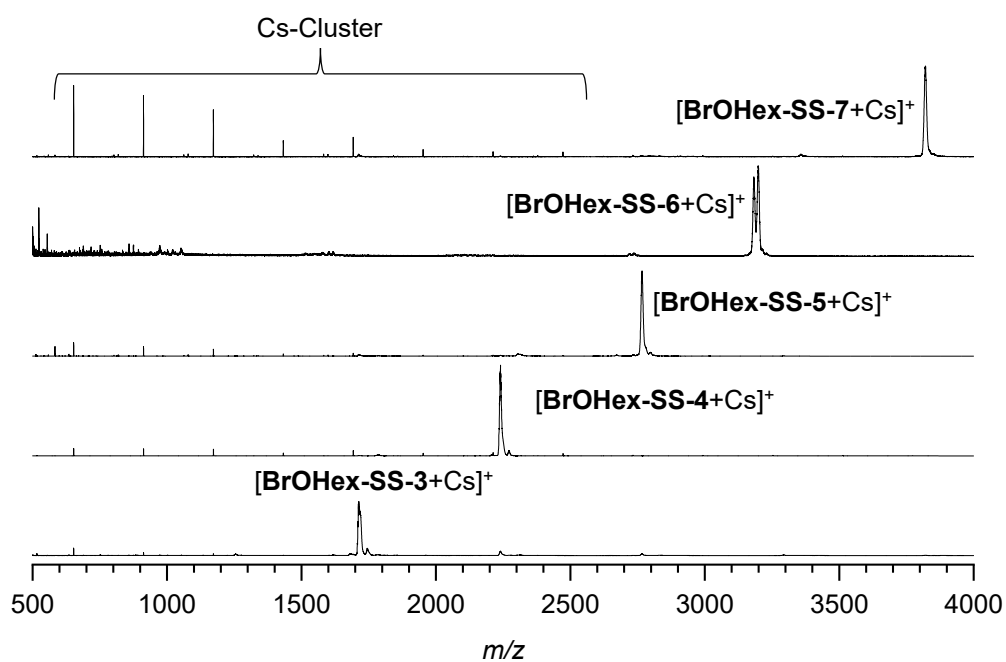


Abbildung 731: LP-MALDI-MS mit CsI-Zugabe der GPC-Fractionen von **BrOHex-SS- n** .

