Die vorliegende Inaugural-Dissertation behandelt die Ergebnisse der Promotionsarbeiten von M.Sc. Mattes Holsten, die in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt wurden.

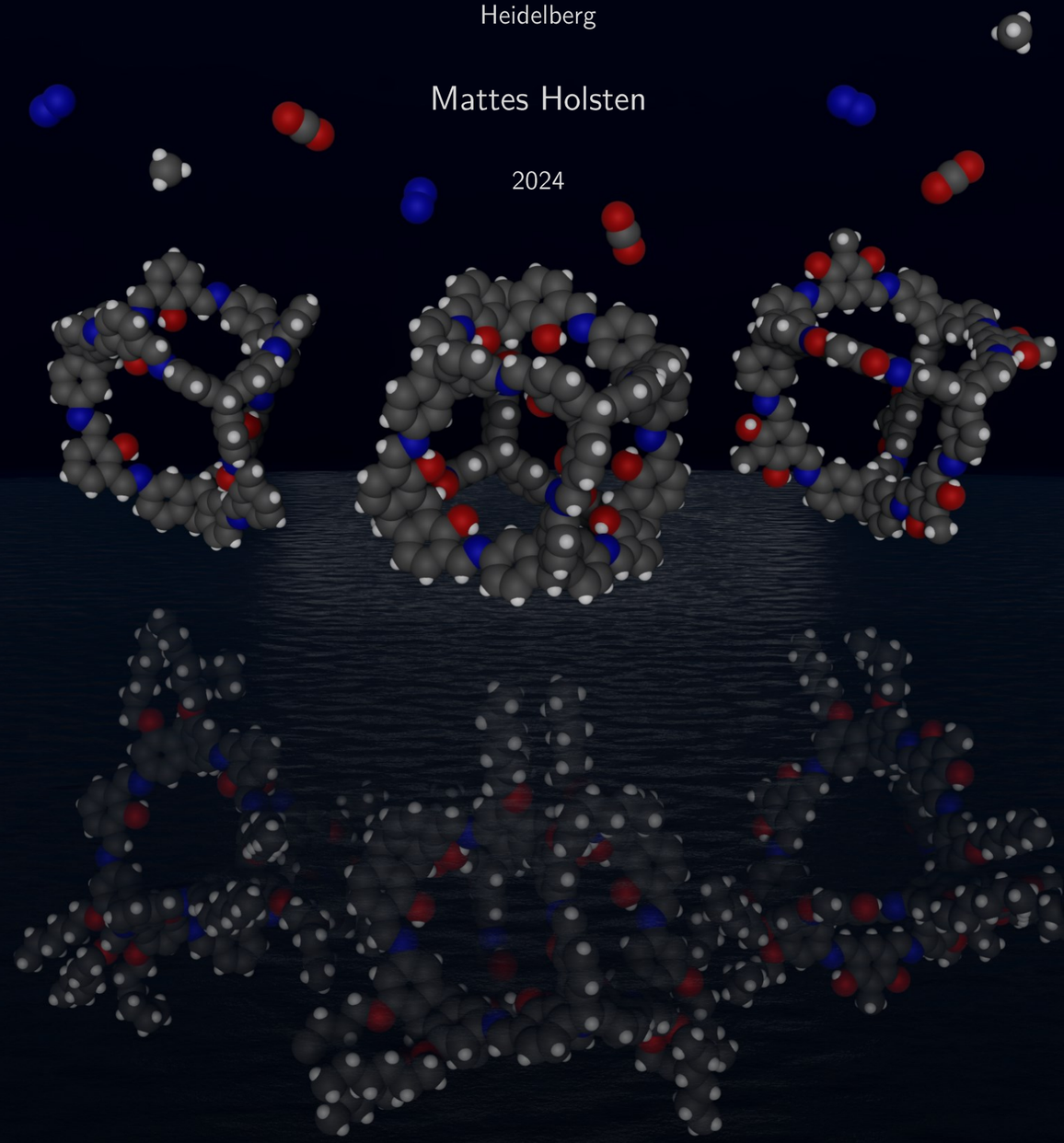
Löslichkeitsmodifizierte poröse organische Käfigverbindungen

Löslichkeitsmodifizierte poröse organische Käfigverbindungen

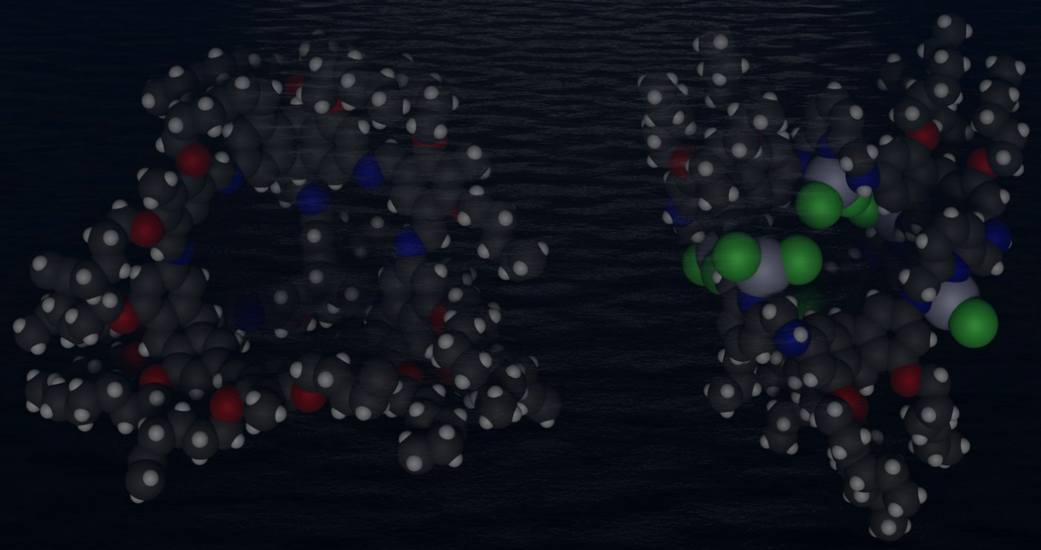
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

Mattes Holsten

2024



Inaugural-Dissertation – Mattes Holsten



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften

der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

M.Sc. Mattes Holsten

aus Rotenburg (Wümme)

Januar 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.2024

Löslichkeitsmodifizierte poröse organische Käfigverbindungen

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz

Prof. Dr. Eva Blasco

Die vorliegende Arbeit wurde vom Mai 2019 bis Januar 2024 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383–9390: *Soluble Congeners of Prior Insoluble Shape-Persistent Imine Cages.*

M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116: *Single Crystals of Insoluble Porous Salicylimine Cages.*

In Vorbereitung befindliche Veröffentlichungen:

M. Holsten, L. Naumann, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Manuskript in Vorbereitung: Synthesis of 2H-Benzo[e][1,3]thiazine Compounds in a One-Step Reaction from Thiophenol Derivatives*

Angemeldetes Patent:

M. Mastalerz, M. Holsten, L. Naumann, *Method for Producing Aromatic Thiazines or Selenazines*, EP23179741.6. Europäisches Patentamt.

Urheberrechte

Teile dieser Dissertation wurden nachgedruckt oder mit Genehmigung angepasst aus:

M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383–9390. https://doi.org/10.1002/chem.202100666 © 2021 Die Autoren. Chemistry – A European Journal publiziert von Wiley-VCH GmbH. Lizenznummer: 5706030218057.

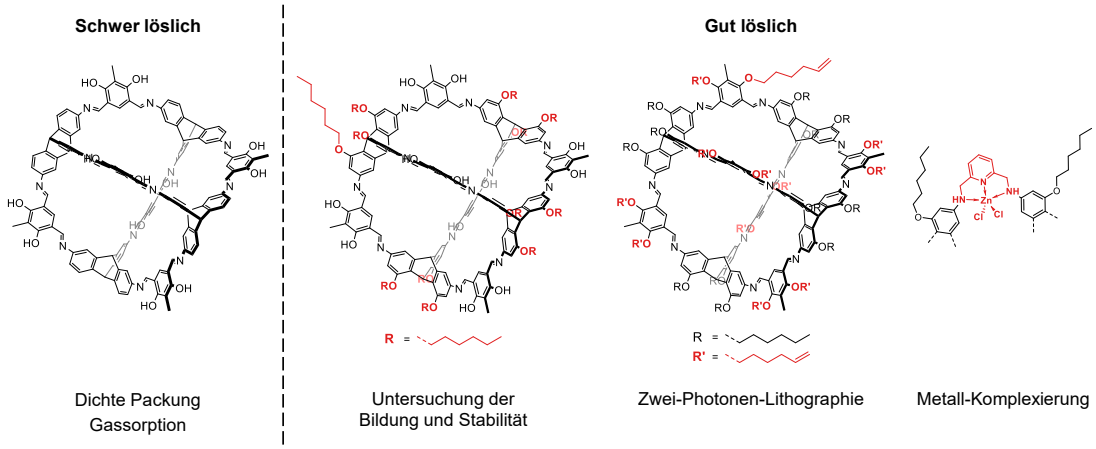
M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116 © 2023 Die Autoren. Chemistry – A European Journal publiziert von Wiley-VCH GmbH. Lizenznummer: 5706030031909.

Kurzzusammenfassung

Poröse organische Käfigverbindungen eignen sich aufgrund ihrer intrinsischen Kavitäten für Wirt-Gast-Anwendungen wie bspw. Gasseparation. Da besonders rigide Käfig-Strukturen geringe Löslichkeiten aufweisen, beschränkt es deren Charakterisierbarkeit, weitere Verarbeitbarkeit und somit deren Anwendungsspektrum.

In der vorliegenden Arbeit wird anfangs gezeigt, wie drei rigide, schwer lösliche Imin-Käfige als kristallines Material aus der Synthesemischung erhalten werden konnten. Gassorptionsuntersuchungen dieser Käfige zeigten, dass ein hoher Kristallinitätsgrad zwar die Kapazität an adsorbiertem Gas auf bis zu 22.1 wt% CO_2 erhöhte, jedoch amorphes Material eine höhere Gasselektivität aufwies. Die Löslichkeit dieser Käfige konnte unter Verwendung von 3,6,15-Triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycen als Synthese-Baustein erhöht werden. Durch die erhöhte Löslichkeit konnten Erkenntnisse zum Bildungsmechanismus und ihrer Stabilität in Lösung gewonnen werden, wobei ein triptycenbasierter Kubus unter den getesteten Käfigen am stabilsten war. Darüber hinaus eröffnete die Substitution eines dieser Käfige mit Hexen-Ketten die Möglichkeit, Imin-Käfige mittels Zwei-Photonen-Lithographie zu polymerisieren. Dabei trat neben der gewollten auch spontane Polymerisation auf. Zusätzlich konnte ein pyridinbasierter Amin-Käfig hergestellt und für die Komplexbildung mit sechs Zink(II)-Kationen verwendet werden. Hierbei zeigte die Festkörperstruktur dieses Komplexes ein Auftreten von zwei penta- und vier tetrakoordinierten Zink(II)-Komplexen in demselben Käfig. Eine darauffolgende Catenanbildung mit Makrozyklen-Präkursoren war aufgrund des ausbleibenden Ligandenaustauschs nicht möglich. In einem Nebenprojekt konnte zusätzlich eine neue Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazinen und -selenazinen sowie eine zweifache Oxidation zu 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-2,4(3*H*)-dionen entwickelt werden.

Die vorliegenden Ergebnisse erweitern das Verständnis vom Packungsverhalten von organischen Käfigverbindungen und bieten eine Basis zur Synthese von weiteren rigiden Käfigen als Monomere im 3D-Druck oder als Gerüste für Catenanbildungen. Weiterhin könnte die gefundene Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazinen und -selenazinen sowie ihrer oxidierten Derivate zur Entwicklung neuer Medikamente beitragen.

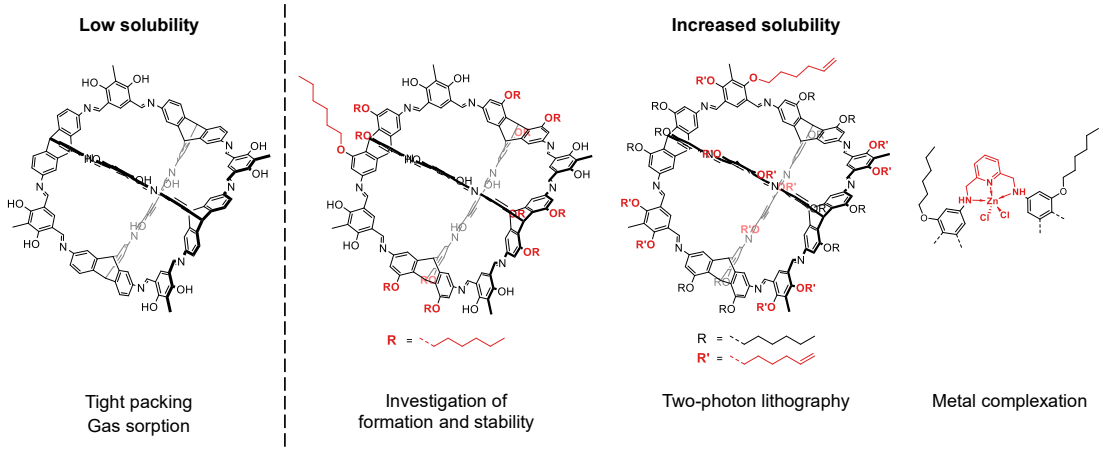


Abstract

Due to their intrinsic porosity cage compounds are suitable candidates for host-guest applications like gas separation. Since rigid cage structures show low solubility in various solvents, they often cannot be characterised sufficiently, and further processing is hampered. This leads to a restriction of their applicability.

In the thesis present it is shown, how three rigid and low soluble cage compounds can be obtained as crystalline material directly from the synthesis mixture. Gas sorption investigations revealed that a high degree of crystallinity led to increased gas sorption capacities of up to 22.1 wt% CO_2, but amorphous material showed greater gas selectivity. The solubility of these cages could be risen by using 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene as building block. Caused by their increased solubility investigations regarding their mechanism of formation and stability in solution could be conducted. Here, a triptycene-based cube showed the highest stability from the tested caged. Additionally, substituting of one of these cages with hexene chains led to an imine cage being polymerizable using two-photon lithography. During lithography process, the cage material showed spontaneous polymerisation besides intended polymerisation. Also, a pyridine-based amine cage was synthesised in order to form complexes with six zinc(II) cations. The solid-state structure of the obtained product showed two penta- and four tetra-coordinated complexes being apparent in the same cage. A subsequent catenane formation using macrocycle precursors was not possible due to failed ligand exchange. In a side project, a new synthesis of 2*H*-benzo[e][1,3]thiazine and -selenazine derivatives as well as a twofold oxidation to 2*H*-benzo[e][1,3]thiazine-2,4(3*H*)-dione derivatives were developed.

The results being present extend the understanding of packing behaviour of organic cage compounds and provide a basis for synthesising of rigid cages as monomers in two-photon lithography or as scaffolds for catenane formation. Furthermore, the obtained syntheses of 2*H*-benzo[e][1,3]thiazine and -selenazine derivatives and their oxidation could be part of developing new active pharmaceutical ingredients.



Inhaltsverzeichnis

I Einleitung 1

1 Poröse organische Käfigverbindungen 1

1.1 Imin-Käfige – Synthese, Triebkräfte und Gassorptionseigenschaften 2
1.2 Käfig-Metallkomplexe 9
1.3 Käfig-Catenane 14
1.4 Postfunktionalisierung von organischen Käfigverbindungen zur Stabilisierung des Käfiggerüsts 17
1.5 Arbeitsgruppeninterne Vorarbeiten zur Synthese von löslichen organischen Käfigen 20

2 Zielsetzung 21

II Ergebnisse und Diskussion 23

3 Packung und Gassorption von schwer löslichen rigiden organischen Käfigen 23

3.1 Ausgangspunkt: Reproduktion von literaturbekannten Bedingungen 23
3.2 Änderung der Synthesebedingungen, um die Kristallinität zu erhöhen 26
3.3 Einkristall-Röntgenstrukturen der Käfige $\mathbf{10_{kr}}$-$\mathbf{12_{kr}}$ 30
3.4 Untersuchung der Kristallinität der erhaltenen Käfige und Synthese von amorphen Modifikationen 34
3.5 Porosität und Gassorption der kristallinen und amorphen Materialien 40

4 Hexyloxy-Substitution zur Verbesserung der Löslichkeit der Käfigverbindungen 49

4.1 Synthese eines dreifach hexyloxysubstituierten Triaminotriptycen-Derivats 49
4.2 Einsatz des synthetisierten Triaminotriptycens zur Darstellung von löslichen Käfigverbindungen 52
4.3 ^{1}H-NMR-Analyse der [4+6]-*endo*-Käfige bei verschiedenen Temperaturen 55
4.4 Reaktions-Kontrolle mittels rGPC und ^{1}H-NMR-Spektroskopie 62
4.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Käfige **60**-**63** 65
4.6 Untersuchung der Stabilität der löslichen Käfigverbindungen 70

5 Ein hexensubstituierter Käfig zur Verwendung im 3D-Druck 75

5.1 Einführung: Zwei-Photonen-Lithographie 75
5.2 Einführung: Darstellung von porösen 3D-gedruckten Materialien 77
5.3 Nucleophile Substitution von Käfig **62** 79
5.4 Untersuchung der Druckbarkeit des Käfigs **64** 83

6 Bildung eines Käfig-Metallkomplexes zur Synthese von Käfig-Makrozyklen-Catenanen 85

6.1 Synthese eines pyridinbasierten organischen Käfigs **65** 85
6.2 Synthese eines Zink-Pyridin-Modellkomplexes **68** 91

6.3 Synthese eines Zink(II)-chlorid-Käfig-Komplexes **69** 96
6.4 Synthese zweier Bipyridin-Derivate **76** und **77** als Präkursoren für die Catenierungsversuche 103
6.5 Versuche zum Austausch der Chlorid-Liganden mit Bipyridin-Derivaten 107

7 Exkurs: Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazinen 113

7.1 Reaktion zwischen Thiophenol und Hexamethylentetramin 113
7.2 Anwendungen und bisherige Synthesen von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Derivaten 115
7.3 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Synthese mit verschieden substituierten Edukten 118
7.4 Pinnick-Oxidation zur weiteren Funktionalisierung 125

8 Zusammenfassung und Ausblick 129

Literaturverzeichnis 131

Appendix 141

I Einleitung

1 Poröse organische Käfigverbindungen

Durch den voranschreitenden wissenschaftlichen Fortschritt werden Trennprobleme wie z. B. die Trennung von strukturell ähnlichen Verbindungen[1] oder die Aufreinigung von industriellen Gasgemischen zur Verringerung von Umweltbelastungen[2] immer komplexer oder erhalten eine höhere Dringlichkeit. Hierbei rückten mikro- und mesoporöse Materialien mit Porengrößen < 50 nm[3] (Abbildung 1.1) zunehmend in den Fokus der Forschung, da sie eine Kombination aus hohen spezifischen Oberflächen und maßgeschneiderten Eigenschaften wie Polarität und Selektivität bieten. Unter der Fülle an verschiedenen mikro- und mesoporösen Materialien zeichnen sich poröse organische Käfigverbindungen[4] einerseits durch ihren diskreten molekularen Aufbau, aber auch durch ihre kovalent miteinander verknüpften Bausteine aus. Durch die kovalenten Bindungen sind die resultierenden Strukturen im Vergleich zu wasserstoffverbrückten Kapseln[5] weniger von der Art des umgebenen Lösungsmittels bzw. den Kristallisationsbedingungen abhängig. Außerdem wird bei porösen organischen Käfigverbindungen auf teils selten vorkommende Metall-Ionen, wie sie bei metallorganischen Käfigverbindungen[6] Einsatz als strukturgebendes Mittel finden, verzichtet. Des Weiteren können poröse organische Käfige irreversibel postfunktionalisiert[7] werden, um ihre Käfigstruktur zu stabilisieren. Aufgrund ihres diskreten molekularen Aufbaus weisen sie im Gegensatz zu kovalenten organischen,[8] metallorganischen[9] und wasserstoffverbrückten Gerüstverbindungen[10] eine erhöhte Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln auf, was ihre Prozessierbarkeit vereinfacht. Ihre Porosität im Festkörper kann durch Ändern der Kristallisationsbedingungen[11] oder Einführen peripherer Substituenten[12] variiert werden. Ebenso können sie aufgrund ihrer Löslichkeit auf Quartzkristallmikrowagen[13] oder Gaschromatographiesäulen[14] abgeschieden bzw. in Membranen[15] eingebettet werden. Zusätzlich können aus diesen molekularen Poren durch den gezielten Einsatz von Substituenten poröse Flüssigkeiten[16] oder Gläser[17] generiert werden.

Ein Beispiel für die Synthese von organische Käfigverbindungen ist die dreifache Amid-Kupplung von 1,3,5-Tri(aminomethyl)benzol und einem Säurechlorid-Käfig-Präkursor aus dem Jahre 1984, wobei der Käfig in 13% Ausbeute erhalten wurde.[18] Mit der Einführung der dynamisch kovalenten Chemie (engl.: *dynamic covalent chemistry*, DCC) von Lehn, 1999,[19] konnten komplexere Käfigverbindungen in höheren Ausbeuten unter Zuhilfenahme von reversiblen Bindungsbildungen synthetisiert werden. Diese Reversibilität ermöglicht es, dass thermodynamisch ungünstige Verknüpfungen korrigiert und so die thermodynamisch bevorzugten Verbindungen erhalten werden. Unter Zuhilfenahme der dynamisch kovalenten Chemie können abhängig von der Struktur und den funktionellen Gruppen der Bausteine verschiedene Käfig-Geometrien[20] erhalten werden. Für Käfig-Synthesen eignen sich insbesondere Imin-Kondensationen,[4b, 4c, 11c, 21] Boronester-[22] oder Boroxin-Bildungen,[23] Alkin-Metathesen,[24] Disulfid-,[25] und Hydrazon-Bildungen.[26]

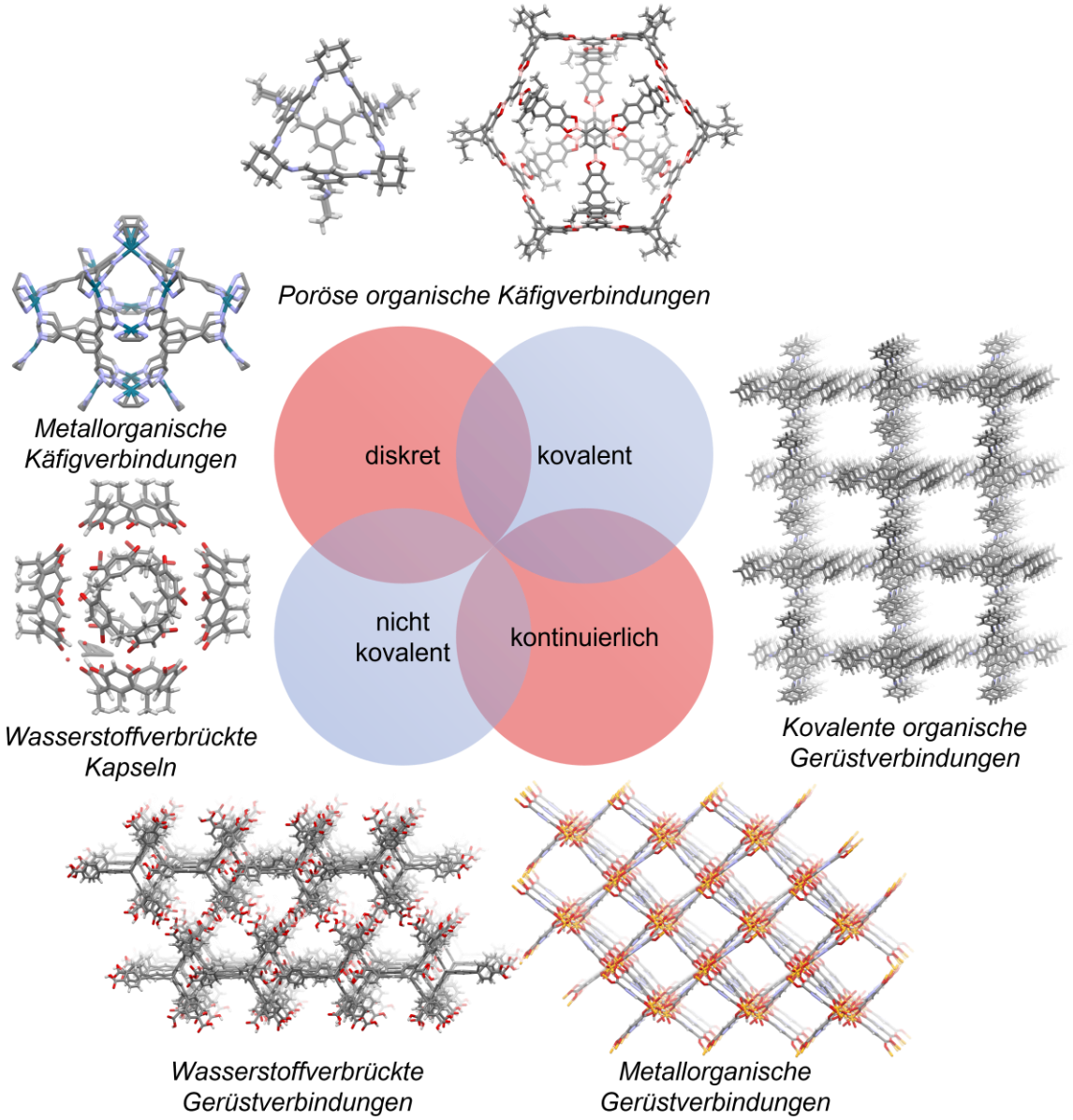


Abbildung 1.1. Übersicht über ausgewählte Arten von porösen Materialien. Hierbei wird zwischen dem Aufbau der Struktur (diskret/kontinuierlich, rote Kreise) und die Art der chemischen Bindungen (kovalent/nicht kovalent, blaue Kreise), welche die Bausteine zusammenhalten, unterschieden. Beispiele für poröse Materialklassen sind: poröse organische Käfigverbindungen (CCDC-720850,[21c] CCDC-948612),[22b] kovalente organische Gerüstverbindungen (CCDC-1002037),[27] metallorganische Gerüstverbindungen (CCDC-2078717),[28] wasserstoffverbrückte Gerüstverbindungen (CCDC-1865242),[29] wasserstoffverbrückte Kapseln (CCDC-1207879)[30] und metallorganische Käfigverbindungen (CCDC-1148700).[31] Lösungsmittelmoleküle wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, rosa: Bor, orange: Aluminium, blau-grün: Palladium.

1.1 Imin-Käfige – Synthese, Triebkräfte und Gassorptionseigenschaften

Von den genannten Synthesemöglichkeiten ist die Imin-Kondensation die meistgenutzte Methode. Ein Beispiel für einen Imin-Käfig stellt ein 2006 synthetisierter [12+6]-Käfig ([Amin-Bausteine + Aldehyd-Bausteine]) bestehend aus zwölf 1,2-Diaminoethan- und sechs Calix[4]resorcinarentetraaldehyd-Einheiten dar.[21a] Drei Jahre Später, 2009, synthetisierten Tozawa *et al.* neben dem bereits bekannten [6+4]-Imin-Käfig **3**[32] die ebenfalls auf

1,2-Diaminoalkyl-Verbindungen basierenden Käfige **1** und **2** (Abbildung 1.2). Hierbei verglichen sie das Packungsverhalten von **1-3** im Festkörper sowie deren Gassorptionseigenschaften.[21c] Während der Synthese fielen diese Käfige als kristallines Material aus, was deren Bildung im Vergleich zur Polymerisation begünstigte.

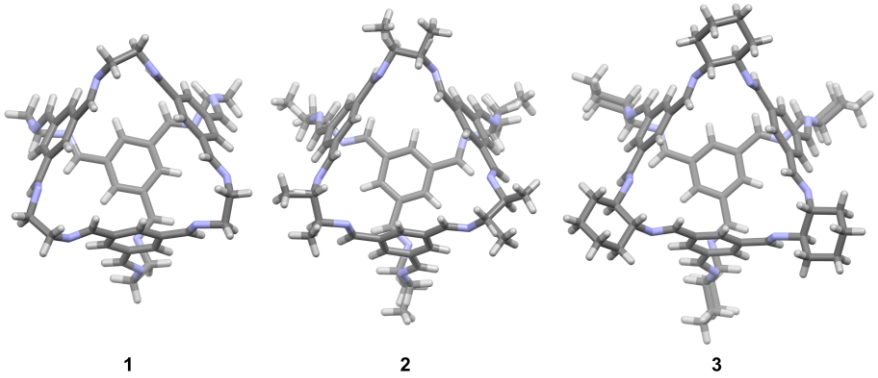


Abbildung 1.2. Einkristall-Röntgenstrukturen der organischen Imin-Käfigverbindungen **1** (CCDC-720848), **2** (CCDC-720849) und **3** (CCDC-720850). **2** zeigt je zwei Methyl-Gruppen pro Amin-Baustein aufgrund der Fehlordnung der Methyl-Gruppen im Kristallverbund. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, blau: Stickstoff. Die Abbildung wurde in veränderter Form aus Referenz [21c] (T. Tozawa, J. T. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsa, A. M. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973-978. https://doi.org/10.1038/nmat2545) reproduziert. Reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature unter der Lizenznummer 5704920682363.

Noch vor Tozawa *et al.* synthetisierte Mastalerz den ebenfalls oktaedrischen Käfig **6** bestehend aus vier 2,7,14-Triaminotriptycen-Einheiten **4** und sechs 4-*tert*-Butyl-2,6-diformylphenol-Molekülen **5** (Abbildung 1.3).[21b] Aufgrund der rigiden Struktur der Triptycen-Bausteine und π,π -Stapelungen der aromatischen Amino- und Aldehyd-Bausteine kristallisierte **6** während dessen Synthese aus der Reaktionslösung in Tetrahydrofuran aus. Dies führte zwar zu einer bevorzugten Bildung des Käfigs, erschwerte jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit dessen Charakterisierung. Zur Erhöhung der Löslichkeit wurde auf eine Postfunktionalisierung mittels Reduktion der Imin-Gruppen zurückgegriffen. Das resultierende Amin-Derivat wies eine im Vergleich zum Imin-Käfig erhöhte Löslichkeit auf und konnte vor allem durch NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert werden.[21b] Später wurde herausgefunden, dass sich der Käfig **6** in heißem Dimethylsulfoxid löst und Verbindung **6** konnte mithilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.[33] Da eine gute Löslichkeit ein zentraler Vorteil von porösen organischen Käfigverbindungen gegenüber bspw. kovalenten Gerüstverbindungen ist, untersuchten Schneider *et al.* die Löslichkeit von **6** durch Ersetzen der peripheren *tert*-Butyl-Gruppen (**7-9** und **10**). Ein Käfig-Derivat mit peripheren Methyl-Gruppen (**7**) zeigte ebenfalls eine geringe Löslichkeit, während ein Käfig ohne löslichkeitsvermittelnde Gruppen (**10**) so schwer löslich war, dass er nicht von Syntheseintermediaten getrennt werden konnte.[11c, 34]

Um den Einfluss von *exo*-ständigen Hydroxy-Gruppen auf die Löslichkeit und die Gassorptionseigenschaften zu untersuchen, tauschten Schneider *et al.* den Aldehyd-Baustein von **6** gegen 3,5-Diformyl-2,6-dihydroxytoluol aus. Der daraus resultierende [4+6]-Käfig **11** konnte im Gegensatz zu **6** nur in *N*,*N*-Dimethylformamid bei 110 °C erhalten werden (Abbildung 1.3). Ebenso wie Käfig **6** präzipitierte **11** aus der Reaktionsmischung und war schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.[21d, 34]

Elbert *et al.* erhöhten die Rigidität der triptycenbasierten Käfige weiter, indem sie 2,7,14-Triformyl-1,8,13-trihydroxytriptycen als Aldehyd-Baustein verwendeten. Daraus erhielten sie den [4+4]-Kubus **12** (Abbildung 1.3). Ebenso wie **6** und **11** war der erhaltene Käfig schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und fiel während dessen Synthese aus der Reaktionslösung aus. Um ein besseres Verständnis des Syntheseverlaufs zu erhalten, untersuchten Elbert *et al.* die Reaktionsmischung in definierten Zeitabständen mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Hierbei fanden sie heraus, dass sich zu Beginn der Reaktion kleinere Oligomere bildeten, die zum Ende der Reaktion in den Käfig aufgingen. Es wurden während der Reaktionsdauer keine Signale mit einem höheren Masse-zu-Ladung-Verhältnis als das von **12** detektiert, woraus die Annahme entstand, dass sich neben dem Käfig keine größeren polymeren Nebenprodukte gebildet haben. Das Infrarotspektrum des erhaltenen Käfigs zeigte jedoch auch Banden, die Aldehyd-Funktionalitäten zugeordnet werden konnten, was auf eine teilweise unvollständige Bildung des Käfigs hindeutete.[21e, 35]

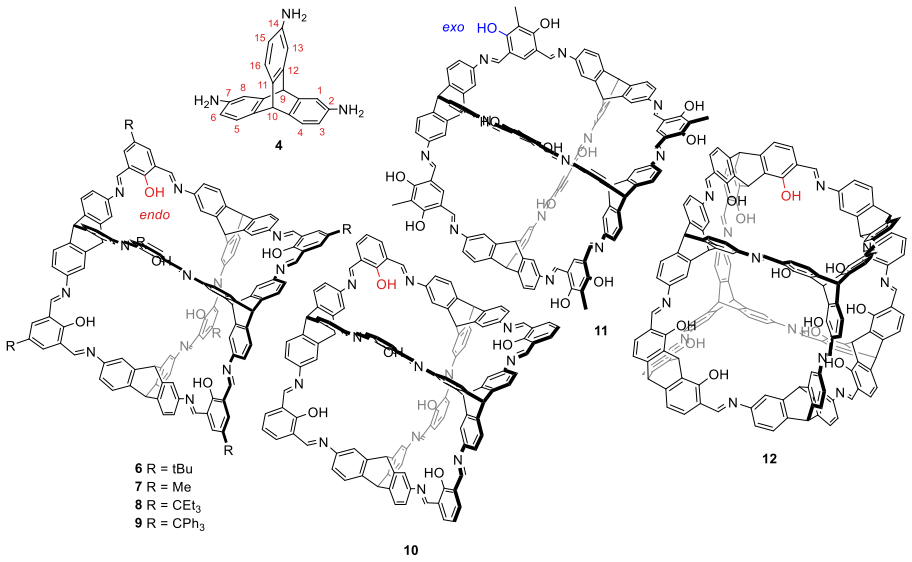
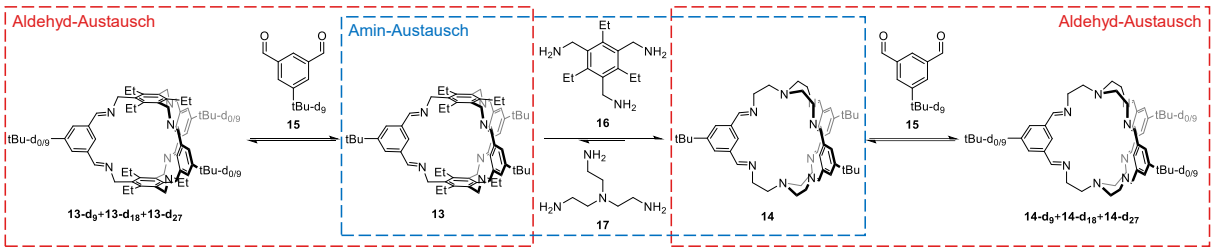


Abbildung 1.3. 2,7,14-Triaminotriptycen **4** mit der Nummerierung nach der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (engl.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) für Triptycen-Derivate.[36] 2,7,14-Triaminotriptcyenbasierte poröse organische Käfigverbindungen **6**-**12** von Mastalerz,[21b] Schneider *et al.*[11c, 21d, 34] und Elbert *et al.*[21e, 35]

Bei den bisher genannten und vielen weiteren[21f, 21h, 21k, 37] Beispielen von porösen organischen Käfigverbindungen wurde sich die Fällung der Käfige während der Synthese zunutze gemacht, um das thermodynamische Gleichgewicht zugunsten der Käfige zu

verschieben. Bei Systemen, in denen der anvisierte Käfig jedoch löslich in dem Reaktionsmedium ist, funktioniert diese Strategie nicht mehr. In solchen Fällen wurde statt des Käfigs das aus der Imin-Kondensation entstandene Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt. Hierbei machten sich Forschende Wasserabscheider[11c, 38] oder Molekularsiebe in der Reaktionsmischung[12a] zunutze.

Sowohl durch die Fällung der Käfige als auch durch Entfernen des Reaktionswassers während der Synthese kann nicht genau festgestellt werden, ob der gebildete Käfig das nach der dynamisch kovalenten Chemie thermodynamisch bevorzugte Produkt oder ob seine Bildung kinetisch begünstigt ist. Um einen genaueren Einblick in die dynamisch kovalente Chemie von porösen organischen Käfigen zu erhalten, synthetisierten Schick *et al.* zwei [2+3]-Käfige **13** und **14** (Schema 1.1). Der Tri(2-aminoethyl)amin-Käfig **14** blieb in verschiedenen Lösungsmitteln (Chloroform, Dichlormethan, 1,4-Dioxan, Ethanol, Methanol) während der Synthese in Lösung und konnte als thermodynamisches Produkt in Ausbeuten von 76 – 99% erhalten werden. Für den benzylischen Käfig **13** fanden sie ebenfalls Lösungsmittel (Dichlormethan und Toluol), in denen der Käfig löslich war und als Hauptprodukt gebildet wurde (51 – 60%). Daraus leiteten sie ebenso ab, dass der Käfig **13** das thermodynamisch bevorzugte Produkt war. In Lösungsmitteln, in denen **13** schlecht löslich war, wurde er bedingt durch die Gleichgewichtsverschiebung infolge der Fällung des Produkts in höheren Ausbeuten erhalten (58 – 88%). Um weitere Erkenntnisse über die dynamische Natur der Imin-Bildung zu erhalten, brachten Schick *et al.* **13** und **14** jeweils mit ihren deuteriummarkierten Derivaten **13-d$_{27}$** und **14-d$_{27}$** zur Reaktion. Unter den verwendeten Bedingungen erhielten sie für **13** einen geringen Baustein-Austausch in Dichlormethan. Unter Verwendung von Lösungsmitteln, in denen der Käfig eine geringe Löslichkeit zeigte (Acetonitril, Chloroform, 1,4-Dioxan, Ethanol, Methanol, Tetrahydrofuran), erfolgte kein Austausch. Käfig **14** führte trotz besserer Löslichkeit als **13** unter diesen Bedingungen in keinem Lösungsmittel einen Austausch aus, was Schick *et al.* auf eine höhere Stabilität von Iminen bestehend aus aliphatischen Aminen gegenüber benzylischen Aminen zurückführten. Weiterhin überprüften sie, wie die Käfige **13** und **14** jeweils auf Zugabe von deuteriummarkierten Aldehyd-Bausteinen reagierten. Sowohl für **13** als auch für **14** fanden sie infolge von Trifluoressigsäure-Zugabe unabhängig von der Löslichkeit der Käfige eine Erhöhung der Anzahl an Lösungsmitteln, in denen **13** und **14** einen Bausteinaustausch ausführten. Ebenso überprüften Schick *et al.* die These, dass **14** stabiler als **13** sei, indem sie **13** und **14** mit den Amin-Bausteinen des jeweils anderen Käfigs zusammengaben. Hierbei fanden sie heraus, dass Käfig **13** säurekatalysiert in verschiedenen Lösungsmitteln, sofern alle Reaktionsteilnehmer in Lösung blieben, in Käfig **14** überging, jedoch **14** mit dem Amin-Baustein von **13** weniger bevorzugt reagierte.[39]



Schema 1.1. Dynamisches Verhalten der porösen organischen Käfigverbindungen **13** und **14** beim Bausteinaustausch mit Aminen (blaues Rechteck) und deuteriummarkierten Aldehyden **15** (rote Rechtecke).[39]

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Bevorzugung von Käfig-Geometrien vom gewählten Synthese-Lösungsmittel abhängen kann.[40] Zudem beeinflussen auch Konzentration und Temperatur die Frage nach dem thermodynamisch bevorzugten Produkt.[41] Neben der Reaktivität von konkurrierenden Bausteinen und den äußeren Reaktionsbedingungen können strukturelle Faktoren der Bausteine darüber entscheiden, welches das thermodynamisch bevorzugte Produkt ist. Es konnten beim Einsatz chiraler Bausteine chiralitätsabhängige Produktselektivitäten[21k, 37a, 42] beobachtet werden. Dies zeigt, dass die Bildung von organischen Käfigverbindungen durch viele verschiedene Faktoren beeinflusst werden kann. Dieser Umstand erfordert einerseits die Durchführung extensiver Reaktionsoptimierungen für neue Käfige, andererseits eröffnet dies eine Fülle an Werkzeugen zur zielgerichteten Synthese von definierten molekularen Poren für verschiedenste Anwendungen.[4d, 4e]

Eine der am meisten erforschten Anwendungen von porösen organischen Käfigverbindungen ist die Gasseparation durch selektive Adsorption von Gasen.[1b, 2c, 2e, 2f, 11c, 21c-e, 21g, 21k, 33, 37, 43] Durch die Wahl der Käfig-Bausteine[11c, 12b, 44] oder Kristallisationsbedingungen[11] können Porositäten und Selektivitäten je nach anvisiertem Trennproblem variiert werden. Nach Stickstoff sind die gängigsten Gase zur Untersuchung der Gassorptionseigenschaften Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan.[2c, 21c-e, 21k, 33-35, 37b, 43d, 43f]

Stickstoff wird besonders häufig als Adsorptiv verwendet, da sich zum Vergleichen der Porositäten von Käfigverbindungen die aus der Stickstoffsorption ermittelten Brunauer-Emmett-Teller-Oberflächen (BET)[45] eignen. Verbindungen **1-3** (Abbildung 1.2) wiesen bspw. je nach dem Substitutionsmuster der Amin-Bausteine eine Abhängigkeit des Packungsverhaltens und damit auch der Porosität auf. Mit SA_{BET} = 624 m^2 g^{-1} hatte **3** eine höhere BET-Oberfläche als **2** (SA_{BET} = 533 m^2 g^{-1}). Ebenfalls konnte beobachtet werden, dass die Eigenschaften des gewählten Lösungsmittels einen erheblichen Einfluss auf die Porosität der Käfige ausüben. Während bei der Kristallisation von **1** aus Ethylacetat eine BET-Oberfläche von SA_{BET} = 23 m^2 g^{-1} erhalten wurde, rief ein Gemisch aus Dichlormethan und *o*-Xylol als Kristallisationsmedium einen Wert von SA_{BET} = 550 m^2 g^{-1} hervor.[21c] Ähnlich wie bei Käfigen **1-3**[21c] variierten die Gassorptionseigenschaften der Käfige **6-9** (Abbildung 1.3) abhängig von der Wahl der Substituenten in der Käfig-Peripherie. Im Vergleich zu **7** (SA_{BET} = 1291 m^2 g^{-1}), **8** (SA_{BET} = 727 m^2 g^{-1}), und **9** (SA_{BET} = 690 m^2 g^{-1}) zeigte der

schlecht lösliche *tert*-butylsubstituierte Käfig **6** mit SA_{BET} = 1377 m^2 g^{-1} (mikrokristalliner Niederschlag aus der Tetrahydrofuran-Reaktionsmischung)[33] und SA_{BET} = 2071 m^2 g^{-1} (nach Umkristallisation aus Dimethylsulfoxid) die höchste BET-Oberfläche der synthetisierten Käfige (Abbildung 1.4).[11c] Stickstoff-Sorptionsmessungen des [4+6]-*exo*-Käfigs **11** ergaben eine geringere BET-Oberfläche (SA_{BET} = 919 m^2 g^{-1}) im Vergleich zu **6** oder **7**. Trotz der amorphen Morphologie von **11** wies der [4+6]-*exo*-Käfig eine im Vergleich zu **2** und **3** größere BET-Oberfläche auf.[21d, 34] Ähnlich dazu zeigte [4+4]-Kubus **12** im amorphen Zustand eine BET-Oberfläche von SA_{BET} = 1014 m^2 g^{-1}.[21e, 35]

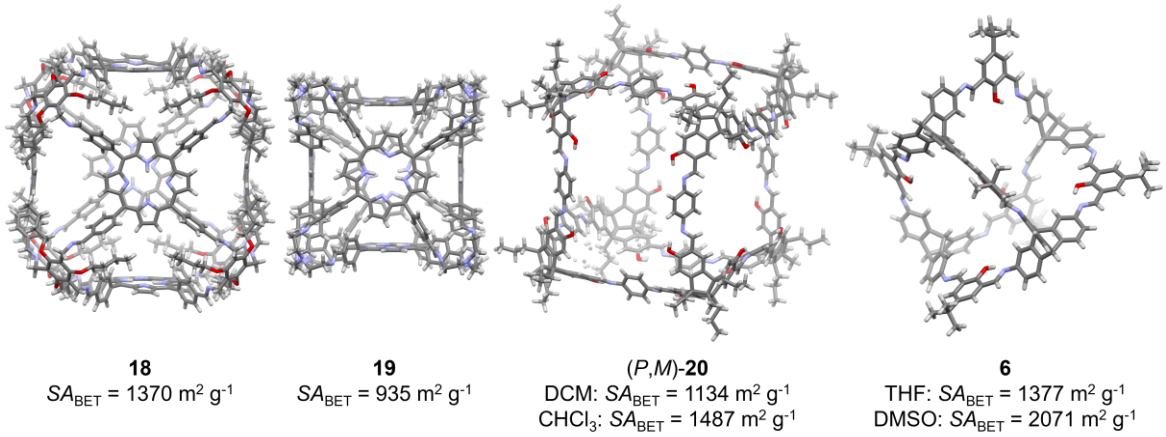


Abbildung 1.4. Einkristall-Röntgenstrukturen von Porphyrin-Boxen **18** (CCDC-1405313) und **19** (CCDC-1405314),[21f] Kubus (*P,M*)-**20** (CCDC-2022633)[21k] und [4+6]-*endo*-tBu-Käfig **6** (CCDC-789520)[11c, 33] mit den ermittelten BET-Oberflächen ((*P,M*)-**20**: synthetisiert aus Dichlormethan (DCM), umkristallisiert aus Chloroform ($CHCl_3$); **6**: synthetisiert aus Tetrahydrofuran (THF), umkristallisiert aus Dimethylsulfoxid (DMSO)). Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

Ebenfalls kubische Käfige wurden von Hong *et al.* untersucht. Hierfür synthetisierten sie die zwei Porphyrin-Boxen **18** und **19** (Abbildung 1.4). Während **18** eine höhere BET-Oberfläche als Kubus **12** aufwies (SA_{BET} = 1370 m^2 g^{-1}), war die von **19** ähnlich dazu (SA_{BET} = 935 m^2 g^{-1}).[21f] Käfige mit ähnlichen BET-Oberflächen wie **18** synthetisierten Wagner *et al.* unter Ausnutzung von chiraler Selbstsortierung. Dazu wurden chirale Tribenzotriquinacen-Bausteine zur Synthese von vier iminbasierten Kuben verwendet. Im Vergleich zum Niederschlag aus der Reaktionslösung in Dichlormethan (SA_{BET} = 1134 m^2 g^{-1}) erreichten sie eine Erhöhung der BET-Oberfläche auf SA_{BET} = 1487 m^2 g^{-1} durch langsames Verdampfen einer Chloroform-Lösung des Käfigs.[21k]

Neben Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan können poröse organische Käfigverbindungen auch zur Adsorption und Aufreinigung anderer Gase verwendet werden. Als Beispiel dafür entstand durch Cokristallisation des (*S*)-Enantiomers von Käfig **3** mit Verbindung **21** (Abbildung 1.5a) ein poröses Material, das in der Lage war, Wasserstoff und Deuterium zu trennen.[43e] Ebenfalls wurde Käfig **3** für die Adsorption von Schwefelhexafluorid[46] und Schwefeldioxid[2e] verwendet, wobei eine postfunktionalisierte Form (**22**) eine höhere Schwefeldioxid-Aufnahme zeigte. Außerdem eignete sich **3** zur Adsorption der

Edelgase Krypton, Xenon und Radon.[1b] Weiterhin wurde Imin-Käfig **23** zur selektiven Trennung von Ethan aus einem Ethan/Ethen-Gemisch untersucht. Er zeigte eine IAST-Selektivität (Theorie der ideal adsorbierten Lösung, engl. *ideal adsorbed solution theory*) für Ethan von S = 1.3-1.4 bei T = 293 K,[43g] was in einem ähnlichen Bereich wie ein bereits bekannter Boronester-Käfig liegt (S = 1.29, T = 273 K, SA_{BET} = 511 m^2 g^{-1}).[22c] Mit SA_{BET} = 1962 m^2 g^{-1}[43g] hatte **23** jedoch eine deutlich größere BET-Oberfläche und erreichte fasst den Wert von Käfig **6** (ΔSA_{BET} = 109 m^2 g^{-1}).[11c] Von allen porösen organischen Käfigverbindungen zeigte ein triptycenbasierter Boronester-Käfig von Zhang *et al.* die bislang größte BET-Oberfläche mit SA_{BET} = 3758 m^2 g^{-1}.[22b] Ebenso konnten triptycenbasierte Imin-Käfige mit unterschiedlich fluorierten Alkylsubstituenten erfolgreich zur Adsorption von gasförmigen perfluorierten Alkanen verwendet werden.[2f]

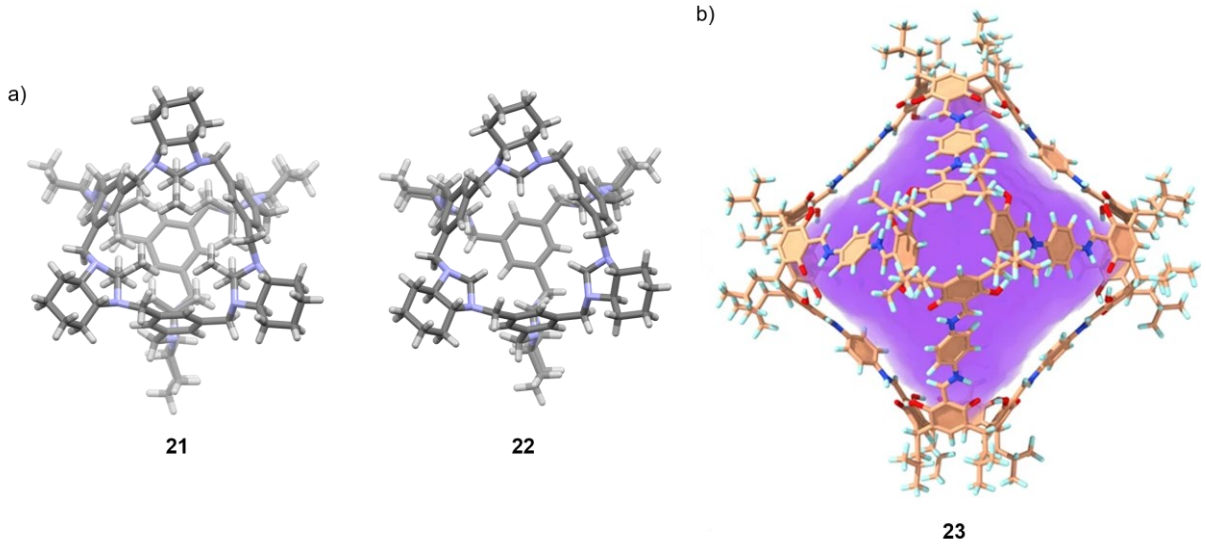
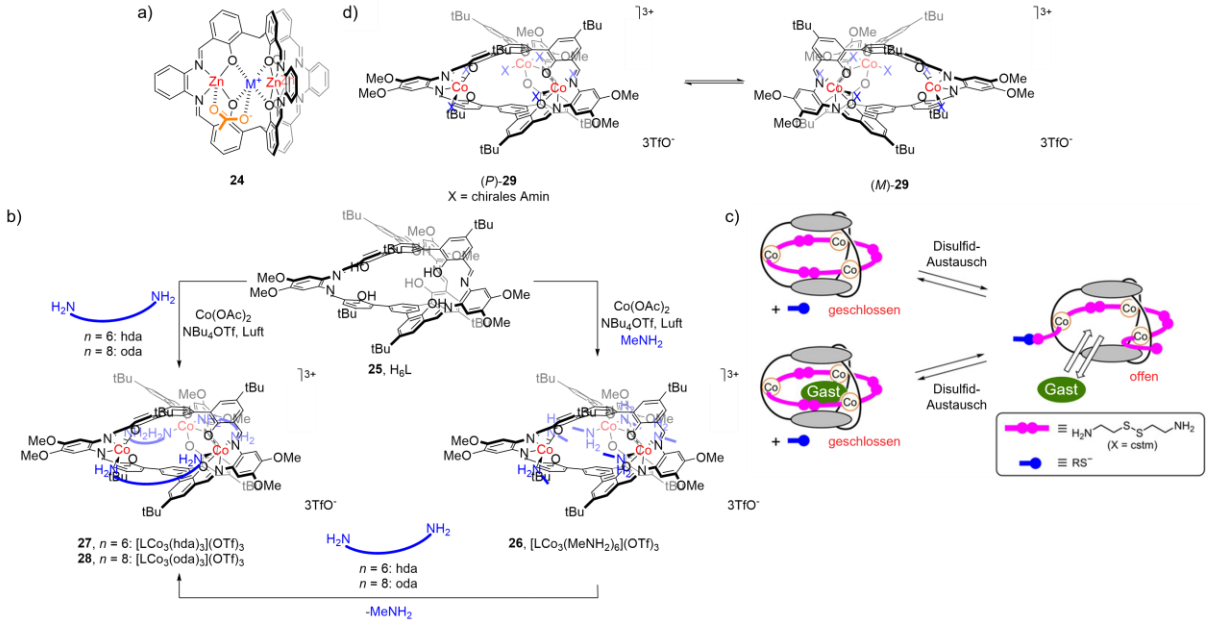


Abbildung 1.5. a) Einkristall-Röntgenstrukturen von **21** (CCDC-1910118)[43e] und **22** (CCDC-1020548)[47] als Stäbchenmodell. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, blau: Stickstoff. b) Einkristall-Röntgenstruktur von **23** als Stäbchenmodell. Elementfarben: orange: Kohlenstoff, hellblau: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff. Die Abbildung wurde mit Veränderungen aus Referenz [43g] (K. Su, W. Wang, S. Du, C. Ji, D. Yuan, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3703. https://doi.org/10.1038/s41467-021-24042-7) übernommen. © 2021 Die Autoren. Nature Communications – veröffentlicht durch Nature Publishing Group. Lizenz: CC-BY-4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

1.2 Käfig-Metallkomplexe

Neben der Gassorption werden poröse organische Käfigverbindungen auch zur Ausbildung von Wirt-Gast-Komplexen mit kleinen organischen Molekülen,[48] Anionen[49] oder Kationen[50] in Lösung verwendet. Für letztere kann eine erhöhte Aufnahmebereitschaft resultieren, wenn Metall-Ionen bereits in den Käfig eingebunden waren. Dies wurde von Akine *et al.* mit Käfig-Zink-Komplex **24** gezeigt, der im Vergleich zum Käfig ohne Zink-Zentren eine erhöhte Aufnahme von Alkalimetall-Kationen aufwies (Schema 1.2a). Ebenso verbesserte der Einsatz von Alkalimetallsalzen mit koordinierenden Gegenionen die Bindung der Alkalimetalle. Dies Verbesserung der Aufnahme begründeten Akine *et al.* mit einem Koordinieren der Anionen an die Zink-Zentren.[51] Weiterhin nutzten sie einen strukturell ähnlichen Käfig mit Cobalt(III)-Kationen, bei dem freie Koordinationsstellen im bevorzugt oktaedrisch koordinierten Cobalt(III)-Komplex mit Methylamin abgesättigt wurden (**26**, Schema 1.2b). Durch einen irreversiblen Ligandenaustausch gelang es, je zwei Cobalt-Zentren über ein 1,6-Diaminohexan- (**27**) bzw. 1,8-Diaminooctan-Molekül (**28**) miteinander zu verbinden. Das daraus resultierende Schließen der Käfig-Kavität führte zu einer verlangsamten Aufnahme sowie Abgabe von Cäsium-Kationen.[52] Um ein reversibles öffnen und schließen der Kavität zu ermöglichen, tauschten sie das 1,6-Diaminohexan durch Cystamin aus (Schema 1.2c). Unter Einsatz von 1-Thiododecan und Triethylamin beobachteten sie eine Beschleunigung der Aufnahme von Cäsium-Kationen. Akine *et al.* führten dies auf ein Spalten der Disulfid-Bindung im Käfig und somit ein Öffnen der Kavität infolge eines nucleophilen Angriffs von Dodecanthiolat-Anionen zurück. Trotzdem konnten sie mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopischen Methoden während der Cäsium-Aufnahme keine geöffnete Käfig-Spezies nachweisen.[53] Durch Austausch der Amin-Liganden mit chiralen Aminen konnten sie die Helizität des resultierenden Käfig-Komplexes **29** abhängig von der Konfiguration des Liganden festlegen (Schema 1.2d).[54] Als Nickel(II)-Komplex **30** konnte einerseits die Helizität durch Binden von Guanidinium-Kationen stabilisiert werden,[55] ebenso führten die Nickel-Komplexe im Käfig wie bei **24** zu einer verbesserten Aufnahme von Alkalimetall-Kationen.[56]



Schema 1.2. a) Salphen-Käfig zur Bindung von Alkalimetall-Kationen M^+. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [51] (S. Akine, S. Piao, M. Miyashita, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6541-6544. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.09.098) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Elsevier B.V. unter der Lizenznummer: 5706021118615. b) Synthese von Cobalt(III)-salphen-Käfigen mit geschlossener und offener Kavität. hda = 1,6-Diaminohexan, oda = 1,8-Diaminooctan. Die Abbildung wurde mit Veränderungen und Genehmigung aus Referenz [52] (S. Akine, M. Miyashita, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4631-4634. https://doi.org/10.1021/jacs.7b00840) reproduziert. © 2017 American Chemical Society. c) Schematische Veranschaulichung des Öffnens und Schließens der Kavität eines Cobalt(III)-Salphen-Käfigs mit Cystamin-Liganden (cstm) durch Disulfid-Austausch. Die Abbildung wurde mit Veränderungen aus Referenz [53] (S. Akine, M. Miyashita, T. Nabeshima, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1432-1435. https://doi.org/10.1002/chem.201805359) übernommen. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706031384362. d) Cobalt(III)-Salphen-Käfig, der abhängig von der Konfiguration der chiralen Amin-Liganden X seine Helizität ändert. Die Abbildung wurde mit Veränderungen aus Referenz [54] (Y. Sakata, S. Chiba, M. Miyashita, T. Nabeshima, S. Akine, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2962-2966. https://doi.org/10.1002/chem.201805799) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030440761.

Größere salphenbasierte Käfige wurden synthetisiert, indem Diamin-Baustein mit vorgebildeten Nickel(II)- bzw. Platin(II)-Salphen-Einheiten und 2,7,14-Triaminotriptycen zur Reaktion gebracht wurden. Die erhaltene Platin(II)-Käfigverbindung **31** (Abbildung 1.6a) zeigte einen Durchmesser der Käfig-Kavität von $d_{C,C} = 22.5$ Å bzw. einen Platin-Platin-Abstand von $d_{Pt,Pt} = 14.2$ Å sowie ein ausgedehntes Porensystem im Festkörper, was sie für Gassorptions-Anwendungen in Kombination mit Katalyse-Reaktionen interessant machen würde.[57]

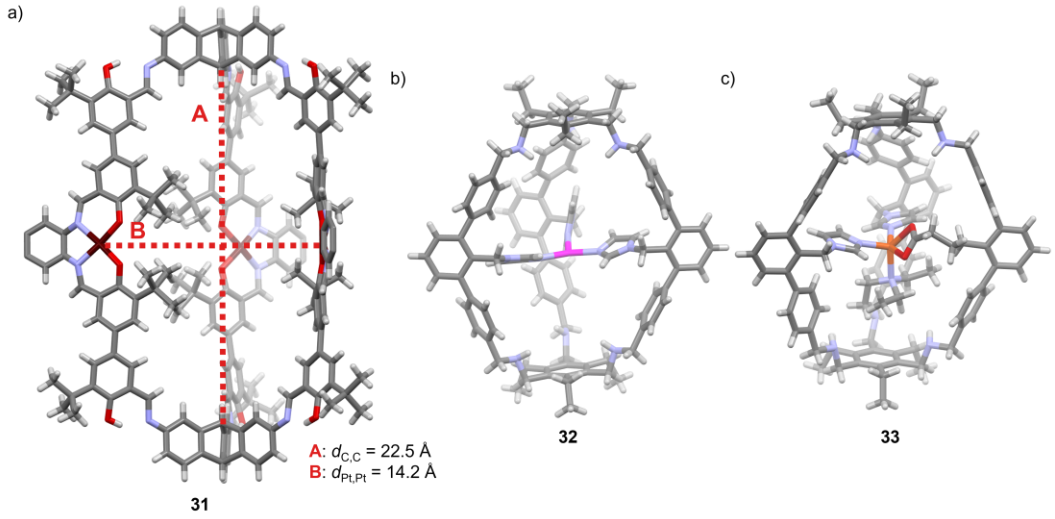
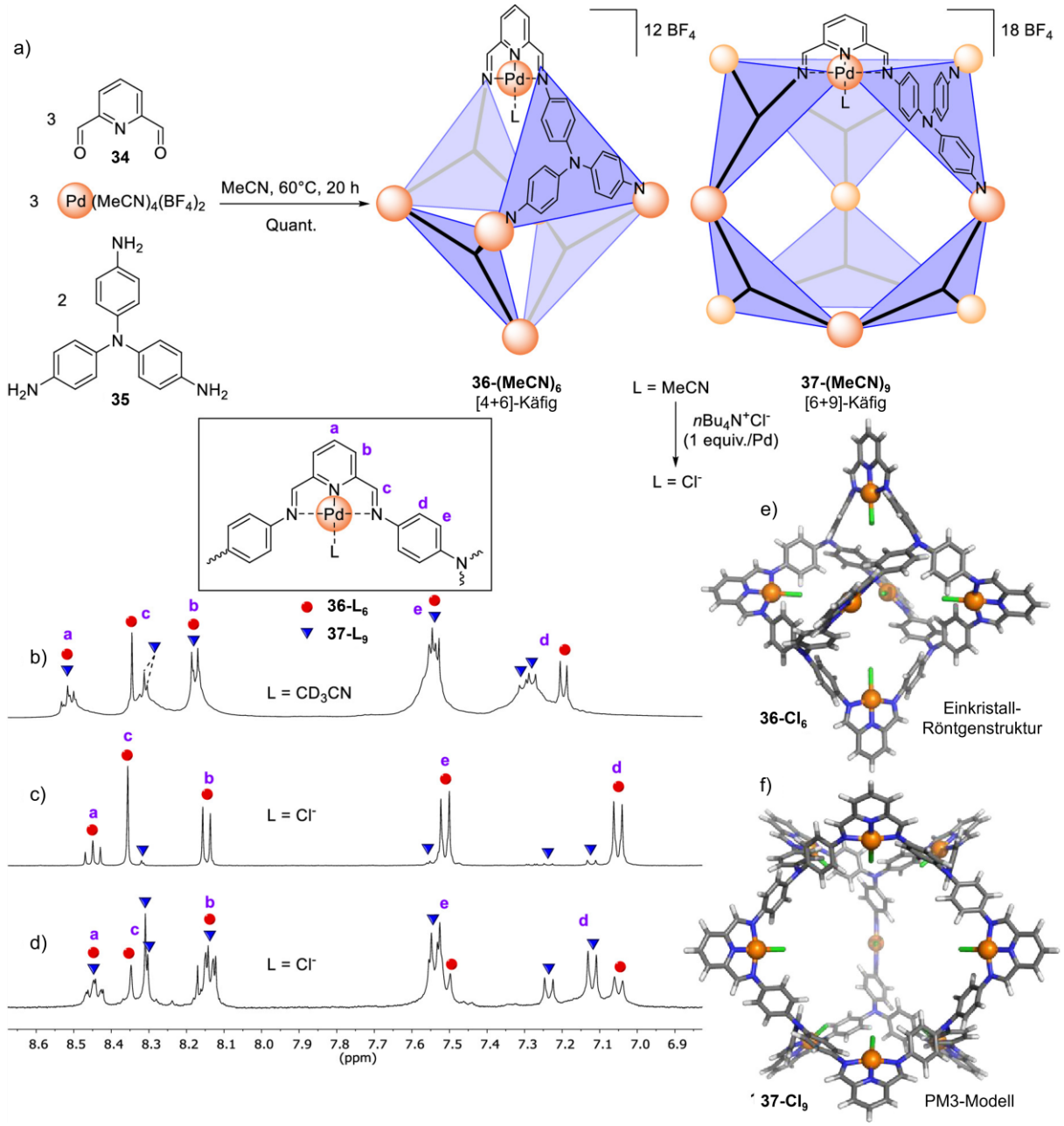


Abbildung 1.6. Einkristall-Röntgenstrukturen der Käfige **31** (a, CCDC-2114383),[57] **32** (b, CCDC-1876236)[58] und **33** (c, CCDC-2063258)[59] im Stäbchenmodell. Ebenfalls aufgelöste Lösungsmittelmoleküle und Hexafluoroantimonat-Anionen der Strukturen **32** und **33** wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, dunkelrot: Platin, magenta: Kupfer, orange: Eisen. a) Die Abbildung wurde mit Veränderungen aus Referenz [57] (F. Uhrmacher, S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202100864. https://doi.org/10.1002/ejic.202100864) reproduziert. Reproduziert mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5705460017262. b) Die Abbildung wurde mit Veränderungen aus Referenz [58] (S. C. Bete, C. Würtele, M. Otte, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4427-4430. https://doi.org/10.1039/C9CC00437H) reproduziert. © 2019 The Royal Society of Chemistry. Chemical Communications – veröffentlicht durch The Royal Society of Chemistry. Lizenz: CC-BY-3.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). c) Die Abbildung wurde mit Veränderungen aus Referenz [59] (S. C. Bete, M. Otte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18582-18586. https://doi.org/10.1002/anie.202106341) reproduziert. © 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie International Edition – veröffentlicht durch Wiley-VCH GmbH. Lizenz: CC-BY-4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Inspiriert von den aktiven Zentren von Metalloproteinen wurde ein Amin-Käfig, der mittels drei nach innen gerichteter Imidazol-Substituenten in der Lage war, Kupfer(I)-Kationen in der Kavität zu binden, synthetisiert (**32**, Abbildung 1.6b). Der erhaltene Komplex wurde als Katalysator bei der Oxidation von Anisalkohol zu Anisaldehyd in 88% Ausbeute eingesetzt. Ebenfalls konnte durch den Einsatz des Käfigs als Ligand die Größenselektivität des Katalysators bei der Oxidation von verschieden substituierten Benzyl-Alkoholen erhöht werden.[58] Durch Ändern der Synthese konnte das Käfig-Gerüst so verändert werden, dass eine der drei Imidazol-Einheiten durch eine aliphatische Carboxy-Gruppe ersetzt wurde. Diese neue Koordinationssphäre wurde ebenfalls in Anlehnung an bereits bekannte Metalloproteine zur Komplexbildung mit Zink(II)- und Eisen(III)-Kationen verwendet (**33**, Abbildung 1.6c). Im Fall des Eisen(III)-Komplexes führte das zusätzliche Binden von α-Ketoglutarat zu einer erhöhten Affinität zur Bindung von Sauerstoff-Molekülen.[59]



Schema 1.3. Synthese der Palladium-Käfig-Komplexe von Lavendomme *et al.*[60] a) Synthese der Käfig-Mischung **36-(MeCN)$_6$** und **37-(MeCN)$_9$** sowie Ligandenaustausch mit Tetrabutylammoniumchlorid zu **36-Cl$_6$** und **37-Cl$_9$**. b) Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (500 MHz, MeCN-d$_3$) der Mischung aus **36-(MeCN)$_6$** und **37-(MeCN)$_9$**. Gegenionen: Tetrafluoroborat-Anionen. c) Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, MeCN-d$_3$) der Waschlösung nach dem ersten Waschen des Gemischs aus **36-Cl$_6$** und **37-Cl$_9$** mit Acetonitril. Gegenionen: Triflimid-Anionen. d) Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, MeCN-d$_3$) des Feststoffs nach dem fünften Waschen des Gemischs aus **36-Cl$_6$** und **37-Cl$_9$** mit Acetonitril. Gegenionen: Triflimid-Anionen. e) Einkristall-Röntgenstruktur von **36-Cl$_6$**. Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgeblendet. f) PM3-Modell von **37-Cl$_9$**. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, blau: Stickstoff, grün: Chlor, orange: Palladium. Die Abbildung wurde mit Veränderungen aus Referenz [60] (R. Lavendomme, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12147-12158. https://doi.org/10.1021/jacs.9b06182) reproduziert. © 2019 American Chemical Society. Veröffentlicht durch American Chemical Society. Lizenz: CC-BY-4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Einen weiteren Beitrag zur Bildung von Käfig-Metallkomplexen lieferten Lavendomme *et al.*, indem sie zwei pyridindiiminbasierte Palladium-Käfig-Komplexe mittels dynamisch

kovalenter Chemie synthetisierten. Nach Zusammengeben von 2,6-Diformylpyridin **34**, Tri(4-aminophenyl)amin **35** und Tetraacetonitrilpalladium(II)-tetrafluoroborat in Acetonitril erhielten sie ein Gemisch aus sowohl einem oktaedrischen [4+6]- als auch einem trigonal-prismatischen [6+9]-Käfig-Palladium-Komplex (**36-(MeCN)$_6$** bzw. **37-(MeCN)$_9$**) mit jeweils einem Acetonitril-Molekül pro Palladium-Zentrum als zusätzlichen Liganden (Schema 1.3a, e und f). Das Komplex-Gemisch wurde mittels NMR-Spektroskopie (Schema 1.3b) und Elektrospray Massenspektrometrie charakterisiert. Aufgrund der geringen Auflösung der Massenspektren konnte kein Isotopenmuster detektiert werden, was die Bindung von Palladium zusätzlich bestätigen würde. Lavendomme *et al.* versuchten, die Käfige durch Austausch der Acetonitril-Liganden durch Chlorid-Anionen zu trennen. Hierbei nutzten sie den Löslichkeitsverlust infolge der Bindung von Chlorid-Anionen aus, um die Käfige durch mehrfaches Waschen mit Acetonitril über einen Zeitraum von drei Monaten in zwei Fraktionen anzureichern. Eine vollständige Trennung der Käfige konnten sie jedoch nicht erreichen (Schema 1.3c und d).[60]

1.3 Käfig-Catenane

Metallkomplexe fanden bisher in der supramolekularen Chemie ausgiebige Verwendung als Template zur Synthese von catenierten Verbindungen.[61] Catenane bestehen aus mindestens zwei zyklisch aufgebauten Molekülen, die miteinander verriegelt sind, sodass sie ohne das Brechen von mindestens einer Bindung eines Makrozyklus nicht voneinander getrennt werden können. Diese mechanisch gebundenen Moleküle sind einerseits für den Einsatz als Sensoren,[62] aber auch im Bereich der molekularen Maschinen[63] interessant. Die ersten Catenane entdeckten Wassermann[64] und Schill *et al.*[65] 1960 bzw. 1964. Sie bestanden vornehmlich aus aliphatischen Makrozyklen und wurden ohne den Einsatz von Metallzentren hergestellt, was zu geringen Ausbeuten führte.

1983 entwickelten Dietrich-Buchecker *et al.* die Catenan-Chemie weiter, indem sie erstmalig einen Komplex aus einem phenanthrolinbasierten Makrozyklus mit einer dihydroxysubstituierter Phenanthrolin-Einheiten um ein Kupfer-Zentrum koordinierten und anschließend den zweiten Makrozyklus aus der letzteren Einheit aufbauten.[66] Diese Metall-Templat-Catenierung bietet den Vorteil, dass mithilfe der Komplex-Bildung der Überkreuzungspunkt der zukünftigen Makrozyklen vorgebildet wird. In einem zweiten Schritt findet die Makrozyklisierung statt, um so das Catenan auszubilden. Es konnten in Abhängigkeit der Liganden und der Wahl der Metallzentren über die Jahre verschiedene Catenane gebildet werden.[61] Komplexere Beispiele hierfür sind die Borromäischen Ringe (Abbildung 1.7a, **38**)[67] und der David-Stern (Abbildung 1.7b, **39**).[68] Die Borromäischen Ringe setzten sich aus Makrozyklen bestehend aus tridentaten 2,6-Diiminopyridin- und bidentaten Bipyridin-Einheiten mit Zink(II)-Kationen als Komplexzentren zusammen. Das Catenan wurde hierbei während der Bildung der Makrozyklen aus der Imin-Kondensation von 2,6-Diformylpyridin und einem synthetisierten bipyridinhaltigen Amin erhalten.[67] Dem entgegen bildete sich der David-Stern durch Eisen-Komplexierung von sechs identischen Bipyridin-Molekülen, wobei die Stabilisierung der Struktur durch anschließende Alken-Metathese der terminalen olefinischen Gruppen erfolgte.[68]

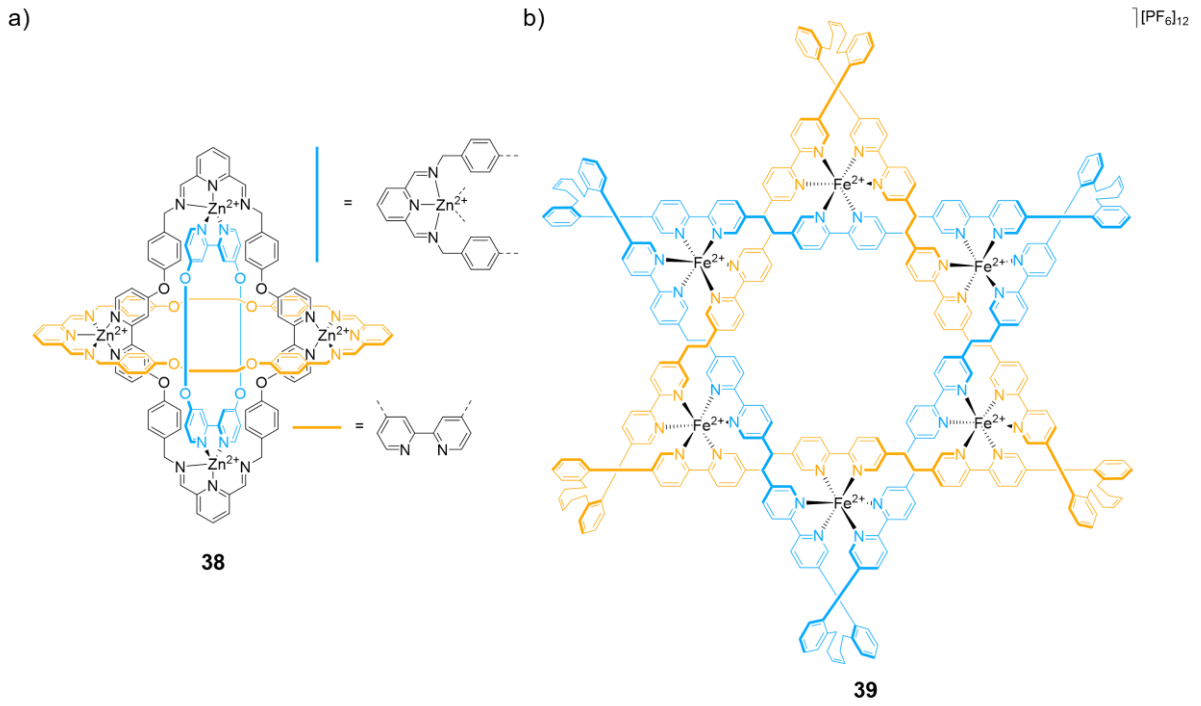
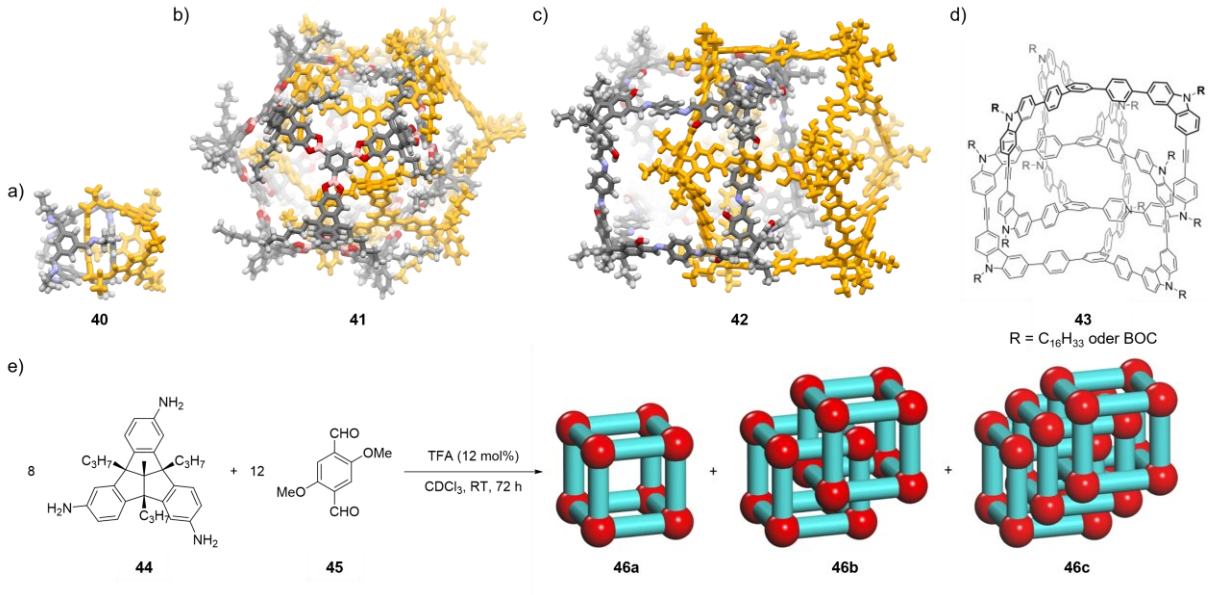


Abbildung 1.7. a) Borromäische Ringe **38**.[67] Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [61] (J. E. Beves, B. A. Blight, C. J. Campbell, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9260-9327. https://doi.org/10.1002/anie.201007963) reproduziert. Reproduziert mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5705460017262. b) David-Stern-Catenan **39**. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [68] (D. A. Leigh, R. G. Pritchard, A. J. Stephens, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 978-982. https://doi.org/10.1038/nchem.2056) reproduziert. Reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature unter der Lizenznummer: 5705470924213.

Seit 1999 wurden ebenfalls metallorganische Käfigverbindungen zur Ausbildung von Catenanen verwendet.[69] Zehn Jahre später entwickelten Li *et al.* erstmals ein Catenan basierend auf organischen Käfigverbindungen. Hierbei nutzten sie ähnlich wie bei der Metall-Templat-Strategie Sulfat-Ionen aus, um einen Knotenpunkt von zwei Käfig-Präkursoren zu schaffen. Diese überkreuzten Präkursoren wurden anschließend irreversibel zu Käfigen mittels Click-Reaktionen verschlossen.[70] Ganz ohne Templat-Effekt konnte ein dreifach verriegeltes Catenan **40** durch Einsatz dynamisch kovalenter Imin-Kondensation hergestellt werden (Schema 1.4a).[71] Auf der Basis des Boronester-Käfigs,[22b] der die bisher größte BET-Oberfläche aufwies, synthetisierten Zhang *et al.* ein Catenan **41**, indem sie die löslichkeitsvermittelnden Alkyl-Substituenten von Ethyl- auf *n*-Hexyl-Ketten verlängerten und sie statt an einem Triptycen Flügel, an die Brückenkopfpositionen knüpften (Schema 1.4b).[72] Neben Imin- und Boronester-Reaktionen konnte auch ein Catenan **43** durch Alkin-Metathese generiert werden (Schema 1.4d). Hierfür wurde 1,3,5-Triphenylbenzol- und alkinsubstituierte Carbazol-Derivate verwendet, die zuerst mittels Suzuki-Reaktionen verbunden und anschließend in einer Alkin-Metathese zu dem Catenan umgesetzt wurden.[73] Ein weiterer Fortschritt in der Entwicklung von käfigbasierten Catenanen gelang Benke *et al.*, indem sie trimere Imin-Catenane **46c** synthetisierten (Schema 1.4e). Sie führten die Catenan-Bildung auf verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Käfigen, wie Dipol-Dipol und Dispersionswechselwirkungen zurück.[74]

Den Einfluss des Lösungsmittels auf Catenierungen untersuchten Wagner *et al.* unter Verwendung von Tribenzotriquinacentrisalicylaldehyd und *p*-Phenylendiamin (Schema 1.4c). Die Bausteine bildeten nur in aromatischen Lösungsmitteln geringer Polarität wie Chlorbenzol Catenan **42** aus. Anders als bei Benke *et al.* waren die Käfige in Catenan **42** vierfach verriegelt.[75]



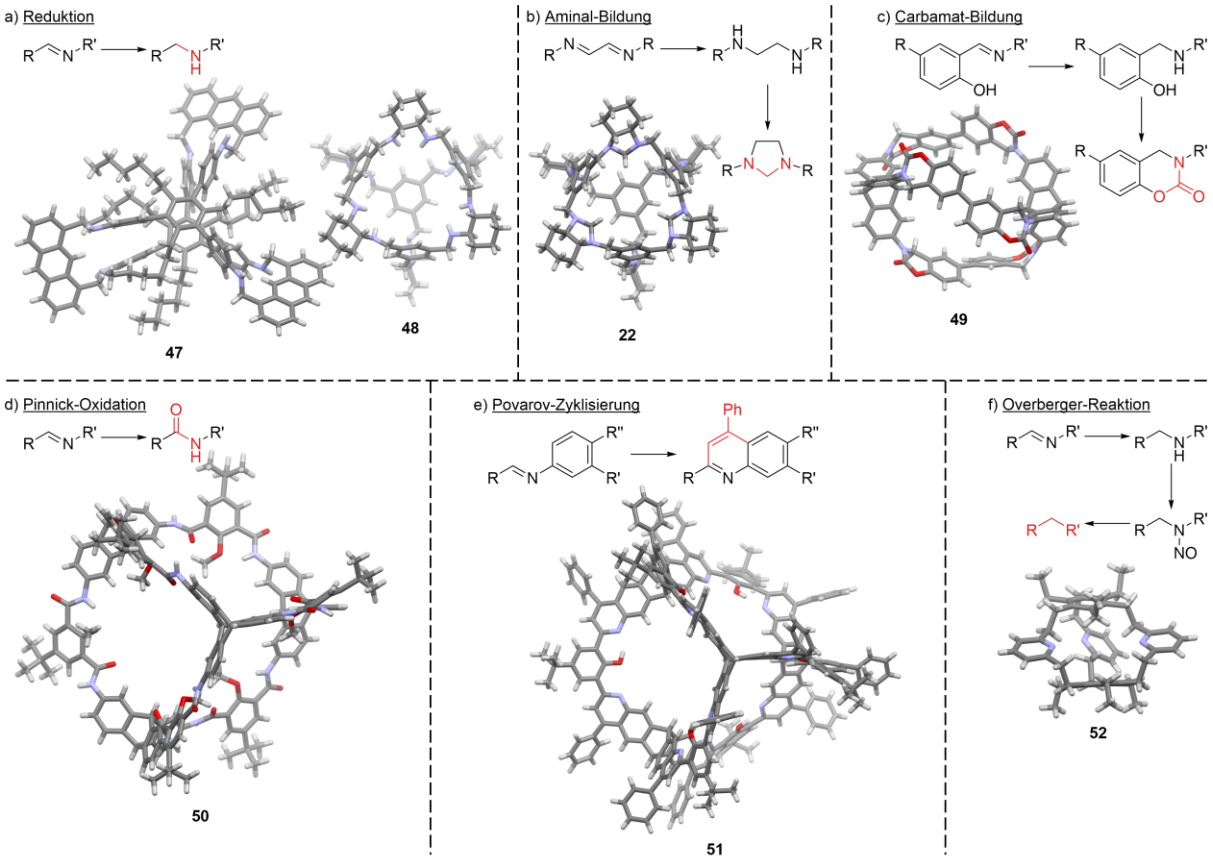
Schema 1.4. Auswahl an verschiedenen käfigbasierten Catenanen. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, pink: Bor. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde jeweils einer der Käfige der Catenane in den Einkristall-Röntgenstrukturen orange eingefärbt. a) Einkristall-Röntgenstruktur von Imin-Catenan **40** (CCDC-765991). Lösungsmittelmoleküle wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Abbildung wurde abgeändert aus Referenz [71] (T. Hasell, X. Wu, J. T. Jones, J. Bacsa, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 750-755. https://doi.org/10.1038/nchem.739) reproduziert. Reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature unter der Lizenznummer: 5706040429791. b) Einkristall-Röntgenstruktur von Boronester-Catenan **41** (CCDC-980837). Die Abbildung wurde abgeändert aus Referenz [72] (G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5126-5130. https://doi.org/10.1002/anie.201400285) reproduziert. Reproduziert mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706040774463. c) Einkristall-Röntgenstruktur von Imin-Catenan **42** (CCDC-2221442). Die Abbildung wurde abgeändert aus Referenz [75] (P. Wagner, F. Rominger, J. H. Gross, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217251. https://doi.org/10.1002/anie.202217251) reproduziert. © 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie International Edition – veröffentlicht durch Wiley-VCH GmbH. Lizenz: CC-BY-NC-4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). d) Struktur von Alkin-Catenan **43**. BOC = *tert*-Butoxycarbonyl. Die Abbildung wurde abgeändert aus Referenz [73] (Q. Wang, C. Yu, H. Long, Y. Du, Y. Jin, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7550-7554. https://doi.org/10.1002/anie.201501679) reproduziert. Reproduziert mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706041189668. e) Synthese von dimeren (**46b**) und trimeren (**46c**) Imin-Catenanen. Die Abbildung wurde abgeändert aus Referenz [74] (B. P. Benke, T. Kirschbaum, J. Graf, J. H. Gross, M. Mastalerz, *Nat. Chem.* **2022**, *15*, 413–423. https://doi.org/10.1038/s41557-022-01094-w) übernommen. © 2022 Die Autoren. Veröffentlicht von Springer Nature unter der Lizenz: CC-BY-4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Ma *et al.* gingen bei der Käfig-Catenan-Synthese noch einen Schritt weiter, indem sie ein kontinuierliches Catenan bestehen aus oktaedrischen phenanthrolinbasierten Käfigen, die in alle drei Raumrichtungen miteinander über mechanische Bindungen verbunden sind, herstellten. Die Käfigverbindungen waren je einfach verriegelt und die Verbindung der Käfige erfolgte durch Metall-Templat-Effekte infolge des Einsatzes von Kupfer-Kationen.[76]

1.4 Postfunktionalisierung von organischen Käfigverbindungen zur Stabilisierung des Käfiggerüsts

Der Vorteil des Einsatzes von dynamisch kovalenter Chemie zur Synthese von Imin- oder Boronester-Käfigen liegt darin, dass durch die Reversibilität dieser Reaktionen ein Selbstkorrektur-Prozess ermöglicht wird. Dies wird nach der Synthese dieser Käfige jedoch zum Nachteil, da die Imin- und Boronester-Bindungen mithilfe von Nucleophilen wie Wasser unter Säure- oder Basenkatalyse gespalten werden können. Die geringe Stabilität der Käfige beschränkt die möglichen Anwendungen auf organische Lösungsmittel unter Ausschluss von Nucleophilen. Um die labilen Imin-Bindungen in stabilere Funktionalitäten zu überführen, wurden im Bereich der Imin-Käfige verschiedene Methoden entwickelt.