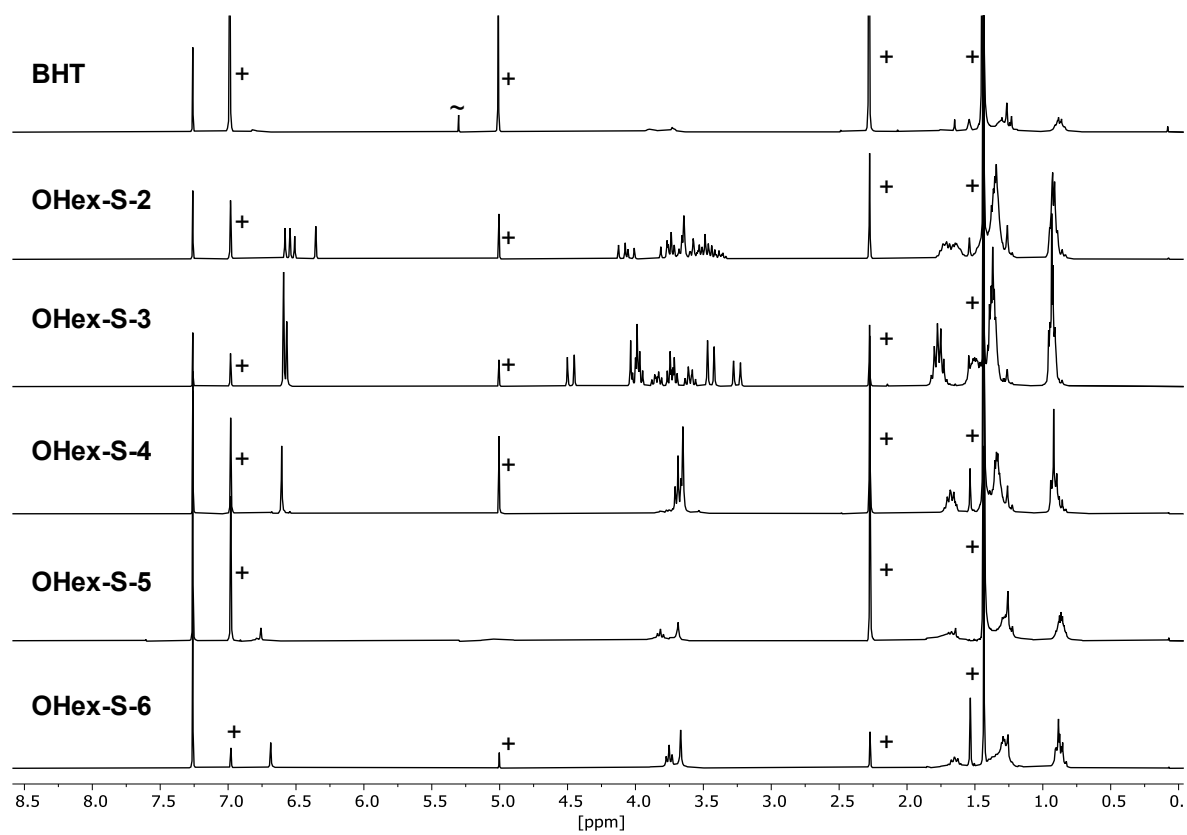


Abbildung 732: ¹H-NMR (301 MHz, CDCl₃) der GPC-Fractionen von **OHex-S- n** . +BHT. ~DCM.

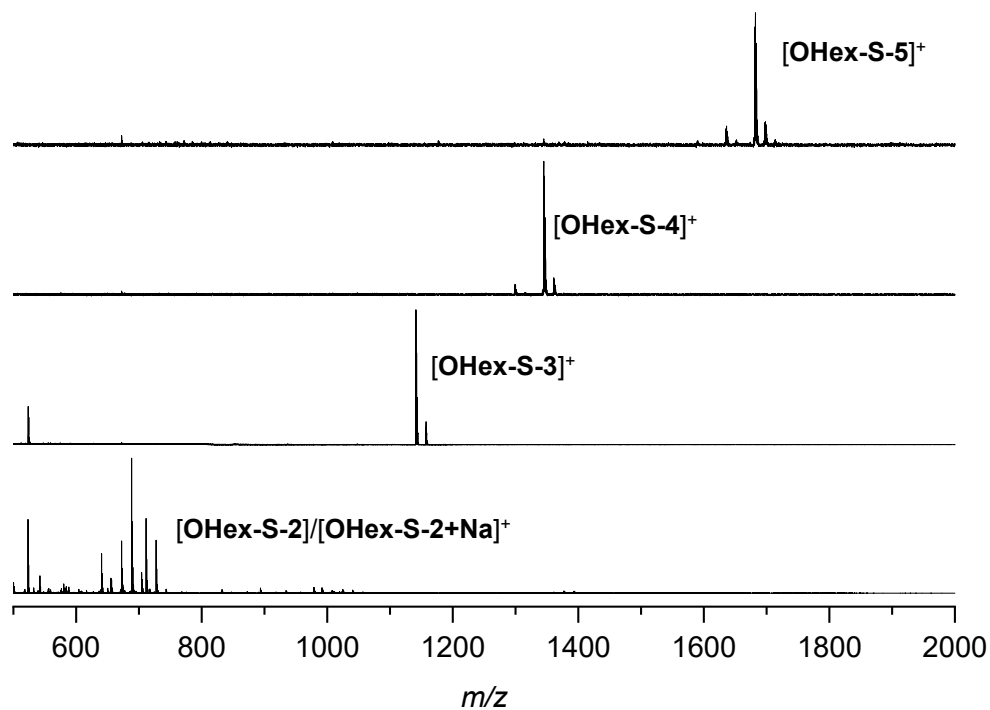


Abbildung 733: MALDI- und LIFDI-MS der GPC-Fractionen von OHex-S-*n*.

MALDI-MS-Spektren der Pyrolyse von BrOPr-SO₂-4 mit einem Heißluftföhn

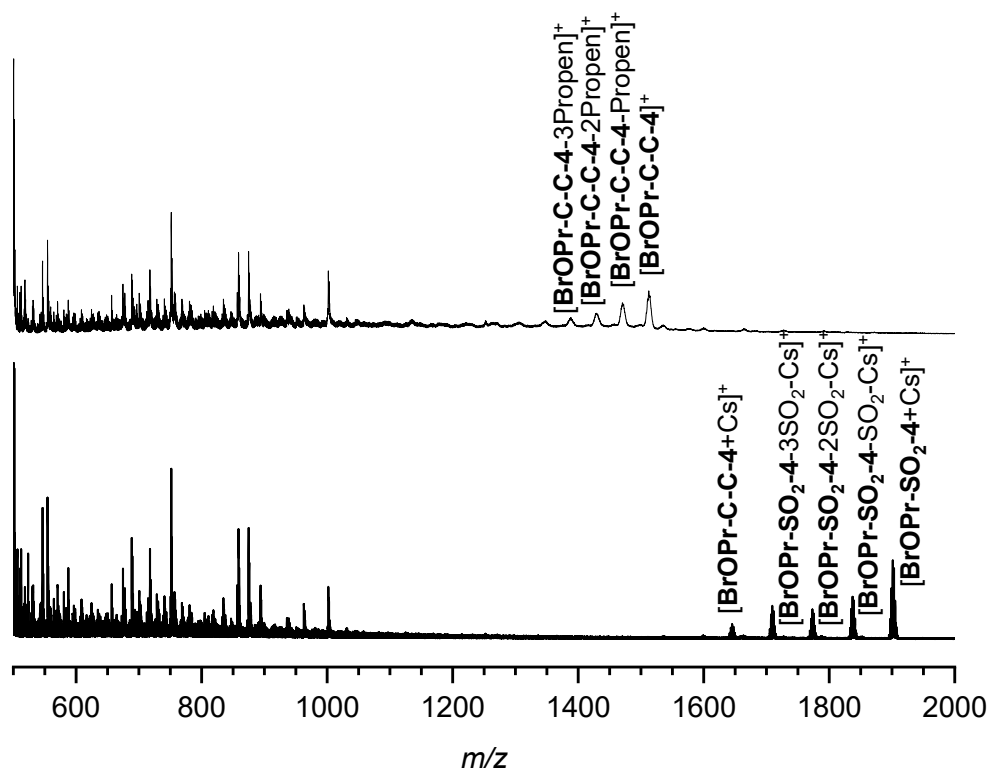


Abbildung 734: von Heißluftföhnpyrolyse: LP-MALDI-MS (oben), RP-MALDI-MS mit CsI-Zugabe (unten).

Ausschnitte der erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren Rohprodukte der Sulfonpyrolysen von $\text{BrOPr-SO}_2\text{-3}$ bis $\text{BrOPr-SO}_2\text{-8}$