Die schnellste Möglichkeit zur Stabilisierung der Käfig-Struktur ist die Reduktion der Imin-Bindungen zu Aminen. Ein Beispiel dafür ist Käfig **6** (Abbildung 1.3), der mit Natriumborhydrid zum Amin-Derivat reduziert wurde. Gleichzeitig erhöhte die Reduktion dessen Löslichkeit.[21b] Mittels Gassorptions-Experimenten wurde herausgefunden, dass der resultierende Amin-Käfig keine Porosität zeigte, was auf ein Kollabieren des Käfiggerüsts im Feststoff bedingt durch die konformationell flexibleren Amin-Funktionalitäten zurückgeführt wurde.[33] Ein weiterer organischen Amin-Käfig **47** zeigte zwar eine geringe Aufnahmekapazität von 0.20 mmol g^{-1} (bei $T = 20$ °C und $p = 1$ bar) an Kohlenstoffdioxid, aber hatte eine Selektivität von $S = 73$ für Kohlenstoffdioxid gegenüber Stickstoff (Schema 1.5a).[77] Käfig **3** wurde zu **48** reduziert (Schema 1.5a) und es wurde ebenfalls ein Verlust der Porosität im Vergleich zum Imin-Derivat nach Desolvatation beobachtet.[47] Trotz des Kollabierens der Kavität konnte **48** für den Aufbau einer Membran zur Trennung von Farbstoffen und Salzen verwendet werden.[78]



Schema 1.5. Postfunktionalisierungsreaktionen zur Stabilisierung der Käfig-Gerüste von Imin-Käfigen mit ausgewählten Einkristall-Röntgenstrukturen von postfunktionalisierten Käfigverbindungen als Beispiele. a) Reduktionsreaktion: Amin-Käfige **47** (CCDC-780527)[77] und **48** (CCDC-1020550).[47] b) Aminal-Bildung: Zyklisches Aminal **22** (CCDC-1020548).[47] c) Carbamat-Bildung: Carbamat-Käfig **49** (CCDC-1547704). Die Abbildung wurde abgeändert aus Referenz [79] (X.-Y. Hu, W.-S. Zhang, F. Rominger, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8616–8619. https://doi.org/10.1039/C7CC03677A) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von The Royal Society of Chemistry unter der Lizenznummer: 1436974-1. d) Pinnick-Oxidation: Amid-Käfig **50** (CCDC-1898126). Die Abbildung wurde abgeändert aus Referenz [80] (A. S. Bhat, S. M. Elbert, W. S. Zhang, F. Rominger, M. Dieckmann, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8819-8823. https://doi.org/10.1002/anie.201903631) reproduziert. © 2019 Die Autoren. Angewandte Chemie International Edition – veröffentlicht durch Wiley-VCH GmbH. Lizenz: CC-BY-NC-4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). e) Povarov-Zyklisierung: Chinolin-Käfig **51** (CCDC-2002767). Die Abbildung wurde abgeändert aus Referenz [81] (P. E. Alexandre, W. S. Zhang, F. Rominger, S. M. Elbert, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19675-19679. https://doi.org/10.1002/anie.202007048) reproduziert. Reproduziert mit Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706050764296. f) Overberger-Reaktion: Kohlenwasserstoff-Käfig **52** (CCDC-1858596). Die Abbildung wurde abgeändert aus Referenz [82] (T. H. G. Schick, J. C. Lauer, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1768-1773. https://doi.org/10.1002/anie.201814243) reproduziert. © 2019 Die Autoren. Angewandte Chemie International Edition – veröffentlicht durch Wiley-VCH GmbH. Lizenz: CC-BY-NC-4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Ebenfalls aufgelöste Lösungsmittelmoleküle wurde zur Verbesserung der Übersichtlichkeit bei **22**, **48** und **52** ausgeblendet. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

Zur Wiederherstellung der Porosität wurde Käfig **48** mit Formaldehyd postfunktionalisiert, woraus je zwei benachbarte Amino-Gruppen in zyklische Aminale (**22**) überführt wurden (Schema 1.5b). Sie erzielten eine Ausbeute von 70% bezogen auf den Aminal-Käfig. Diese Postfunktionalisierung führte zudem zu einer Erhöhung der Stabilität des Käfigs

in einem pH-Bereich von pH 1.7 bis pH 12.3. Die Gassorptionseigenschaften von **22** waren ähnlich zu denen des Imin-Käfigs **3**.[47]

Währenddessen konnte gezeigt werden, dass Salicylimin-Einheiten von Imin-Käfigen nach der Reduktion zu den Amin-Derivaten mithilfe von *N*,*N*'-Carbonyldiimidazol in zyklische Carbamate überführt werden können. Carbamat-Käfig **49** wurde in einer Ausbeute von 62% (Schema 1.5c) erhalten. Analog zu dem Aminal-Käfig **22** zeigte der Carbamat-Käfig einen Erhalt der rigiden Struktur des Imin-Käfigs in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Die BET-Oberfläche verringerte sich dennoch von $SA_{\mathrm{BET}} = 744\ \mathrm{m^2\ g^{-1}}$ (Imin-Käfig) auf $SA_{\mathrm{BET}} = 105 - 194\ \mathrm{m^2\ g^{-1}}$. Der Carbamat-Käfig wies eine hohe Säure/Base-Stabilität im Bereich von pH -1 bis pH 14 auf. Trotz der hohen Säurestabilität war der Käfig nicht stabil in oxidativ sauren Bedingungen unter Einsatz von konzentrierter Salpetersäure.[79]

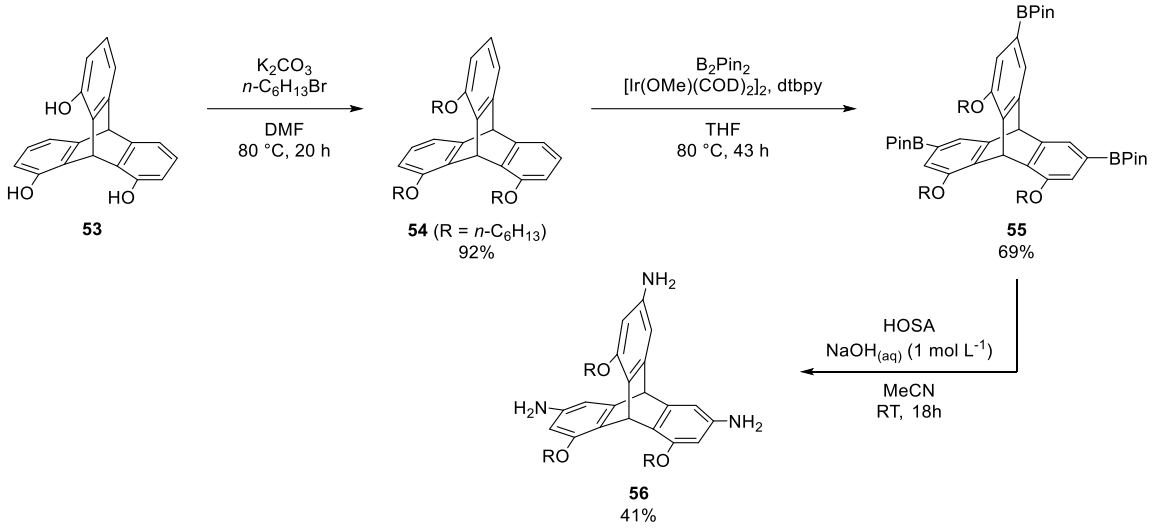
Eine Variante, die Imin-Käfige gegenüber oxidativen Säuren stabilisiert, ist die Pinnick-Oxidation. Nach Schützten der phenolischen Hydroxy-Gruppen des Imin-Käfigs **6** mit Iodmethan als Methoxy-Gruppen oxidierten Bhat *et al.* den Käfig nach einer Methode von Mohamed *et al.* zur Oxidation von Imin-Verbindungen[83] in 21% Ausbeute. Hierfür verwendeten sie den Methoxy-Käfig, Natriumchlorit sowie Natriumdihydrogenphosphat in Tetrahydrofuran und Wasser, woraus sie Käfig **50** erhielten (Schema 1.5d). Der erhaltene Käfig war in einem Milieu von pH -1 bis pH 14.5 sowie unter Einsatz von konzentrierter Salpetersäure stabil. Lediglich konzentrierte Schwefelsäure führte zur Zersetzung des Käfigs.[80] Lauer *et al.* verbesserten die Ausbeuten der Pinnick-Oxidation einer Reihe von [2+3]-Käfigen unter Ausschluss von Wasser.[49] Andrews *et al.* nutzten weiterhin die Pinnick-Oxidation, um während der Synthese eines metastabilen Imin-Käfigs dessen Käfig-Gerüst zu stabilisieren und ihn als Amid-Käfig zu isolieren.[84]

Um das vorherige Schützen von phenolischen Hydroxy-Gruppen zu vermeiden, verwendeten Alexandre *et al.* die Povarov-Zyklisierung von Käfig **6** (Schema 1.5e). Unter Verwendung von Scandium(III)-triflat und Phenylacetylen erhielten sie den Chinolin-Käfig **51** in 25% Ausbeute. Käfig **51** war von pH -1.9 bis pH 15.2 stabil und eignete sich aufgrund seiner pH-Stabilität und Azidochromie als Säure/Base-Indikator.[81]

Eine Postfunktionalisierung zur Ausbildung von C-C-Einfachbindungen entwickelten Schick *et al.*, worin sie Imin-Käfige in drei Synthesestufen mittels Overberger-Reaktion in Kohlenwasserstoff-Käfige überführten. Hierbei erfolgte als letzter Schritt die Entfernung des Stickstoffs unter Ausbildung der C-C-Einfachbindung in Ausbeuten von 4-53% in Abhängigkeit vom gewählten Aldehyd-Baustein. Ein Beispiel dafür ist Kohlenwasserstoff-Käfig **52**, dessen Kavität nach Entfernen der Imin-Funktionalitäten kollabierte (Schema 1.5f).[82]

1.5 Arbeitsgruppeninterne Vorarbeiten zur Synthese von löslichen organischen Käfigen

Mit dem Ziel, gut lösliche triptycenbasierte rigide Imin-Käfige zu synthetisieren, entwickelte Sarah Feierabend im Rahmen einer Bachelorthesis unter der Betreuung von Dr. Sven Elbert in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Mastalerz eine Route zur Herstellung eines dreifach hexyloxysubstituierten Triaminotriptycen-Derivats **56** (Schema 1.6). Dafür substituierte sie zuerst 1,8,13-Trihydroxytriptycen **53** mit 1-Bromhexan in 92% Ausbeute. Anschließend erfolgte eine *meta*-selektive CH-Aktivierung mit Substitution durch Borpinacolester-Einheiten[85] in 69% Ausbeute. Eine weitere Substitution der Borpinacolester-Gruppen durch Amino-Gruppen unter Verwendung von Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure[86] führte zum Triaminotriptycen-Derivat **56** in 41% Ausbeute. Sie konnte Verbindung **56** durch Schmelzpunktmessung, ^{1}H-, ^{13}C-NMR- und Infrarotspektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisieren. Die Charakterisierung durch Elementaranalyse war hingegen nicht erfolgreich. Sie vermutete, dass die Abweichungen aus partieller Oxidation des Triamins **56** durch Luftsauerstoff resultiert sein könnten.[87]



Schema 1.6. Synthese eines 1,8,13-Trihexyloxy-3,6,15-triaminotriptycens **56** durch Sarah Feierabend.[87] B_2Pin_2 = Bis(pinacolat)dibor, COD = 1,5-Cyclooctadien, dtbpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin, HOSA = Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure.

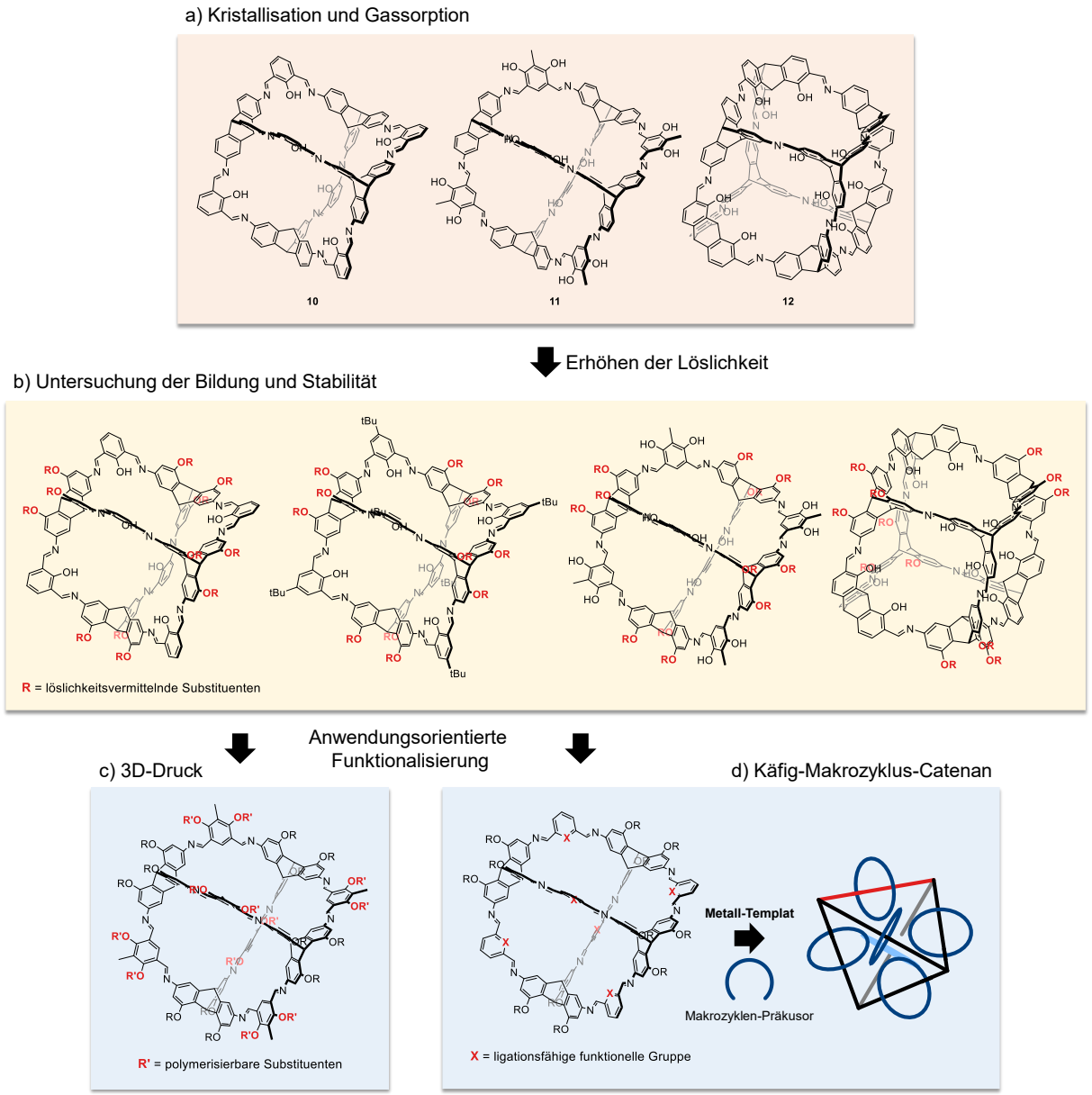
Das hergestellte 1,8,13-Trihexyloxy-3,6,15-triaminotriptycen **56** verwendete sie mit dem Ziel, besser lösliche Derivate der Käfige **6**, **11** und **12** sowie einen [8+12]-Kubus mit 2,3-Dihydroxyterephthalaldehyd zu synthetisieren. Es gelang ihr, die erhaltenen Käfige mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachzuweisen, sowie ^{1}H-NMR-Spektren der löslichen Derivate von **6**, **11** und **12** aufzunehmen. Aufgrund von zu geringer Löslichkeit des Reaktionsproduktes in den verwendeten deuterierten Lösungsmitteln konnte kein ^{1}H-NMR-Spektrum des [8+12]-Kubus-Ansatzes aufgezeichnet werden. Die ^{1}H-NMR-Spektren der anderen Käfige zeigten, dass sich in den Reaktionsprodukten Nebenprodukte neben den Käfigverbindungen befanden, die sie nicht abtrennen konnte.[87]

2 Zielsetzung

Basierend auf den Arbeiten von Schneider *et al.*[11c, 21d, 34] sowie Elbert *et al.*[21e] war das erste Ziel dieser Arbeit, den porösen organischen Käfig **10** erstmals rein darzustellen sowie die Käfige **10**, **11** und **12** in einer kristallinen Morphologie zu synthetisieren (Schema 2.1a). Hieraus sollten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse Erkenntnisse zum Packungsverhalten dieser Käfige gewonnen und der Grund für deren geringe Löslichkeit gefunden werden. Anschließend sollte das Gassorptionsverhalten der drei kristallinen Käfige untersucht und mit den Daten der amorphen Varianten von Schneider *et al.*[11c, 21d] und Elbert *et al.*[21e] verglichen werden.

Auf Basis der Arbeit von Sarah Feierabend[87] sollte die Synthese von 1,8,13-Trihexyloxy-3,6,15-triaminotriptycen **56** reproduziert werden und besser lösliche Derivate der Käfige **6** und **10**-**12** hergestellt, aufgereinigt und charakterisiert werden (Schema 2.1b). Weiterhin sollte durch die bessere Löslichkeit der Käfig-Derivate Einblicke in deren Bildungsmechanismus gewonnen werden sowie die Stabilität der Käfige unter verschiedenen Bedingungen verglichen werden.

Um den 3D-Druck von intrinsisch porösen Materialien im Nanometerbereich mittels Zwei-Photonen-Lithographie zu ermöglichen, sollte ein löslicher triptycenhaltiger Käfig mit polymerisierbaren Substituenten hergestellt und als Monomer eingesetzt werden (Schema 2.1c). Im Gegensatz zu Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität bieten poröse organische Käfige den Vorteil, dass sie eine vorab definierte Porengröße ausweisen, und anders als metallorganische oder kovalente Gerüstverbindungen können sie in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst werden. Zusätzlich sollte dieser Käfig ligationsfähige funktionelle Gruppen aufweisen, um Übergangsmetalle zu binden. Diese gebundenen Übergangsmetalle sollten einerseits genutzt werden, um Metallcluster herzustellen, aber sie sollten auch als Ausgangspunkte zur Bildung von Catenanen bestehend aus Käfigen und Makrozyklen dienen (Schema 2.1d).



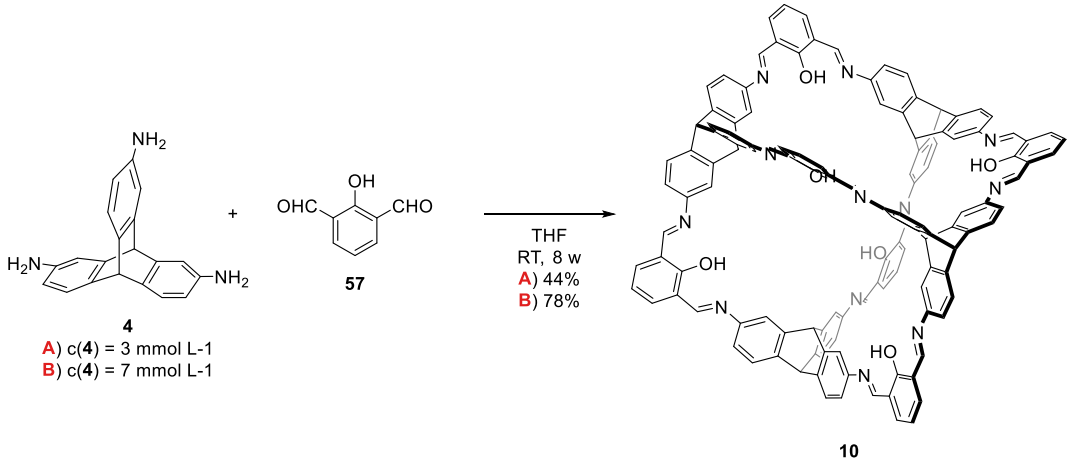
Schema 2.1. Übersicht über die Zielstrukturen der aufeinander aufbauenden Teilprojekte dieser Arbeit. a) Kristallisation und Gassorption der schwer löslichen, porösen organischen Käfigverbindungen **10**-**12**. b) Erhöhung der Löslichkeit dieser Käfige durch Einsatz von löslichkeitsvermittelnden Substituenten R. c) Postfunktionalisierung eines löslichen Käfigs mit polymerisierbaren Funktionalitäten R' für den Einsatz im 3D-Druck mittels Zwei-Photonen-Lithographie. d) Synthese eines Käfigs mit Ligationseigenschaften und eines Makrozyklen-Präkusoren zur Metall-vermittelten Bildung von Käfig-Makrozyklus-Catenanen.

II Ergebnisse und Diskussion

3 Packung und Gassorption von schwer löslichen rigiden organischen Käfigen

3.1 Ausgangspunkt: Reproduktion von literaturbekannten Bedingungen

Ähnlich wie bei Tozawa *et al.*[21c] und basierend auf den Erkenntnissen aus der Dissertation von Schneider[34] wurde versucht, Käfig **10** aus der Synthesemischung zu kristallisieren (Schema 3.1, A). 2,7,14-Triaminotriptycen **4** und 2-Hydroxyisophthalaldehyd **57** wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und in einem verschlossenen Schraubdeckelglas bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die nach acht Wochen in 44% Ausbeute erhaltenen Kristalle waren jedoch bei einer Ausgangskonzentration von Verbindung **4** von $c(\mathbf{4}) = 3$ mmol L^{-1} (A) zu klein für eine Vermessung mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie.



Schema 3.1. Synthese von Käfig **10** unter Reaktionsbedingungen nach Dr. Markus Schneider (A).[34] Nachdem die erhaltenen Kristalle sich nicht für eine Untersuchung mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie eigneten, wurde die Konzentration der Reaktionslösung erhöht (B).

Um die Ausbildung von größeren Kristallen zu bevorzugen, erfolgte eine Erhöhung der Konzentration auf $c(\mathbf{4}) = 7$ mmol L^{-1} (Schema 3.1, A). Nach bereits 18 Tagen entstanden ein oranger Feststoff und erste orange Kristalle, welche mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Kapitel 3.3). Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde das Reaktionsgemisch weitere sechs Wochen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Zur Untersuchung der Gassorptionseigenschaften des erhaltenen Produkts erfolgten ein Lösungsmittelaustausch mit Tetrahydrofuran und darauffolgend mehrere mit *n*-Pentan (sechsmal in je zweitägigem Abstand). Nach Dekantieren des *n*-Pentans und Trocknen des orangen Feststoffs unter Argon-Strom sowie im Feinvakuum ($p = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei $T = 40$ °C für 23 h ergab sich das Produkt in einer Ausbeute von 78%.

Nach dem Trocknen erfolgte die Messung der Stickstoff-Sorption bei $T = 77$ K (Abbildung 3.1a). Hierbei zeigte sich nur eine geringe Adsorption ($V = 110.8$ cm^3 g^{-1} bei $p/p_0 = 0.995$) mit einer errechneten Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche (BET) von

SA_{BET} = 267 m^2 g^{-1}. Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte bestätigt werden, dass es sich bei der vermessenen Probe, um eine Probe mit sowohl kristallinen als auch amorphen Anteilen handelte (Abbildung 3.1c-f), wobei sich die amorphen Anteile in der Ausbildung von Sphären widerspiegelten (Abbildung 3.1d-f). Zusätzlich konnte der Kristallinitätsgrad mittels Röntgenpulverdiffraktometrie festgestellt werden (Abbildung 3.1b). Für die Feststoffe aus den Ansätzen A und B zeigte sich, dass beide Ansätze eine eher geringe Kristallinität aufwiesen, wobei Ansatz A noch definierte Signale bei 2θ = 4.6° (0 1 0), 5.1° (1 1 0) und 6.8° (1 0 $\bar{1}$) sowie breitere Signale bei 2θ = 12.8°, 13.5° (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$) und 19.0° hervorrief. Hierbei stehen die Zahlen in den Klammern für mögliche Kristallebenen aus einer in Kapitel 3.3 diskutierten Einkristall-Röntgenstruktur von Verbindung $\mathbf{10}_{kr}$ (Abbildung 3.5). Die Daten von Ansatz B hingegen weisen ein erhöhtes Rauschen auf und es können keine Signale erkannt werden, was für eine amorphe Modifikation stehen kann.

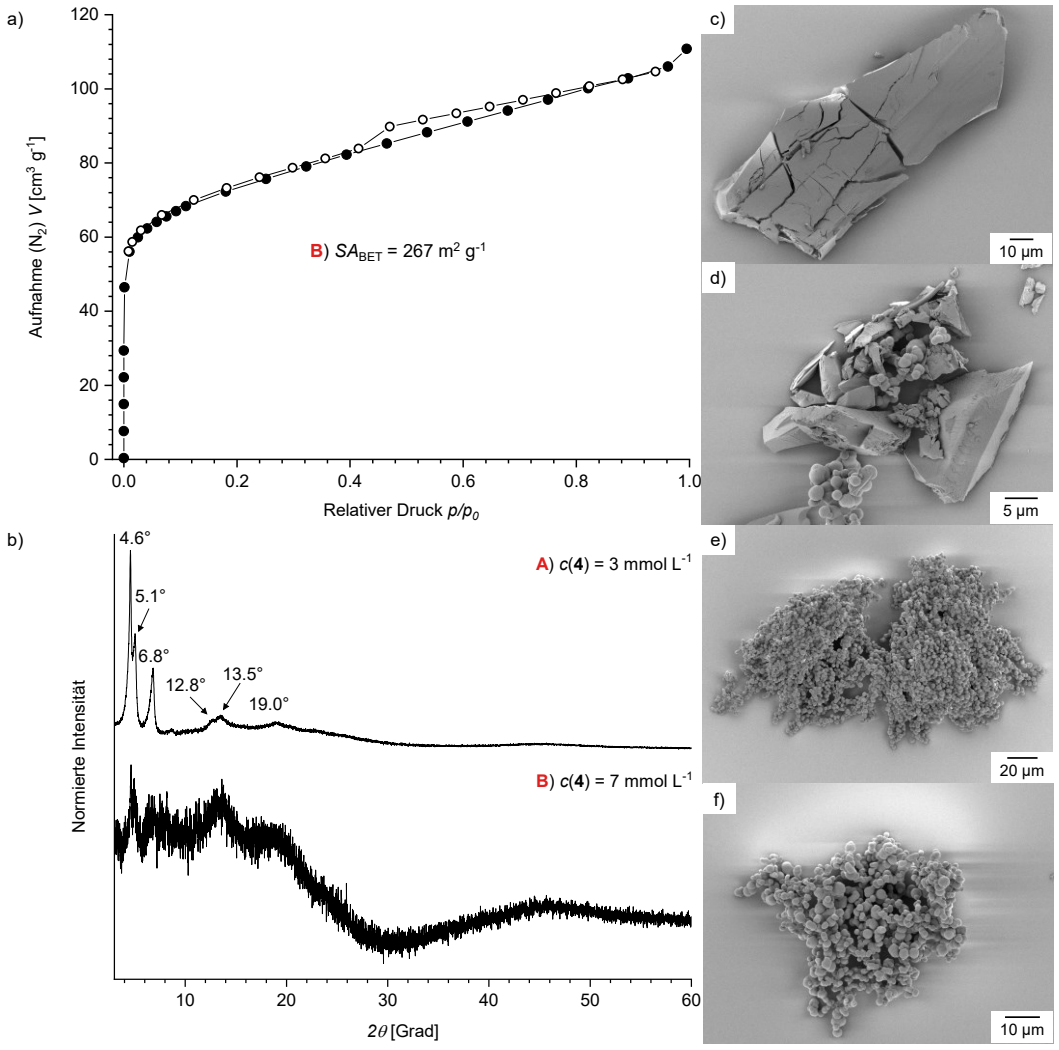


Abbildung 3.1. a) Stickstoff-Isotherme des erhaltenen Feststoffs aus dem Kristallisationsansatz B von Käfig **10** bei T = 77 K. Gefüllte Kreise: Adsorption. Leere Kreise: Desorption. b) Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der Kristallisationsansätze A und B. c-f) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben des Feststoffs.

Weiterhin unterschieden sich die erhaltenen Infrarotspektren der Feststoffe A und B im Auftreten der Schwingungsbande bei $\tilde{\nu}$ = 1682 cm^{-1} im Spektrum von B (Abbildung 3.2). Diese Bande war ebenfalls im Infrarotspektrum des verwendeten 2-Hydroxyisophthalaldehyds **57** vorhanden (rot gestrichelte Linie), was bedeutet, dass im Feststoff B neben den Imin-Gruppen ($\tilde{\nu}$ = 1618 cm^{-1} und $\tilde{\nu}$ = 1576 cm^{-1}) freie Aldehyd-Funktionalitäten vorhanden waren.

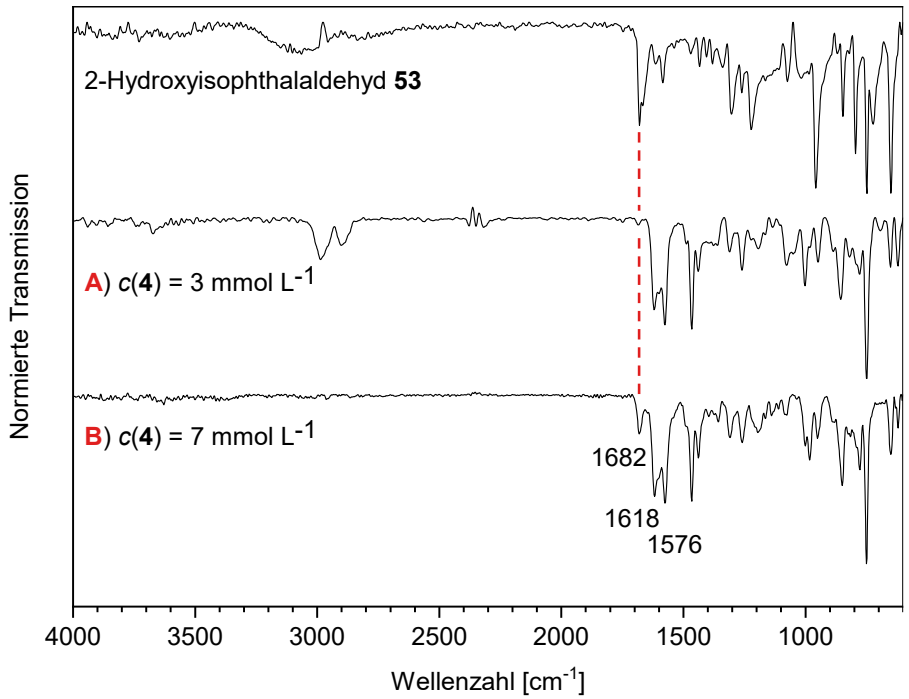
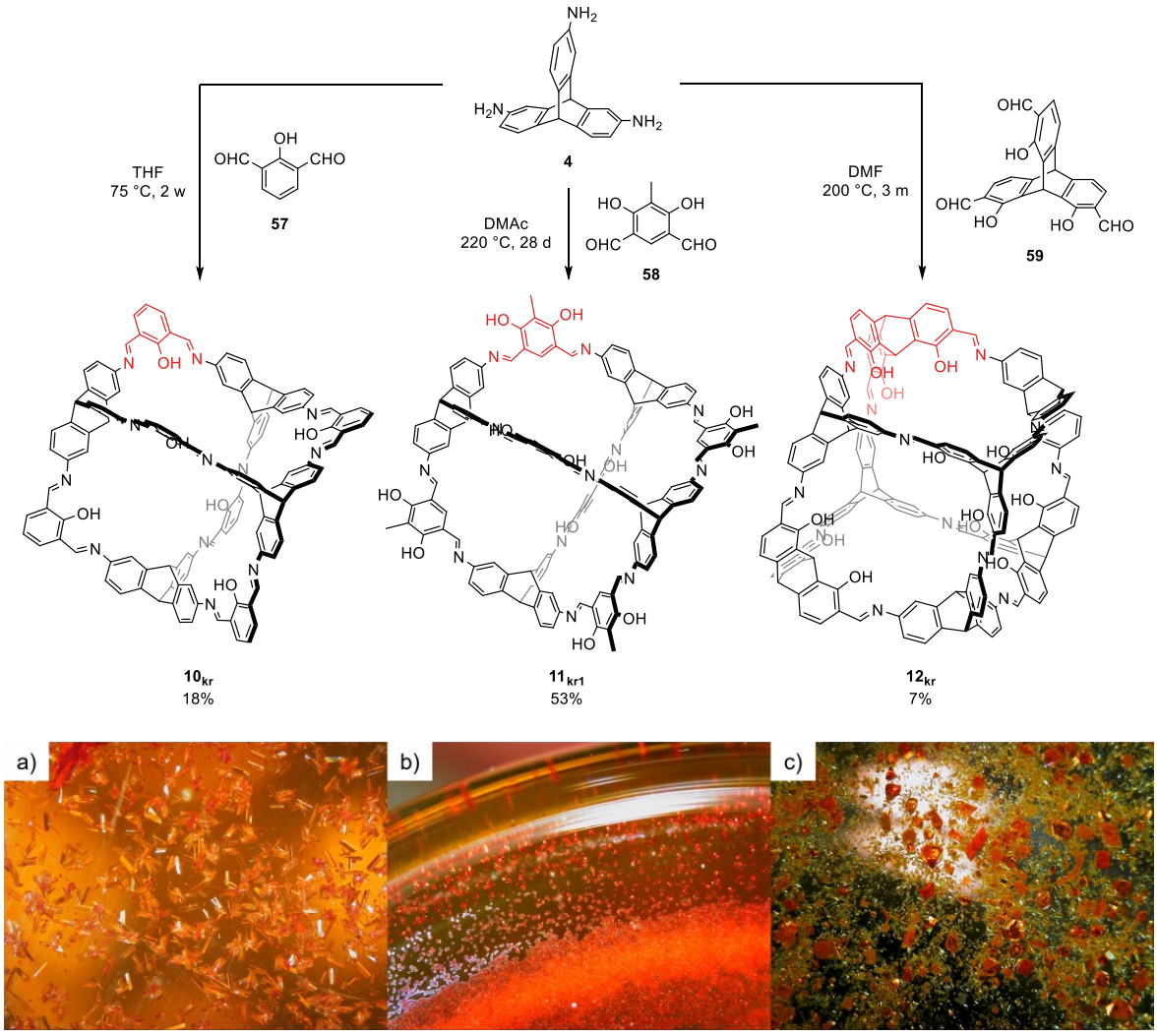


Abbildung 3.2. Infrarotspektren (abgeschwächte Totalreflexion, ATR, ZnSe-Kristall) von 2-Hydroxyisophthalaldehyd **57** und den Feststoffen der Kristallisationsansätze A und B. Charakteristische Schwingungsbanden sind hervorgehoben ($\tilde{\nu}$ = 1682 cm^{-1}, 1618 cm^{-1} und 1576 cm^{-1}).

3.2 Änderung der Synthesebedingungen, um die Kristallinität zu erhöhen

Da sich gezeigt hat, dass bei Erhöhung der Konzentration der Edukte zwar einzelne größere Kristalle von Käfig **10** entstanden, jedoch die Kristallinität des gesamten Produkts sank, wurde die Konzentration auf $c(\mathbf{4}) = 1.4$ mmol L^{-1} reduziert. Um die Löslichkeit von möglichen Intermediaten zusätzlich zu erhöhen, wurde der Kristallisationsansatz auf eine Heizplatte bei einer eingestellten Temperatur von $T = 75$ °C gestellt.[88]



Schema 3.2. Reaktionsbedingungen zur Synthese von kristallinem Material von Käfigen **10**$_{kr}$-**12**$_{kr}$. Zusätzlich sind Lichtmikroskopie-Aufnahmen der erhaltenen Kristalle von **10**$_{kr}$ (a), **11**$_{kr1}$ (b) und **12**$_{kr}$ (c) dargestellt. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030031909.

Unter diesen Bedingungen zeigte sich die ausschließliche Bildung von Kristallen nach zwei Wochen in einer Ausbeute von 18% (Schema 3.2a). Basierend auf diesen Erkenntnissen erfolgte die Synthese von Käfig **11**$_{kr1}$ bei einer ähnlichen Konzentration des Edukts **4** ($c(\mathbf{4}) = 1.4$ mmol L^{-1}). Nach sechs Tagen waren bereits Kristalle erkennbar. Ähnlich wie bei der Kristallisation eines schwerlöslichen racemischen Gemischs von Käfig **3**[11b] zeigte auch **11**$_{kr1}$

kein weiteres Kristallwachstum in einem Zeitraum von 22 weiteren Tagen (Schema 3.2b). Wie bereits Schneider *et al.*[21d] berichteten, sind für die Synthese dieses Käfigs höhere Reaktionstemperaturen (T = 110 °C) und polare Lösungsmittel (*N*,*N*-Dimethylformamid) erforderlich. Nach Optimierungen der Reaktionsbedingungen konnte durchgehend kristallines Material bei einer Heizplattentemperatur von T = 220 °C in 53% Ausbeute erhalten werden. Aufgrund der höheren Temperatur wurde zudem auf das deutlich höhersiedende und weniger instabile *N*,*N*-Dimethylacetamid zurückgegriffen.[88]



Abbildung 3.3. Erhaltene Modifikationen $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$ (gekürzter Oktaeder) und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$ (Rhomboeder-Prisma) vom [4+4]-Kubus **12**. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030031909.

Verbindung **12** hingegen konnte bei einer Konzentration von **4** von $c(\mathbf{4})$ = 7 mmol L^{-1} als eine gelbe Suspension mit einer größeren Menge an kristallinem Material $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ als Präzipitat erhalten werden (für den Ablauf des Kristallisationsprozesses siehe Appendix, Figure P.3). Ähnlich zur Vorschrift von Elbert *et al.*[21e] wurde *N*,*N*-Dimethylformamid verwendet und die Heizplattentemperatur auf T = 200 °C eingestellt. Die Abtrennung der daraus erhaltenen Kristalle erfolgte unter Verwendung einer Glaspipette ähnlich, wie Schneider *et al.*[11c, 34, 38] es für ihre Käfige taten. Dadurch konnte Käfig $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ in einer Ausbeute von 7% erhalten werden. Die abgetrennten Kristalle zeigten neben der gekürzt-oktaedrischen Modifikation $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$ eine weitere rhomboedrisch-prismatische Modifikation $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$, die ebenfalls bei einer Heizplattentemperatur von T = 150 °C erhalten wurde (Abbildung 3.3). Von beiden Modifikationen konnte die Einkristall-Röntgenstruktur ermittelt werden, welche in Kapitel 3.3 näher betrachtet werden. Im Gegensatz zu den anderen Käfigen führte erneutes Erhitzen der gelben Suspension nach Entfernen der Kristalle zur weiteren Bildung von Kristallen von Käfig **12**. Aufgrund der erneuten Kristallisation und der Verwendung von mehreren Ansätzen zum Kristallisieren ergab sich eine maximale Reaktionsdauer von drei Monaten. Der dispergierte Feststoff $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ aus

der Suspension wurde mittels Zentrifugation von der Reaktionslösung abgetrennt und in einer Ausbeute von 29% erhalten.[88]

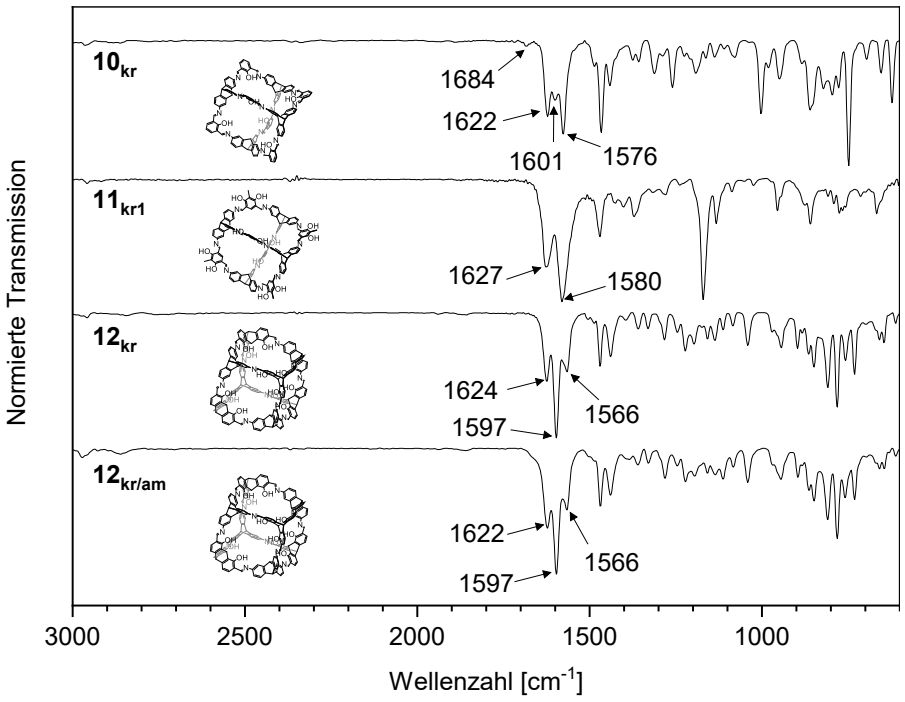


Abbildung 3.4. Vergleich der Infrarotspektren (ATR, ZnSe-Kristall) der Käfige $\mathbf{10}_{kr}$-$\mathbf{12}_{kr/am}$. Hervorgehoben sind die Banden, die den Imin-Gruppen zugeordnet werden konnten.

Alle Käfige konnten mittels Massenspektrometrie detektiert werden (siehe Referenz [88]). Ebenso zeigten die Infrarotspektren eine weitestgehend vollständige Umsetzung der Aldehyd-Gruppen zu Iminen. Die charakteristischen Banden zeigen Abweichungen von maximal $\Delta\tilde{\nu}$ = 5 cm^{-1} ($\mathbf{12}_{kr}$) von den in der Literatur angegebenen Werten (**10**: $\tilde{\nu}$ = 1619, 1578 cm^{-1};[11c, 34] **11**: $\tilde{\nu}$ = 1624, 1583 cm^{-1};[21d] **12**: $\tilde{\nu}$ = 1619, 1596 cm^{-1}).[21e] Lediglich im Infrarotspektrum von Käfig $\mathbf{10}_{kr}$ ist eine sehr gering intensive Aldehyd-Bande bei $\tilde{\nu}$ = 1684 cm^{-1} erkennbar. Die charakteristischen Banden konnten den Imin-Streckschwingungsbanden ($\tilde{\nu}_{C=N}$), rein aromatischen ($\tilde{\nu}_{C=C}$) sowie aromatischen Streckschwingungen mit vibronischer Kopplung zur Imin-Gruppe ($\tilde{\nu}_{C=C+C=N}$) zugeordnet werden (Tabelle 3.1).[89] Hierbei zeigte $\mathbf{11}_{kr1}$ ein Überlappen der letzteren beiden Banden zu einer gemeinsamen Bande bei $\tilde{\nu}$ = 1580 cm^{-1} (Eintrag 2). Die Imin-Streckschwingungsbanden der Käfige zeigen jeweils ähnliche Werte, die um maximal $\Delta\tilde{\nu}$ = 5 cm^{-1} voneinander abweichen. Größere Unterschiede wiesen die aromatischen Streckschwingungen $\tilde{\nu}_{C=C+C=N}$ auf. Hier zeigte Käfig $\mathbf{10}_{kr}$ einen um $\Delta\tilde{\nu}$ = 10 cm^{-1} höheren Wert als Käfige $\mathbf{12}_{kr}$ und $\mathbf{12}_{kr/am}$ an ($\mathbf{10}_{kr}$: $\tilde{\nu}_{C=C+C=N}$ = 1576 cm^{-1}, Eintrag 1; $\mathbf{12}_{kr}$/$\mathbf{12}_{kr/am}$: $\tilde{\nu}_{C=C+C=N}$ = 1566 cm^{-1}, Einträge 3 und 4). Die Bande bei $\tilde{\nu}$ = 1566 cm^{-1} wurde zwar nicht von Elbert *et al.* berichtet, jedoch ist in deren publiziertem Infrarotspektrum eine nicht zugeordnete Bande zwischen $\tilde{\nu}$ = 1596 cm^{-1} und $\tilde{\nu}$ = 1500 cm^{-1} erkennbar.[21e] Im Gegensatz zu der Synthese von Elbert *et al.* hatten beide Spektren der Käfige $\mathbf{12}_{kr}$ und $\mathbf{12}_{kr/am}$ keine Aldehyd-Banden bei $\tilde{\nu}$ = 1706 cm^{-1}, weshalb es sich bei ihnen um den vollständig geschlossenen [4+4]-

Kubus handelte. Da $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ sich als Schwebstoff in der flüssigen Phase aufhielt und nicht wie $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ am Boden der Reaktionsmischung sammelte, spricht dies für eine geringere Dichte der Substanz $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ im Vergleich zu $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$.[88]

Tabelle 3.1. Zuordnung der charakteristischen Schwingungsbanden der Imin-Käfige $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$-$\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$. Dargestellt sind die Imin-Streckschwingungsbande $\tilde{\nu}_{C=N}$ sowie die rein aromatische $\tilde{\nu}_{C=C}$ und die aromatische Streckschwingungsbande mit vibronischer Kopplung zur Imin-Gruppe $\tilde{\nu}_{C=C+C=N}$.

Nr.	Käfig	Imin-Streckschwingung	Aromatische Streckschwingungen	
		$\tilde{\nu}_{C=N}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{C=C}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{C=C+C=N}$ [cm^{-1}]
1	$\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$	1622	1601	1576
2	$\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$	1627	1580	
3	$\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$	1624	1597	1566
4	$\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$	1622	1597	1566

3.3 Einkristall-Röntgenstrukturen der Käfige $\mathbf{10_{kr}}$-$\mathbf{12_{kr}}$

Von den erhaltenen Kristallen von Verbindungen $\mathbf{10_{kr}}$-$\mathbf{12_{kr}}$ konnten die Kristallstrukturen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalytik ermittelt werden (Abbildung 3.5 – Abbildung 3.7). Ungeordnete Lösungsmittelmoleküle wurden mit der SQUEEZE-Funktion des Programms PLATON entfernt.[90] Im Gegensatz zu $\mathbf{11_{kr1}}$ und $\mathbf{12_{kr}}$ war das Verhältnis von Hydroxy-Gruppen zu adjazenten Imin-Gruppen in Käfig $\mathbf{10_{kr}}$ 1:2, woraus die Ausbildung von zeitgleich zwei unterschiedlichen Konformationen der Imin-Gruppen resultierte. Hierbei zeigte bei Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindung das an der Imin-Gruppe gebundene Wasserstoff-Atom von der Kavität weg (*CH-außen,* Abbildung 3.5a). Das Wasserstoff-Atom von der infolgedessen freien Imin-Gruppe zeigte in Richtung der Kavität (*CH-innen*). Aufgrund der ebenfalls nach innen gerichteten intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen wiesen die Imin-Gruppen von Kubus $\mathbf{12_{kr}}$ ebenfalls die *CH-außen*-Konformation auf (Abbildung 3.7a). Im Gegensatz dazu sorgten die *exo*-ständigen Hydroxy-Gruppen des Käfigs $\mathbf{11_{kr1}}$ für die Ausbildung der *CH-innen*-Konformation der Imin-Einheiten (Abbildung 3.6a). Die Käfige zeigten ähnliche Außendurchmesser im Bereich von d = 21.0 – 24.4 Å (Abbildung 3.5a – Abbildung 3.7a, jeweils Distanz A), wobei Käfig $\mathbf{12_{kr}}$ den geringsten Durchmesser mit $d_{C,C}$ = 21.0 Å (Abbildung 3.7a, Distanz A) hatte. Mit einem Außendurchmesser von $d_{C,C}$ = 24.4 Å (Abbildung 3.6a, Distanz A) war Käfig $\mathbf{11_{kr1}}$ der größte der drei Käfige $\mathbf{10_{kr}}$-$\mathbf{12_{kr}}$. Die Innendurchmesser von $\mathbf{10_{kr}}$ ($d_{O,O}$ = 15.3 Å, Abbildung 3.5a, Distanz B) und $\mathbf{12_{kr}}$ ($d_{C,C}$ = 15.9 Å, Abbildung 3.7a, Distanz B) lagen nah bei einander, wohingegen Käfig $\mathbf{11_{kr1}}$ einen höheren Innendurchmesser von $d_{C,C}$= 16.5 Å (Abbildung 3.6a, Distanz B) aufwies.[88]

Zwar hatten die Käfige ähnliche Abmessungen, aber aufgrund ihrer unterschiedlichen Konstitutionen bedingt durch den Einsatz der Aldehyd-Bausteine **57**, **58** und **59** unterschied sich ihr Packungsverhalten deutlich. Käfig $\mathbf{10_{kr}}$ kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Z = 2 und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie bei den strukturell verwandten Käfigen **6**[33] und **7**[11c] erfolgte die Ausbildung von Käfig-Dimeren in der Elementarzelle, aber aufgrund der fehlenden sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Phenol-Bausteinen erfolgte eine dichtere Packung als für **6** und **7**. Die Käfige packten in der Art, dass je abwechselnd invertierte Käfige miteinander wechselwirkten (Abbildung 3.5b und d). Hierbei traten T-förmige π,π-Stapelungen zwischen den Rückseiten von Phenol-Gruppen (Abbildung 3.5c, C, $d_{C\cdots C}$ = 3.9 Å) oder Triptycen-Einheiten (Abbildung 3.5g, D, $d_{C\cdots C}$ = 3.5 Å, E, $d_{C\cdots C}$ = 4.0 Å) mit den Flügeln von anderen Triptycen-Gerüsten auf. Ebenso fand die Ausbildung von parallel-versetzen π,π-Stapelungen zwischen je zwei Phenol-Einheiten (Abbildung 3.5e, F, $d_{C\cdots C}$ = 3.4 – 3.7 Å) und zwischen Phenol-Einheiten und Triptycen-Flügeln (Abbildung 3.5e und f, G, $d_{C\cdots C}$ = 3.1 – 3.4 Å) statt. Letztere wurden eingeschlossen von T-förmigen π,π-Stapelungen mit Rückseiten von Triptycen-Gruppen anderer Käfige (Abbildung 3.5e, H, $d_{C\cdots C}$ = 3.8 Å).[88]

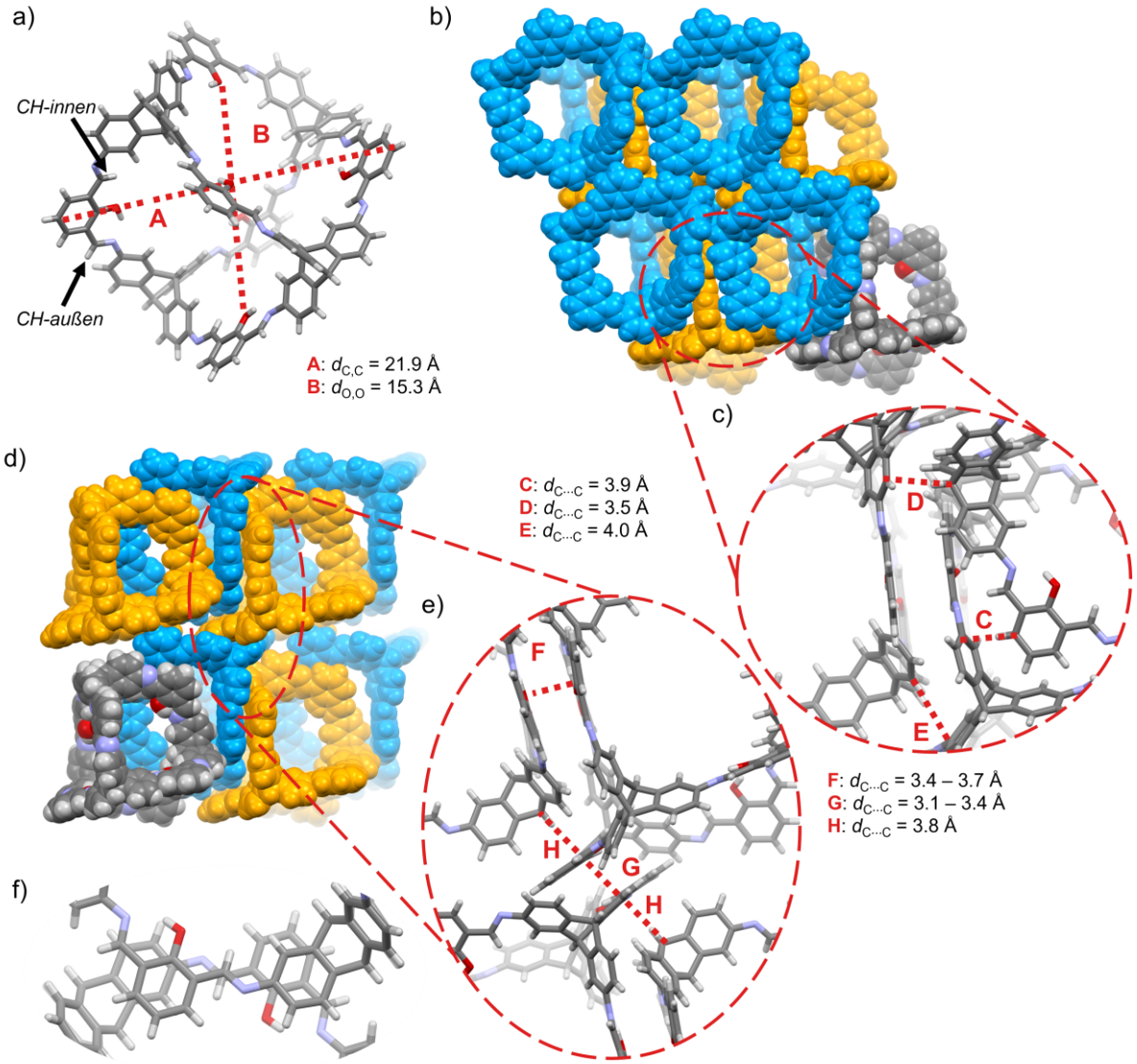


Abbildung 3.5. Einkristall-Röntgenstruktur von Käfig $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$ (CCDC-2270170). a) Molekülstruktur im Stäbchenmodell mit Außen- (A) und Innendurchmessern (B). b und d) 2x2x2-Elementarzellenpackungen im Kalottenmodell, wobei ähnlich ausgerichtete Moleküle in derselben Farbe eingefärbt wurden. Blickrichtungen sind entlang der kristallographischen *c*- (b) bzw. *a*-Achse (d). c und e) Vergrößerungen von Ausschnitten der 2x2x2-Elementarzellenpackungen im Stäbchenmodell. Prägnante Stapelungen sind gekennzeichnet. f) Draufsicht auf die Packung G der π-Systeme. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030031909.

Gleichzeitiges Auftreten von parallelen und T-förmigen π,π-Stapelungen zeigte ebenso Käfig $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$. Hierbei stapelten Triptycen-Rückseiten T-förmig mit einigen Phenol-Einheiten (Abbildung 3.6c und d, C, $d_{C\cdots C}$ = 3.7 Å) und wieder andere Phenol-Gruppen stapelten ähnlich wie bei $\mathbf{6}$[33] und $\mathbf{7}$[11c] untereinander parallel zueinander (Abbildung 3.6d, D, $d_{C\cdots C}$ = 3.6 Å). Die Phenol-Einheiten ordneten sich dabei entgegengesetzt an und wechselwirkten versetzt um je ein Atom über ihre Kanten, an denen die Imin-Gruppen gebunden waren. Bedingt durch diese entgegengesetzte Anordnung bildeten die Methyl-Gruppen von je drei Phenol-Einheiten

van-der-Waals-Wechselwirkungen untereinander aus (Abbildung 3.6b). Diese Wechselwirkungen führten zu einem Verhaken der Käfige untereinander. Daraus resultierte die Anordnung der Käfige in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $Z = 6$ und einem Drittel eines Käfigs in der asymmetrischen Einheit.[88]

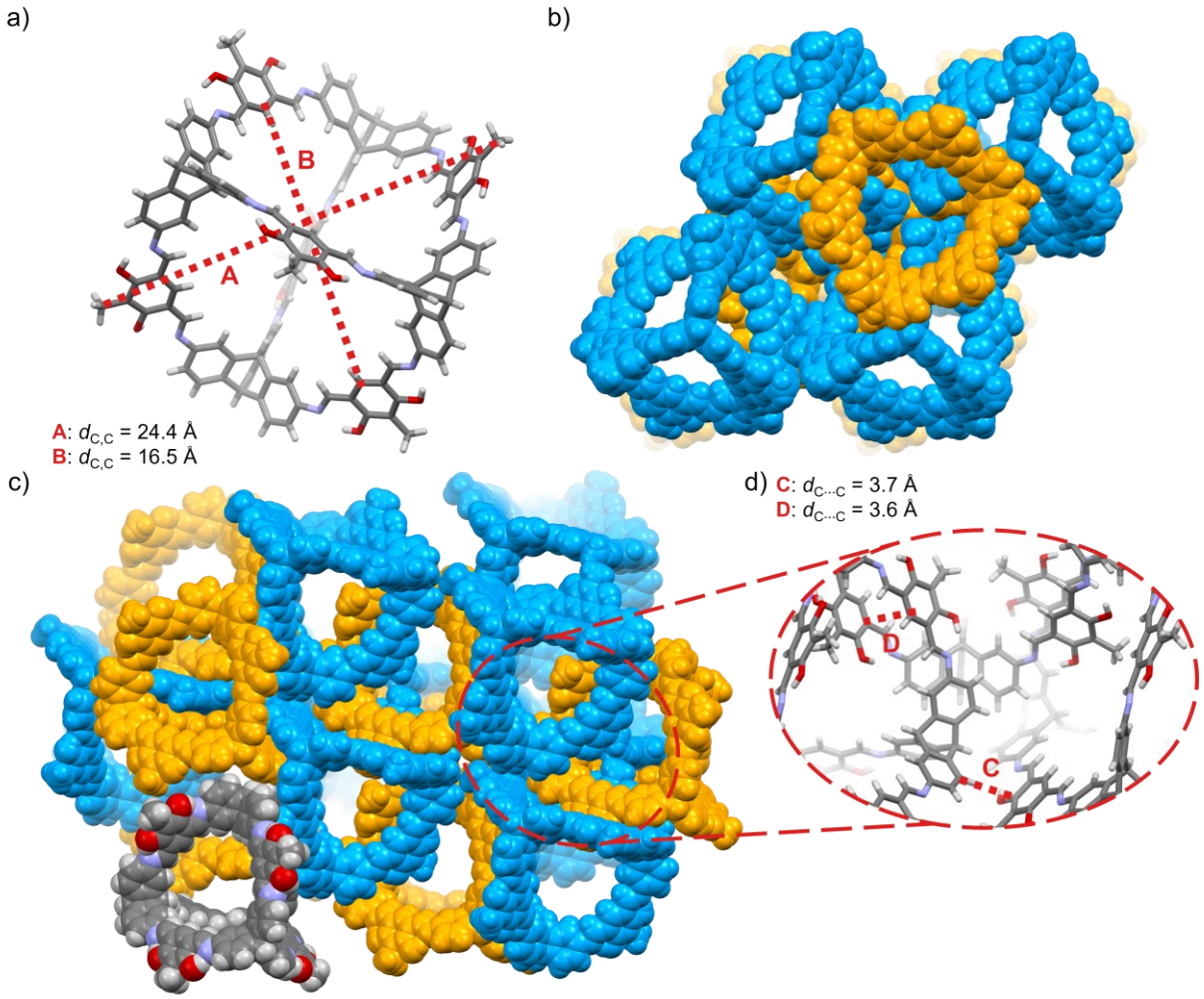


Abbildung 3.6. Einkristall-Röntgenstruktur von Käfig $\mathbf{11_{kr1}}$ (CCDC-2270171). a) Molekülstruktur im Stäbchenmodell mit Außen- (A) und Innendurchmessern (B). b und c) Packungen im Kalottenmodell, wobei ähnlich ausgerichtete Moleküle in derselben Farbe eingefärbt wurden. Blickrichtungen sind entlang der kristallographischen *c*- (b) bzw. *a*-Achse (c). e) Vergrößerung eines Ausschnitts aus der Elementarzelle im Stäbchenmodell. Prägnante Stapelungen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030031909.

Parallele π,π -Stapelungen fanden ebenfalls bei $\mathbf{12_{kr\alpha}}$ statt (Abbildung 3.7c, D, $d_{C\cdots C}$ = 3.5 – 3.8 Å). Hierbei setzten sich die Stapelungen entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achsen fort. Im Gegensatz zur β-Modifikation erfolgte die Anordnung dieser Stapelungen so, dass ein Muster aus leicht gekippten Käfigen entstand. Aus diesem Muster resultierten Lücken mit Durchmessern von $d_{C,C}$ = 10.7 – 11.0 Å (Abbildung 3.7b, Distanz C) zwischen den Käfigen. Entlang der kristallographischen *c*-Achse traten van-der-Waals-

Wechselwirkungen zwischen den Käfigen auf. Dies führte zur Kristallisation in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit $Z = 8$ und je einem Viertel von zwei Käfigen in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.7b).[88]

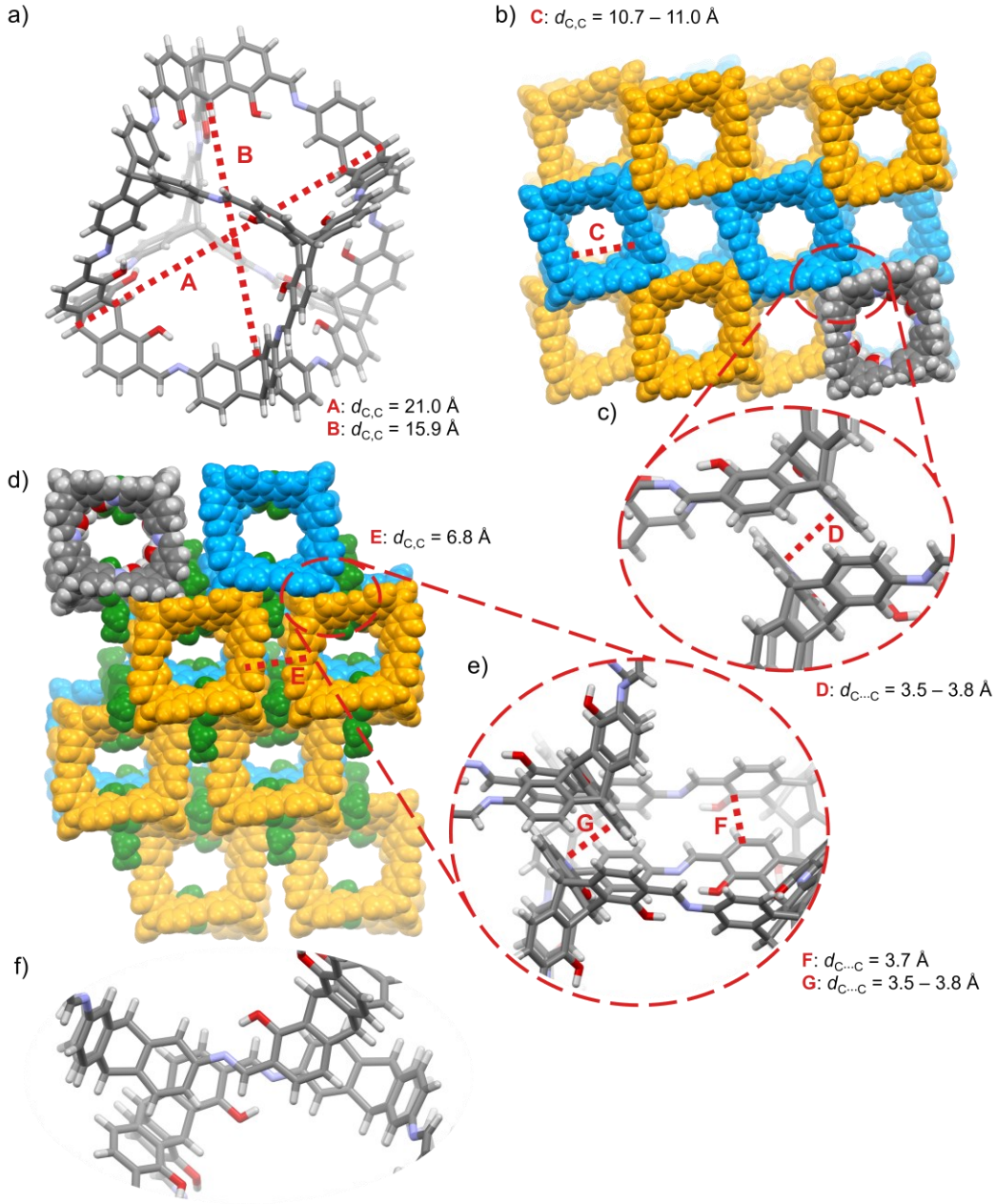


Abbildung 3.7. Einkristall-Röntgenstruktur von Käfig $\mathbf{12}_{kr}$. a) Molekülstruktur im Stäbchenmodell mit Außen- (A) und Innendurchmessern (B). b und d) 1x2x1-Elementarzellenpackungen von $\mathbf{12}_{kr\alpha}$ (b, CCDC-2270172) und $\mathbf{12}_{kr\beta}$ (d, CCDC-2270173) im Kalottenmodell, wobei ähnlich ausgerichtete Moleküle in derselben Farbe eingefärbt wurden. Blickrichtungen sind entlang der kristallographischen *c*-Achse (b) bzw. der Winkelhalbierenden der kristallographischen *a*- und *c*-Achse (d). c und e) Vergrößerungen von Ausschnitten der 1x2x1-Elementarzellenpackungen im Stäbchenmodell. Prägnante Stapelungen sind gekennzeichnet. *N*,*N*-Dimethylformamid-Moleküle wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgeblendet. f) Draufsicht auf die Packung G der π-Systeme. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030031909.

Die β-Modifikation von Käfig $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ hingegen kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit $Z = 4$ und der Hälfte eines Käfigs in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.7d). Zusätzlich konnten acht Moleküle *N*,*N*-Dimethylformamid pro Elementarzelle aufgelöst werden (Abbildung 3.7d, grüne Moleküle). Die *N*,*N*-Dimethylformamid-Moleküle ordneten sich teilweise in und zwischen den Käfigen an und wechselwirkten mit ihnen über van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Käfige packten untereinander entlang der kristallographischen *a*-Achse mittels T-förmiger π,π-Stapelungen (Abbildung 3.7e, F, $d_{C\cdots C} = 3.7$ Å) sowie entlang der kristallographischen *b*- und *c*-Achsen über parallele π,π-Stapelungen (Abbildung 3.7e und f, G, $d_{C\cdots C} = 3.5 - 3.8$ Å) der Triptycen-Einheiten. Die parallelen π,π-Stapelungen erfolgten hierbei so, dass ein reihenweise versetztes Muster an Käfigen ausgebildet wurde (Abbildung 3.7d), wobei die Käfige Abstände von $d_{C,C} = 6.8$ Å (Distanz E) ausbildeten.[88]

Ausgehend von den Einkristall-Röntgenstrukturdaten wurden die intermolekularen Potentiale mittels UNI-Kraftfeld[91] berechnet. Hierbei zeigten sich für die Kristallstrukturen von **10** und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ ähnliche Werte ($\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$: $E = 469$ kJ mol^{-1}, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$: $E = 437$ kJ mol^{-1} und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$: $E = 480$ kJ mol^{-1}), während die Käfige von $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ stärkere Wechselwirkungen zeigten ($E = 634$ kJ mol^{-1}). Diese stärkeren Wechselwirkungen könnten für die zügigere Kristallisation und das Ausbleiben von Ostwald-Reifung von $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ verantwortlich gewesen sein. Zusätzlich ist jedoch anzumerken, dass aufgrund des Entfernens von ungeordneten Lösungsmittelmolekülen aus den Kristallstrukturen deren Anteil an den intermolekularen Potentialen nicht berücksichtigt wurde. Daher sind die erhaltenen Werte nur qualitativ einzuordnen.[88]

3.4 Untersuchung der Kristallinität der erhaltenen Käfige und Synthese von amorphen Modifikationen

Um einen besseren Eindruck von dem Kristallinitätsgrad der synthetisierten Substanzen zu erhalten, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme und Rasterelektronenmikroskopie-Bilder von Dr. Sven Elbert bzw. Dr. Wen-Shan Zhang aufgezeichnet (Abbildung 3.8). Aus den Diffraktogrammen wird ersichtlich, dass alle Käfige nach dem Trocknen im Feinvakuum eine Reduktion der Kristallinität erfuhren (Abbildung 3.8a, c und e). Hierbei konnten Signale bis $2\theta = 24.0°$, $(h\ k\ l) = (3\ 5\ 3)$ detektiert werden (Abbildung 3.8a, Käfig $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, Tabelle 3.2, Eintrag 1). Eine deutlich höhere Nahordnung zeigten Käfige $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$, wo Ebenen mit höheren Miller'schen Indizes beobachtet wurden ($(h\ k\ l) = (4\ \bar{2}\ 12)$, Eintrag 2, bzw. $(h\ k\ l) = (4\ 2\ 12)$, Eintrag 4). Das Diffraktogramm von Käfig $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ weist die beste Übereinstimmung mit dem aus der Einkristall-Röntgenstruktur berechneten auf, was für eine hohe Stabilität der Kristallstruktur nach Entfernen von Lösungsmittelmolekülen spricht (Abbildung 3.8c). Die Diffraktogramme von Kubus $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ bestätigen zudem, dass es sich um eine Mischung aus Kristalliten der α und β Modifikationen handeln muss, da Signale gemessen wurden, die beiden Modifikation zugeordnet werden konnten (Abbildung 3.8e, rot und blau gestrichelte Linien). Einen ähnlichen Schluss

bezüglich der Kristallinität lassen auch die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zu. Sie zeigen das ausschließliche Auftreten von kristallinen Fragmenten mit schichtartigem Aufbau für alle drei Käfige (Abbildung 3.8b, d und f).[88]

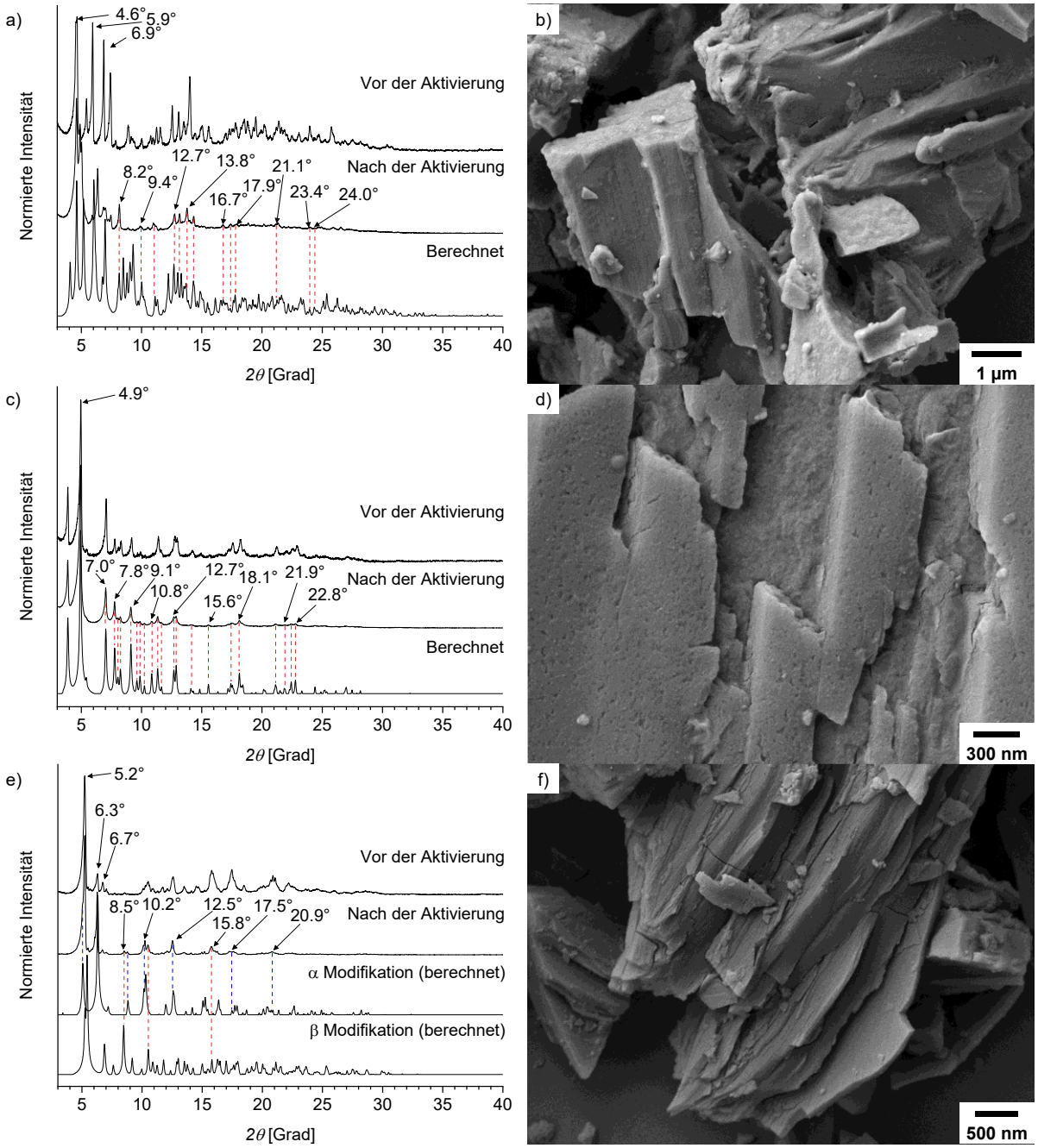


Abbildung 3.8. Bestimmung der Kristallinität von Käfigen $\mathbf{10}_{kr}$ (a, b), $\mathbf{11}_{kr1}$ (c, d) und $\mathbf{12}_{kr}$ (e, f) durch Röntgenpulverdiffraktometrie (a, c, e) und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (b, d, f) von Proben nach Trocknen mittels Argon-Strom und Feinvakuum bei 40 °C für 32 Stunden (Aktivierung). Ebenfalls dargestellt sind berechnete Diffraktogramme basierend auf den Einkristall-Röntgenstrukturen von $\mathbf{10}_{kr}$, $\mathbf{11}_{kr1}$ sowie $\mathbf{12}_{kr\alpha}$ und $\mathbf{12}_{kr\beta}$. Denen zugeordnete Signale wurden mit rot bzw. blau gestrichelten Linien hervorgehoben. Weitere Rasterelektronenmikroskopie-Abbildungen dieser Proben sowie von Proben vor der Aktivierung sind in Referenz [88] dargestellt. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030031909.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm vom Feststoff $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ zeigt eine deutlich niedrigere Kristallinität als das von $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$, was an einer geringeren Menge an zuordbaren Signalen erkennbar ist (Abbildung 3.9a). Ähnlich wie bei $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ können Signale bis $2\theta = 20.8°$ ($(h\ k\ l) = (6\ 2\ 4)$, Tabelle 3.2, Eintrag 5) zugeordnet werden. Weiterhin wurden Signale sowohl von der α-($2\theta = 10.2°$, $(h\ k\ l) = (3\ 0\ 3)$) als auch der β-Modifikation ($2\theta = 10.5°$, $(h\ k\ l) = (4\ 0\ 0)$) detektiert. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen des Feststoffs $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ zeigen neben kristallinen Substanzen auch einen hohen Anteil an amorphen Sphären (Abbildung 3.9b), was ebenfalls für einen geringeren Kristallinitätsgrad der Probe als von Käfig $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ spricht.[88]

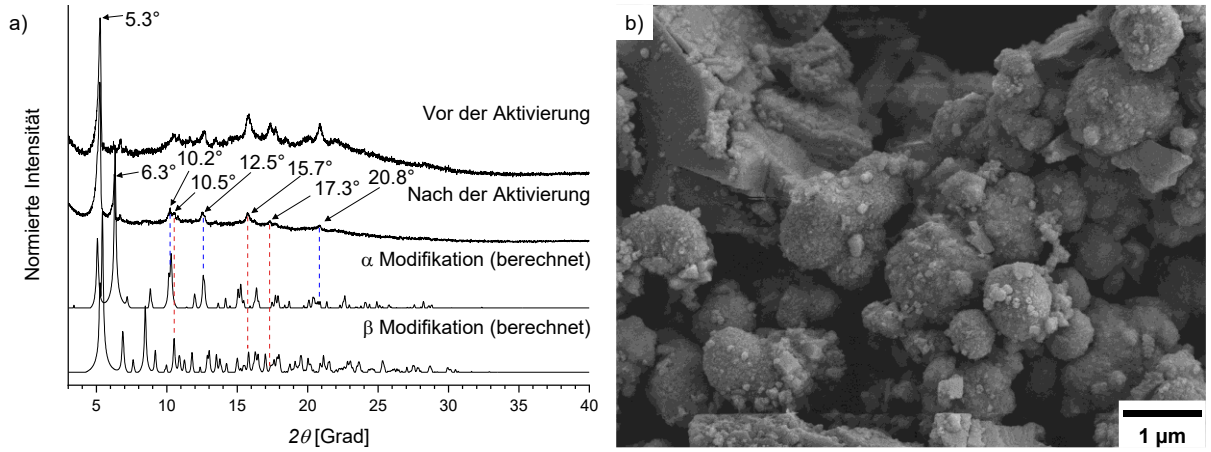


Abbildung 3.9. Bestimmung der Kristallinität von Käfig $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ durch Röntgenpulverdiffraktometrie (a) und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (b) nach Trocknen mittels Argon-Strom und Feinvakuum bei 40 °C für 32 Stunden (Aktivierung). Ebenfalls dargestellt sind berechnete Diffraktogramme basierend auf den Einkristall-Röntgenstrukturen von $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$ und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$. Denen zugeordnete Signale wurden mit blau ($\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$) bzw. rot ($\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$) gestrichelten Linien hervorgehoben. Weitere Rasterelektronenmikroskopie-Abbildungen dieser Proben sowie von Proben vor der Aktivierung sind in Referenz [88] dargestellt. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030031909.

Um zu erfahren inwieweit sich der Kristallinitätsgrad auf die Gassorptionseigenschaften der Käfige **10**-**12** auswirkt, wurden die Synthesen von Schneider *et al.* zum Erhalt von amorphen Käfigen $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$[34] und $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$[21d] durchgeführt. Hierbei erfolgte ein Erhitzen der Reaktionsmischungen im Ölbad ($\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$: $T = 75$°C und $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: $T = 110$ °C) bei durchgängigem Rühren. Da die Bildung von $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$ nach bereits acht Tagen mittels Infrarotspektroskopie (siehe Referenz [88]) und Massenspektrometrie (siehe Referenz [88]) bestätigt werden konnte, konnte dessen Synthesedauer von 22 auf acht Tage reduziert werden. Die Synthese von Käfig $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$ erfolgte in einem Zeitraum von vier Tagen. Die Ausbeuten dieser Reaktionen waren mit 92% ($\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$) und 80% ($\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$) ähnlich bzw. höher als die Literaturausbeuten ($\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$: 89%;[34] $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: 63%).[21d, 88]

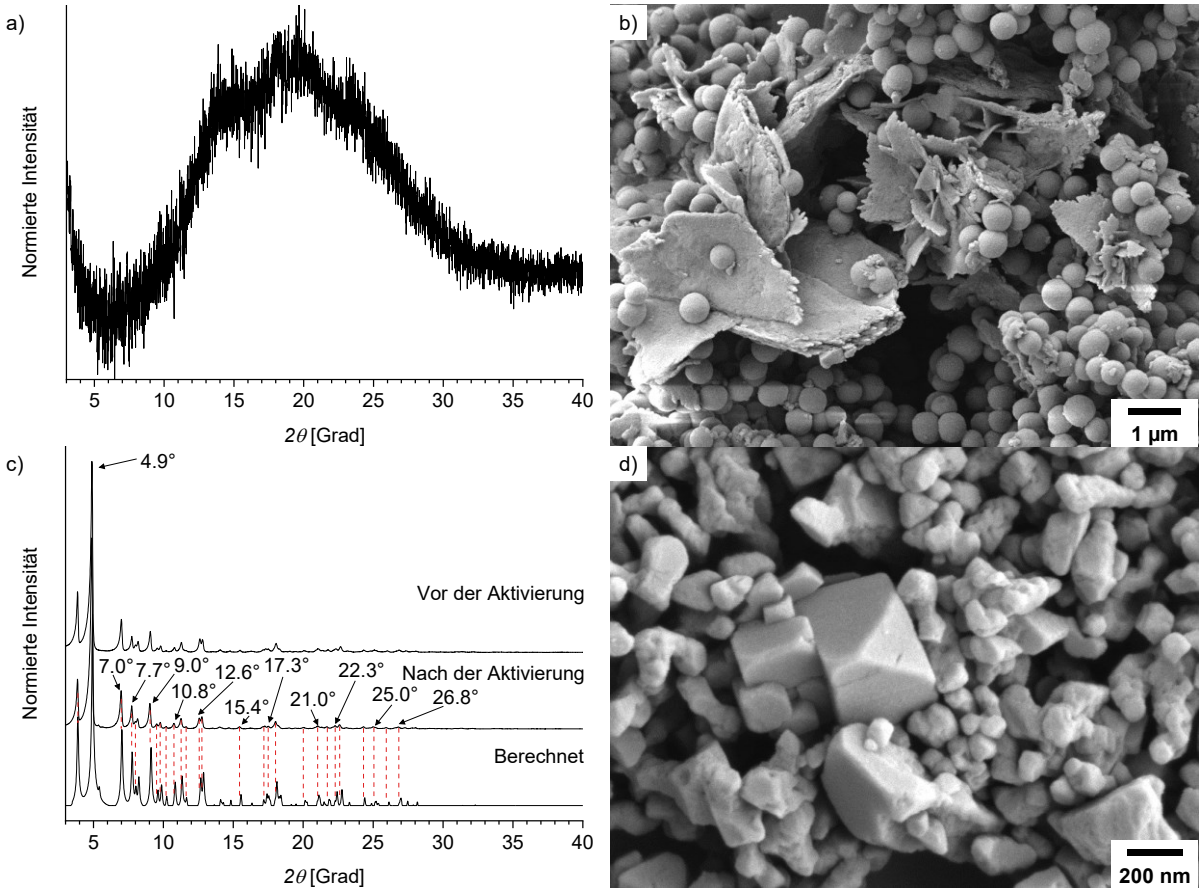


Abbildung 3.10. Röntgenpulverdiffraktogramme (a, c) und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (b, d) von Käfigen $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$ (a, b) und $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$ (c, d) nach Trocknen mittels Argon-Strom und Feinvakuum bei 40 °C für 32 Stunden (Aktivierung). Ebenfalls dargestellt ist das berechnete Diffraktogramm der Einkristall-Röntgenstruktur von $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$. Die zugeordneten Signale wurden mit roten gestrichelten Linien hervorgehoben. Weitere Rasterelektronenmikroskopie-Abbildungen dieser Proben und von Proben vor der Aktivierung sind in Referenz [88] dargestellt. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030031909.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$ zeigt ein hohes Rauschen ohne definierte Signale, was für eine amorphe Substanz spricht (Abbildung 3.10a). Die zugehörigen Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigen für Käfig $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$ das Auftreten von amorphen Sphären ($d < 1$ µm) und kristallinem Material (Abbildung 3.10b). Eine ähnliche Sphärenbildung wurde bereits von Schneider *et al.* bei der Synthese von substituierten Derivaten von **10** erhalten.[38] Ähnlich wie bei der Synthese von racemischen Gemischen von Verbindung **3**[92] wurde $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$ trotz Rührens in kristalliner Form erhalten. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$ zeigen einen hohen Kristallinitätsgrad (Abbildung 3.10c). Es konnten einzelne Signale bis $2\theta = 26.8°$ ($(h\ k\ l) = (6\,\bar{5}\,\bar{1})$, Tabelle 3.2, Eintrag 3) dem berechneten Diffraktogramm der Einkristall-Röntgenstruktur von $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ zugeordnet werden. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$ weisen nahezu ausschließlich Kristallite im Größenbereich von $d < 200$ nm auf (Abbildung 3.10d).[88]

Tabelle 3.2. Auswahl der erhaltenen Signale 2θ der Röntgenpulverdiffraktometrie-Messungen der Käfige $\mathbf{10}_{kr}$-$\mathbf{12}_{kr/am}$ mit den zugeordneten Miller'schen Indizes (h k l) aus den simulierten Diffraktogrammen auf Basis der Einkristall-Röntgenstrukturen von $\mathbf{10}_{kr}$, $\mathbf{11}_{kr1}$,$\mathbf{12}_{kr\alpha}$ und $\mathbf{12}_{kr\beta}$.

Nr.	Käfig	Signale 2θ [°], (h k l)
1	$\mathbf{10}_{kr}$	4.6, (0 1 0); 5.9, (1 0 1); 6.9, (1 1 $\bar{1}$); 8.2, (0 0 2); 9.4, (2 1 1); 12.7, (1 $\bar{2}$ 1); 13.8, (1 1 $\bar{3}$); 16.7, (3 3 2); 17.9, (2 4 $\bar{1}$); 21.1, (2 5 0); 23.4, (4 3 4); 24.0, (3 5 3).
2	$\mathbf{11}_{kr1}$	4.9, (1 0 1); 7.0, (1 0 4); 7.8, (0 0 6); 9.1, (2 $\bar{1}$ 3); 10.8, (2 0 $\bar{4}$); 12.7, (3 $\bar{2}$ $\bar{1}$); 15.6, (0 0 12); 18.1, (3 $\bar{1}$ 10); 21.9, (5 $\bar{1}$ 0); 22.8, (4 $\bar{2}$ 12).
3	$\mathbf{11}_{kr2}$	4.9, (1 0 1); 7.0, (1 0 4); 7.7, (0 0 6); 9.0, (2 $\bar{1}$ 3); 10.8, (2 0 $\bar{4}$); 12.6, (3 $\bar{1}$ 1); 15.4, (3 $\bar{1}$ 7); 17.3, (4 $\bar{3}$ 1); 21.0, (5 $\bar{2}$ $\bar{2}$); 22.3, (5 $\bar{4}$ 3); 25.0, (6 $\bar{3}$ 0); 26.8, (6 $\bar{5}$ $\bar{1}$).
4[a]	$\mathbf{12}_{kr}$	5.2, (2 0 0), β; 6.3, (2 0 0), α; 6.7, (0 0 2), β; 8.5, (0 2 0), β; 10.2, (3 0 3), α; 12.5, (3 1 6), α; 15.8, (4 0 2), β; 17.5, (4 $\bar{2}$ 8), α; 20.9, (4 2 12), α.
5[a]	$\mathbf{12}_{kr/am}$	5.3, (2 0 0), β; 6.3 (2 0 0), α; 10.2, (3 0 3), α; 10.5, (4 0 0), β; 12.5, (3 1 6), α; 15.7, (4 0 2), β; 17.3, (0 4 1), β; 20.8, (6 2 4), α.

[a] Die Signale wurden den jeweiligen Modifikationen $\mathbf{12}_{kr\alpha}$ und $\mathbf{12}_{kr\beta}$ durch Hinzufügen eines α bzw. β zugeordnet.

Zusätzlich konnten von $\mathbf{10}_{am}$, $\mathbf{11}_{kr1}$ und $\mathbf{12}_{kr/am}$ ausreichende Substanzmengen erhalten werden, um ^{13}C-CP/MAS-NMR-Spektren aufzuzeichnen (Abbildung 3.11). Die chemischen Verschiebungen der Signale der Käfige $\mathbf{11}_{kr1}$ und $\mathbf{12}_{kr/am}$ sind vergleichbar zu denen, die Schneider *et al.*[21d] bzw. Elbert *et al.*[21e] bereits bei ihren amorphen Synthese-Produkten aufgezeichnet hatten. Bei $\mathbf{11}_{kr1}$ führte jedoch die kristalline Morphologie zu einer Erhöhung der Auflösung des Spektrums im Vergleich zu dem von Schneider *et al.*[21d] Basierend auf den Erkenntnissen von Schneider *et al.*[21d] sowie Elbert *et al.*[21e] können das Signal b_1 den Imin-Kohlenstoff-Kernen (δ = 163.9 ppm, Literatur:[21d] 164.7 ppm), b_2 den Triptycen-Brückenkopf-Kohlenstoff-Kernen (δ = 54.3 ppm, Literatur:[21d] δ = 54.1 ppm) und b_3 den Methyl-Kohlenstoff-Kernen (δ = 5.5 ppm, Literatur:[21d] δ = 7.4 ppm) zugeordnet werden. Aufgrund der geringen Kristallinität zeigte das ^{13}C-CP/MAS-NMR-Spektrum von $\mathbf{12}_{kr/am}$ wie das Spektrum von Elbert *et al.*[21e] breite, gering aufgelöste Signale. Das Signal c_1 repräsentiert die phenolischen Kohlenstoff-Kerne von $\mathbf{12}_{kr/am}$ (δ = 155.6 ppm, Literatur:[21e] δ = 156.6 ppm). Da $\mathbf{12}_{kr/am}$ zwei verschiedene Triptycen-Bausteine enthielt, wurden zwei verschiedene Triptycen-Brückenkopf-Signale c_2 (δ = 53.6 ppm, Literatur:[21e] δ = 55.3, 55.0 ppm) und c_3 (δ = 32.2 ppm, Literatur:[21e] δ = 32.6 ppm) detektiert. Wie bei $\mathbf{12}_{kr/am}$ zeigt das ^{13}C-CP/MAS-NMR-Spektrum von $\mathbf{10}_{am}$ breite, schlecht aufgelöste Signale, die aus dem geringen Kristallinitätsgrad resultierten. Ähnlich zu den Spektren von $\mathbf{11}_{kr1}$ und $\mathbf{12}_{kr/am}$ können das Imin-Kohlenstoff-Signal a_1 (δ = 160.7 ppm) sowie das Triptycen-Brückenkopf-Signal a_2 (δ = 53.1 ppm) zugeordnet werden.[88]

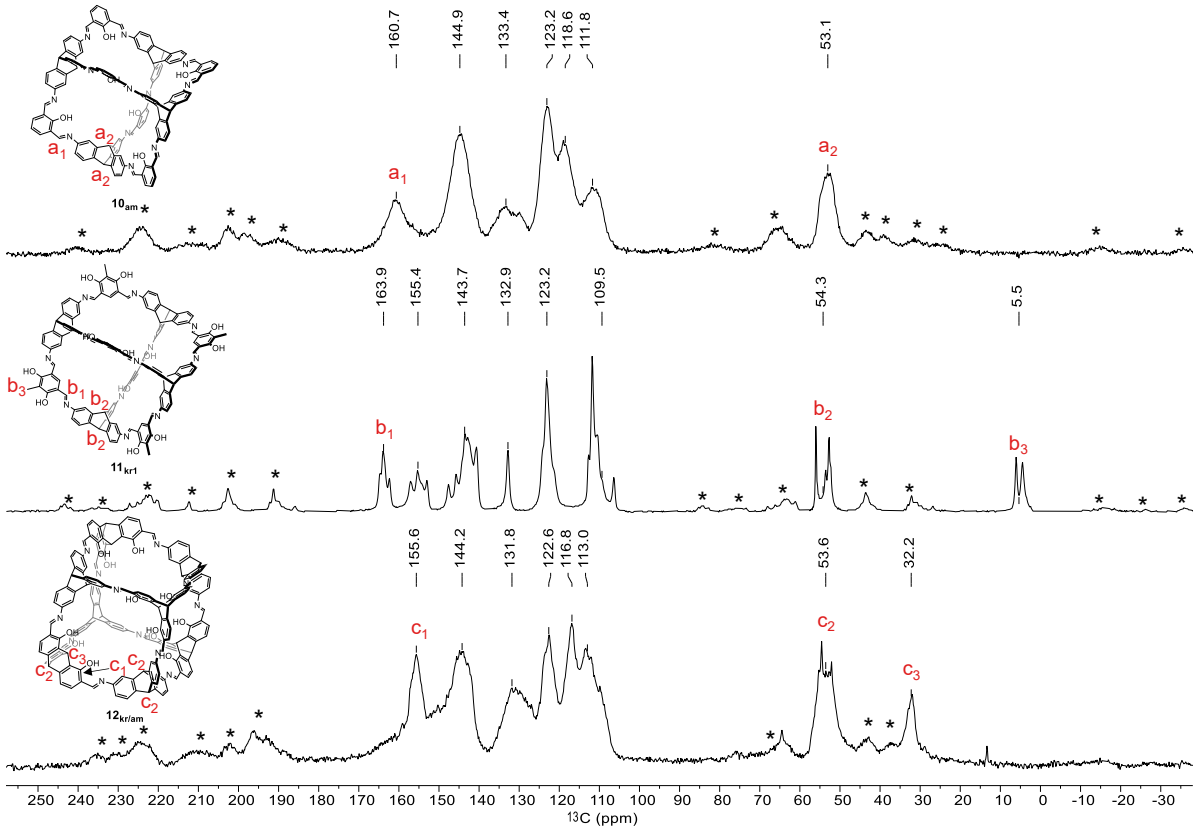


Abbildung 3.11. ^{13}C-CP/MAS-NMR-Spektren (126 MHz, Rotationsfrequenz 10 kHz) von Verbindungen $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$. *: Rotationsseitenbanden.

3.5 Porosität und Gassorption der kristallinen und amorphen Materialien

Tabelle 3.3. Auswahl an literaturbekannten Imin-Käfigen mit deren ermittelten BET-Oberflächen SA_{BET}, maximalen Aufnahmemengen an Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methan (CH_4) sowie Henry- und IAST-Selektivitäten (S_H bzw. S).

Nr.	Käfig	SA_{BET} [m^2 g^{-1}][a]	Maximale Aufnahme[b] [mmol g^{-1}]			Henry-Selektivität S_H/ IAST-Selektivität S[e]		Referenz
			H_2[c]	CO_2[d]	CH_4[d]	CO_2/CH_4 (1:1)	CO_2/N_2 (2:8)	
1	**1**	23	0.76	1.27[f]	0.55[f]	-/-	-/-	[21c]
2	**2**	533	5.9	3.0[f]	1.13[f]	-/-	-/-	[21c]
3	**3**	624	5.0	2.47[f]	1.53[f]	-/-	-/-	[21c]
4	**6** (THF)	1377	5.6	2.1	0.61	-/-	-/-	[33]
5	**6** (DMSO)	2071	-	-	-	-/-	-/-	[11c]
6	**7**	1291	-	-	-	-/-	-/-	[11c]
7	**8**	727	-	-	-	-/-	-/-	[11c]
8	**9**	690	-	-	-	-/-	-/-	[11c]
9	**11**	919	4.64	3.37	0.66	-/-	-/-	[21d, 34]
10	**12**	1014	7.29	4.1	1.3	-/-	33.7/-	[21e, 35]
11	**18**	1370	-	7.32 wt%	3.96 wt%	-/3.96	-/12.43[g]	[21f]
12	**19**	935	-	14.58 wt%	-	-/47.91	-/201.06[g]	[21f]
13	(*P*,*M*)-**20** (DCM)	1134	-	12.41 wt%	1.36 wt%	7.12/5.77	28.04/27.41	[21k]
14	(*P*,*M*)-**20** ($CHCl_3$)	1487	-	14.61 wt%	1.70 wt%	4.96/4.13	12.29/9.87	[21k]

In der Referenz nicht angegebene Werte sind durch einen waagerechten Strich (-) kenntlich gemacht. [a] Die BET-Oberflächen wurden durch Stickstoffsorption bei T = 77 K ermittelt. [b] Aufnahmemenge der Gase bei einem Druck von p = 1 bar. [c] Die Temperatur war T = 77 K. [d] Die Temperatur war T = 273 K. [e] IAST-Selektivitäten (Theorie der ideal adsorbierten Lösung, engl.: *ideal adsorbed solution theory*) wurden für T = 273 K und p = 1 bar berechnet. [f] Die Temperatur war T = 275 K. [g] Das verwendete Verhältnis aus Kohlenstoffdioxid und Stickstoff war 15:85 n/n.

Die synthetisierten Käfige **10**, **11** und **12** wurden hinsichtlich ihrer Stickstoff-, Wasserstoff-, Kohlenstoffdioxid- und Methansorption untersucht. Bevor die Ergebnisse daraus dargestellt werden, sollen literaturbekannte Beispiele dieser Sorptionen angeführt werden (Tabelle 3.3). Von den Verbindungen **1-3** (Abbildung 1.2) zeigte Käfig **2** die höchste Kapazität für Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (H_2: 5.9 mmol g^{-1}, CO_2: 3.0 mmol g^{-1}, Tabelle 3.3, Eintrag 2), während **3** die höchste Aufnahme von Methan aufwies (1.53 mmol g^{-1}, Eintrag 3).[21c] Trotz der größeren BET-Oberflächen der triptycenbasierten Käfige **6** (SA_{BET} = 1377 m^2 g^{-1}, Eintrag 4) und **11** (SA_{BET} = 919 m^2 g^{-1}, Eintrag 9) waren deren Aufnahmekapazitäten im Vergleich zu **2** und **3** jedoch ähnlich (**6**: H_2: 5.6 mmol g^{-1}, **11**: CO_2: 3.37 mmol g^{-1}) bzw. geringer (**6**:

CO_2: 2.1 mmol g^{-1}, CH_4: 0.61 mmol g^{-1}, **11**: H_2: 4.64 mmol g^{-1}, CH_4: 0.66 mmol g^{-1}).[21d, 33-34] Im Gegensatz dazu zeigte [4+4]-Kubus **12** im amorphen Zustand eine höhere Aufnahmekapazitäten für Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (H_2: 7.29 mmol g^{-1}, CO_2: 4.1 mmol g^{-1}, Eintrag 10) und übertraf damit die Werte von **2** und **3**. Elbert *et al.* berechneten zudem eine Henry-Selektivität von $S_H = 33.7$ für Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu Stickstoff.[21e, 35] Von den Porphyrin-Boxen **18** und **19** zeigte **19** eine vermehrte Aufnahme von Kohlenstoffdioxid (14.58 wt%, Eintrag 12) und höhere Selektivitäten nach der Theorie der ideal adsorbierten Lösung (engl.: *ideal adsorbed solution theory*, IAST)[93] von $S = 201.06$ (CO_2/N_2) und $S = 47.91$ (CO_2/CH_4) im Vergleich zu **18** ($S = 12.43$ bzw. 3.96, Eintrag 11).[21f] Wagner *et al.* fanden heraus, dass die IAST-Selektivitäten des Käfigs (*P,M*)-**20** nicht proportional zu den ermittelten BET-Oberflächen waren. Dies wurde daran deutlich, dass Käfig (*P,M*)-**20** als Polymorph mit geringerer BET-Oberfläche ($SA_{BET} = 1134$ m^2 g^{-1}, Eintrag 13) höhere Selektivitäten ($S = 5.77$, CO_2/CH_4 und $S = 27.41$, CO_2/N_2) aufwies als nach Umkristallisation aus Chloroform ($SA_{BET} = 1487$ m^2 g^{-1}, $S = 4.13$, CO_2/CH_4 und $S = 9.87$, CO_2/N_2, Eintrag 14).[21k]

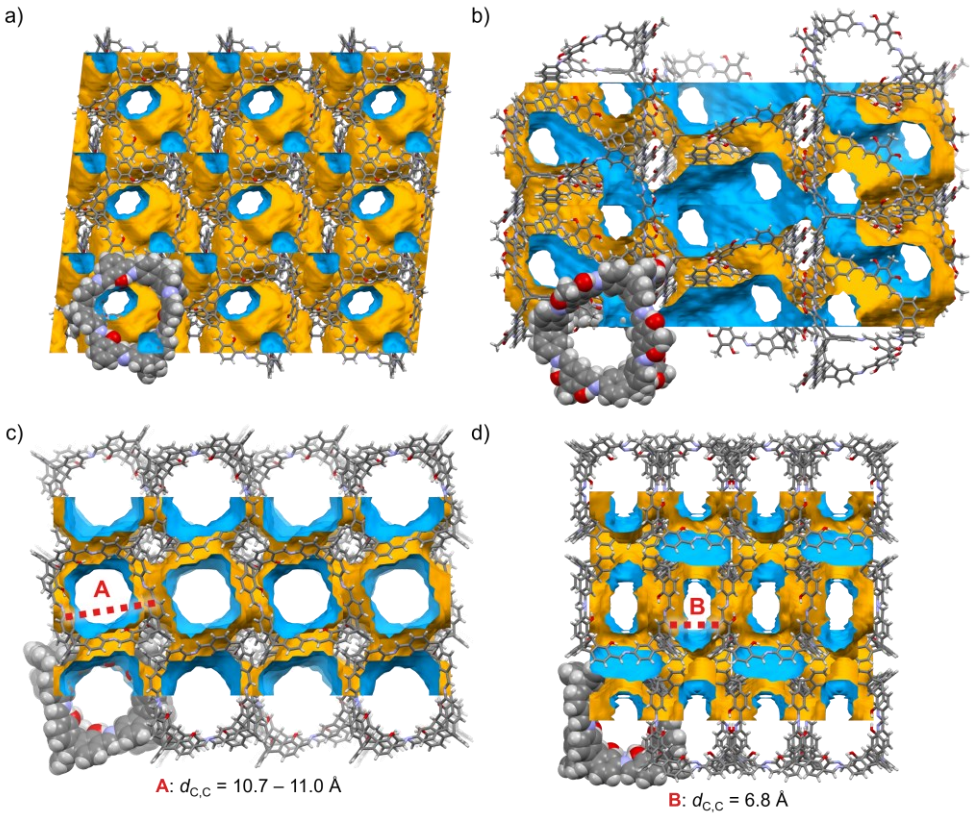


Abbildung 3.12. Packungsverhalten der Käfige $\mathbf{10}_{kr}$ (a), $\mathbf{11}_{kr1}$ (b), $\mathbf{12}_{kr\alpha}$ (c) und $\mathbf{12}_{kr\beta}$ (d) in ihren Einkristall-Röntgenstrukturen. Dargestellt sind die erreichbaren Oberflächen für ein Probenmolekül mit dem Radius $r = 1.82$ Å. In der Struktur von $\mathbf{12}_{kr\beta}$ wurden die *N,N*-Dimethylformamid-Moleküle ausgeblendet, um das Porensystem der Käfige darzustellen. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030031909.

Für eine erste Betrachtung der Porositäten der Verbindungen **10**-**12** eigenen sich die Einkristall-Röntgenstrukturdaten. Darin zeigen die Käfige $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$-$\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ ein ausgeprägtes Porensystem in alle drei Raumrichtungen (Abbildung 3.12). Hierbei weist Käfig $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$ die Ausbildung von Flaschenhals-ähnlichen Poren bedingt durch die Packung der invertierten Käfig-Moleküle auf (Abbildung 3.12a). Modifikation $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$ hingegen formte gleichmäßig große Poren (A, $d_{C,C}$ = 10.7 – 11.0 Å) in alle Raumrichtungen (Abbildung 3.12c). Im Gegensatz dazu zeigt $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$ zusätzliche schmalere extrinsische Poren (B, $d_{C,C}$ = 6.8 Å) entlang der kristallographischen *c*-Achse (Abbildung 3.12d). Diese extrinsischen Poren resultieren aus der weniger dichten Packung der Käfige im Vergleich zu $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$. Die höhere Porosität von $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$ spiegelt sich ebenfalls in dem zugänglichen Volumenanteil pro Elementarzelle wider. Für $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$ sind φ = 59% v/v der Elementarzelle für Proben-Moleküle eines Radius von r = 1.82 Å zugänglich, während es für $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$ lediglich φ = 49% v/v sind. Noch geringer sind dabei die Werte für Käfig $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$ (φ = 43% v/v) sowie $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ (φ = 47% v/v). Dieser Trend tritt nicht bei den mittels *Crystal Explorer*[94] berechneten vom Probenmolekül unabhängigen Oberflächen der Kristallstrukturen auf. Hier weist Käfig $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$ mit SA = 3952 m^2 g^{-1} die größte Oberfläche auf, während $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ den niedrigsten Wert von SA = 3513 m^2 g^{-1} zeigt. Die vorher noch so in ihrer Porosität unterschiedlichen Strukturen $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$ und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$ ergeben sehr ähnliche Werte von SA = 3721 m^2 g^{-1} ($\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$) und SA = 3748 m^2 g^{-1} ($\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$).[88]

Aufgrund der ausgeprägten Porosität und starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Käfigen im Kristallgitter eigneten sich die Käfige $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$-$\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ und $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$-$\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ zur Untersuchung ihrer Gassorptionseigenschaften. Dafür wurden die Käfig-Proben nach erfolgtem Lösungsmittelaustausch (fünfmaliger Austausch mit Diethylether über sieben Tage) im Feinvakuum bei 40 °C für 32 Stunden von Lösungsmittelresten befreit. Mittels Thermogravimetrie (siehe Referenz [88]) konnte ermittelt werden, dass die Proben vor dem Trocknen im Vakuum Reste an Lösungsmittel enthielten, die zwischen T = 30 °C und T = 150 °C verdampften (Lösungsmittel-Reste: $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$: w = 18 wt%, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$: w = 22 wt%, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: w = 24 wt%, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$: w = 26 wt%, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$: w = 11 wt%). Lediglich $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$ wies keine Lösungsmittel-Reste auf. Nach dem Trocknen im Feinvakuum konnten keine Lösungsmittel-Reste in allen Käfig-Proben detektiert werden. Zusätzlich zeigte dynamische Differenzkalorimetrie, dass Verbindung $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ sich bei einer Temperatur von T = 385 °C zersetzte (siehe Referenz [88]). Ebenso zeigte sich ein Beginn der Zersetzung der anderen Käfig-Proben im Bereich von T = 300 °C bis T = 400 °C. Diese Zersetzung war ebenfalls an einem Farbumschlag hin zu braun bzw. schwarz erkennbar.[88]

Es wurden die Gassorptionseigenschaften der Proben $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$-$\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ mittels Stickstoff-, Wasserstoff-, Kohlenstoffdioxid- und Methan-Sorption untersucht. Die Messergebnisse und Daten für die Berechnungen von Selektivitäten sind im Detail in Referenz [88] zu finden. Zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erfolgte zu jeder Messung eine Reproduktionsmessung mit neu synthetisiertem Material. Die Daten dazu sind ebenfalls in Referenz [88] zu finden.[88]

In Stickstoff-Sorptionsmessungen der Käfig-Proben **10**$_{kr}$-**12**$_{kr/am}$ bei T = 77 K zeigen alle Proben bis auf **12**$_{kr}$ (Typ-I-Isotherme) Typ-IV-Isothermen[95] mit unterschiedlicher Ausprägung der Hysterese (Abbildung 3.13a und b). Während für **10**$_{am}$ sowie **12**$_{kr/am}$ Niederdruck-Hysteresen auftreten, weisen **10**$_{kr}$ und **11**$_{kr2}$ schwach erkennbare H4-Hysteresen[95] zwischen p/p_0 = 0.4 und p/p_0 = 0.8 auf. Bei **11**$_{kr1}$ war diese Hysterese deutlicher erkennbar, was in Kombination mit der höheren Steigung des Adsorptionsgraphen im Bereich von p/p_0 = 0.1 bis p/p_0 = 0.8 für einen höheren Anteil an Mesoporen in dieser Probe als in den anderen Käfig-Proben spricht. Weiterhin treten für **10**$_{am}$ und **12**$_{kr/am}$ geringere Adsorptionsmengen im Vergleich zu den Proben **10**$_{kr}$ und **12**$_{kr}$ auf. Die geringere Adsorption dieser Proben kann aus dem geringeren Kristallinitätsgrad und der sich daraus ergebenen geringeren Oberfläche der Substanzen resultiert sein.[88]

Die Kohlenstoffdioxid-Adsorptions-Isothermen der Substanzen zeigen einen linearen (**10**$_{kr}$, **11**$_{kr1}$ und **11**$_{kr2}$) bis Typ-I-artigen (**10**$_{am}$, **12**$_{kr}$ und **12**$_{kr/am}$) Verlauf, wobei im Gegensatz zur Stickstoff-Adsorption Käfig **12**$_{kr}$ eine höhere Menge an Kohlenstoffdioxid als **11**$_{kr1}$ aufnahm (**12**$_{kr}$: V = 112 cm^3 g^{-1}, **11**$_{kr1}$: V = 94 cm^3 g^{-1}, bei p = 1.0 bar, Abbildung 3.13c und d). Ähnlich wie bei der Stickstoff-Sorption zeigte **11**$_{kr1}$ eine ausgeprägte Hysterese bei der Kohlenstoffdioxid-Sorption.[88]

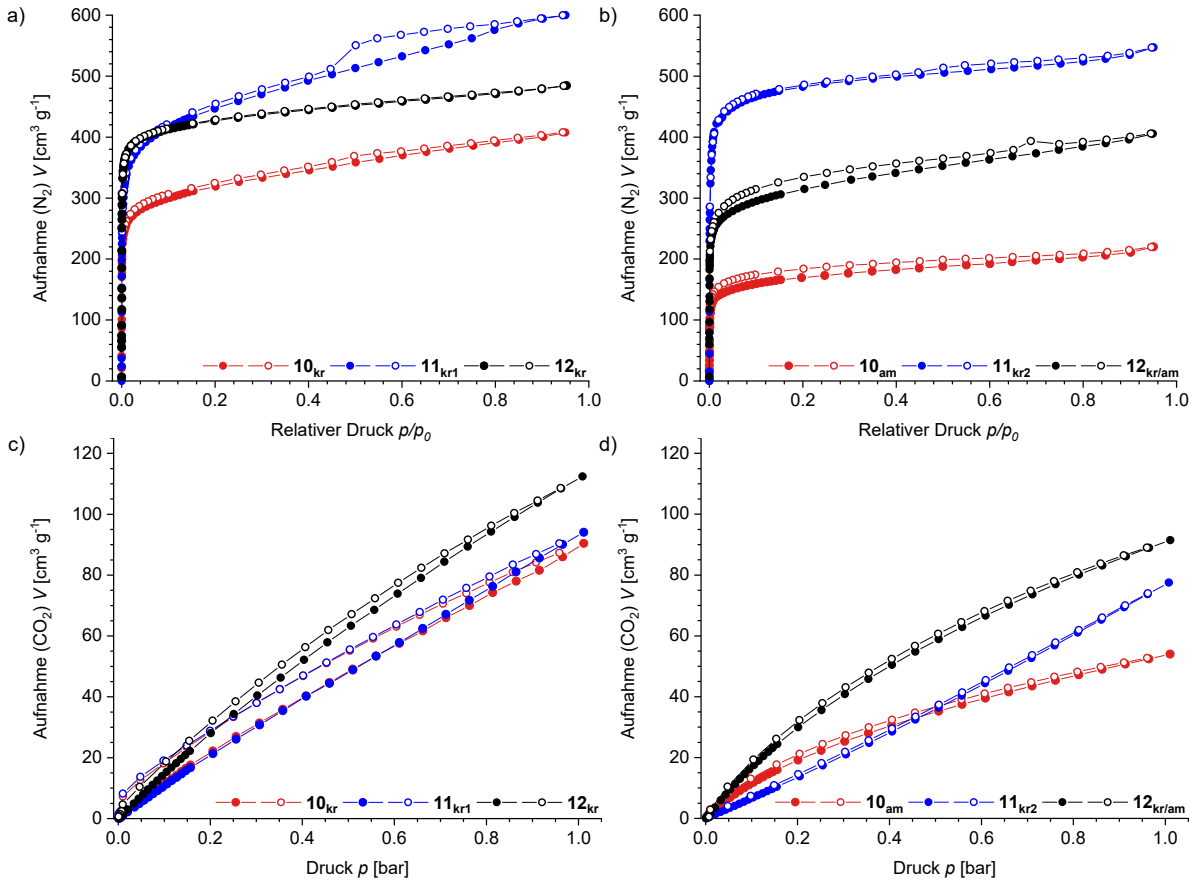


Abbildung 3.13. Stickstoff- (a: **10**$_{kr}$-**12**$_{kr}$, b: **10**$_{am}$-**12**$_{kr/am}$, T = 77 K) und Kohlenstoffdioxid-Sorptionsisothermen (c: **10**$_{kr}$-**12**$_{kr}$, d: **10**$_{am}$-**12**$_{kr/am}$, T = 273 K) der Käfig-Proben **10**$_{kr}$-**12**$_{kr/am}$. Gefüllte Kreise: Adsorption, leere Kreise: Desorption.

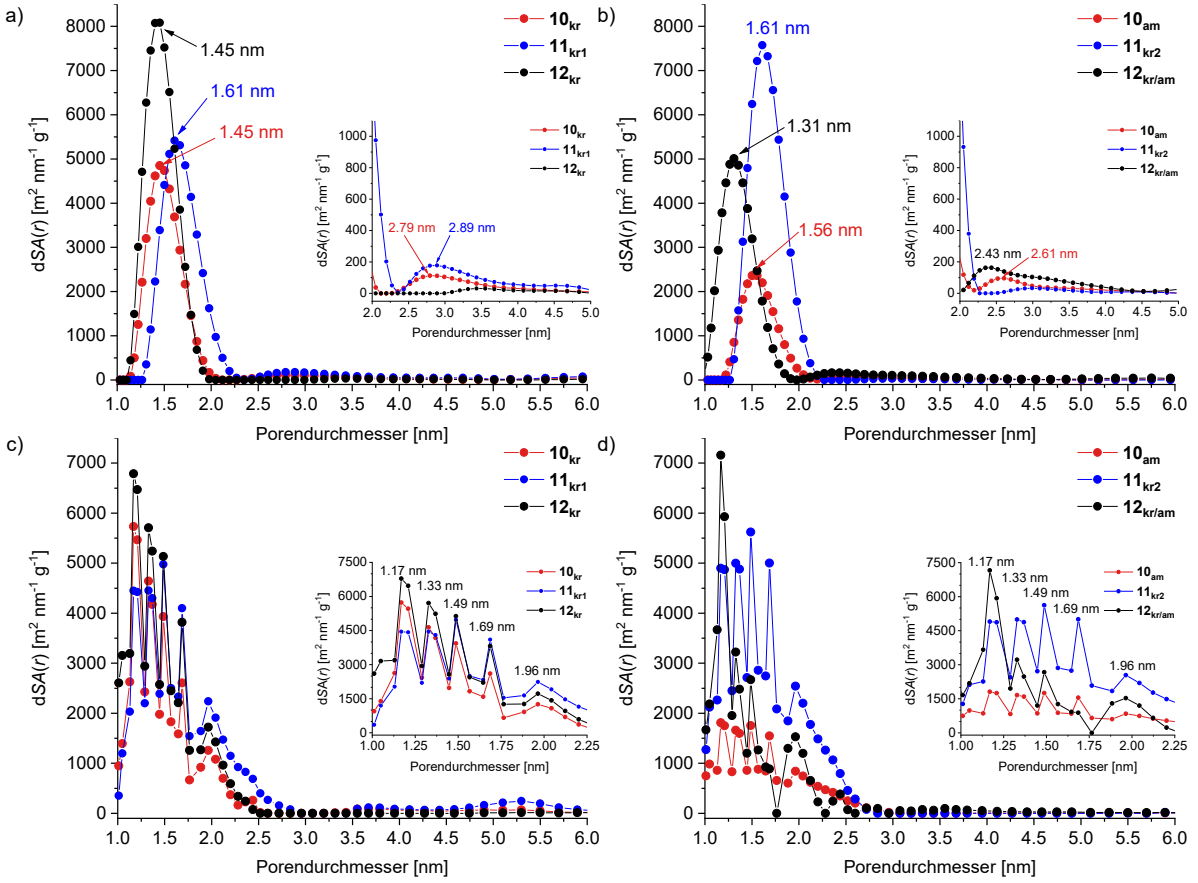


Abbildung 3.14. a und b) Porengrößenverteilungen berechnet aus den Daten der Stickstoff-Sorptionen mittels QSDFT (engl.: *quenched solid density functional theory*, Kernel: N_2 bei $T = 77$ K auf Kohlenstoff, zylindrische/sphärische Poren, Adsorptionszweig). Zusätzlich sind Vergrößerungen in die Bereiche $d = 2$ nm bis $d = 5$ nm dargestellt. c und d) Porengrößenverteilungen berechnet aus den Daten der Stickstoff-Sorptionen mittels nichtlokaler Dichtefunktionaltheorie (engl.: *non-local density functional theory*, NLDFT, Kernel: N_2 bei $T = 77$ K auf Kohlenstoff, zylindrische Poren, Gleichgewichtsmodell). Zusätzlich sind Vergrößerungen in die Bereiche $d = 1$ nm bis $d = 2.25$ nm dargestellt.

Um einen besseren Eindruck über die mögliche Bildung von extrinsischen Poren zu erhalten, wurden Porengrößenverteilungen der Käfig-Proben mittels QSDFT (engl.: *quenched solid density functional theory*)[96] anhand der Daten der Stickstoff-Sorptionen berechnet (Kernel: N_2 bei $T = 77$ K auf Kohlenstoff, zylindrische/sphärische Poren, Absorptionszweig; Abbildung 3.14a und b). Die mittleren Porendurchmesser von $\mathbf{11_{kr1}}$ und $\mathbf{11_{kr2}}$ waren mit $d = 1.61$ nm identisch, was auf ihren ähnlichen Grad an Kristallinität zurückgeführt werden kann (für Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben $\mathbf{11_{kr1}}$ bzw. $\mathbf{11_{kr2}}$ siehe Abbildung 3.8c und Abbildung 3.10c). Abhängig von der Kristallinität und der Art des Käfigs zeigten $\mathbf{10_{kr}}$ und $\mathbf{10_{am}}$ bzw. $\mathbf{12_{kr}}$ und $\mathbf{12_{kr/am}}$ unterschiedliche Verhalten bezüglich ihrer Porengrößenverteilungen. Eine Verringerung der Kristallinität von [4+6]-*endo*-Käfig **10** führte zu einer Verschiebung der Porengrößen hin zu größeren Durchmessern ($\mathbf{10_{kr}}$: $d = 1.45$ nm, $\mathbf{10_{am}}$: $d = 1.56$ nm). Im Gegensatz dazu zeigte das weniger kristalline Material $\mathbf{12_{kr/am}}$ vom [4+4]-Kubus eine geringere mittlere Porengröße von $d = 1.31$ nm im Vergleich zu $\mathbf{12_{kr}}$ ($d = 1.45$ nm). Die erhaltenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit den aus den Einkristall-Röntgenstrukturdaten ermittelten Innendurchmessern ($\mathbf{10_{kr}}$: $d_{O,O} = 1.53$ nm; $\mathbf{11_{kr1}}$: $d_{C,C} = 1.65$ nm; $\mathbf{12_{kr}}$: $d_{C,C} = 1.56 - 1.59$ nm,

Kapitel 3.3). Ebenfalls bestätigen die Porengrößenverteilungen das Auftreten von Mesoporen (2 nm < d < 50 nm)[95] in den Käfig-Proben ($\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$: d = 2.79 nm, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$: d = 2.89 nm, $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$: d = 2.61 nm, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$: d = 2.43 nm, Vergrößerungen in Abbildung 3.14a und b). Aus den Berechnungen der Porengrößenverteilungen mittels nichtlokaler Dichtefunktionaltheorie (engl.: *non-local density functional theory*, NLDFT)[97] ergeben sich im Gegensatz zu den QSDFT-Ergebnissen für alle Käfige lokale Maxima bei d = 1.17, 1.33, 1.49, 1.69 und 1.96 nm (Abbildung 3.14c und d). Hierbei unterscheidet sich jedoch der Anteil der verschiedenen Porengrößen. Käfige $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ weisen einen höheren Anteil an Poren mit d = 1.17 nm und d = 1.33 nm auf, während $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ und $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$ ihre globalen Maxima bei d = 1.49 nm haben. Diese Tendenzen sind ähnlich zu den aus QSDFT erhaltenen. Im Gegensatz zu QSDFT sind jedoch in den NLDFT-Ergebnissen höhere Anteile an Mesoporen enthalten.

Die aus den Stickstoff-Sorptionen erhaltenen BET-Oberflächen der Käfig-Proben $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$-$\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ zeigen, dass aus einem höheren Kristallinitätsgrad höhere BET-Oberflächen der Käfige **10-12** resultierten (Tabelle 3.4, $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}/\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$: SA_{BET} = 635/1197 m^2 g^{-1}; $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}/\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: SA_{BET} = 1661/1881 m^2 g^{-1}; $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}/\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$: SA_{BET} = 1176/1680 m^2 g^{-1}). Ebenso erfolgte daraus ein Steigen der maximalen Aufnahmekapazitäten an Kohlenstoffdioxid und Methan für Käfige **10** ($\mathbf{10}_{\mathbf{am}}/\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$: H_2: 0.97/1.53 wt%, CO_2: 10.6/17.8 wt%; CH_4: 1.13/1.88 wt%) und **12** ($\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}/\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$: H_2: 1.51/1.87 wt%, CO_2: 18.0/22.1 wt%; CH_4: 1.91/2.36 wt%). Der hier gefundene Zusammenhang aus BET-Oberfläche bzw. maximaler Aufnahmekapazität und Kristallinität ist gegensätzlich zu den Untersuchungen von kleineren Käfigverbindungen.[11b, 44] Lediglich für Käfig **11** war ein Abnehmen der Kapazitäten zu beobachten ($\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}/\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: H_2: 1.60/1.48 wt%, CO_2: 18.5/15.2 wt%; CH_4: 1.91/1.17 wt%). Insgesamt wies Käfig $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ mit einer ähnlichen BET-Oberfläche wie $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ ($\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}/\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$: SA_{BET} = 1661/1680 m^2 g^{-1}) aus dieser Serie die höchsten Aufnahmewerte an Wasserstoff (9.26 mmol g^{-1}, T = 77 K), Kohlenstoffdioxid (5.01 mmol g^{-1}, T = 273 K) und Methan (1.47 mmol g^{-1}, T = 273 K) bei p = 1.0 bar auf.[88] Damit übersteigt er Wasserstoff-Adsorptionen von Verbindungen **3** (8.0 mmol g^{-1}) und **22** (8.2 mmol g^{-1}) bei T = 30 K,[43e] Kohlenstoffdioxid-Adsorptionen von einem fluorhaltigen [4+4]-Käfig (4.2 mmol g^{-1}, T = 273 K, p = 1.0 bar)[2c] und von Käfig **2** bei einem Druck von p = 60 bar (5 mmol g^{-1}, T = 308 K).[43d]

Ein zur BET-Oberfläche genau entgegengesetzter Trend ist bei den isosteren Adsorptionswärmen von Kohlenstoffdioxid zu beobachten, wo jeweils die Probe mit einer geringeren BET-Oberfläche die höhere Adsorptionswärme aufwiesen. Besonders deutlich war dies bei dem Probenpaar $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}/\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ ($Q_{\mathrm{st,0}}(CO_2)$ = 44.7 ± 0.6/25.5 ± 0.5 kJ mol^{-1}) zu beobachten. Ähnlich erfolgte die Sorption von Methan. Hierbei zeigte sich auch eine Zunahme der isosteren Adsorptionswärmen für $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}/\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$ ($Q_{\mathrm{st,0}}(CH_4)$ = 20.8 ± 0.5/9.7 ± 0.4 kJ mol^{-1}) und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}/\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ ($Q_{\mathrm{st,0}}(CH_4)$ = 28.9 ± 0.5/19.5 ± 1.6 kJ mol^{-1}) mit sinkender BET-Oberfläche. Im Gegensatz dazu führte die Verringerung der BET-Oberfläche bei $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}/\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$ zu einer Abnahme der isosteren Adsorptionswärme ($Q_{\mathrm{st,0}}(CH_4)$ = 5.3 ± 1.6/11.2 ± 0.5 kJ mol^{-1}).[88]

Tabelle 3.4. Vergleich der ermittelten BET-Oberflächen SA_{BET}, der maximalen Aufnahme an Kohlenstoffdioxid und Methan, der isosteren Adsorptionswärmen $Q_{st,0}$ beider Gase sowie der Henry- (S_H) und IAST-Selektivitäten S der Käfige **10**$_{kr}$-**12**$_{kr}$ und **10**$_{am}$-**12**$_{kr/am}$. Die Werte der [4+6]-*exo*-Käfig- und [4+4]-Kubus-Proben von Schneider *et al.*[21d] (**11**$_{am}$) und Elbert *et al.*[21e] (**12**$_{am}$) sind ebenfalls aufgeführt.

Nr.	Käfig	SA_{BET} [$m^2\ g^{-1}$][a]	Maximale Aufnahme[b] [mmol g^{-1}]/ [wt%]			Isostere Adsorptionswärme $Q_{st,0}$[c] [kJ mol^{-1}]		Henry-Selektivität S_H/ IAST-Selektivität S[d]		
			H_2	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2/CH_4 (1:1)	CO_2/N_2 (2:8)	CH_4/N_2 (1:1)
1	**10**$_{kr}$	1197	7.57/ 1.53	4.03/ 17.8	1.17/ 1.88	20.7 ± 0.4	9.7 ± 0.4	3.87/ 4.05	9.88/ 9.56	2.55/ 2.49
2	**10**$_{am}$	635	4.80/ 0.97	2.41/ 10.6	0.70/ 1.13	29.8 ± 0.3	20.8 ± 0.5	10.7/ 7.16	53.9/ 26.6	5.05/ 4.44
3	**11**$_{kr1}$	1661	8.55/ 1.72	4.20/ 18.5	1.19/ 1.91	17.83 ± 0.27	5.3 ± 1.6	3.79/ 3.81	8.77/ 8.63	2.31/ 2.28
4	**11**$_{kr2}$	1881	7.36/ 1.48	3.46/ 15.2	0.73/ 1.17	15.96 ± 0.12	11.2 ±0.5	4.57/ 4.59	13.4/ 13.4	2.93/ 2.92
5[e]	**11**$_{am}$	919	4.64/ 0.93	3.37/ 14.8	0.66/ 1.06	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
6	**12**$_{kr}$	1680	9.26/ 1.87	5.01/ 22.1	1.47/ 2.36	25.5 ± 0.5	19.5 ± 1.6	3.99/ 4.35	14.2/ 12.8	3.56/ 3.34
7	**12**$_{kr/am}$	1176	7.48/ 1.51	4.08/ 18.0	1.19/ 1.91	44.7 ± 0.6	28.9 ± 0.5	5.86/ 6.07	26.3/ 20.6	4.48/ 4.01
8[f]	**12**$_{am}$	1014	7.29/ 1.47	4.1/ 18.2	1.3/ 2.08	24.23	26.46	7.67[g]/ 6.63[g]	34.8[g]/ 21.5[g]	4.54[g]/ 3.80[g]

[a] Die BET-Oberflächen wurden mittels Stickstoff-Sorption bei $T = 77$ K ermittelt. [b] Die Maximale Aufnahmemengen wurden bei $p = 1.0$ bar und $T = 77$ K für H_2 bzw. $T = 273$ K für CO_2 und CH_4 ermittelt. Die Mengen sind jeweils auf die Masse des Adsorbens bezogen. [c] Isostere Adsorptionswärmen wurden durch Virial-Funktionen berechnet. Die dargestellten Fehlergrenzen ergaben sich aus den Fehlergrenzen des berechneten Virial-Koeffizienten a_0. [d] Die Selektivitäten wurden unter Zuhilfenahme der Theorie der ideal adsorbierten Lösung (engl.: *ideal adsorbed solution theory*) berechnet.[93] Die Werte stellen die Selektivitäten bei einem Druck von $p = 1.0$ bar dar. [e] Erhaltene Messwerte aus den Untersuchungen von Schneider *et al.*[21d] [f] Erhaltene Messwerte aus den Untersuchungen von Elbert *et al.*[21e] [g] Die Werte wurden aus den Originaldaten von Elbert *et al.*[21e] berechnet.

Der Trend zu höheren Werten bei Proben mit geringeren BET-Oberflächen setzte sich ebenso in den ermittelten Selektivitäten fort. Die Selektivitäten wurden nach der Theorie der ideal adsorbierten Lösung (engl.: *Ideal Adsorbed Solution Theory*)[93] berechnet. Für die Paare **10**$_{am}$/**10**$_{kr}$ sowie **12**$_{kr/am}$/**12**$_{kr}$ ergaben sich für die Proben mit niedrigerer BET-Oberfläche die höheren Selektivitäten. Dieser Umstand wurde insbesondere durch die Kohlenstoffdioxid-Stickstoff-Selektivität (CO_2/N_2) deutlich. Hier zeigte **12**$_{kr/am}$/**12**$_{kr}$ eine Erhöhung der Selektivität von $S = 12.8$ (**12**$_{kr}$) zu $S = 20.6$ (**12**$_{kr/am}$, Tabelle 3.4, Einträge 6 und 7). Noch deutlicher wird dieser Effekt bei der Betrachtung von **10**$_{am}$/**10**$_{kr}$, wo eine Erhöhung der Selektivität hin zu $S = 26.6$ (**10**$_{am}$) von $S = 9.56$ (**10**$_{kr}$) erfolgte (Einträge 1 und 2). Daraus lässt sich annehmen, dass ähnlich wie in den Ergebnissen von Jiang *et al.*[44] bei **10** und **12** die Erhöhung der

Kristallinität zu einer Bildung von extrinsischen Poren führte. Da die peripheren Flächen der Käfige ausschließlich aus π-Systemen bestehen, könnte dies zu einer Verringerung des Anteils an polaren, kohlenstoffdioxidselektiven Flächen geführt und so die Selektivitäten verringert haben. Die Ausbildung von extrinsischen Poren im kristallinen Zustand würde für $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}/\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$ ebenfalls erklären, weshalb bei Erhöhung der BET-Oberfläche ein Anstieg der CO_2/N_2-Selektivität um $\Delta S = 4.77$ ($\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}/\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: $S = 8.63/13.4$, Einträge 3 und 4) erfolgte. Da sich die polaren Salicylimin-Einheiten von **11** im Gegensatz zu **10** und **12** in der Peripherie des Käfigs befinden, würde eine Ausbildung von extrinsischen Poren zu einer Erhöhung des Anteils polarer Flächen führen. Ein ähnliches Verhalten war ebenfalls bei den weiteren Selektivitäten von **11** in geringerem Ausmaß erkennbar ($\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}/\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: CO_2/CH_4: $S = 3.81/4.59$, CH_4/N_2: $S = 2.28/2.92$). Auf einen ähnlichen Schluss, dass die BET-Oberflächen von amorphen [4+6]-*endo*-Käfig-Derivaten größtenteils durch die intrinsischen Käfig-Kavitäten bestimmt werden, kamen Schneider *et al.*, als sie die Stickstoff-Sorptionseigenschaften der Käfige **6**-**9** verglichen.[11c] Im Vergleich zu den jeweiligen Henry-Selektivitäten waren die IAST-Selektivitäten größtenteils niedriger oder auf einem ähnlichen Niveau, wobei $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$ die größten Verluste aufwies (CO_2/CH_4: $S_H/S = 10.7/7.16$, CO_2/N_2: $S_H/S = 53.9/26.6$, CH_4/N_2: $S_H/S = 5.05/4.44$, Tabelle 3.4, Eintrag 2, Abbildung 3.15b, d und f). Die einzigen Ausnahmen bildeten die CO_2/CH_4-Selektivitäten von $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$ ($S = 3.87/4.05$), $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ ($S = 3.79/3.81$), $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ ($S = 3.99/4.35$) und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ ($S = 5.86/6.07$), die jeweils leicht anstiegen (Tabelle 3.4, Einträge 1, 3, 6 und 7, Abbildung 3.15a und b).[88]

Im Vergleich zu den Arbeiten von Schneider *et al.*[21d] (Tabelle 3.4, Eintrag 5, Käfig $\mathbf{11}_{\mathbf{am}}$) ist es gelungen Käfig **11** in einer kristallinen Morphologie mit doppelt so hoher BET-Oberfläche zu erhalten ($\mathbf{11}_{\mathbf{am}}/\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: $SA_{BET} = 919/1881$ m^2 g^{-1}). Hieraus resultierte jedoch keine deutliche Erhöhung der Aufnahmekapazitäten an Kohlenstoffdioxid ($\mathbf{11}_{\mathbf{am}}/\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: 14.8/15.2 wt%) und Methan ($\mathbf{11}_{\mathbf{am}}/\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$: 1.06/1.17 wt%, Tabelle 3.4, Einträge 4 und 5). Weiterhin zeigte der aus der Kristallisationssuspension erhaltene Feststoff $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ neben einer ähnlichen BET-Oberfläche zum amorphen Material $\mathbf{12}_{\mathbf{am}}$ ($\mathbf{12}_{\mathbf{am}}/\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$: $SA_{BET} = 1014/1176$ m^2 g^{-1}), das Elbert *et al.*[21e] erhalten haben, ähnliche Werte für die Aufnahmekapazität von Kohlenstoffdioxid ($\mathbf{12}_{\mathbf{am}}/\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$: 18.2/18.0) und Methan ($\mathbf{12}_{\mathbf{am}}/\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$: 2.08/1.91, Einträge 7 und 8). Zusätzlich ähneln sich die IAST-Selektivitäten von $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ und $\mathbf{12}_{\mathbf{am}}$ ($\mathbf{12}_{\mathbf{am}}/\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$: CO_2/N_2: $S = 21.5/20.6$, CH_4/N_2: $S = 3.80/4.01$), was neben den Elektronenmikroskopie-Aufnahmen und Röntgenpulverdiffraktometrie-Daten (Abbildung 3.9) auf einen höheren amorphen als kristallinen Anteil in $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ zurückgeführt werden kann.[88]

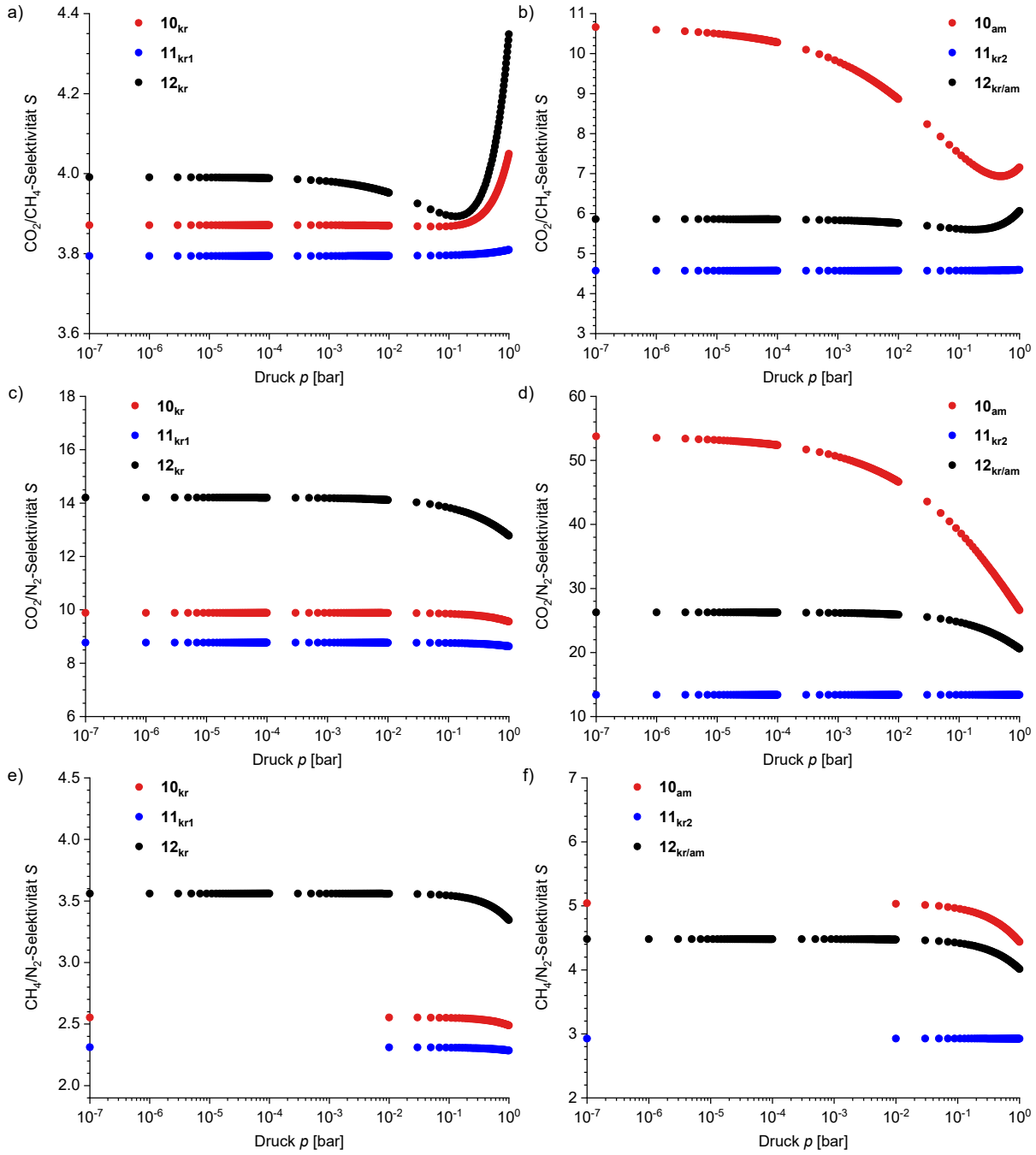
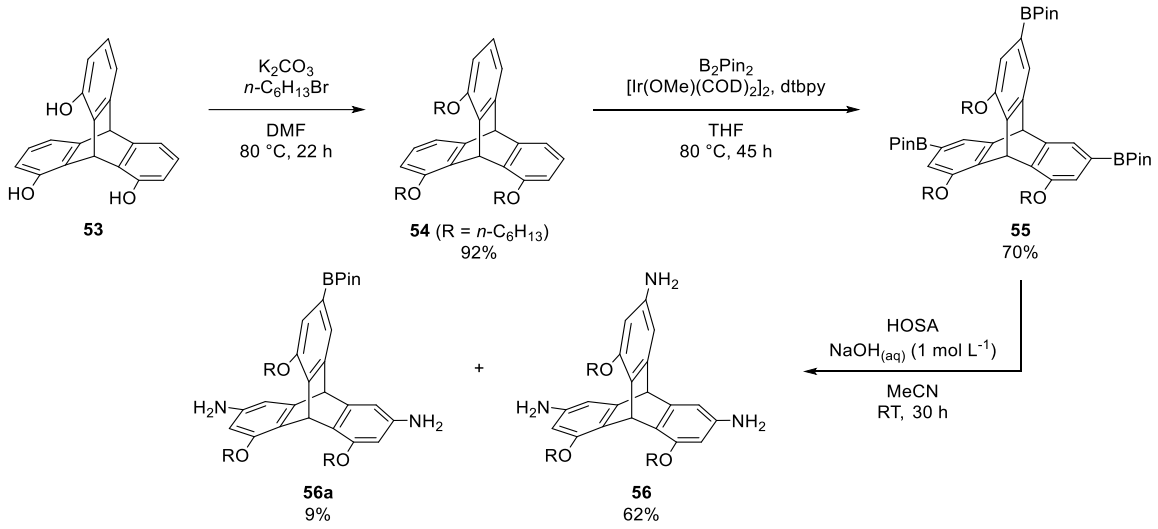


Abbildung 3.15. Berechnete Selektivitäten bei $T = 273$ K unter Verwendung der Theorie der ideal adsorbierten Lösung. **10**$_{kr}$-**12**$_{kr}$: a) CH_4/N_2-, c) CO_2/N_2- und e) CH_4/N_2-Selektivitäten. **10**$_{am}$-**12**$_{kr/am}$: b) CH_4/N_2-, d) CO_2/N_2- und f) CH_4/N_2-Selektivitäten. Die Henry-Selektivitäten S_H sind als Werte bei einem Druck von $p = 1 \cdot 10^{-7}$ bar dargestellt.

4 Hexyloxy-Substitution zur Verbesserung der Löslichkeit der Käfigverbindungen

4.1 Synthese eines dreifach hexyloxysubstituierten Triaminotriptycen-Derivats

Zwar wiesen die Käfige **10**, **11** und **12** ein hohes Maß an Porosität sowie morphologieabhängig hohe CO_2-Selektivitäten auf, für Anwendungen wie den 3D-Druck und die Synthese von gemischten Catenanen sind sie aufgrund ihrer geringen Löslichkeit jedoch nicht geeignet. Um deren Löslichkeit zu verbessern, sollten die Käfige mit löslichkeitsvermittelnden Substituenten ausgestattet werden. Da allen drei Käfig-Gerüsten der 2,7,14-Triaminotriptycen-Baustein gemein war, bot es sich an, diesen mit Alkyl-Ketten zu substituieren. Um den Einfluss von sterischen Effekten bei der Käfig-Bildung zu minimieren, sollten die Alkyl-Gruppen *meta*-ständig zu den Amino-Gruppen sein.



Schema 4.1. Syntheseroute zum Erhalt von 1,8,13-Trihexyloxy-3,6,15-triaminotriptycen **56**. B_2Pin_2 = Bis(pinacolat)dibor, COD = 1,5-Cyclooctadien, dtbpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin, HOSA = Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [98] (M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383–9390. https://doi.org/10.1002/chem.202100666) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030218057.

In der vorliegenden Arbeit fand eine Reproduktion der Synthese von 1,8,13-Trihexyloxy-3,6,15-triaminotriptycen **56** nach Sarah Feierabend[87] und eine weitergehende Optimierung der letzten Reaktionsstufe statt. Verbindung **53** war über eine Methode von Elbert *et al.*[21e] zugänglich und wurde anschließend durch dreifache Williamson-Ethersynthese mit 1-Bromhexan in **54** in 92% Ausbeute überführt (Schema 4.1). Verbindung **54** konnte daraufhin über eine iridiumkatalysierte CH-Aktivierung[85] in den Positionen 3, 6 und 15 zu Derivat **55** in 70% Ausbeute umgesetzt werden. Angelehnt an eine Synthese von Voth *et al.*[86a] wurden die Boronester-Gruppen (BPin) in Amino-Gruppen überführt. Aus dieser Reaktion konnten neben dem Triptycen-Derivat **56** in 62% das zweifach aminosubstituierte Derivat **56a** in 9% Ausbeute erhalten werden. Zur Erhöhung der Ausbeute von 41% nach der Methode von Sarah Feierabend[87] auf 62% wurden während der Synthese von Verbindung **56** nach 24 h Reaktionsdauer zusätzliche 2.7 Äquivalente an Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure und 7.4 Äquivalente Natronlauge

zur Reaktionsmischung gegeben und für weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Ebenso wurde die Reaktionsmischung mit Dichlormethan statt Ethylacetat extrahiert und die säulenchromatographische Aufreinigung mit Dichlormethan/Methanol (40:1 v/v) statt Ethylacetat/Petrolether (5:1 v/v) als mobile Phase durchgeführt.[98]

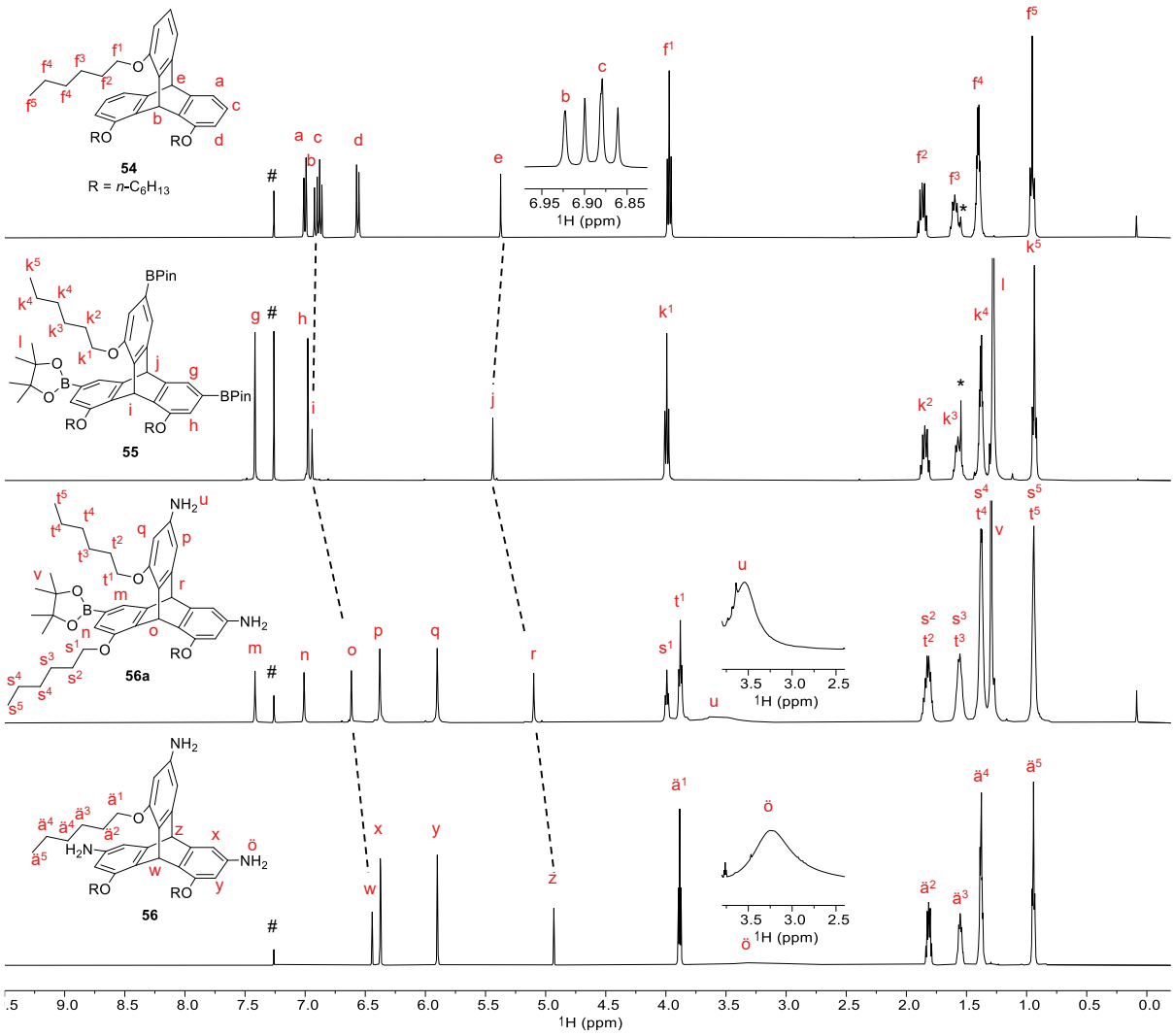


Abbildung 4.1. Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren (**54**, **55**: 400 MHz, **56a**: 500 MHz, **56**: 600 MHz, $CDCl_3$) der Triptycen-Derivate **54**, **55**, **56a** und **56** mit Zuordnung der Signale. Die Veränderung der chemischen Verschiebung der Brückenkopf-Signale ist mittels gestrichelter Linien dargestellt. Die Amino-Gruppen-Signale u und ö sind durch vergrößerte Ausschnitte der Bereiche δ = 3.8 – 2.4 ppm dargestellt. #: Spuren-Verunreinigung an $CHCl_3$ aus dem deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser.

Die erfolgte CH-Aktivierung von **54** konnte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie verifiziert werden (Abbildung 4.1). Ein neues Singulett (l, δ = 1.28 ppm) konnte beobachtet werden, welches den Methyl-Protonen der neu eingeführten Pinakolboronester-Einheiten zugeordnet werden kann. Die *meta*-ständige Substitution bezogen auf die Hexyloxy-Gruppen konnte durch das Auftreten von Singulett-Signalen g (δ = 7.42 ppm) und h (δ = 6.98 ppm) der beiden verbliebenen aromatischen Protonen-Sätze bestätigt werden. Bei dem Austausch der Boronester-Gruppen zu Amino-Gruppen konnten zwei Produkte erhalten werden. Das zweifach

substituierte Produkt **56a** konnte im ^{1}H-NMR-Spektrum daran identifiziert werden, dass neben den Signalen m (δ = 7.42 ppm) und n (δ = 7.01 ppm), die dem Flügel mit der verbliebenen Boronester-Gruppe zuzuordnen sind, ein weiterer hochfeldverschobener Satz an Aromaten-Signalen p (δ = 6.38 ppm) und q (δ = 5.90 ppm) mit dem Integralverhältnis von 1:1:2:2 (m:n:p:q, für ^{1}H-NMR-Spektrum siehe Referenz [98]) auftritt. Weiterhin entstand ein zweiter Satz an Hexlyoxy-Signalen (t^1-t^5), was an dem zusätzlichen Triplett-Signal t^1 (δ = 3.88 ppm) erkennbar ist, sowie ein breites Singulett-Signal u (δ = 3.23 ppm), welches Amino-Protonen zugeordnet werden kann. Es handelte sich ebenfalls nicht um eine Mischung aus **55** und **56**, da nur ein Satz an Brückenkopf-Signalen (o, δ = 6.62 ppm und r, δ = 5.10 ppm) vorhanden ist. Dieser Signalsatz ist hochfeldverschoben zu den Signalen von **55** (i, δ = 6.94 ppm und j, δ = 5.44 ppm) sowie tieffeldverschoben zu den Signalen von **56** (w, δ = 6.44 ppm und z, δ = 4.93 ppm, Abbildung 4.1, gestrichelte Linien). Die dreifache Substitution zu **56** wurde weiterhin dadurch bestätigt, dass die Signale m, n und s^1-s^5 nicht mehr beobachtet werden können.

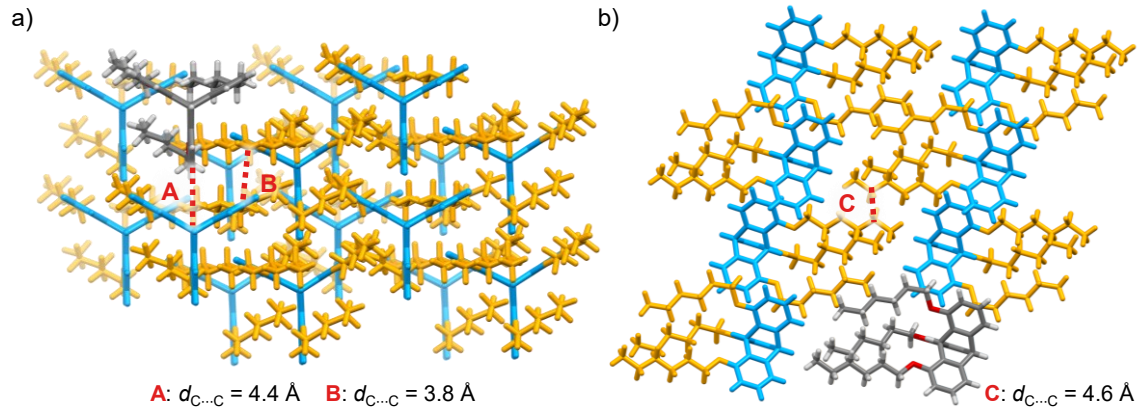
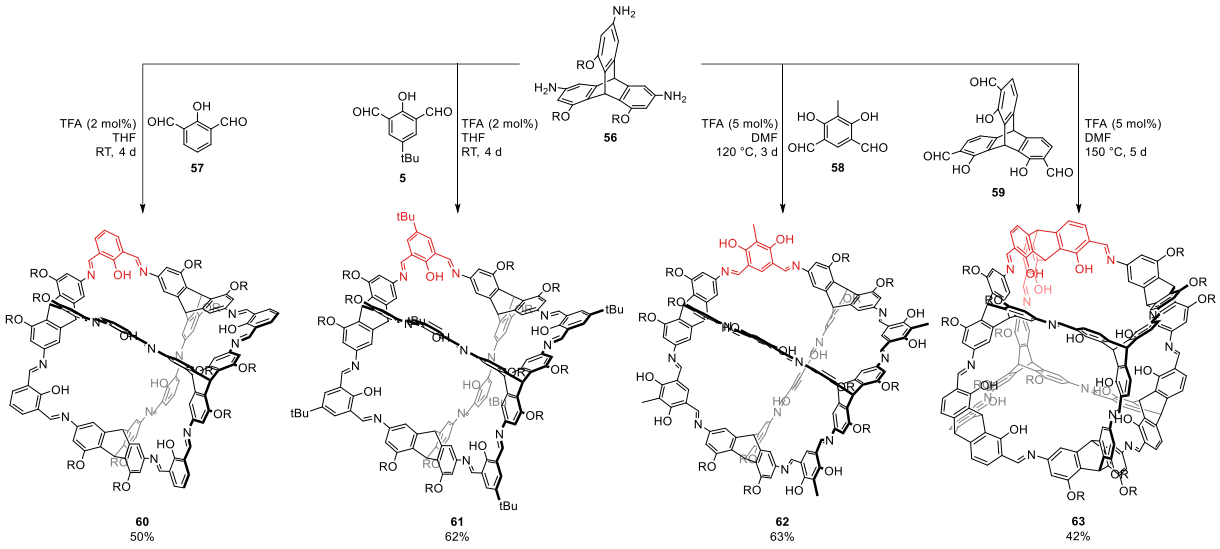


Abbildung 4.2. Einkristall-Röntgenstruktur von 1,8,13-Trihexyloxytriptycen **54** (CCDC-2060523) im Stäbchenmodell. a) Packungsverhalten der Triptycen-Gerüste (hellblau). b) Packungsverhalten der Hexyloxy-Substituenten (orange). In beiden Abbildungen ist je ein Molekül in Elementfarben (grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff) dargestellt.[98]

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von Verbindung **54** in deuteriertem Chloroform bei Raumtemperatur konnten Kristalle erhalten werden, die zur Einkristall-Röntgenstruktur-Bestimmung geeignet waren. Die erhaltenen Daten zeigen, dass Triptycen-Derivat **54** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit Z = 2 und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit packte. Die Triptycen-Gerüste (hellblau) ordneten sich in derselben Ausrichtung im Kristallgitter an (Abbildung 4.2a). Die Hexyloxy-Substituenten (orange) zeigten dabei alternierend entlang der kristallographischen a-Achse in entgegengesetzte Richtungen (Abbildung 4.2b). Hierbei interagierten Moleküle derselben Hexyloxy-Ausrichtung über van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen je einem aromatischen Triptycen-Flügel und den Brückenkopf-Atomen eines anderen Gerüsts (Abbildung 4.2a, A, $d_{C\cdots C}$ = 4.4 Å). Mit ihren invertierten Nachbarn fanden Wechselwirkungen zwischen aromatischen Einheiten und Hexyloxy-Ketten (Abbildung

4.2a, B, $d_{C\cdots C}$ = 3.8 Å) statt. Ebenso erfolgten intermolekulare Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Hexyloxy-Substituenten (Abbildung 4.2b, C, $d_{C\cdots C}$ = 4.6 Å).

4.2 Einsatz des synthetisierten Triaminotriptycens zur Darstellung von löslichen Käfigverbindungen



Schema 4.2. Synthese der löslichen Imin-Käfige **60**-**63**. Die Käfige konnten in 42% (**63**), 50% (**60**), 62% (**61**) und 63% (**62**) Ausbeute erhalten werden. c(**56**) = 6.8 mmol L^{-1} (**60**), 6.6 mmol L^{-1} (**61**), 5.7 mmol L^{-1} (**62**), 4.3 mmol L^{-1} (**63**). Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [98] (M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383–9390. https://doi.org/10.1002/chem.202100666) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030218057.

Unter Verwendung des synthetisierten Triaminotriptycen-Derivats **56** sollten die Käfig-Gerüste **10**, **11** und **12** aus Kapitel 3 als lösliche Kongenere hergestellt werden. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten Käfige **60**-**63** ausgehend von Verbindung **56** und den jeweiligen Aldehyden **57**-**59** in Ausbeuten zwischen 42% (Käfig **63**) und 63% (Käfig **62**) hergestellt werden (Schema 4.2). Ebenso konnte von Käfig **6** ein Derivat mit erhöhter Löslichkeit in 62% Ausbeute erhalten werden (**61**). Zur Erhöhung der Reversibilität der Imin-Kondensationen wurden katalytische Mengen Trifluoressigsäure (TFA; **60**, **61**: 2 mol%; **62**, **63**: 5 mol% bezogen auf die Stoffmenge an Triaminotriptycen-Derivat **56**) hinzugegeben. Während sich die Käfige **60** und **61** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur bildeten, wurde für die Darstellung von **62** sowie **63** höhere Temperaturen und das polarere Lösungsmittel *N*,*N*-Dimethylformamid benötigt. Um das entstandene Reaktionswasser vor dem Aufreinigen abzufangen und somit eine Polymerisation der Käfige während des Aufkonzentrierens zu verhindern, fand nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur eine Zugabe von Molekularsieben (Porengröße: 3 Å) zu den Reaktionsmischungen von **60**, **61** und **63** statt, die anschließend abfiltriert wurden. Im Vergleich zu den Käfigen **6**, **10**, **11** und **12** erhöhten sich die Löslichkeiten von **60**-**63** bedingt durch die Einführung von Hexyloxy-Gruppen so weit, dass sie mit Recycling-Gel-Permeationschromatographie (rGPC, mobile Phase: Tetrahydrofuran) aufgereinigt werden konnten. Neben

N,*N*-Dimethylformamid und Tetrahydrofuran waren die Käfige löslich in Chloroform, Dichlormethan, Ethylacetat sowie Toluol.[98]

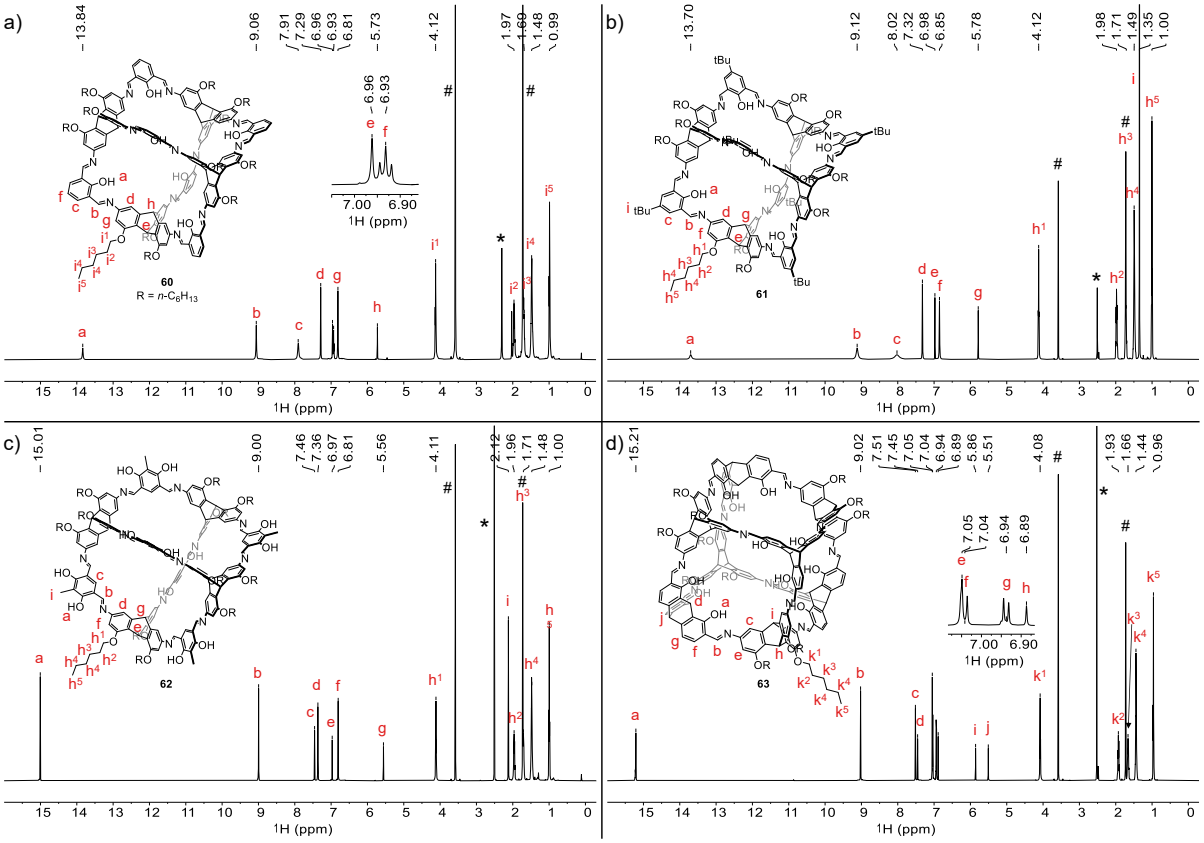


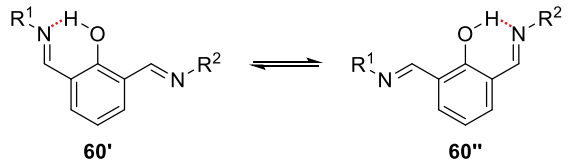
Abbildung 4.3. ^{1}H-NMR-Spektren (600 MHz, **60**: 328 K, **61**-**63**: 295 K, THF-d_8) der synthetisierten Käfige **60** (a, mit Vergrößerung der Signale e und f), **61** (b), **62** (c) und **63** (d, mit Vergrößerung der Signale e-h). Die geringen Signalintensitäten der Signale a-c von **60** und **61** sind auf Austauschprozesse der intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxy- und Imin-Gruppen zurückzuführen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **60** wurde bei erhöhter Temperatur aufgezeichnet, um die Signalintensitäten von a-c zu erhöhen. #: Spuren-Verunreinigungen an unvollständig deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [98] (M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383–9390. https://doi.org/10.1002/chem.202100666) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030218057.

Aufgrund ihrer erhöhten Löslichkeit konnte zur Charakterisierung der Käfige **60**-**63** neben Methoden wie Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie auch NMR-Spektroskopie in Lösung verwendet werden (Abbildung 4.3). Neben Signalen der aromatischen Hydroxy-Protonen in den ^{1}H-NMR-Spektren (Abbildung 4.3, Signale a, δ = 13.84 ppm (**60**), 13.70 ppm (**61**), 15.01 ppm (**62**) und 15.21 ppm (**63**)) konnten die Imin-Gruppen-Signale (Imin-Gruppen-Protonen b, δ = 9.06 ppm (**60**), 9.12 ppm (**61**), 9.00 ppm (**62**) und 9.02 ppm (**63**)) detektiert werden. Die weiteren Signale konnten mittels ^{13}C-NMR-Spektroskopie, ^{1}H,^{1}H-COSY-, ^{1}H,^{1}H-NOESY-, sowie ^{1}H,^{13}C-HSQC- und ^{1}H,^{13}C-HMBC-Spektroskopie zugeordnet werden (siehe Referenz [98]). Die Aldehyd-Bausteine (**5**, **57**-**59**) in den Käfigen können durch für sie charakteristische Signale voneinander unterschieden werden (**60**: δ = 6.93 ppm (Triplett f); **61**: δ = 1.35 ppm (*tert*-Butyl-Singulett i); **62**: δ = 2.12 ppm

(Methyl-Singulett i); **63**: δ = 7.04, 6.94 ppm (Dubletts f und g), δ = 7.45, 5.51 ppm (Brückenkopf-Singuletts d und j). Aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Umgebungen zeigen die Triaminotriptycen-Brückenkopf-Protonen unabhängig von den verwendeten Aldehyd-Bausteinen Unterschiede in ihren chemischen Verschiebungen von maximal $\Delta\delta$ = 0.3 ppm (**60**: δ = 6.96 ppm (e), δ = 5.73 ppm (h); **61**: δ = 6.98 ppm (e), δ = 5.78 ppm (h); **62**: δ = 6.97 ppm (e), δ = 5.56 ppm (g); **63**: δ = 6.89 ppm (h), δ = 5.86 ppm (i)). Im Gegensatz zu den Käfigen **62** und **63** zeigen die Signale a-c der Verbindungen **60** und **61** eine Verbreiterung (Abbildung 4.3a und b). Diese Signalverbreiterung führt ebenfalls dazu, dass Signal c (Abbildung 4.3a, δ = 7.91 ppm) von **60** ein Singulett statt eines theoretisch zu erwartenden Dubletts darstellt.[98]

4.3 ^{1}H-NMR-Analyse der [4+6]-*endo*-Käfige bei verschiedenen Temperaturen

Die erhaltene Signalverbreiterung in den ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **60** und **61** (Abbildung 4.3a und b) resultierte aus Austauschprozessen infolge der Ausbildung von Konformationsisomeren (Schema 4.3). Die verschiedenen Konformere entstanden dadurch, dass jede der sechs phenolischen Hydroxy-Gruppen mit jeweils einer der beiden benachbarten Imin-Gruppen intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen eingehen konnte. Aus diesen Wasserstoffbrücken resultierte die konformationelle Fixierung dieser Imin-Einheit, wobei die andere flexibel blieb.



60' **60''**

Schema 4.3. Konformationsisomerie bedingt durch ein 1:2-Verhältnis von Hydroxy-Gruppen zu Imin-Gruppen bei der Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen (rot gepunktete Linien) eines Ausschnitts von Käfig **60**. R^1 und R^2: Rest des Käfigs **60**.

Stellt man sich den Käfig **60** als Tetraeder vor, in dem die Eckpunkte jeweils durch Triptycen-Einheiten und die Kanten durch Phenol-Einheiten dargestellt sind, so kann man die möglichen Konformationsisomere ermitteln (Abbildung 4.4). Unter der Annahme, dass die Phenol-Einheiten jeweils eine intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung zu einer benachbarten Imin-Gruppe aufbauen, können sie als keilförmige Kanten dargestellt werden. Hierbei beschreibt das breite Ende des Keils die Seite der Phenol-Einheit mit der intramolekularen Wasserstoffbrücke. Dreht man den Tetraeder, sodass eine Ecke vom Betrachter weg zeigt (grau gefärbte Kanten) und sich die anderen drei Ecken in der Papierebene befinden, so können durch Drehen einzelner keilförmiger Kanten verschiedene Konformationsisomere erstellt werden. Hierbei wird zwischen Veränderungen in den grauen und schwarzen Kanten unterschieden. Von den grauen Kanten können entweder keine, eine, zwei oder drei Kanten zum gemeinsamen Eckpunkt zeigen. Die schwarzen Kanten können entgegen oder im Uhrzeigersinn angeordnet sein oder so, dass zwei Kanten von der oberen Ecke nach unten zeigen und die Dritte nach rechts bzw. links zeigt. Aus diesen Kombinationen können insgesamt 32 Permutationen **a-af** erstellt werden.

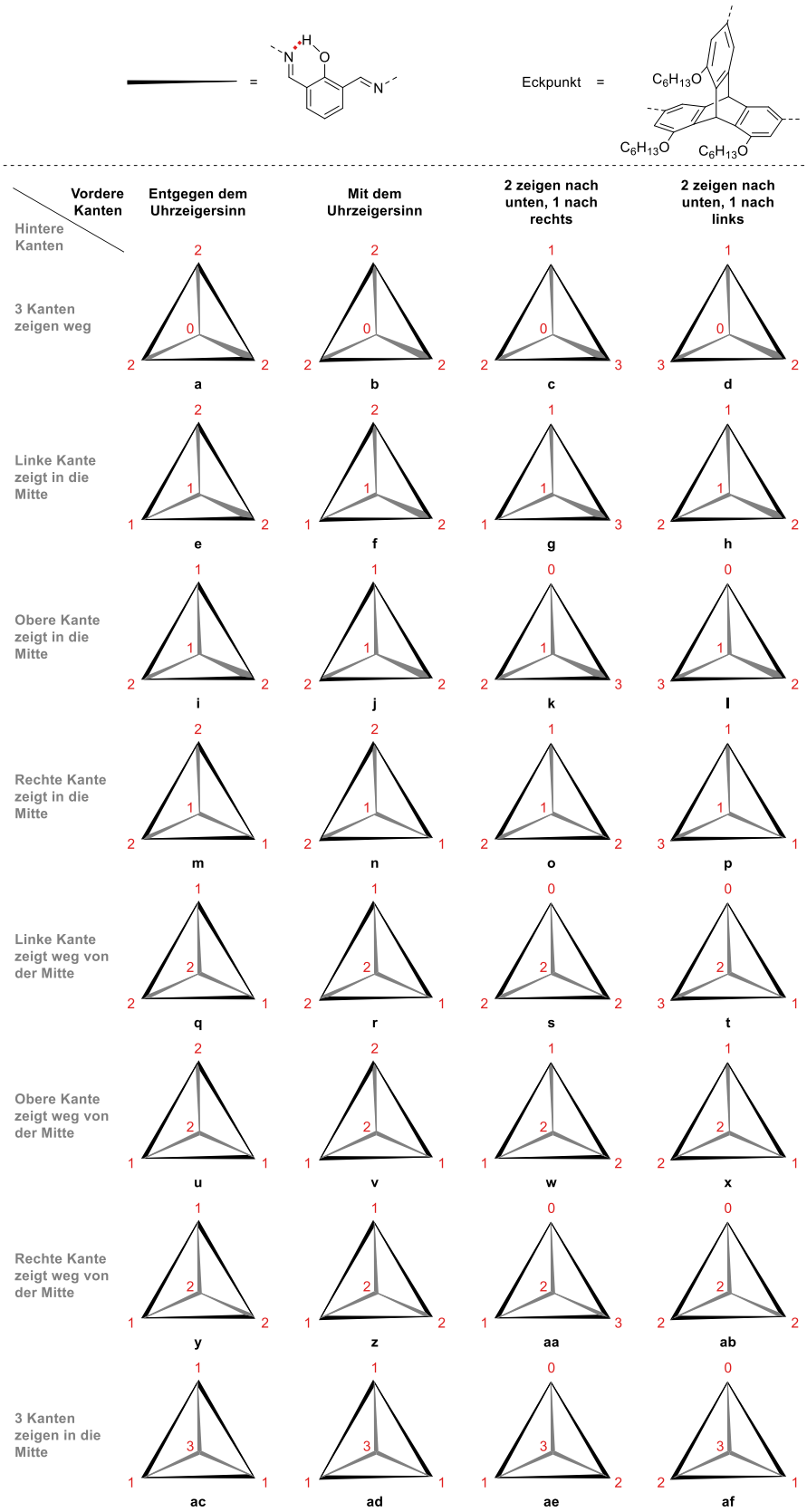


Abbildung 4.4. Mögliche Konformationsisomere von Verbindung **60** dargestellt als Tetraeder auf der Basis der Annahme, dass immer eine intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen einer Imin-Gruppe und einer Hydroxy-Gruppe der Phenol-Einheit ausgebildet wird. Die grau gefärbten Kanten zeigen vom Betrachter weg, während sich die schwarzen Kanten in der Papierebene befinden. Die rot markierten Zahlen geben an, wie viele Keile mit der breiten Seite in die zugehörige Ecke zeigen.

Durch Drehen können die aus Abbildung 4.4 erhaltenen Tetraeder **a-af** teilweise zur Deckungsgleichheit gebracht werden (Abbildung 4.5). Daraus ergeben sich acht verschiedene Konformationsisomere, wovon jeweils zwei als Enantiomeren-Paare (**A**/**B**, **C**/**D**, **E**/**F**, **G**/**H**) auftreten. Die Paare **A**/**B** und **G**/**H** weisen jeweils eine C_3-Achse senkrecht zur Fläche (2,2,2) bzw. (1,1,1) auf, während die Paare **C**/**D** und **E**/**F** C_1-Symmetrie haben. Überträgt man die Symmetrieeigenschaften auf die zu erwartenden Signalsätze an Hydroxy-Protonen-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum, so müssten für **A**/**B** und **G**/**H** jeweils zwei Signale mit einem Integralverhältnis von 3:3 und für **C**/**D** sowie **E**/**F** sechs Signale mit einem Verhältnis von 1:1:1:1:1:1 auftreten.

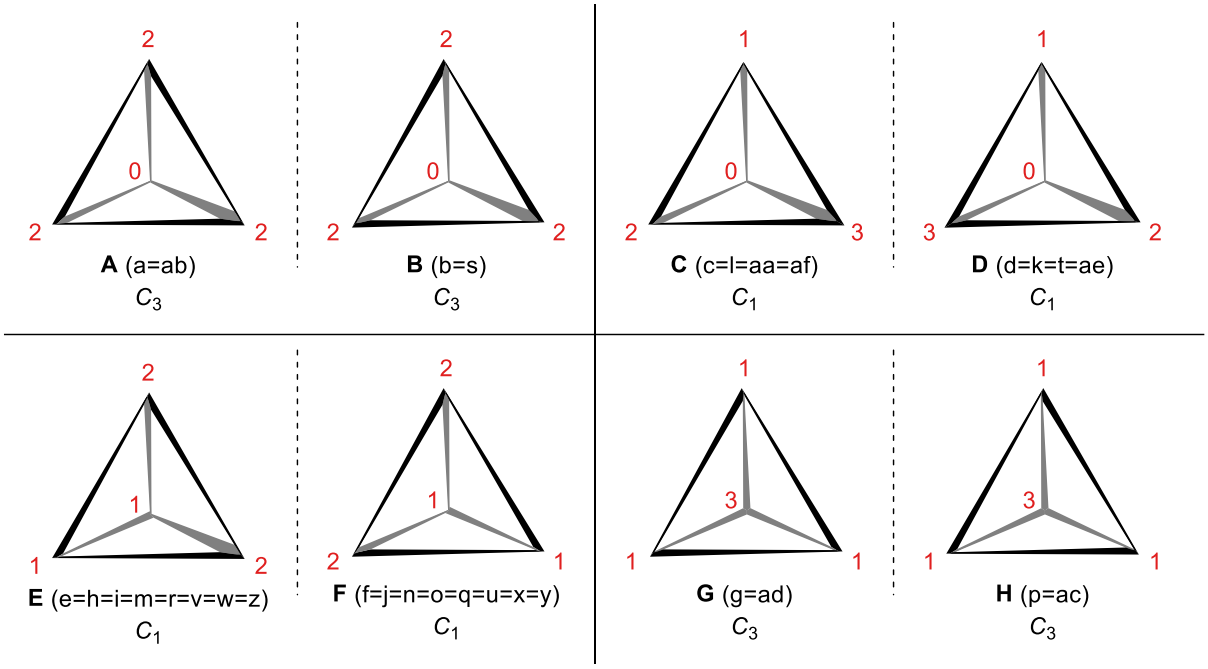


Abbildung 4.5. Resultierende Konformationsisomere **A**-**H** nach Drehen und zur Deckungsgleichheit Bringen der möglichen Isomere **a**-**af** (Abbildung 4.4). In Klammern sind die jeweiligen deckungsgleichen Tetraeder aus Abbildung 4.4 aufgezählt. Enantiomeren-Paare (**A**/**B**, **C**/**D**, **E**/**F**, **G**/**H**) sind durch gestrichelte Trennlinien markiert. Die grau gefärbten Kanten zeigen vom Betrachter weg, während sich die schwarzen Kanten in der Papierebene befinden. Die rot markierten Zahlen geben an, wie viele Keile mit der breiten Seite in die zugehörige Ecke zeigen.

Am Beispiel von Verbindung **60A** wird der Einfluss der verschiedenen Konformere der Imin-Gruppen deutlich (Abbildung 4.6). In der Vorderansicht ist jeweils die C=N-Bindung (rot gefärbt) parallel zur C-OH-Bindung ausgerichtet, dass sich eine C_3-Symmetrie ergibt. In der Seitenansicht sind die Phenol-Einheiten gleich ausgerichtet, sodass die zur C-OH-Bindung parallel stehenden hellrot gefärbten C=N-Bindungen rechts von den benachbarten Hydroxy-Gruppen sind.

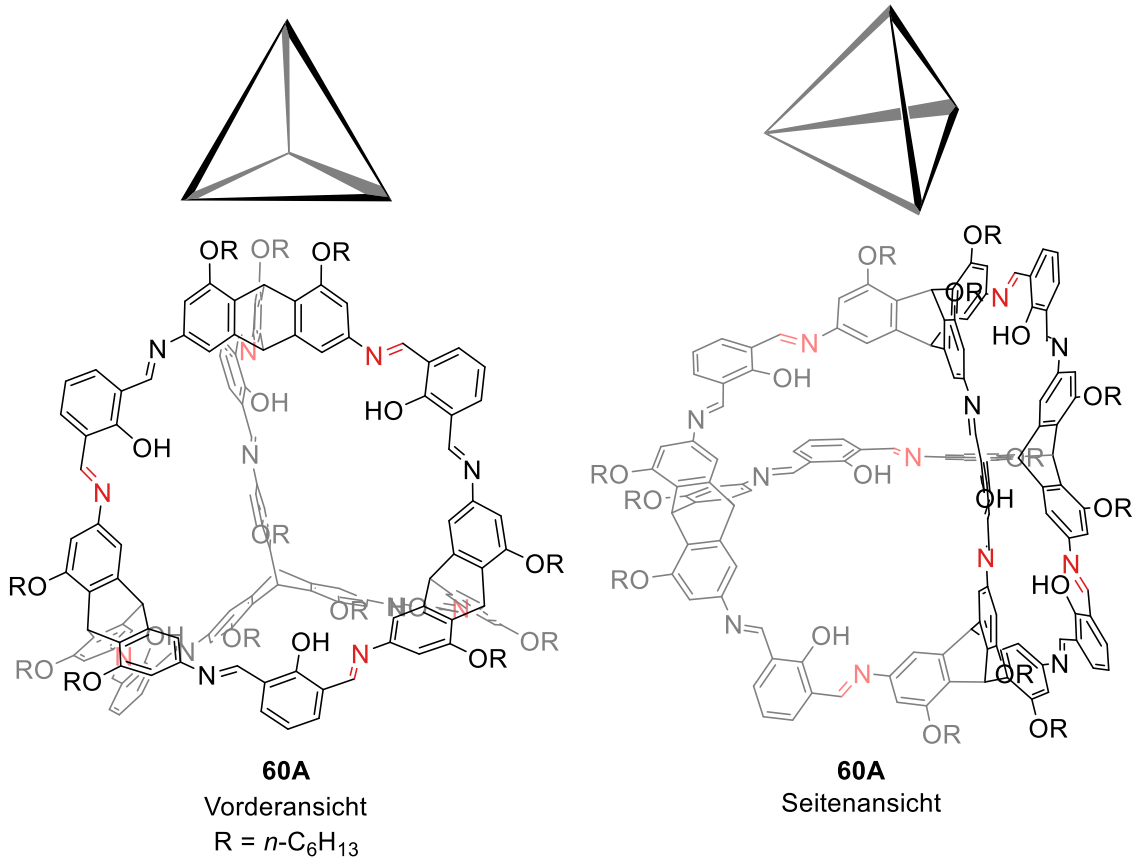


Abbildung 4.6. Beispielhafte Darstellung des Konformationsisomers **60A** in der Vorder- und Seitenansicht. Imin-Gruppen, die aufgrund von intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen mit benachbarten Hydroxy-Gruppen konformationell eingeschränkt sind, sind rot gefärbt.

Bei Messtemperaturen von T = -70 °C (**60**, Abbildung 4.7) bzw. T = -69 °C (**61**, Abbildung 4.8) konnten die Hydroxy-Signale der Konformationsisomere mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie aufgezeichnet werden. Für Verbindung **60** sind acht Signale a^1-a^8 im Bereich von δ = 14.80 – 13.92 ppm im Integralverhältnis von etwa 2:1:1:1:1:1:1:2 dargestellt. Käfig **61** hingegen zeigt sechs Signale $a^{1‘}$-$a^{6‘}$ im Bereich von δ = 14.47 – 13.65 ppm mit einem Integralverhältnis von ca. 2:1:1:1:1:2. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass Signal $a^{3‘}$ (δ = 14.18 ppm) breiter als $a^{2‘}$ (δ = 14.26 ppm), $a^{4‘}$ (δ = 13.88 ppm) sowie $a^{5‘}$ (δ = 13.76 ppm) erscheint und $a^{6‘}$ (δ = 13.65 ppm) eine Schulter aufweist. Beides könnte darauf hinweisen, dass $a^{3‘}$ und $a^{6‘}$ aus je zwei Signalen bestehen.

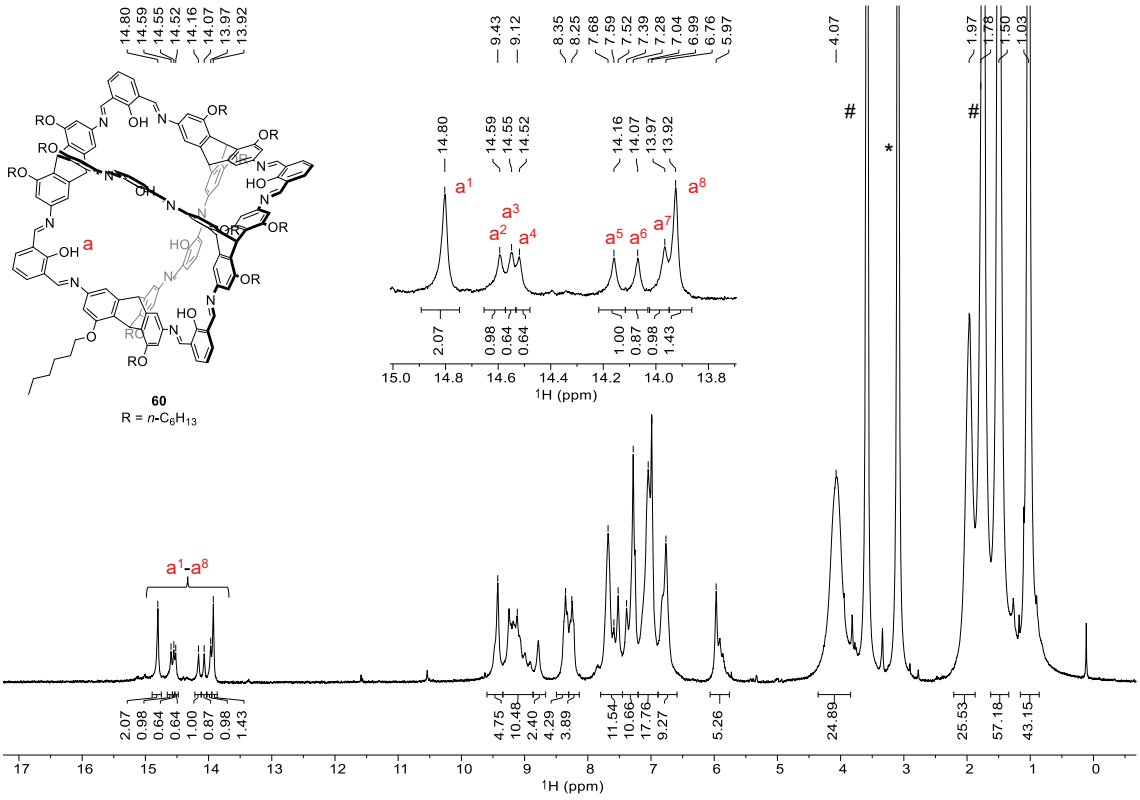


Abbildung 4.7. ^{1}H-NMR-Spektrum (300 MHz, 203K, THF-d$_8$) von Käfig **60** bei einer Temperatur T = -70 °C. Die Hydroxy-Protonen-Signale a^1-a^8 sind vergrößert dargestellt. #: Spurenverunreinigung von unvollständig deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser.

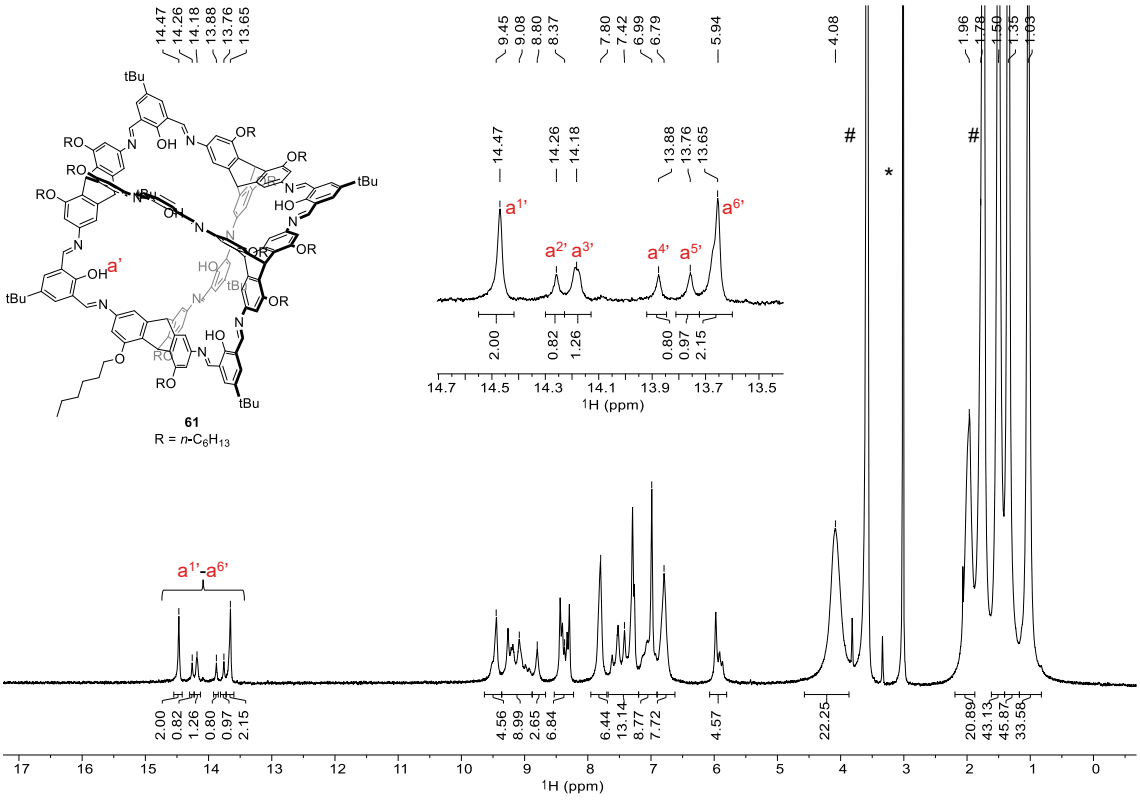


Abbildung 4.8. ^{1}H-NMR-Spektrum (300 MHz, 204K, THF-d$_8$) von Käfig **61** bei einer Temperatur T = -69 °C. Die Hydroxy-Protonen-Signale a^1'-a^6' sind vergrößert dargestellt. #: Spurenverunreinigung von unvollständig deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser.