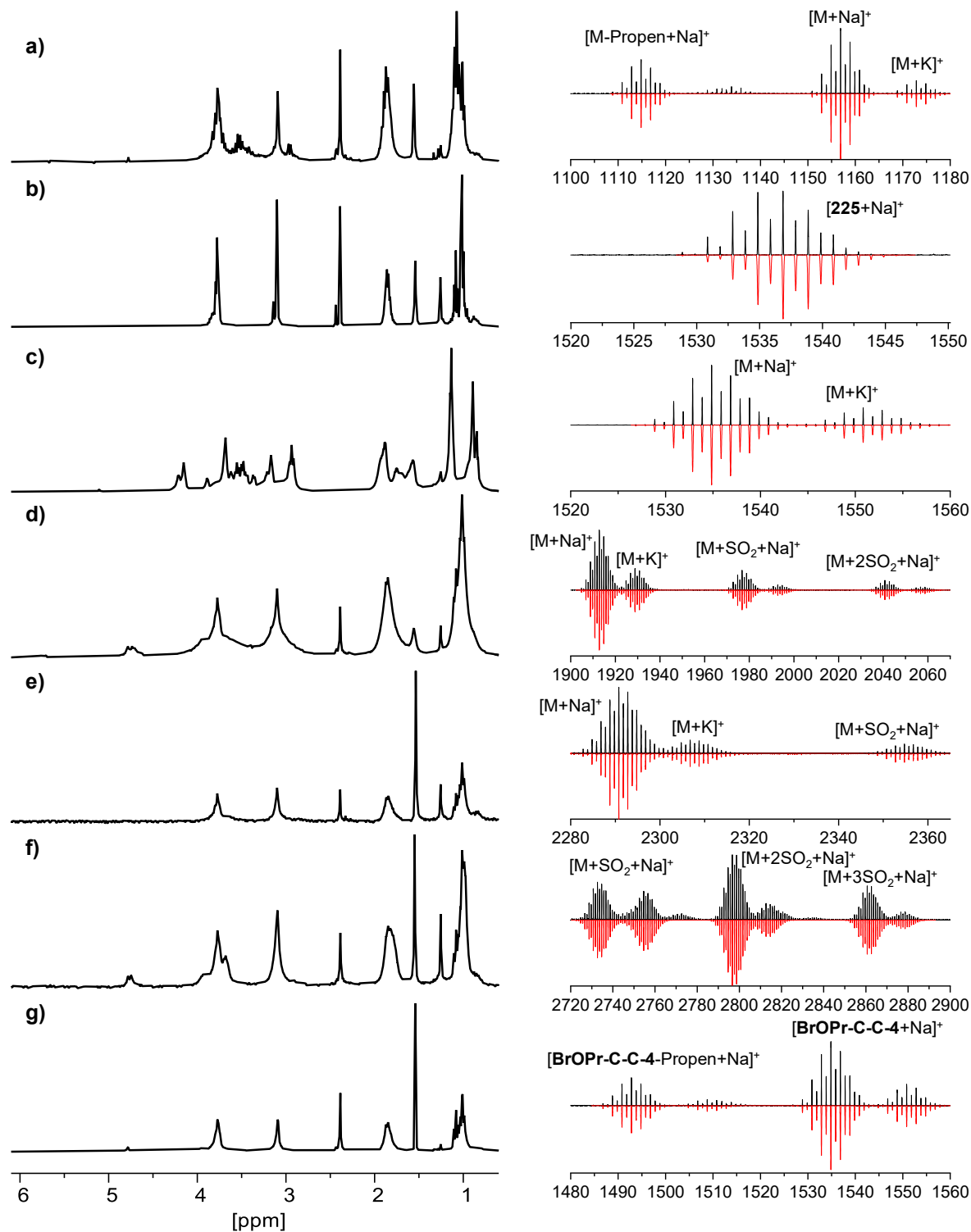


Abbildung 735: Links: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (301 MHz, CDCl_3), rechts: MS-MALDI (schwarz: Gemessen, rot: berechnet) des Pyrolyseprodukts ausgehend von a) $\text{BrOPr-SO}_2\text{-3}$, d) $\text{BrOPr-SO}_2\text{-5}$, e) $\text{BrOPr-SO}_2\text{-6}$, f) $\text{BrOPr-SO}_2\text{-7}$, g) $\text{BrOPr-SO}_2\text{-8}$. Zum Vergleich sind die Spektren der isolierten Spezies 225 (b) und BrOPr-C-C-4 (c) abgebildet.