Der Übergang von kontinuierlicher Umwandlung der Konformationsisomere bei Raumtemperatur und dem nebeneinander Vorliegen bei T = -70°C konnte durch Aufzeichnung von ^{1}H-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen von Verbindungen **60** (Abbildung 4.9) und **61** (Abbildung 4.10) dargestellt werden. Es fand in beiden Fällen beim Herunterkühlen zuerst eine Signalverbreiterung gefolgt von einer Aufspaltung der Signale a, b und c statt. Bei Temperaturen unter T = -50 °C erfolgte erneut eine Verschmälerung der Signale mit zusätzlichen Aufspaltungen.[98]

Um eine Aussage über den Austauschprozess treffen zu können, ist es nötig, die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ sowie die Austauschrate k_c zu ermitteln. Die Austauschrate k_c wird mithilfe der Differenz der chemischen Verschiebungen der koaleszierenden Signale $\Delta\nu$ (in s^{-1}) berechnet nach:

$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}}\Delta\nu.^{[99]} \tag{4.1}$$

Einen Zusammenhang zwischen der Austauschrate und der Freien Aktivierungsenthalpie liefert die *Eyring-Gleichung*:

$$k_c = \frac{k_B T_c}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{R T_c}} \tag{4.2}$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B (in J K^{-1}), der Koaleszenztemperatur T_c (in K), dem Planck'schen Wirkungsquantum h (in J s) und der idealen Gaskonstante R (in J mol^{-1} K^{-1}).[99] Hieraus kann die Freie Aktivierungsenthalpie durch Umstellen von Gleichung (4.2) nach $\Delta G^{\ddagger}$ erhalten werden:

$$\Delta G^{\ddagger} = -R T_c \ln\frac{h k_c}{k_B T_c}.^{[99]} \tag{4.3}$$

Für Verbindungen **60** und **61** konnten für jeden Signalsatz a, b und c eigene Koaleszenztemperaturen T_c bestimmt werden (Tabelle 4.1). Die Koaleszenztemperaturen variierten von T_c = -20 °C (Hydroxy-Signalsätze a, **60**, **61**) bis T_c = -8 °C (Aromaten-Signalsatz c, **61**). Die Austauschraten waren für die Imin-Signalsätze b am geringsten (**60**: k_c = 159.94 s^{-1}, **61**: k_c = 151.88 s^{-1}) und abhängig vom Käfig für a (**60**: k_c = 282.48 s^{-1}) oder c (**61**: k_c = 321.86 s^{-1}) am höchsten. Die daraus berechneten Freien Aktivierungsenthalpien waren zwischen $\Delta G^{\ddagger}$ = 49.7 kJ mol^{-1} (**61**, Signalsatz a) und $\Delta G^{\ddagger}$ = 53.2 kJ mol^{-1} (**61**, Signalsatz b). Im Vergleich zu den Signalsätzen b (**60**: $\Delta G^{\ddagger}$ = 52.3 kJ mol^{-1} , **61**: $\Delta G^{\ddagger}$ = 53.2 kJ mol^{-1}) und c (**60**: $\Delta G^{\ddagger}$ = 49.8 kJ mol^{-1} , **61**: $\Delta G^{\ddagger}$ = 49.7 kJ mol^{-1}) weisen die Signalsätze a (**60**: $\Delta G^{\ddagger}$ = 52.4 kJ mol^{-1} , **61**: $\Delta G^{\ddagger}$ = 52.0 kJ mol^{-1}) größere Unterschiede in den Werten der Freien Aktivierungsenthalpie auf, was aus Wechselwirkungen mit dem Wasser im deuterierten Tetrahydrofuran resultiert sein könnte.[100] Die Übereinstimmung der erhaltenen Werte bestätigt, dass die zu den Hydroxy-Gruppen *para*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen von Käfig **61** aufgrund ihrer Entfernung zu den Imin-Gruppen keinen Einfluss auf die Veränderung der Konformation des Käfigs hatten.[98]

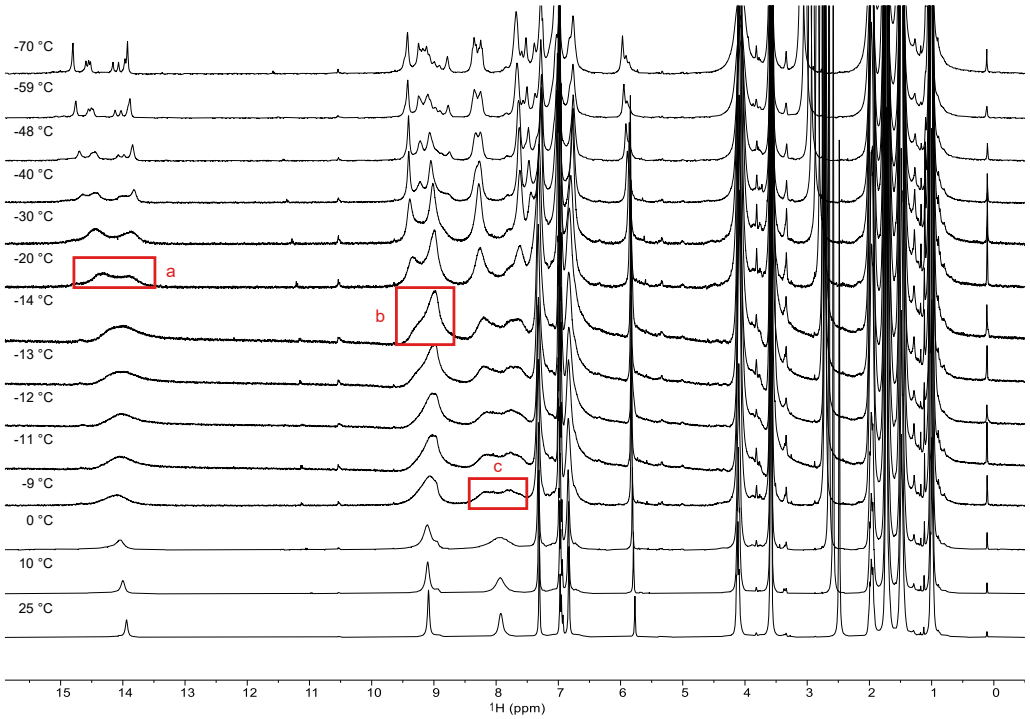


Abbildung 4.9. ^{1}H-NMR-Spektren (300 MHz, THF-d_8) von Käfig **60** bei Temperaturen von T = -70 – 25 °C. Die Koeleszenzpunkte der drei Signale a, b und c mit der jeweils höchsten Temperatur sind mit roten Rechtecken markiert. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [98] (M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383–9390. https://doi.org/10.1002/chem.202100666) übernommen. Übernommen mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030218057.

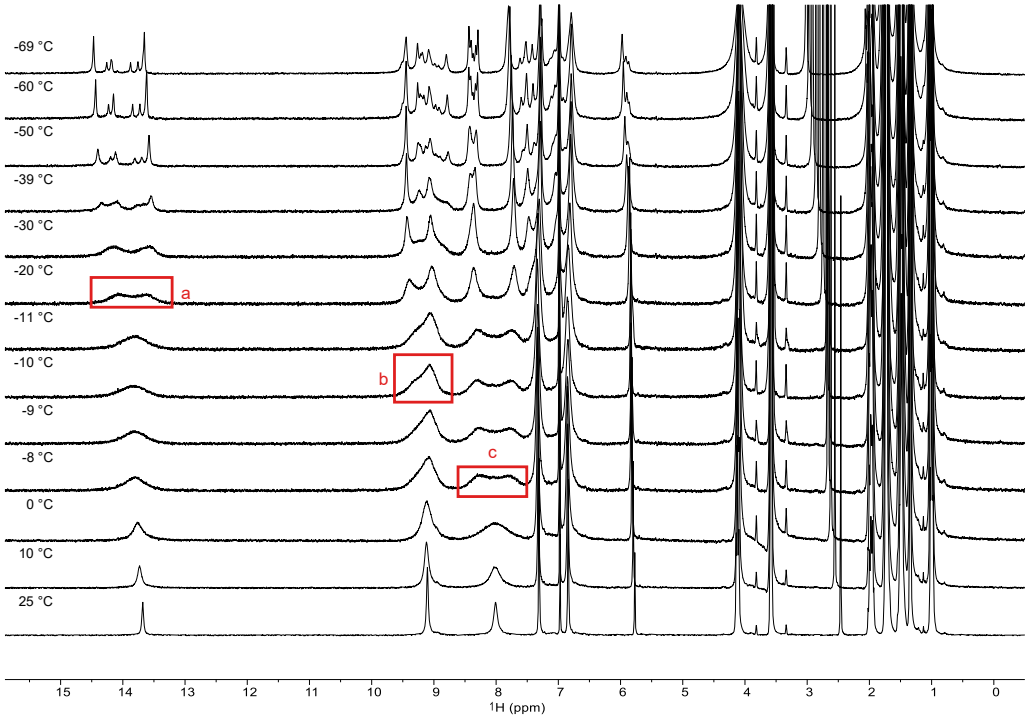


Abbildung 4.10. ^{1}H-NMR-Spektren (300 MHz, THF-d_8) von Käfig **61** bei Temperaturen von T = -69 – 25 °C. Die Koaleszenzpunkte der drei Signale a, b und c mit der jeweils höchsten Temperatur sind mit roten Rechtecken markiert. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [98] (M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383–9390. https://doi.org/10.1002/chem.202100666) übernommen. Übernommen mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030218057.

Tabelle 4.1. Gemessene und nach Gleichungen (4.1)-(4.3) berechnete Daten aus den temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Messungen von Käfig **60** und **61**. Die Bezeichnung der Signalsätze bezieht sich jeweils auf die zugehörigen Bezeichnungen aus Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10. δ_1 und δ_2 sind die chemischen Verschiebungen der betrachteten Signale, T_c ist die Koaleszenztemperatur, $\Delta\nu$ ist die Differenz der Signalverschiebungen, k_c ist die Geschwindigkeitskonstante der Inversion (Austauschrate) und $\Delta G^\ddagger$ ist die Freie Aktivierungsenthalpie.[98]

	Käfig **60**			Käfig **61**		
Signalsatz	a	b	c	a	b	c
δ_1 [ppm]	14.35	9.23	8.15	14.07	9.30	8.28
δ_2 [ppm]	13.93	8.99	7.80	13.62	9.08	7.79
T_c [K]	253.2	259.2	264.2	253.2	263.2	265.2
$\Delta\nu$ [Hz]	127.16	72.0	106.98	135.02	68.37	144.89
k_c [s^{-1}]	282.48	159.94	237.65	299.94	151.88	321.86
$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol^{-1}]	49.8	52.3	52.4	49.7	53.2	52.0

4.4 Reaktions-Kontrolle mittels rGPC und ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Um einen genaueren Einblick in die Prozesse während der Synthese der Käfige **60-63** zu erhalten, wurden zeitabhängig Proben der Synthesemischungen in Tetrahydrofuran-d_8 (**60** und **61**) und *N*,*N*-Dimethylformamid-d_7 (**62** und **63**) genommen und mit Recycling-Gel-Permeations-Chromatographie (rGPC) und ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht. Um den zeitlichen Verlauf der Reaktion via ^{1}H-NMR-Spektroskopie zu quantifizieren, wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard zur Reaktionsmischung gegeben. Hierbei zeigte sich, dass Käfige **60** ((63 ± 3)%) sowie **61** ((72 ± 4)%) schon nach einer Stunde Reaktionsdauer ihre maximale Ausbeute erreicht haben (Abbildung 4.11). Darauf folgte der Käfig **62**, der nach etwa einem Tag die Sättigung erreichte ((61 ± 3)%). Den langsamsten Umsatz zeigte Käfig **63**, bei dem die Sättigung der Ausbeute erst nach drei Tagen eintrat (62 ± 4)%.[98]

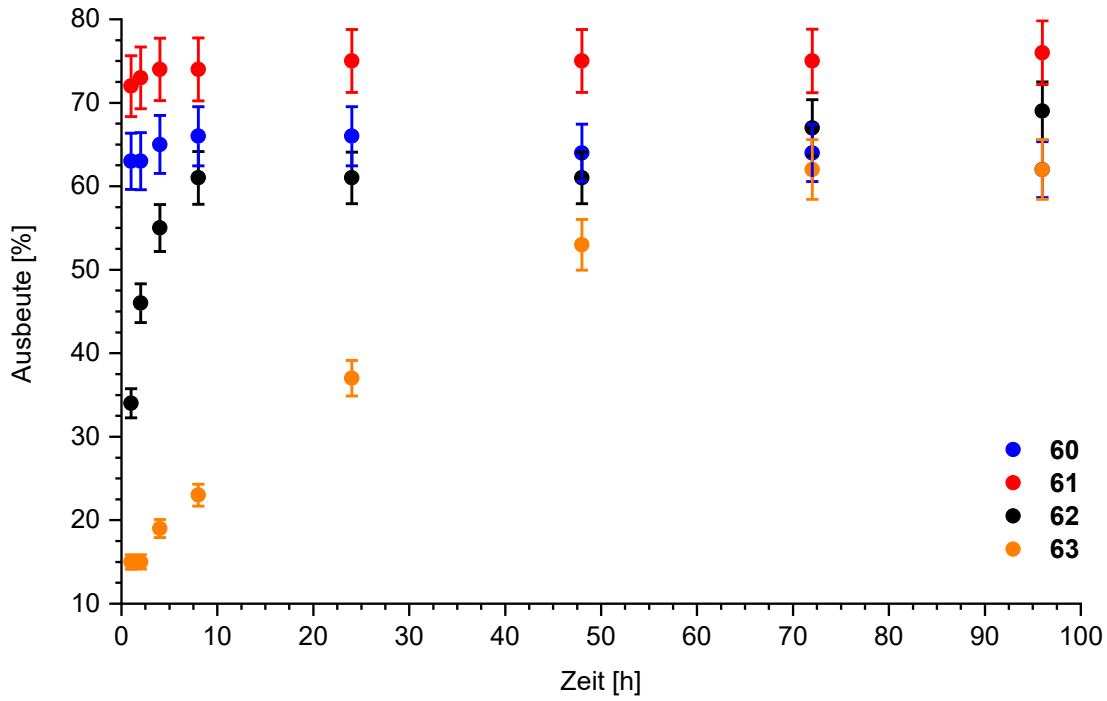


Abbildung 4.11. Zeitlicher Verlauf der Ausbeuten der Synthesen der Käfige **60**-**63**. Die Ausbeuten wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard ermittelt und mit den zugehörigen Messungenauigkeiten dargestellt. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [98] (M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383–9390. https://doi.org/10.1002/chem.202100666) übernommen. Übernommen mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030218057.

Der Syntheseverlauf kann ebenso in den zugehörigen Gel-Permeations-Chromatogrammen (Abbildung 4.12) beobachtet werden. Nach einer Stunde waren schon für die Käfige **60** (Abbildung 4.12a) und **61** (Abbildung 4.12b) fast ausschließlich Käfig-Fraktionen (blau hervorgehoben) vorhanden. Für Käfige **62** und **63** konnten nach einer Stunde Reaktionsdauer Fraktionen mit größeren solvodynamischen Durchmessern beobachtet werden, die früher als die Käfige eluiert wurden (Abbildung 4.12c und d, orange markierte Abschnitte mit $t < 55$ min). Den größten Anteil an Nebenprodukten nach einer Stunde Reaktionsdauer zeigte Kubus **63** (Abbildung 4.12d). Neben den Käfig-Signalen zeigen die aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren der genommenen Proben nur breite aromatische Signale, die für die Bildung von Oligo- oder Polymeren mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden sprechen können (für ^{1}H-NMR-Spektren siehe Referenz [98]). Diese Oligo- oder Polymere wurde im Sinne einer Selbstkorrektur mit fortlaufender Reaktionsdauer in **62** und **63** überführt. Aufgrund dieser Selbstkorrektur kann davon ausgegangen werden, dass die Käfige **62** und **63** eine thermodynamische Senke darstellten und sich daher bevorzugt mittels dynamisch kovalenter Chemie (DCC) bildeten. Dieser Zusammenhang konnte besonders prägnant an den aufgezeichneten ^{1}H-NMR-Spektren vom Kubus **63** während verschiedenen Reaktionsdauern dargestellt werden. Hierbei trat nach einer Reaktionsdauer von $t = 1$ h ein breites Signal im Bereich zwischen $\delta = 7.8$ ppm und $\delta = 7.0$ ppm mit gering intensiven Käfig-Signalen auf (Abbildung 4.13). Mit fortlaufender Reaktionsdauer wurde die Intensität des breiten Signals zu Gunsten der Käfig-Signale geringer.[98]

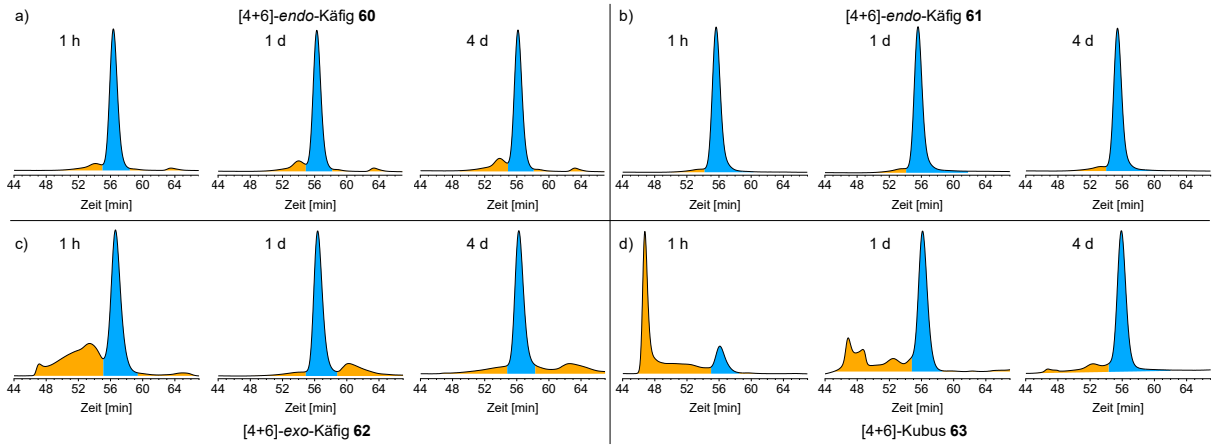


Abbildung 4.12. Ausgewählte Ausschnitte (t = 44 – 67 min) aus den Gel-Permeations-Chromatogrammen (mobile Phase: Tetrahydrofuran) von Proben der Synthesen der Käfige **60** (a), **61** (b), **62** (c) und **63** (d) in THF-d_8 (**60**, **61**) und DMF-d_7 (**62**, **63**). Die Proben wurden jeweils nach Reaktionsdauern von einer Stunde, einem Tag und vier Tagen genommen. Die käfigenthaltenden Fraktionen sind blau unterlegt, während die Nebenprodukt-Fraktionen orange hervorgehoben sind. Die Normierung der Signalintensitäten erfolgte bezogen auf die Signale der höchsten Intensität. Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [98] (M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383–9390. https://doi.org/10.1002/chem.202100666) reproduziert. Reproduziert mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5706030218057.

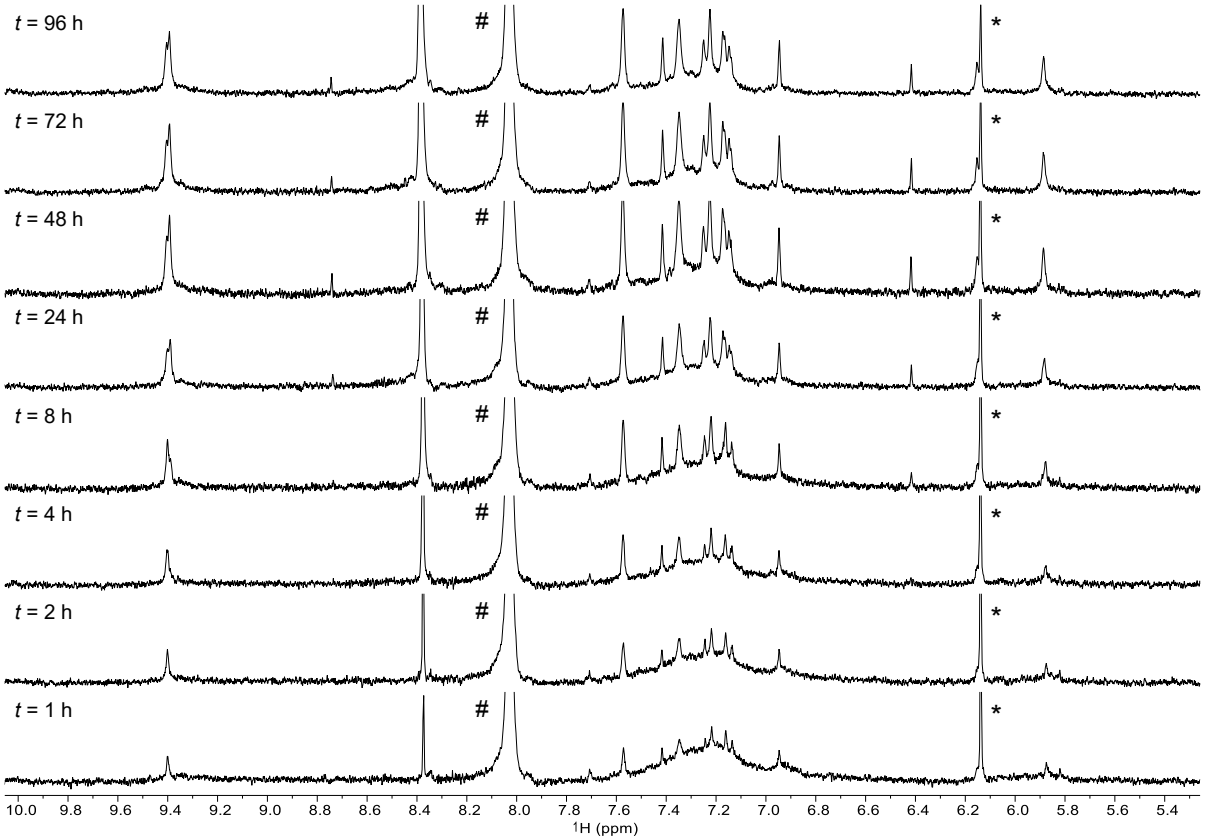


Abbildung 4.13. Ausschnitte aus ^{1}H-NMR-Spektren (300 MHz, DMF-d_7) von Proben der Reaktionsmischung von **63** nach verschiedenen Reaktionsdauern t. #: Spurenverunreinigung an *N*,*N*-Dimethylformamid in dem deuterierten Lösungsmittel. *: 1,3,5-Trimethoxybenzol.

4.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Käfige **60-63**

Zur Untersuchung der Struktur und des Packungsverhaltens der Käfige konnten Einkristalle von allen Käfigen **60-63** erhalten und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vermessen werden. Käfige **60**, **61** und **63** kristallisierten durch Gasphasendiffusion von Anti-Solventien (**60**: Acetonitril, **61**: Aceton, **63**: Methanol) in Käfig-Lösungen (**60**: *N*,*N*-Dimethylformamid, **61**: Tetrahydrofuran, **63**: Ethylacetat) bei Raumtemperatur. Käfig **62** hingegen wurde mithilfe langsamen Verdampfens einer Dichlormethan-Käfig-Lösung ebenfalls bei Raumtemperatur kristallisiert. Elektronendichte von ungeordnete Lösungsmittelmolekülen, die in den Kristallstrukturen enthalten waren, wurden mit der SQUEEZE-Funktion des Programms PLATON entfernt.[90] Aufgrund der Flexibilität der Hexyloxy-Ketten traten im Kristallverbund Fehlordnungen auf, weshalb manche Ketten der Strukturen von **61** und **63** nicht vollständig aufgelöst werden konnten. Die Käfige **60**, **62** und **63** kristallisierten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ und je einem (**60** und **62**) bzw. zwei (**63**) Käfig-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Verbindung **61** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Im Vergleich zu ihren weniger löslichen Derivaten (**6**, $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$) kristallisierten die Käfige **60-63** aufgrund der Flexibilität der Hexyloxy-Substituenten in weniger symmetrischen Raumgruppen.[98]

Die Innendurchmesser waren ähnlich zu denen der Käfige ohne Hexyloxy-Substituenten (**60**/$\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$: $d_{O,O}$ = 15.2/15.3 Å, Abbildung 4.14a/Abbildung 3.5a; **61**/**6**:[33] $d_{O,O}$ = 15.0/14.6 Å, Abbildung 4.15a; **62**/$\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$: $d_{C,C}$ = 16.4/16.5 Å, Abbildung 4.16a/Abbildung 3.6a; **63**/$\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$: $d_{C,C}$ = 15.5/15.9 Å, Abbildung 4.17a/Abbildung 3.7a). Die Käfige zeigten einschließlich der Hexyloxy-Substituenten Außendurchmesser von d = 27.0 Å bis d = 33.3 Å (**60**: $d_{C,C}$ = 28.8 Å, Abbildung 4.14a; **61**: $d_{C,C}$ = 31.1 Å, Abbildung 4.15a, **62**: $d_{C,C}$ = 28.5 Å, Abbildung 4.16a; **63**: $d_{C,C}$ = 28.6 Å, Abbildung 4.17a). Ähnliche Durchmesser wurden ebenfalls mittels ^{1}H-DOSY ermittelt (**60**: d = 22 Å, $D = 4.15 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}; **61**: d = 22 Å, $D = 4.09 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}; **62**: d = 28 Å, $D = 3.41 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}; **63**: d = 29 Å, $D = 3.14 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}; für ^{1}H-DOSY-Spektren siehe Referenz [98]). Niedrigere DOSY-Durchmesser im Vergleich zu denen aus den Kristallstrukturen sind dadurch zu erklären, dass die Hexyloxy-Substituenten in Lösung beweglicher waren und somit im Mittel weniger zum Gesamtdurchmesser der Käfige beitrugen.[98] Im Vergleich zu den schwerlöslichen Käfigen $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$-$\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ ($\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$: $d_{C,C}$ = 21.9 Å, Abbildung 3.5a; $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$: $d_{C,C}$ = 24.4 Å, Abbildung 3.6a; $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$: $d_{C,C}$ = 21.0 Å, Abbildung 3.7a) sind die Außendurchmesser von **60**, **62** und **63** bedingt durch den sterischen Anspruch der Hexyloxy-Substituenten um Δd = 4.1 Å bis Δd = 7.6 Å größer.

Aufgrund des sterischen Anspruchs dieser Ketten packten die Käfig-Gerüste von **60-63** (**60**: Abbildung 4.14b, **61**: Abbildung 4.15b, **62**: Abbildung 4.16b, **63**: Abbildung 4.17b) weniger dicht als ihre unsubstituierten Derivate **6**[33] sowie $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$-$\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ (Abbildung 3.5 - Abbildung 3.7). Die Käfige **60** ordneten sich so an, dass sie entweder Fenster an Fenster standen

(Abbildung 4.14c und d) oder sie jeweils über ihre Kanten miteinander wechselwirkten (Abbildung 4.14c und e). In beiden Fällen traten T-förmige Packungen zwischen den Phenol-Einheiten und den Triptycen-Gerüsten auf (Abbildung 4.14d, C: $d_{C\cdots C}$ = 3.6 Å, D: $d_{C\cdots C}$ = 3.6 Å; Abbildung 4.14e, E: $d_{C\cdots C}$ = 3.8 Å, F: $d_{C\cdots C}$ = 3.8 Å). Da die Triptycen-Gerüste mit Hexyloxy-Ketten substituiert waren, konnten sich keine sandwichartigen Packungen aus parallelen und T-förmigen π,π-Stapelungen ausbilden, wie sie bei $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$ auftraten (Abbildung 3.5e).[98]

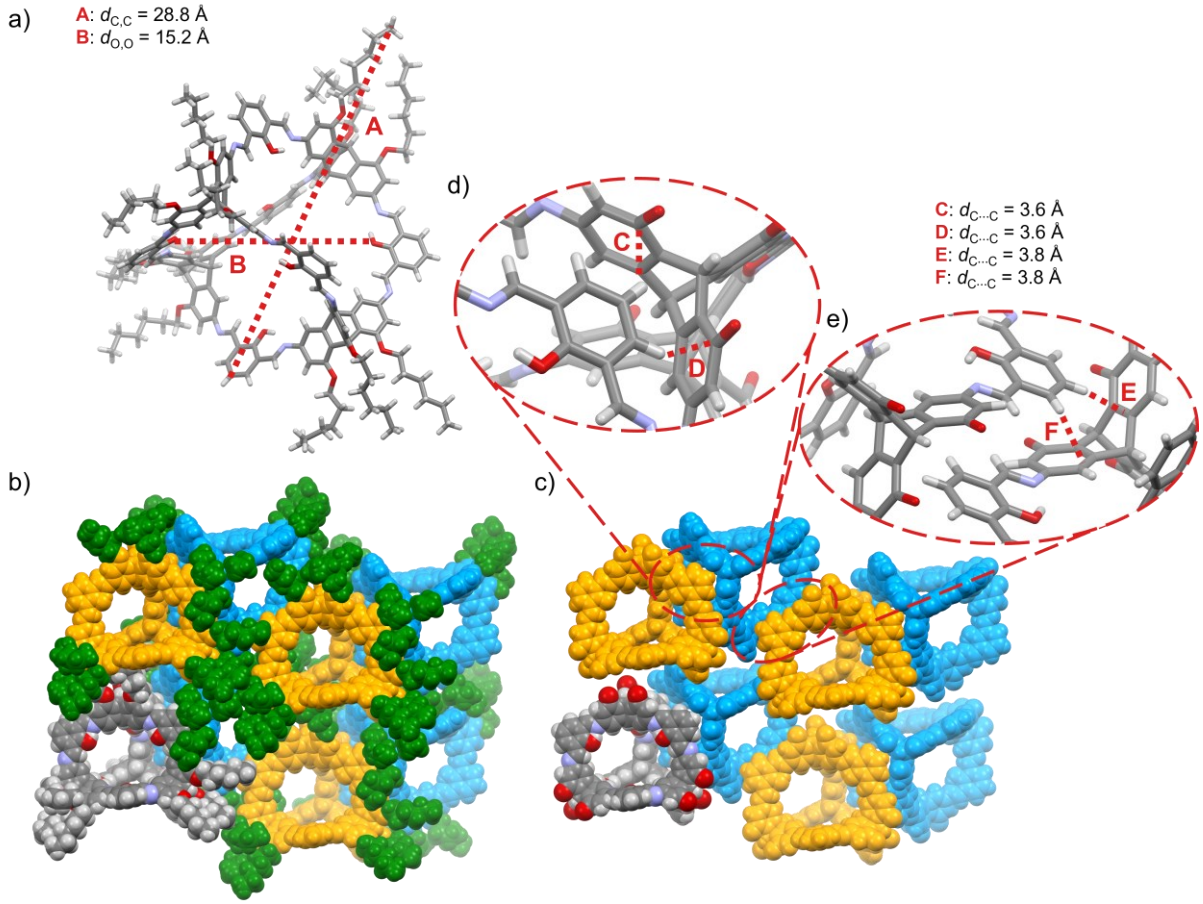


Abbildung 4.14. Einkristall-Röntgenstruktur von Verbindung **60** (CCDC-2060527). a) Molekülstruktur im Stäbchenmodell mit Außen- (A) und Innendurchmessern (B). b und c) 2x2x2-Elementarzellenpackungen im Kalottenmodell, wobei Käfig-Gerüste derselben Ausrichtung dieselbe Farbe tragen. Die Blickrichtung ist entlang der kristallographischen *a*-Achse. Hexyl-Ketten sind grün eingefärbt (b) bzw. ausgeblendet (c). Je ein Molekül ist in Elementfarben dargestellt. d und e) Ausgewählte intermolekulare Wechselwirkungsmotive im Stäbchenmodell. Die Hexyl-Ketten wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.[98]

Das *tert*-Butyl-Derivat **61** zeigte eine weitere Verringerung der Packungsdichte im Vergleich zu **60** (Abbildung 4.15b und c). Die Einführung der *tert*-Butyl-Gruppen verhinderte die Ausbildung von T-förmigen π,π-Stapelungen zwischen Phenol- und Triptycen-Einheiten, was zu einer Kante-an-Kante-Packung statt einer Fenster-an-Fenster-Packungen führte (Abbildung 4.15c). Hierbei wechselwirkten *tert*-Butyl-Gruppen über CH,π-Wechselwirkungen mit Triptycen-Einheiten (Abbildung 4.15e, C: $d_{C\cdots C}$ = 3.9 Å). Weiterhin ordneten sich die Käfige so an, dass jeweils zwei Triptycen-Einheiten der Käfige überlappten, woraus van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Phenol-Einheiten und den Hexyloxy-Ketten resultierten (Abbildung

4.15d). Parallele π,π-Stapelungen zwischen den Phenol-Einheiten, wie sie bei **6**[33] und **7**[11c] vorkamen, traten bei **61** aufgrund des sterischen Anspruchs der Hexyloxy-Ketten nicht auf.[98]

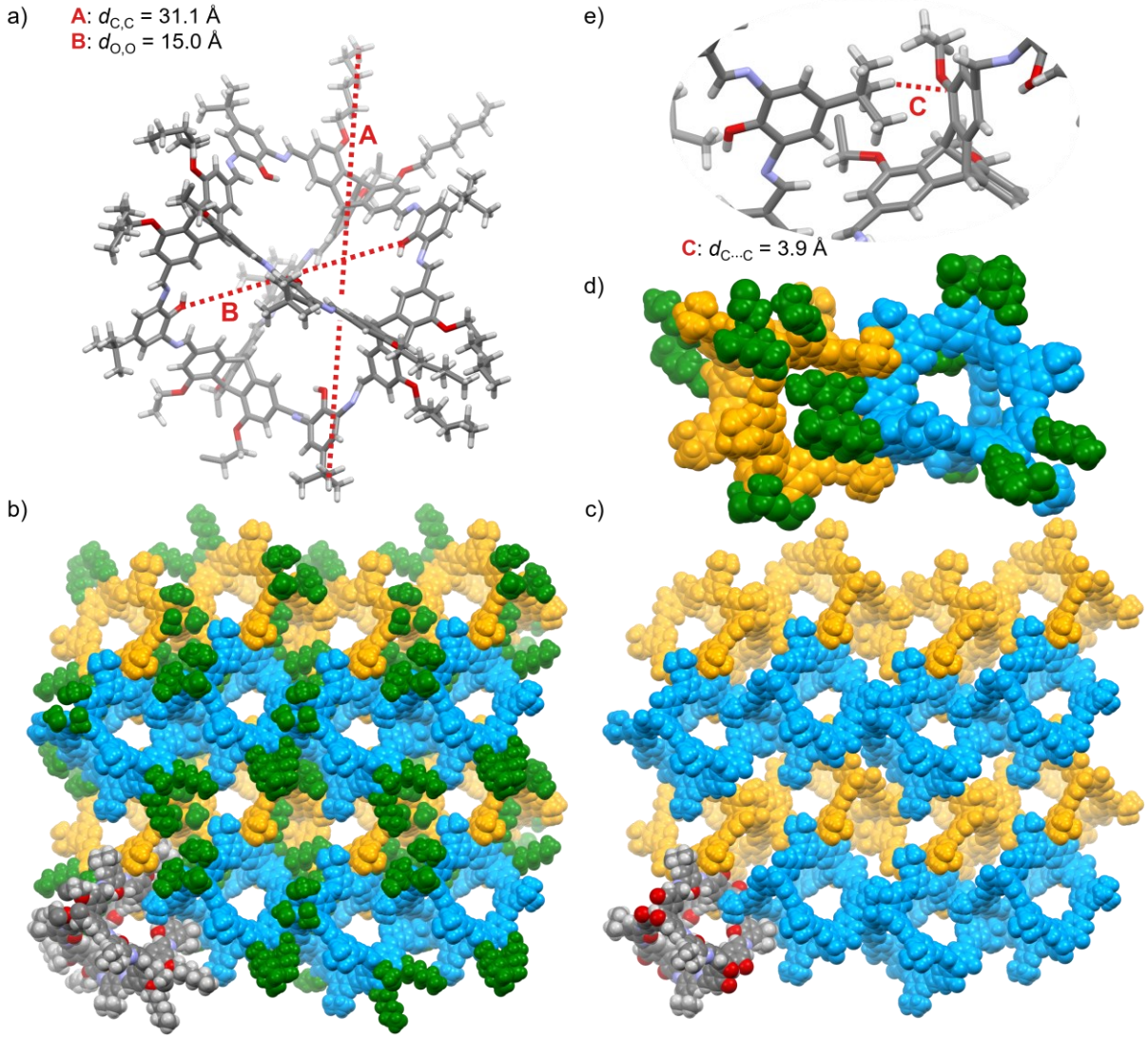


Abbildung 4.15. Einkristall-Röntgenstruktur von Verbindung **61**. a) Molekülstruktur im Stäbchenmodell mit Außen- (A) und Innendurchmessern (B). b und c) 2x2x2-Elementarzellenpackungen im Kalottenmodell, wobei Käfig-Gerüste derselben Ausrichtung dieselbe Farbe tragen. Die Blickrichtung ist entlang der kristallographischen *a*-Achse. Hexyl-Ketten sind grün eingefärbt (b) bzw. ausgeblendet (c). Je ein Molekül ist in Elementfarben dargestellt. d) Packung zweier Käfigmoleküle im Kalottenmodell mit grün markierten Hexyl-Ketten. e) Intermolekulare Wechselwirkung zwischen *tert*-Butyl-Gruppen und Triptycen-Gerüsten zweier Käfige. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

Dieses Überlappen der Triptycen-Einheiten zur Ausbildung von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Hexyloxy-Ketten und Phenol-Gruppen kann ebenfalls bei **62** beobachtet werden (Abbildung 4.16e). Weiterhin verhinderten die Hexyloxy-Substituenten die Ausbildung von parallelen π,π-Stapelungen, wie sie bei $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ beobachtet werden konnten (Abbildung 3.6d). Stattdessen traten Fenster-an-Fenster-Packungen mit van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methyl-Gruppen von Phenol-Einheiten und Hexyloxy-Gruppen auf (Abbildung 4.16d, C: $d_{C\cdots O}$ = 3.3 Å).[98]

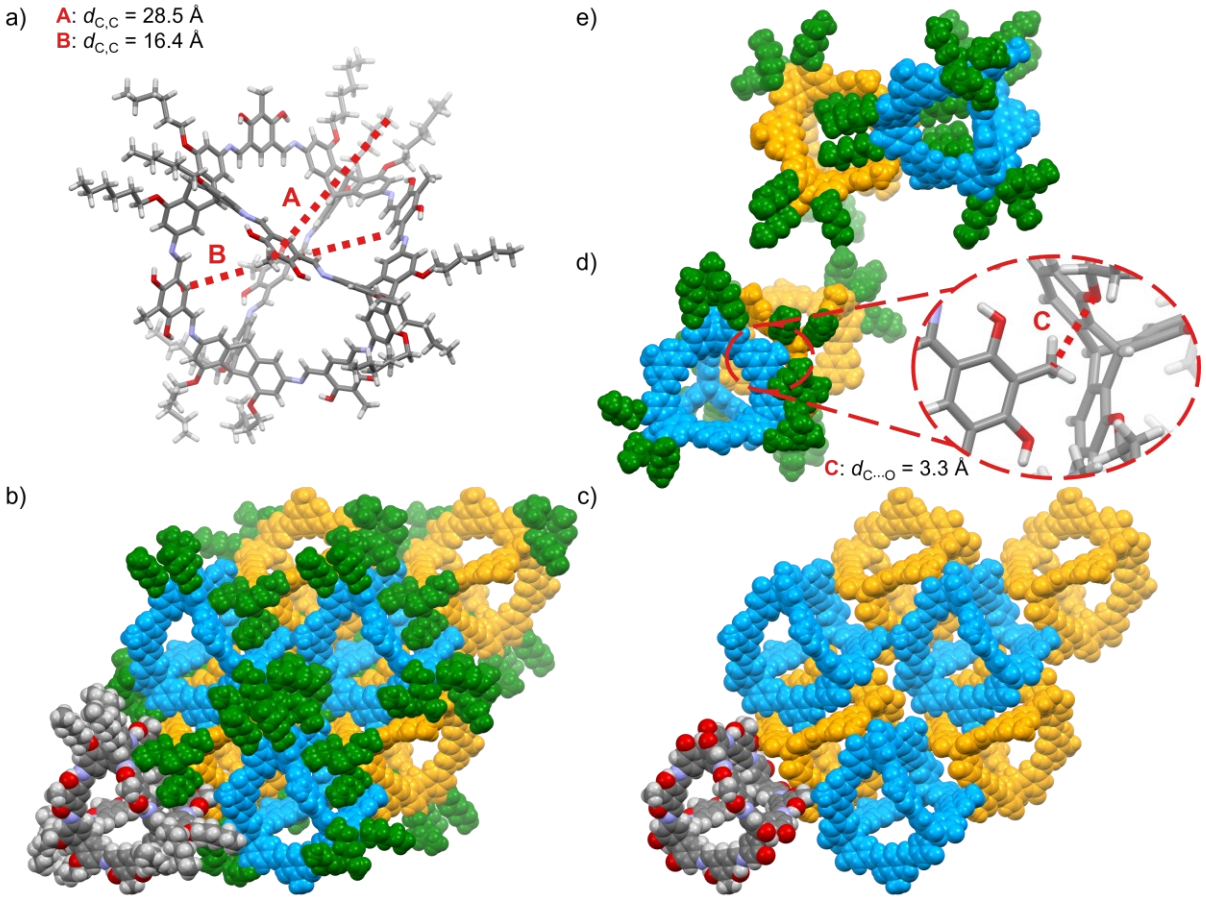


Abbildung 4.16. Einkristall-Röntgenstruktur von Verbindung **62** (CCDC-2060525). a) Molekülstruktur im Stäbchenmodell mit Außen- (A) und Innendurchmessern (B). b und c) 2x2x2-Elementarzellenpackungen im Kalottenmodell, wobei Käfig-Gerüste derselben Ausrichtung dieselbe Farbe tragen. Die Blickrichtung ist entlang der kristallographischen *a*-Achse. Hexyl-Ketten sind grün eingefärbt (b) bzw. ausgeblendet (c). Je ein Molekül ist in Elementfarben dargestellt. d und e) Packung zweier Käfigmoleküle im Kalottenmodell mit grün markierten Hexyl-Ketten mit intermolekularer Wechselwirkung zwischen Methyl-Gruppen und Hexyloxy-Substituenten zweier Käfige im Stäbchenmodell (d). Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.[98]

Der Kubus **63** kristallisierte, sodass die Hälfte der Kuben gekippt zur anderen Hälfte vorlag. Dies führte dazu, dass jeweils eine Trisalicylimin-Einheit in einen anderen Kubus hineinragte (Abbildung 4.17c und d). Diese Packung resultierte aus CH,π-Wechselwirkungen zwischen Imin-Gruppen und Triptycen-Einheiten (Abbildung 4.17d, C: $d_{C\cdots C}$ = 4.3 Å, D: $d_{C\cdots C}$ = 4.2 Å) und van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Triptycen-Einheiten untereinander (Abbildung 4.17d, E: $d_{C\cdots C}$ = 4.2 Å). Parallele π,π-Stapelungen, wie sie bei den Strukturen $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\alpha}}$ und $\mathbf{12}_{\mathbf{kr\beta}}$ auftraten (Abbildung 3.7c und e), konnten bei **63** nicht beobachtet werden.[98]

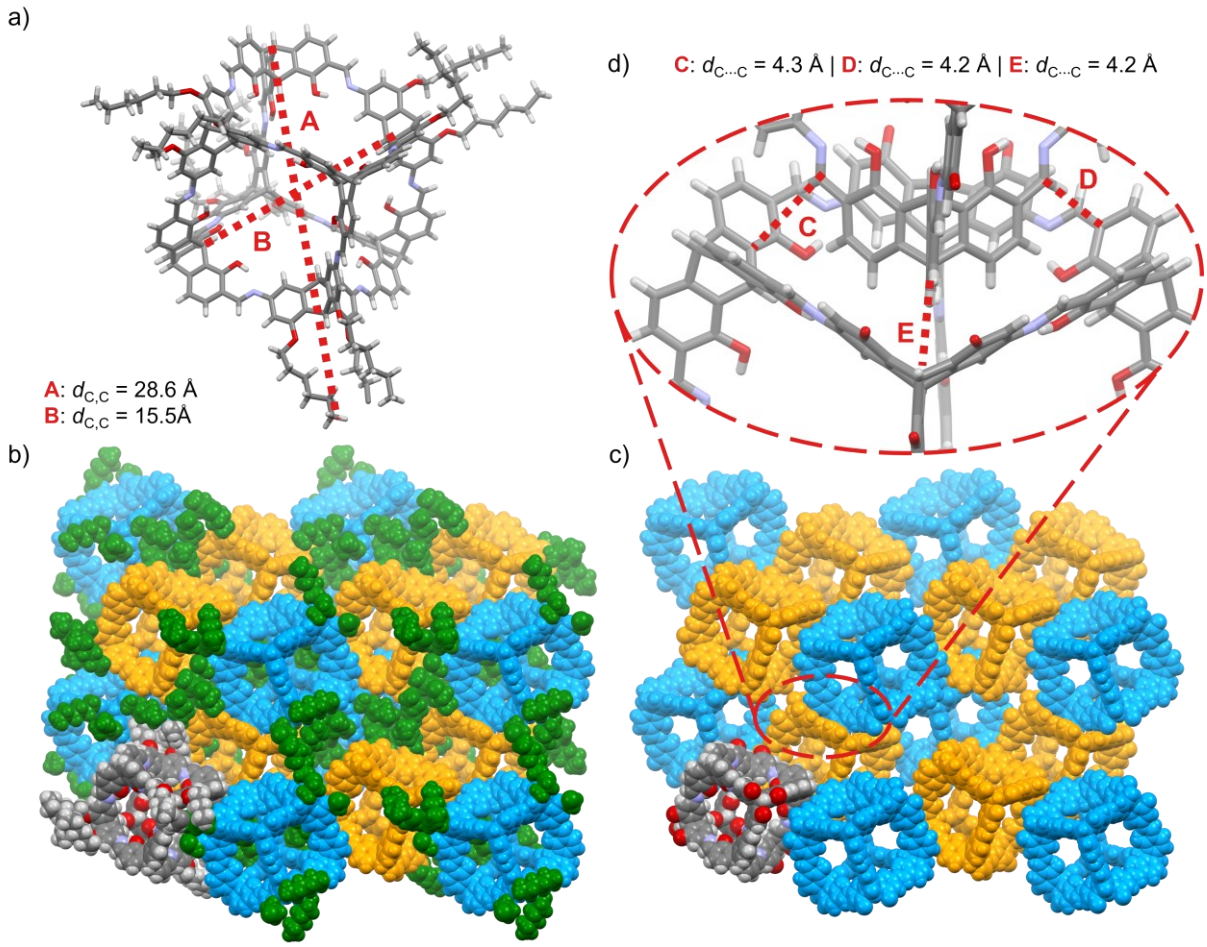


Abbildung 4.17. Einkristall-Röntgenstruktur von Verbindung **63** (CCDC-2060526). a) Molekülstruktur im Stäbchenmodell mit Außen- (A) und Innendurchmessern (B). b und c) 2x2x2-Elementarzellenpackungen im Kalottenmodell, wobei Käfig-Gerüste derselben Ausrichtung dieselbe Farbe tragen. Die Blickrichtung ist entlang der kristallographischen *b*-Achse. Hexyl-Ketten sind grün eingefärbt (b) bzw. ausgeblendet (c). Je ein Molekül ist in Elementfarben dargestellt. d) Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Käfig-Molekülen im Stäbchenmodell. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.[98]

Ebenso entstanden bedingt durch die Flexibilität der Hexyloxy-Ketten in allen Kristallstrukturen Hohlräume, die von den Ketten eingenommen wurden. Aus der geringeren und weniger geordneten Packungsdichte resultierte einer Verringerung der Porosität der erhaltenen Kristalle. Die geringere Porosität äußerte sich darin, dass für **60** bspw. nur noch Kanäle in eine Raumrichtung vorhanden waren (Abbildung 4.18a). Weiterhin wurden die Kanäle weniger geradlinig, wie deutlich bei Käfig **63** zu erkennen war (Abbildung 4.18d) Aufgrund der geringeren Packungsdichte und Porosität der Käfige eignen sie sich anders als die schwerlöslichen Käfige **10**-**12** nicht für Gassorptionsanwendungen.[98]

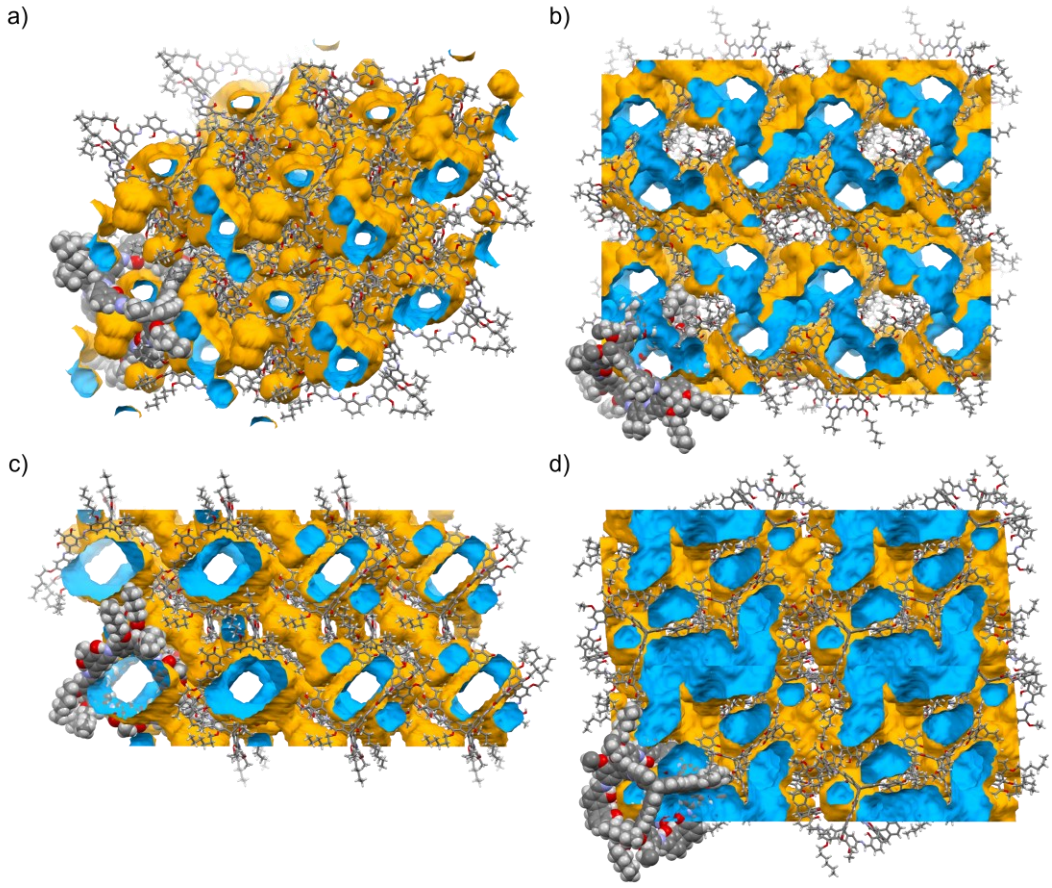
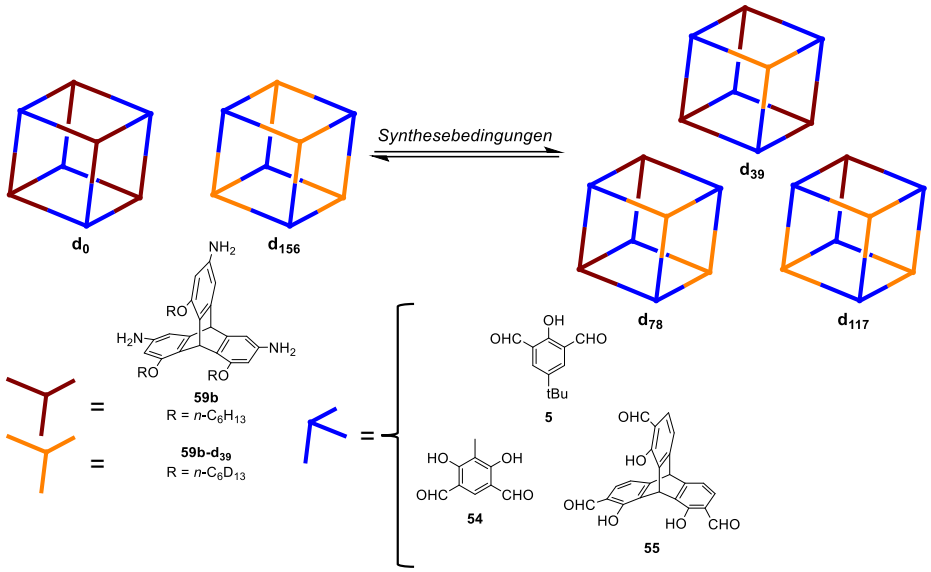


Abbildung 4.18. 2x2x2-Elementarzellenpackungen der Käfige **60** (a), **61** (b), **62** (c) und **63** (d). Dargestellt sind die Kontaktflächen eines Probenmoleküls mit einem Radius von $r = 1.82$ Å. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

4.6 Untersuchung der Stabilität der löslichen Käfigverbindungen

Da die Hexyloxy-Substituenten die vermehrte Ausbildung von parallelen sowie T-förmigen π,π-Stapelungen verringerten (Kapitel 4.5) und somit die Löslichkeit der Käfige **60-63** im Vergleich zu ihren Kongeneren (**6** sowie **10-12**) erhöhten, war es nun möglich, tiefergehende Einblicke in ihre Reaktivitäten in Lösung zu gewinnen.

Um die Reaktivitäten der Käfige einschätzen zu können, sollten deuteriummarkierte Käfige **61-d$_{156}$**-**63-d$_{156}$** synthetisiert werden und mit den jeweils nicht-deuterierten Käfigen **61-63** unter Zuhilfenahme verschiedener Additive zum Baustein-Austausch gebracht werden (Schema 4.4). Zur Synthese der Käfige **61-d$_{156}$**-**63-d$_{156}$** wurden mithilfe von 1-Bromhexan-d$_{13}$ die deuteriummarkierten Triptycen-Derivate **54-d$_{39}$**, **55-d$_{39}$** sowie **56-d$_{39}$** nach den Vorschriften ihrer nicht-deuterierten Analoga (Kapitel 4.1, Schema 4.1) hergestellt. Die nach diesen Vorschriften erhaltenen Ausbeuten waren hierbei in derselben Größenordnung wie die der Verbindungen **54**, **55** und **56** (**54-d$_{39}$**: 89%, **55-d$_{39}$**: 70%, **56-d$_{39}$**: 66%).[98]



Schema 4.4. Schematische Darstellung der Austausch-Experimente zur Evaluation der Reaktivitäten der Käfige **61**-**63**. Basierend auf 1,8,13-Trihexyloxy-3,6,15-triaminotriptycen-d_{39} **56-d$_{39}$** wurden Käfig-Kongenere **61-d$_{156}$**-**63-d$_{156}$** synthetisiert. Diese Kongenere sollten in 1:1-Mischungen mit nicht-deuterierten Käfigen **61**-**63** verwendet werden, um die Ausbildung eines Gleichgewichts an verschieden-deuterierten Käfigen (d_0, d_{39}, d_{78}, d_{117} und d_{156}) in Abhängigkeit der Zugabe verschiedener Additive zu untersuchen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **54-d$_{39}$**, **55-d$_{39}$** und **56-d$_{39}$** zeigten bis auf das Fehlen der Hexyl-Signale die gleichen Signalverschiebungen wie deren nicht-markierte Derivate (Exemplarisch dargestellt für Verbindung **56-d$_{39}$**, siehe Abbildung 4.19a und b). Mithilfe von Deuterium-NMR-Spektroskopie (^{2}H-NMR) konnten die Hexyl-Gruppen nachgewiesen werden (Abbildung 4.19c; für weitere ^{2}H-NMR-Spektren der anderen synthetisierten deuteriummarkierten Verbindungen siehe Referenz [98]). Diese Gruppen zeigten zwar eine Signalverbreiterung, was auf die geringere Magnetfeld-Frequenz von 92 MHz (im Vergleich zu 600 MHz für ^{1}H-NMR-Spektroskopie) zurückgeführt werden kann, die chemischen Verschiebungen der Signale sind jedoch ähnlich zu denen der ^{1}H-Derivate. Weiterhin wies **56-d$_{39}$** eine geringe Tieffeld-Verschiebung des Amin-Signals (δ = 3.42 ppm, Abbildung 4.19b) im Vergleich zu **56** (δ = 3.23 ppm) auf.[98]

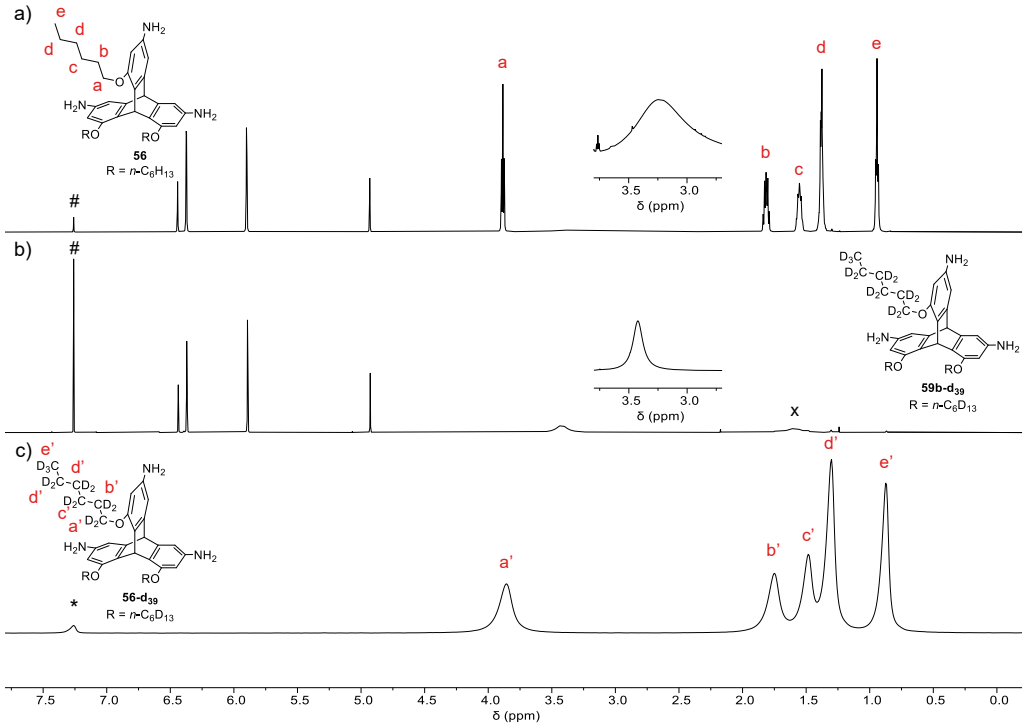


Abbildung 4.19. ^{1}H-NMR-Spektren (600 MHz, $CDCl_3$) der Verbindungen **56** (a) und **56-d$_{39}$** (b) sowie ^{2}H-NMR-Spektrum (92 MHz, $CHCl_3/CDCl_3$) von **56-d$_{39}$** (c). a und b) Das Amino-Protonen-Signal wurde als vergrößerter Ausschnitt (δ = 3.8 – 2.4 ppm) dargestellt. Für die Zuordnung der Aromaten- und Brückenkopf-Signale siehe Abbildung 4.1, Kapitel 4.1. #: Spuren-Verunreinigung von $CHCl_3$ im deuterierten Lösungsmittel. x: Wasser. *: hinzugegebenes $CDCl_3$ zur Referenzierung der Deuterium-Signale.

Basierend auf Verbindung **56-d$_{39}$** konnten die Käfige **60-d$_{156}$**-**63-d$_{156}$** ebenfalls in ähnlichen Ausbeuten (**60-d$_{156}$**: 56%, **61-d$_{156}$**: 66%, **62-d$_{156}$**: 61%, **63-d$_{156}$**: 32%) wie die nicht-deuterierten Analoga **60**-**63** (Kapitel 4.2, Schema 4.2) synthetisiert werden. Zur Evaluierung der Stabilität der einzelnen Käfig-Gerüste wurden jeweils 1:1-Mischungen von nicht-deuterierten und deuterierten Käfigen in den zur Synthese verwendeten Lösungsmitteln (**61**/**61-d$_{156}$**: Tetrahydrofuran, **62**/**62-d$_{156}$** und **63**/**63-d$_{156}$**: *N*,*N*-Dimethylformamid) angesetzt. Da sich Verbindungen **60** und **61** nicht in ihrem Käfig-Gerüst, sondern nur in der Substitution mit einer *tert*-Butyl-Gruppe unterscheiden, fanden die Tests ausschließlich mit Verbindung **61** statt. Weiterhin wurde die Auswirkung der Zugabe verschiedener Additive auf die Ausbildung des Baustein-Austausches getestet. Verwendete Additive waren Trifluoressigsäure sowie Wasser und *p*-Toluidin, die beide als Nucleophile zum Brechen der Imin-Bindungen fungieren sollten. Die Zugabe der Additive erfolgte jeweils in katalytischen Mengen bezogen auf die Käfig-Mischungen (**61**/**61-d$_{156}$**: 2 mol%, **62**/**62-d$_{156}$** und **63**/**63-d$_{156}$**: 5 mol% bezogen auf die enthaltene Stoffmenge an Triaminotriptycen-Einheiten). Anschließend wurden die Reaktionsmischungen bei den zur Synthese verwendeten Temperaturen (**61**/**61-d$_{156}$**: Raumtemperatur, **62**/**62-d$_{156}$**: 120 °C, **63**/**63-d$_{156}$**: 150 °C) gerührt. Aufgrund der Massenunterschiede der einzelnen verschieden deuterierten Spezies von m/z 39 pro ausgetauschter Triaminotriptycen-d$_{39}$-Einheit **56-d$_{39}$**, eignete sich MALDI-TOF-Massenspektrometrie zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts. Nach drei und sieben Tagen wurden jeweils Proben entnommen und untersucht.[98]

Die Ergebnisse aus den Reaktivitätsuntersuchungen zeigten, dass unter Zugabe von TFA oder *p*-Toluidin keiner der Käfige einen Austausch der Triptycen-Einheiten durchführte (Tabelle 4.2, Einträge 1 und 4). Bei einer Kombination aus TFA und *p*-Toluidin bzw. *p*-Toluidin und Wasser reagierten hingegen Käfige **61** sowie **62** bereits nach drei Tagen (Tabelle 4.2, Einträge 3 und 4). Für Käfig **62** traten in beiden Additiv-Konstellationen nach drei Tagen geringe MALDI-TOF-Signale der d_{39}-, d_{78}- und d_{117}-Derivate auf, die nach sieben Tagen an Intensität zunahmen, Abbildung 4.20c, d, g, und h). Käfig **61** zeigte hingegen bei Verwendung von TFA und Wasser sehr niedrige Produkt-Signale (Abbildung 4.20a), die auch nach sieben Tagen nur geringe Änderungen aufwiesen (Abbildung 4.20b), was auf einen langsamen Austausch hindeutet. Im Gegensatz zum langsamen Austausch mit TFA/Wasser ergaben sich bei Verwendung von TFA/*p*-Toluidin bereits nach drei Tagen prägnante d_{39}-, d_{78}- und d_{117}-Signale (Abbildung 4.20e), die nach sieben Tagen weiter an Intensität gewannen (Abbildung 4.20f). Eine Kombination aus *p*-Toluidin und Wasser führte nur zum Bausteinaustausch bei Käfig **62** (Tabelle 4.2, Eintrag 5; Abbildung 4.20k und l). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden ebenfalls Austausch-Experimente von Käfig **61** in *N*,*N*-Dimethylformamid bei 120 °C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen zeigte sich bereits nach drei Tagen ein ausgeprägter Austausch bei allen Additiv-Konstellationen (Appendix Figure Q.1). Im Gegensatz dazu führte Käfig **63** sowohl nach drei als auch sieben Tagen unter allen getesteten Additiv-Kombinationen keinen Baustein-Austausch aus. Sogar bei einer Menge an 12 Äquivalenten Wasser pro Käfig konnte kein Austausch zwischen **63** und **63-d$_{156}$** beobachtet werden (für Massenspektren der Austausch-Experimente siehe Referenz [98]).[98]

Tabelle 4.2. Ergebnisse der Austausch-Experimente von Käfig-Paaren **61**/**61-d$_{156}$**, **62**/**62-d$_{156}$** und **63**/**63-d$_{156}$**. ✓: Austausch erfolgte. x: Kein Austausch erfolgte. [98]

Nr.	Additive	**61**/**61-d$_{156}$**[a]		**62**/**62-d$_{156}$**[a,b]		**63**/**63-d$_{156}$**[a,c]	
		3 Tage	7 Tage	3 Tage	7 Tage	3 Tage	7 Tage
1	TFA	x[d]/✓[e]	x[d]/✓[e]	x	x	x	x
2	TFA/Wasser	✓[d]/✓[e]	✓[d,f]/✓[e]	✓	✓	x	x
3	TFA/*p*-Toluidin	✓[d]/✓[e]	✓[d]/✓[e]	✓	✓	x	x
4	*p*-Toluidin	x[d]/✓[e]	x[d]/✓[e]	x	x	x	x
5	*p*-Toluidin/Wasser	x[d]/✓[e]	x[d]/✓[e]	✓	✓	x	x

[a] Der Austausch der Käfig-Bausteine wurde mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie detektiert (für detaillierte Spektren siehe Abbildung 4.20, Appendix Kapitel Q und Referenz [98]). [b] Bedingungen: DMF, 2 mol% Additive (bezogen auf die Stoffmenge an enthaltenen Triaminotriptycen-Einheiten), 120 °C, 3-7 d. [c] Bedingungen: DMF, 5 mol% Additive (bezogen auf die Stoffmenge an enthaltenen Triaminotriptycen-Einheiten), 150 °C, 3-7 d. [d] Bedingungen: THF, 2 mol% Additive (bezogen auf die Stoffmenge an enthaltenen Triaminotriptycen-Einheiten), RT, 3-7 d. [e] Bedingungen: DMF, 2 mol% Additive (bezogen auf die Stoffmenge an enthaltenen Triaminotriptycen-Einheiten), 120 °C, 3-7 d. [f] Die Änderung der zu den d_{39}, d_{78} und d_{117}-Derivaten zugehörigen MALDI-TOF-Signale ist nur sehr gering.

Aus den Austausch-Experimenten ergab sich, dass für einen Austausch der Bausteine katalytische Mengen eines Nucleophils (Wasser oder *p*-Toluidin) vorhanden sein mussten, um die Imin-Bindungen nucleophil zu spalten. Weiterhin war es sowohl für Käfig **61** als auch **62** nötig, dass eine Protonenquelle (TFA) in katalytischer Menge vorhanden war, um die Imin-Bindungen für den nucleophilen Angriff zu aktivieren. Ebenso konnte gezeigt werden, dass die

Verwendung eines tritopen Aldehyd-Bausteins (Trisalicylaldehyd **59**) die Stabilität des resultierenden Käfigs (**63**) gegenüber nucleophile Angriffe drastisch erhöhte. Dieser Umstand kann dadurch erklärt werden, dass, sobald eine Imin-Bindung gespalten wurde, die Aldehyd-Einheit **59** im Käfig durch zwei weitere Imin-Bindungen in Position gehalten wurde. Da auf diese Weise Aldehyd- und Amin-Funktionalitäten in räumlicher Nähe zueinander blieben, konnte eine intramolekulare Imin-Kondensation hin zum ursprünglichen Käfig stattfinden. Stattdessen war es für ditope Aldehyd-Einheiten (**5** und **58**) einfacher möglich, sich nach einer gebrochenen Imin-Bindung aus dem Käfig herauszudrehen und mit anderen Amino- oder Imin-Gruppen in der Reaktionslösung zu reagieren.[98]

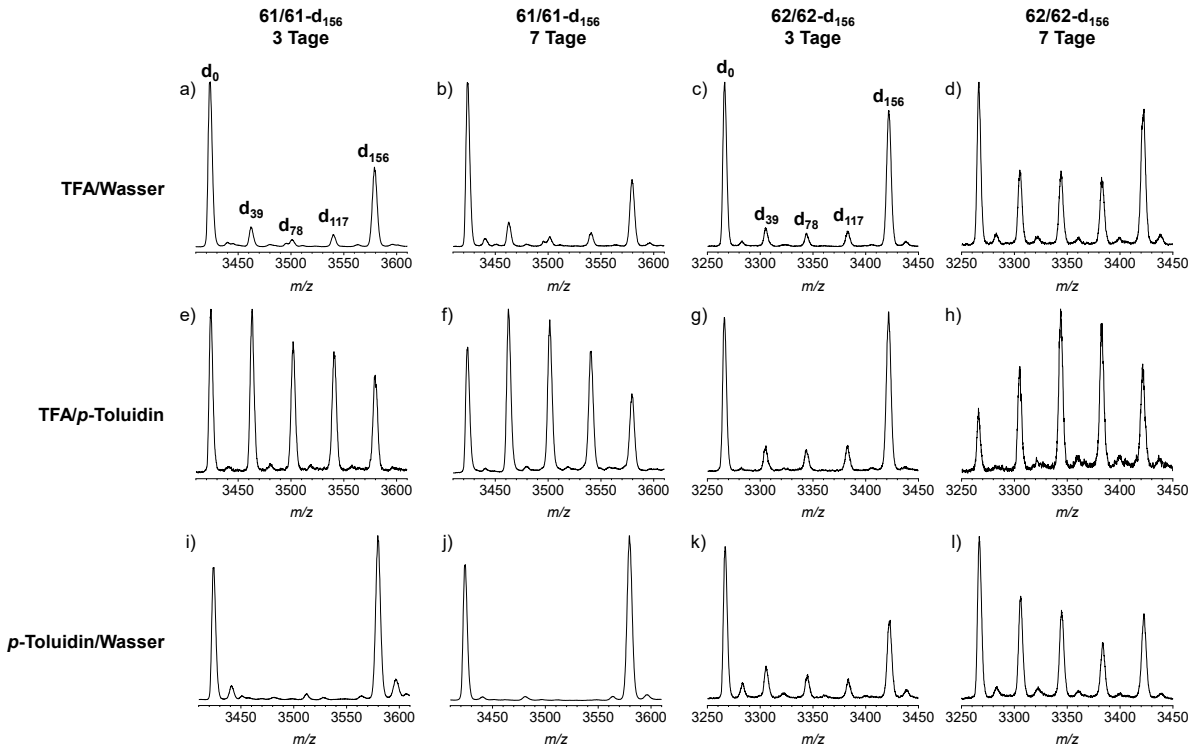


Abbildung 4.20. Ausschnitte aus MALDI-TOF-Massenspektren von Proben der Bausteinaustausch-Experimente von **61**/**61**-$\mathbf{d_{156}}$ (a, b, e, f, i, j; THF, RT) und **62**/**62**-$\mathbf{d_{156}}$ (c, d, g, h, k, l; DMF, 120 °C) nach drei Tagen (a, c, e, g, i, k) sowie sieben Tagen (b, d, f, h, j, l). Als Additivkombinationen wurden TFA/Wasser (a-d), TFA/*p*-Toluidin (e-h) sowie *p*-Toluidin/Wasser (i-l) verwendet.[98]

5 Ein hexensubstituierter Käfig zur Verwendung im 3D-Druck

5.1 Einführung: Zwei-Photonen-Lithographie

Zwei-Photonen-Lithographie ist eine Methode des 3D-Drucks zur Herstellung von Materialien im Mikro- und Nanometer-Größenbereich. Diese Methode basiert auf dem Prinzip der Zwei-Photonen-Absorption, welches von Maria Göppert-Mayer 1931 erstmals postuliert wurde. Hierbei werden zur Erreichung eines angeregten Zustands eines Atoms je zwei Photonen, die jeweils die Hälfte der dafür nötigen Energie aufweisen, absorbiert. Nach Absorption des ersten Photons wird ein kurzlebiger Zwischenzustand erreicht, woraus das Atom nach erfolgter Aufnahme des zweiten Photons in den Endzustand übergeht.[101] Aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit zur Zwei-Photonen-Absorption sind hohe Strahlungsintensitäten erforderlich, die mithilfe von gepulsten Lasern[102] erreicht werden können. Rentzepis und Pao wiesen 1964 erstmalig Zwei-Photonen-Absorption in organischen Kristallen durch Bestrahlung mittels eines gepulsten Rubin-Lasers nach[103] und 1965 zeigten sie, dass Polymerisationsreaktionen von Styrol-Derivaten durch Zwei-Photonen-Absorption[104] möglich sind. 33 Jahre später gelang es Maruo *et al.* mithilfe eines fokussierten Titan:Sapphir-Lasers Mikrostrukturen durch photoinduzierte radikalische Polymerisation von Urethanacrylat-Molekülen herzustellen. Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation nutzten sie einen Photoinitiator, der durch Zwei-Photonen-Absorption von Nahinfrarot-Strahlung Radikale generierte.[105]

Da die Wahrscheinlichkeit der Zwei-Photonen-Absorption quadratisch abhängig von der Intensität der eintreffenden Photonen ist,[106] tritt sie nur im Fokus des Lasers auf, wo die Intensität am größten ist (Abbildung 5.1b). Zwei-Photonen-Lithographie ermöglicht somit den Druck von definierten Strukturen mit Auflösungen bis in den Bereich von weniger als 100 nm.[107] Hierbei wird der fokussierte Laserstrahl durch einen Tropfen bestehend aus Monomer und Initiator geführt (Abbildung 5.1c), indem er entweder mittels galvanometrischer Scanner bewegt oder ein bewegbarer Probentisch verwendet wird. Nach erfolgter Polymerisation werden nicht-polymerisierte Reste an Monomer vom Objektträger gewaschen.[108] Als Initiatoren eignen sich besonders ausgedehnte π-Systeme mit π-Donor- und π-Akzeptor-Funktionalitäten.[109] Es können aber auch aromatische Mono- oder Bisacylphosphinoxide[110] als Initiatoren verwendet werden. Beispiele hierfür sind die kommerziell erhältlichen Photoinitiatoren *Lucirin® TPO-L* sowie *Irgacure® 819* (Abbildung 5.1a). Als Monomere für die Zwei-Photonen-Lithographie werden bevorzugt acrylatbasierte Verbindungen[111] verwendet, die in verschiedensten Gebieten Anwendung finden. Beispiele für Anwendungsgebiete von Zwei-Photonen-Polymerisation sind unter anderem die Entwicklung von Formgedächtnisstrukturen,[112] optischen Mikro-Linsen[113] und Metamaterialien[112d, 114] sowie biologische[115] Anwendungen.

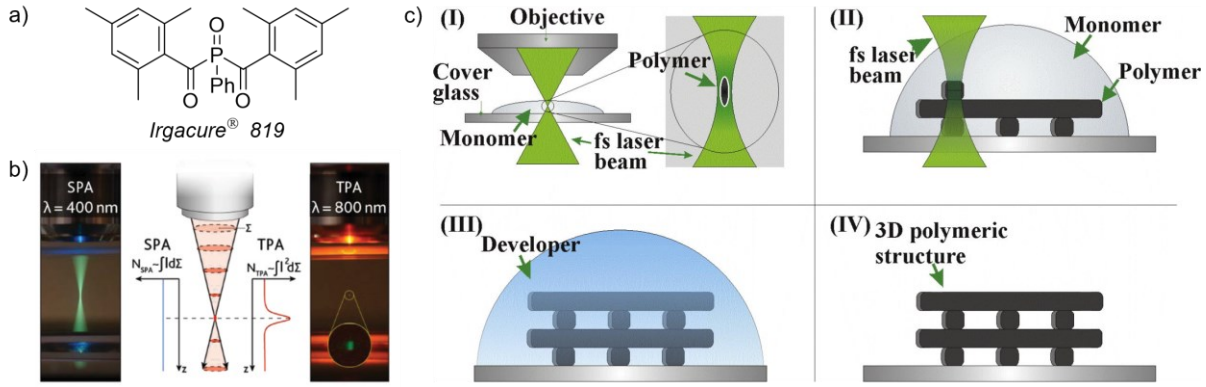


Abbildung 5.1. a) Strukturformel des Photoinitiators *Irgacure® 819*. b) Vergleich des Absorptionsverhaltens von Ein-Photonen-Absorption (engl.: *single-photon absorption*, SPA) und Zwei-Photonen-Absorption (engl.: *two-photon absorption*, TPA). Die Abbildung wurde mit Änderungen aus Referenz [116] (A. Balena, M. Bianco, F. Pisanello, M. De Vittorio, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2211773. https://doi.org/10.1002/adfm.202211773) übernommen. Übernommen mit der Genehmigung von Wiley-VCH GmbH unter der Lizenznummer: 5705480025724. c) Vorgehensweise bei der Zwei-Photonen-Lithographie. (I) Prinzipieller Aufbau. (II) Druck der gewünschten Struktur. (III) Herunterwaschen von nicht-polymerisierten Monomeren. (IV) Fertige 3D-gedruckte Struktur. Die Abbildung wurde aus Referenz [108] (A. Selimis, V. Mironov, M. Farsari, *Microelectron. Eng.* **2015**, *132*, 83-89. https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.10.001) übernommen. Übernommen mit der Genehmigung von Elsevier B.V. unter der Lizenznummer: 5705480407539.

5.2 Einführung: Darstellung von porösen 3D-gedruckten Materialien

Ein Anwendungsbereich von 3D-Druck ist die Herstellung von porösen Materialien. Sie können abhängig von den verwendeten Verbindungen und der Porosität zur Gasseparation,[117] für Katalyse-Zwecke[118] oder Zell-Kultivierung[119] eingesetzt werden. Während des 3D-Drucks können Poren auf drei Arten eingeführt werden. Als Erstes kann durch die Auswahl der zu druckenden Struktur Poren generiert werden (Abbildung 5.2a-b).[118, 120] Dafür ist besonders die Wahl der Druckmethode entscheidend, da die Auflösung, die mit ihr erreicht werden kann, die Porengröße limitiert. Weiterhin können Additive zu Hilfe genommen werden, die entweder nach dem Druck aus dem Material gewaschen werden (Abbildung 5.2c-h)[121] oder eine Phasenseparation während der Polymerisation induzieren (Abbildung 5.2i-j).[119, 122] Hierbei wird abhängig von der Wahl der Additive eine Verteilung an verschiedenen Porengrößen im Nanometerbereich bis zu einer unteren Grenze von ca. 10 nm[119] erzielt.

Im Gegensatz zum Drucken von Poren und der Induzierung von Porosität durch nicht poröse Additive bietet der Einsatz von intrinsisch porösen Additiven (Abbildung 5.2k-m), wie metallorganische[117a-c, 123] oder kovalente Gerüstverbindungen,[117d, 124] in dreidimensional gedruckten Strukturen die Möglichkeit vorab definierte Porengrößen < 10 nm in das Material einzubringen.[125] Dies führt zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche und der Anpassbarkeit von porösen Materialien an anvisierte Anwendungen. Der Nachteil des Einsatzes von metallorganischen oder kovalenten Gerüstverbindungen ist jedoch, dass der Druck aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit nur mittels Tintenstrahlverfahren als Suspension erfolgen kann. Hierbei wird das poröse Material in ein Dispersionsmedium gegeben und Strukturen durch das Verteilen der Suspension mit einer Düse gedruckt. Teilweise müssen auch Bindemittel oder Weichmacher beigefügt werden. Diese Additive können zu einer Deaktivierung des Materials führen, indem sie Poren der Gerüstverbindungen besetzen.[125] Für den Druck von homogenen Materialien bestehend aus intrinsisch porösen Molekülen eignet sich die Verwendung von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität.[126] Aufgrund der Strukturgrößen von bis zu 50 µm, die mithilfe von Tintenstrahlverfahren erreicht werden können,[120] sind jedoch kleinere Architekturen im unteren Mikrometer- bis Nanometerbereich für den 3D-Druck von Gerüstverbindungen und intrinsisch mikroporösen Polymeren damit nicht erreichbar.

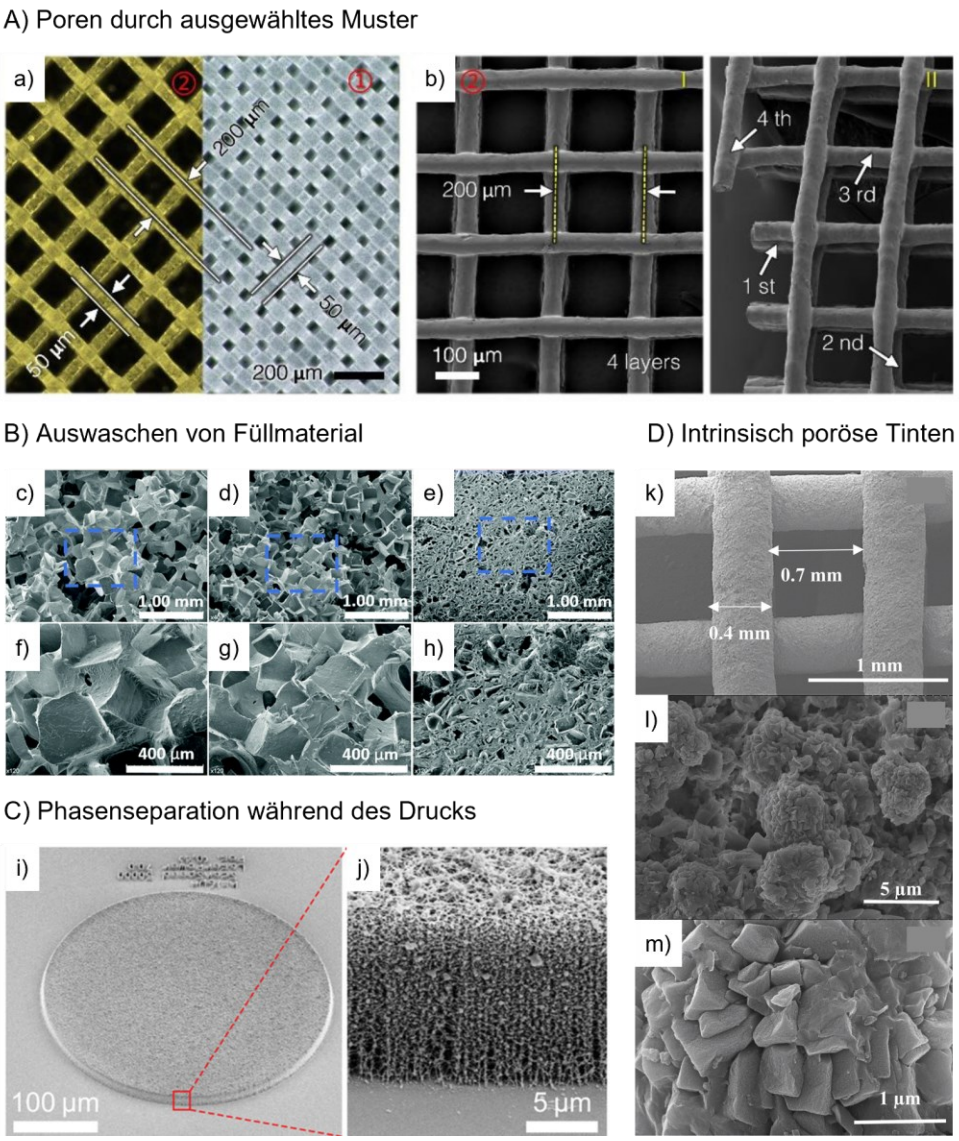
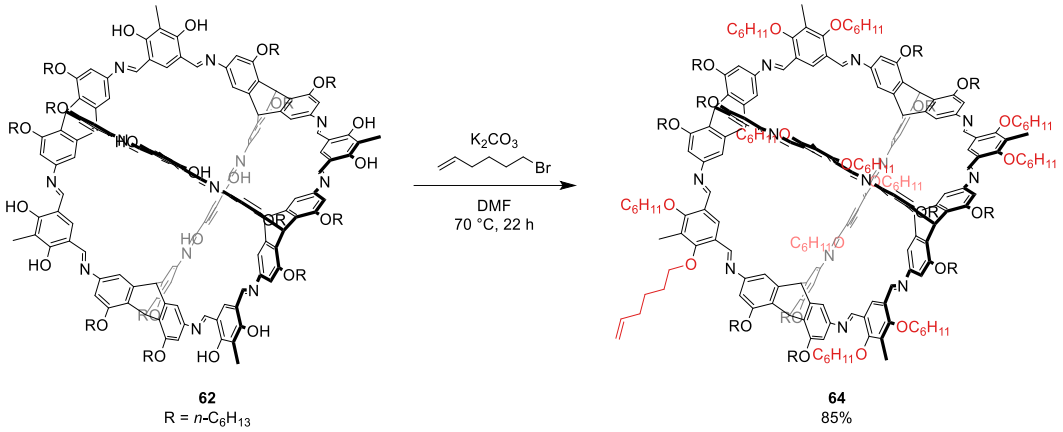


Abbildung 5.2. Möglichkeiten zum 3D-Druck von porösen Materialien. A) Optisch-mikroskopische Aufnahmen (a) von mittels Tintenstrahlverfahren gedruckte Netze mit zugehörigen Rasterelektonenmikroskopie-Vergrößerungen (b). Die Abbildungen a und b wurden mit Änderungen aus Referenz [120] (Y. Wang, N. Willenbacher, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2109240. https://doi.org/10.1002/adma.202109240) übernommen. © 2022 Die Autoren. Advanced Materials – veröffentlicht durch Wiley-VCH GmbH. Lizenz: CC-BY-NC-4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). B) Poren-Bildung durch Herauswaschen von Natriumchlorid-Partikeln aus gedruckten Figuren. c-e) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von drei gedruckten Strukturen unter Verwendung verschieden großer Natriumchlorid-Partikel. Die blauen Rechtecke markieren die Bereiche, auf die sich jeweils die Vergrößerungen f-h beziehen. Die Abbildungen c-h wurden mit Änderungen aus Referenz [121a] (X. Mu, T. Bertron, C. Dunn, H. Qiao, J. Wu, Z. Zhao, C. Saldana, H. J. Qi, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 442-449. https://doi.org/10.1039/c7mh00084g) übernommen. Übernommen mit der Genehmigung von The Royal Society of Chemistry unter der Lizenznummer: 1436437-1. C) Generierung von Poren durch Phasenseparation während des Druckvorgangs. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme eines gedruckten Zylinders (i) mit Vergrößerung des Randbereiches (j). Die Abbildungen i und j wurden mit Änderungen aus Referenz [122b] (F. Mayer, D. Ryklin, I. Wacker, R. Curticean, M. Calkovsky, A. Niemeyer, Z. Dong, P. A. Levkin, D. Gerthsen, R. R. Schröder, M. Wegener, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e2002044. https://doi.org/10.1002/adma.202002044) übernommen. © 2020 Die Autoren. Advanced Materials – veröffentlicht durch Wiley-VCH GmbH. Lizenz: CC-BY-4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/). D) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer gedruckten Struktur, die MOF-74-Partikel enthält (k), mit Vergrößerungen l und m. Die Abbildungen k-m wurden mit Veränderungen mit Genehmigung aus Referenz [117a] (H. Thakkar, S. Eastman, Q. Al-Naddaf, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35908-35916. https://doi.org/10.1021/acsami.7b11626) übernommen. © 2017 American Chemical Society.

5.3 Nucleophile Substitution von Käfig **62**

Eine weiteres Zeil neben der Synthese von löslichen triptycenbasierten Käfigverbindungen war einen löslichen formstabilen Käfig zu synthetisieren, der sich für den 3D-Druck eignete. Um mittels Zwei-Photonen-Lithographie gedruckt werden zu können, benötigen die eingesetzten Käfig-Monomere polymerisierbare Gruppen wie Alken-, Alkin- oder Acryl-Funktionalitäten. Zur Einführung dieser Gruppen in eine Käfigstruktur eignet sich Käfig **62** mit seinen *exo*-ständigen Hydroxy-Gruppen besonders gut, da sie über nucleophile Substitution funktionalisierbar sind.



Schema 5.1. Postfunktionalisierung von Käfig **62** mit Hexen-Substituenten für den 3D-Druck mittels Zwei-Photonen-Lithographie. Käfig **62** (197 mg, 60 µmol), K_2CO_3 (602 mg, 4.4 mmol), 6-Bromhex-1-en (0.4 mL, 3.0 mmol), DMF (35.5 mL), 70 °C, 21 h, 85%.

Die *exo*-Hydroxy-Gruppen von Käfig **62** konnten unter Verwendung von 6-Bromhex-1-en und Kaliumcarbonat in *N*,*N*-Dimethylformamid bei 70 °C in 85% Ausbeute funktionalisiert werden (Schema 5.1). Das zugehörige ^{1}H-NMR-Spektrum des Produkts bestätigt die Funktionalisierung (Abbildung 5.3). Durch die Substitution erfolgte eine Entschirmung der aromatischen und aliphatischen Protonen der Dihydroxyphenyl-Einheiten. Diese Entschirmung hatte eine Tieffeld-Verschiebung der zugehörigen Signale zur Folge (**64**: δ = 8.82 ppm, Abbildung 5.3, Signal a; **62**: δ = 7.46 ppm, Kapitel 4.2, Abbildung 4.3; **64**: δ = 2.26 ppm, Signal l; **62**: δ = 2.12 ppm). Weiterhin fand eine geringe Abschirmung des Imin-Proton-Signals von δ = 9.00 ppm zu δ = 8.79 ppm (Signal b) sowie der aromatischen Triptycen-Protonen statt (**64**: δ = 7.30 ppm, Signal c; **62**: δ = 7.36 ppm; **64**: δ = 6.60 ppm, Signal e; **62**: δ = 6.81 ppm). Die Triptycen-Brückenkopf-Signale zeigen keine Änderung der chemischen Verschiebung (**64**: δ = 6.96 ppm, Signal d; **62**: δ = 6.97 ppm) bzw. eine geringe Tieffeld-Verschiebung (**64**: δ = 5.63 ppm, Signal g; **62**: δ = 5.56 ppm). Anstelle des Hydroxy-Protonen-Signals (δ = 15.01 ppm) wurden die Signale der Hexen-Protonen (f, h, i, k, m-o) detektiert. Hierbei belegt die Kombination aus den Multipletts f (δ = 5.84 ppm), h (δ = 5.03 ppm) und i (δ = 4.95 ppm) die terminalen Alken-Funktionalitäten der Hexen-Substituenten. Mittels ^{1}H-DOSY (Appendix Figure E.1) konnte ein solvodynamischer Durchmesser in Tetrahydrofuran-d_8 von d = 34 Å ($D = 2.69 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}) ermittelt werden. Im

Vergleich dazu ist der Durchmesser des [4+6]-*exo*-Käfigs ohne Hexen-Substituenten um $\Delta d = 6$ Å geringer (**62**: $d = 28$ Å, $D = 3.41 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}).