K. Chemikalienverzeichnis

All commercially available reagents were used without further purification unless otherwise stated.

Acetic acid	Honeywell (99.8%)
Acetic anhydride	Grüssing (99%)
Acetone	Honeywell (99.5%)
Acetonitrile	Sigma Aldrich (99.9%)
Aluminiumoxide	Merck Millipore
Ammonium tetrathiomolybdate	Acros Organics
Azobisisobutyronitril	Sigma Aldrich (98%)
1,4-Benzenedithiol	Sigma Aldrich/BLD (95%)
Bis(1,5-cyclooctadien)di- μ -methoxydiiridium(I)	Sigma Aldrich
Benzyl sulfone	Sigma Aldrich (97%)
Benzyl sulfoxide	Abcr (98%)
Benzylchloro formate	Sigma Aldrich
Bis(pinacolato)diborone	Carbolution (100%)
2,2'-Bipyridyl	Sigma Aldrich
BINAP (\pm)	Acros Organics (98%)
Bis(cyclooctadiene)nickel(o)	Sigma Aldrich
1-Bromhexan	Sigma Aldrich (98%)
2-Bromobenzyl mercaptane	Alfa Aesar
3-Bromobenzyl mercaptane	Sigma Aldrich
4-Bromobenzyl bromide	Fluorochem
1-Butanol	Sigma Aldrich (99.9%)
<i>n</i> -Buthyl lithium (2.5M in hexane)	Acros Organics
Bromine	Sigma Aldrich (99%)
(1-Bromoethyl)benzene (\pm)	Sigma Aldrich (97%)
Celite [®]	Intitute Stock
2-Chlorobenzyl mercaptane	Sigma Aldrich
Chloroform	Fisher Scientific
Chloroform (HPLC/GPC)	Merck (Analysis grade)
Chloroform-d	Sigma Aldrich (99.9%)
1,5-Cyclooctadiene	Sigma Aldrich
<i>N</i> -(<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)-L-cysteine methyl ester	Sigma Aldrich (97%)
DIBAL-H (1 M in toluene)	Sigma Aldrich
1,2-Dibromotetrachloroethane	Sigma Aldrich (97%)
1,2-Dichlorobenzene-d ₄	Acros Organics
2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-quinone	Sigma Aldrich
Dichloromethane	VWR Chemicals (99%)
Dichloromethane (HPLC/GPC)	Fisher Scientific (99.8%)
Dichloromethane-d ₂	Acros Organics
Diethyl ether	Honeywell (Reagent grade)
2,6-Dimethylcyclohexa-1-one	Alfa Aesar (99%)
Dimethylformamide	Fisher Scientific