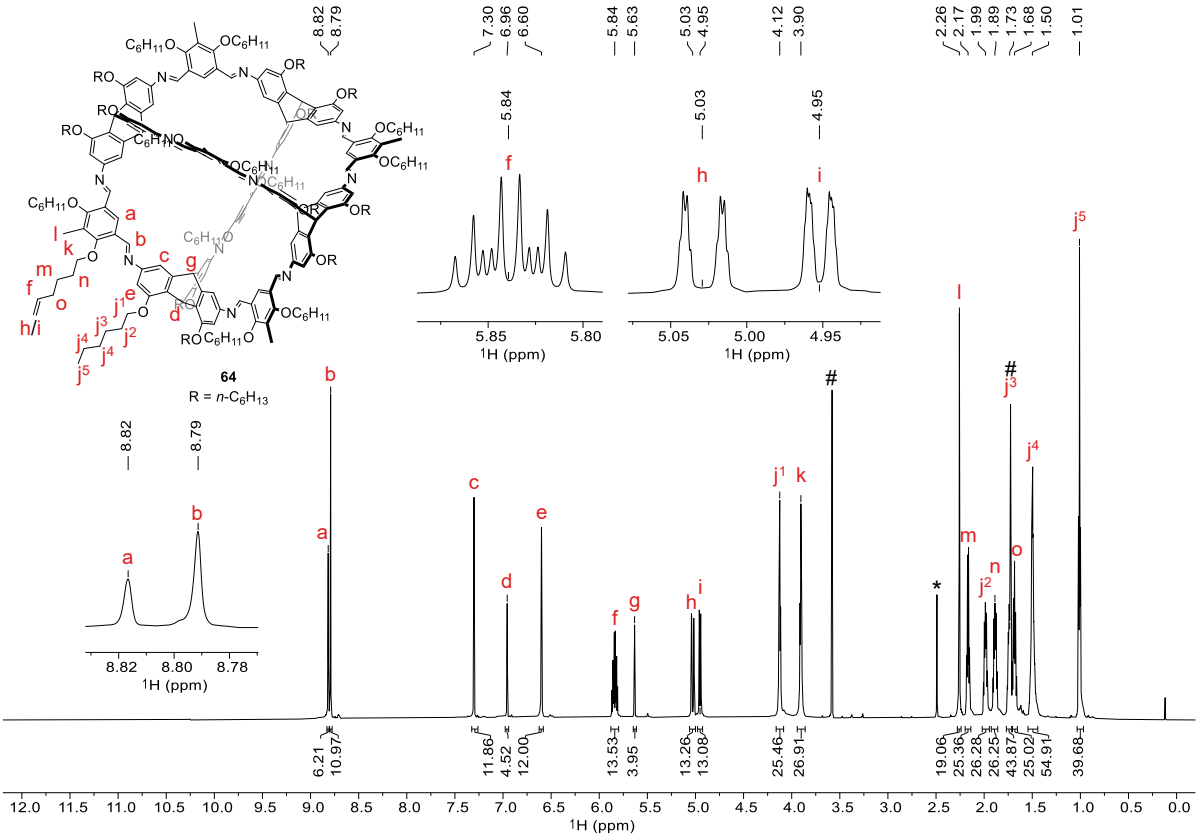


Abbildung 5.3. ^{1}H-NMR-Spektrum (700 MHz, THF-d$_8$) des hexensubstituierten Käfigs **64**. Vergrößerungen der Signale a, b, f, h und i sind ebenfalls dargestellt. #: Spurenverunreinigung von unvollständig deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser.

Neben NMR-Spektroskopische Methoden konnte Käfig **64** auch mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie ([M]$^+$:$C_{278}H_{356}N_{12}O_{24}^+$: berechnet: m/z 4246.700, gemessen: m/z 4246.973), Infrarotspektroskopie (Appendix Figure G.1) und Elementaranalyse ($C_{278}H_{356}N_{12}O_{24}$: berechnet: C, 78.57; H, 8.44; N 3.95; gemessen: C, 78.46; H, 8.27; N, 3.74.) charakterisiert werden. UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen zeigten für **64** im Vergleich zu Käfig **62** ($\lambda_{max} = 317$ nm und $\lambda_{max} = 378$ nm) zwei hypsochrom verschobene Absorptionsmaxima ($\lambda_{max} = 271$ nm und $\lambda_{max} = 353$ nm).

Zusätzlich zu den bisher aufgeführten Analytikmethoden wurde Käfig **64** auch mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalytik charakterisiert. Käfig **64** kristallisierte aus einer auf 40 °C erwärmten gesättigten Tetrahydrofuran-Lösung nach Zugabe des dreifachen Volumens an *n*-Hexan und Erkalten auf Raumtemperatur. Die Käfig-Moleküle ordneten sich in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$ mit $Z = 2$ und einem Drittel eines Käfigs in der asymmetrischen Einheit an. Elektronendichte von fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen, die in der Kristallstruktur enthalten war, wurde mit der SQUEEZE-Funktion der Software PLATON entfernt.[90] Aufgrund zu großer Fehlordnung konnten nicht alle Hexen-Ketten vollständig aufgelöst werden.

Verbindung **64** bildete wie Käfige **62** (Abbildung 5.4e) und $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ (Abbildung 5.4f) Dimere aus zueinander invertierte Käfigen aus (Abbildung 5.4c). Die Aneinanderreihung dieser Dimere führte zu der Ausbildung eines zweidimensionalen Porensystems, das in der dritten Dimension von den Hexyl- und Hexen-Substituenten blockiert wurde (Abbildung 5.4b).

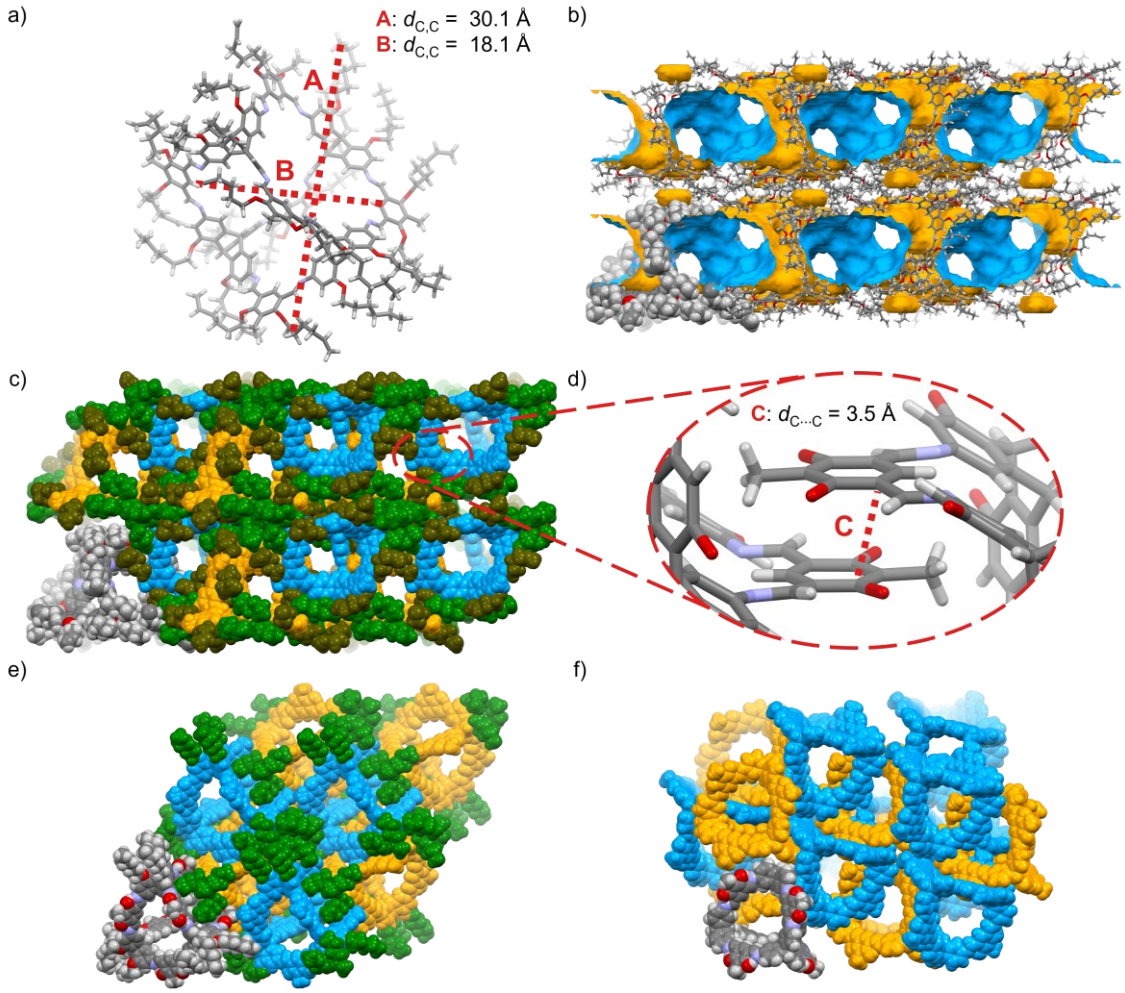


Abbildung 5.4. Einkristall-Röntgenstruktur von Käfig **64**. a) Darstellung eines Käfig-Moleküls im Stäbchenmodell sowie Käfig-Durchmesser A und B. b) Porensystem einer 2x2x2-Elementarzellenpackung für ein Probenmolekül mit einem Radius von r = 1.82 Å. c) 2x2x2-Elementarzellenpackung von **64** im Kalottenmodell mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *ab*-Ebene. d) Vergrößerung der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen zwei Käfigen. Hexen- und Hexyl-Substituenten sind zur Verbesserung der Übersicht ausgeblendet. e) 2x2x2-Elementarzellenpackung von Käfig **62** im Kalottenmodell mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse. f) Packung von Käfig $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *ab*-Ebene. c, e und f) Gleich ausgerichtete Käfiggerüste sind jeweils mit derselben Farbe markiert. Hexyl-Substituenten sind grün und Hexen-Substituenten braun gefärbt. Ein Molekül ist in Elementfarben dargestellt. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

Im Vergleich zu Käfig **62** (Abbildung 5.4e) wies Verbindung **64** eine erhöhte Packungsdichte der Käfige auf. Diese dichtere Packung resultierte aus dem Annähern der Hexyl-Substituenten an die Käfig-Peripherie infolge von intramolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den benachbarten Hexen-Ketten (Abbildung 5.5a und b). Gleichzeitig wurden die -CH=CH_2-Termini von Hexen-Substituenten verschiedener Käfige entlang der kristallographischen *c*-Achse in räumlich Nähe gebracht (Abbildung 5.5c). Durch die Wechselwirkungen

zwischen Hexyl- und Hexen-Substituenten fand weiterhin ein Konformationswechsel der Imin-Gruppen statt (*CH-außen*-Konformation), sodass der Innendurchmesser des Käfigs auf $d_{C,C}$ = 18.1 Å anstieg (Abbildung 5.4a, B, $d_{C,C}$ = 16.4 Å; $\mathbf{11}_{kr1}$: $d_{C,C}$ = 16.5 Å, Abbildung 3.6a). Der Außendurchmesser betrug $d_{C,C}$ = 30.1 Å (Abbildung 5.4A, Distanz A), was Δd = 3.9 Å niedriger als des durch ^{1}H-DOSY ermittelten Wertes von d = 34 Å war. Der höhere ^{1}H-DOSY-Durchmesser könnte aus der höheren Beweglichkeit der Hexen- und Hexyl-Ketten in Lösung resultiert sein. Durch die erhöhte Packungsdichte war es für die Käfige im Gegensatz zu Verbindung **62** möglich, antiparallele π,π-Stapelungen zwischen den Dihydroxyphenyl-Einheiten aufzubauen (Abbildung 5.4d; C, $d_{C\cdots C}$ = 3.5 Å; $\mathbf{11}_{kr1}$: $d_{C\cdots C}$ = 3.6 Å, Abbildung 3.6d).

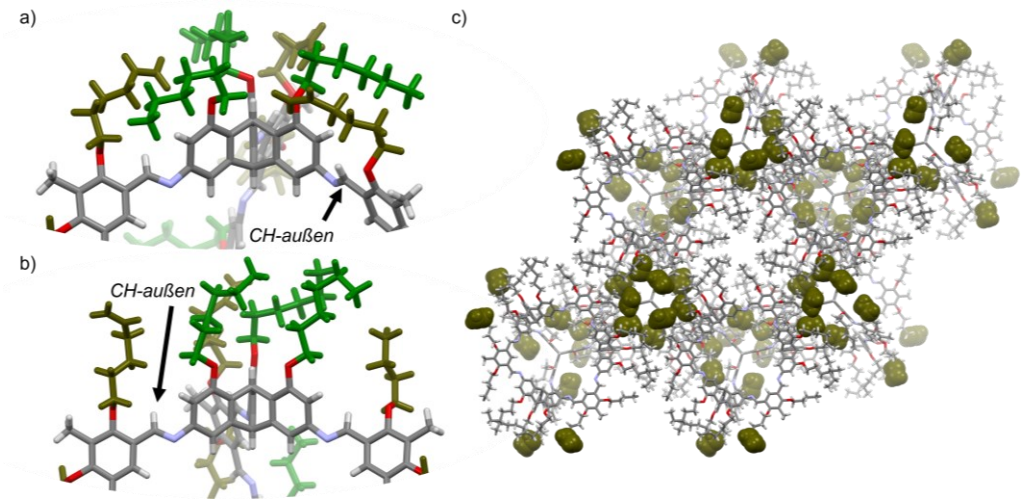


Abbildung 5.5. a und b) Darstellung verschiedener Ausrichtungen der Hexen- (braun) und Hexyl-Substituenten (grün) im selben Käfigmolekül. c) 2x2x2-Elementarzellenpackung von Käfig **64** im Stäbchenmodell mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. -CH=CH_2-Einheiten der Hexen-Ketten sind braun eingefärbt im Kalottenmodell dargestellt. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

Im Gegensatz zum komplett unsubstituierten Käfig $\mathbf{11}_{kr1}$ (Abbildung 5.6b und Kapitel 3.3, Abbildung 3.6d) wechselwirkten die Käfige **64** nicht ausschließliche über die unteren Ränder ihrer Resorcinol-Einheiten miteinander, sondern führten eine direkte Stapelung der aromatischen Systeme aufeinander aus (Abbildung 5.6a). Diese Stapelung resultierte aus der sterischen Abstoßung zwischen den Hexen-Substituenten und den Triptycen-Gerüsten, was ein tieferes Eindringen der Resorcinol-Gruppen in die Kavität des anderen Käfigs verhinderte (Abbildung 5.6a, A). Aus dieser Abstoßung ergab sich der vergrößerter Abstand der Käfige zueinander (**64**: Distanz B, $d_{C,C}$ = 32.6 Å, Abbildung 5.6c; $\mathbf{11}_{kr1}$: Distanz C, $d_{C,C}$ = 29.6 Å, Abbildung 5.6d).

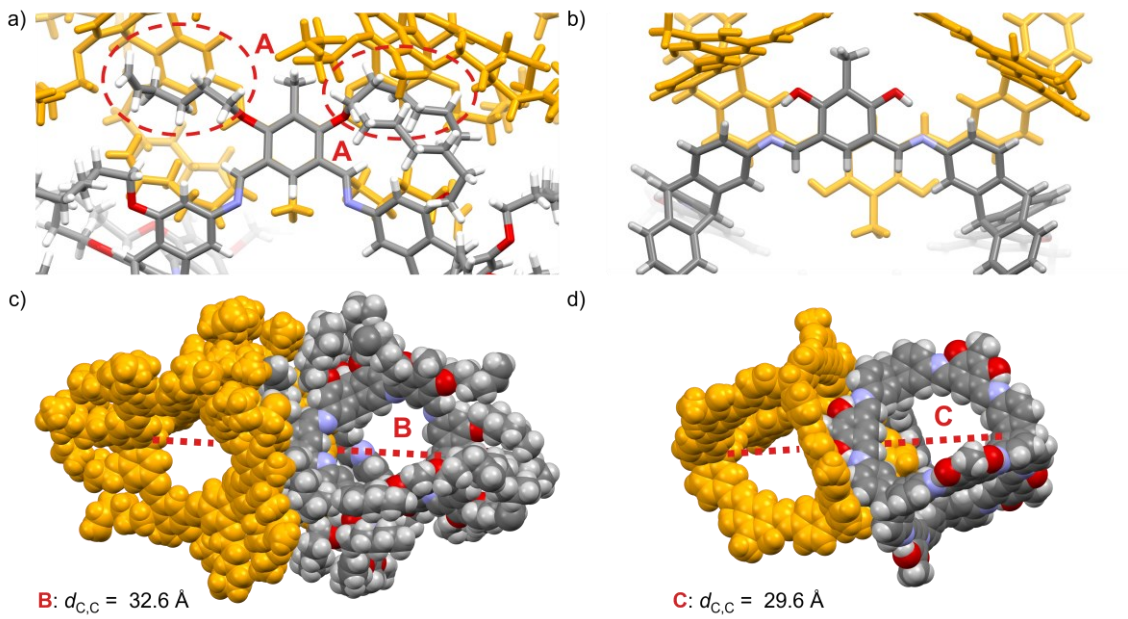


Abbildung 5.6. Vergleich des Packungsverhaltens von **64** (a und c) und $\mathbf{11}_{kr1}$ (b und d) in der Festkörperstruktur. Zur Verbesserung der Übersicht ist jeweils einer der beiden Käfige orange gefärbt. a) Intermolekulare π,π-Stapelung von zwei Käfigen **64** im Stäbchenmodell. b) Intermolekulare π,π-Stapelung von zwei Käfigen $\mathbf{11}_{kr1}$ im Stäbchenmodell. c und d) Packung zweier Käfige **64** (c) und $\mathbf{11}_{kr1}$ (d) im Kalottenmodell mit eingezeichneten Abständen B und C der gegenüberliegenden Triptycen-Brückenkopf-Kohlenstoff-Atomen. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

5.4 Untersuchung der Druckbarkeit des Käfigs **64**

Die Druckversuche des Käfigs **64** wurden von Dr. Joël Monti aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eva Blasco am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Das verwendete Lösungsmittel war *o*-Dichlorbenzol, worin der Käfig **64** mit einer Konzentration von 33 wt% gelöst war. Zu der Käfig-Lösung wurde ein Photoinitiator (Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid, *Irgacure® 819*, 2 wt% bezogen auf den Käfig) hinzugegeben und die orange Lösung auf einen mit Methacrylat beschichteten Objektträger aufgetropft. Mittels Zwei-Photonen-Lithographie konnten Pyramiden und Quader (Abbildung 5.7) gedruckt werden. Das Herunterwaschen von Resten an Monomer-Lösung erfolgte mit Dichlormethan. Zum Vergleich wurde ebenfalls ein kommerziell erhältliches Monomer (*Ip-L 780*, Abbildung 5.7a, Strukturen **A**) gedruckt. Anders als die *Ip-L 780*-basierten Strukturen wiesen die Käfig-Polymere oberflächliche Blasenbildung auf. Ebenso war die Auflösung der Käfig-Drucke geringer, wie an den verbreiterten gedruckten Schriftzügen (**B**) und den glatten Oberflächen der Pyramiden erkennbar war. Es wurde außerdem versucht, die erhaltenen Käfig-Polymere in Polymeren aus *Ip-L 780* einzubetten. Die Einbettung gelang jedoch nicht vollständig (Abbildung 5.7b, d, Struktur **C**) und es erfolgte nur eine schlechte Adhäsion von *IP-L 780* an das Käfig-Polymer (Abbildung 5.7d). Weiterhin erfolgten während mancher Druckversuche spontane Polymerisation des Käfigs (Abbildung 5.7c).

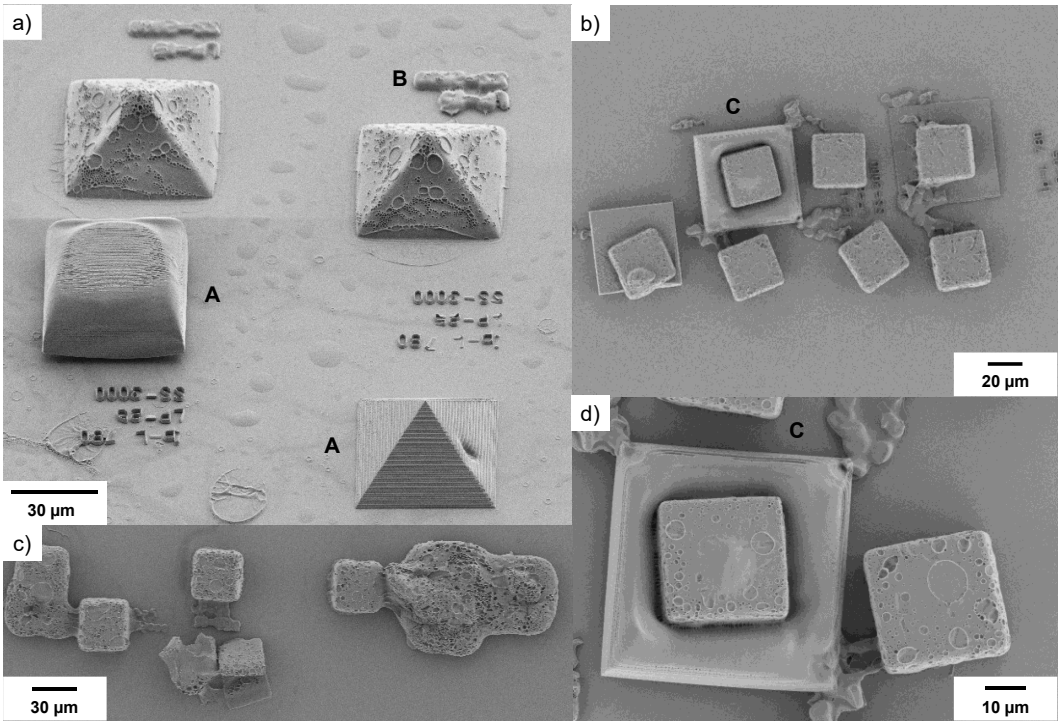


Abbildung 5.7. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der gedruckten Strukturen von Käfig **64**. a) Druck von Pyramiden und Schriftzügen aus Käfig-Polymer und Polymer basierend auf dem kommerziell erhältlichen Monomer *Ip-L 780* (**A**). b) Druck von Quadern aus Käfig **64** und Einbettung in *Ip-L 780* (**C**). c) Spontane Polymerisationen des Käfig-Polymers während der Druck-Prozesse. d) Vergrößerte Aufnahme zweier Quader aus b, wovon einer teilweise in *Ip-L 780* eingebettet wurde (**C**). Käfig-Polymer: 15% Laser-Intensität, 2000 µm s^{-1} Druckgeschwindigkeit. *Ip-L 780*: 25% Laser-Intensität, 3000 µm s^{-1} Druckgeschwindigkeit.

Um ungewolltes Polymerisieren des aufgetragenen Probentropfens zu verhindern und die Laser-Intensität erhöhen zu können, wurden Druck-Tests unter Zugabe von Radikal-Fängern (*p*-Methoxyphenol, 1 wt%) und (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO), 0.25 wt%) durchgeführt. Hierbei trat jedoch ebenfalls ungewollte Polymerisation auf (Abbildung 5.8).

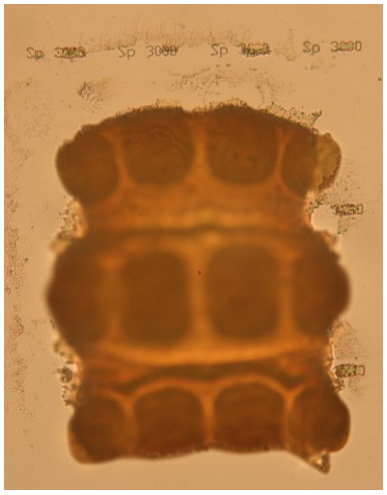
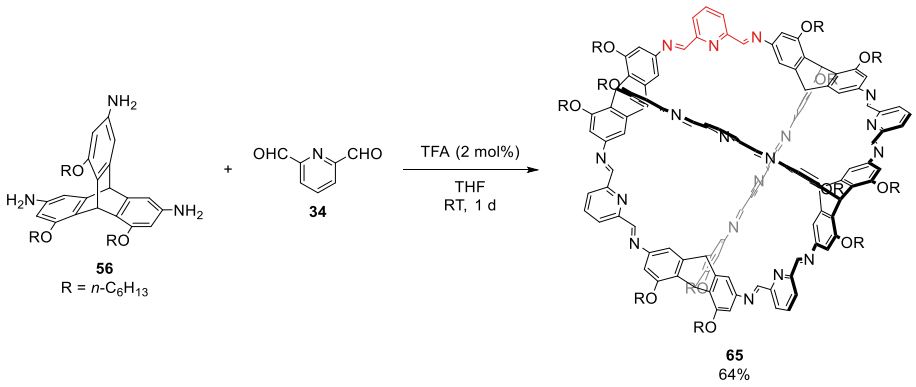


Abbildung 5.8. Lichtmikroskopie-Aufnahme eines Druckversuches unter Zugabe von TEMPO (0.25 wt%). 23% Laser-Intensität, 3000 µm s^{-1} Druckgeschwindigkeit.

6 Bildung eines Käfig-Metallkomplexes zur Synthese von Käfig-Makrozyklen-Catenanen

6.1 Synthese eines pyridinbasierten organischen Käfigs **65**

Neben der Verbesserung der Löslichkeit von triptycenbasierten Käfigverbindungen und der Herstellung von 3D-druckbaren Käfigmolekülen war eine weitere angestrebte Anwendung des hexyloxysubstituierten Triaminotriptycens **56** die Synthese von Käfig-Metall-Komplexen als Ausgangsmaterial für die Bildung von gemischten Käfig-Makrozyklen-Catenanen. Hierbei zeigten Lavendomme *et al.*,[60] dass pyridinbasierte Imin-Käfige sich als Liganden für den Aufbau von Übergangsmetallkomplexen eigneten. Angewandt auf Verbindung **56** wurde in einer säurekatalysierten Kondensationsreaktion mit 2,6-Diformylpyridin **34** in Tetrahydrofuran Käfig **65** nach einem Tag bei Raumtemperatur erhalten (Schema 6.1). Die Aufreinigung erfolgte durch Fällung einer aufkonzentrierten Lösung mit *n*-Hexan, wobei Käfig **65** als blassgelber Feststoff in 64% Ausbeute auftrat.



Schema 6.1. Synthese des pyridinbasierten Käfigs **65** ausgehend von Triaminotriptycen-Derivat **56** und 2,6-Diformylpyridin **34**. 3,6,15-Triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycen **56** (120 mg, 0.20 mmol), 2,6-Diformylpyridin **34** (42 mg, 0.30 mmol), Trifluoressigsäure (2 mol% bezogen auf **56**), Tetrahydrofuran (30 mL), RT, 1 d, 64%.

Neben dem Nachweis durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie ($[M+H]^+$: berechnet: m/z 2992.7070, gemessen: m/z 2992.7091) konnte der Käfig **65** auch mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden (Abbildung 6.1). Das Spektrum zeigt, dass keine Aldehyd-Gruppen, sondern ausschließlich Imin-Funktionalitäten (Signal a, δ = 8.99 ppm) in dem Produkt vorhanden waren. Das Dublett-Signal b und das Triplett c konnten den Pyridin-Protonen (b, δ = 8.36 ppm, J = 7.8 Hz; c, δ = 7.87 ppm, J = 7.8 Hz) und die Signale d-f den Aromaten- (d, δ = 7.52 ppm; f, δ = 6.91 ppm) sowie den Brückenkopf-Protonen (e, δ = 7.02 ppm; g, δ = 5.74 ppm) der Triptycen-Einheiten zugeordnet werden. Der durch ^{1}H-DOSY ermittelte Durchmesser des Käfigs betrug d = 28 Å ($D = 3.34 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}; Appendix Figure E.2) und ist damit in dem gleichen Bereich wie der Durchmesser des geometrisch ähnlichen [4+6]-*exo* Käfigs **62** (d = 28 Å, $D = 3.41 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}, Kapitel 4.5).

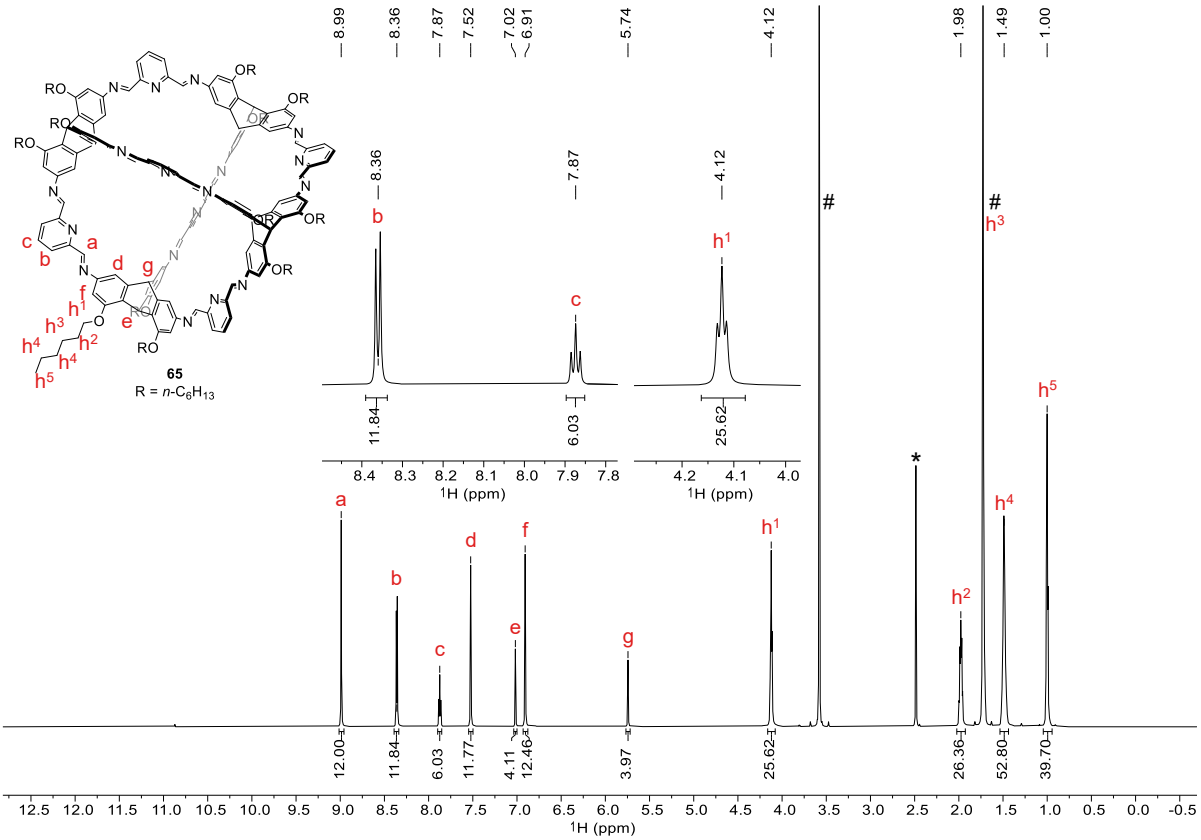


Abbildung 6.1. ^{1}H-NMR-Spektrum (700 MHz, THF-d$_8$) des Pyridin-Käfigs **65** mit Zuordnung der Signale zu den Protonen im Molekül. #: Spurenverunreinigungen an unvollständig deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser.

Weiterhin war es möglich Käfig **65** mittels Gasphasendiffusion von Methanol in eine 1,4-Dioxan-Lösung des Käfigs zu kristallisieren und die Einkristall-Röntgenstruktur zu bestimmen. Der Käfig kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund der erhöhten Flexibilität der Hexyloxy-Substituenten konnten nicht alle Ketten vollständig aufgelöst werden. Ungeordnete Lösungsmittelmoleküle wurden mit der SQUEEZE-Funktion des Programms PLATON[90] entfernt. Der Außendurchmesser des Käfigs im Kristallverbund war mit $d_{C,C} = 26.8$ Å (Abbildung 6.2a, Distanz A) ähnlich zu dem aus ^{1}H-DOSY ermittelten solvodynamischen Durchmesser ($d = 28$ Å). Mit einem Innendurchmesser von $d_{N,N} = 16.2$ Å (Distanz B) war die Kavität von **65** in einer ähnlichen Größenordnung wie die des Käfigs $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ ($d_{C,C}$= 16.5 Å, Abbildung 3.6a, Kapitel 3.3), welcher eine ähnliche Konformation der Imin-Einheiten aufwies (*CH-innen*-Konformation). Bei **65** erfolgte die Imin-Konformation nicht durch intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen wie bei $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$, sondern auf sterische Abstoßung mit den nahegelegenen Triptycen-Wasserstoff-Atomen bei einer *CH-außen*-Konformation. Zwar zeigte **65** dieselbe Imin-Konformation wie die [4+6]-*exo*-Käfige $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ sowie **62** und packte auch in der Raumgruppe $P\bar{1}$ wie **62** (Abbildung 4.16b, Kapitel 4.5), jedoch erfolgte die Packung der Käfig-Moleküle ähnlich zu Käfig **60** (Abbildung 4.14). Hierbei führte die Art der Packung und die intrinsische Porosität ähnlich wie bei den Käfigen **60-63** zur Ausbildung eines komplexen Porensystems (Abbildung 6.2b). Ähnlich wie für Käfig **60**

entstanden auch bei der Anordnung der Käfige **65** größere Abstände zwischen einzelnen Käfig-Gerüsten (Abbildung 6.2c und d), die aus dem sterischen Anspruch der Hexyloxy-Substituenten resultierten.

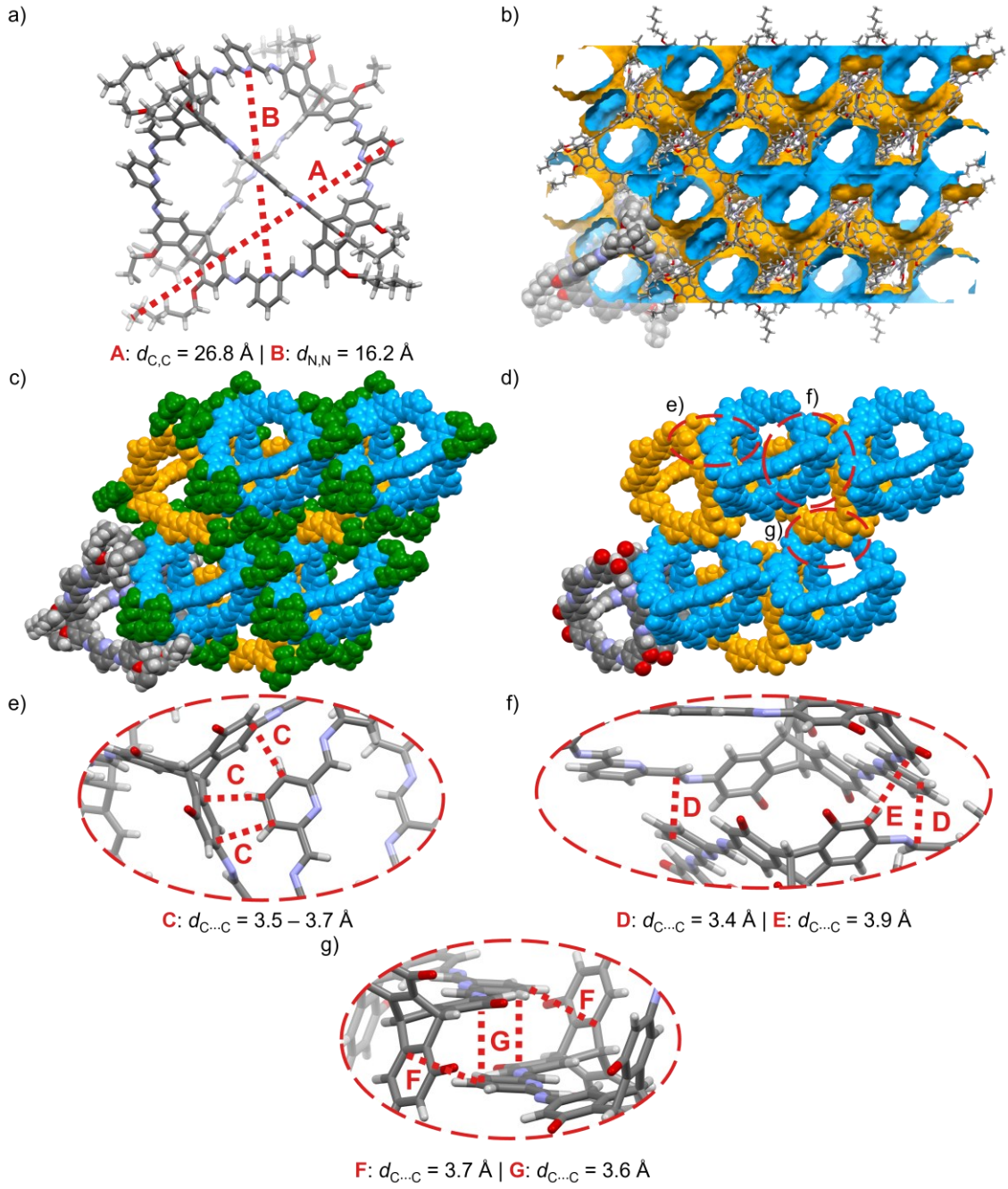


Abbildung 6.2. Einkristall-Röntgenstruktur von Käfig **65**. a) Einzelnes Molekül Stäbchenmodell mit dargestelltem Außen- (A) sowie Innendurchmesser (B). b) Porosität der Kristallstruktur dargestellt durch die Kontaktfläche eines Probenmoleküls mit dem Radius r = 1.82 Å. c und d) Packungsverhalten einer 2x2x2-Elementarzellenpackung im Kalottenmodell mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. Käfig-Gerüste gleicher Ausrichtung sind in derselben Farbe und Hexyl-Ketten sind grün eingefärbt (c) bzw. ausgeblendet (d). Vergrößerungsausschnitte e, f und g wurden mit rot gestrichelten Ellipsen hervorgehoben. e, f und g) Intermolekulare Stapelungen zwischen zwei Käfig-Gerüsten im Stäbchenmodell. Die Hexyl-Ketten wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

Es ordneten sich jeweils zwei Käfige so an, dass T-förmige π,π-Stapelungen zwischen den Rückseiten der Pyridin-Einheiten eines Käfigs und den Flügel-Flächen der Triptycen-Bausteine des anderen entstanden (Abbildung 6.2e, C, $d_{C\cdots C} = 3.5 - 3.7$ Å). Mit anderen Käfig-Molekülen erfolgten Packungen von Imin-Gruppen auf Pyridin-Einheiten (Abbildung 6.2f, D, $d_{C\cdots C} = 3.4$ Å) und T-förmige Packungen zwischen Triptycen-Einheiten (E, $d_{C\cdots C} = 3.9$ Å). Das dritte Wechselwirkungsmotiv wurde bestimmt durch wechselseitige T-förmige und parallele π,π -Stapelungen zwischen Triptycen- und Pyridin-Bausteinen (Abbildung 6.2g, F, $d_{C\cdots C} = 3.7$ Å, G, $d_{C\cdots C} = 3.6$ Å).

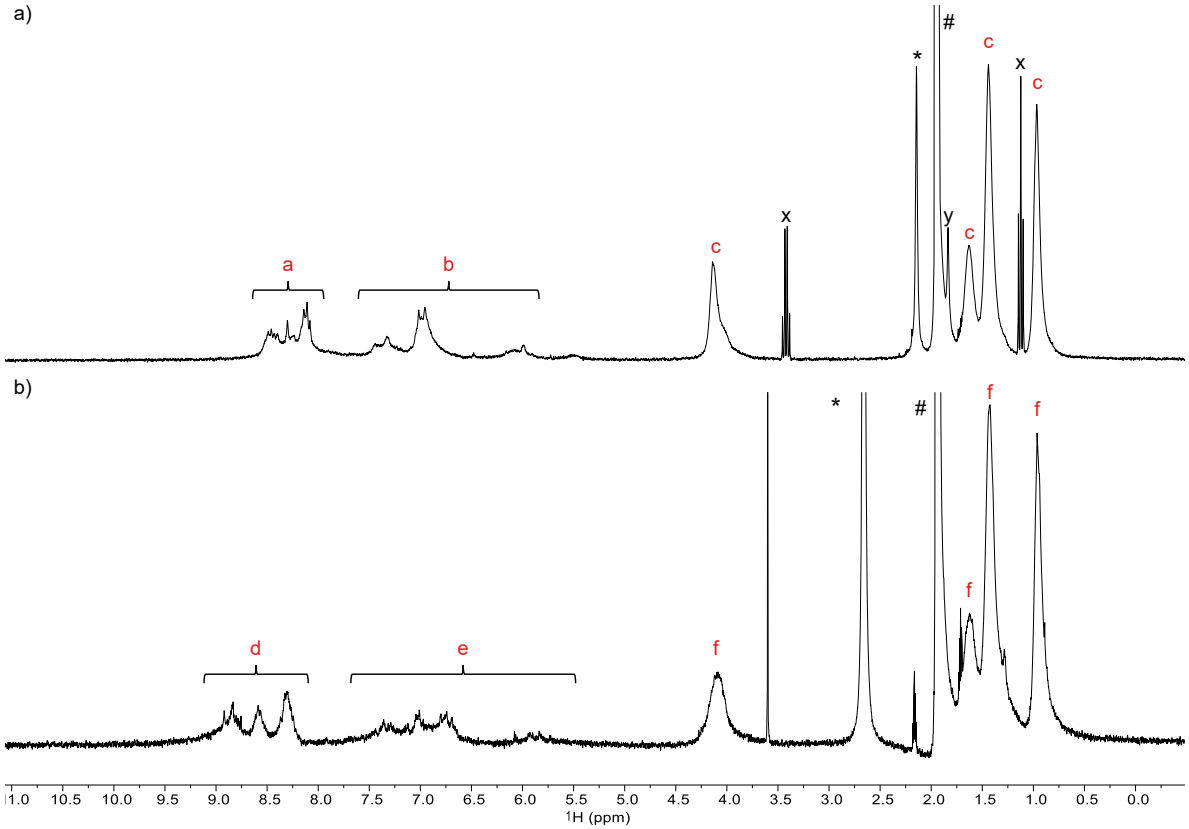
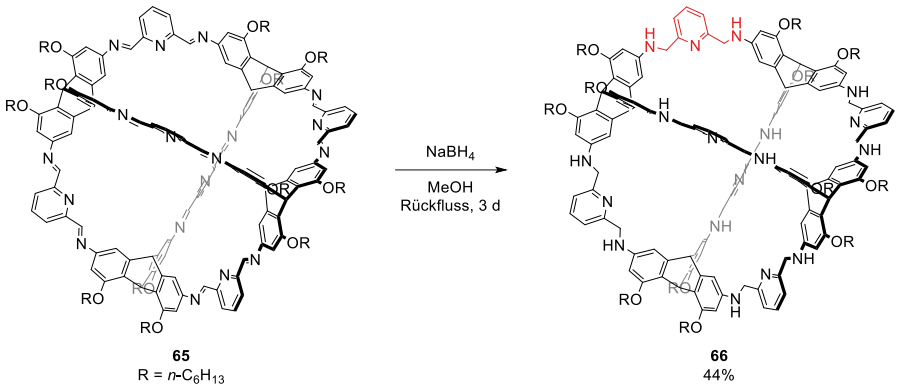


Abbildung 6.3. a) ^{1}H-NMR-Spektrum (300 MHz, MeCN-d_3) des Reaktionsprodukts von Käfig **65** mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)-tetrafluoroborat nach Erhitzen bei 60 °C für 22 Stunden in Acetonitril und Fällung mit Diethylether. b) ^{1}H-NMR-Spektrum (300 MHz, MeCN-d_3) von Käfig **65** mit Zink(II)-triflimid nach Erhitzen bei 60 °C für 21 Stunden in MeCN-d_3. Signalzuordnung: Pyridin-Protonen und Imin-Protonen: a: $\delta = 8.7 - 7.9$ ppm, d: $\delta = 9.2 - 8.0$ ppm; Triptycen-Protonen: b: $\delta = 7.6 - 5.7$ ppm, e: $\delta = 7.5 - 5.5$ ppm; Hexyloxy-Protonen: c: $\delta = 4.14$, 1.63, 1.44, 0.97 ppm, f: $\delta = 4.09$, 1.63, 1.34, 0.96 ppm. #: Spurenverunreinigungen von unvollständig deuteriertem Acetonitril in deuteriertem Lösungsmittel. *: Wasser. x: Diethylether. y: Acetonitril.

Ähnlich wie in der Arbeit von Lavendomme *et al.*[60] sollte der Imin-Käfig **65** zur Komplexierung von Übergangsmetallen verwendet werden. Hierbei wurde der Käfig jeweils mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)-tetrafluoroborat und Zink(II)-triflimid in Acetonitril bzw. deuteriertem Acetonitril für 21-22 Stunden bei 60 °C umgesetzt. Die hieraus entstandenen Produkte wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 6.3). Die Spektren zeigen sowohl für den Palladium- (Abbildung 6.3a) als auch den Zink-Komplex (Abbildung 6.3b) die Bildung von Multiplett-Signalen im Bereich $\delta = 9.0 - 5.5$ ppm. Hierbei weisen insbesondere die

Signale a (δ = 8.7 – 7.9 ppm) und d (δ = 9.2 – 8.0 ppm) ein ähnliches Muster wie Signale des ^{1}H-NMR-Spektrums, das Lavendomme *et al.*[60] bei ihrer Synthese eines Gemischs aus einem [4+6]- und einem [6+9]-Käfig-Komplexes erhalten hatten (Schema 1.3), auf. Daher ist anzunehmen, dass während der Komplex-Bildung Imin-Bindungen gebrochen und verschiedene Käfig-Geometrien ausgebildet wurden.

Um die die Ausbildung verschiedener Käfig-Geometrien zu verhindern, erfolgte eine Reduktion des Imin-Käfigs **65** zum Amin-Käfig **66** (Schema 6.2). Nach einer Vorschrift von Schick *et al.*[82] zur Reduktion von Imin-Käfigen wurde **65** in Methanol suspendiert und für drei Tage unter Rückflussbedingungen erhitzt. Tägliche Zugaben von je 270 Äquivalenten Natriumborhydrid zur Reaktionsmischung ergaben nach Extraktion und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie Amin-Käfig **66** in 44% Ausbeute.



Schema 6.2. Reaktion zur Postfunktionalisierung von Imin-Käfig **65** zum Amin-Käfig **66**. Käfig **65** (156 mg, 52 µmol), $NaBH_4$ (3 x 539 mg, 3 x 14.3 mmol), MeOH (15 mL), Rückfluss, 3 d, 44%.

Die Bildung des Amin-Käfigs **66** konnte einerseits mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen werden ($[M]^+$: berechnet: m/z 3015.8874, detektiert: m/z 3015.8880; Appendix, Figure F.9). Weiterhin konnte Käfig **66** durch Infrarot- (Figure G.3) sowie NMR-Spektroskopie (Figure D.13-D.21) charakterisiert werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **66** zeigt neben dem Verschwinden des Imin-Signals (δ = 8.99 ppm, Abbildung 6.4a) eine Hochfeld-Verschiebung insbesondere der Aromaten-Signale an (Signale a, δ = 7.51 ppm, b, δ = 7.18 ppm, d, δ = 6.24 ppm und e, δ = 5.92 ppm; Abbildung 6.4b). Diese Hochfeld-Verschiebung resultierte aus der Reduktion der elektronenziehenden Imin-Gruppe zu einer eher elektronenschiebenden Aminomethyl-Gruppe. Aus dem elektronenschiebenden Effekt der Aminomethyl-Gruppe folgte eine stärkere Abschirmung der *ortho*- bzw. *para*-ständigen Protonen H^a und H^b. Aufgrund des *+M*-Effekts der Amino-Funktionalitäten erhöhte sich die Elektronendichte um den dazu *ortho*-ständigen Protonen H^d (δ = 6.24 ppm) und H^e (δ = 5.92 ppm) in den Triptycen-Einheiten. Ebenso erfolgte aufgrund der höheren Elektronendichten in den aromatischen Systemen eine Verringerung der chemischen Verschiebungen der Brückenkopf-Signale c (δ = 6.39 ppm) und g (δ = 4.79 ppm). Die Aminomethyl-Protonen werden von dem Triplett-Signal f (δ = 5.08 ppm, Amino-Signal) und Dublett-Signal h (δ = 4.31 ppm,

Methylen-Signal) repräsentiert, die eine ^{3}J-Kopplung mit einer Kopplungskonstante von $J = 5.4$ Hz aufweisen. Durch ^{1}H-DOSY konnte neben den Ergebnissen aus der MALDI-TOF-Massenspektrometrie sichergestellt werden, dass keine größere oder kleineren Käfig-Derivate entstanden sind. Es wurde nur eine einzige Spezies mit einem solvodynamischen Durchmesser von $d = 36$ Å ($D = 2.61 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}) beobachtet (Appendix, Figure E.3). Dieser Durchmesser ist ähnlich zu dem vom Hexen-substituierten Käfig **64** ($d = 34$ Å, Kapitel 5.3) und ist größer als die Durchmesser des Vorläufer-Käfigs **65** ($d = 28$ Å) sowie der Käfige **60-63** (**60**: $d = 22$ Å, **61**: $d = 22$ Å, **62**: $d = 28$ Å und **63**: $d = 29$ Å, Kapitel 4.5). Der größere Durchmesser könnte aus der erhöhten Flexibilität des Käfigs nach der Reduktion der Imin-Gruppen resultiert sein.

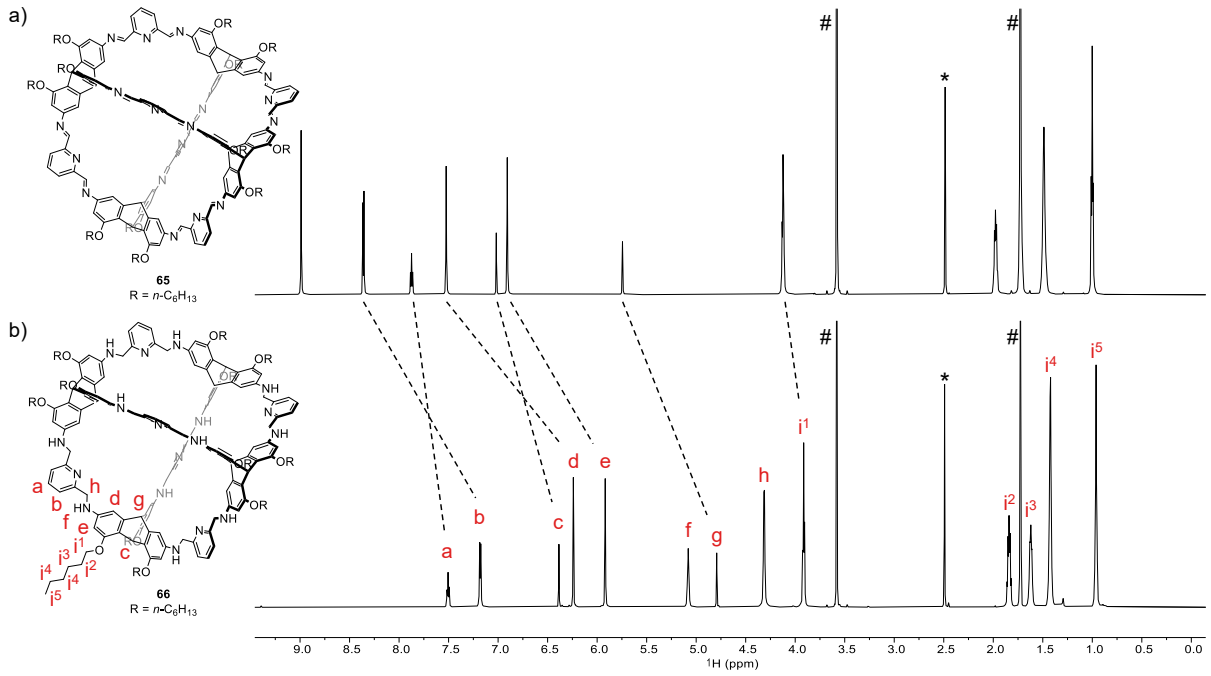
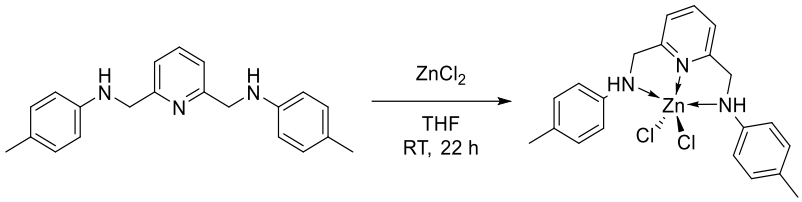


Abbildung 6.4. Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren (700 MHz, THF-d$_8$) von Imin-Käfig **65** (a) mit Amin-Käfig **66** (b). Die Verschiebung einzelner Signale ist mit schwarzen gestrichelten Linien gekennzeichnet. Für Spektren mit Vergrößerungen einzelner Signale siehe Appendix Figure D.7 (**65**) und Figure D.13 (**66**). #: Spurenverunreinigung an unvollständig deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser. a, $\delta = 7.51$ ppm. b, $\delta = 7.18$ ppm. c, $\delta = 6.39$ ppm. d, $\delta = 6.24$ ppm. e, $\delta = 5.92$ ppm. f, $\delta = 5.08$ ppm. g, $\delta = 4.79$ ppm. h, $\delta = 4.31$ ppm. i^1, $\delta = 3.91$ ppm. i^2, $\delta = 1.88 - 1.81$ ppm. i^3, $\delta = 1.66 - 1.57$ ppm. i^4, $\delta = 1.47 - 1.38$ ppm. i^5, $\delta = 1.00 - 0.92$ ppm.

6.2 Synthese eines Zink-Pyridin-Modellkomplexes **68**

Die Fähigkeit der 2,6-Di(aminomethyl)pyridin-Einheit zur Ausbildung von tridentaten Komplexen wurde bereits von Arnáiz *et al.* erfolgreich getestet, worin sie *N*,*N*'-(*p*-tolyl)-substituiertes 2,6-Di(aminomethyl)pyridin **67** zur Komplex-Bildung mit Palladium(II)-chlorid verwendeten. Der erhaltene Palladium(II)-chlorid-Komplex zeigte im ^{1}H-NMR-Spektrum die Ausbildung von *cis*/*trans*-Diastereomeren in Bezug auf die Positionen der Aryl-Substituenten relativ zu der Koordinationsebene, wobei durch Erhöhen der Temperatur eine Koaleszenz der Methylen-Protonen-Signale auftrat. Diese Koaleszenz wurde auf beschleunigte *cis*/*trans*-Isomerisierung zurückgeführt. Ebenso konnten sie die Einkristall-Röntgenstruktur des *cis*-Komplexes aufklären. Hierbei trat eine Chiralität im Festkörper aufgrund von unterschiedlichen Konformationen der Methylen-Einheiten auf.[127]

Da beim Einsatz von Palladium(II)-chlorid zur Komplexbildung mit Käfig **66** sechs Stereozentren entstünden, würde daraus eine Desymmetrisierung des Käfigs bei Raumtemperatur resultieren und die Analyse mittels NMR-Spektroskopie erschweren. Als Alternative wurde die Komplexbildung von Modellverbindung **67** mit Zink(II)-chlorid getestet (Schema 6.3). Der Komplex wurde in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur nach 22 Stunden erhalten. Nach Aufkonzentrieren in Acetonitril und Fällung mit Diethylether konnte eine Ausbeute von 62% erzielt werden.



67 **68** 62%

Schema 6.3. Synthese des Zink(II)-chlorid-Komplexes **68**. Nach Fällung aus Acetonitril mit Diethylether konnte der Komplex als gelbe Nadeln in 62% Ausbeute erhalten werden. Pyridin-Ligand **67** (127 mg, 0.4 mmol), Zink(II)-chlorid (0.8 mL, 0.5 mol l^{-1} in Tetrahydrofuran, 0.4 mmol), Tetrahydrofuran (10 mL), RT, 22 h, 62%.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts zeigt eine deutliche Tieffeld-Verschiebung $\Delta\delta$ der Pyridin-Protonen H^a (δ = 7.92 ppm, $\Delta\delta$ = 0.38 ppm) und H^b (δ = 7.48 ppm, $\Delta\delta$ = 0.29 ppm) im Vergleich zu den Signalen des Edukts **67** (Abbildung 6.5). Ebenso erfolgte eine Tieffeld-Verschiebung der Signale d (δ = 6.78 ppm, $\Delta\delta$ = 0.28 ppm), e (δ = 5.82 ppm, $\Delta\delta$ = 0.44 ppm) und f (δ = 4.55 ppm, $\Delta\delta$ = 0.18 ppm) infolge der Komplexbildung. Aus dem Einsatz der freien Elektronenpaare der Stickstoff-Atome des Pyridins sowie der Aminomethyl-Gruppen für die Bindung des Zink(II)-Kations sank die Elektronendichte an den Stickstoffen, was zu einer Entschirmung der gebundenen Protonen sowie der Protonen in der näheren Umgebung führte. Diese Annahme wird ebenso dadurch bekräftigt, dass die Entschirmung der zu den Amino-Gruppen *meta*-ständigen Protonen H^c (δ = 6.94 ppm, $\Delta\delta$ = 0.08 ppm) sowie der noch weiter entfernten Methyl-Protonen H^g (δ = 2.20 ppm, $\Delta\delta$ = 0.04 ppm) sehr

gering ausfiel. Das Fehlen von zusätzlichen Signalen im ^{1}H-NMR-Spektrum könnte darauf hinweisen, dass anders als bei dem Palladium(II)-chlorid-Komplex von Arnáiz *et al.*[127] unter Verwendung von Zink(II)-chlorid die *cis/trans*-Isomerisierung bereits bei Raumtemperatur schnell genug ist, um Koaleszenz hervorzurufen. Resultierend daraus spricht die schnellere Isomerisierung für eine geringere Zink-Stickstoff-Bindungsstärke im Komplex im Vergleich zur Palladium-Stickstoff-Bindung.

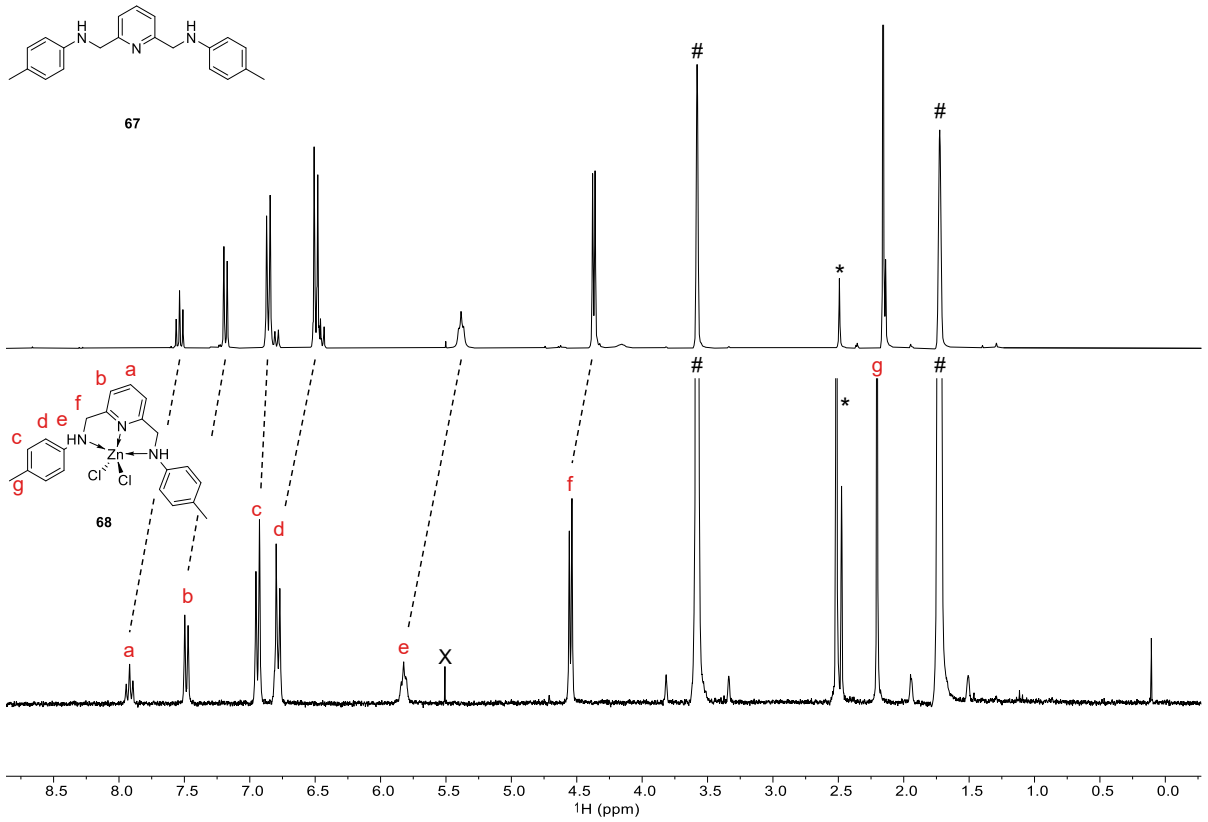


Abbildung 6.5. ^{1}H-NMR-Spektren (300 MHz, THF-d_8) von Pyridin-Derivat **67** und Zink(II)-chlorid-Komplex **68**. Die schwarzen gestrichelten Linien deuten die Tieffeld-Verschiebungen der Signale infolge der Komplex-Bildung an. #: Spurenverunreinigung an partiell deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser. X: Dichlormethan. a, δ = 7.92 ppm. b, δ = 7.48 ppm. c, δ = 6.94 ppm. d, δ = 6.78 ppm. e, δ = 5.82 ppm. f, δ = 4.55 ppm. g, δ = 2.20 ppm.

Neben Signalverschiebungen in ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten auch die Ergebnisse aus infrarotspektroskopischen Messungen eine Veränderung der Signale nach der Komplex-Bildung (Abbildung 6.6). Durch die Bindung der Amino-Gruppen an Zink(II)-chlorid erfolgte eine Verringerung der N-H-Streckschwingungsbande von $\tilde{\nu}$ = 3350 cm^{-1} zu $\tilde{\nu}$ = 3252 cm^{-1}. Ebenso konnte im Bereich der Pyridin-Streckschwingungen ein Wechsel der Banden $\tilde{\nu}$ = 1591 cm^{-1} und $\tilde{\nu}$ = 1576 cm^{-1} zu einer Bande bei $\tilde{\nu}$ = 1580 cm^{-1} beobachtet werden.

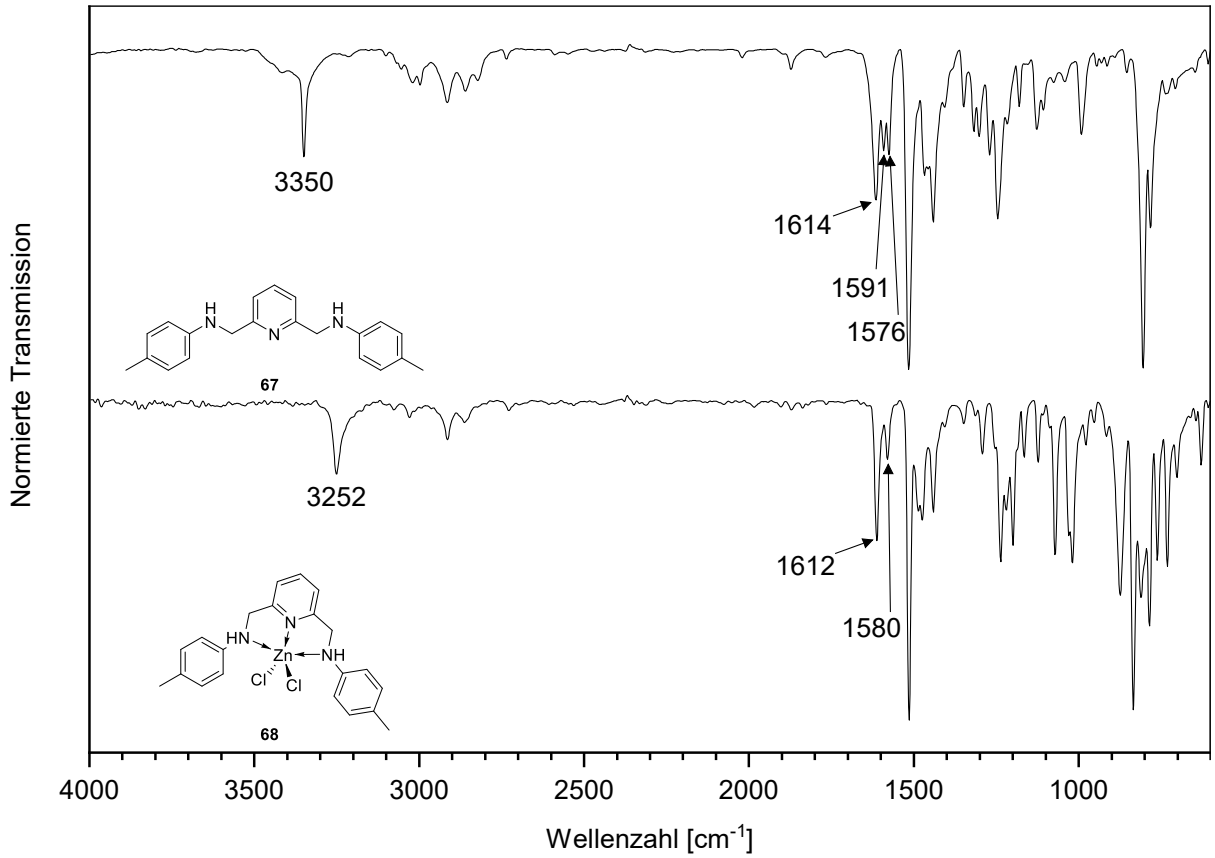


Abbildung 6.6. Vergleich der Infrarotspektren (ATR, ZnSe-Kristall) von 2,6-Di(aminomethyl)pyridin-Derivat **67** und Komplex **68**. Ausgewählt Banden sind jeweils mit dem Wert ihrer Wellenzahl $\tilde{\nu}$ hervorgehoben.

Einen Beweis, dass Zink an der Komplex-Bildung beteiligt war, lieferten die Ergebnisse aus der Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie von **68**. Hierbei wurde das Reaktionsprodukt als [M-Cl]$^+$-Ion detektiert ([**67**+ZnCl]$^+$, berechnet: *m/z* 416.0872, gemessen: *m/z* 416.0871, Abbildung 6.7). Zusätzlich konnten weitere Komplexe mit Verbindung **67** als Ligand ermittelt werden. Es erfolgten zweifache Komplexierungen von Natrium-Kationen ([2 **67**+Na]$^+$, berechnet: *m/z* 657.3682, gemessen: *m/z* 657.3682) und Zink(II)-Kationen. Bei der Komplexbildung mit Zink(II)-Kationen wurde die zusätzliche positive Ladung unter Abspaltung eines Hydrid-Anions ([2 **67**+Zn-H]$^+$, berechnet: *m/z* 697.3003, gemessen: *m/z* 697.2997) oder Aufnahme eines Chlorid-Anions ([2 **67**+ZnCl]$^+$, berechnet: *m/z* 733.2764, gemessen: *m/z* 733.2761) ausgeglichen. Neben den bisher genannten Spezies konnte auch ein chloridverbrückter Komplex detektiert werden ([2 (**67**+ZnCl)+Cl]$^+$, berechnet: *m/z* 867.1433, gemessen: *m/z* 867.1448). Neben dem massenspektrometrischen Nachweis konnte die Summenformel des Produkts **68** mittels Elementaranalyse bestätigt werden ($C_{21}H_{23}Cl_2N_3Zn$, berechnet: C, 55.59; H, 5.11; N, 9.26, gemessen: C, 55.34; H, 5.33; N, 9.01).

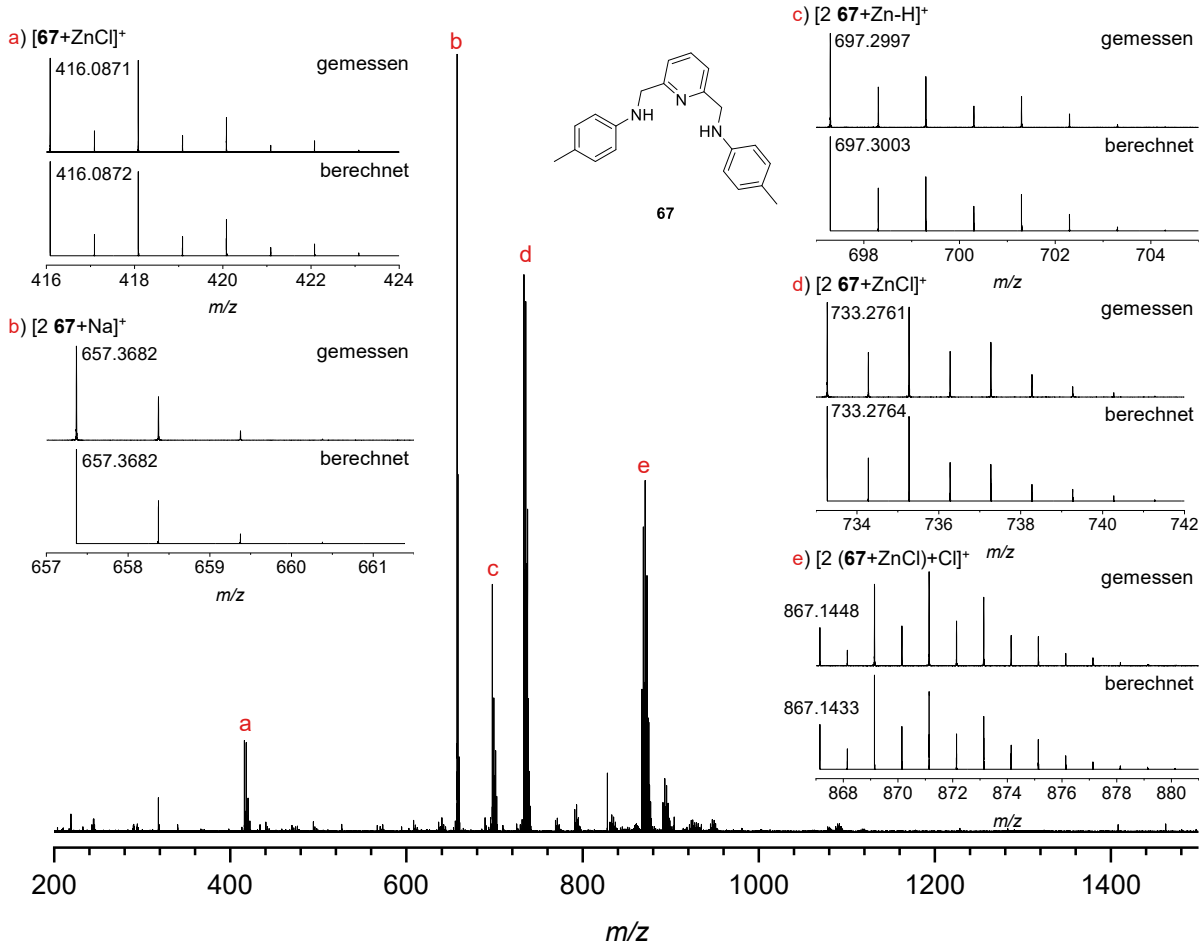


Abbildung 6.7. Elektrospray-Ionisations-Massenspektrum (gemessen in Dichlormethan/Methanol-Lösung bei positiver Polarisation) von Komplex **68** mit den vergrößerten Isotopenmustern von gemessenen Komplexen. Als Vergleich sind zusätzlich berechnete Isotopenmuster dargestellt.

Die bisherigen analytischen Daten zeigen zwar, dass eine Komplex-Bildung mit Zink(II)-Kationen stattgefunden hatte, jedoch konnte die genaue Struktur aufgrund der Ausbildung von Komplexgleichgewichten während der Massenspektrometrie-Messungen nicht bewiesen werden. Daher wurden Kristalle von **68** durch Überschichten einer Acetonitril-Lösung mit Diethylether gezüchtet und mit Einkristall-Röntgenstrukturanalytik untersucht. Der Komplex kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit $Z = 4$ und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der Ligand **67** bildete mit dem Zink(II)-chlorid einen verzerrt trigonal-bipyramidalen Komplex mit den Bindungslängen $d_{\mathrm{N1\text{-}Zn}} = d_{\mathrm{N3\text{-}Zn}} = 2.3$ Å, $d_{\mathrm{N2\text{-}Zn}} = 2.0$ Å und $d_{\mathrm{Cl1\text{-}Zn}} = d_{\mathrm{Cl2\text{-}Zn}} = 2.2$ Å (Abbildung 6.8a). Hierbei waren die Atome N^1 und N^3 die axialen Liganden ($\sphericalangle(N^1,Zn,N^2) = \sphericalangle(N^2,Zn,N^3) = 75.5°$, $\sphericalangle(N^1,Zn,N^3) = 151.0°$) und die Atome N^2, Cl^1 und Cl^2 die äquatorialen Liganden ($\sphericalangle(Cl^1,Zn,N^2) = \sphericalangle(Cl^2,Zn,N^2) = 115.1°$, $\sphericalangle(Cl^1,Zn,Cl^2) = 129.8°$). Die Abweichung der Bindungswinkel von den idealen Werten ($\sphericalangle_{\mathrm{axial}} = 180°$ und $\sphericalangle_{\mathrm{äquatorial}} = 120°$) resultierte aus dem tridentaten koordinieren der 2,6-Di(aminomethyl)pyridin-Einheit am Zink(II)-Zentrum. Im Gegensatz zum Palladium(II)-chlorid Komplex von Arnáiz *et al.*[127] konnte ein Isomer mit *trans*-ständigen Amino-Wasserstoff-Atomen (C) in der Einkristall-Röntgenstruktur isoliert werden. Weiterhin bestätigen die

längeren Bindungslängen von $d_{\text{N1-Zn}} = d_{\text{N3-Zn}} = 2.3$ Å eine schwächere Bindungsstärke im Vergleich zum Palladium-Komplex ($d_{\text{N-Pd}} = 2.1$ Å).[127] Die Moleküle ordneten sich so an, dass jeweils die Pyridin-Einheit eines Moleküls mit den Tolyl-Substituenten eines weiteren Komplexes T-förmige π,π-Stapelungen eingehen konnte (A, $d_{\text{C}\cdots\text{C}} = 4.0$ Å). Ebenso fanden van-der-Waals-Wechselwirkungen der Pyridin-Einheiten mit Chlorid-Substituenten statt (B, $d_{\text{C}\cdots\text{Cl}} = 3.6$ Å). Die Zink(II)-chlorid-Komplexe ordneten im Festkörper so an, dass sich zueinander antiparallele Schichten D und E abwechselnd stapelten (Abbildung 6.8b). Diese Schichten interagierten jeweils miteinander über T-förmige π,π-Stapelungen zwischen *p*-Tolyl-Substituenten und Pyridin-Einheiten (F, $d_{\text{C}\cdots\text{N,Py}} = 3.8$ Å) sowie intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Amino-Gruppen und den Chlorid-Liganden (G, $d_{\text{N}\cdots\text{Cl}} = 3.3$ Å).

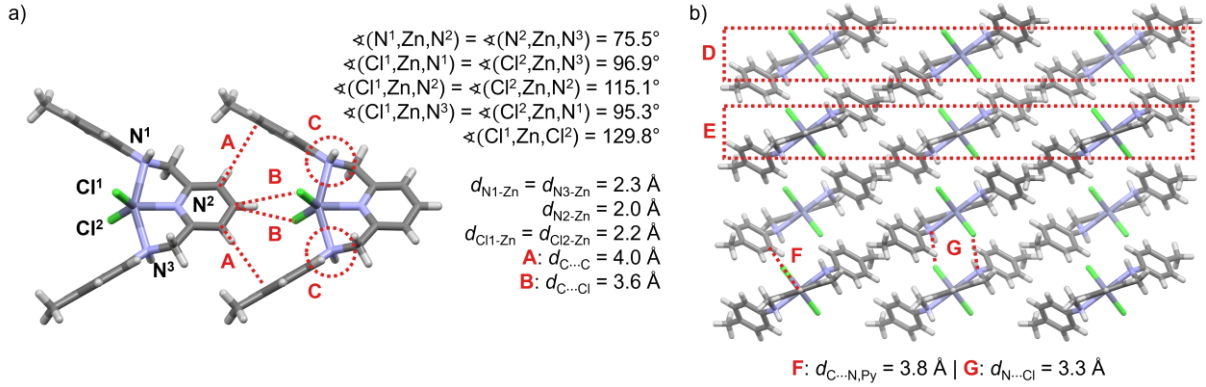
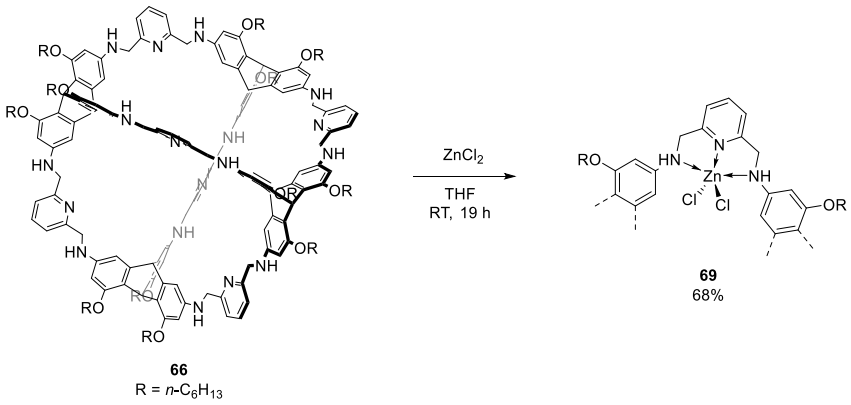


Abbildung 6.8. Einkristall-Röntgenstruktur von Zink(II)-chlorid-Komplex **68**. a) Bindungsgeometrie des Zink(II)-Komplexes und Wechselwirkungen von zwei Molekülen derselben Ausrichtung. b) Packungsverhalten von **68**. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, blau: Stickstoff, grün: Chlor, silber: Zink.

6.3 Synthese eines Zink(II)-chlorid-Käfig-Komplexes **69**

Basierend auf den Erkenntnissen aus der Synthese von Zink(II)-chlorid-Modellkomplex **68** wurde ein Käfig-Komplex aus Käfig **66** und Zink(II)-chlorid hergestellt (Schema 6.4). Aufgrund der Präsenz von sechs Pyridin-Einheiten pro Käfig-Molekül wurden 6.6 Äquivalente Zink(II)-chlorid verwendet. Durch Zugabe des Zink(II)-chlorids zur leicht-gelben Käfig-Suspension erfolgte das Lösen des Käfigs und ein Farbumschlag hin zu einer orangen Lösung. Nach 19 Stunden Rühren bei Raumtemperatur erfolgte ein Einengen der Reaktionslösung und der Käfig-Komplex fiel nach Zugabe von Acetonitril aus. Der erhaltene hellorange Feststoff wurde mittels Rotationsverdampfer getrocknet und in 68% Ausbeute erhalten.



Schema 6.4. Synthese des Käfig-Komplexes **69** ausgehend von Amin-Käfig **66** und Zink(II)-chlorid. Der Komplexierte Käfig **69** wurde zur Verbesserung der Übersichtlichkeit als Ausschnitt dargestellt. Käfig **66** (59 mg, 20 µmol), Zink(II)-chlorid (0.26 mL, 0.5 mol L^{-1} in Tetrahydrofuran, 0.13 mmol), Tetrahydrofuran (2.6 mL), RT, 19 h, 68%.

^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass ebenso wie bei der Synthese von Modell-Komplex **68** eine Tieffeld-Verschiebung $\Delta\delta$ der Signale infolge der Komplex-Bildung auftrat (Abbildung 6.9). Das Signal f, das dem Amino-Gruppen-Proton zuzuordnen ist, wies hierbei die größte Tieffeld-Verschiebung auf (δ = 6.05 ppm, $\Delta\delta$ = 0.97 ppm). Darauf folgte das Signal e (δ = 6.46 ppm) des zur Amino-Gruppe *ortho*-ständigen Protons mit $\Delta\delta$ = 0.54 ppm. Bedingt durch die Komplex-Bildung mit dem Pyridin-Stickstoff-Atom erfolgte auch eine Absenkung der Elektronendichte im Pyridin-Zyklus. Dies hatte eine Entschirmung der zugehörigen Protonen zur Folge, wobei dieser Effekt bei der Verschiebung des Signals a (δ = 7.86 ppm) am deutlichsten war ($\Delta\delta$ = 0.35 ppm). Die Signale b (δ = 7.41 ppm, $\Delta\delta$ = 0.23 ppm), d (δ = 6.52 ppm, $\Delta\delta$ = 0.28 ppm) und h (δ = 4.59 ppm, $\Delta\delta$ = 0.28 ppm) zeigten lediglich geringere Tieffeld-Verschiebungen. Die Protonen der Brückenköpfe H^c und H^g hatten aufgrund ihrer erhöhten Entfernung vom Komplex-Zentrum die geringsten Tieffeld-Verschiebungen (c, δ = 6.60 ppm, $\Delta\delta$ = 0.21 ppm; g, δ = 4.96 ppm, $\Delta\delta$ = 0.17 ppm). ^{1}H-DOSY-Untersuchungen ergaben einen solvodynamischen Durchmesser von d = 36 Å ($D = 2.54 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}, Appendix Figure E.4), was mit dem Durchmesser des Amin-Präkursoren **66** übereinstimmt.

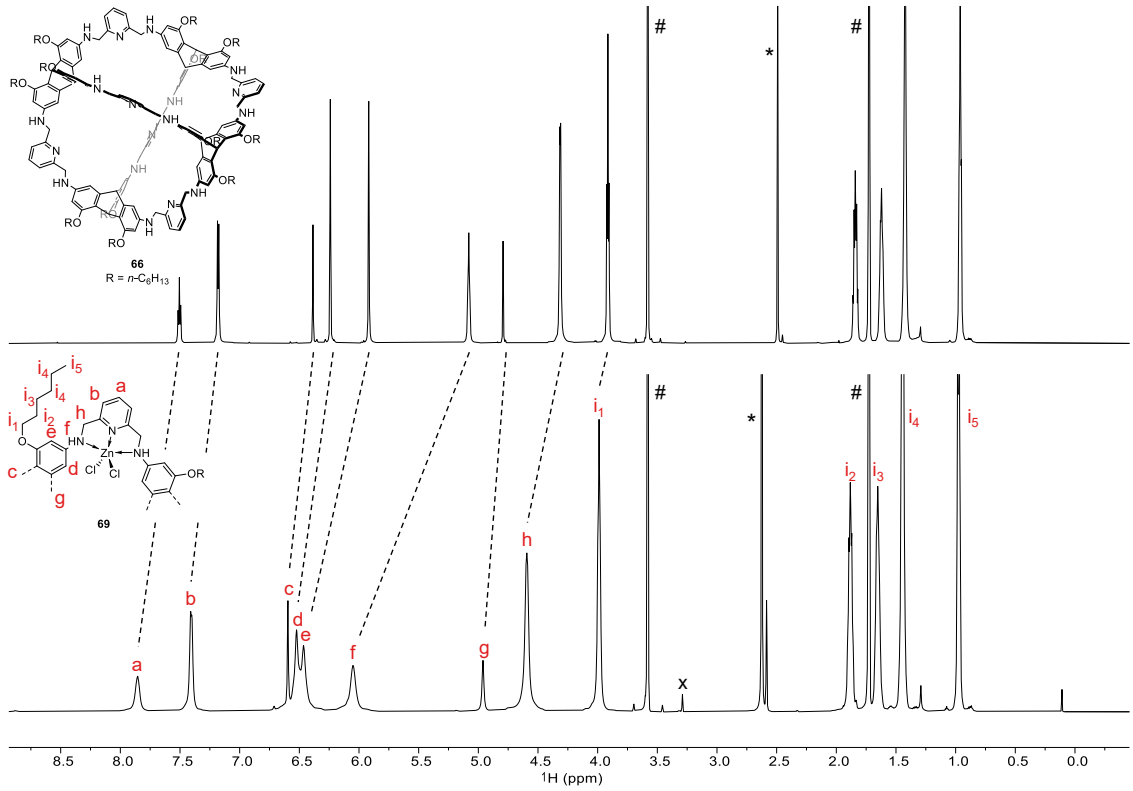


Abbildung 6.9. ^{1}H-NMR-Spektren (**66**: 700 MHz, **69**: 600 MHz, THF-d_8) von Amin-Käfig **66** und Zink(II)-chlorid-Käfig **69**. #: Spurenverunreinigungen an unvollständig deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser. X: unbekannte Verunreinigung aus dem deuterierten Lösungsmittel (Appendix, Figure D.26). a, δ = 7.86 ppm b, δ = 7.41 ppm. c, δ = 6.60 ppm. d, δ = 6.52 ppm. e, δ = 6.46 ppm. f, δ = 6.05 ppm. g, δ = 4.96 ppm. h, δ = 4.59 ppm. i_1, δ = 3.99 ppm. i_2, δ = 1.93 – 1.84 ppm. i_3, δ = 1.70 – 1.61 ppm. i_4, δ = 1.50 – 1.39 ppm. i_5, δ = 1.02 – 0.93 ppm.

Mittels Infrarotspektroskopie konnte ähnlich wie bei der Modell-Verbindung **68** auch für **69** eine Verschiebung der N-H-Streckschwingungsbande beobachtet werden (Abbildung 6.10, $\tilde{\nu}$ = 3398 cm^{-1} zu $\tilde{\nu}$ = 3362 cm^{-1}). Statt einer Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu}$ = -98 cm^{-1} (Modellverbindung **68**, Abbildung 6.6) erfolgte hier jedoch eine Änderung der Wellenzahl um $\Delta\tilde{\nu}$ = -34 cm^{-1}. Weiterhin trat im Bereich der Pyridin-Streckschwingungen eine Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu}$ = 8 cm^{-1} auf (von $\tilde{\nu}$ = 1599 cm^{-1} zu $\tilde{\nu}$ = 1607 cm^{-1}).

Untersuchungen mittels Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie zeigten das Auftreten einer Vielzahl an Ionen mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis zwischen m/z 1000 und m/z 1900 (Abbildung 6.11a und b). Hieraus stachen mehrere Signal-Serien, die zweiwertigen (z = 2) und dreiwertigen (z = 3) Käfig-Kationen zuzuordnen sind, hervor. Signale von einfach positiv geladenen Kationen konnten hingegen nicht beobachtet werden. Die Signalserien weisen jeweils Differenzen von $\Delta(m/z)$ 23.34-23.35 (z = 3) und $\Delta(m/z)$ 35.02-35.03 (z = 2) auf, die auf Addukt-Bildung mit mehreren Molekülen derselben Verbindung zurückzuführen sind. Die gemessenen Differenzen lassen auf ein Molekül mit einer Massenzahl im Bereich von m = 70.04 bis m = 70.06 schließen. In den beschriebenen Bereich von m = 70.04-70.06 würde eine Verbindung mit der Summenformel C_4H_6O (m = 70.0419) passen. Darauf aufbauend konnten 13 Serien an verschiedenen Kationen-Addukten aus Kombinationen von Käfig **66**, Zink(II)-

chlorid, und C_4H_6O identifiziert werden, die in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren stehen (Abbildung 6.11c und d). Es wurden Serien ohne Zink(II)-chlorid-Einheiten ($[\mathbf{66}+3H+nC_4H_6O]^{3+}$, $[\mathbf{66}+2H+nC_4H_6O]^{2+}$), aber auch Serien mit einem ($[\mathbf{66}+3H+ZnCl_2+nC_4H_6O]^{3+}$, $[\mathbf{66}+2H+ZnCl+nC_4H_6O]^{3+}$, $[\mathbf{66}+2H+ZnCl_2+\ nC_4H_6O]^{2+}$), zwei ($[\mathbf{66}+3H+Zn_2Cl_4+nC_4H_6O]^{3+}$, $[\mathbf{66}+2H+Zn_2Cl_3+nC_4H_6O]^{3+}$, $[\mathbf{66}+\ 2H+Zn_2Cl_4+nC_4H_6O]^{2+}$) und drei Zink(II)-Zentren ($[\mathbf{66}+3H+Zn_3Cl_6+nC_4H_6O]^{3+}$, $[\mathbf{66}+\ 2H+Zn_3Cl_6+nC_4H_6O]^{2+}$) beobachtet, wobei n die Anzahl der C_4H_6O-Moleküle im Addukt angibt. Die zweifach bzw. dreifach positiven Ladungen der detektierten Kationen entstanden hierbei durch Aufnahme von Protonen aus dem Lösungsmittel bzw. Eliminierung von Chlorid-Anionen. Mögliche Signale der Serien $[\mathbf{66}+1H+ZnCl+nC_4H_6O]^{2+}$ und $[\mathbf{66}+1H+Zn_3Cl_5+\ nC_4H_6O]^{2+}$ wurden ebenfalls gemessen, können aber aufgrund zu geringer Signal-zu-Rauschen-Verhältnisse nicht eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 6.11d). Dies trifft ebenfalls für einige Signale der Serien $[\mathbf{66}+2H+nC_4H_6O]^{2+}$ ($n = 0$ und 4), $[\mathbf{66}+2H+ZnCl_2+nC_4H_6O]^{2+}$ ($n = 4$) und $[\mathbf{66}+1H+Zn_2Cl_3+nC_4H_6O]^{2+}$ ($n = 0$, 2 und 3) zu. Weiterhin konnte der Komplex **69** als Wasser-Addukt mittels Elementaranalyse nachgewiesen werden ($C_{194}H_{242}Cl_{12}N_{18}O_{12}Zn_6 \cdot 6\ H_2O$, berechnet: C, 59.08; H, 6.49; N, 6.39, gemessen: C, 59.17; H, 6.65; N, 6.17).

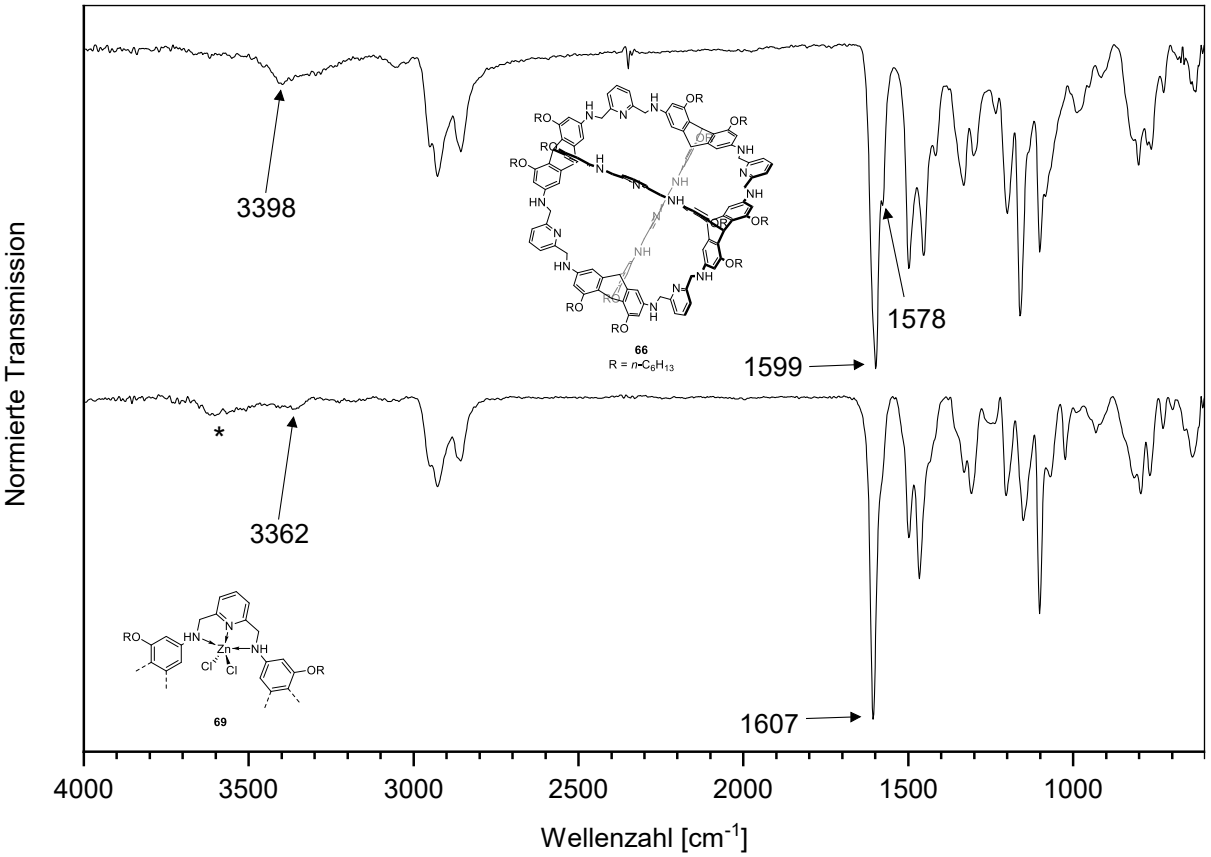


Abbildung 6.10. Vergleich der Infrarotspektren (ATR, ZnSe-Kristall) des Amin-Käfigs **66** und des Zink(II)-chlorid-Käfig-Komplexes **69**. Prägnante Signale sind mit ihren Wellenzahl-Werten $\tilde{\nu}$ hervorgehoben. *: Wasser.