4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin	Sigma Aldrich (98%)
Dysprosium(III)trifluoromethansulfonate	Sigma Aldrich (98)
Ethanol	Honeywell (98%)
Ethyl acetate	Fisher Scientific (99%)
Glyoxal (40% in water)	Sigma Aldrich
Hexamethylenetetraamine	Grüssing (99%)
<i>n</i> -Hexane (HPLC)	Fisher Scientific (98%)
1-Hexyne	Acros Organics (98%)
Hydrobromic acid (33wt% in AcOH)	Sigma Aldrich
Hydrobromic acid (48% in water)	Honeywell (>48%)
Hydrochloric acid	Sigma Aldrich
Hydrogen peroxide (36wt% in water)	Sigma Aldrich
1,4-Hydroquinone	Acros Organics
Iodine	Grüssing (99.5%)
3-Iodobenzyl bromide	Fluorochem
4-Iodobenzyl bromide	Acros Organics
Lithium aluminium hydride	Merck (Synthesis grade)
Lithium borohydride	Sigma Aldrich (95%)
Magnesium sulfate	Grüssing (99%)
meta-Chlorobnzoic acid	Sigma Aldrich ($\geq 77\%$)
Methanol	Honeywell (99.8%)
3-Methoxybenzyl bromide	Acros Organics
4-Methylbenzyl chloride	Sigma Aldrich
4-Methylbenzyl mercaptane	TCI Chemicals
Methyl-3-(bromomethyl)benzoate	Sigma Aldrich
Methyl- <i>tert</i> -butyl ether	Sigma Aldrich (98%)
Methylthioglyconate	Sigma Aldrich
3-Nitrobenzyl mercaptane	Sigma Aldrich
4-Nitrobenzyl mercaptane	Acors Organics
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Sigma Aldrich (99%)
Oxalic acid	Institute stock
Palladium(II)acetate	Carbolution (99%)
Palladium on carbon (10wt%)	Sigma Aldrich
Paraformaldehyde	Roth
<i>n</i> -Pentane	Honeywell (98%)
Perfluorobenzyl bromide	Sigma Aldrich
Petroleum ether (40-60 °C)	Fisher Scientific
Phosphoric acid	Sigma Aldrich
Potassium carbonate	Grüssing (99%)
Potassium hydroxide (powder)	Sigma Aldrich (Synthesis grade)
Potassium <i>tert</i> -butoxide	Sigma Aldrich (99.99%)
Potassium thioacetate	Sigma Aldrich (98%)
Potassium thiocyanate	Institute stock
Propyl bromide	Sigma Aldrich
Ruthenium(III)chloride	Institute stock
Sodium	Institute stock
Sodium 4-methylsulfonic acid	Sigma Aldrich

Sodium acetate	Grüssing
Sodium chloride	Honeywell (99.5%)
Sodium hydride (60wt% in paraffin oil)	Sigma Aldrich
Sodium hydrogencarbonate	Grüssing (99%)
Sodium hydroxide	Honeywell
Sodium periodate	Sigma Aldrich (99.8%)
Sodium sulfate	Bernd Kraft
Sodium sulfide	Grüssing
Sodium sulfite	VWR Chemicals (95%)
<i>tert</i> -Butanol	Grüssing
<i>tert</i> -Buthyl lithium (1.7 M in pentane)	Sigma Aldrich
Tetrachloromethane	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran	Fisher Scientific
Tetrahydrofuran (dry)	Honeywell (99.9%)
Thiourea	Roth (>99%)
Toluene	Honeywell (99.7%)
Triethylamine	Sigma Aldrich (99.5%)
Triethylphosphite	Sigma Aldrich (99%)
Trifluoroacetic acid	Abcr (99%)
Trifluoromethane sulfonic acid	Sigma Aldrich
4-Trifluoromethylbenzyl bromide	Sigma Aldrich
1,3,5-Trimethoxy benzene	Sigma Aldrich (99%)
2,4,6-Trimethylaniline	Sigma Aldrich
2,4,6-Trimethylbenzyl mercaptane	Alfa Aesar
Trimethyloxonium tetrafluoroborate	Sigma Aldrich
Xylenes	Fisher Chemicals (99%)

L. Abkürzungsverzeichnis

Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bspw.	beispielsweise
°C	Grad Celsius
C-C	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung
C=C	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung
Cbz	Benzyloxycarbonyl
DBU	Diazabicycloundecen
DCC	Dynamisch kovalente Chemie; engl.: <i>dynamic covalent chemistry</i>
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
EA	Elementaranalyse
<i>et al.</i>	und andere; <i>latein: et al.</i>
Fmoc	Fluorenmethoxycarbonyl
g	Gramm

G	Freie Enthalpie
GC-MS	Gaschromatografie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunde
HEPT	Hexaethylphosphortriamid
Hz	Hertz
HMDS	Hexamethyldisilazid
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HMPT	Hexamethylphosphortriamin
HMTA	Hexamethylentetraamin; Urotropin
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie;
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl) 1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	Engl.: <i>International Union of Pure Applied Chemistry</i>
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
LDA	Lithiumdiisopropylamin
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
n. b.	Nicht beobachtet
NBS	N-Bromsuccinimid
n. d.	Nicht definiert
NHC	N-heterozyklisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie (enlg.: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
RARP	Radikal-Anion-Radikal-Paar
r_i	Am Modell berechneter Innenradius
r_s	Solvodynamischer Radius
S.	Seite
T	Temperatur
T_c	Koaleszenztemperatur
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEP	Tolman elektronischer Parameter
TMB	1,3,5-Trimethoxybenzol
z. B.	Zum Beispiel
λ	Wellenlänge
σ	Hammett-Parameter

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, welche mich während des Studiums, sowie der Anfertigung der Dissertation unterstützt haben.

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz dafür bedanken, dass er mir diese weitreichende und herausfordernde Themenstellung anvertraut hat und mich während der vergangenen Zeit stets unterstützte.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Eva Blasco für die freundliche Übernahme des Koreferats bedanken.

Für die Finanzierung meiner Arbeit bedanke ich mich bei dem European Research Council (ERC).

Ein besonderer Dank gilt all den Mitarbeitenden des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, welche mir durch ihre Tätigkeit die Erstellung dieser Arbeit ermöglichten: Dr. Frank Rominger und Margit Brückner für das Vermessen vieler Kristallstrukturen und das endlose Überprüfen auf geeignete Kristalle der großen Zyklen. Die Abteilung für Massenspektrometrie aus Dr. Jürgen Gross, Doris Lang, Matthias Hoyer und Iris Mitsch, welche stets ansprechbar und offen für neue Experimente waren, um die teilweise schwer nachweisbaren Makrozyklen zu detektieren. Dr. Jürgen Graf, der mir in mehreren Fragestellungen weiterhalf und die entsprechenden Experimente ermöglichte, sowie Tanja Coelho und Christian Henke für das Messen zahlreicher NMR-Spektren, insbesondere der DOSY-Messungen. Meinen ganz besonderen Dank an Ute Gärtner und Petra Krämer, die stets freundlich, tatkräftig und hilfsbereit waren. Bei Fragen zur Instandhaltung, Bestellungen, Spezialmessungen und das ein oder andere Gespräch. Vielen Dank, dass ich mich immer auf euch verlassen konnte! Ich bedanke mich bei Eva-Maria Waldherr, Janine Tornow-Gaisbauer und Nicole Rast für die administrative Unterstützung und einige interessante Unterhaltungen. Danke auch an Dr. Sven Elbert für die Unterstützung in Form ständiger Bemühungen bestmögliche Arbeitsbedingungen zu gestalten und die Energie, die er in die Arbeitsgruppe steckt.

Der Arbeitskreis aus Kolleg*innen und Mitarbeitenden war eine Fundgrube für Motivation und Fachwissen. Die gute Laune insbesondere im Kaffeezimmer, sowie zahlreiche aufheiternde Aktionen erleichterten den Weg ungemein. Mein ganz besonderer Dank geht an meine hier gewonnenen Freunde: meine ehemalige *work wife* Dr. Fabian Uhrmacher, der mir stets wortwörtlich zur Seite stand und die Arbeit mit Musik begleitete. Dr. Tobias Kirschbaum für die unzähligen Diskussionen zu allen Themen, sowie die tatkräftige Unterstützung bei Abbildungen und stilistischen Fragen. Ich bin froh, dass wir uns bis zum Ende erhalten blieben. Jochen Lauer für viele

hilfreiche wie auch weniger hilfreiche aber amüsante Unterhaltungen, sowie das seit Corona auftretende Event „Kochen mit Jochen“. Lisa Roß für ihre Unterstützung, Spieleabende und das Mitkochen.