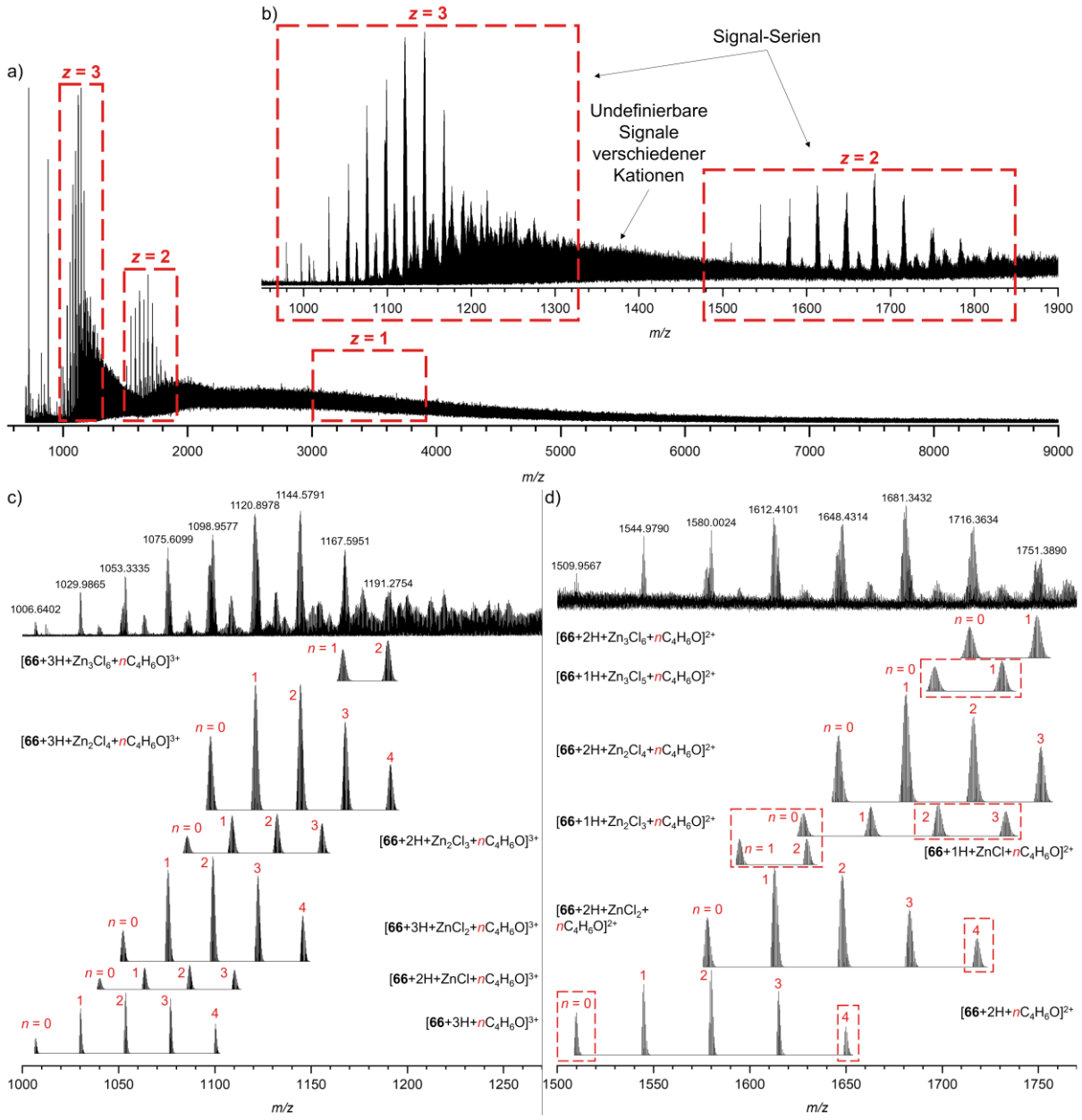


Abbildung 6.11. Elektrospray-Ionisations-Massenspektrum von Verbindung **69** in einem Tetrahydrofuran/Methanol-Gemisch (1:1 v/v). a) Vollständiges Massenspektrum mit Hervorhebung der Bereiche möglicher Ionen der Ladungen $z = 1$, $z = 2$ und $z = 3$. b) Ausschnitt des Bereichs m/z 950-1900 mit Hervorhebung der Signale von zweifach ($z = 2$) und dreifach ($z = 3$) geladenen Ionen. c und d) Ausschnitte der Bereiche m/z 1000-1270 (c) und m/z 1500-1770 (d) mit Beschriftung der intensivsten Signale. Darunter sind die berechneten Signale von verschiedenen Kationen-Serien dargestellt, die mit den gemessenen Signalen übereinstimmen. Die mit gestrichelten Rechtecken umrandeten Signale konnten aufgrund zu geringer Signal-zu-Rauschen-Verhältnisse nicht eindeutig zugeordnet werden. Für einen detaillierteren Vergleich der gemessenen mit den berechneten Isotopenmustern siehe Appendix, Figure F.11 und Figure F.12.

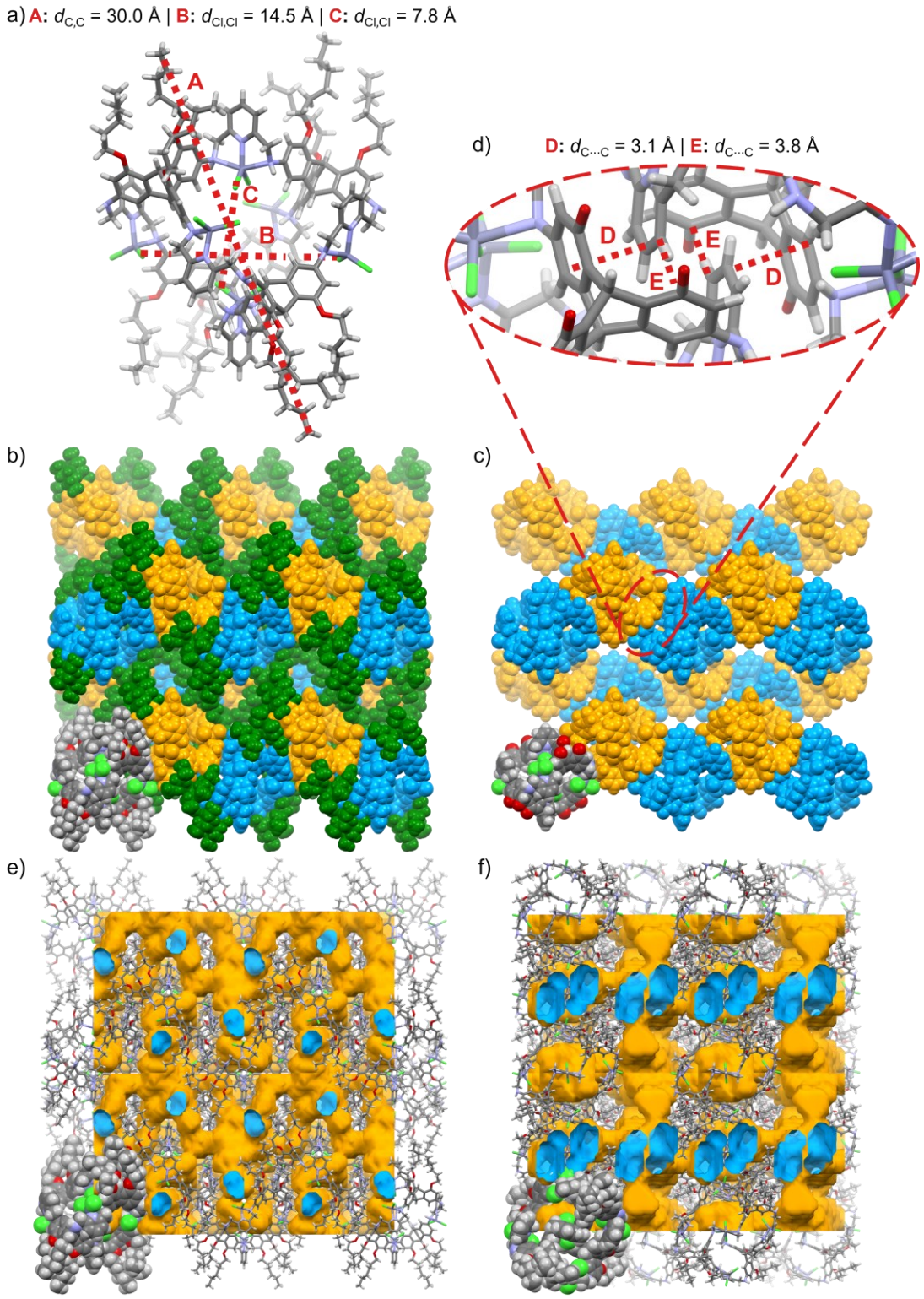


Abbildung 6.12. Einkristall-Röntgenstruktur von Zink(II)-chlorid-Käfig-Komplex **69**. a) Käfig-Molekül im Stäbchenmodell. b und c) Packungsmuster einer 2x2x2-Elementarzellenpackung von **69** mit Blickrichtung entlang der kristallographische *b*-Achse im Kalottenmodell. Käfig-Gerüste gleicher Ausrichtung sind in derselben Farbe dargestellt. Hexyl-Ketten sind grün gefärbt (b) bzw. zur Verbesserung der Übersicht ausgeblendet (c). d) Intermolekulare Stapelungen zweier Käfige. Hexyl-Ketten sind zur Verbesserung der Übersicht ausgeblendet. e und f) Kontaktflächen eines Probenmoleküls mit einem Radius von $r = 1.82$ Å in einer 2x2x2-Elementarzelenpackung von **69** entlang der kristallographischen *b*- (e) und *c*-Achse (f) im Stäbchenmodell. Je ein Molekül ist im Kalottenmodell dargestellt. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grün: Chlor, silber: Zink.

Den endgültigen Strukturbeweis lieferte die Einkristall-Röntgenstruktur. Die dafür nötigen Einkristalle entstanden durch Gasphasendiffusion von Methanol in eine Tetrahydrofuran-Lösung von **69** bei Raumtemperatur (Abbildung 6.12a). Aufgrund der Ausbildung der Zink(II)-Komplexe erfolgte eine ungleichmäßige Kompression des Käfigs (A: $d_{C,C}$ = 30.0 Å; B: $d_{Cl,Cl}$ = 14.5 Å; C: $d_{Cl,Cl}$ = 7.8 Å). Diese Käfigmaße sind im Vergleich zum mittels ^{1}H-DOSY erhaltenen solvodynamischen Durchmessers (d = 36 Å) niedriger, was aus der geringeren konformationellen Flexibilität im Festkörper resultiert sein kann. Durch die Begrenzung der Flexibilität der Amino-Gruppen infolge der Komplexbildung fand keine komplette Kollabierung der Kavität statt, wie sie bisher bei anderen Amin-Käfigverbindungen beobachtet wurde.[33, 47, 77] Verbindung **69** kristallisierte in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit Z = 4 und einem Viertel eines Moleküls in der asymmetrischen Einheit. ungeordnete Lösungsmittelmoleküle wurden mit der SQUEEZE-Funktion des Programms PLATON entfernt.[90] Die Käfige packten alternierend im Zickzack-Muster entlang der kristallographischen a-Achse (Abbildung 6.12c). Dabei interagierten die Käfig-Gerüste miteinander, sodass Pyridin-Einheiten eines Käfigs mit Triptycen-Einheiten eines anderen parallele (Abbildung 6.12d, D, $d_{C\cdots C}$ = 3.1 Å) und T-förmige π,π-Stapelungen (E, $d_{C\cdots C}$ = 3.8 Å) eingingen. Hierbei wurden entstehende Freiräume zwischen den Käfigen durch Hexyl-Ketten besetzt (Abbildung 6.12b). Ähnlich wie bei den hexyloxysubstituierten Käfigen **60**-**63**, **64** und **65** erfolgte die Ausbildung eines ausgeprägten Porensystems (Abbildung 6.12e und f).

Aufgrund der sterischen Einschränkung des Käfiggerüsts bildeten sich zwei Arten von Zink-Komplexen aus (Abbildung 6.13). Die 2,6-Di(aminomethyl)pyridin-Einheit agierte sowohl als tridentater (Abbildung 6.13b) als auch als bidentater Ligand (Abbildung 6.13c). Hierbei ergab sich ein Verhältnis von pentakoordiniertem (Abbildung 6.13a, blau) zu tetrakoordiniertem Zink-Komplex (Abbildung 6.13a, orange) von 2:4, wobei die pentakoordinierten Komplexe gegenüberliegende Positionen im Käfig einnahmen. Ähnlich wie bei der Modellverbindung **68** (Abbildung 6.8) sind die Bindungslängen im pentakoordinierten Komplex $d_{N1\text{-}Zn}$ = $d_{N3\text{-}Zn}$ = 2.3 Å, $d_{N2\text{-}Zn}$ = 2.0 Å und $d_{Cl1\text{-}Zn}$ $d_{Cl2\text{-}Zn}$= 2.2 Å. Es wurde zwar ebenso eine verzerrt trigonal bipyriamidale Struktur mit *trans*-ständigen Amino-Protonen in **69** gebildet, jedoch sind die Winkel, die die Chlorid- und Amino-Liganden aufspannten ($\sphericalangle$(Cl^1,Zn,N^1) = $\sphericalangle$(Cl^2,Zn,N^3) = 103.3°, $\sphericalangle$(Cl^1,Zn,N^2) = $\sphericalangle$(Cl^2,Zn,N^2) = 124.4°) größer als bei **68**. Im Gegensatz dazu ist der Winkel zwischen den Chlorid-Liganden mit $\sphericalangle$(Cl^1,Zn,Cl^2) = 111.1° kleiner als bei **68**. Diese Veränderung der Bindungswinkel resultiert aus der geringeren Flexibilität der 2,6-Di(aminomethyl)pyridin-Einheit in **69** verglichen mit **68**, was aus der Bindung der Einheit im Käfiggerüst resultierte. Der tetrakoordinierte Komplex bildete eine tetraedrische Struktur mit geringen Abweichungen der Bindungswinkel ($\sphericalangle$(Cl^1,Zn,N^1) = 112.7°, $\sphericalangle$(Cl^1,Zn,N^2) = 114.1°, $\sphericalangle$(Cl^2,Zn,N^1) = 112.6°, $\sphericalangle$(Cl^2,Zn,N^2) = 106.2° und $\sphericalangle$(Cl^1,Zn,Cl^2) = 122.7°) von dem idealen Wert ($\sphericalangle$ = 109.5°) aus (Abbildung 6.13b). Die Bindungslängen sind mit $d_{N1\text{-}Zn}$ = 2.1 Å, $d_{N2\text{-}Zn}$ = 2.0 Å und

$d_{\text{Cl1-Zn}} = d_{\text{Cl2-Zn}} = 2.2$ Å ähnlich zu denen des pentakoordinierten Komplexes. Die unterschiedlichen Komplexgeometrien im Käfig können eine Begründung für die Verbreiterung der ^{1}H-NMR-Signale im Vergleich zu Käfig **66** (Abbildung 6.9) sein, da auf diese Weise Unterschiede in den chemischen Umgebungen der komplexnahen Protonen auftreten.

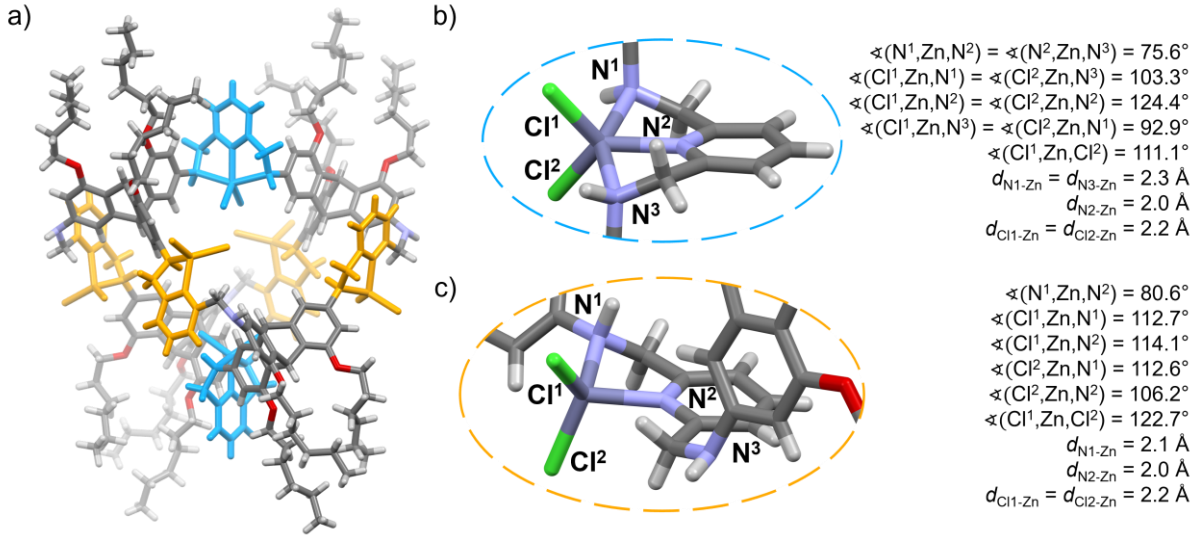


Abbildung 6.13. Komplexgeometrien der Zink(II)-Komplexe in Käfig **69**. a) Käfigmolekül im Stäbchenmodell mit eingefärbten Zink(II)-Komplexen (blau: pentakoordiniertes Zink(II)-Kation, orange: tetrakoordiniertes Zink(II)-Kation). b) Vergrößerung eines pentakoordinierten Zink(II)-Komplexes mit Angaben der Bindungswinkel und -längen. c) Vergrößerung eines tetrakoordinierten Zink(II)-Komplexes mit Angaben der Bindungswinkel und -längen.

6.4 Synthese zweier Bipyridin-Derivate **76** und **77** als Präkursoren für die Catenierungsversuche

Inspiriert von den Arbeiten über Borromäische Ring-[67] und Davidstern-Catenane[68] sollten bipyridinbasierte Liganden **76** und **77** synthetisiert und für die Darstellung von Käfig-Makrozyklen-Catenanen mit Zink(II)-chlorid-Käfig-Komplex **69** eingesetzt werden (Schema 6.5). Hierbei dienten die Hydrochinon-Einheiten zur Präorientierung[128] der Alken-Funktionalitäten mittels π,π-Wechselwirkungen mit den Pyridin-Einheiten des Käfig-Komplexes **69**. Um ein Catenan nach dem Vorbild von **69a** zu erhalten (Abbildung 6.14) waren Grubbs-Metathesen der Alken-Gruppen zum Schließen der Makrozyklen gefolgt vom Entfernen des Zink(II)-Templats anvisiert.

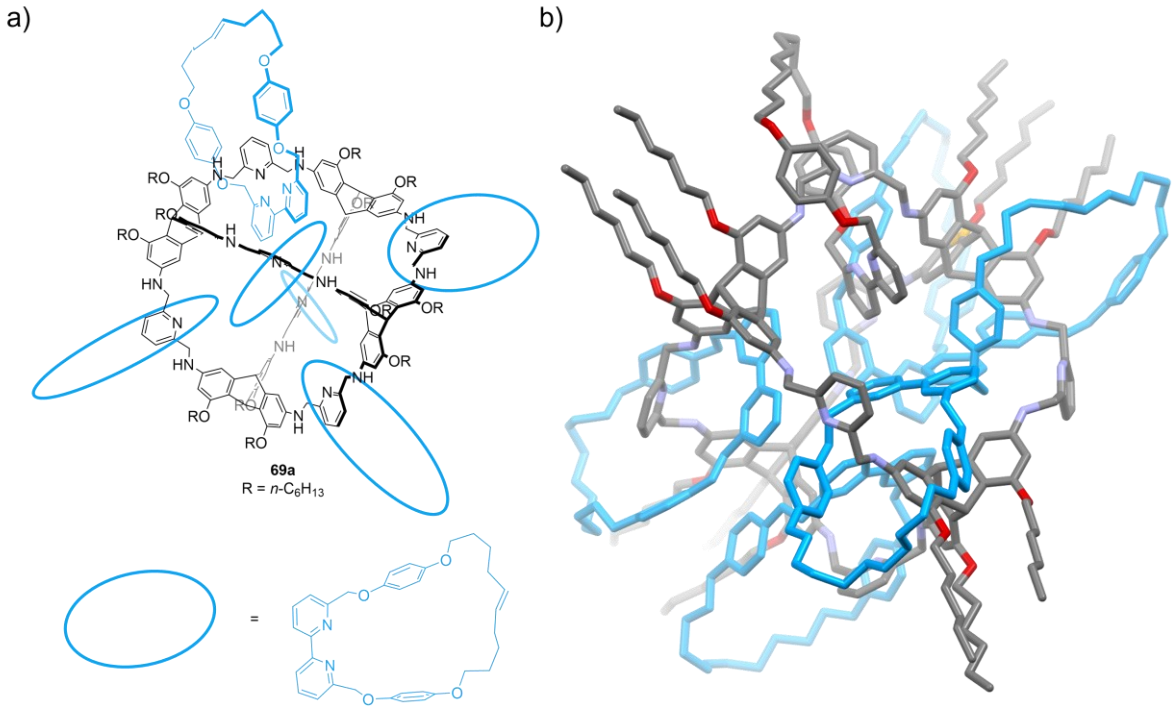
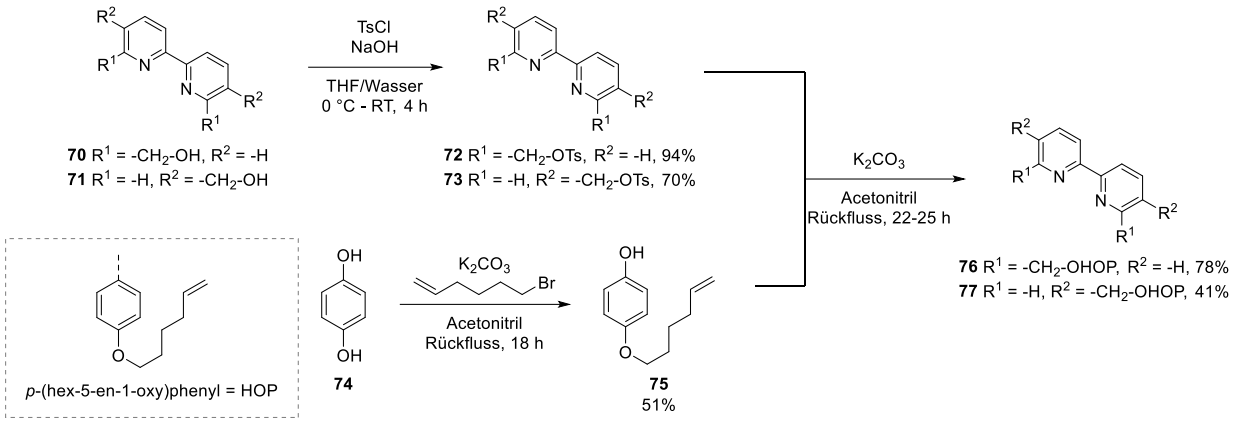


Abbildung 6.14. Modelle eines anvisierten Käfig-Makrozyklen-Catenans **69a** bestehend aus Amin-Käfig **66** und sechs Makrozyklen aus dem Bipyridin-Derivat **76** als Strukturformel (a) und MM2-optimiertes Modell (b). b) Fünf der sechs Makrozyklen sind hellblau eingefärbt. Doppelbindungen sind zur Verbesserung der Übersicht als Einfachbindungen dargestellt. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff.

Die Synthesen von **76** und **77** begannen mit der Substitution der Alkohol-Funktionalitäten von **70** und **71** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Ausbeuten von 94% (Verbindung **72**) und 70% (Verbindung **73**, Schema 6.5). Hierfür wurde eine Vorschrift zur Synthese von substituierten Di(hydroxymethyl)phenanthrolin-Derivaten verwendet.[129] Das einfach substituierte Hydrochinon-Derivat **75** konnte nach einer Vorschrift von Martín-Santos *et al.*[130] in 51% Ausbeute synthetisiert werden. Abschließend folgten nucleophile Substitutionsreaktionen zwischen Verbindung **75** und **72** bzw. **73**, um die Bipyridin-Derivate **76** und **77** in 78% bzw. 41% Ausbeute zu erhalten.



Schema 6.5. Synthese der bipyridinbasierten Liganden **76** und **77**. Der Einsatz von Hydrochinon-Substituenten in den Liganden sollte für eine Präorientierung der gebundenen Hexen-Substituenten im Komplex sorgen und so die anschließende intramolekulare Alken-Metathese begünstigen.

Die synthetisierten Verbindungen **72-77** konnten mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie sowie Elementaranalyse eindeutig identifiziert und charakterisiert werden (siehe Appendix). Insbesondere durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnte die erfolgte Substitution nachgewiesen werden (am Beispiel von Verbindung **76**, Abbildung 6.15a). Neben den Bipyridin-Signalen a-c (a, δ = 8.33 ppm; b, δ = 7.84 ppm; c, δ = 7.55 ppm) traten auch die Hydrochinon-Multiplett-Signale d (δ = 6.95 ppm) und e (δ = 6.84 ppm) mit einem Integralverhältnis von 1:1:1:2:2 auf. Weiterhin wurden die Alken-Protonen durch die Signale f (δ = 5.83 ppm) sowie h (δ = 5.03 ppm) und i (δ = 4.97 ppm) repräsentiert. ^{1}H,^{1}H-NOE-Spektroskopie bestätigte zusätzlich die Verknüpfungen der Bipyridin-, Hydrochinon- und Hexen-Einheiten (Abbildung 6.15b). Die Protonen der Hydrochinon-Einheit H^d und H^e wechselwirkten mit den Protonen der Methylen-Gruppe der Bipyridin-Einheit H^g und der Hexyl-Ketten H^j. Daraus resultierten Kreuzsignale zwischen den zugehörigen Signalen d (δ = 6.95 ppm) und g (δ = 5.25 ppm) sowie e (δ = 6.84 ppm) und j (δ = 3.91 ppm).

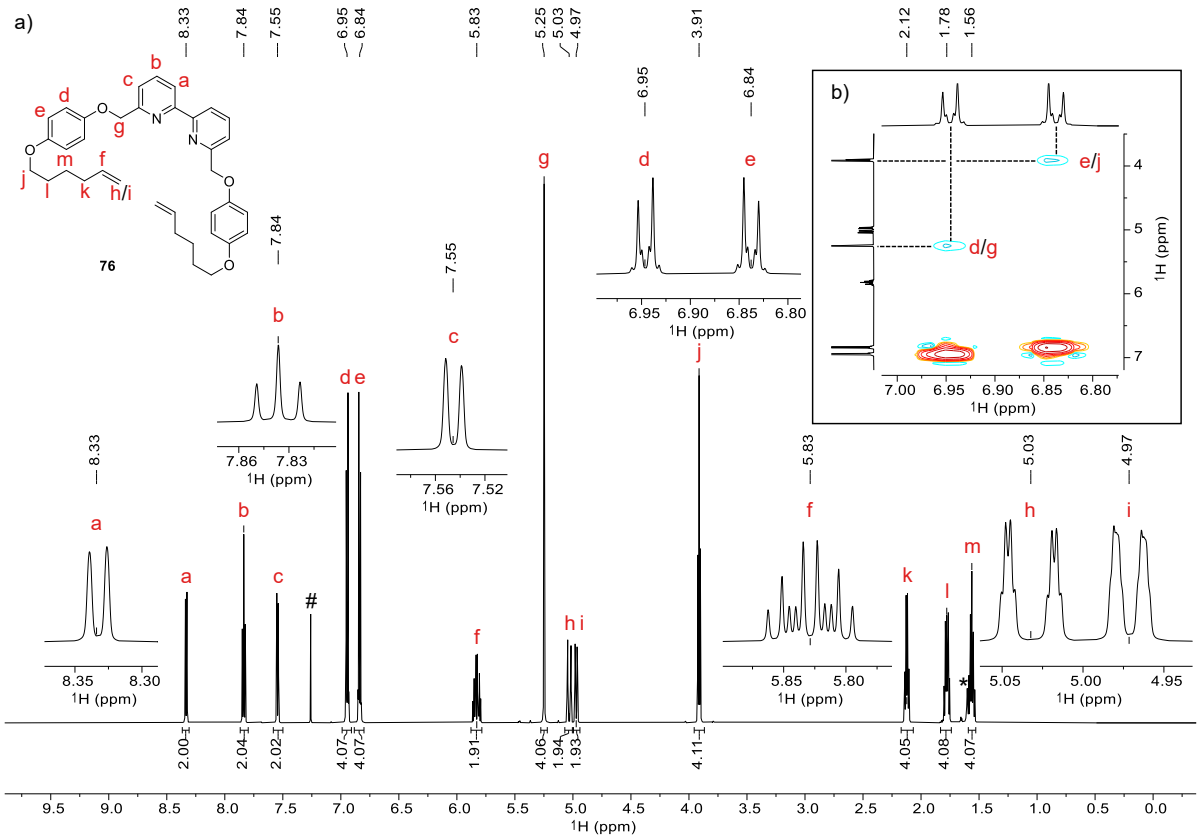


Abbildung 6.15. a)^{1}H-NMR-Spektrum (600 MHz, $CDCl_3$) von Verbindung **76** mit vergrößerten Ausschnitten der Signale a-f und h-i. #: Spurenverunreinigung an $CHCl_3$ im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser. b) Ausschnitt aus dem ^{1}H,^{1}H-NOE-Spektrum von **76** (für das vollständige Spektrum siehe Appendix, Figure D.45). Die Kreuzsignale d/g und e/j sind mit schwarzen gestrichelten Linien hervorgehoben.

Für die weitere Charakterisierung konnten Einkristalle von Verbindungen **72**, **73** und **77** erhalten werden. Verbindung **72** kristallisierte durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur. Die Moleküle ordneten sich in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit an (Abbildung 6.16a und b). Hierbei entstanden alternierende Schichten aus je um 180° gedrehte Moleküle (Abbildung 6.16a). Die gedrehten Moleküle ordneten sich dabei mittels T-förmigen π,π-Stapelungen von Bipyridin- und Tosyl-Gruppen (A, $d_{C\cdots C} = 3.8$ Å, und C, $d_{C\cdots C} = 3.7$ Å) sowie Tosyl-Gruppen untereinander (B, $d_{C\cdots C} = 4.1$ Å) an. Innerhalb der einzelnen Schichten fanden zudem van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoff-Atomen der Bipyridin- bzw. Methylen-Einheiten und den Sauerstoff-Atomen der Sulfonester-Gruppen statt (Abbildung 6.16b, D, $d_{C\cdots O} = 3.5$ Å).

Im Gegensatz zu Verbindung **72** ordneten sich die Moleküle des Konstitutionsisomers **73** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ und ebenfalls einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit an (Abbildung 6.16c). Die zugehörigen Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung aus **73** in deuteriertem Chloroform bei Raumtemperatur erhalten. Aufgrund der Position der Tosyloxymethyl-Gruppen in *para*-Stellung zur Pyridin-Pyridin-Bindung erfolgte eine weniger kompakte Anordnung der Tosyl-Reste als bei **72**, woraus die

Ausbildung einer Zick-Zack-Anordnung resultierte (Winkel α, $\measuredangle = 99.8°$). Ähnlich wie bei **72** entstanden van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff-Atomen der Sulfonester-Gruppen und Wasserstoff-Atomen der Methylen-Einheiten (E, $d_{C\cdots O} = 3.1$ Å) sowie Bipyridin-Gruppen (F, $d_{C\cdots O} = 3.5$ Å). Ebenso packten Bipyridine und Tosyl-Gruppen über T-förmige π,π-Stapelungen (G, $d_{C\cdots C} = 3.8$ Å). Anders als bei **72** fand auch die Ausbildung von versetzt parallelen π,π-Stapelungen zwischen Bipyridin-Einheiten statt (H, $d_{C\cdots C} = 3.5$ Å). Weiterhin bildeten sich CH,π-Wechselwirkungen zwischen Methyl-Gruppen und Tosyl-Einheiten (I, $d_{C\cdots C} = 3.8$ Å) sowie van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Methyl-Gruppen verschiedener Tosyl-Einheiten aus (J, $d_{C\cdots C} = 3.6 - 3.8$ Å).

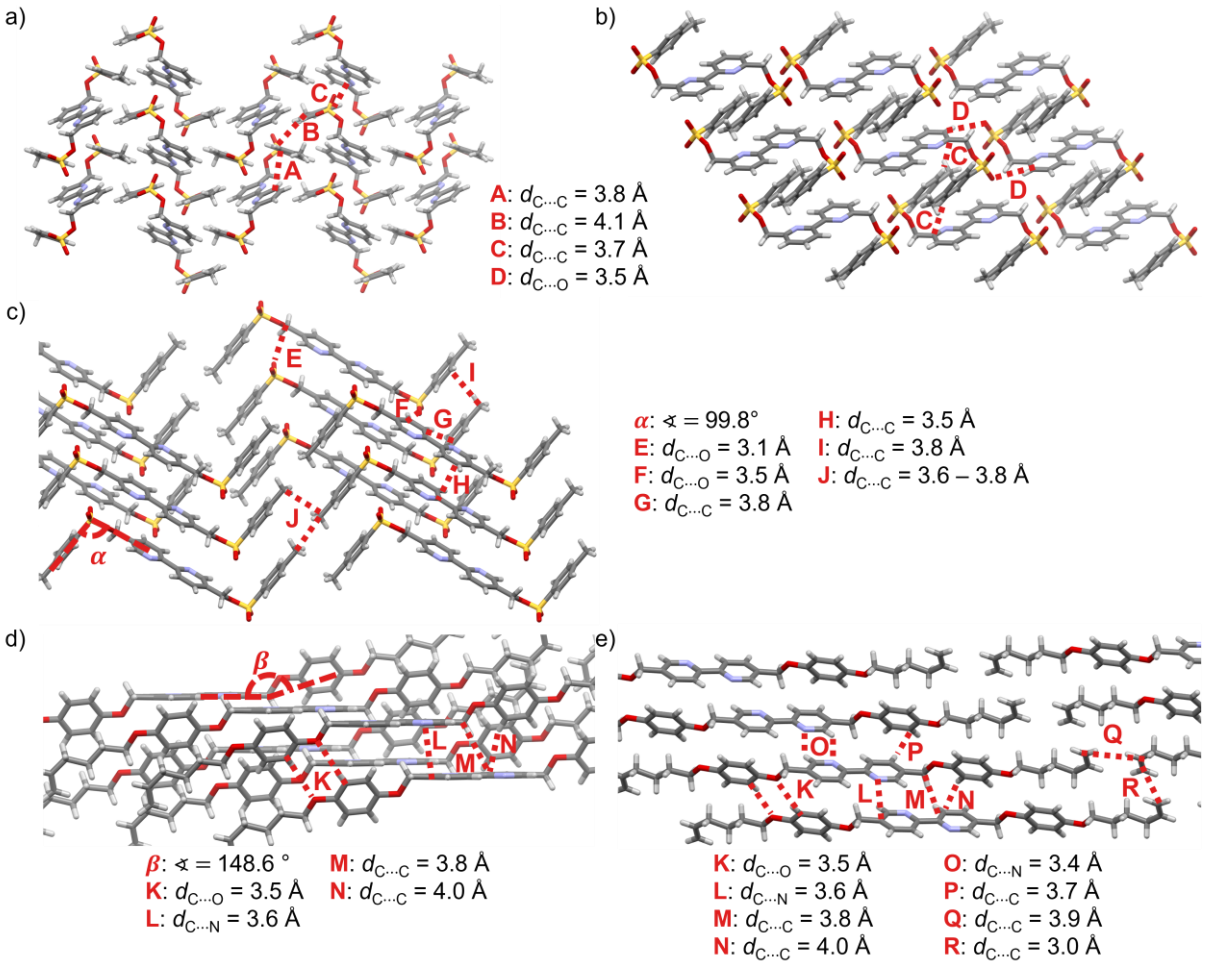


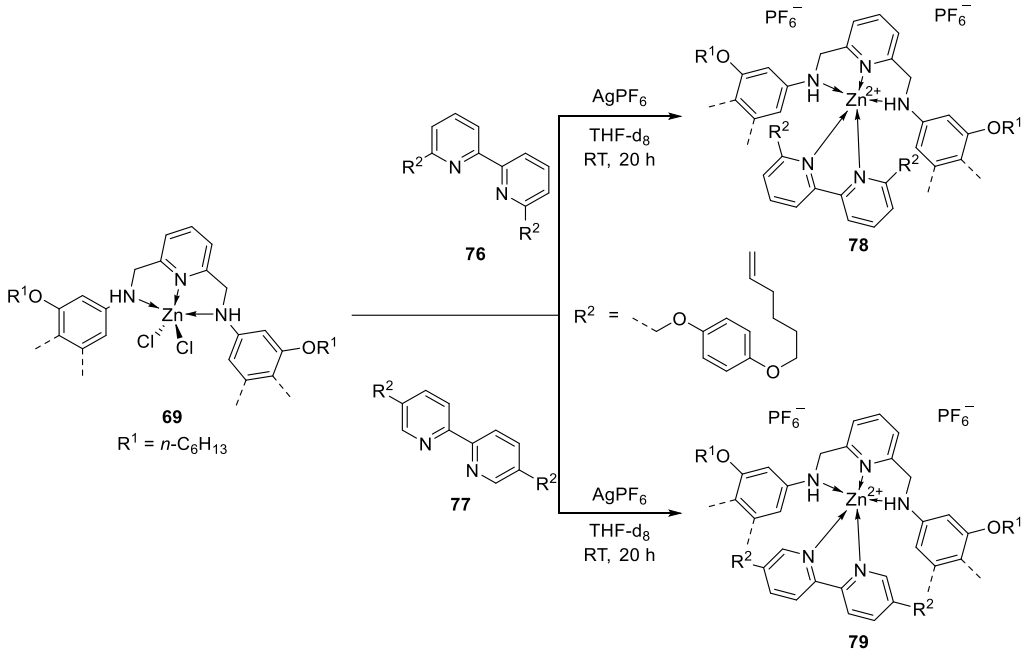
Abbildung 6.16. Ausschnitte aus den Einkristall-Röntgenstrukturen von Verbindungen **72** (a: 2x2x2-Elementarzellen-Packung und b: Darstellung einer der aufgetretenen Schichten an gleich-orientierten Molekülen), **73** (c) und **77** (d: Seitenansicht und e: Draufsicht auf die Anordnung der Moleküle).

Die Substitution der Tosyl-Gruppen von **73** mit den einfach hexensubstituierten Hydrochinon-Einheiten führte zu einem Abflachen der Zick-Zack-Anordnung der Moleküle von **77** (Winkel β, $\measuredangle = 148.6°$, Abbildung 6.16d). Kristalle von **77** wurde durch langsames Verdampfen einer Chloroform-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Die daraus erhaltene Einkristall-Röntgenstruktur zeigte, dass die Moleküle **77** sich wie **73** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit

$Z = 1$ und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit anordneten. Neben der Ausbildung von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Hydrochinon-Einheiten (K, $d_{C\cdots O} = 3.5$ Å) traten versetzt-parallele π,π-Stapelungen zwischen den Bipyridin-Systemen auf (L, $d_{C\cdots N} = 3.6$ Å). Ebenso erfolgten CH,π-Wechselwirkungen der Bipyridine mit Methylen-Einheiten (M, $d_{C\cdots C} = 3.8$ Å) sowie T-förmige π,π-Stapelungen mit den Hydrochinonen (N, $d_{C\cdots C} = 4.0$ Å, und P, $d_{C\cdots C} = 3.7$ Å, Abbildung 6.16d und e). Zusätzlich erfolgten van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen jeweils benachbarten Bipyridin-Gruppen (O, $d_{C\cdots N} = 3.4$ Å) und Hexen-Substituenten (Q, $d_{C\cdots C} = 3.9$ Å, und R, $d_{C\cdots C} = 3.0$ Å).

6.5 Versuche zum Austausch der Chlorid-Liganden mit Bipyridin-Derivaten

Zur Ausbildung von Käfig-Makrozyklen-Catenanen mittels Alken-Metathese musste zuerst ein Ligandenaustausch der Chlorid-Liganden von Komplex **69** mit den Liganden **76** bzw. **77** erfolgen (Schema 6.6). Hierfür wurden der Zink(II)-chlorid-Komplex **69** mit jeweils sechs Äquivalenten der Liganden **76** bzw. **77** in Tetrahydrofuran-d_8 zusammengegeben. Anschließend wurden je 12 Äquivalente Silber(I)-hexafluorophosphat zugegeben, um die freien Chlorid-Ionen als Silber(I)-chlorid zu fällen und so das Komplex-Gleichgewicht auf die Produkt-Seite zu verschieben.



Schema 6.6. Reaktionsbedingungen des Ligandenaustauschs von chlorid- zu bipyridinbasierten Liganden **76** und **77**. Die Käfig-Komplexe **69**, **78** und **79** sind zur Verbesserung der Übersicht als Ausschnitte dargestellt.

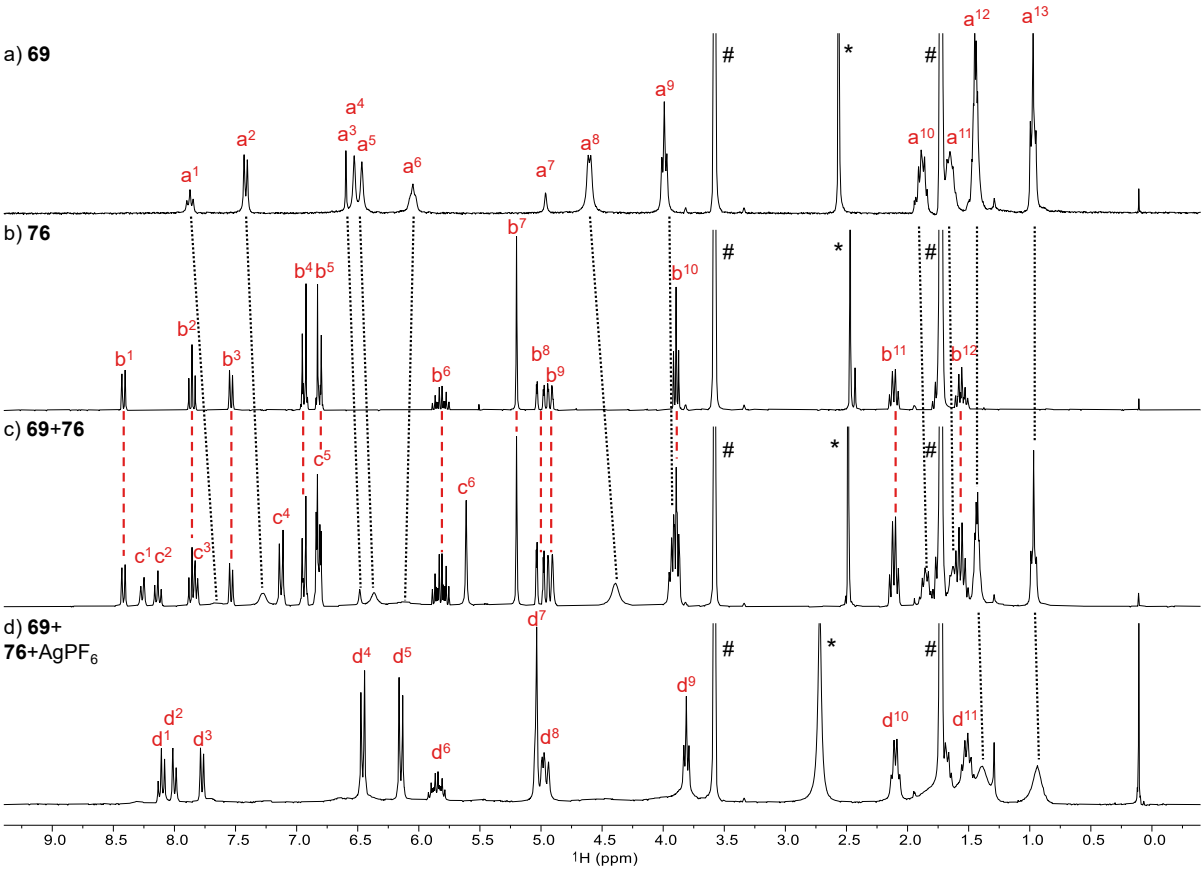


Abbildung 6.17. ^{1}H-NMR-Spektren (300 MHz, THF-d$_8$) von **69** (a) und **76** (b) sowie einem Gemisch aus beiden (c) und nach Zugabe von Silber(I)-hexafluorophosphat, 20 Stunden Rühren und Filtration durch einen Spritzenfilter (d). Die schwarzen gepunkteten Linien zeigen die Änderung der chemischen Verschiebungen der Käfig-Signale nach der Zugabe von Bipyridn-Derivat **76** und Silber(I)-hexafluorophosphat und die roten gestrichelten Linien markieren die Signale von ungebundenem Liganden **76** in der Mischung aus **69** und **76**. #: Spurenverunreinigung an unvollständig deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser. a^1, δ = 7.87 ppm. a^2, δ = 7.42 ppm. a^3, δ = 6.60 ppm. a^4, δ = 6.53 ppm. a^5, δ = 6.47 ppm. a^6, δ = 6.05 ppm. a^7, δ = 4.96 ppm. a^8, δ = 4.60 ppm. a^9, δ = 3.99 ppm. a^{10}, δ = 1.89 ppm. a^{11}, δ = 1.65 ppm. a^{12}, δ = 1.44 ppm. a^{13}, δ = 0.97 ppm. b^1, δ = 8.42 ppm. b^2, δ = 7.86 ppm. b^3, δ = 7.54 ppm. b^4, δ = 6.94 ppm. b^5, δ = 6.82 ppm. b^6, δ = 5.82 ppm. b^7, δ = 5.20 ppm. b^8, δ = 5.01 ppm. b^9, δ = 4.92 ppm. b^{10}, δ = 3.89 ppm. b^{11}, δ = 2.11 ppm. b^{12}, δ = 1.57 ppm. c^1, δ = 8.26 ppm. c^2, δ = 8.13 ppm. c^3, δ = 7.82 ppm. c^4, δ = 7.13 ppm. c^5, δ = 6.82 ppm. c^6, δ = 5.61 ppm. d^1, δ = 8.11 ppm. d^2, δ = 8.00 ppm. d^3, δ = 7.77 ppm. d^4, δ = 6.46 ppm. d^5, δ = 6.15 ppm. d^6, δ = 5.85 ppm. d^7, δ = 5.04 ppm. d^8, δ = 4.96 ppm. d^9, δ = 3.81 ppm. d^{10}, δ = 2.10 ppm. d^{11}, δ = 1.52 ppm.

Durch den Einsatz von Tetrahydrofuran-d$_8$ als Lösungsmittel konnten die jeweiligen Zugabe-Schritte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Im Fall der Reaktion mit Ligand **76** zeigten die Käfig-Signale a^1-a^8 nach Zugabe von **69** eine ausgeprägte Verbreiterung sowie eine leichte Hochfeld-Verschiebung (Abbildung 6.17a und c, schwarze gepunktete Linien; a^1, $\Delta\delta$ = -0.22 ppm; a^2, $\Delta\delta$ = -0.14 ppm; a^3, $\Delta\delta$ = -0.12 ppm; a^4, $\Delta\delta$ = -0.16 ppm; a^5, $\Delta\delta$ = -0.10 ppm; a^8, $\Delta\delta$ = -0.21 ppm). Neben den Signalen von freien Liganden **76** (b^1-b^{11}, Abbildung 6.17b und c, rote gestrichelte Linien) wurden ebenso weitere Signale c^1-c^6 (c^1, δ = 8.26 ppm; c^2, δ = 8.13 ppm; c^3, δ = 7.82 ppm; c^4, δ = 7.13 ppm; c^5, δ = 6.82 ppm und c^6, δ = 5.61 ppm) beobachtet. Nach Zugabe von Silber(I)-hexafluorophosphat und Rühren für 20 Stunden entstand ein farbloser Niederschlag in der Reaktionsmischung. Das ^{1}H-

NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Filtration durch einen Spritzenfilter (mittlere Porengröße: 0.2 µm) zeigte eine weitere Verbreiterung der Käfig-Signale an, sodass nur noch zwei der Hexyloxy-Signale erkennbar waren (schwarze gepunktete Linien, Abbildung 6.17d). Die Signale vom Bipyridin-Derivat **76** (b^1-b^{11}) sowie die Signale c^1-c^6 gingen in die hochfeldverschobenen Signale d^1-d^6 (d^1, δ = 8.11 ppm; d^2, δ = 8.00 ppm; d^3, δ = 7.77 ppm; d^4, δ = 6.46 ppm; d^5, δ = 6.15 ppm und d^6, δ = 5.04 ppm) über, was auf Komplex-Bildung von **76** über seine Bipyridin-Einheiten hinweisen kann. Ebenfalls trat eine geringe Hochfeld-Verschiebung des Methylen-Signals d^7 (δ = 3.81 ppm) auf. Die Hexen-Signale des Liganden **76** erfuhren aufgrund ihrer größeren Entfernung vom potenziellen Komplex-Zentrum keine Hochfeld-Verschiebung.

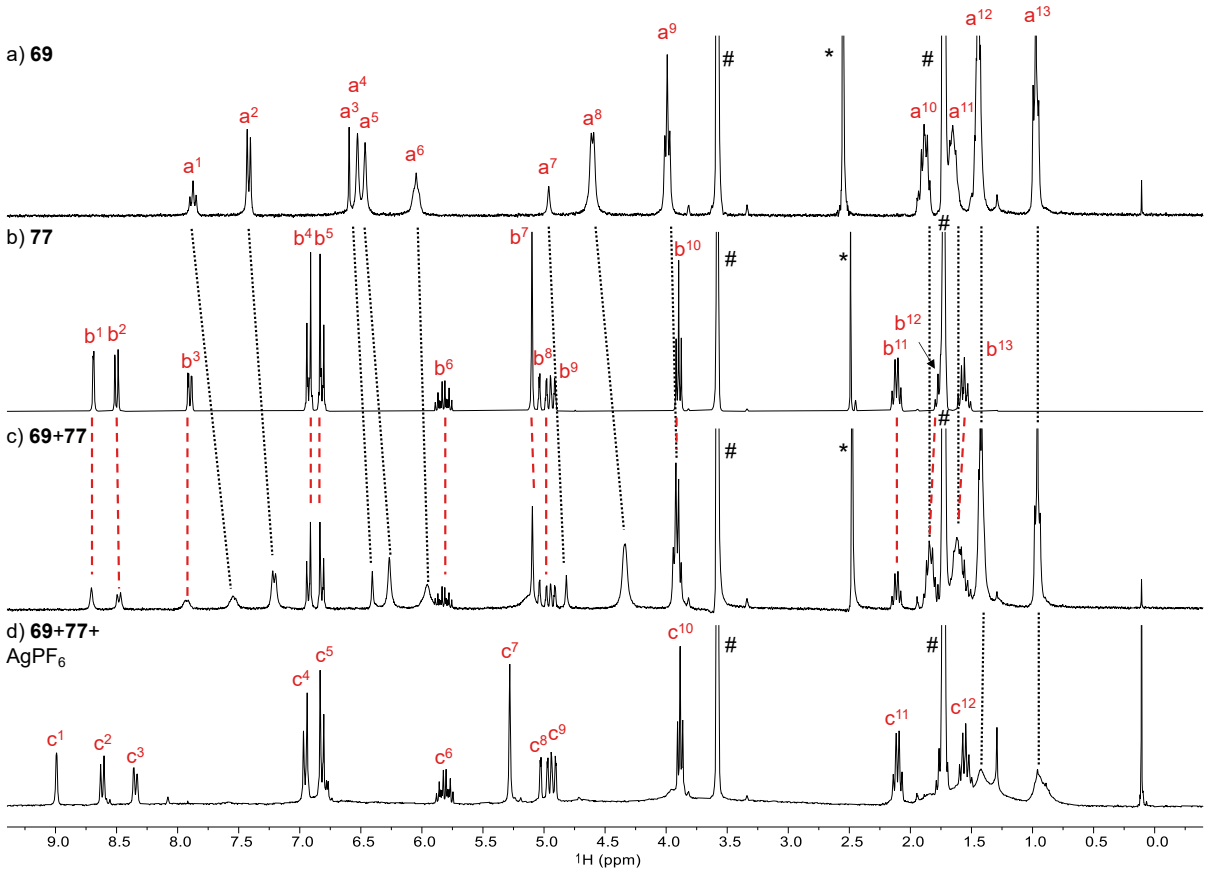


Abbildung 6.18. ^{1}H-NMR-Spektren (300 MHz, THF-d_8) von **69** (a) und **77** (d) sowie einem Gemisch aus beiden (b) und nach Zugabe von Silber(I)-hexafluorophosphat, 20 Stunden Rühren und Filtration durch einen Spritzenfilter (c). Die schwarzen gestrichelten Linien zeigen die Änderung der chemischen Verschiebungen der Käfig-Signale nach der Zugabe von Ligand **77** und Silber(I)-hexafluorophosphat und die roten gestrichelten Linien markieren die Signale von ungebundenen Liganden **77** in der Mischung aus **69** und **77**. #: Spurenverunreinigung an unvollständig deuteriertem Tetrahydrofuran im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser. a^1, δ = 7.87 ppm. a^2, δ = 7.42 ppm. a^3, δ = 6.60 ppm. a^4, δ = 6.53 ppm. a^5, δ = 6.47 ppm. a^6, δ = 6.05 ppm. a^7, δ = 4.96 ppm. a^8, δ = 4.60 ppm. a^9, δ = 3.99 ppm. a^{10}, δ = 1.89 ppm. a^{11}, δ = 1.65 ppm. a^{12}, δ = 1.44 ppm. a^{13}, δ = 0.97 ppm. b^1, δ = 8.69 ppm. b^2, δ = 8.50 ppm. b^3, δ = 7.90 ppm. b^4, δ = 6.92 ppm. b^5, δ = 6.82 ppm. b^6, δ = 5.82 ppm. b^7, δ = 5.10 ppm. b^8, δ = 5.01 ppm. b^9, δ = 4.93 ppm. b^{10}, δ = 3.90 ppm. b^{11}, δ = 2.11 ppm. b^{12}, δ = 1.73 ppm. b^{13}, δ = 1.57 ppm. c^1, δ = 8.99 ppm. c^2, δ = 8.62 ppm. c^3, δ = 8.35 ppm. c^4, δ = 6.95 ppm. c^5, δ = 6.82 ppm. c^6, δ = 5.81 ppm. c^7, δ = 5.28 ppm. c^8, δ = 5.00 ppm. c^9, δ = 4.93 ppm. c^{10}, δ = 3.89 ppm. c^{11}, δ = 2.10 ppm. c^{12}, δ = 1.56 ppm.

Ein ähnliches Verhalten zeigte ebenso die Zugabe von Bipyridin-Derivat **77** zu Käfig **69** (Abbildung 6.18). Nach Hinzufügen des Liganden erfolgte eine Hochfeld-Verschiebung und Verbreiterung der Käfig-Signale a^1-a^8 (Abbildung 6.18a und c; schwarze gepunktete Linien; a^1, $\Delta\delta$ = -0.33 ppm. a^2, $\Delta\delta$ = -0.21 ppm. a^3, $\Delta\delta$ = -0.19 ppm. a^4, $\Delta\delta$ = -0.26 ppm. a^5, $\Delta\delta$ = -0.20 ppm. a^6, $\Delta\delta$ = -0.09 ppm. a^7, $\Delta\delta$ = -0.06 ppm. a^8, $\Delta\delta$ = -0.26 ppm). Anders als bei **76** veränderten sich die Signale von Verbindung **77** im Vergleich zu der Reinverbindung nicht (b^1-b^{13}, Abbildung 6.18b und c, rote gestrichelte Linien). Nach erfolgter Zugabe von Silber(I)-hexafluorophosphat, 20 Stunden Rühren und Filtration durch einen Spritzenfilter (mittlere Porengröße: 0.2 µm) waren ebenso nur noch zwei Hexyloxy-Signale der Käfig-Verbindung erkennbar (Abbildung 6.18d, schwarze gepunktete Linien) und es trat eine Tieffeld-Verschiebung der Bipyridin-Signale c^1-c^3 (c^1, δ = 8.99 ppm; c^2, δ = 8.62 ppm; c^3, δ = 7.35 ppm) und von c^7 (δ = 5.28 ppm) auf.

Die Tieffeld-Verschiebungen der Signale von **76** und **77** deuten auf eine erfolgte Komplexbildung hin, da durch Ausbildung von dativen Bindungen der Bipyridin-Stickstoff-Atomen die Elektronendichten in den zugehörigen aromatischen Systemen abnehmen würden. Die Hochfeld-Verschiebung der Käfig-Signale könnte jedoch auf eine partielle Dekomplexierung hindeuten. Die daraus resultierende Desymmetrisierung würde ebenso die Verbreiterung der Signale erklären. Diese These wird weiterhin durch massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktionsmischungen nach Zugabe von Silber(I)-hexafluorophosphat, Rühren für 20 Stunden und Spritzenfiltration unterstützt (Abbildung 6.19 und Abbildung 6.20). Beim Einsatz von Verbindung **76** wurden neben **76** als [**76**+H]$^+$-Kation (berechnet: *m/z* 565.3066, gemessen: *m/z* 565.3052) auch homoleptische Komplexe mit Silber ([2 **76**+Ag]$^+$: berechnet: *m/z* 1235.5027, gemessen: *m/z* 1235.5003) und Zink ([2 **76**+Zn]$^{2+}$: berechnet: *m/z* 596.2628, gemessen: *m/z* 596.2619; [2 **76**+Zn+PF_6]$^+$: berechnet: *m/z* 1337.4909, gemessen: *m/z* 1337.4890) detektiert (Abbildung 6.19).

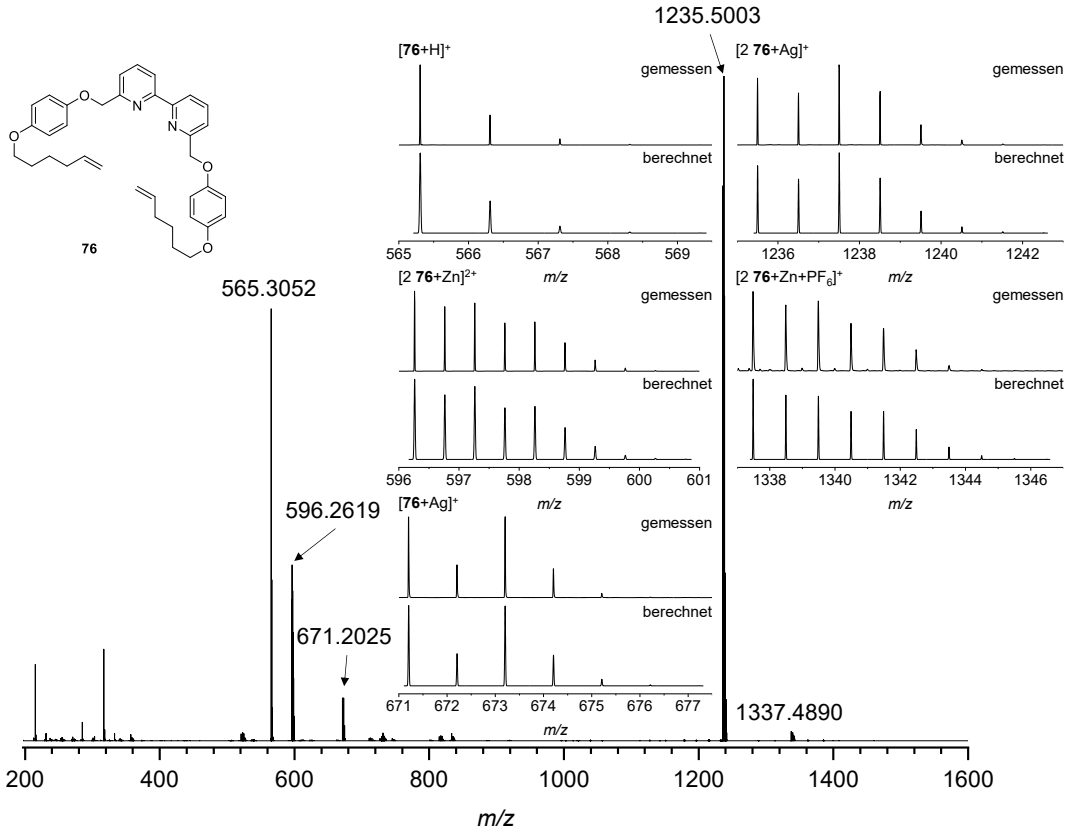


Abbildung 6.19. Elektrospray-Ionisations-Massenspektrum der Reaktionsmischung aus Käfig-Komplex **69**, Bipyridin-Derivat **76** sowie Silber(I)-hexafluorophosphat nach 20 Stunden Reaktionsdauer und Filtration durch einen Spritzenfilter. Zur Verbesserung der Ionsierbarkeit wurde Methanol zur Probe zugesetzt. Dargestellt sind die Isotopenmuster der prägnantesten Signale mit den berechneten Signalen der zuzuordnenden Komplexe.

Im Gegensatz zu **76** wurde bei der Verwendung von **77** im Reaktionsgemisch mittels Massenspektrometrie neben dem [**77**+H]$^+$-Kation (berechnet: m/z 565.3066, gemessen: m/z 565.3058) und [**77**+Ag]$^+$-Kation (berechnet: m/z 596.2628, gemessen: m/z 596.2623) zwei nicht zuordenbare Signale beobachtet (m/z 1293.4856 und m/z 1559.3356, Abbildung 6.20a). Aufgrund ihrer Isotopenmuster-Signaldifferenz von je $\Delta m/z = 1$ repräsentieren diese Signale einfach geladene Ionen. Daher kann für diese Signale eine Beteiligung des Käfigs **69** ausgeschlossen werden. Im Bereich von m/z 1000-1200 wurden hingegen Signale von dreifach bzw. vierfach geladenen Kationen beobachtet (Abbildung 6.20b), die für Kationen bestehend aus **69** sprechen. Aufgrund von geringem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis kann hierbei jedoch keine verlässliche Zuordnung der Signale erfolgen. Ebenso zeigen die Isotopenmuster aufgrund der hohen Anzahl an Atomen gaußkurvenähnliche Verläufe, was eine Zuordnung ebenfalls erschwert. Trotz dessen, dass mehrfach geladene Ionen unter Beteiligung des Käfigs gefunden wurden, sind deren Masse-zu-Ladung-Verhältnisse zu gering, als dass sie von Kombinationen aus **69** und **77** stammen könnten. Daher ist davon auszugehen, dass der Ligandenaustausch nicht zu der gewünschten Verbindung führte.

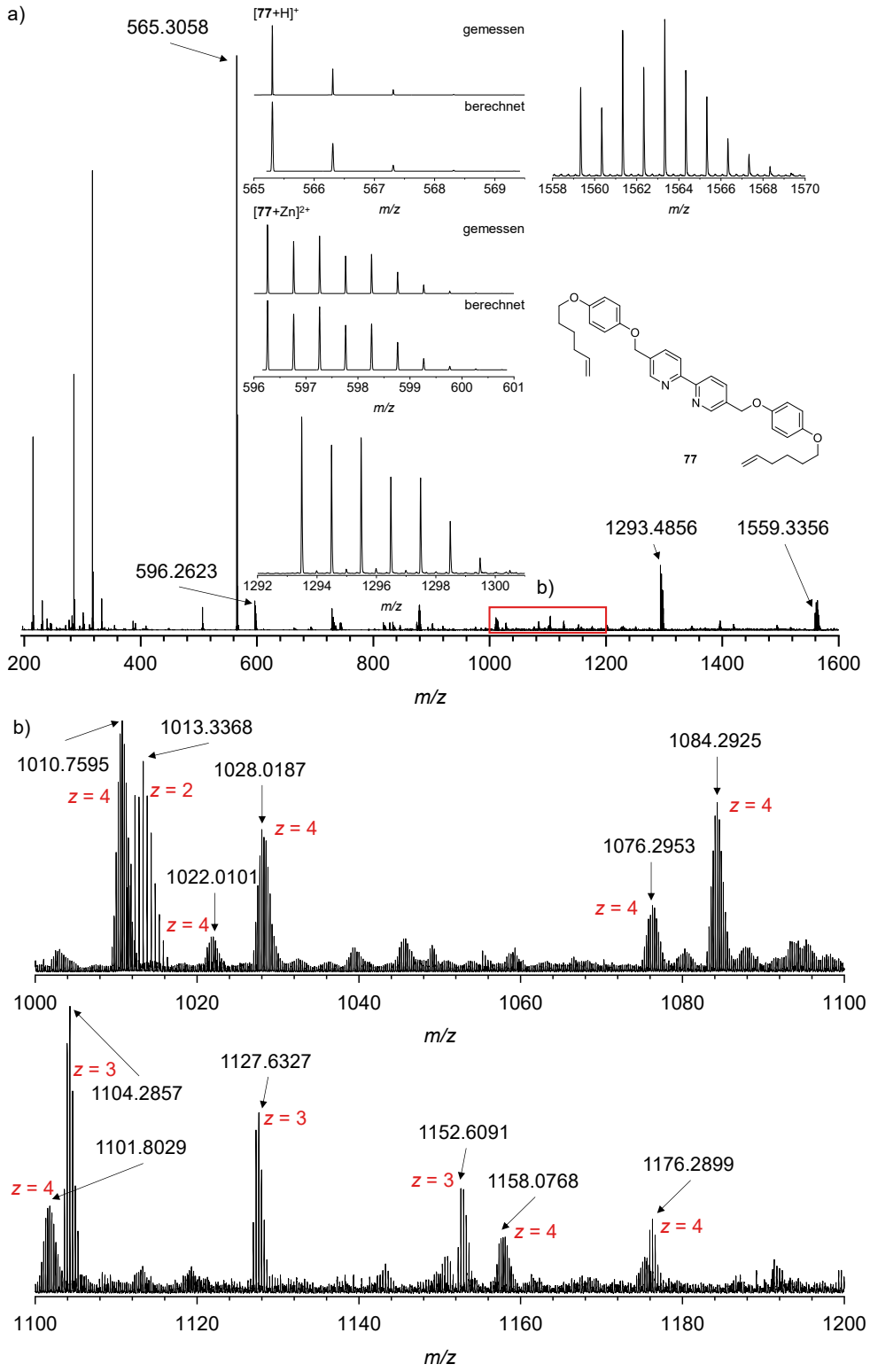


Abbildung 6.20. a) Elektrospray-Ionisations-Massenspektrum der Reaktionsmischung aus Käfig-Komplex **69**, Bipyridin-Derivat **77** sowie Silber(I)-hexafluorophosphat nach 20 Stunden Reaktionsdauer und Filtration durch einen Spritzenfilter. Zur Verbesserung der Ionsierbarkeit wurde Methanol zur vermessenen Probe zugesetzt. Dargestellt sind die Isotopenmuster der prägnantesten Signale mit den berechneten Signalen der zuzuordnenden Komplexe. Zu *m/z* 1293.4856 und *m/z* 1559.3356 konnten keine Komplexe zugeordnet werden. b) Ausschnitt von *m/z* 1000-1200 mit Markierung der intensivsten Signale und der Ladung der zugehörigen Kationen.

7 Exkurs: Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazinen

7.1 Reaktion zwischen Thiophenol und Hexamethylentetramin

Basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 4, dass Käfigverbindungen auf Basis von 3,6,15-Triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycen-Baustein **56** eine Erhöhung der Löslichkeit im Vergleich zu Kongeneren bestehend aus 2,7,14-Triaminotriptycen **4** hervorriefen, sollte Laura Naumann im Rahmen ihres Forschungspraktikums Thiophenol-Derivate der Käfige **60-63** synthetisieren. An den erhaltenen Derivaten sollte der Einfluss der Thio-Funktionalitäten im Vergleich zu Hydroxy-Gruppen in Bezug auf Komplexierung von Übergangsmetall-Kationen untersucht werden. Um Thio-Derivate der Aldehyd-Bausteine **5** und **57** zu erhalten, sollte die Duff-Formylierung von passenden Thiophenol-Vorläufern eingesetzt werden, da sie bei Phenol-Derivaten eine *ortho*-selektive Einführung von Aldehyd-Gruppen ermöglicht.[131]

Angewandt auf Thiophenol **80'** folgte aus der Duff-Formylierung nach wässriger Aufarbeitung sowie säulenchromatographischer Aufreinigung jedoch ein anderes Produkt als erwartet. Statt eines einfach (**80"**) oder zweifach formylierten Thiophenols (**80"'**) entstand ein 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin (**80**). Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Produkts (Abbildung 7.1a) zeigt ein Triplett angedeutet durch zwei Schultern (a, δ = 8.25 ppm, J = 1.9 ppm) sowie vier Aromaten-Protonen-Signale. Die Aromaten-Signale sind zwei Dubletts aus Dubletts (b, δ = 7.47 ppm, J = 7.6, 1.5 Hz; d, δ = 7.29 ppm, J = 7.8, 1.2 Hz) sowie zwei Tripletts aus Dubletts (c, δ = 7.38 ppm, J = 7.6, 1.5 Hz; e, δ = 7.26 ppm, J = 7.8, 1.2 Hz) mit dem Integralwert von je 1. Weiterhin wurde ein Dublett-Signal (f, δ = 4.78 ppm) mit einem Integralwert von 2 beobachtet, welches den Methylen-Protonen im Thiazin-Zyklus zugeordnet werden kann. Hierbei zeigte sich, dass die Kopplungskonstante gleich der von Signal a ist (J = 1.9 Hz), was auf eine ^{4}J-Kopplung beider Signale miteinander hindeutet. Für eine Kopplung dieser Signale spricht ebenfalls, dass sie die zu erwartenden Multiplizitäten aufweisen. Das zugehörige ^{1}H,^{1}H-Korrelationsspektrum (Abbildung 7.1b) bestätigt die Vermutung einer ^{4}J-Kopplung beider Signale im eindimensionalen Protonenspektrum durch ein Kreuzkorrelationssignal zwischen a und f. Zusätzlich konnte mittels Elementaranalyse das Auftreten von Stickstoff im Produkt nachgewiesen werden (berechnet: C_8H_7NS: C, 64.40%; H, 4.73%; N, 9.39%; gefunden: C, 64.30%; H, 5.16%; N, 9.79%).

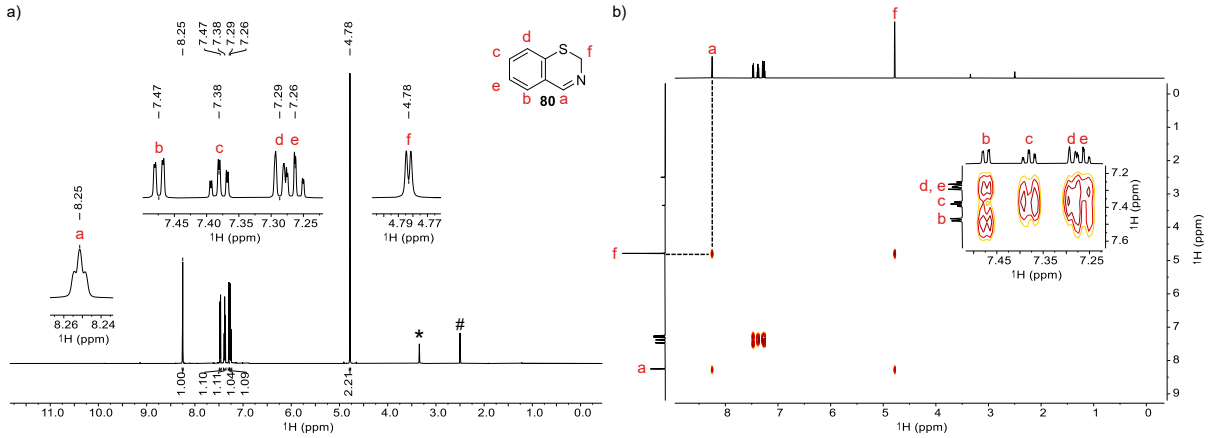


Abbildung 7.1. NMR-spektroskopische Untersuchungen (600 MHz, DMSO-d_6) des erhaltenen Produkts aus der Duff-Formylierung von Thiophenol **80'**. a) ^{1}H-NMR-Spektrum mit Vergrößerungen der erhaltenen Signale a-f. #: Spuren-Verunreinigung an unvollständig deuteriertem DMSO im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser. b) ^{1}H,^{1}H-Korrelationsspektrum mit Vergrößerung der Korrelationen zwischen den Signalen b-e. Die Kreuzkorrelation zwischen Signalen a und f ist mit gestrichelten Linien hervorgehoben.

Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen die Summenformel des 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazins **80** ($C_8H_7NS^+$: berechnet: m/z 149.0299, gemessen: m/z 149.0281, Abbildung 7.2). Ebenfalls konnte ein Fragment-Signal (m/z 121.0093), was aus einer Abspaltung von einem Methanimin-Radikal entstanden sein könnte, detektiert werden ([**80**-CH_2N]$^+$, berechnet: m/z 121.0106).

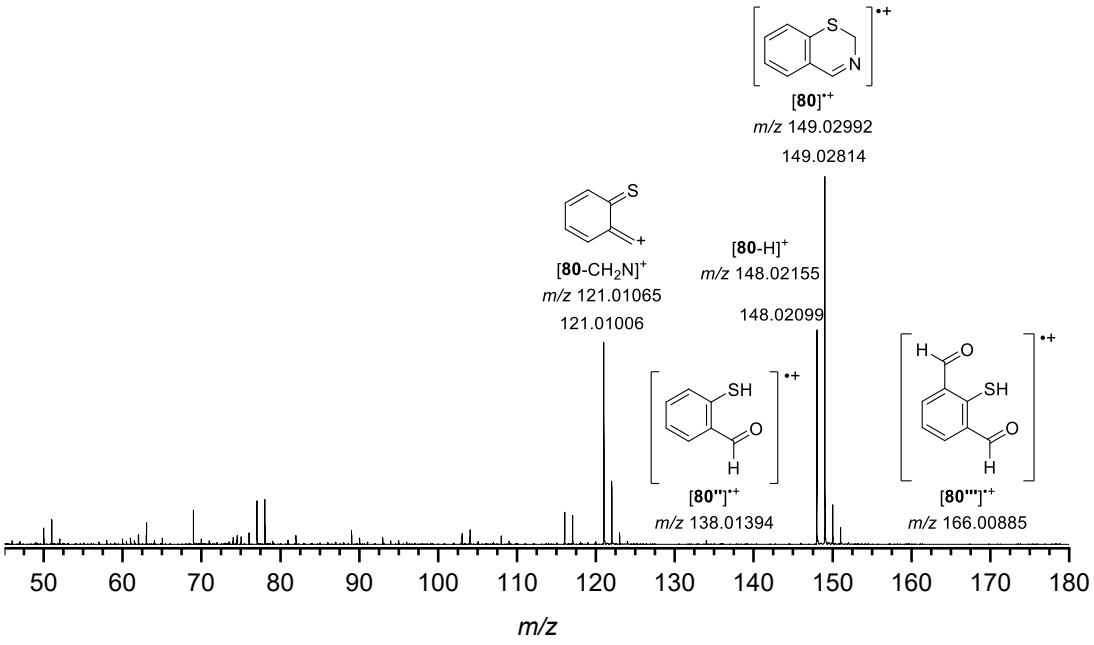
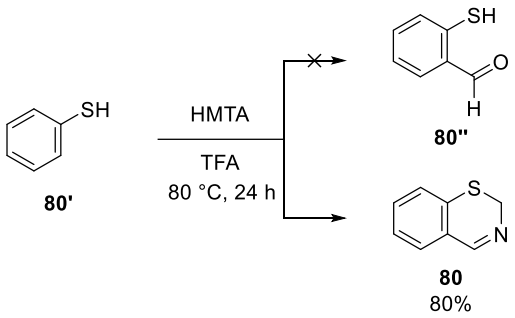


Abbildung 7.2. Elektronenstoßionisations-Massenspektrum des erhaltenen Produkts aus der Reaktion von Thiophenol mit Hexamethylentetramin. Von ausgewählten Signalen wurden die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse angegeben sowie mögliche Strukturen dargestellt. Die theoretischen Masse-zu-Ladung-Verhältnisse dieser Strukturen sind jeweils unter ihnen angegeben.

Da bewiesen wurde, dass bei der Reaktion von Thiophenol **80'** mit Hexamethylentetramin in Trifluoressigsäure um 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin **80** handelte. Konnte die Ausbeute mit 80% ermittelt werden (Schema 7.1).



Schema 7.1. Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin **80** anstelle von *o*-Formylthiophenol **80"** durch Reaktion von Thiophenol **80'** mit Hexamethylentetramin (HMTA) und Trifluoressigsäure. Thiophenol **80'** (324 mg, 2.94 mmol, 1 Äq.), HMTA (1.5 Äq.), TFA (5 mL), 80 °C, 24 h.

7.2 Anwendungen und bisherige Synthesen von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Derivaten

Seit Beginn des 21. Jahrhunderts erhielten Benzothiazin-Derivate zunehmend Aufmerksamkeit durch ihre biochemischen Aktivitäten. Sie können unter anderem als Bakterizide (Abbildung 7.3, **81**) eingesetzt werden.[132] Ebenso zeigten weitere Benzothiazin-Derivate eine Wirksamkeit als Zelltod-Inhibitoren (**82**)[133] und bei der Bekämpfung von Arthritis (**83**)[134] sowie Tuberkulose (**84-86**).[135] Hierbei werden bereits sowohl BTZ043 (**84**) als auch PBTZ169 (**85**) in klinischen Studien auf ihren Einsatz gegen Tuberkulose getestet. Weiterhin wurde herausgefunden, dass PD 404182 (**87**) sich *in vitro* als 3-Deoxy-D-*manno*-octulosonyl-8-phosphat-Synthase-Inhibitor eignete, was auf eine mögliche antibiotische Wirkung hindeutete. Aufgrund einer geringen Bioverfügbarkeit waren *in vivo*-Experimente jedoch nicht erfolgreich.[136] Ein Jahr später wurde für PD 404182 eine zusätzliche Wirksamkeit gegen HIV gefunden.[137]

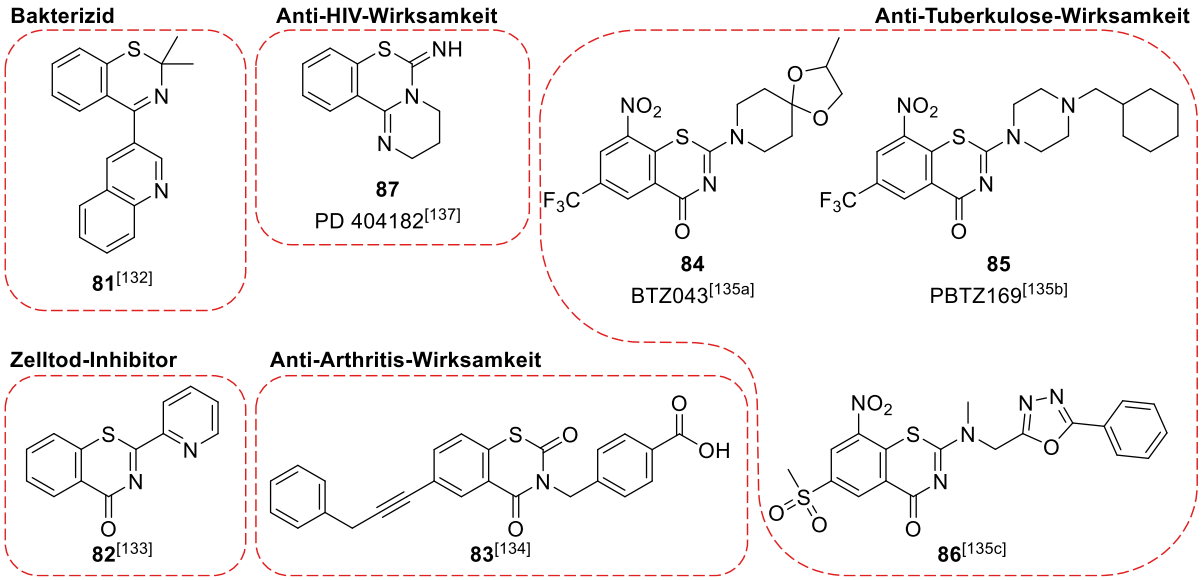
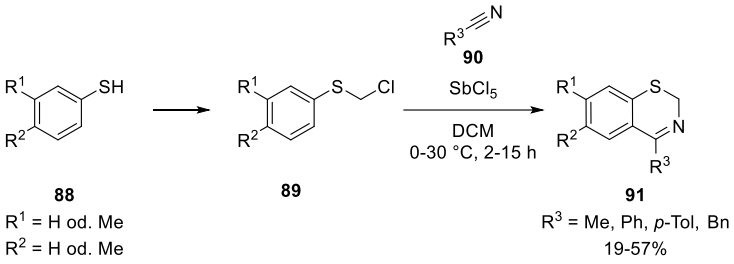


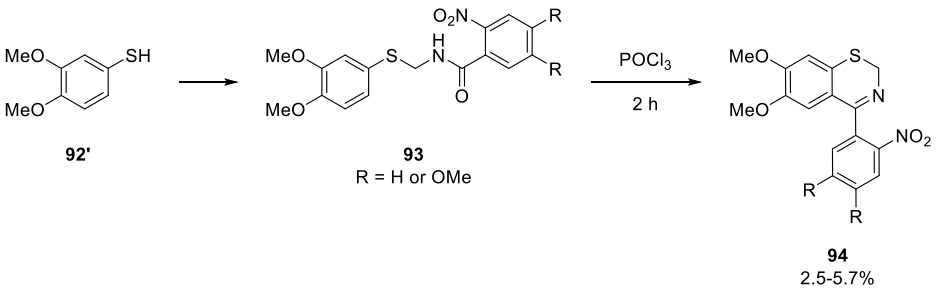
Abbildung 7.3. Eine Auswahl verschiedener Benzothiazin-Derivate sortiert nach ihren möglichen Anwendungsbereichen.[132-135, 137]

Die Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Derivaten mittels Ringschluss reicht bereits zurück bis in die 1980er und 1990er Jahre.[138] Hierbei wurden ausschließlich starke Lewis-Säuren wie Antimon(V)-chlorid[138a] oder Phosphoroxychlorid[138b] für den Aufbau der Thiazin-Einheit verwendet, was die Toleranz an verschiedenen chemischen Funktionalitäten einschränkte (Schema 7.2). Substrate mit zusätzlichen Lewis-basischen funktionellen Gruppen wie Carbonsäure-Derivate könnten mit diesen Reaktionsbedingungen nicht zum 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Produkt umgesetzt werden. Zusätzlich mussten die Thiopenol-Edukte (**88** und **92'**) vor der Zyklisierung in Chlormethylether (**89**) bzw. Amidomethylether (**93**) umgewandelt werden. Weiterhin war es mit diesen Methoden nur möglich, 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazine, die in der 4-Position substituiert waren, zu synthetisieren. Hexamethylentetramin (HMTA) wurde bereits in Kombination mit katalytische Mengen *p*-Toluolsulfonsäure (*p*TSA), um 2,4-Dimethylthiophenol in einen Aminothioether **96** zu überführen. Anschließend wurde Kupfer(II)-perchlorathexahydrat verwendet, um ein 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Kation **97** herzustellen.[139]

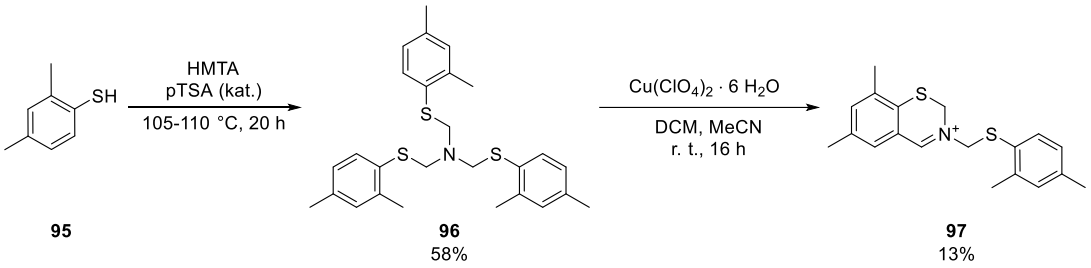
a) D. K. Thakur, Y. D. Vankar, *Synthesis* **1983**, *1983*, 223-225.



b) J. Szabó, E. Bani-Akoto, G. Dombi, G. Bernáth, L. Fodor, P. Sohár, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 1513-1517.



c) R. Huerta, A. Flores-Figueroa, V. M. Ugalde-Saldivar, I. Castillo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9510-9512.



Schema 7.2. Bisherige Synthesen von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin Derivaten. a) Antimon(V)-chlorid-vermittelte Zyklisierung von Chloromethylthioether **89**.[138a] b) Posphorylchlorid-vermittlete Zyklisierung von Amidothioether **93**.[138b] c) Zyklisierung von Aminothioether **96** unter Verwendung von Kupfer(II)-perchlorat-hexahydrat.[139]

Hexamethylentetramin und Trifluoressigsäure fanden bereits zur Herstellung von Chinazolin-Derivaten ausgehend von Anilinen Anwendung. Hierbei mussten die Anilin-Derivate in einer separaten Reaktionsstufe als Carbamate geschützt werden und es wurde Kaliumhexacyanoferrat(III) als Additiv benötigt.[140] Weiterhin wurden bereits 2*H*,4*H*-Benzo[e]- bzw. 2*H*,4*H*-Naphtho[2,1-e]- und 2*H*,4*H*-Naphtho[2,3-e][1,3]thiazin-Derivate in Acetonitril ausgehend von Thiophenol- bzw. Thionaphthol-Derivaten hergestellt. Hierbei wurde auf verschiedene *N*,*N'*,*N"*-substituierte 1,3,5-Triazinane zurückgegriffen. Dadurch konnten nur die am Stickstoff substituierten Produkte erhalten werden.[141]

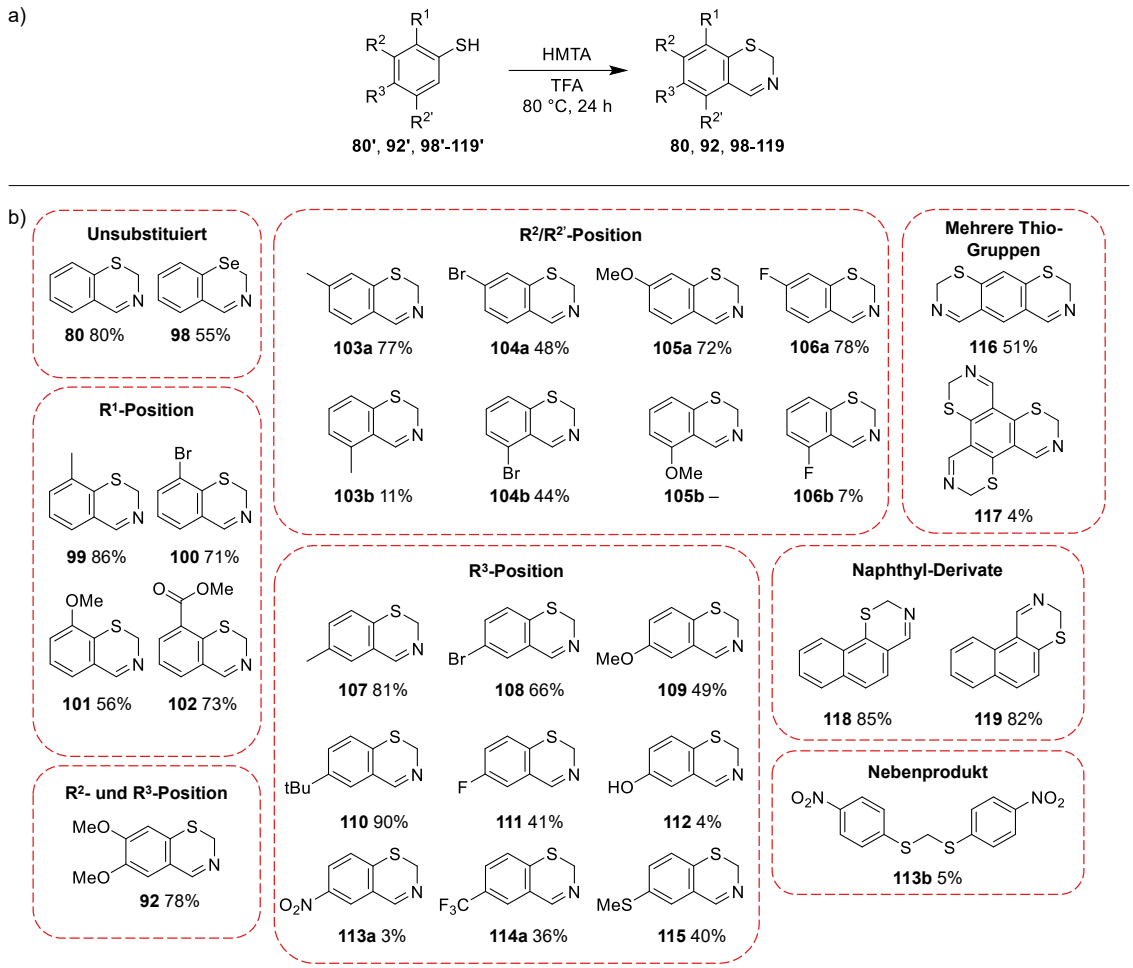
7.3 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Synthese mit verschieden substituierten Edukten

Der Einsatz von Hexamethylentetramin zur Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazinen eröffnet die Möglichkeit in 4-Position unsubstituierte Derivate in nur einem Reaktionsschritt herzustellen. Weiterhin ist die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Wasser deutlich geringer als unter den bisher bekannten Reaktionsbedingungen, da auf stark Lewis-saure Reagenzien verzichtet werden kann. Der Einsatz von Trifluoressigsäure als Lösungsmittel birgt den Vorteil, dass im Gegensatz zur katalytischen Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure die Zyklisierung zum 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin in einem Reaktionsschritt sowie ohne Hinzufügen von Kupfersalzen erfolgt. Zusätzlich findet mit Trifluoressigsäure keine Substitution am Stickstoff-Atom zur Bildung eines Kations statt. Die Substitution von Trifluoressigsäure mit Essigsäure führte unter den getesteten Reaktionsbedingungen zu keinem Umsatz von Verbindung **80'**. Dies bestätigt die Notwendigkeit einer starken Säure für diese Synthese.