Danke auch an meine Studierenden der OCII, sowie insbesondere denen, welche mich im Rahmen ihrer Forschungsarbeiten bei der Erarbeitung von Projekten unterstützten und denen, welche nicht direkt mit mir arbeiteten aber immer für einen Spaß zu haben waren. In OCII hatte ich viel Spaß dabei euch die Sachen beizubringen und wurde mit wirklich großartigen Gruppen belohnt. Hoang Bao Duc Tran, du hast wirklich viel Zeit und Motivation in die Projekte investiert. Danke auch für viele schlechte Witze. Ann Kathrin Bergmann, bleib so motiviert. Verena Waibel, es hat mich sehr gefreut, dass du trotz des Wechsels zum Lehramt noch so viel Energie aufgebracht hast und dein Projekt so ertragreich ausgearbeitet hast. Laura Naumann, Maxi Heldner und Julian Petry ich glaube jeder/ jedem von euch habe ich einen Käsekuchen geschuldet und auch gebracht, das nicht ohne Grund. Danke für die schöne Zeit.

Für das Lektorat möchte ich mich bei Saskia Braun, Kirsten Emler, Giada Galow, Anika Haidisch, Mattes Holsten, Tobias Kirschbaum, Christoph Keck, Florian Kratzer, Jochen Lauer, Lisa Roß, Fabian Uhrmacher und Anita Ullrich ganz herzlich bedanken.

Meine Freunde und Familie, vielen lieben Dank für euer Vertrauen und die Geduld, sowie die tatkräftige Unterstützung. Es war sicher nicht immer leicht mit mir und ich bedanke mich ausdrücklich bei euch, dass ihr mich immer verständnisvoll empfangen habt. Ich freue mich auf die kommenden Jahre mit euch, in denen ich mir wieder mehr Zeit für euch nehmen werde. Danke an meine Eltern, für einfach alles. Eure Unterstützung in Form von Urlaub, gekochtem Essen und vor allem ganz viel Verständnis, hat mir sehr geholfen. Danke an meine engen Freunde: Rico, Cedric und Florian für die Flexibilität bei unseren Verabredungen und viel gute Laune.

Zuletzt, aber mit am wichtigsten, mein größter Dank an Giada Maria Galow, welche trotz Dissertationsstress und einer Pandemie nicht von meiner Seite gewichen ist und am 26.08.2020 meine Ehefrau wurde. Danke für all die Entlastungen in besonders beanspruchenden Phasen, die guten Zusprüche, das Verständnis und vieles, vieles mehr. Dieser Absatz wird deinem Einsatz nicht gerecht, doch werde ich den lieber in Taten als Worten aufzuwiegen wissen.

Gelpermeationschromatografie, dich vergess' ich sicher nie.

Tag und Nacht bist du gelaufen, mussten viel Lösungsmittel kaufen.

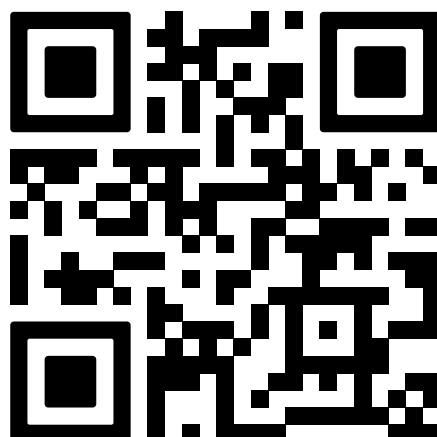
Stufe um Stufe bin ich gerannt, die Stoppuhr stets in meiner Hand.

*Nun muss ich geh'n, doch auch gesteh'n: ich wünsch' dich weiterhin in guten Händen,
doch vermissen werd' ich dich, wenn, in großen Abständen.*

Elektronische Originaldaten

Alle unbearbeiteten Originaldaten des Experimentalteils und Anhangs sind im Internet auf heiDATA frei verfügbar unter:

<https://doi.org/10.11588/data/L6KAY4>



Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Makrozyklische Schwefelverbindungen und deren Postfunktionalisierungen“ handelt es sich um eine 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 Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen 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.

Weinheim, 01.02.2023

Ort und Datum



Unterschrift