Um die Toleranz der gefundenen Reaktionsbedingungen gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen und deren Einfluss auf die Ausbeute zu evaluieren, wurden Verbindungen **80**, **92** und **98-119** ausgehend von ihren Thiophenol-Vorläufern **80'**, **92'**, **98'-119'** synthetisiert (Schema 7.3). Bei Austausch der Thio-Gruppe von **80'** mit einer Selenol-Gruppe konnte 2*H*-Benzo[e][1,3]selenazin **98** in 55% Ausbeute erhalten werden. Hierbei zeigte sich, dass der Einfluss des Selen-Atoms zu einer Verringerung der Ausbeute im Vergleich zum Schwefel-Analogon **80** (80%) führte. Bei Einführung von Alkyl-Substituenten (**99**, **103a**, **103b**, **107** und **110**) erfolgte eine geringe Erhöhung der Ausbeuten (81-90%). Die Substitution von Thiophenol mit einem Methyl-Substituenten in R^2-Position zeigte zudem, dass sterisch weniger beanspruchte Reaktionsorte bevorzugt waren. Daraus ergab sich ein Verhältnis des erhaltenen Produktgemischs **103a** und **103b** von 7:1.

Im Gegensatz zu den Alkyl-Substituenten führte das Einführen von elektronenziehenden Substituenten (**100-102**, **108**, **109**, **111**, **113a**, **114a** und **115**, Schema 7.3b) zu einer Verringerung der Reaktivität und Ausbeute (3-73%). Dabei ergab die Synthese von nitrosubstituiertem Derivat **113a** die geringste Ausbeute (3%). Die geringe Ausbeute kann mit dem stark elektronenziehenden Effekt der Nitro-Gruppe über einen negativen mesomeren Effekt (-*M*-Effekt) in Verbindung stehen. Negative induktive Effekte (-*I*-Effekte) von Substituenten wie Brom- (**100**, 71%; **108**, 66%), Methoxy- (**109**, 49%), Fluor- (**111**, 41%), Trifluormethyl- (**114**, 36%) oder Methylsulfanyl-Substituenten (**115**, 40%) resultierten in geringeren Ausbeuteverlusten. Die Methoxyester-Gruppe in R^1-Position (**102**, 73%) übte nur einen geringen Effekt zur Ausbeute-Reduktion aus. Die höhere Ausbeute im Vergleich zur Nitro-Verbindung **113a** kann durch einen vergleichsweise schwachen -*M*-Effekt der Ester-Gruppe erklärt werden. Weiterhin beweist die Synthese von Verbindung **102**, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Derivate mit Carbonsäure-Derivaten als Substituenten synthetisierbar sind, was unter den herkömmlichen Methoden[138] nicht möglich war.

Für Verbindungen **104a-106b** ergaben sich kombinierte Ausbeuten aus je beiden möglichen Reaktionsprodukten, die im ähnlichen Bereich wie die der unsubstituierten Verbindung **80** bzw. alkylierten Verbindungen waren (**104a/104b**, 92%; **105a/105b**, 72%; **106a/106b**, 85%, Schema 7.3b). Diese ähnlich hohen Ausbeuten konnten entweder aus einer Reduktion des *-I*-Effekts aufgrund des größeren Abstandes der Substituenten zum Ort der Zyklisierung (**104a**, **105a**, **106a**) oder aus einem stärkeren positiven mesomeren-Effekt (*+M*-Effekt), der den *-I*-Effekt kompensierte (**104b**), resultiert sein. Trotz, dass die Gesamtausbeuten ähnlich zueinander waren, unterschieden sich die Produktselektivitäten deutlich. Die Verwendung von in R^2-Position bromsubstituiertem Thiophenol ergab ein 1.2:1.1 Verhältnis aus **104a** und **104b**, während **105a** als einziges Produkt entstand. Verglichen zu **106b** bildete sich Verbindung **106a** hingegen im elffachen Überschuss. Insbesondere im Vergleich zum bromsubstituierten **104b** zeigte das Fluor-Analogon **106b** nur eine Ausbeute von 7%, was auf einen sehr starken *-I*-Effekt und schwachen *+M*-Effekt bedingt durch die hohe Elektronegativität des Fluor-Atoms zurückzuführen ist.



Schema 7.3. Allgemeine Reaktionsbedingungen zur Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Derivaten **80**, **92** und **98-119** (a). Thiophenol-Derivat **80', 92', 98'-119'** (3 mmol), Hexamethylentetramin (HMTA, 1.5 Äq. pro Thio-Funktionalität), Trifluoressigsäure (TFA, 5 mL pro Thio-Funktionalität), 80 °C, 24 h. Synthetisierte Produkte **80**, **92** und **98-119** geordnet nach ihrem Substitutionsmuster mit Ausbeuten sind ebenfalls dargestellt (b).

Die Verwendung von *m*-Dithiophenol **116'** bzw. 1,3,5-Trithiophenol **117'** resultierte in einem Sinken der Ausbeuten, je höher die Anzahl der Thiol-Gruppen war (Schema 7.3b, **116**, 51%; **117**, 4%, Schema 7.3b). Dieses Sinken der Ausbeuten könnte dadurch erklärt werden, dass die erste gebildete Thiazin-Einheit durch das sehr Brønstedt-saure Lösungsmittel Trifluoressigsäure am Stickstoff-Atom protoniert wurde. Durch die Protonierung würde die Thiazin-Einheit einen ausgeprägten elektronenziehenden Effekt auf den Aromaten ausüben, was eine Folgesubstitution erschwerte.

Neben mehrfach thiolsubstituierten Verbindungen wurden auch weitere mehrfach substituierte Thiophenole getestet. Die Substitution mit zwei Methoxy-Gruppen in der R^2- und R^3-Position (Schema 7.3b, **92**, 78%, Schema 7.3b) zeigte ähnlich zu **105a** nur eine geringe Reduktion der Ausbeute. Ebenso konnten in R^2- und R^3-Position anellierte Aromaten für die Synthese von Naphthothiazin-Derivaten ohne Ausbeuteverlust (**118**, 85%; **119**, 82%) verwendet werden.

Zusätzlich zur Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse konnten von Verbindungen **92**, **100**, **112**, **114a**, **116**, **118** und **119** Kristalle erhalten werden, die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Abbildung 7.4). Hierbei kristallisierten alle Verbindungen bis auf **112** in monoklinen Raumgruppen (**100**, **114a**, **118**: $P2_1/c$; **92**, **119**: $P2_1/n$; **116**: Cc). Das Hydroxy-Derivat **112** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Ebenfalls war für fast alle Verbindungen die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle $Z = 4$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (**92**, **100**, **112**, **114a**, **118** und **119**). Nur Verbindung **116** kristallisierte mit $Z = 8$ und zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit. Verbindungen **100**, **114a** sowie **92** (Abbildung 7.4a-c) ordneten sich im Ziegelmauer-Motiv an, wobei jeweils zwei (**92** und **100**) bzw. vier (**114a**) unterschiedliche Orientierungen der Moleküle von auftraten. Die aromatischen Systeme von Verbindung **100** packten parallel versetzt im Abstand von $d_{C\cdots C} = 3.6$ Å (A). Weiterhin interagierten die Brom-Substituenten von je zwei Reihen an verschieden orientierten Molekülen über van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander (B, $d_{Br\cdots Br} = 3.6$ Å). Verbindung **92** ordnete sich mit Abständen von $d_{C\cdots C} = 3.6$ Å an (E). Weiterhin traten van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methylen-Einheiten und Sauerstoff-Atomen (F, $d_{C\cdots O} = 2.7$ Å), den Methyl-Gruppen und aromatischen π-Systemen (G, $d_{C\cdots C} = 3.7$ Å) sowie zwischen Schwefelatomen von verschiedenen Benzothiazin-Molekülen (H, $d_{S\cdots S} = 3.4$ Å) auf. Die Moleküle der trifluormethylsubstituierten Verbindung **114a** ordneten sich so an, dass Trifluormethyl-Gruppen von benachbarten Molekülen gegenüberstanden. Dabei traten CH,Stickstoff-Wechselwirkungen (C, $d_{C\cdots N} = 3.6$ Å) und T-förmig dazu van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Methylen-Einheiten und Aromaten auf (D, $d_{C\cdots C} = 3.7$ Å).

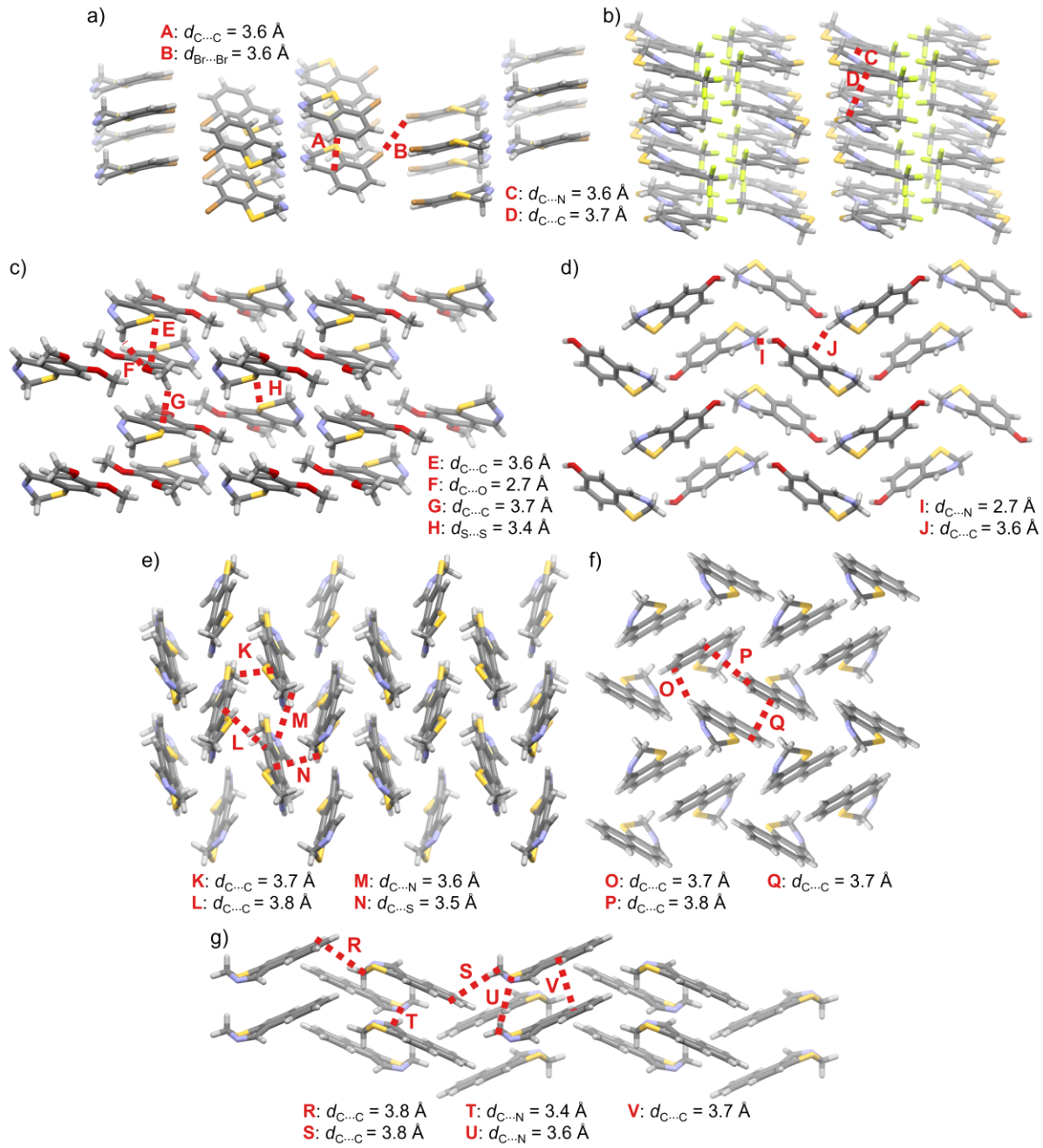


Abbildung 7.4. Einkristall-Röntgenstrukturen von Verbindungen **100** (a), **114a** (b), **92** (c), **112** (d), **116** (e), **118** (f) und **119** (g). Intermolekulare Wechselwirkungen sind mit gepunkteten Linien hervorgehoben. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, gelb: Schwefel, braun: Brom, grün-gelb: Fluor.

Im Gegensatz zu **92**, **100** und **114a** ordneten sich Verbindungen **112** und **116** im Fischgräten-Motiv ohne Stapelung der π-Systeme an (Abbildung 7.4d-e). Bei Verbindung **112** führte sich das Fischgräten-Muster durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Hydroxy-Gruppen und Stickstoff-Atomen der Thiazin-Einheiten fort (I, $d_{C\cdots N}$ = 2.7 Å). Ebenso erfolgten van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methylen-Einheiten und aromatischen Systemen (J, $d_{C\cdots C}$ = 3.6 Å), um das Muster aufzubauen. Anders als bei Verbindung **112**, wo eine Thiazin-Einheit auf einen Aromaten traf, wurde das Fischgräten-Muster von Verbindung **116** jeweils über die aromatischen Wasserstoff-Atome

aufgebaut (K, $d_{C\cdots C}$ = 3.7 Å; L, $d_{C\cdots C}$ = 3.8 Å). Weiterhin fanden van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Methylen-Gruppen und Stickstoff-Atomen (M, $d_{C\cdots N}$ = 3.6 Å) sowie Schwefel-Atomen und Aromaten statt (N, $d_{C\cdots S}$ = 3.5 Å). Ein Fischgräten-Motiv konnte ebenfalls bei der Kristallisation von **118** und **119** (Abbildung 7.4f-g) beobachtet werden. Zudem wiesen beide Verbindungen neben den T-förmigen auch parallel versetzte π-Stapelungen auf (Q, $d_{C\cdots C}$ = 3.7 Å; V, $d_{C\cdots C}$ = 3.7 Å). Bei beiden Verbindungen **118** und **119** unterschieden sich die T-förmigen Stapelungen. Verbindung **118** zeigte Stapelungen zwischen Kanten und Flächen von π-Systemen (O, $d_{C\cdots C}$ = 3.7 Å; P, $d_{C\cdots C}$ = 3.8 Å), während **119** van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Methylen-Einheiten und π-Systemen aufwies (R, $d_{C\cdots C}$ = 3.8 Å; S, $d_{C\cdots C}$ = 3.8 Å). Weiterhin interagierten die Imin-Einheiten von **119** untereinander (T, $d_{C\cdots N}$ = 3.4 Å) sowie mit Methylen-Gruppen (U, $d_{C\cdots N}$ = 3.6 Å).

Neben dem nitrosubstituierten 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin **113a** konnte auch ein Nebenprodukt **113b** bestehend aus zwei *p*-Nitrothiophenol-Einheiten, die über eine Methylen-Brücke verbrückt waren, in 5% Ausbeute erhalten werden (Schema 7.3b). Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Substanz **113b** (Abbildung 7.5a) weist zwei Multipletts im Aromaten-Bereich auf, die den beiden je *ortho*-ständigen Protonen-Paaren der *p*-Nitrothiophenol-Einheit zuzuordnen sind (a, δ = 8.18 ppm; b, δ = 7.64 ppm). Weiterhin wurde ein Singulett im aliphatischen Bereich (c, δ = 5.09 ppm) detektiert, welches die Methylen-Einheit des Thioethers repräsentiert. Zusätzlich zur NMR-spektroskopischen Untersuchung konnte **113b** als protisches Addukt [**113b**+H]$^+$ mittels Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation unter Atmosphärendruck (engl.: *atmospheric pressure chemical ionisation*, APCI; $C_{13}H_{11}N_2O_4S_2^+$: berechnet: *m/z* 323.0155; gemessen: *m/z* 323.0145, Abbildung 7.5b) sowie Elementaranalyse ($C_{13}H_{10}N_2O_4S_2$: berechnet: C, 48.44%; H, 3.13%; N, 19.89%. gemessen: C, 48.24%; H, 3.39%; N, 8.65%) nachgewiesen werden.

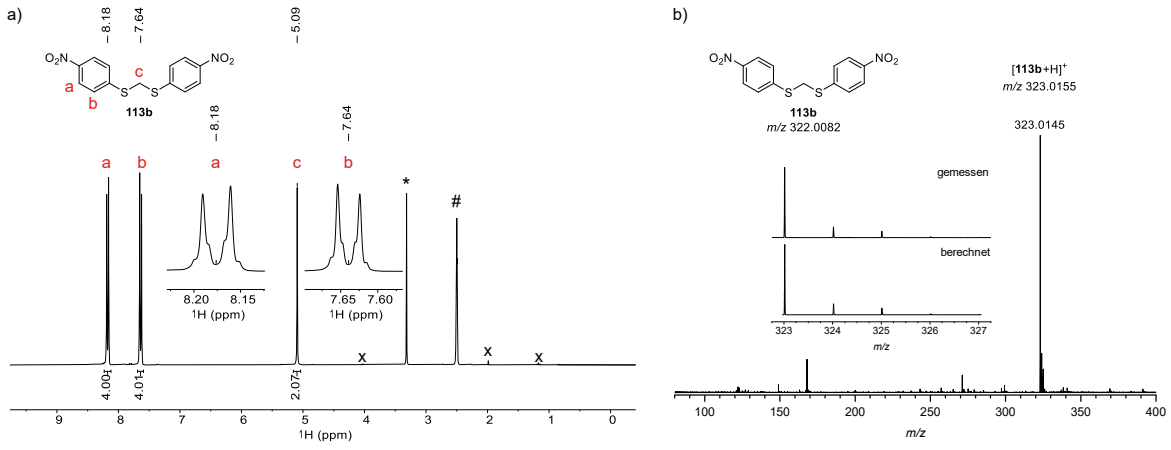


Abbildung 7.5. a) ^{1}H-NMR-Spektrum des Nebenprodukts **113b** aus der Synthese von 6-Nitro-2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin **113a**. #: Spurenverunreinigung an unvollständig deuteriertem Dimethylsulfoxid im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser. x: Ethylacetat. b) Massenspektrum mit chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck (engl.: *atmospheric pressure chemical ionisation*, APCI) von **113b** mit Vergrößerung des Bereichs *m/z* 322.75-327.25 und berechnetem Isotopenmuster für das Ion [**113b**+H]$^+$. Die berechneten Masse-zu-Ladung-Verhältnisse sind jeweils unter den Strukturen bzw. Addukten notiert.

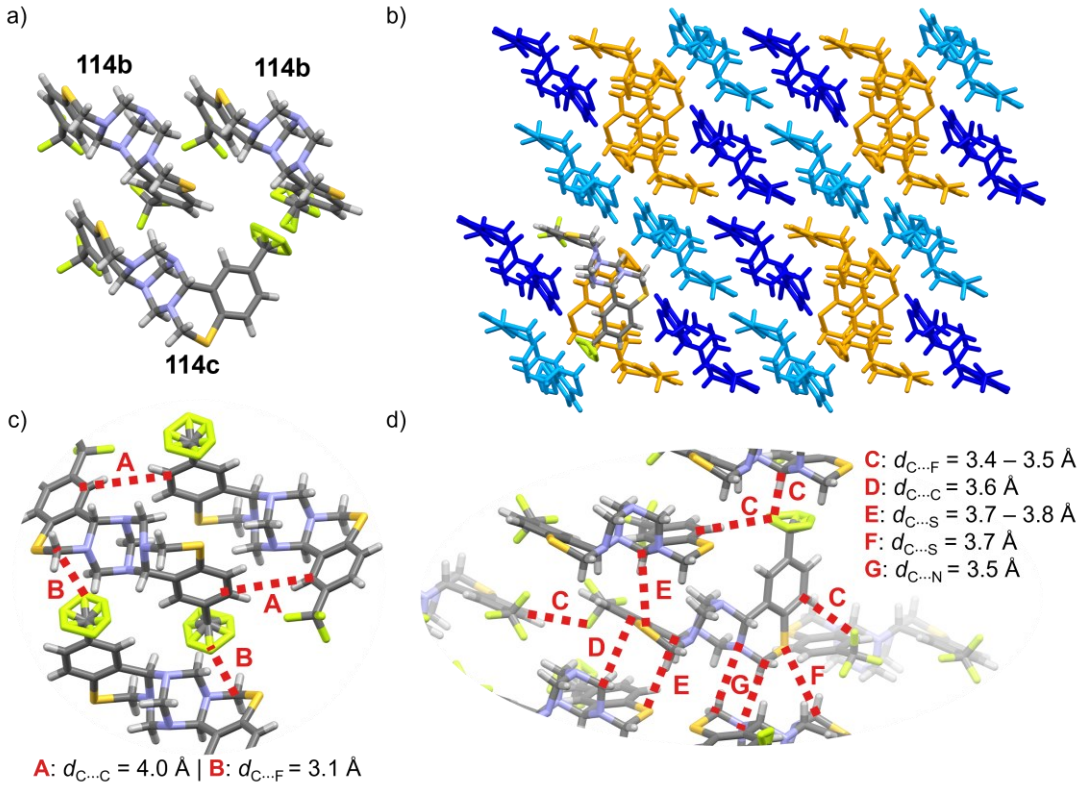
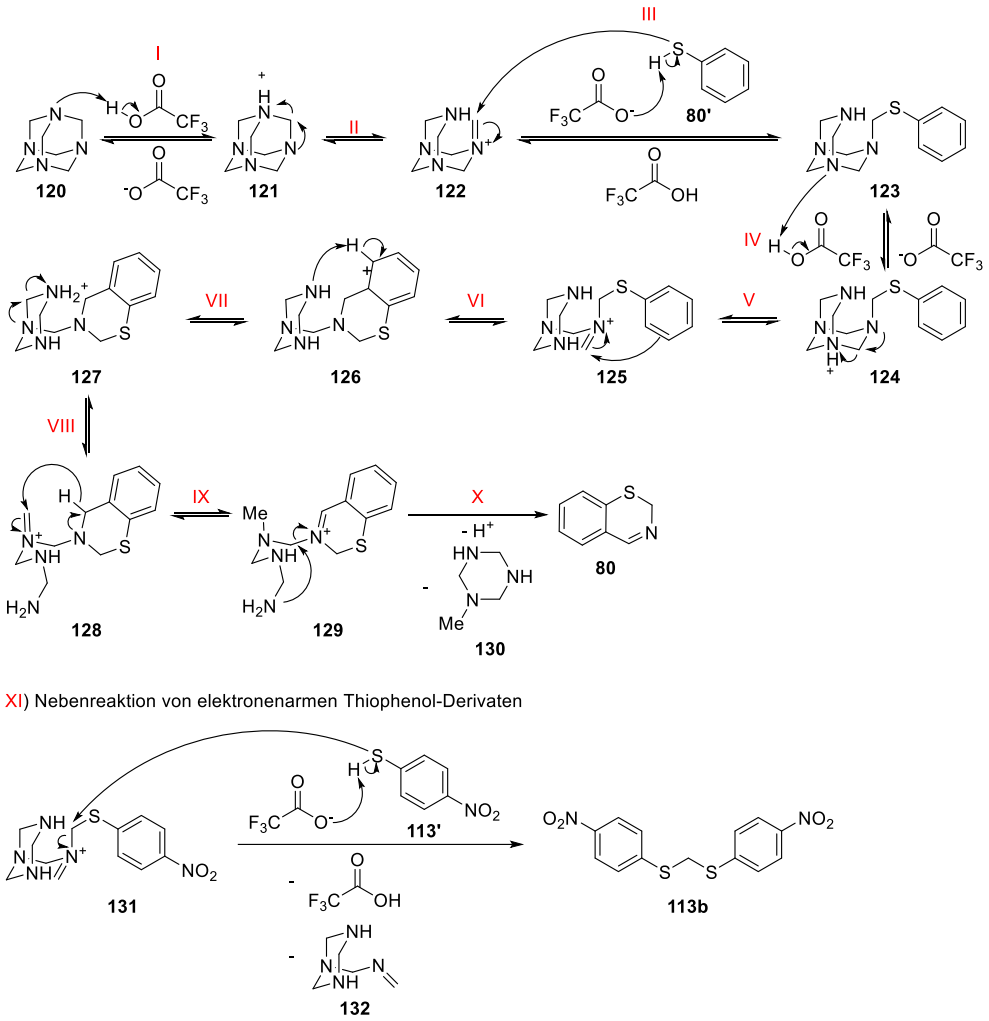


Abbildung 7.6. Einkristall-Röntgenstruktur der Nebenprodukte **114b** und **114c** im Stäbchenmodell. Einige Fluor-Atome konnten aufgrund ihrer Fehlordnung im Kristallgitter nicht eindeutig aufgelöst werden. a) Asymmetrische Einheit bestehend aus zwei Molekülen **114b** und einem Molekül **114c**. b) Packung einer 2x2x2-Elementarzellenpackung, worin symmetrisch äquivalente Moleküle dieselbe Farbe tragen. c und d) Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen **114b**-Molekülen (c) und **114b**- und **114c**-Molekülen (d). Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, blau: Stickstoff, gelb: Schwefel, grün-gelb: Fluor.

Neben **113b** wurden auch weitere Nebenprodukte der Benzothiazin-Bildung gefunden. Es konnten Spuren von Nebenprodukten aus einem Kristallisationsansatz von Verbindung **114a** erhalten werden, die sich nach erfolgter Einkristall-Röntgenstrukturanalytik als Cokristalle aus den Verbindungen **114b** und **114c** herausstellten (Abbildung 7.6a). Als Lösungsmittel wurde Ethylacetat verwendet und die Kristallisation erfolgte durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur. Bei Verbindungen **114b** und **114c** handelt es sich um Hexamethylentetramin-Einheiten, an denen eine je Methylen-Brücke gespalten und zwei Benzothiazin-Einheiten angefügt waren. Dabei sind die Benzothiazin-Gruppen in **114b** parallel und in **114c** T-förmig zueinander ausgerichtet. Beide Verbindungen kristallisierten zusammen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 6$ und drei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wovon zweimal **114b** und einmal **114c** auftraten. Die Moleküle ordneten sich in einer Schichtstruktur an, in der je abwechselnd eine Schicht an **114b** (hellblau, Abbildung 7.6b) und eine weitere Schicht aus einer Kombination von **114b** (dunkelblau) und **114c** (orange) auftraten. Dabei wechselwirkten die Moleküle **114c** miteinander über van-der-Waals-Wechselwirkungen von aromatischen CH-Einheiten (A, $d_{C\cdots C}$ = 4.0 Å, Abbildung 7.6c) sowie zwischen Methylen-Einheiten und Fluor-Atomen (B, $d_{C\cdots F}$ = 3.1 Å). Mit Verbindung **114b** bildete **114c** ähnliche Wechselwirkungen aus (C, $d_{C\cdots F}$ = 3.4 – 3.5 Å, Abbildung 7.6d). Zusätzlich erfolgten

CH, π-Wechselwirkungen (D, $d_{C\cdots C}$ = 3.6 Å) sowie van-der-Waals-Wechselwirkungen mit Schwefel-Atomen (E, $d_{C\cdots S}$ = 3.7 – 3.8 Å, F, $d_{C\cdots S}$ = 3.7 Å) und Stickstoff-Atomen (G, $d_{C\cdots N}$ = 3.5 Å).



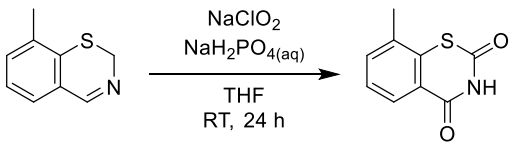
Schema 7.4. Möglicher Reaktionsmechanismus der Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazinen und Nebenprodukt **113b**.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Reaktionsbedingungen zu denen der Duff-Reaktion[142] könnte ein möglicher Mechanismus ebenfalls bei der Spaltung von Hexamethylentetramin **120** infolge der Protonierung zu Iminium-Ion **122** beginnen (Schritte I und II, Schema 7.4), Aufgrund der höheren Nucleophilie von Thio-Gruppen als von Hydroxy-Gruppen, könnte **80'** eher eine nucleophile Addition mit seiner Thio-Gruppe an die Iminium-Einheit von **122** ausführen als in einer elektrophilen aromatischen Substitution zu reagieren (Schritt III). Eine weitere säureinduzierte Öffnung der Hexamethylentetramin-Einheit könnte wieder ein Iminium-Ion generieren (Schritte IV und V). Aufgrund der räumlichen Nähe der Phenyl-Gruppe von **125** zum Iminium-Ion könnte bevorzugt zu einer zweiten intermolekularen nucleophilen Addition eines weiteren Moleküls **80'** eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution von **125** erfolgen und den Thiazin-Zyklus aufbauen (Schritt VI). Nach der Rearomatisierung (Schritt VII) und einer weiteren Hexamethylentetramin-Öffnung (Schritt VIII) könnte eine intramolekulare 1,5-

Hydridverschiebung das höher substituierte und somit stabilere Iminium-Ion **129** generieren (Schritt IX). Eine intramolekulare nucleophile Substitution könnte im letzten Schritt unter Ausbildung von *N*-Methyl-1,3,5-triazinan **130** zu 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin **80** führen (Schritt X). Da elektronenärmere Thiophenol-Verbindungen nur in geringeren Ausbeuten zu ihren 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Derivaten reagierten, ist die Beteiligung einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion (Schritt VI) während des Mechanismus anzunehmen. Davon ausgehend könnte die Bildung des Nebenprodukts **113b** bei der Reaktion von **113'** erklärt werden. Aufgrund des ausgeprägten Elektronenzugs der Nitro-Gruppe von **113'** könnte dies die intramolekulare elektrophile aromatische Substitutionsreaktion so gehemmt haben, dass eine intermolekulare nucleophile Substitutionsreaktion an **131** ablaufen konnte (Schritt XI).

7.4 Pinnick-Oxidation zur weiteren Funktionalisierung

Häufig sind die pharmakologisch aktiven Substanzen mit Benzo[e][1,3]thiazin-Grundkörper einfach (**82**) oder zweifach oxidierte Analoga (**83-87**). Diese Verbindungen wurden entweder durch die Kupplung von aromatischen Carbonsäure-Derivaten mit Isocyanat-Verbindungen[134] oder durch die Umwandlung in Benzoylisothiocyanaten mit anschließender Additions-Eliminierungs-Reaktion von Aminen bei gleichzeitiger Ausbildung des Thiazin-Zyklus durch nucleophile aromatische Substitution[135c, 143] erhalten. Für die Herstellung von Verbindung **87** wurde zudem Schwefelkohlenstoff sowie Bromcyanid benötigt.[137, 144]



99 **133** 22%

Schema 7.5. Zweifache Oxidation von Benzothiazin-Derivat **99** zu 8-Methyl-2*H*-benzo[e][1,3]thiazin-2,4(3*H*)-dion **133**. Im Vergleich zur literaturbekannten Pinnick-Oxidation von Mohamed *et al.*[83] zur Synthese von 3,4-Dihydroisochinolin-1(2*H*)-on aus 3,4-Dihydroisochinolin musste kein 2-Methyl-2-buten verwendet werden.

Eine weniger aufwendige und weniger gefährliche Möglichkeit, diese Moleküle herzustellen, könnte darin bestehen, den Thiazin-Zyklus zuerst aufzubauen und anschließend zu oxidieren und weitergehend zu substituieren. Dazu wurde Verbindung **133** in einer abgewandelten Pinnick-Oxidation von Mohamed *et al.*, die sie zur Synthese von 3,4-Dihydroisochinolin-1(2*H*)-on aus 3,4-Dihydroisochinolin nutzten,[83] in 22% Ausbeute hergestellt (Schema 7.5). Die Bildung des Produkts **133** konnte mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **133** (Abbildung 7.7a) zeigt eine leichte Tieffeld-Verschiebung der aromatischen Signale f-g (δ = 7.31 ppm und δ = 7.17 ppm), wobei das Proton H^f aufgrund der Nähe zur entstandenen Carbonyl-Gruppe die höchste Verschiebung aufweist (δ = 8.10 ppm). Ebenso trat anstelle des Imin-Protonen-

Tripletts d (δ = 8.23 ppm) das Imid-Protonen-Singulett c (δ = 12.45 ppm). Die Oxidation des Kohlenstoff-Atoms C^d zur Carbonyl-Gruppe konnte ebenso im ^{13}C-NMR-Spektrum durch eine leichte Tieffeld-Verschiebung des zum Kohlenstoff-Kern zugehörigen Signals beobachtet werden (Signal d, Erhöhung von δ = 160.6 ppm zu δ = 163.9 ppm, Abbildung 7.7b). Außerdem entstand ein zweites Carbonyl-Signal (δ = 163.1 ppm), welches dem Kohlenstoff-Kern C^b zuzuordnen ist. In der Konsequenz wurde kein Methylen-Signal (**99**: Signal b, δ = 47.1 ppm) detektiert. Anders als bei der Oxidation von 3,4-Dihydroisochinolin von Mohamed *et al.*[83] erfolgte sowohl eine Oxidation des sp^2- als auch des sp^3-hybridisierten Kohlenstoff-Atoms in Nachbarschaft zum Stickstoff-Atom.

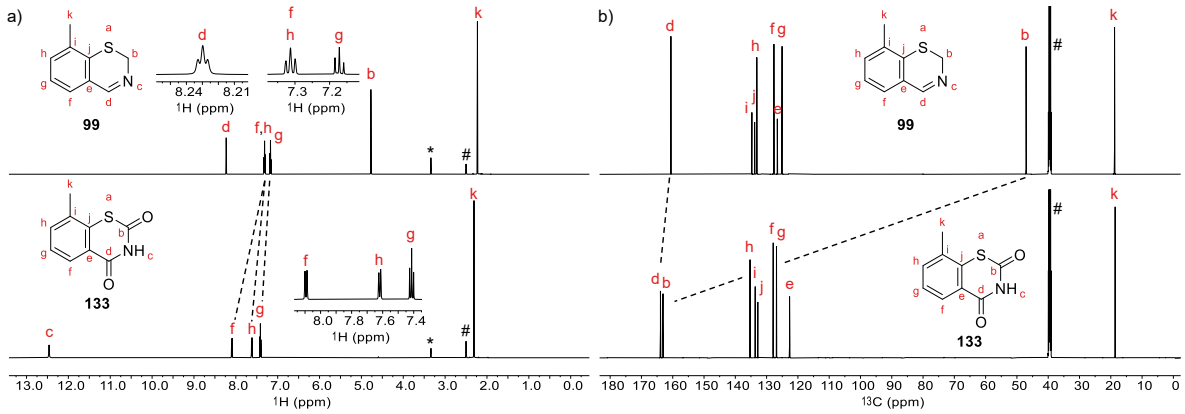


Abbildung 7.7. Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren (600 MHz, DMSO-d$_6$, a) und ^{13}C-NMR-Spektren (150 MHz, DMSO-d$_6$, b) der Verbindungen **99** und **133**. Für vollständige Spektren mit chemischen Verschiebungen und Integralwerten siehe Appendix, Figure D.64, Figure D.65, Figure D.193 und Figure D.194. Prägnante Signalverschiebungen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. #: Spurenverunreinigung an partiell deuteriertem DMSO im deuterierten Lösungsmittel. *: Wasser.

Im Gegensatz zu den Kohlenstoff-Atomen der Thiazin-Einheit fand keine Oxidation des Schwefel-Atoms statt. Dies konnte mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden, da nur die Spezies **133** ($C_9H_7NO_2S^+$: berechnet: 193.0192, gemessen: 193.0191.) und kein weiter oxidiertes Derivat detektiert wurde (Abbildung 7.8). Ebenso bestätigte die Elementaranalyse die Summenformel $C_9H_7NO_2S$ (berechnet: C, 55.95; H, 3.65; N, 7.25; gemessen: C, 55.93; H, 3.81; N, 7.25). Abhebend von bereits bekannten Methoden zur selektiven Oxidation des Schwefels von Fodor *et al.*[145] und Voss *et al.*[146] eignet sich somit die Verwendung von Natriumchlorit als Oxidans zur selektiven Oxidation beider Kohlenstoff-Atome im Thiazin-Zyklus.

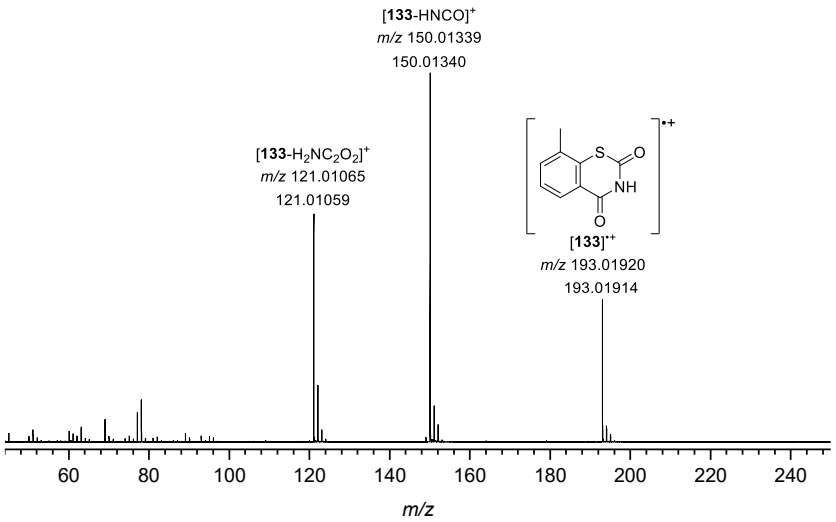


Abbildung 7.8. Elektronenstoßionisations-Massenspektrum (positive Polarisation) von Verbindung **133** mit Hervorhebung von charakteristischen Signalen und den dazu berechneten Masse-zu-Ladung-Verhältnissen von übereinstimmenden Fragmenten.

Als weiteren Strukturbeweis wurden erhaltene Kristalle aus thermischer Umkristallisierung mit Ethanol mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalytik untersucht (Abbildung 7.9). Verbindung **133** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund von intermolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen je zwei Imid-Einheiten (A, $d_{N\cdots O} = 2.9$ Å, Abbildung 7.9a) und van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen sowohl einer Carbonyl-Gruppe und einem Aromaten (B, $d_{C\cdots O} = 3.3$ Å) als auch zwischen zwei Aromaten (C, $d_{C\cdots C} = 3.8$ Å) erfolgte die Ausbildung von gespiegelt-versetzen Packungen der Moleküle. Diese Packungen aus je zwei Reihen an Molekülen interagierten in derselben Lage jeweils über van-der-Waals-Wechselwirkungen von Methyl-Gruppen mit Schwefel-Atomen (D, $d_{C\cdots S} = 3.8$ Å), mit anderen Methyl-Gruppen (E, $d_{C\cdots C} = 4.1$ Å) sowie mit Aromaten (F, $d_{C\cdots C} = 4.1$ Å). Weiterhin war das Packungsverhalten mehrerer Lagen an Molekülen antiparallel versetzt um je ein halbes Molekül (Abbildung 7.9b) mit Abständen der einzelnen Lagen von $d_{C\cdots C} = 3.5$ Å (G, Abbildung 7.9b und c) zueinander.

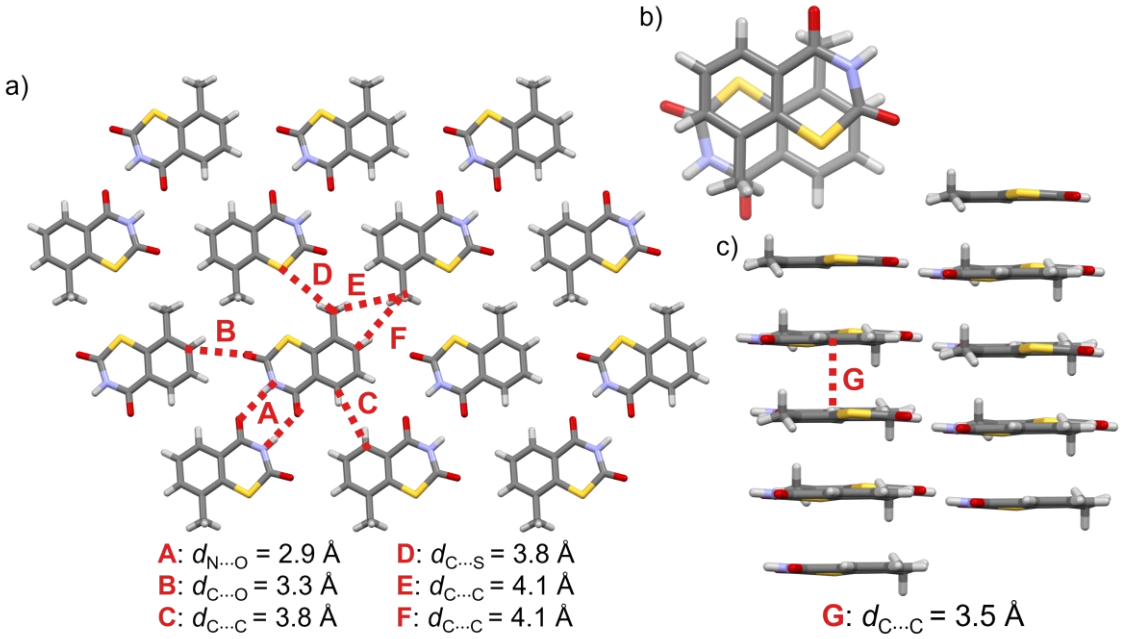


Abbildung 7.9. Einkristall-Röntgenstruktur von Verbindung **133**. a) Darstellung einer Lage an 8-Methyl-2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-2,4(3*H*)-dion-Molekülen mit den wichtigsten intermolekularen Wechselwirkungen A-F. b) Elementarzelle von **133**. Die einzelnen Moleküllagen, die aus der Elementarzelle resultierten, ordneten sich antiparallel versetzt um ein halbes Molekül an. c) Seitenansicht einer 2x2x2-Elementarzelle mit dem Abstand G der einzelnen Lagen. Elementfarben: grau: Kohlenstoff, farblos: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, gelb: Schwefel.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Rigide organische Käfigverbindungen eignen sich besonders für Wirt-Gast-Anwendungen wie Gasseparation. Aus der höheren Rigidität folgt häufig eine Verringerung der Löslichkeit, was Anwendungen in Lösung ausschließt und den Versuch, kristalline Modifikationen zu erhalten, erschwert.

Basierend auf Erkenntnissen von Schneider *et al.*[21d, 34] sowie Elbert *et al.*[21e] konnten die schwer löslichen Käfige **10**-**12** aus der Reaktionsmischung kristallisiert werden. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigte unter Ausbildung von π,π-Stapelungen ein dichtes Packungsmuster der Käfige. Mit den erhaltenen Käfigen konnten BET-Oberflächen von $SA_{\mathrm{BET}} = 1197\ \mathrm{m^2\ g^{-1}}$ ($\mathbf{10_{kr}}$) bis $SA_{\mathrm{BET}} = 1881\ \mathrm{m^2\ g^{-1}}$ ($\mathbf{11_{kr2}}$) erzielt werden. Weiterhin konnte durch die Synthese von weniger kristallinen bis amorphen Modifikationen ($\mathbf{10_{am}}$ und $\mathbf{12_{kr/am}}$) gezeigt werden, dass sich durch geringere Kristallinität zwar die Aufnahmekapazitäten verringerten, die Kohlenstoffdioxid- und Methan-Selektivitäten wurden jedoch erhöht.

Auf der Basis der Bachelorthesis von Sarah Feierabend[87] wurde die von ihr entwickelte Synthese von 1,8,13-Trihexyloxy-3,6,15-triaminotriptycen **56** reproduziert, wobei die Ausbeute der letzten Reaktionsstufe erhöht werden konnte. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der daraus erhaltenen Käfige **60**-**63** bestätigte die Hexyloxy-Substituenten als Grund für deren verbesserte Löslichkeit. Die Käfigbildung wurde mittels NMR-Spektroskopie in Lösung und Recycling-Gel-Permeations-Chromatographie untersucht, was schließen ließ, dass der [4+6]-*exo*-Käfig **62** sowie der [4+4]-Kubus **63** thermodynamisch bevorzugte Produkte waren. Dies stellte einen Gegensatz zu dem schwer löslichen Pendant **12** dar, welches nach den Untersuchungen von Elbert *et al.*[21e] ein kinetisch bevorzugtes Produkt war. Stabilitätstests in Lösung zeigten zudem, dass der [4+4]-Kubus **63** aufgrund seiner tritopen Aldehyd-Bausteine die höchste Stabilität unter den getesteten Käfige hatte.

Bedingt durch die Möglichkeit der *exo*-Funktionalisierung von Käfig **62** konnte ein Hexen-Derivat **64** synthetisiert werden, welches auf seine Einsetzbarkeit im 3D-Druck mittels Zwei-Photonen-Lithographie untersucht wurde. Hierbei waren die Käfig-Moleküle so reaktiv, dass neben der gewollten auch spontane Polymerisation auftrat. Versuche zur Reduktion der spontanen Polymerisation durch Zugabe von Radikalfängern führten zu keiner Verbesserung der Stabilität der Verbindung.

Zur Synthese von gemischten Catenanen aus Käfigen und Makrozyklen unter Einsatz von Metall-Templaten wurde der pyridinbasierte Amin-Käfig **66** hergestellt. Käfig **66** bildete mit Zink(II)-chlorid Käfig-Komplex **69** in 68% Ausbeute aus. Die Einkristall-Röntgenstruktur von **69** zeigte, dass sich innerhalb des Käfig-Komplexes je zwei verzerrt trigonal-bipyramidale und vier verzerrt tetraedrische Zink(II)-Komplexe bildeten. Für die Bildung der Catenane wurden zwei zueinander konstitutionsisomere Bipyridin-Derivate **76** und **77** synthetisiert, welche sich jedoch nicht für den Ligandenaustausch mit den Chlorid-Liganden von **69** eigneten.

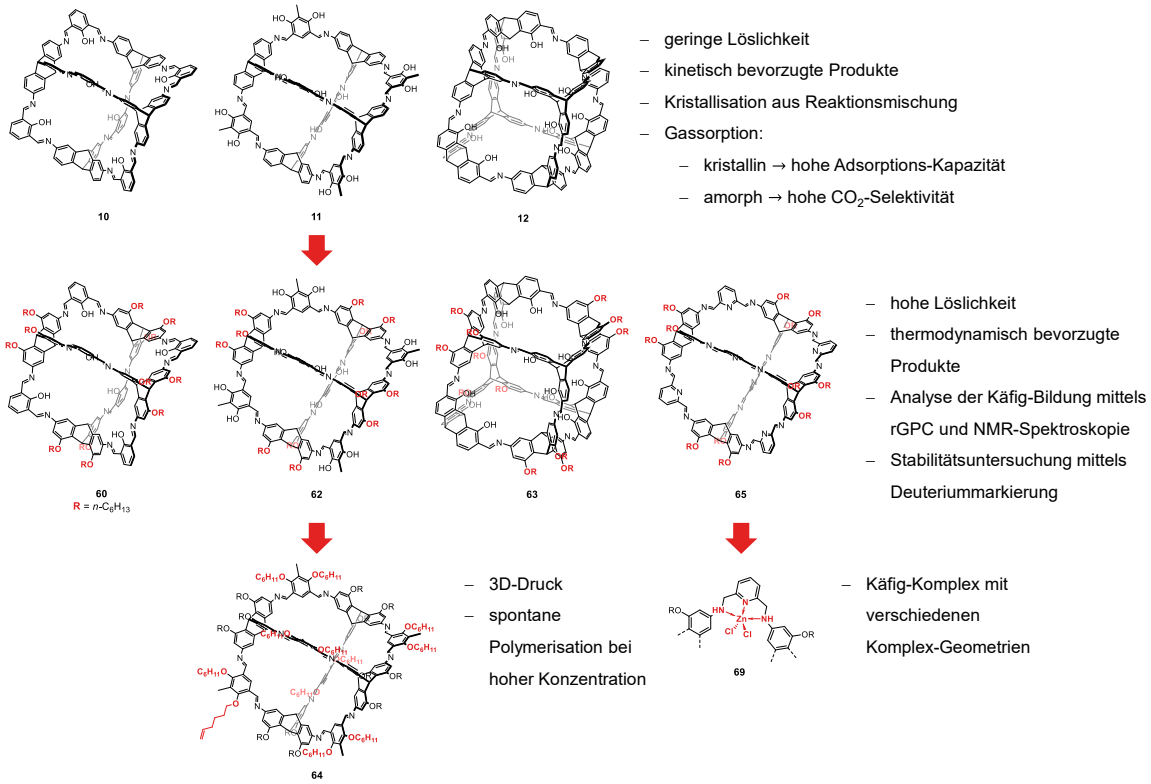


Abbildung 8.1. Zusammenfassung der käfigbasierten Projekte aus Kapiteln 3-6.

Bei einer geplanten Duff-Formylierung von Thiophenol wurde eine neue Synthese von 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazinen unter Verwendung von Hexamethylentetramin und Trifluoressigsäure entdeckt. Zur Untersuchung der Chemoselektivität dieser Reaktion wurden verschiedene 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-Derivate synthetisiert, wobei die Umsetzung von elektronenreichen Aromaten Ausbeuten bis zu 90% (**110**) ergab. Weiterhin konnte Derivat **99** zum zweifach oxidierten 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-2,4(3*H*)-dion **133** unter Verwendung von Pinnick-Bedingungen umgewandelt werden. Aufgrund der pharmakologischen Aktivität von Substanzen mit 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin- bzw. 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazin-2,4(3*H*)-dion-Grundgerüst könnten die hier entwickelten Reaktionen Verwendung in der Synthese von zukünftigen Pharmazeutika finden.

Die vorliegende Arbeit trug dazu bei, die intermolekularen Wechselwirkungen von unlöslichen Käfigverbindungen näher zu verstehen und sie zu nutzen, um hohe Gassorptionskapazitäten bzw. -selektivitäten zu erzielen. Ebenso wurden diese Wechselwirkungen gezielt unterbrochen, um die Löslichkeit zu erhöhen und die dynamischen Prozesse bei der Käfig-Bildung näher zu untersuchen. Anwendungsfelder wie der 3D-Druck von Käfigverbindungen sowie die Bildung von Käfig-Metall-Komplexen konnten ebenfalls aus diesen Erkenntnissen näher erschlossen werden. Abschließend bietet das hexyloxysubstituierte Triaminotriptycen **56** das Potential zur Darstellung von weiteren rigiden löslichen triptycenbasierten Käfigen, bspw. durch Reaktion mit Phenanthrolin-, Pyrrol- oder Thiophen-Aldehyden, oder zur Ausbildung von fluoreszenten Boranil-Käfigen durch Postfunktionalisierung der Salicylimin-Käfige **62** und **63**.

Literaturverzeichnis

[1] a) T. Mitra, K. E. Jelfs, M. Schmidtmann, A. Ahmed, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 276-281; b) L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 954-960; c) J. Huang, X. Han, S. Yang, Y. Cao, C. Yuan, Y. Liu, J. Wang, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8996-9003.

[2] a) T. H. Chen, I. Popov, W. Kaveevivitchai, Y. C. Chuang, Y. S. Chen, O. Daugulis, A. J. Jacobson, O. S. Miljanic, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5131; b) R. K. Motkuri, H. V. Annapureddy, M. Vijaykumar, H. T. Schaef, P. F. Martin, B. P. McGrail, L. X. Dang, R. Krishna, P. K. Thallapally, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4368; c) T. Kunde, E. Nieland, H. V. Schröder, C. A. Schalley, B. M. Schmidt, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4761-4764; d) M. M. Deegan, M. R. Dworzak, A. J. Gosselin, K. J. Korman, E. D. Bloch, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4531-4547; e) E. Martinez-Ahumada, D. He, V. Berryman, A. Lopez-Olvera, M. Hernandez, V. Jancik, V. Martis, M. A. Vera, E. Lima, D. J. Parker, A. I. Cooper, I. A. Ibarra, M. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17556-17563; f) K. Tian, S. M. Elbert, X. Y. Hu, T. Kirschbaum, W. S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2202290.

[3] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.

[4] a) T. Hasell, A. I. Cooper, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16053 ; b) K. Ono, N. Iwasawa, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17856-17868; c) K. Acharyya, P. S. Mukherjee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8640-8653; d) D. Hu, J. Zhang, M. Liu, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 11333-11346; e) X. Yang, Z. Ullah, J. F. Stoddart, C. T. Yavuz, *Chem. Rev.* **2023**.

[5] a) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488-1508; b) L. Adriaenssens, P. Ballester, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3261-3277.

[6] a) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369-378; b) D. Zhang, T. K. Ronson, Y. Q. Zou, J. R. Nitschke, *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 168-182.

[7] H. Wang, Y. Jin, N. Sun, W. Zhang, J. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8874-8886.

[8] a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170; b) C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* **2017**, *355*, eaal1585; c) K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang, D. Jiang, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814-8933.

[9] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.

[10] A. Karmakar, R. Illathvalappil, B. Anothumakkool, A. Sen, P. Samanta, A. V. Desai, S. Kurungot, S. K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10667-10671.

[11] a) J. T. Jones, D. Holden, T. Mitra, T. Hasell, D. J. Adams, K. E. Jelfs, A. Trewin, D. J. Willock, G. M. Day, J. Bacsa, A. Steiner, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 749-753; b) T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588–598; c) M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H. J. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 836-847; d) W. Wang, K. Su, E. M. El-Sayed, M. Yang, D. Yuan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 24042-24050.

[12] a) M. J. Bojdys, M. E. Briggs, J. T. Jones, D. J. Adams, S. Y. Chong, M. Schmidtmann, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16566-16571; b) P. S. Reiss, M. A. Little, V. Santolini, S. Y. Chong, T. Hasell, K. E. Jelfs, M. E. Briggs, A. I. Cooper, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16547-16553.

[13] a) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6049-6052; b) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8398-8400.

[14] a) A. Kewley, A. Stephenson, L. Chen, M. E. Briggs, T. Hasell, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3207-3210; b) J. H. Zhang, S. M. Xie, L. Chen, B. J. Wang, P. G. He, L. M. Yuan, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 7817-7824.

[15] a) Q. Zhang, H. Li, S. Chen, J. Duan, W. Jin, *J. Membr. Sci.* **2020**, *611*, 118288; b) S. La Cognata, R. Mobili, C. Milanese, M. Boiocchi, M. Gaboardi, D. Armentano, J. C. Jansen, M. Monteleone, A. R. Antonangelo, M. Carta, V. Amendola, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201631; c) A. He, Z. Jiang, Y. Wu, H. Hussain, J. Rawle, M. E. Briggs, M. A. Little, A. G. Livingston, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2022**, *21*, 463-470; d) T. Xu, B. Wu, L. Hou, Y. Zhu, F. Sheng, Z. Zhao, Y. Dong, J. Liu, B. Ye, X. Li, L. Ge, H. Wang, T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 10220-10229.

[16] N. Giri, M. G. Del Popolo, G. Melaugh, R. L. Greenaway, K. Ratzke, T. Koschine, L. Pison, M. F. Gomes, A. I. Cooper, S. L. James, *Nature* **2015**, *527*, 216-220.

[17] M. C. Brand, F. Greenwell, R. Clowes, B. D. Egleston, A. Kai, A. I. Cooper, T. D. Bennett, R. L. Greenaway, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 19807-19816.

[18] W. Kiggen, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 714-715.

[19] a) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455–2463; b) P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J. L. Wietor, J. K. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652-3711.

[20] V. Santolini, M. Miklitz, E. Berardo, K. E. Jelfs, *Nanoscale* **2017**, *9*, 5280-5298.

[21] a) X. Liu, Y. Liu, G. Li, R. Warmuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 901-904; b) M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756-4758; c) T. Tozawa, J. T. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsa, A. M. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973-978; d) M. W. Schneider, H. J. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9861-9863; e) S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16707–16720; f) S. Hong, M. R. Rohman, J. Jia, Y. Kim, D. Moon, Y. Kim, Y. H. Ko, E. Lee, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13241-13244; g) M. Mastalerz, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2411–2422; h) R. L. Greenaway, V. Santolini, F. T. Szczypinski, M. J. Bennison, M. A. Little, A. Marsh, K. E. Jelfs, A. I. Cooper, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3718-3722; i) K. Su, W. Wang, S. Du, C. Ji, M. Zhou, D. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**; j) J. Koo, I. Kim, Y. Kim, D. Cho, I.-C. Hwang, R. D. Mukhopadhyay, H. Song, Y. H. Ko, A. Dhamija, H. Lee, W. Hwang, S. Kim, M.-H. Baik, K. Kim, *Chem* **2020**, *6*, 3374-3384; k) P. Wagner, F. Rominger, W. S. Zhang, J. H. Gross, S. M. Elbert, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8896-8904; l) T. Kunde, E. H. Wolpert, L. zur Horst, R. Oestreich, C. Janiak, K. E. Jelfs, B. M. Schmidt, *Org. Mater.* **2022**, *4*, 255-260.

[22] a) H. Takahagi, S. Fujibe, N. Iwasawa, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13327-13330; b) G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516-1520; c) S. M. Elbert, N. I. Regenauer, D. Schindler, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11438–11443; d) S. Ivanova, E. Koster, J. J. Holstein, N. Keller, G. H. Clever, T. Bein, F. Beuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17455-17463.

[23] a) K. Ono, K. Johmoto, N. Yasuda, H. Uekusa, S. Fujii, M. Kiguchi, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7015-7018; b) K. Ono, S. Shimo, K. Takahashi, N. Yasuda, H. Uekusa, N. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3113-3117.

[24] a) S. Lee, A. Yang, T. P. Moneypenny, 2nd, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2182-2185; b) C. C. Pattillo, J. S. Moore, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7043-7048.

[25] a) K. R. West, K. D. Bake, S. Otto, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2615-2618; b) Y.-C. Horng, T.-L. Lin, C.-Y. Tu, T.-J. Sung, C.-C. Hsieh, C.-H. Hu, H. M. Lee, T.-S. Kuo, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1511-1514.

[26] M. Yang, F. Qiu, M. E.-S. ES, W. Wang, S. Du, K. Su, D. Yuan, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13307-13315.

[27] Y. B. Zhang, J. Su, H. Furukawa, Y. Yun, F. Gandara, A. Duong, X. Zou, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16336-16339.

[28] N. Hanikel, X. Pei, S. Chheda, H. Lyu, W. Jeong, J. Sauer, L. Gagliardi, O. M. Yaghi, *Science* **2021**, *374*, 454-459.

[29] P. Li, P. Li, M. R. Ryder, Z. Liu, C. L. Stern, O. K. Farha, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1664-1669.

[30] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, *389*, 469-472.

[31] N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature* **1999**, *398*, 794-796.

[32] P. Skowronek, J. Gawronski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4755-4758.

[33] M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046-1051.

[34] M. W. Schneider, *Modulare Synthese von diskreten porösen organischen Käfigverbindungen*, Dissertation, Universität Ulm (Ulm), **2015**.

[35] S. M. Elbert, *1,8,13-Trisubstituierte Triptycene als molekulare Bausteine für poröse Materialien*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2018**.

[36] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143-216.

[37] a) D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *56*, 1244-1248; b) J. C. Lauer, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1816–1820.

[38] M. W. Schneider, L. G. Lechner, M. Mastalerz, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7113-7116.

[39] T. H. G. Schick, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13757-13771.

[40] X. Liu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14120-14127.

[41] N. Cao, Y. Wang, X. Zheng, T. Jiao, H. Li, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7447-7450.

[42] X. Wang, Y. Wang, H. Yang, H. Fang, R. Chen, Y. Sun, N. Zheng, K. Tan, X. Lu, Z. Tian, X. Cao, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12469.

[43] a) T. Mitra, X. Wu, R. Clowes, J. T. Jones, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. Trewin, J. Bacsa, A. Steiner, A. I. Cooper, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10235-10240; b) S. Jiang, J. Bacsa, X. Wu, J. T. Jones, R. Dawson, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem.*

Commun. **2011**, *47*, 8919-8921; c) S. Jiang, K. E. Jelfs, D. Holden, T. Hasell, S. Y. Chong, M. Haranczyk, A. Trewin, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17818-17830; d) T. Hasell, J. A. Armstrong, K. E. Jelfs, F. H. Tay, K. M. Thomas, S. G. Kazarian, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9410-9412; e) M. Liu, L. Zhang, M. A. Little, V. Kapil, M. Ceriotti, S. Yang, L. Ding, D. L. Holden, R. Balderas-Xicohtencatl, D. He, R. Clowes, S. Y. Chong, G. Schutz, L. Chen, M. Hirscher, A. I. Cooper, *Science* **2019**, *366*, 613-620; f) H. H. Huang, K. S. Song, A. Prescimone, A. Aster, G. Cohen, R. Mannancherry, E. Vauthey, A. Coskun, T. Solomek, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 5275-5285; g) K. Su, W. Wang, S. Du, C. Ji, D. Yuan, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3703.

[44] S. Jiang, J. T. Jones, T. Hasell, C. E. Blythe, D. J. Adams, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 207.

[45] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.

[46] T. Hasell, M. Miklitz, A. Stephenson, M. A. Little, S. Y. Chong, R. Clowes, L. Chen, D. Holden, G. A. Tribello, K. E. Jelfs, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1653-1659.

[47] M. Liu, M. A. Little, K. E. Jelfs, J. T. Jones, M. Schmidtmann, S. Y. Chong, T. Hasell, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7583-7586.

[48] a) N. Nishimura, K. Yoza, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 777-790; b) K. Acharyya, P. S. Mukherjee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15788-15791; c) C. Bourguignon, D. Schindler, G. Zhou, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 3668-3674.

[49] J. C. Lauer, A. S. Bhat, C. Barwig, N. Fritz, T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201527.

[50] a) O. Shyshov, R. C. Brachvogel, T. Bachmann, R. Srikantharajah, D. Segets, F. Hampel, R. Puchta, M. von Delius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 776-781; b) J. C. Lauer, Z. Pang, P. Janssen, F. Rominger, T. Kirschbaum, M. Elstner, M. Mastalerz, *ChemistryOpen* **2020**, *9*, 183-190.

[51] S. Akine, S. Piao, M. Miyashita, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6541-6544.

[52] S. Akine, M. Miyashita, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4631-4634.

[53] S. Akine, M. Miyashita, T. Nabeshima, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1432-1435.

[54] Y. Sakata, S. Chiba, M. Miyashita, T. Nabeshima, S. Akine, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2962-2966.

[55] S. Akine, M. Miyashita, S. Piao, T. Nabeshima, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 53-57.

[56] S. Akine, M. Miyashita, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12961-12971.

[57] F. Uhrmacher, S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202100864.

[58] S. C. Bete, C. Würtele, M. Otte, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4427-4430.

[59] S. C. Bete, M. Otte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18582-18586.

[60] R. Lavendomme, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12147-12158.

[61] J. E. Beves, B. A. Blight, C. J. Campbell, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9260-9327.

[62] N. H. Evans, H. Rahman, A. V. Leontiev, N. D. Greenham, G. A. Orlowski, Q. Zeng, R. M. J. Jacobs, C. J. Serpell, N. L. Kilah, J. J. Davis, P. D. Beer, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1080-1089

[63] a) S. Durot, F. Reviriego, J. P. Sauvage, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10557-10570; b) M. J. Langton, P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1935-1949.

[64] E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4433-4434.

[65] G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 546-547.

[66] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095-5098.

[67] K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S. H. Chiu, G. W. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *304*, 1308-1312.

[68] D. A. Leigh, R. G. Pritchard, A. J. Stephens, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 978-982.

[69] a) M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* **1999**, *400*, 52-55; b) M. Frank, M. D. Johnstone, G. H. Clever, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14104-14125.

[70] Y. Li, K. M. Mullen, T. D. Claridge, P. J. Costa, V. Felix, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2009**, 7134-7136.

[71] T. Hasell, X. Wu, J. T. Jones, J. Bacsa, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 750-755.

[72] G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5126-5130.

[73] Q. Wang, C. Yu, H. Long, Y. Du, Y. Jin, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7550-7554.

[74] B. P. Benke, T. Kirschbaum, J. Graf, J. H. Gross, M. Mastalerz, *Nat. Chem.* **2022**, *15*, 413–423.

[75] P. Wagner, F. Rominger, J. H. Gross, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217251.

[76] T. Ma, Y. Zhou, C. S. Diercks, J. Kwon, F. Gándara, H. Lyu, N. Hanikel, P. Pena-Sánchez, Y. Liu, N. J. Diercks, R. O. Ritchie, D. M. Proserpio, O. Terasaki, O. M. Yaghi, *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 286–295.

[77] Y. Jin, B. A. Voss, R. D. Noble, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6348-6351.

[78] A. Zhao, M. Zhang, Y. Bao, L. Zhao, G. Liu, Y. Jiang, P. Zhang, X. Cao, *J. Membr. Sci.* **2022**, *664*, 121081.

[79] X.-Y. Hu, W.-S. Zhang, F. Rominger, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8616–8619.

[80] A. S. Bhat, S. M. Elbert, W. S. Zhang, F. Rominger, M. Dieckmann, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8819-8823.

[81] P. E. Alexandre, W. S. Zhang, F. Rominger, S. M. Elbert, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19675-19679.

[82] T. H. G. Schick, J. C. Lauer, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1768-1773.

[83] M. A. Mohamed, K.-i. Yamada, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3436-3438.

[84] K. G. Andrews, K. E. Christensen, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300063.

[85] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391.

[86] a) S. Voth, J. W. Hollett, J. A. McCubbin, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2545-2553; b) P. Wagner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11321-11324.

[87] S. J. Feierabend, *Synthese eines löslichen Triaminotriptycen-Derivats mit Substituenten in meta-Position*, unveröffentlichte Bachelorthesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2018**.

[88] M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202302116.

[89] a) G. C. Percy, D. A. Thornton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3357-3367; b) J. W. Ledbetter, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 54-59.

[90] a) P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 194-201; b) A. L. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, *65*, 148-155; c) A. L. Spek, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 9-18.

[91] a) A. Gavezzotti, G. Filippini, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4831-4837; b) A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309-314.

[92] J. Lucero, J. M. Crawford, C. Osuna, M. A. Carreon, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 5039-5044.

[93] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, *11*, 121-127.

[94] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006-1011.

[95] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.

[96] a) P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 11171-11179; b) A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, *47*, 1617-1628.

[97] P. Tarazona, U. M. B. Marconi, R. Evans, *Mol. Phys.* **1987**, *60*, 573-595.

[98] M. Holsten, S. Feierabend, S. M. Elbert, F. Rominger, T. Oeser, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9383-9390.

[99] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Vol. 8*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**, S. 114-115.

[100] a) E. Grunwald, M. S. Puar, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 1842-1845; b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Vol. 8*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**, S. 97.

[101] M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.* **1931**, *401*, 273-294.

[102] W. Sibbett, A. A. Lagatsky, C. T. Brown, *Opt. Express* **2012**, *20*, 6989-7001.

[103] P. M. Rentzepis, Y. H. Pao, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *5*, 156-158.

[104] Y. H. Pao, P. M. Rentzepis, *Appl. Phys. Lett.* **1965**, *6*, 93-95.

[105] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 132-134.

[106] R. Pantell, F. Pradere, J. Hanus, M. Schott, H. Puthoff, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3507-3511.

[107] a) Z. Gan, Y. Cao, R. A. Evans, M. Gu, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2061; b) L. Zheng, K. Kurselis, A. El-Tamer, U. Hinze, C. Reinhardt, L. Overmeyer, B. Chichkov, *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14*, 134.

[108] A. Selimis, V. Mironov, M. Farsari, *Microelectron. Eng.* **2015**, *132*, 83-89.

[109] a) B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I. Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H.

Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature* **1999**, *398*, 51-54; b) Z. Li, N. Pucher, K. Cicha, J. Torgersen, S. C. Ligon, A. Ajami, W. Husinsky, A. Rosspeintner, E. Vauthey, S. Naumov, T. Scherzer, J. Stampfl, R. Liska, *Macromolecules* **2013**, *46*, 352-361; c) S. Li, C. Lu, X. Wan, S. Zhang, J. Li, Z. He, L. Zhang, *Mater. Today Commun.* **2020**, *24*, 101219; d) S. Zhang, S. Li, X. Wan, J. Ma, N. Li, J. Li, Q. Yin, *Addit. Manuf.* **2021**, *47*, 102358.

[110] a) U. Kolczak, G. Rist, K. Dietliker, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6477-6489; b) S. Jockusch, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11773-11777; c) C. S. Colley, D. C. Grills, N. A. Besley, S. Jockusch, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, N. J. Turro, P. M. Gill, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14952-14958.

[111] a) M. Carlotti, V. Mattoli, *Small* **2019**, *15*, e1902687; b) H. Wang, W. Zhang, D. Ladika, H. Yu, D. Gailevičius, H. Wang, C. F. Pan, P. N. S. Nair, Y. Ke, T. Mori, J. Y. E. Chan, Q. Ruan, M. Farsari, M. Malinauskas, S. Juodkazis, M. Gu, J. K. W. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2214211.

[112] a) L. V. Elliott, E. E. Salzman, J. R. Greer, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2008380; b) Y. Guo, J. Zhang, W. Hu, M. T. A. Khan, M. Sitti, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5936; c) C. A. Spiegel, M. Hackner, V. P. Bothe, J. P. Spatz, E. Blasco, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2110580; d) A. Münchinger, L.-Y. Hsu, F. Fürniß, E. Blasco, M. Wegener, *Mater. Today* **2022**, *59*, 9-17; e) L. Y. Hsu, P. Mainik, A. Münchinger, S. Lindenthal, T. Spratte, A. Welle, J. Zaumseil, C. Selhuber - Unkel, M. Wegener, E. Blasco, *Adv. Mater. Technol.* **2023**, *8*, 2200801; f) M. Gastaldi, C. A. Spiegel, C. Vazquez-Martel, C. Barolo, I. Roppolo, E. Blasco, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2023**, *8*, 323-329.

[113] a) R. Guo, S. Xiao, X. Zhai, J. Li, A. Xia, W. Huang, *Opt. Express* **2006**, *14*, 810-816; b) T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer, H. Giessen, *Nat. Photonics* **2016**, *10*, 554-560; c) M. Schmid, F. Sterl, S. Thiele, A. Herkommer, H. Giessen, *Opt. Lett.* **2021**, *46*, 2485-2488.

[114] a) T. Ergin, N. Stenger, P. Brenner, J. B. Pendry, M. Wegener, *Science* **2010**, *328*, 337-339; b) T. Buckmann, N. Stenger, M. Kadic, J. Kaschke, A. Frolich, T. Kennerknecht, C. Eberl, M. Thiel, M. Wegener, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2710-2714; c) I. Staude, M. Decker, M. J. Ventura, C. Jagadish, D. N. Neshev, M. Gu, Y. S. Kivshar, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1260-1264; d) J. Bauer, A. Schroer, R. Schwaiger, O. Kraft, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 438-443.

[115] a) O. Kufelt, A. El-Tamer, C. Sehring, S. Schlie-Wolter, B. N. Chichkov, *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 650-659; b) B. Richter, V. Hahn, S. Bertels, T. K. Claus, M. Wegener, G. Delaittre, C. Barner-Kowollik, M. Bastmeyer, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604342; c) M. Hippler, K. Weissenbruch, K. Richler, E. D. Lemma, M. Nakahata, B. Richter, C. Barner-Kowollik, Y. Takashima, A. Harada, E. Blasco, M. Wegener, M. Tanaka, M. Bastmeyer, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabc2648.

[116] A. Balena, M. Bianco, F. Pisanello, M. De Vittorio, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2211773.

[117] a) H. Thakkar, S. Eastman, Q. Al-Naddaf, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35908-35916; b) H. Thakkar, Q. Al-Naddaf, N. Legion, M. Hovis, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 15228-15237; c) S. Lawson, M. Snarzyk, D. Hanify, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *59*, 7151-7160; d) X. Liu, G. J. H. Lim, Y. Wang, L.

Zhang, D. Mullangi, Y. Wu, D. Zhao, J. Ding, A. K. Cheetham, J. Wang, *Chem. Eng. J.* **2021**, *403*, 126333.

[118] a) A. S. Díaz-Marta, C. R. Tubío, C. Carbajales, C. Fernández, L. Escalante, E. Sotelo, F. Guitián, V. L. Barrio, A. Gil, A. Coelho, *ACS Catal.* **2017**, *8*, 392-404; b) C. Hurt, M. Brandt, S. S. Priya, T. Bhatelia, J. Patel, P. R. Selvakannan, S. Bhargava, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3421-3439.

[119] Z. Dong, H. Cui, H. Zhang, F. Wang, X. Zhan, F. Mayer, B. Nestler, M. Wegener, P. A. Levkin, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 247.

[120] Y. Wang, N. Willenbacher, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2109240.

[121] a) X. Mu, T. Bertron, C. Dunn, H. Qiao, J. Wu, Z. Zhao, C. Saldana, H. J. Qi, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 442-449; b) J. Monti, A. Concellon, R. Dong, M. Simmler, A. Munchinger, C. Huck, P. Tegeder, H. Nirschl, M. Wegener, C. O. Osuji, E. Blasco, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 33746–33755.

[122] a) D. G. Moore, L. Barbera, K. Masania, A. R. Studart, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 212-217; b) F. Mayer, D. Ryklin, I. Wacker, R. Curticean, M. Calkovsky, A. Niemeyer, Z. Dong, P. A. Levkin, D. Gerthsen, R. R. Schröder, M. Wegener, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e2002044.

[123] G. J. H. Lim, Y. Wu, B. B. Shah, J. J. Koh, C. K. Liu, D. Zhao, A. K. Cheetham, J. Wang, J. Ding, *ACS Materials Letters* **2019**, *1*, 147-153.

[124] a) M. Zhang, L. Li, Q. Lin, M. Tang, Y. Wu, C. Ke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5154-5158; b) A. K. Mohammed, S. Usgaonkar, F. Kanheerampockil, S. Karak, A. Halder, M. Tharkar, M. Addicoat, T. G. Ajithkumar, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8252-8261.

[125] S. Lawson, X. Li, H. Thakkar, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 6246-6291.

[126] F. Zhang, Y. Ma, J. Liao, V. Breedveld, R. P. Lively, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, e1800274.

[127] A. Arnáiz, J. V. Cuevas, G. García-Herbosa, A. Carbayo, J. A. Casares, E. Gutierrez-Puebla, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2581-2586.

[128] D. A. Leigh, P. J. Lusby, S. J. Teat, A. J. Wilson, J. K. Y. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1538-1543.

[129] K.-L. Tong, C.-C. Yee, Y. C. Tse, H. Y. Au-Yeung, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 348-353.

[130] C. Martín-Santos, C. Jarava-Barrera, S. del Pozo, A. Parra, S. Diaz-Tendero, R. Mas-Balleste, S. Cabrera, J. Aleman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8184-8189.

[131] a) J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1987-1988 ; b) J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1305-1308

[132] A. Mitani, J. Inagaki, R. Kuwahara, M. Yokoyama (Nippon Soda Co. Ltd.), WO2009119089 A1, **2009**.

[133] H. Kimura, Y. Sato, M. Takizawa, T. Horiguchi, K. Notoya (Takeda Pharmaceutical Co. Ltd.), US8173360 B2, **2003**.

[134] B. Gaudilliere, H. Jacobelli (Warner-Lambert Co.), WO2004000321 A1, **2003**.

[135] a) V. Makarov, G. Manina, K. Mikusova, U. Mollmann, O. Ryabova, B. Saint-Joanis, N. Dhar, M. R. Pasca, S. Buroni, A. P. Lucarelli, A. Milano, E. De Rossi, M. Belanova, A. Bobovska, P. Dianiskova, J. Kordulakova, C. Sala, E. Fullam, P. Schneider, J. D.

McKinney, P. Brodin, T. Christophe, S. Waddell, P. Butcher, J. Albrethsen, I. Rosenkrands, R. Brosch, V. Nandi, S. Bharath, S. Gaonkar, R. K. Shandil, V. Balasubramanian, T. Balganesh, S. Tyagi, J. Grosset, G. Riccardi, S. T. Cole, *Science* **2009**, *324*, 801-804; b) V. Makarov, B. Lechartier, M. Zhang, J. Neres, A. M. van der Sar, S. A. Raadsen, R. C. Hartkoorn, O. B. Ryabova, A. Vocat, L. A. Decosterd, N. Widmer, T. Buclin, W. Bitter, K. Andries, F. Pojer, P. J. Dyson, S. T. Cole, *EMBO Mol. Med.* **2014**, *6*, 372-383; c) D. Fan, B. Wang, G. Stelitano, K. Savkova, R. Shi, S. Huszar, Q. Han, K. Mikusova, L. R. Chiarelli, Y. Lu, C. Qiao, *J. Med. Chem.* **2021**, *64*, 14526-14539.

[136] M. R. Birck, T. P. Holler, R. W. Woodard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9334-9335.

[137] T. Mizuhara, S. Oishi, H. Ohno, K. Shimura, M. Matsuoka, N. Fujii, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6792-6802.

[138] a) D. K. Thakur, Y. D. Vankar, *Synthesis* **1983**, *1983*, 223-225; b) J. Szabó, E. Bani-Akoto, G. Dombi, G. Bernáth, L. Fodor, P. Sohár, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 1513-1517.

[139] R. Huerta, A. Flores-Figueroa, V. M. Ugalde-Saldivar, I. Castillo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9510-9512.

[140] A. Chilin, G. Marzaro, S. Zanatta, V. Barbieri, G. Pastorini, P. Manzini, A. Guiotto, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 12351-12356.

[141] X. Liu, Y. Wang, H. Zheng, J. Huang, Z. Su, L. Zhao, H. Cao, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 75-85.

[142] a) Y. Ogata, A. Kawasaki, F. Sugiura, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5001-5010; b) N. Grimblat, A. M. Sarotti, T. S. Kaufman, S. O. Simonetti, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 10496-10501; c) E. Ortiz-Blanco, M. Mendoza-de la Cruz, R. Tovar-Miranda, G. A. Sosa-Ortiz, T. Guerrero, *Results Chem.* **2023**, *5*, 100932.

[143] V. A. Makarov, S. T. Cole, U. Möllmann (Leibniz-Institut für Naturstoff-Forschung und Infektionsbiologie e. V. Hans-Knöll-Institut), WO2007134625 A1, **2007**.

[144] T. Mizuhara, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 265-268.

[145] L. Fodor, P. Csomós, A. Csámpai, P. Sohár, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3205-3207.

[146] F. Voss, E. Herdtweck, T. Bach, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2137-2139.

[147] 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.

[148] R. Hoffman, *J. Magn. Reson.* **2022**, *340*, 107231.

[149] R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354-3364.

[150] D. S. Gill, J. Singh, R. Ludwig, M. D. Zeidler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3955-3958.

[151] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3-8.

[152] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.

[153] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549-1549.

[154] C. Zhang, C. F. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6626-6629.

[155] J. M. Granda, J. Grabowski, J. Jurczak, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5882-5885.

[156] N. A. Voloshin, E. V. Solov'eva, S. O. Bezugliy, A. V. Metelitsa, V. I. Minkin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 1361-1370.

[157] M. Kumano, M. Ide, N. Seiki, Y. Shoji, T. Fukushima, A. Saeki, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 18490-18498.

Appendix

A General Remarks 142
B Chemicals and Solvents 146
C Synthetic Protocols 149
D NMR Spectra 191
E ^{1}H DOSY Spectra 295
F Mass Spectra 297
G Infrared Spectra 318
H UV/VIS Spectra 337
I Gel-Permeation Chromatograms 339
J Single-Crystal X-Ray Characterisation 340
K Powder-X-Ray-Diffraction Data 357
L Scanning-Electron-Microscopy Images 357
M Thermogravimetric Data 357
N Gas-Sorption Data 357
O Reproduction of Gas-Sorption Data 357
P Process of Crystallizing Cages **10**-**12** 357
Q Exchange Experiments 359
R Monitoring of Cage Formation by rGPC and ^{1}H NMR Spectroscopy 360
S Screening of Reaction Conditions for the Synthesis of Cages **60**, **61**, **62** and **63** 360
T Abkürzungen und Symbole 361
U Verfügbarkeit der Originaldaten 364
V Danksagung 365

A General Remarks

Elemental analysis

The elemental analyses were performed by the microanalytical laboratory of University of Heidelberg using a *vario MICRO cube* device purchased from *Elementar*.

Gas Sorption Measurements

Gas sorption measurements were conducted using an *Quantachrome Autosorb iQ2* device from *Anton Paar*. The samples were cooled using variable cooling baths (T = 77 K: liquid nitrogen; T = 263 K: frozen ethanol/water (20:80); T = 273 K: ice/water). BET-surface areas were calculated using *Quantachrome ASiQwin* (version 3.01). IAST selectivities were calculated using *3P Sim* software (version 1.1.0.9). Diagrams were plotted using *OriginPro 2020* (version 9.7.0.188) from *OriginLab Corporation*.

Gel Permeation Chromatography

The synthesised cage compounds were purified using a recycling gel permeation chromatography system from *Shimadzu* containing 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 x 50 mm pre-column and three 20 x 300 mm columns containing *SDV preparative 100 Å* SEC material purchased from *Polymer Standards Service* were used. Tetrahydrofuran (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. The illustrated chromatograms have been recorded with an absorption wavelength of 254 nm. To remove residual butylated hydroxytoluene (BHT, stabilizer in tetrahydrofuran), the product containing fractions were washed with *n*-hexane (3 x 6 mL) and dried *in vacuo*. Chromatograms were plotted using *OriginPro 2020* (version 9.7.0.188).

IR Spectroscopy

Infrared spectroscopical measurements were conducted using a *Bruker Tensor 27 spectrometer* with ZnSe ATR crystal. The used abbreviations for describing the relative intensity of the obtained signals are vw (very weak, 0 – 10%), w (weak, 10 – 30%), m (medium, 30 – 60%), s (strong, 60 – 90%) and vs (very strong, 90 – 100%). Carbon dioxide and water corrections as well as baseline corrections were applied after recording the spectra using *OPUS* software (version 7.0.129) from *Bruker Corporation*. Signal peaks were assigned using *ACD/Spectrus Processor 2017.2* from *Advanced Chemistry Development*. Spectra were plotted using *OriginPro 2020* (version 9.7.0.188) from *OriginLab Corporation*.

Mass Spectrometry

Mass spectrometric analyses were performed by the mass spectrometry department of University of Heidelberg under the supervision of Dr. Jürgen H. Gross. The used devices were *Bruker*

AutoFlex Speed time-of-flight spectrometer (MALDI-TOF), *Bruker ApexQe hybrid 9.4T FT-ICR* spectrometer (ESI), *JEOL AccuTOF GCx* spectrometer with direct insertion probe (EI) and *Bruker timsTOFfleX* ion mobility-quadrupole-time-of-flight spectrometer with a trapped ion mobility spectrometry stage (LDI-TOF, MALDI-TOF, APCI). For MALDI analyses *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylpropenylidene)malononitrile (DCTB) was used as matrix. Some high resolution MALDI-TOF spectra were obtained by using an internal polyethylene glycole (PEG) standard, which is highlighted in the respective spectra. Spectra were plotted using *OriginPro 2020* (version 9.7.0.188) from *OriginLab Corporation*.

Melting Point Measurement

All measured melting points were obtained using a *Büchi Melting Point B-545* or *Büchi Melting Point M-565* device.

NMR Spectroscopy

Nuclear magnetic resonance spectra were obtained using a *Bruker Avance III 300* (300 MHz), *Bruker Avance DRX 300* (300 MHz), *Bruker Avance III 400* (400 MHz), *Bruker Avance III 500* (500 MHz), *Bruker Avance III 600* (600 MHz) or *Bruker Avance Neo 700* (700 MHz) spectrometer. The chemical shifts δ are shown in parts per million (ppm) and the coupling constants J in Hertz (Hz). The spectra were recorded at $T = 298$ K, if not mentioned otherwise. The obtained signals of ^{1}H, ^{2}H and ^{13}C{^{1}H} NMR spectra were referred to known solvent signals ($CDCl_3$: ^{1}H/^{2}H NMR 7.26 ppm, ^{13}C{^{1}H} NMR 77.2 ppm; CD_3CN: ^{1}H 1.94 ppm, ^{13}C{^{1}H} NMR 118.3, 1.3 ppm; DMSO-d_6: ^{1}H NMR 2.50 ppm, ^{13}C{^{1}H} NMR 39.5 ppm; THF-d_8: ^{1}H/^{2}H NMR 3.58 ppm, 1.73 ppm, ^{13}C{^{1}H} NMR 67.6 ppm, 25.3 ppm).[147] To obtain a referable solvent signal in ^{2}H NMR spectroscopy $CHCl_3$ containing a low amount of $CDCl_3$ or THF containing a low amount of THF-d_8 has been used as solvent. Multiplicities were labelled with *s* (singlet), *d* (doublet), *dd* (doublet of doublet), *t* (triplet), *td* (triplet of doublet), *q* (quartet) and *m* (multiplet).

^{13}C-CP/MAS NMR spectra were obtained using a *Bruker Avance III 500* (126 MHz) spectrometer which was equipped with a 4 mm ^{1}H/X CP/MAS probe. For measurement the Bruker standard pulse program cp was used. The rotational frequency was 10 kHz at the magic angle (54.7°) and the spectra were recorded at a temperature of $T = 298$ K. The recycle delay and the ramped contact time were set to 4 s and 2 ms, respectively. The spectra were referred to an external adamantane sample ($\delta_{^{13}C}(C\mathrm{H_2}) = 37.78$ ppm).[148]

NMR Spectra were processed and plotted using *MestReNova* (version: 14.0.1-23559) from *Mestrelab Research S.L.*

DOSY spectra were recorded at $T = 298$ K using THF-d_8 as solvent and referred to its self-diffusion coefficient ($D_{\mathrm{THF}} = 2.33 \cdot 10^{-9}$ m^2 s^{-1}).[149] The solvodynamic radii r of cage molecules were calculated using the Stokes-Einstein equation solved for r:

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \tag{A.1}$$

where k_B is the Boltzmann constant in J K^{-1}, T is the temperature in K, η is the viscosity of tetrahydrofuran (0.00047 Pa s)[150] and D is the determined diffusion coefficient of the cage molecule in m^2 s^{-1}. DOSY spectra were referenced and plotted using *TopSpin* (version: 4.2.0) from *Bruker BioSpin GmbH*.

Powder-X-Ray Diffraction

PXRD spectra were recorded using a *Rigaku SmartLab* diffractometer (9 kW) containing a *HyPix-3000* detector. For measurements, CuKα radiation (λ = 1.54059 Å) in combination with a Debye-Scherrer geometry was used. Samples were filled in glass mark tubes (inner diameter: 0.6 mm) and attached to a capillary spin stage (60 rpm rotation). For subtracting the diffraction of the sample tubes, two empty tubes were analysed, and the obtained spectra were averaged. The resulting average spectrum was used for correcting the sample analyses by simple subtraction. Spectra were plotted using *OriginPro 2020* (version 9.7.0.188) from *OriginLab Corporation*.

Scanning Electron Microscopy

The scanning electron microscopy images were made by Dr Wen-Shan Zhang from the working group of Prof. Dr Rasmus R. Schröder using a *Crossbeam 540 FIB SEM* or *Delta Demonstrator SEM* from *Zeiss Microscopy*. The used accelerating voltage was U = 3 kV and the working distance was between WD = 4.0 mm and WD = 4.2 mm.

Single Crystal X-Ray Diffraction

X-Ray diffraction measurements were conducted by the X-ray crystallography department of the Institute of Organic Chemistry of the University of Heidelberg using a *Stoe Stadivari* diffractometer containing a Cu micro source ($\lambda_{K\alpha}$ = 1.54178 Å) and PILATUS detector or *Bruker APEX II Quazar* with Mo micro source ($\lambda_{K\alpha}$ = 0.71073 Å). The structures were solved with *SHELXT-2014*[151] and refined against F^2 with a Full-matrix least-squares algorithm using the *SHELXL-2018/3*[152] software. Single-crystal X-ray structures were visualised using *Mercury 2020.3.0* from *Cambridge Crystallographic Data Centre, Inc.* Single crystal data of already published structures $\mathbf{10_{kr}}$ (CCDC-2270170), $\mathbf{11_{kr1}}$ (CCDC-2270171), $\mathbf{12_{kr\alpha}}$ (CCDC-2270172), $\mathbf{12_{kr\beta}}$ (CCDC-2270173), **54** (CCDC-2060523), **60** (CCDC-2060527), **62** (CCDC-2060525) and **63** (CCDC-2060526) can be obtained free of charge from the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service (https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/).

Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetry Analysis

Thermogravimetric and differential scanning calorimetry analyses were conducted using a *Mettler-Toledo TGA/DSC1* device containing a *TGA/DSC-Sensor 1100*, an *MX1 balance* from Mettler-Toledo and a *GC100* gas control box. Samples were measured under a nitrogen

atmosphere using a temperature range of 30 to 400 °C (10 K min^{-1} heating rate). Diagrams were plotted using *OriginPro 2020* (version 9.7.0.188) from *OriginLab Corporation*.

Thin Layer and Flash Chromatography

Analytical thin-layer chromatography was conducted using *TLC Silica gel 60 F_{254}* plates purchased from *Merck*. The resulting spots were analysed using ultraviolet radiation (254 nm and 366 nm). Flash chromatography was performed using *Silica gel 60 (40–63 µm / 230–400 mesh ASTM)* from *Machery-Nagel*.

Two-Photon-Lithography

The cage samples were printed by Dr Joël Monti from the working group of Prof. Dr Eva Blasco at Karlsruhe Institute of Technology using the *Nanoscribe Photonics Professional GT* machine from *Nanoscribe GmbH & Co. KG*. Commercial photo resin *Ip-L 780* was purchased from *Nanoscribe GmbH & Co. KG* as well.

UV/VIS Spectroscopy

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. The illustrated absorption spectra have been obtained by normalizing the measured spectra and multiplying them with the molar extinction coefficient of the global absorption maximum. The molar extinction coefficient was calculated using *Microsoft Excel for Microsoft 365* (version 2303) from *Microsoft Corporation*. Spectra were plotted using *OriginPro 2020* (version 9.7.0.188) from *OriginLab Corporation*.

Surface Area Calculations with *CrystalExplorer*

Theoretical surface areas from single-crystal X-ray structures were calculated using *CrystalExplorer* (version 21.5).[94] The used isovalue was 0.002 e au^{-3} and the calculation resolution was set to *high*.

Syntheses of Literature-Known Starting Materials

2,7,14-Triaminotriptycene **4** was synthesised using procedures from Friedman *et al.*,[153] Zhang *et al.*[154] and Granda *et al.*[155] 1,8,13-Trihydroxytriptycene **53** and 2,7,14-Triflormyl-1,8,13-trihydroxytriptycene **59** have been synthesised by following the synthesis route described by Elbert *et al.*[21e] 3,5-Diformyl-2,6-dihydroxytoluene **58** was synthesised via a Duff formylation of 2,6-dihydroxytoluene.[156] *N,N'*-(Pyridine-2,6-diylbis(methylene))bis(4-methylaniline) **67** was synthesised according to a procedure by Arnáiz *et al.*[127] 4-(Hex-5-en-1-yloxy)phenol **75** was produced using a procedure of Martín-Santos *et al.*[130]

B Chemicals and Solvents

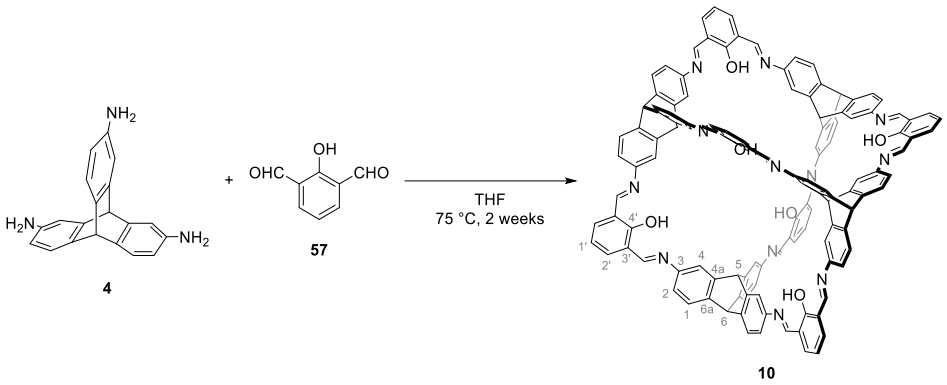
Name	Supplier	Purity [%]
(1,5-Cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) dimer	Sigma Aldrich	n/a
1,2-Dichloroethane	Acros Organics	99.8
1,3,5-Trimercaptobenzene	TCI	>98
1,3,5-Trimethoxybenzene	Sigma Aldrich	> 99
1,3-Dimercaptobenzene	Acros Organics	95
1,8-Dihydroxyanthraquinone	Sigma Aldrich	96
1.4-Dioxane	Acros Organics	99.5
1-Bromohexane	Sigma Aldrich	98
1-Bromohexane-d_{13}	Sigma Aldrich	99 atom% D
1-Thionaphthol	Alfa Aesar	99
2,6-Diformyl-4-*tert*-butylphenol	Sigma Aldrich	96
2,6-Diformylphenol	TCI	>98
2,6-Diformylpyridine	Sigma Aldrich	97
2-Bromothiophenol	TCI	>98
2-Methoxythiophenol	TCI	>98
2-Methylresorcinol	TCI	>98
2-Methylthiophenol	Sigma Aldrich	95
2-Thionaphthol	Sigma Aldrich	99
3,4-Dimethoxythiophenol	Sigma Aldrich	97%
3-Bromothiophenol	Sigma Aldrich	95
3-Fluorothiophenol	Sigma Aldrich	95
3-Methoxythiophenol	Sigma Aldrich	98
3-Methylthiophenol	Sigma Aldrich	95
4-(Methylsulfanyl)thiophenol	Sigma Aldrich	96
4-(Trifluoromethyl)thiophenol	TCI	>98
4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridine	BLDPharm	98
4-Bromothiophenol	Sigma Aldrich	95
4-Fluorothiophenol	Sigma Aldrich	98
4-Hydroxythiophenol	Sigma Aldrich	97
4-Methoxythiophenol	Sigma Aldrich	97
4-Methylthiophenol	Acros Organics	98
4-Nitrothiophenol	TCI	>95
4-*tert*-Butylthiophenol	BLDPharm	97
5,5'-(Dihydroxymethyl)-2,2'-bipyridine	BLDPharm	96
6,6'-(Dihydroxymethyl)-2,2'-bipyridine	BLDPharm	97
6-Bromohex-1-ene	Fluorochem	n/a
abs. Ethanol	Honeywell	>99.8
Acetonitrile	Sigma Aldrich	>99.5

Name	Supplier	Purity [%]
Acetyl chloride	Merck	> 98
Anthracene	TCI	> 97
Anthranilic acid	Merck	99
Bis(pinacolato)diboron	Carbolution	99
Boron tribromide	Sigma Aldrich	99
Bromine	Acros Organics	99.6
$CDCl_3$	Eurisotop	99.8
Celite	Honeywell	n/a
Cesium carbonate	Thermo Scientific	99.5
Cesium fluoride	abcr	99.9
Chloroform	Fischer	>99.8
DCM-d_2	Eurisotop	99.8
Dichloromethane (stabilised with amylene)	Fisher Scientific	>99
Diethyl ether	Honeywell	Puriss, p. a.
Diethyleneglycol diethylether	Acros Organics	98+
DMF-d_7	Acros Organics	99.5 atom% D
DMSO-d_6	Sigma Aldrich	>99.9 atom% D
Ethanol	Honeywell	>99.8
Ethyl acetate	Fischer	>99
Guaiacole	Acros Organics	> 99
Hexamethyldisilazan	Carbolution	98
Hexamethylenetetramine	Grüssing	99
Hydrochloric acid (36.5-38 % in water)	Honeywell	n/a
Hydroquinone	Thermo Scientific	99
Hydroxylamine-*O*-sulfonic acid	Alfa Aesar	97
Iodomethane	Acros Organics	> 99
Isoamyl nitrite	TCI	95
Magnesium sulphate	Honeywell	>97
MeCN-d_3	Deutero	99
Methanol	Acros Organics	99.8
Methyl 2-mercaptobenzoate	BLDPharm	97
N,*N*-Dimethylacetamide	Thermo Scientific	99
N,*N*-Dimethylformamide	Acros Organics	99.5
n-Butyllithium (2.5 mol L^{-1} in hexane)	Acros Organics	n/a
n-Heptane	Acros Organics	>99
Nitric Acid	Honeywell	>99
n-Pentane	Alfa Aesar	99+
Palladium on carbon	Sigma Aldrich	5 wt% Pd
Palladium(II)tetrafluoroborate tetraacetonitrile	Sigma Aldrich	n/a
Potassium carbonate	Grüssing	99

Name	Supplier	Purity [%]
p-Toluidine	Sigma Aldrich	99
Pyridine	Grüssing	99
Selenophenol	TCI	>95
Silver(I) hexafluorophosphate	Sigma Aldrich	98
Sodium borohydride	Thermo Scientific	99
Sodium chlorite	Sigma Aldrich	80
Sodium dihydrogen phosphate	Acros Organics	99
Sodium hydrogen carbonate	Grüssing	99
Sodium hydroxide	Acros Organics	97+
Sodium sulphate	Grüssing	99
tert-Butylamine	Sigma Aldrich	98
Tetrahydrofuran	Honeywell	>99.9
Tetrahydrofuran (with 0.025% BHT)	Fisher Scientific	GPC grade
THF-d_8	Thermo Scientific	99.5 atom% D
Thiophenol	Sigma Aldrich	>99
Toluene	Honeywell	>99.7
Tosyl chloride	Thermo Scientific	98
Trifluoroacetic acid	Acros Organics	99.5
Trifluoromethanesulfonic anhydride	Carbolution	98
Zinc bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	BLDPharm	99.9
Zinc Powder	Grüssing	99
Zinc(II) cloride (0.5 mol L^{-1} in tetrahydrofuran)	Sigma Aldrich	>98

C Synthetic Protocols

Insoluble [4+6]-*endo* Cage 10



In 10 25 mL screw-capped vials 2,7,14-triaminotriptycene **4** (10 mg, 38 µmol, each) and 2,6-diformylphenol **57** (8.0 mg, 53 µmol, each) were combined under an argon atmosphere. Dry tetrahydrofuran (24 mL, each) was added, and the orange solutions were allowed to stand on a hot plate at 75 °C set temperature for 2 weeks. During this time orange crystals were obtained. The crystals were washed with dry tetrahydrofuran (20 mL) and dry diethyl ether (20 mL). The liquid phase was exchanged 5 times with dry diethyl ether (20 mL each) over 7 days. After decantation, the crystals were dried under an argon stream as well as using a Kugelrohr distillation oven (40 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 16 h). Cage **10** was obtained in 18% yield (29 mg, 16 µmol) as an orange powder.[88]

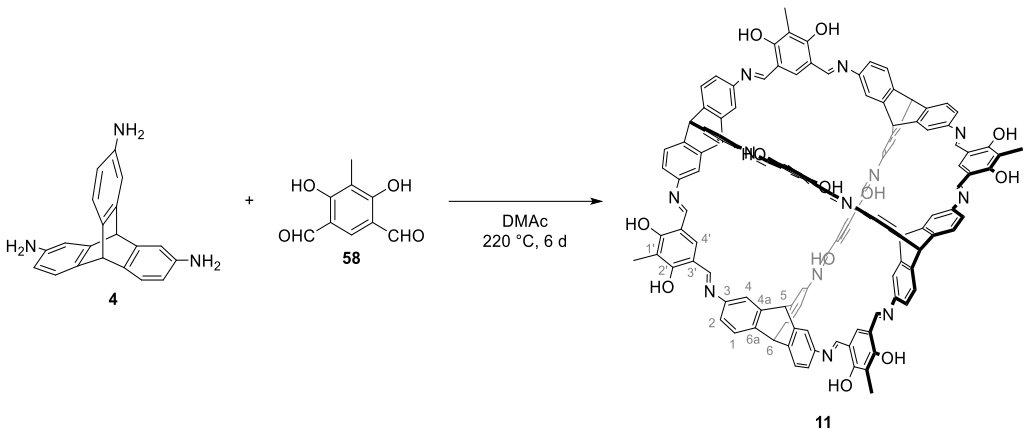
Melting point: $T > 410$ °C. **HRMS (LDI-TOF+):** $[M+H]^+$: m/z calcd. for $C_{128}H_{81}N_{12}O_6^+$: 1881.6402, found: 1881.6428. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3067 (vw), 2964 (vw), 1684 (vw), 1622 (s), 1601 (m), 1576 (s), 1485 (w), 1466 (s), 1441 (m), 1375 (w), 1358 (w), 1312 (w), 1288 (w), 1259 (m), 1225 (w), 1207 (w), 1192 (w), 1163 (w), 1138 (w), 1109 (vw), 1078 (w), 1003 (m), 982 (w), 949 (m), 883 (w), 860 (m), 822 (m), 797 (m), 777 (m), 748 (vs), 696 (w), 654 (w), 623 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{128}H_{80}N_{12}O_6 \cdot 2\ H_2O$: C, 80.15; H, 4.41; N, 8.76. Found: C, 79.87; H, 4.67; N, 8.71.[88]

Amorphous material $\mathbf{10_{am}}$ was obtained using a procedure of Dr Markus Schneider.[34] A screw-capped tube was filled with 2,7,14-triaminotriptycene **4** (87 mg, 0.29 mmol). After dissolving in dry tetrahydrofuran (75 mL) 2,6-diformylphenol **57** (66 mg, 0.44 mmol) and trifluoroacetic acid (0.58 mL, 0.01 mol L^{-1} in dry tetrahydrofuran, 5.8 µmol) were added. The orange solution was stirred at 75 °C for 8 days under an argon atmosphere. After reaching room temperature, the now orange suspension was filtrated using a frit funnel and washed with dry tetrahydrofuran. The filter residue was dried using a Kugelrohr distillation oven (40 °C, $4 \cdot 10^{-2}$ mbar, 16 h) to obtain cage **10** as an orange solid in 92% yield (126 mg, 67 µmol).[88]

Melting point: $T > 410$ °C. **^{13}C-CP/MAS NMR:** (126 MHz, rotational frequency: 10 kHz) δ (ppm) 160.7 (-*C*HN-), 144.9, 133.4, 123.2, 118.6, 111.8, 53.1 (*C*5,6). **HRMS (LDI-**

TOF+): $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{128}H_{81}N_{12}O_6^+$: 1881.6402, found: 1881.6436. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3067 (vw), 2961 (vw), 2878 (vw), 1620 (s), 1599 (s), 1578 (s), 1485 (w), 1468 (s), 1441 (m), 1375 (w), 1360 (w), 1312 (w), 1288 (w), 1261 (w), 1196 (w), 1165 (w), 1140 (vw), 1078 (w), 1038 (w), 1003 (m), 980 (w), 951 (w), 887 (w), 854 (m), 824 (w), 793 (m), 777 (m), 750 (vs), 694 (vw), 652 (m), 623 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{128}H_{80}N_{12}O_6 \cdot 6\ H_2O$: C, 77.25; H, 4.66; N, 8.45. Found: C, 77.51; H, 4.88; N, 8.36.[88]

Insoluble [4+6]-*exo* Cage 11



A 25 mL screw-capped vial was charged with 2,7,14-triaminotriptycene **4** (5.2 mg, 17 µmol) and *N*,*N*-dimethylacetamide (12 mL). To this solution, 3,5-diformyl-2,6-dihydroxytoluene **58** (4.6 mg, 26 µmol) was added under an argon atmosphere. The yellow solution was put on a heating plate at 220 °C set temperature and was allowed to stand for 6 days. After cooling to room temperature, the obtained orange crystals were submitted for single-crystal X-ray diffraction measurements.[88]

To obtain sufficient material $\mathbf{11_{kr1}}$ for gas sorption measurements, a screw-capped tube was filled with 2,7,14-triaminotriptycene **4** (42 mg, 0.14 mmol) as well as *N*,*N*-dimethylacetamide (96 mL). 3,5-Diformyl-2,6-dihydroxytoluene **58** (37 mg, 0.20 mmol) was added. The tube was purged with argon, sealed and the yellow solution was stood on a hot plate (220 °C set temperature) for 28 days. After reaching room temperature, the orange crystalline material was separated by decantation and washed with fresh *N*,*N*-dimethylacetamide (20 mL) and dry diethyl ether (20 mL). The liquid phase was exchanged 5 times with dry diethyl ether (20 mL each) over 7 days. After decantation, the crystals were dried under an argon stream and using a Kugelrohr distillation oven (40 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 16 h). Cage $\mathbf{11_{kr1}}$ was obtained in 53% yield (38 mg, 18 µmol) as an orange powder.[88]

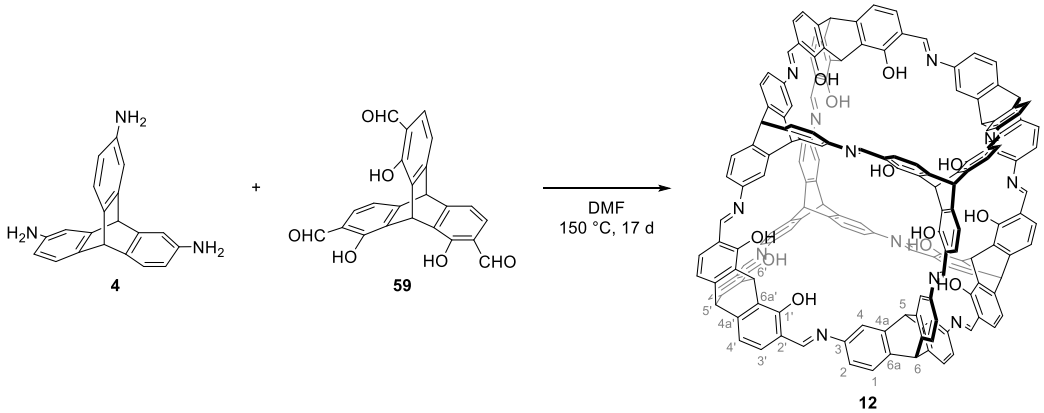
Melting point: $T > 410$ °C. **^{13}C-CP/MAS NMR:** (126 MHz, rotational frequency: 10 kHz) δ (ppm) 163.9 (-*C*HN-), 155.4, 143.7, 132.9, 123.2, 109.5, 54.3 (*C*5,6), 5.5 (-*C*H$_3$). **HRMS (LDI-TOF+):** $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{134}H_{93}N_{12}O_{12}^+$: 2061.7036, found: 2061.7054. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 1627 (s), 1580 (vs), 1470 (m), 1425 (w), 1402 (w), 1372 (m), 1317 (w),

1279 (w), 1238 (vw), 1170 (vs), 1133 (m), 1088 (w), 1025 (vw), 955 (w), 874 (w), 859 (m), 809 (w), 791 (w), 775 (w), 766 (w), 757 (w), 714 (w), 699 (w), 667 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{134}H_{92}N_{12}O_{12} \cdot 4\ H_2O$: C, 75.41; H, 4.72; N, 7.88. Found: C, 75.57; H, 4.92; N, 8.07.[88]

Material $\mathbf{11_{kr2}}$ was obtained by following a procedure of Schneider *et al.*[21d] A screw-capped tube was filled with 2,7,14-triaminotriptycene **4** (110 mg, 0.37 mmol) and dry *N*,*N*-dimethylformamide (52 mL). After adding 3,5-diformyl-2,6-dihydroxytoluene **58** (99 mg, 0.55 mmol) and trifluoroacetic acid (0.81 mL, 0.01 mol L^{-1} in dry *N*,*N*-dimethylformamide, 8.1 µmol), the atmospheres of the vials were purged with argon and sealed. The yellow solution was stirred under an argon atmosphere at 110 °C for 4 days. The now orange suspension was allowed to reach room temperature. After filtration through a frit funnel (porosity 4) the orange residue was washed with dry *N*,*N*-dimethylformamide (15 mL) and dry diethyl ether (5 mL) and stored in dry diethyl ether. The liquid phase was exchanged daily with dry diethyl ether (20 mL each) over 5 days. After decantation, the solid was dried using a Kugelrohr distillation oven (40 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 16 h). [4+6]-*exo* Cage $\mathbf{11_{kr2}}$ was obtained as an orange solid in 80% yield (151 mg, 73 µmol).[88]

Melting point: $T > 410$ °C. **HRMS (LDI-TOF+):** $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{134}H_{93}N_{12}O_{12}^+$: 2061.7036, found: 2061.7016. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 1628 (s), 1582 (s), 1472 (m), 1429 (w), 1402 (w), 1375 (w), 1342 (vw), 1319 (vw), 1279 (vw), 1240 (vw), 1225 (vw), 1171 (vs), 1134 (m), 1088 (w), 1055 (vw), 1026 (vw), 957 (m), 945 (w), 901 (w), 874 (w), 862 (m), 825 (w), 810 (w), 793 (w), 777 (w), 766 (w), 758 (w), 716 (w), 667 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{134}H_{92}N_{12}O_{12} \cdot H_2O$: C, 77.37; H, 4.55; N, 8.08. Found: C, 77.11; H, 4.43; N, 8.05.[88]

Insoluble [4+4] Cube 12



In a 25 mL screw-capped vial 2,7,14-triaminotriptycene **4** (50 mg, 168 µmol) was dissolved in dry *N*,*N*-dimethylformamide (24 mL) and 2,7,14-triformyl-1,8,13-trihydroxytriptycene **59** (65 mg, 168 µmol) was added under an argon atmosphere. The yellow solution was heated on a hot plate at 150 °C set temperature for 17 days without stirring. An orange solid as well as orange crystals emerged. The crystals were investigated using single-crystal X-ray diffraction.[88]

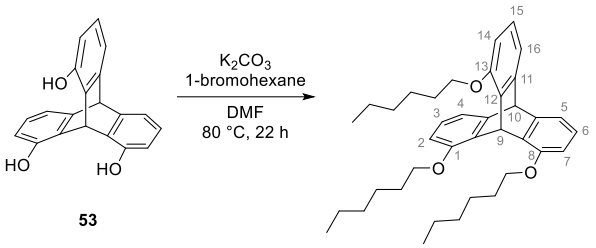
To obtain crystalline material $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ for gas sorption measurements, 33 25 mL screw-capped vials were filled with 2,7,14-triaminotriptycene **4** (10 mg, 34 µmol, each). The solids were dissolved in dry *N*,*N*-dimethylformamide (4.8 mL, each), and 2,7,14-triformyl-1,8,13-trihydroxytriptycene **59** (13 mg, 34 µmol, each) was added. The atmospheres of the vials were purged with argon and sealed. Afterwards, the setups were put on hot plates (set temperature: 200 °C). After 20 min the yellow solutions became yellow suspensions. After 3 months, enough orange crystals formed. The crystals were separated by pipetting and washed with dry *N*,*N*-dimethylformamide (20 mL). The solvent was exchanged with dry diethyl ether (5 times 20 mL over 7 days). After decantation, the crystals were dried using an argon stream and a Kugelrohr distillation oven (40 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 16 h). Afterwards, cage $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ was obtained as a yellow solid in 7% yield (51 mg, 20 µmol).[88]

Melting point: T = 408 °C (dec.). **HRMS (LDI-TOF+):** $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{172}H_{101}N_{12}O_{12}^+$: 2525.7662, found: 2525.7690. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2957 (vw), 1624 (m), 1597 (vs), 1566 (m), 1504 (vw), 1487 (vw), 1470 (m), 1439 (m), 1394 (vw), 1360 (w), 1331 (w), 1283 (w), 1246 (w), 1223 (w), 1198 (w), 1175 (w), 1157 (w), 1136 (w), 1113 (w), 1084 (w), 1041 (w), 970 (w), 943 (w), 897 (w), 883 (w), 864 (m), 849 (m), 808 (s), 781 (s), 758 (m), 731 (m), 700 (w), 658 (w), 646 (w), 611 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{172}H_{101}N_{12}O_{12} \cdot 2\ H_2O$: C, 80.61; H, 4.09; N, 6.56. Found: C, 80.57; H, 4.23; N, 6.83.[88]

To obtain the amorphous material $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$, the yellow solid, formed in addition to the orange crystals, of 8 of the above-mentioned 33 reactions was separated from the crystals by pipetting technique. After the separation of the liquid by decantation, the yellow solid was washed with dry *N*,*N*-dimethylformamide (20 mL) and centrifuged. The supernatant liquid was removed, and dry diethyl ether (20 mL) was added. The solvent was exchanged 5 times over 7 days with dry diethyl ether (20 mL each). After separating the liquid by decantation, the solid was dried using an argon stream. The solids were further dried using a Kugelrohr distillation oven (40 °C, $7 \cdot 10^{-2}$ mbar, 16 h). Cage $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ was obtained in 29% yield as a yellow solid (49 mg, 19 µmol).[88]

Melting point: T > 400 °C. **^{13}C-CP/MAS NMR:** (126 MHz, rotational frequency: 10 kHz) δ (ppm) 155.6 (*C*1'), 144.2, 131.8, 122.6, 116.8, 113.0, 53.6 (*C*5,6,5'), 32.2 (*C*6'). **HRMS (LDI-TOF+):** $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{172}H_{101}N_{12}O_{12}^+$: 2525.7662, found: 2525.7664. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2972 (vw), 2860 (vw), 1622 (s), 1597 (vs), 1566 (m), 1485 (w), 1470 (m), 1439 (m), 1385 (vw), 1360 (w), 1329 (w), 1281 (w), 1246 (w), 1223 (w), 1196 (w), 1159 (w), 1136 (w), 1113 (w), 1084 (w), 1042 (w), 968 (w), 945 (w), 895 (w), 883 (w), 864 (m), 849 (m), 810 (m), 781 (s), 758 (m), 731 (m), 698 (vw), 669 (w), 660 (w), 646 (w), 631 (vw), 611 (vw). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{172}H_{101}N_{12}O_{12} \cdot 8\ H_2O$: C, 77.35; H, 4.38; N, 6.29. Found: C, 77.03; H, 4.72; N, 6.89.[88]

1,8,13-Trihexyloxytriptycene 54

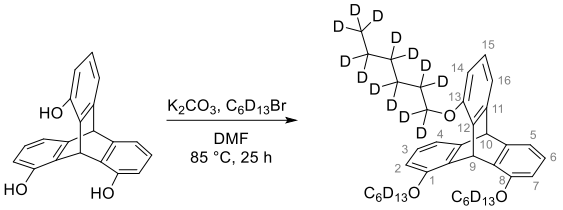


53 54

According to a modified procedure from Kumano *et al.*,[157] 1,8,13-trihydroxytriptycene **53** (300 mg, 0.99 mmol), potassium carbonate (823 mg, 5.95 mmol) and *N*,*N*-dimethylformamide (10 mL) were stirred for 1 h at 80 °C. To the emerged brown suspension 1-bromohexane (0.83 mL, 5.95 mmol) was dropped and the mixture was stirred for further 21 h at 80 °C. After cooling down to room temperature, water (15 mL) was added, and the resulted light brown suspension was filtrated through a frit funnel. The solid was washed with water (2 x 30 mL) and methanol (2 x 5 mL). Product **54** was dried *in vacuo* and obtained in 92% yield (506 mg, 0.91 mmol) as an off-white solid.[98]

Melting point: T = 226 °C. **^{1}H NMR:** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.00 (d, J = 7.2 Hz, 3H, *H*4,5,16), 6.92 (s, 1H, *H*9), 6.88 (dd, J = 8.2, 7.3 Hz, 3H, *H*3,6,15), 6.56 (dd, J = 8.3, 0.9 Hz, 3H, *H*2,7,14), 5.37 (s, 1H, *H*10), 3.97 (t, J = 6.4 Hz, 6H, -O-CH_2-), 1.94 – 1.80 (m, 6H, -O-CH$_2$-CH_2-), 1.66 – 1.56 (m, 6H, -O-CH$_2$-CH$_2$-CH_2-), 1.47 – 1.33 (m, 12H, -CH_2-CH_2-CH$_3$), 1.03 – 0.88 (m, 9H, -CH_3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 154.3 (*C*1,8,13), 148.7 (*C*4a,10a,11), 134.0 (*C*8a,9a,12), 125.6 (*C*3,6,15), 116.6 (*C*4,5,16), 110.4 (*C*2,7,14), 69.0 (-O-*C*H$_2$-), 54.8 (*C*10), 33.7 (*C*9), 32.0 (-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 29.8 (-O-CH$_2$-*C*H$_2$-), 25.9 (-O-CH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-), 22.8 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_3$), 14.3 (-*C*H$_3$). **HRMS (MALDI-TOF+, DCTB):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_{38}H_{50}O_3^+$: 554.3760, found: 554.3763. **IR** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3047 (w), 3032 (w), 3015 (w), 2949 (m), 2928 (m), 2866 (m), 1597 (s), 1485 (m), 1468 (s), 1439 (m), 1394 (m), 1377 (w), 1346 (w), 1323 (w), 1277 (vs), 1234 (m), 1198 (m), 1161 (w), 1124 (w), 1097 (s), 1065 (m), 1053 (m), 1024 (m), 991 (w), 949 (w), 916 (m), 858 (w), 824 (vw), 789 (s), 773 (m), 735 (vs), 683 (vw), 640 (w), 604 (w). **Elem. Anal.:** Calcd. for $C_{38}H_{50}O_3 \cdot 1/5\ H_2O$: C, 81.60; H, 9.10. Found: C, 81.66; H, 8.98.[98] The analytical data is in accordance with the literature data.[157]

1,8,13-Trihexyloxytriptycene-d_{39} 54-d_{39}

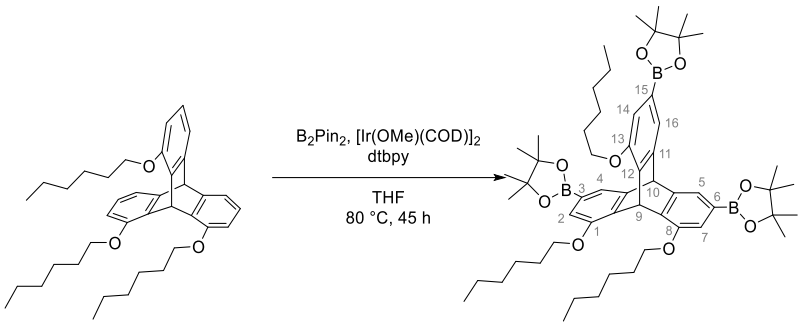


53 **54-d_{39}**

According to a modified procedure from Kumano *et al.* for the synthesis of 1,8,13-trihexyloxytriptycene,[157] 1,8,13-trihydroxytriptycene **53** (566 mg, 1.87 mmol), potassium carbonate (1.56 g, 11.2 mmol) and dry *N*,*N*-dimethylformamide (17 mL) were stirred under an argon atmosphere for 1 h at 85 °C. 1-Bromohexane-d_{13} (1.6 mL, 11.2 mmol) was added dropwise, and the reaction mixture was stirred for further 24 h at 85 °C. After cooling down to room temperature water (40 mL) was added to the light brown suspension and the precipitate was collected by filtration. The solid was washed with water (2 x 40 mL) and methanol (4 x 8 mL) and dried *in vacuo* to give 1,8,13-Trihexyloxytriptycene-d_{39} **54-d_{39}** in 89% yield (987 mg, 1.66 mmol) as an off-white solid.[98]

Melting point: T = 226 °C. **^{1}H NMR:** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 6.99 (dd, J = 7.2, 0.9 Hz, 3H, *H*4,5,16), 6.92 (s, 1H, *H*9), 6.87 (dd, J = 8.2, 7.3 Hz, 3H, *H*3,6,15), 6.55 (dd, J = 8.2, 0.9 Hz, 3H, *H*2,7,14), 5.37 (s, 1H, *H*10). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 154.3 (*C*1,8,13), 148.7 (*C*4a,10a,11), 134.0 (*C*8a,9a,12), 125.6 (*C*3,6,15), 116.5 (*C*4,5,16), 110.4 (*C*2,7,14), 54.8 (*C*10), 33.7 (*C*9). **^{2}H NMR:** (92 MHz, $CHCl_3$/$CDCl_3$) δ (ppm) 3.95 (s, 6D, -OCD_2-), 1.81 (s, 6D, -OCD_2-CD_2-), 1.53 (s, 6D, -OCD_2-CD_2-CD_2-), 1.33 (s, 12D, -CD_2-CD_2-CD_3), 0.89 (s, 9D, -CD_3). **HRMS (MALDI-TOF+, DCTB):** $[M]^+$: *m/z* calcd. for $C_{38}H_{11}D_{39}O_3^+$:593.6202, found: 593.6219. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2208 (w), 2097 (w), 2070 (vw), 1595 (m), 1479 (s), 1439 (w), 1325 (vw), 1281 (vs), 1248 (w), 1221 (w), 1165 (m), 1105 (s), 1059 (w), 1028 (m), 961 (vw), 922 (w), 856 (w), 824 (vw), 789 (s), 737 (vs), 644 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{38}H_{11}D_{39}O_3$: C, 76.83; H+D, 8.53 (Value was corrected by detection difference of hydrogen and deuterium. Analyzing a compound containing a known deuterium amount resulted in the detection of 50.4% of the apparent deuterium.). Found: C, 76.52; H+D, 8.68.[98]

1,8,13-Trihexyloxytriptycene-3,6,15-triyltris(4,4,5,5-tetr$_{am}$ethyl-1,3,2-dioxa)borolane 55

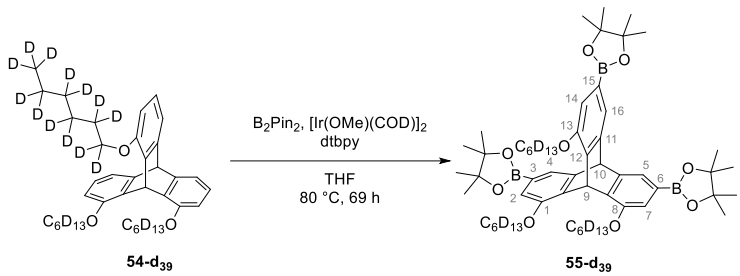


54 **55**

In analogy to a literature procedure,[86b] 1,8,13-trihexyloxytriptycene **54** (3.42 g, 6.16 mmol) was put together with bis(pinacolato)diboron (9.0 g, 35.4 mmol) under an argon atmosphere in a screw-capped tube. Dry tetrahydrofuran (15 mL) was added to the mixture and the suspension was stirred for 30 min at room temperature. Bis(pinacolato)diboron (440 mg, 1.73 mmol), 4,4′-di-tert-butyl-2,2′-dipyridine (538 mg, 2.00 mmol) and (1,5-cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) dimer (178 mg, 0.27 mmol) were filled in another screw-capped tube under an argon atmosphere. To this mixture also dry tetrahydrofuran (15 mL) was added and it was stirred for 20 min at room temperature. The obtained dark red solution was added to the 1,8,13-trihexyloxytriptycene/bis(pinacolato)diboron mixture, and it was stirred for 41 h at 80 °C. Afterwards, the dark red solution was allowed to reach room temperature and methanol (50 mL) was added. The resulted brown suspension has been held in an ultrasonic bath for 10 min before it was filtrated using a frit funnel. The brown residue was thermally recrystallised using an ethanol-chloroform mixture. The product was obtained in 70% yield (3.98 g, 4.26 mmol) as a colourless solid.[98]

Melting point: T = 314 °C. **^{1}H NMR:** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.42 (s, 3H, *H*4,5,16), 6.98 (d, J = 0.8 Hz, 3H, *H*2,7,14), 6.94 (s, 1H, *H*9), 5.44 (s, 1H, *H*10), 3.99 (t, J = 6.5 Hz, 6H, -OCH_2-), 1.89 – 1.80 (m, 6H, -OCH$_2$-CH_2-), 1.62 – 1.50 (m, 6H, -OCH$_2$-CH$_2$-CH_2-), 1.41 – 1.34 (m, 12H, -CH_2-CH_2-CH$_3$), 1.28 (s, 36H, -B-O-C(CH_3)$_2$-), 0.98 – 0.89 (m, 9H, -CH$_2$-CH_3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 154.1 (*C*1,8,13), 148.0 (*C*4a,10a,11), 136.8 (*C*8a,9a,12), 126.6 (*C*3,6,15), 122.9 (*C*4,5,16), 116.5 (*C*2,7,14), 83.6 (-B-O-*C*(CH$_3$)$_2$-), 69.1 (-O*C*H$_2$-), 54.5 (*C*10), 34.5 (*C*9), 32.0 (-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 29.9 (-OCH$_2$-*C*H$_2$-), 25.9 (-OCH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-), 24.9 (-B-O-C(*C*H$_3$)$_2$-), 22.8 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_3$), 14.3 (-CH$_2$-*C*H$_3$). **HRMS(+ESI):** [M+Na]$^+$: m/z calcd. for $C_{56}H_{83}B_3O_9Na^+$: 955.6208, found: 955.6217. **IR** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3082 (vw), 3065 (vw), 3045 (vw), 2972 (w), 2930 (w), 2864 (w), 1589 (w), 1574 (w), 1483 (m), 1412 (m), 1356 (vs), 1331 (m), 1298 (m), 1248 (s), 1215 (w), 1140 (s), 1107 (m), 1090 (m), 1001 (w), 964 (m), 937 (w), 916 (m), 856 (m), 831 (m), 768 (m), 714 (w), 696 (m), 667 (m), 648 (w), 609 (vw). **Elem. Anal.:** Calcd. for $C_{56}H_{83}B_3O_9$: C, 72.11; H, 8.97. Found: C, 72.11; H, 9.00.[98]

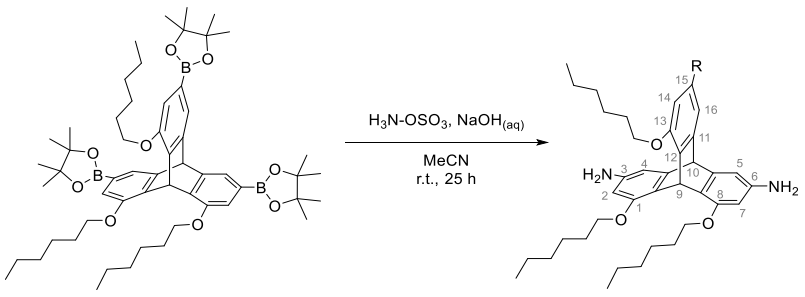
1,8,13-Trihexyloxytriptycene-3,6,15-triyltris(4,4,5,5-tetr$_{am}$ethyl-1,3,2-dioxa)borolane-d$_{39}$ **55-d$_{39}$**



In analogy to a literature procedure,[86b] 1,8,13-trihexyloxytriptycene-d$_{39}$ **54-d$_{39}$** (901 mg, 1.52 mmol) and bis(pinacolato)diboron (1.62 g, 6.32 mmol) were suspended under an argon atmosphere in dry tetrahydrofuran (3.6 mL) and stirred for 25 min at room temperature. In another Schlenk tube bis(pinacolato)diboron (117 mg, 0.46 mmol), 4,4′-di-tert-butyl-2,2′-dipyridine (41 mg, 0.15 mmol) and (1,5-cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) dimer (51 mg, 77 µmol) were filled under an argon atmosphere and dry tetrahydrofuran (3.6 mL) was added. The reaction mixture was stirred for 25 min at room temperature. Both mixtures were combined and stirred for 69 h at 80 °C. The dark red reaction mixture was allowed to cool to room temperature before the solvent was evaporated *in vacuo* and methanol (7 mL) was added. The resulting brown suspension was ultrasonicated for 10 min, before it was collected by filtration. Recrystallization from ethanol-chloroform gave boronic ester **55-d$_{39}$** in 70% yield (1.03 g, 1.05 mmol) as colourless crystals.[98]

Melting point: T = 315 °C. **^{1}H NMR:** (700 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.41 (s, 3H, *H*4,5,16), 6.97 (s, 3H, *H*2,7,14), 6.94 (s, 1H, *H*9), 5.44 (s, 1H, *H*10), 1.27 (s, 36H, -B-O-C(C*H*$_3$)$_2$-). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (176 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 154.0 (*C*1,8,13), 148.0 (*C*4a,10a,11), 136.7 (*C*8a,9a,12), 126.5 (*C*3,6,15), 122.8 (*C*4,5,16), 116.4 (*C*2,7,14), 83.6 (-B-O-*C*(CH$_3$)$_2$-), 54.4 (*C*10), 34.4 (*C*9), 24.9 (-B-O-C(*C*H$_3$)$_2$-). **^{2}H NMR:** (92 MHz, $CHCl_3$/$CDCl_3$) δ (ppm) 3.97 (s, 6D, -OC*D*$_2$-), 1.79 (s, 6D, -OCD$_2$-C*D*$_2$-), 1.51 (s, 6D, -OCD$_2$-CD$_2$-C*D*$_2$-), 1.31 (s, 12D, -C*D*$_2$-C*D*$_2$-CD$_3$), 0.88 (s, 9D, -C*D*$_3$). **HRMS (MALDI-TOF+, DCTB):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_{56}H_{44}D_{39}B_3O_9^+$: 971.8759, found: 971.8764. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2976 (w), 2932 (vw), 2208 (w), 2097 (vw), 1587 (w), 1479 (w), 1412 (w), 1362 (vs), 1333 (w), 1296 (m), 1254 (m), 1215 (w), 1140 (s), 1113 (m), 1082 (m), 1040 (w), 1005 (vw), 966 (m), 926 (w), 910 (vw), 856 (m), 831 (w), 766 (w), 716 (w), 696 (m), 667 (w), 646 (w), 617 (vw). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{56}H_{44}D_{39}B_3O_9$: C, 69.20; H+D, 8.64 (Value was corrected by detection difference of hydrogen and deuterium. Analyzing a compound containing a known deuterium amount resulted in the detection of 50.4% of the apparent deuterium.). Found: C, 68.93; H+D, 8.72.[98]

3,6-Diamino-1,8,13-trihexyloxy-15-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)triptycene 56a and 3,6,15-Triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene 56



55 **56a** R = BPin
56 R = NH_2

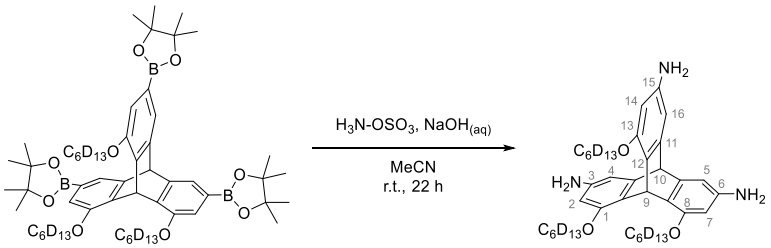
In analogy to a literature procedure,[86a] tri-boronic ester **55** (1.01 g, 1.08 mmol), hydroxylamine-*O*-sulfonic acid (97 wt%, 672 mg, 5.76 mmol), acetonitrile (32 mL) and aqueous sodium hydroxide solution (16 mL, 1 mol L^{-1}, 16 mmol) were stirred under an argon atmosphere. After 24 h additional amounts of hydroxylamine-*O*-sulfonic acid (336 mg, 2.88 mmol) and aqueous sodium hydroxide solution (8 mL, 1 mol L^{-1}, 8 mmol) were added and stirred for additional 6 h at room temperature. Water (40 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 60 mL). The combined organic phase was dried over sodium sulphate, filtrated and the solvent was removed by rotary evaporation. Purification by silica column chromatography (dichloromethane/methanol 40:1) gave **56a** in 9% yield (67 mg, 94 µmol) as dark brown solid and triamine **56** in 62% yield (398 mg, 0.66 mmol) as an off-white solid.[98]

Compound **56a**: **Melting point:** T = 254 °C. **Retention factor:** R_f = 0.5 (in dichloromethane/methanol 20:1 v/v). **^{1}H NMR:** (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.42 (s, 1H, *H*16), 7.01 (s, 1H, *H*14), 6.62 (s, 1H, *H*9), 6.38 (d, J = 1.8 Hz, 2H, *H*4,5), 5.90 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2,7), 5.10 (s, 1H, *H*10), 3.99 (t, J = 6.5 Hz, 2H, C13-OCH_2-), 3.88 (t, J = 6.5 Hz, 4H, C1,8-OCH_2-), 3.54 (br. s, 4H, -NH_2), 1.88 – 1.77 (m, 6H, -OCH_2-CH_2-), 1.60 – 1.51 (m, 6H, -OCH_2-CH_2-CH_2-), 1.42 – 1.34 (m, 12H, -CH_2-CH_2-CH_3), 1.29 (s, 12H, -B-O-C(CH_3)$_2$), 0.97 – 0.92 (m, 9H, -CH_3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 154.5 (*C*1,8), 153.2 (*C*13), 149.3 (*C*4a,10a), 147.8 (*C*11), 144.1 (*C*3,6), 138.8 (*C*12), 125.0 (*C*9a,8a), 122.6 (*C*14), 116.7 (*C*16), 104.8 (*C*4,5), 97.9 (*C*2,7), 83.6 (-B-O-*C*$(CH_3)_2$), 69.0 (-O*C*H_3-), 68.9 (-O*C*H_3-), 54.8 (*C*10), 32.9 (C9), 32.0 (-*C*H_2-*C*H_2-CH_3), 31.9 (-OCH_2-*C*H_2-), 29.8 (-OCH_2-*C*H_2-), 29.8 (-OCH_2-*C*H_2-), 25.9 (-OCH_2-CH_2-*C*H_2-), 25.9 (-OCH_2-CH_2-*C*H_2-), 24.9 (-B-O-C(*C*H_3)$_2$), 22.8 (-*C*H_2-*C*H_2-CH_3), 14.3 (-*C*H_3). (^{1}H,^{13}C HMBC spectrum shows cross peak, which results from a ^2J coupling between *H*16 and *C*15, at 7.42 ppm/125.8 ppm (^{1}H/^{13}C). The signal for *C*15 is not apparent in ^{13}C NMR spectrum due to its low intensity resulting from coupling with adjacent boron nucleus.) **HRMS(+ESI):** $[M+H]^+$: m/z calcd. for $C_{44}H_{64}BN_2O_5^+$: 711.4903, found: 711.4911. **IR** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3464 (vw), 3410 (vw), 3337 (w), 2955 (m), 2930 (m), 2860 (m), 1599 (s), 1493 (m), 1468 (m), 1454 (m), 1402 (m), 1358 (vs), 1337 (s), 1296 (w), 1248 (m), 1196 (m), 1159 (m), 1130 (s), 1103 (s), 1084 (m), 966 (m), 932 (w), 916 (w), 854 (m), 839 (m), 824 (m), 814

(m), 768 (m), 725 (w), 698 (w), 673 (w), 629 (w). **Elem. Anal.:** Calcd. for $C_{44}H_{63}BN_2O_5$: C, 74.35; H, 8.93; N, 3.94. Found: C, 74.11; H, 9.01; N, 3.65.[98]

Compound **56**: **Melting point:** T = 253 °C. **Retention factor:** R_f = 0.29 (in dichloromethane/methanol 20:1 v/v). **^{1}H NMR:** (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 6.44 (s, 1H, *H*9), 6.37 (s, 3H, *H*4,5,16), 5.90 (s, 3H, *H*2,7,14), 4.93 (s, 1H, *H*10), 3.88 (t, J = 6.4 Hz, 6H, -OC*H*$_2$-), 3.23 (br. s, 6H, -N*H*$_2$), 1.85 – 1.78 (m, 6H, -OCH$_2$-C*H*$_2$-), 1.59 – 1.51 (m, 6H, -OCH$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-), 1.41 – 1.34 (m, 12H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-CH$_3$), 0.98 – 0.91 (m, 9H, -C*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 154.0 (*C*1,8,13), 149.2 (*C*4a,10a,11), 144.1 (*C*3,6,15), 126.0 (*C*8a,9a,12), 104.7 (*C*4,5,16), 97.9 (*C*2,7,14), 69.0 (-O*C*H$_2$-), 55.0 (*C*10), 32.2 (*C*9), 31.9 (-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 29.8 (-OCH$_2$-*C*H$_2$-), 25.9 (-OCH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-), 22.8 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_3$), 14.3 (-*C*H$_3$). **HRMS(+ESI):** $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{38}H_{54}N_3O_3^+$: 600.4160, found: 600.4166. **IR** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3396 (vw), 3335 (w), 2955 (m), 2930 (m), 2858 (w), 1603 (vs), 1495 (m), 1456 (m), 1394 (vw), 1375 (vw), 1325 (m), 1242 (w), 1196 (m), 1142 (vs), 1103 (m), 1076 (m), 1034 (w), 993 (vw), 976 (w), 914 (w), 816 (m), 766 (m), 725 (w), 681 (w), 635 (w), 619 (vw). **Elem. Anal.:** Calcd. for $C_{38}H_{53}N_3O_3 \cdot 13/10\ CH_3OH$: C, 73.58; H, 9.14; N, 6.55. Found: C, 73.60; H, 9.32; N, 6.33.[98]

3,6,15-Triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene-d$_{39}$ 56-d$_{39}$

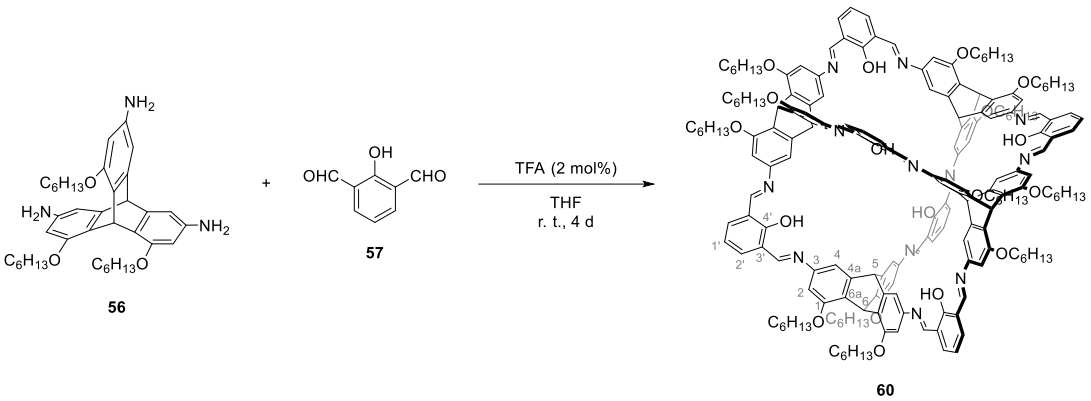


In analogy to a literature procedure,[86a] triboronic ester **55-d$_{39}$** (850 mg, 0.87 mmol), hydroxylamine-*O*-sulfonic acid (97 wt%, 566 mg, 4.85 mmol), acetonitrile (27 mL) and aqueous sodium hydroxide solution (13 mL, 1 mol L^{-1}, 13 mmol) were stirred at room temperature under an argon atmosphere. After 13 h additional amounts of hydroxylamine-*O*-sulfonic acid (283 mg, 2.43 mmol) and aqueous sodium hydroxide solution (6.5 mL, 1 mol L^{-1}, 6.5 mmol) were added and stirred for further 9 h at room temperature. Water (40 mL) was added, and the mixture was extracted using dichloromethane (3 x 60 mL). The combined organic phase was dried over sodium sulphate. After removal of the solvent by rotary evaporation the residue was purified by silica column chromatography (dichloromethane/methanol = 40:1) to give **56-d$_{39}$** in 66% yield (370 mg, 0.58 mmol) as an off-white solid.[98]

Melting point: T = 254 °C. **Retention factor:** R_f = 0.29 (dichloromethane/methanol 20:1). **^{1}H NMR:** (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 6.44 (s, 1H, *H*9), 6.37 (d, J = 1.9 Hz, 3H, *H*4,5,16), 5.89 (d, J = 2.0 Hz, 3H, *H*2,7,14), 4.93 (s, 1H, *H*10), 3.42 (br. s, 6H, -N*H*$_2$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (151 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 154.1 (*C*1,8,13), 149.3 (*C*4a,10a,11), 144.2 (*C*3,6,15), 126.1 (*C*8a,9a,12), 104.6 (*C*4,5,16), 97.9 (*C*2,7,14), 55.1 (*C*10), 32.2(*C*9). **^{2}H NMR:** (92 MHz,

$CHCl_3/CDCl_3$) δ (ppm) 3.87 (s, 6D, -OCD_2-), 1.75 (s, 6D, -OCD$_2$-CD_2-), 1.48 (s, 6D, -OCD$_2$-CD$_2$-CD_2-), 1.31 (s, 12D, -CD_2-CD_2-CD$_3$), 0.88 (s, 9D, -CD_3). **HRMS (MALDI-TOF+, DCTB):** $[M]^+$: *m/z* calcd. for $C_{38}H_{14}D_{39}N_3O_3^+$: 638.6535, found: 638.6546. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3605 (vw), 3460 (vw), 3412 (vw), 3371 (vw), 3339 (vw), 3217 (vw), 3020 (vw), 2208 (m), 2095 (w), 1601 (vs), 1493 (m), 1456 (m), 1360 (w), 1331 (m), 1244 (w), 1198 (m), 1169 (w), 1140 (s), 1107 (s), 1036 (m), 993 (w), 970 (vw), 916 (vw), 860 (w), 810 (m), 764 (m), 717 (w), 677 (w), 621 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{38}H_{14}D_{39}N_3O_3 \cdot 6/10\ H_2O$: C, 70.23; H+D, 8.45 (Value was corrected by detection difference of hydrogen and deuterium. Analyzing a compound containing a known deuterium amount resulted in the detection of 50.4% of the apparent deuterium.); N, 6.47. Found: C, 70.27; H+D, 8.58; N 6.29.[98]

[4+6]-*endo* Cage 60

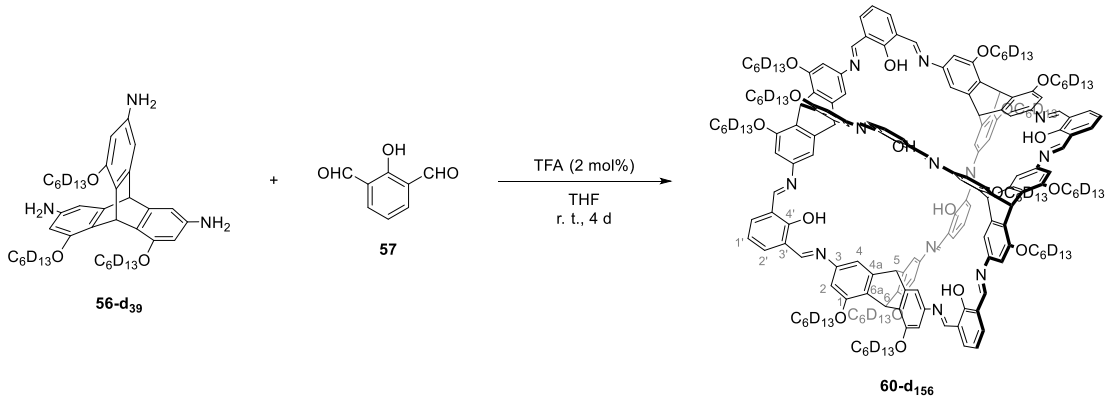


In an 8 mL screw-capped vial 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene **56** (20 mg, 34 µmol) and 2,6-diformylphenol **57** (7.8 mg, 52 µmol) were combined under an argon atmosphere. Dry tetrahydrofuran (5 mL) and trifluoroacetic acid (67 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry tetrahydrofuran, 0.67 µmol) were added, and the red solution was stirred for 4 days at room temperature. Molecular sieves (3 Å, 300 mg) were added, and stirred for additional 20 min before the mixture was filtrated through Celite®. Purification by rGPC (mobile phase: tetrahydrofuran) gave cage **60** as yellow solid in 50% yield (13 mg, 4 µmol).[98]

Melting point: T = 357 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (600 MHz, 328 K, THF-d_8) δ (ppm) 13.84 (s, 6H, -O*H*), 9.06 (s, 12H, -C*H*N-), 7.91 (s, 12H, *H*2'), 7.29 (s, 12H, *H*4), 6.96 (s, 4H, *H*6), 6.93 (t, J = 7.7 Hz, 6H, *H*1'), 6.81 (s, 12H, *H*2), 5.73 (s, 4H, *H*5), 4.12 (t, J = 6.5 Hz, 24H, -OCH_2-), 2.00 – 1.92 (m, 24H, -OCH$_2$-CH_2-), 1.73 – 1.66 (m, 24H, -OCH$_2$-CH$_2$-CH_2-), 1.53 – 1.42 (m, 48H, -CH_2-CH_2-CH$_3$), 0.99 (t, J = 6.8 Hz, 36H, -CH_3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, 328 K, THF-d_8) δ (ppm) 162.4 (*C*4'), 155.7 (*C*1), 150.3 (*C*4a), 148.5 (*C*3), 133.8 (*C*6a, *C*2'), 123.7 (*C*3'), 119.7 (*C*1'), 110.8 (*C*4), 105.5 (*C*2), 70.0 (-O*C*H$_2$-), 56.2 (*C*5), 34.9 (*C*6), 33.0 (-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 30.9 (-OCH$_2$-*C*H$_2$-), 26.9 (-OCH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-), 23.7 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_3$), 14.6 (-*C*H$_3$). **MS (MALDI-TOF+, DCTB):** $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{200}H_{225}N_{12}O_{18}^+$: 3082.705, found: 3083.223. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2953 (w), 2928 (m), 2858 (w), 1620 (m), 1593 (vs), 1576 (vs), 1468 (m), 1435 (m), 1377 (w), 1358 (w), 1321 (m), 1300 (m), 1258 (w), 1229 (w), 1169

(w), 1124 (s), 1099 (s), 1076 (w), 1007 (m), 976 (m), 916 (vw), 858 (m), 793 (w), 750 (s), 723 (m), 640 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 296 nm (5.22), 373 nm (5.35). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{200}H_{224}N_{12}O_{18} \cdot 5\ H_2O$: C, 75.68; H, 7.43; N, 5.30. Found: C, 75.73; H, 7.35; N, 4.99.[98]

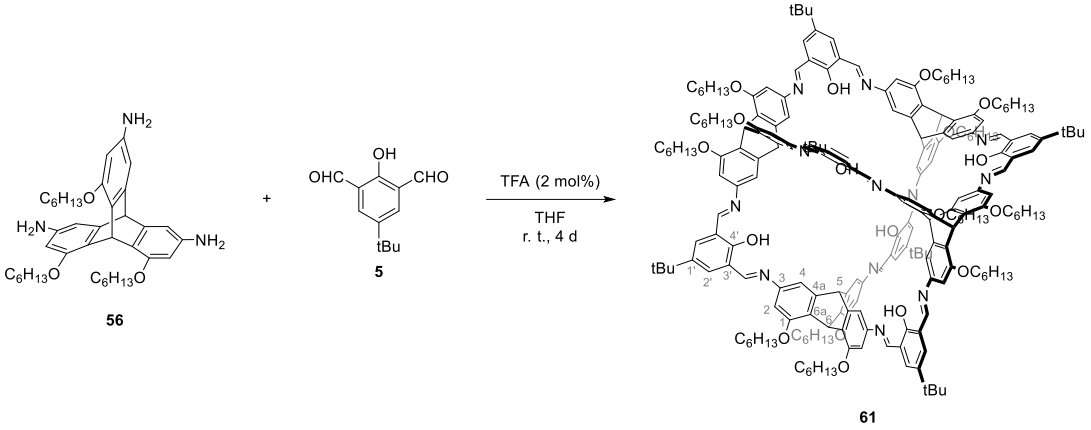
[4+6]-*endo* Cage 60-d_{156}



In an 8 mL screw-capped vial 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene-d_{39} **56-d_{39}** (21 mg, 33 µmol) and 2,6-diformylphenol **57** (7.8 mg, 52 µmol) were combined under an argon atmosphere. Dry tetrahydrofuran (5 mL) and trifluoroacetic acid (67 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry tetrahydrofuran, 0.67 µmol) were added, and the red solution was stirred for 4 days at room temperature. Afterwards, the red solution was stirred with molecular sieves (3 Å, 300 mg), and the mixture was filtrated through Celite®. The resulting red solution was purified by rGPC (mobile phase: tetrahydrofuran) to give cage **60-d_{156}** as yellow solid in 56% yield (15 mg, 5 µmol).[98]

Melting point: T = 357 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (700 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 13.95 (s, 6H, -O*H*), 9.09 (s, 12H, -C*H*N-), 7.93 (s, 12H, *H*2'), 7.31 (s, 12H, *H*4), 6.97 (s, 4H, *H*6), 6.95 (t, J = 7.7 Hz, 6H, *H*1'), 6.83 (s, 12H, *H*2), 5.77 (s, 4H, *H*5). **^{13}C{^{1}H} NMR**: (176 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 162.3 (-*C*HN-), 155.6 (*C*1), 150.3 (*C*4a), 133.6 (*C*6a, *C*2'), 123.6 (*C*3'), 119.7 (*C*1'), 69.1 – 68.3 (m, -OCD_2-), 55.9 (*C*5), 34.6 (*C*6), 32.0 – 31.3 (m, -*C*D_2-CD_2-CD_3), 30.0 – 29.3 (m, -OCD_2-*C*D_2-), 22.8 – 22.1 (m, -CD_2-*C*D_2-CD_3), 14.1 – 13.2 (m, -*C*D_3). **^{2}H NMR:** (92 MHz, THF/THF-d_8) δ (ppm) 4.11 (s, 24D, -O*C*D_2-), 1.91 (s, 24D, -OCD_2-C*D*$_2$-), 1.64 (s, 24D, -OCD_2-CD_2-C*D*$_2$-), 1.40 (s, 48H, -C*D*$_2$-C*D*$_2$-CD_3), 0.93 (s, 36D, -C*D*$_3$). **MS (MALDI-TOF+, DCTB):** $[M]^+$: m/z calcd. for $C_{200}H_{68}D_{156}N_{12}O_{18}^+$: 3238.677, found: 3238.642. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2210 (w), 2098 (w), 1620 (m), 1593 (vs), 1576 (vs), 1474 (m), 1437 (m), 1360 (w), 1323 (m), 1302 (m), 1256 (w), 1231 (w), 1167 (w), 1124 (vs), 1105 (m), 1088 (m), 1053 (w), 1040 (w), 1005 (w), 982 (m), 918 (vw), 858 (m), 793 (w), 750 (s), 721 (w), 642 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 296 nm (5.20), 373 nm (5.32). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{200}H_{68}D_{156}N_{12}O_{18} \cdot H_2O$: C, 73.71; H+D, 7.02 (Value was corrected by detection difference of hydrogen and deuterium. Analyzing a compound containing a known deuterium amount resulted in the detection of 50.4% of the apparent deuterium.); N, 5.16. Found: C, 73.62; H+D, 7.07; N, 4.87.[98]

tert-Butyl-substituted [4+6]-*endo* Cage 61

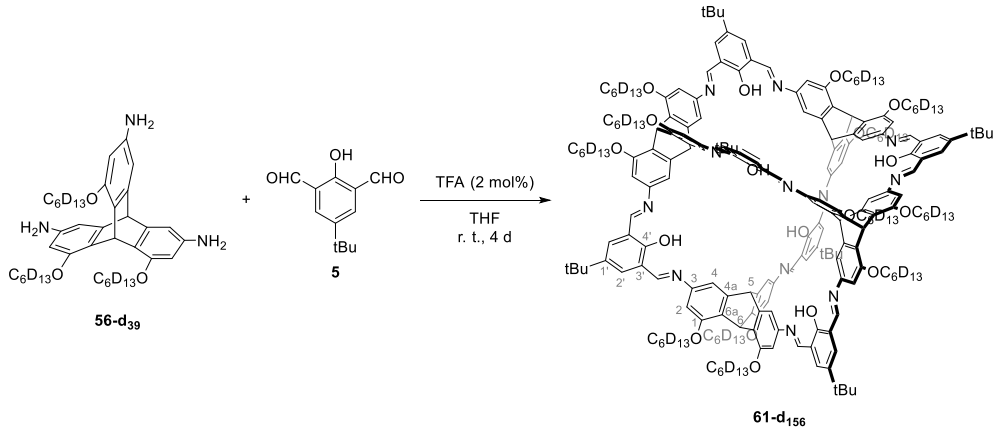


56 + **5** → **61**

In an 8 mL screw-capped 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene **56** (20 mg, 33 µmol) and 2,6-diformyl-4-*tert*-butylphenol **5** (10 mg, 50 µmol) were combined under an argon atmosphere. Dry tetrahydrofuran (5 mL) and trifluoroacetic acid (67 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry tetrahydrofuran, 0.67 µmol) were added and the red solution was stirred for 4 days at room temperature. Afterwards, the solution was stirred with molecular sieves (3 Å, 300 mg) for 20 min and filtrated through Celite®. The product was further purified by rGPC (mobile phase: tetrahydrofuran) to give cage **61** as an orange solid in 62% yield (17 mg, 5 µmol).[98]

Melting point: T = 380 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (700 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 13.71 (s, 6H, -O*H*), 9.12 (s, 12H, -C*H*N-), 8.02 (s, 12H, *H*2'), 7.33 (s, 12H, *H*4), 6.98 (s, 4H, *H*6), 6.86 (s, 12H, *H*2), 5.79 (s, 4H, *H*5), 4.12 (t, J = 6.5 Hz, 24H, -OC*H*$_2$-), 2.04 – 1.92 (m, 24H, -OCH$_2$-C*H*$_2$-), 1.78 – 1.67 (m, 24H, -OCH$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-), 1.55 – 1.43 (m, 48H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-CH$_3$), 1.35 (s, 54H, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.06 – 0.95 (m, 36H, -CH$_2$-CH$_2$-C*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (176 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 160.3 ppm(-*C*HN-), 159.9 (*C*4'), 155.5 (*C*1), 150.3 (*C*4a), 148.4 (*C*3), 142.4 (*C*1'), 142.3 (*C*1'), 133.5 (*C*6a), 130.9 (*C*2'), 122.9 (*C*3'), 69.5 (-OCH$_2$-), 55.9 (C5), 35.0 (C1'-*C*(CH$_3$)$_3$), 34.6 (*C*6), 33.0 (-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 31.9 (-C1'-C(*C*H$_3$)$_3$), 30.9 (-OCH$_2$-*C*H$_2$-), 27.0 (-OCH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-), 23.9 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_3$), 14.8 (-CH$_2$-CH$_2$-*C*H$_3$). **MS (MALDI-TOF+, DCTB):** [M+H]$^+$: m/z calcd. for $C_{224}H_{273}N_{12}O_{18}^+$: 3419.081, found: 3419.723. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2955 (m), 2930 (w), 2870 (w), 1624 (m), 1582 (vs), 1468 (s), 1433 (m), 1394 (w), 1377 (w), 1362 (w), 1300 (m), 1263 (m), 1227 (m), 1178 (w), 1124 (s), 1099 (s), 1065 (w), 1038 (w), 1015 (m), 976 (m), 918 (w), 887 (w), 858 (m), 825 (w), 762 (m), 744 (m), 729 (w), 650 (vw), 631 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 298 nm (5.16), 378 nm (5.26). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{224}H_{272}N_{12}O_{18} \cdot 3$ THF: C, 77.94; H, 8.20; N, 4.62. Found: C, 77.78; H, 8.40; N, 4.96.[98]

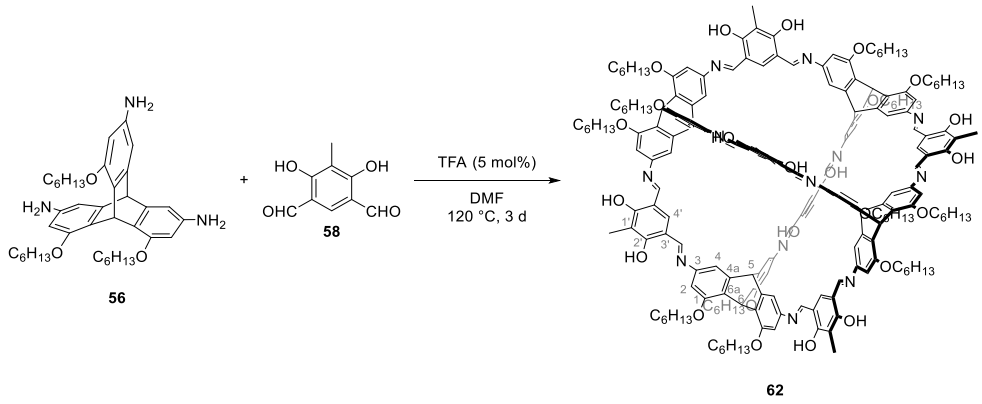
tert-Butyl-substituted [4+6]-*endo* Cage 61-d_{156}



In an 8 mL screw-capped vial 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene-d_{39} **56-d$_{39}$** (21 mg, 33 µmol) and 2,6-diformyl-4-*tert*-butylphenol **5** (10 mg, 51 µmol) were combined under an argon atmosphere. Dry tetrahydrofuran (5 mL) and trifluoroacetic acid (67 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry tetrahydrofuran, 0.67 µmol) were added, and the red solution was stirred for 4 days at room temperature. Afterwards, the solution was stirred with molecular sieves (3 Å, 300 mg) for 20 min and filtrated through Celite®. Further purification by rGPC (mobile phase: tetrahydrofuran) gave cage **61-d$_{156}$** as orange solid in 66% yield (19 mg, 5 µmol).[98]

Melting point: T = 380 °C (dec.) **^{1}H NMR:** (700 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 13.69 (s, 6H, -O*H*), 9.11 (s, 12H, -C*H*N-), 8.01 (s, 12H, *H*2'), 7.31 (s, 12H, *H*4), 6.97 (s, 4H, *H*6), 6.84 (s, 12H, *H*2), 5.77 (s, 4H, *H*5), 1.34 (s, 54H, -C(C*H*$_3$)$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (176 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 160.3 (-*C*HN-), 155.5 (*C*1), 150.3 (*C*4a), 148.4 (*C*3), 142.3 (*C*1'), 133.5 (*C*6a), 123.0 (C3'), 69.0 – 68.3 (m, -O*C*D$_2$-), 55.9 (*C*5), 35.0 (C1'-*C*(CH$_3$)$_3$), 34.6 (*C*6), 31.9 (-C1'-C(*C*H$_3$)$_3$) 31.8 – 31.3 (m, -*C*D$_2$-CD$_2$-CD$_3$), 30.0 – 29.3 (m, -OCD$_2$-*C*D$_2$-), 22.9 – 22.1 (m, -CD$_2$-*C*D$_2$-CD$_3$), 14.0 – 13.2 (m, (-CD$_2$-CD$_2$-*C*D$_3$). **^{2}H NMR:** (92 MHz, THF/THF-d_8) δ (ppm) 4.13 (s, 24D, -OC*D*$_2$-), 1.92 (s, 24D, -OCD$_2$-C*D*$_2$-), 1.65 (s, 24D, -OCD$_2$-CD$_2$-C*D*$_2$-), 1.41 (s, 48D, -C*D*$_2$-C*D*$_2$-CD$_3$), 0.93 (s, 36D, -CD$_2$-CD$_2$-C*D*$_3$). **MS (MALDI-TOF+, DCTB):** [M]$^+$: m/z calcd. for $C_{224}H_{116}D_{156}N_{12}O_{18}^+$: 3575.053, found: 3575.511. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2961 (w), 2907 (vw), 2874 (vw), 2212 (w), 2098 (w), 1624 (m), 1583 (vs), 1474 (m), 1433 (m), 1362 (w), 1323 (w), 1304 (m), 1285 (w), 1229 (m), 1167 (w), 1126 (s), 1109 (m), 1040 (w), 1007 (w), 991 (w), 976 (w), 885 (w), 858 (w), 827 (w), 760 (w), 744 (w), 712 (vw), 652 (vw), 629 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 298 nm (5.15), 377 nm (5.26). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{224}H_{116}D_{156}N_{12}O_{18} \cdot 4H_2O$: C, 73.72; H+D, 7.76 (Value was corrected by detection difference of hydrogen and deuterium. Analyzing a compound containing a known deuterium amount resulted in detection of 50.4% of the apparent deuterium.); N, 4.61. Found: C, 73.56; H+D, 7.66; N, 4.38.[98]

[4+6]-*exo* Cage 62

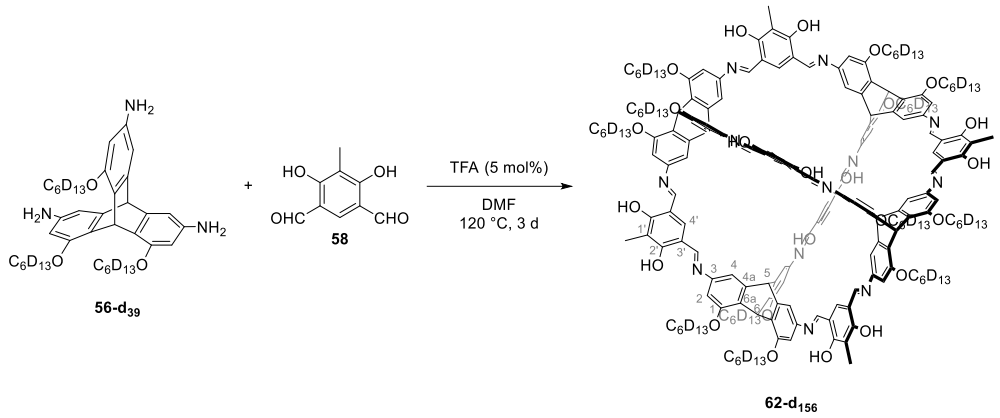


56 58 62

A 25 mL screw-capped vial was charged with 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene **56** (20 mg, 34 µmol) and 3,5-diformyl-2,6-dihydroxytoluene **58** (9.0 mg, 50 µmol) under an argon atmosphere. Dry *N,N*-dimethylformamide (6 mL) and trifluoroacetic acid (167 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry *N,N*-dimethylformamide, 1.67 µmol) were added, and the orange solution was stirred for 3 days at 120 °C. The red solution was allowed to reach room temperature, the solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was mixed with dimethyl sulfoxide (2 mL) and ultrasonicated for 10 min. After filtration through a micro filter (0.45 µm) the orange residue was washed with dimethyl sulfoxide (4 mL) and methanol (6 mL). After further purification by rGPC (mobile phase: tetrahydrofuran) [4+6]-*exo* cage **62** was obtained as a yellow solid in 63% yield (17 mg, 5 µmol).

Melting point: T = 338 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (600 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 15.01 (s, 12H, -O*H*), 9.00 (s, 12H, -C*H*N-), 7.46 (s, 6H, *H*4'), 7.36 (d, J = 1.7 Hz, 12H, *H*4), 6.97 (s, 4H, *H*6), 6.81 (d, J = 1.7 Hz, 12H, *H*2), 5.56 (s, 4H, *H*5), 4.11 (t, J = 6.4 Hz, 24H, -OC*H*$_2$-), 2.12 (s, 18H, -C1'-C*H*$_3$), 2.01-1.92 (m, 24H, -OCH$_2$-C*H*$_2$-), 1.76-1.67 (m, 24H, -OCH$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-), 1.52-1.43 (m, 48H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-CH$_3$), 1.00 (t, J = 6.8 Hz, 36H, -CH$_2$-CH$_2$-C*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 165.7 (*C*2'), 159.2 (-*C*HN-), 155.8 (*C*1), 149.8 (*C*4a), 145.1 (*C*3), 135.8 (*C*4'), 133.0 (*C*6a), 113.7 (*C*3'), 112.9 (*C*1'), 110.1 (*C*2), 104.1 (*C*4), 69.5 (-OC*H*$_2$-), 57.0 (*C*5), 34.4 (*C*6), 33.0 (-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 30.7 (-OCH$_2$-*C*H$_2$-), 26.9 (-OCH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-), 23.8 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_3$), 14.8 (-CH$_2$-CH$_2$-*C*H$_3$), 7.6 (C1'-*C*H$_3$). **MS (MALDI-TOF+, DCTB):** $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{206}H_{237}N_{12}O_{24}^+$: 3262.769, found: 3262.884. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2953 (w), 2928 (w), 2858 (w), 1620 (m), 1576 (vs), 1464 (m), 1435 (m), 1393 (m), 1369 (m), 1296 (m), 1225 (w), 1165 (m), 1123 (s), 1099 (m), 1067 (w), 1028 (w), 972 (m), 914 (w), 872 (m), 845 (m), 800 (w), 764 (m), 741 (m); 636 (w), 606 (w), 573 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 317 nm (5.31), 378 nm (5.50). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{206}H_{236}N_{12}O_{24} \cdot 10\ H_2O$: C, 71.84; H, 7.49; N 4.88. Found: C, 71.98; H, 7.26; N, 4.52.[98]

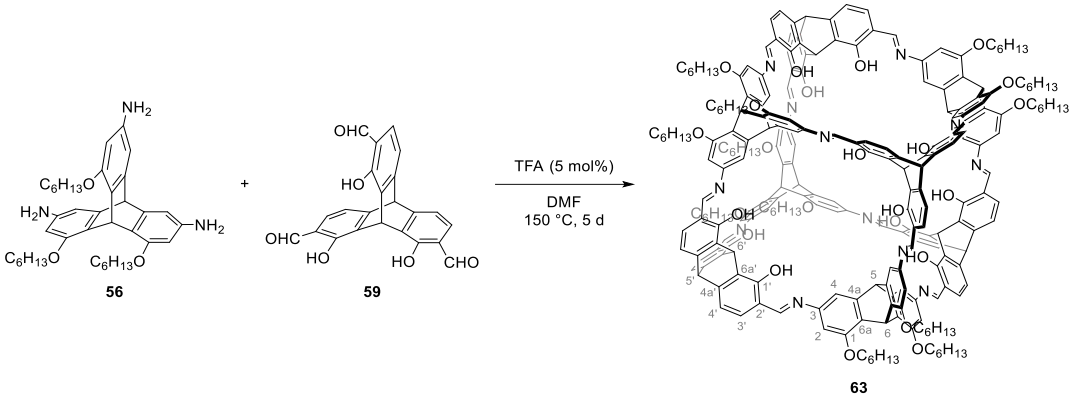
[4+6]-exo Cage 62-d_{156}



A 25 mL screw-capped vial was charged with 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene-d_{39} **56-d_{39}** (21 mg, 33 µmol) and 3,5-diformyl-2,6-dihydroxytoluene **58** (9.1 mg, 51 µmol) under an argon atmosphere. Dry *N,N*-dimethylformamide (6 mL) and trifluoroacetic acid (167 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry *N,N*-dimethylformamide, 1.67 µmol) were added, and the orange solution was stirred for 3 days at 120 °C. The now red solution was allowed to reach room temperature, the solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was combined with dimethylsulfoxide (4 mL) and ultrasonicated for 10 min. After filtration through a micro filter (0.45 µm) the orange residue was washed with dimethylsulfoxide (4 mL) and methanol (6 mL). After further purification by rGPC (mobile phase: tetrahydrofuran) cage **62-d_{156}** was obtained as a yellow solid in 61% yield (17 mg, 5 µmol).[98]

Melting point: T = 337 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (600MHz, THF-d_8) δ (ppm) 15.01 (s, 12H, -O*H*), 8.99 (s, 12H, -C*H*N-), 7.45 (s, 6H, *H*4'), 7.36 (d, J = 1.7 Hz, 12H, *H*4), 6.97 (s, 4H, *H*6), 6.80 (d, J = 1.7 Hz, 12H, *H*2), 5.55 (s, 4H, *H*5), 2.12 (s, 18H, -C1'-C*H*$_3$). **^{13}C{1H} NMR:** (150 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 165.7 (*C*2'), 159.1 (-*C*HN-), 155.8 (*C*1), 149.8 (*C*4a), 145.1 (*C*3), 135.8 (*C*4'), 133.0 (*C*6a), 113.7 (*C*3'), 112.9 (*C*1'), 110.1 (*C*2), 104.0 (*C*4), 69.1 – 68.3 (m, -OC*D*$_2$-), 57.0 (*C*5), 34.4 (*C*6), 32.131.1 (m, -*C*D$_2$-CD$_2$-CD$_3$), 30.1 – 29.1 (m, -OCD$_2$-*C*D$_2$-), 23.0-22.0 (m, -CD$_2$-*C*D$_2$-CD$_3$), 14.0-13.2 (m, -CD$_2$-CD$_2$-*C*D$_3$), 7.6 (C1'-*C*H$_3$). **^{2}H NMR:** (92 MHz, THF/THF-d_8) δ (ppm) 4.12 (s, 24D, -OC*D*$_2$-), 1.91 (s, 24D, -OCD$_2$-C*D*$_2$-), 1.63 (s, 24D, -OCD$_2$-CD$_2$-C*D*$_2$-), 1.40 (s, 48H, -C*D*$_2$-C*D*$_2$-CD$_3$), 0.93 (s, 36H, -CD$_2$-CD$_2$-C*D*$_3$). **MS (MALDI-TOF+, DCTB):** $[M]^+$: m/z calcd. for $C_{206}H_{80}D_{156}N_{12}O_{24}^+$: 3418.741, found: 3418.847. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2210 (vw), 2097 (vw), 1620 (m), 1578 (vs), 1468 (w), 1435 (w), 1391 (w), 1369 (w), 1317 (w), 1296 (w), 1223 (vw), 1165 (m), 1124 (s), 1053 (vw), 993 (w), 970 (w), 874 (w), 849 (w), 798 (vw), 766 (w), 741 (w), 669 (vw), 638 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 319 nm (5.28), 378 nm (5.46). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{206}H_{80}D_{156}N_{12}O_{24} \cdot 2$ H_2O: C, 71.57; H+D, 7.03 (Value was corrected by detection difference of hydrogen and deuterium. Analyzing a compound containing a known deuterium amount resulted in the detection of 50.4% of the apparent deuterium.); N, 4.86. Found: C, 71.41; H+D, 7.20; N, 4.89.[98]

[4+4] Cube 63

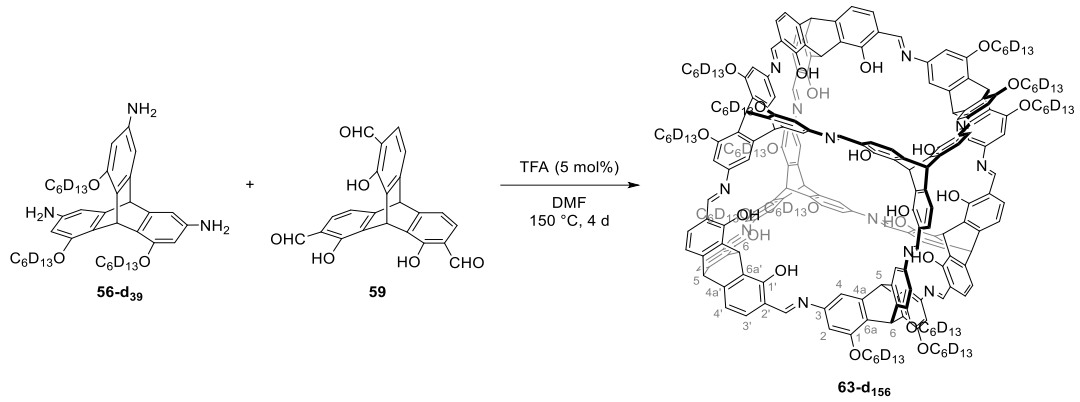


56 59 63

In a 25 mL screw-capped vial 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene **56** (20 mg, 34 µmol) and 2,7,14-triformyl-1,8,13-trihydroxytriptycene **59** (13 mg, 34 µmol), *N,N*-dimethylformamide (8 mL) and trifluoroacetic acid (167 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry *N,N*-dimethylformamide, 1.67 µmol) were stirred for 5 days at 150 °C. The orange suspension was cooled to room temperature, molecular sieves (3 Å) were added, and the mixture was stirred for additional 20 min. The mixture was filtrated through Celite® and the solvent was evaporated *in vacuo*. The residue was purified by rGPC (mobile phase: tetrahydrofuran) to give **63** as a yellow solid in 42% yield (13 mg, 3 µmol).[98]

Melting point: T = 352 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (600 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 15.21 (s, 12H, -O*H*), 9.02 (s, 12H, -C*H*N-), 7.51 (d, J = 1.6 Hz, 12H, *H*4), 7.45 (s, 4H, *H*6'), 7.07 – 7.02 (m, 24H, *H*2, *H*3'), 6.94 (d, J = 7.7 Hz, 12H, *H*4'), 6.89 (s, 4H, *H*6), 5.86 (s, 4H, *H*5), 5.51 (s, 5H, *H*5'), 4.08 (t, J = 6.5 Hz, 24H, -OCH_2-), 1.97 – 1.87 (m, 24H, -OCH$_2$-CH_2-), 1.70 – 1.60 (m, 24H, -OCH$_2$-CH$_2$-CH_2-), 1.49 – 1.38 (m, 48H, -CH_2-CH_2-CH$_3$), 1.01 – 0.91 (m, 36H, -CH$_2$-CH$_2$-CH_3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 158.8 (-*C*HN-), 158.3 (*C*1'), 157.8(*C*1'), 156.0 (*C*1), 152.0 (*C*4a'), 150.4 (*C*4a), 143.8 (*C*3), 134.4 (*C*6a), 134.3 (*C*6a'), 134.3 (*C*6a'), 129.4 (*C*3'), 119.3 (*C*4), 119.0 (*C*2'), 115.1 (*C*4'), 97.1 (*C*2), 69.8 (-O*C*H$_2$-), 56.6 (*C*5'), 55.5 (*C*5), 35.6 (*C*6), 33.5 (*C*6'), 32.9 (-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 30.8 (-OCH$_2$-*C*H$_2$-), 26.9 (-OCH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-), 23.8 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_3$), 14.7 (-CH$_2$-CH$_2$-*C*H$_3$). **MS (MALDI-TOF+, DCTB):** [M+H]$^+$: *m/z* calcd. for $C_{244}H_{245}N_{12}O_{24}^+$: 3726.832, found: 3726.755. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2955 (w), 2928 (w) 2858 (w), 1620 (m), 1589 (vs), 1566 (m), 1470 (m), 1437 (m), 1364 (w), 1329 (w), 1281 (w), 1234 (m), 1163 (w), 1119 (s), 1099 (m), 1042 (w) 982 (w), 935 (vw), 872 (w), 827 (w), 808 (w), 781 (m), 762 (m), 731 (m), 662 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 363 nm (5.54). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{244}H_{244}N_{12}O_{24} \cdot 4$THF: C, 77.74; H, 6.92; N, 4.18. Found: C, 77.69; H, 7.07; N, 3.99.[98]

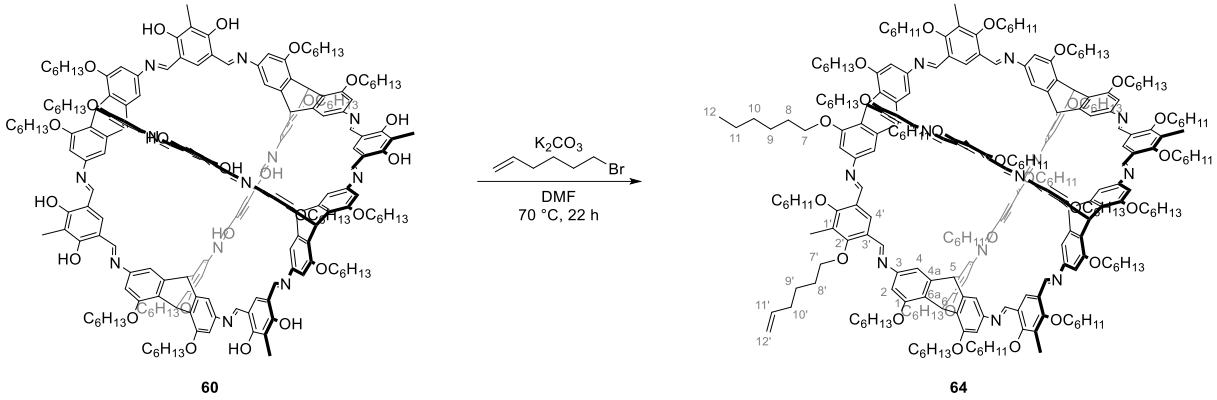
[4+4] Cube 63-d_{156}



In a 25 mL-screw-capped vial 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene-d_{39} **56-d$_{39}$** (21 mg, 34 µmol), 2,7,14-triformyl-1,8,13-trihydroxytriptycene **59** (13 mg, 34 µmol), dry *N,N*-dimethylformamide (8 mL) and trifluoroacetic acid (167 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry *N,N*-dimethylformamide, 1.67 µmol) were stirred for 4 days at 150 °C under an argon atmosphere. After cooling to room temperature, Acetonitrile (2 mL) was added, and solids were removed by filtration through a micro filter (0.45 µm). The solvent of the filtrate was evaporated *in vacuo* and the remaining residue was purified by rGPC (mobile phase: tetrahydrofuran) to give **63-d$_{156}$** as a yellow solid in 31% yield (10 mg, 3 µmol).[98]

Melting point: T = 354 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (600 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 15.21 (s, 12H, -O*H*), 9.02 (s, 12H, -C*H*N-), 7.51 (d, J = 1.8 Hz, 12H, *H*4), 7.45 (s, 4H, *H*6'), 7.07-7.02 (m, 24H, *H*2, *H*3'), 6.94 (d, J = 7.7 Hz, 12H, *H*4'), 6.89 (s, 4H, *H*6), 5.85 (s, 4H, *H*5), 5.51 (s, 4H, *H*5'). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 158.8 (-*C*HN-), 158.3 (*C*1'), 156.0 (*C*1), 152.0 (*C*4a'), 150.4 (*C*4a), 143.8 (*C*3), 134.4 (*C*6a), 134.3 (*C*6a'), 129.3 (*C*3'), 119.3 (*C*4), 119.0 (*C*2'), 115.1 (*C*4'), 97.1 (*C*2), 69.3 – 68.5 (m, -O*C*D_2-), 56.6 (*C*5'), 55.5 (*C*5), 35.6 (*C*6), 33.5 (*C*6'), 32.1-31.1 (m, -*C*D_2-CD_2-CD_3), 30.0-29.0 (m, -OCD_2-*C*D_2-), 22.9 – 22.2 (m, -CD_2-*C*D_2-CD_3), 14.0 – 13.1 (m, -CD_2-CD_2-*C*D_3). **^{2}H NMR:** (92 MHz, THF/THF-d_8) δ (ppm) 4.09 (s, 24D, -OC*D*$_2$-), 1.87 (s, 24D, -OCD_2-C*D*$_2$-), 1.59 (s, 24D, -OCD_2-CD_2-C*D*$_2$-), 1.37 (s, 48D, -C*D*$_2$-C*D*$_2$-CD_3), 0.90 (s, 36D, -CD_2-CD_2-C*D*$_3$). **MS (MALDI-TOF+, DCTB):** $[M]^+$: *m/z* calcd. for $C_{244}H_{88}D_{156}N_{12}O_{24}^+$: 3882.803, found: 3882.182. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2210 (w), 2097 (w), 1620 (m), 1587 (vs), 1566 (s), 1474 (m), 1435 (m), 1364 (m), 1329 (w), 1279 (w), 1232 (m), 1163 (w), 1119 (s), 1086 (m), 1040 (m), 989 (w), 968 (w), 935 (w), 870 (m), 827 (m), 806 (m), 779 (m), 760 (m), 729 (m), 663 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 363 nm (5.54). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{244}H_{88}D_{156}N_{12}O_{24} \cdot H_2O$: C, 75.08; H+D, 6.38 (Value was corrected by detection difference of hydrogen and deuterium. Analyzing a compound containing a known deuterium amount resulted in detection of 50.4% of the apparent deuterium.); N, 4.31. Found: C, 74.90; H+D, 6.24; N, 4.04.[98]

Hex-5-ene-1-yl-substituted [4+6]-*exo* Cage 64

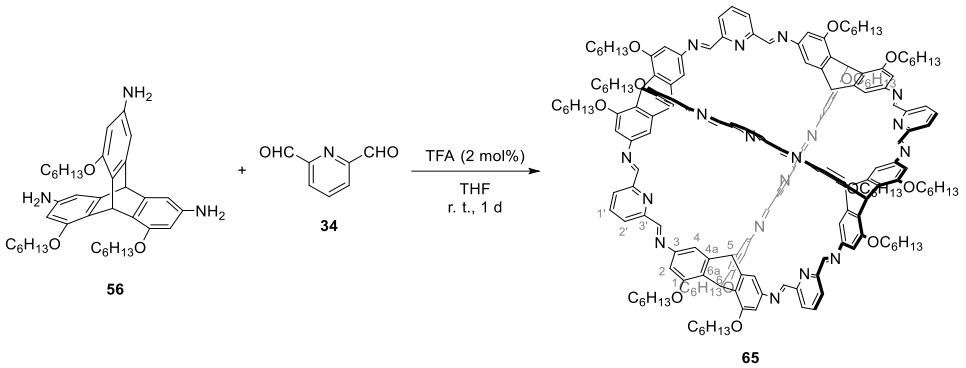


60 64

In a screw-capped tube [4+6]-*exo* cage **62** (197 mg, 60 µmol) and potassium carbonate (602 mg, 4.4 mmol) were combined with dry *N,N*-dimethylformamide (35.5 mL) under an argon atmosphere. The orange suspension was stirred at 70 °C for 30 min and 6-bromohex-1-ene (0.4 mL, 3.0 mmol) was added. The mixture was stirred for further 22 h at 70 °C. After cooling to room temperature, the light red suspension was filtrated through Celite®, and the solvent was evaporated *in vacuo* until 10 mL remained. Using precipitation with methanol (6 mL) and filtration through a micro filter (0.45 µm) cage **64** was obtained in 85% yield (218 mg, 51 µmol) as a yellow solid.

Melting point: T = 381 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (700 MHz, THF-d$_8$) δ (ppm) 8.82 (s, 6H, *H*4'), 8.79 (s, 12H, -C*H*N-), 7.30 (d, J = 1.6 Hz, 12H, *H*4), 6.96 (s, 4H, *H*6), 6.60 (d, J = 1.7 Hz, 12H, *H*2), 5.88 – 5.80 (m, 12H, *H*9'), 5.63 (s, 4H, *H*5), 5.06 – 5.00 (m, 12H, *H*10'), 4.98 – 4.93 (m, 12H, *H*10'), 4.12 (t, J = 6.3 Hz, 24H, *H*7), 3.90 (t, J = 6.4 Hz, 24H, *H*5'), 2.26 (s, 18H, C*H*$_3$), 2.20 – 2.14 (m, 24H, *H*8'), 2.02 – 1.95 (m, 24H, *H*8), 1.93 – 1.86 (m, 24H, H6'), 1.77 – 1.71 (m, 24H, *H*9), 1.71 – 1.65 (m, 24H, *H*7'), 1.54 – 1.44 (m, 48H, *H*10, *H*11), 1.01 (t, J = 6.8 Hz, 36H, *H*12). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (176 MHz, THF-d$_8$) δ (ppm) 162.8 (*C*2'), 156.6 (-*C*HN-), 155.4 (*C*1), 152.2 (*C*3), 150.3 (*C*4a), 139.5 (*C*9'), 133.2 (*C*6a), 127.3 (*C*3'), 126.3 (*C*1'), 124.9 (*C*4'), 115.4 (*C*10'), 114.9 (*C*4), 100.2 (*C*2), 75.9 (*C*5'), 69.7 (*C*7), 56.1 (*C*5), 34.8 (*C*8'), 34.6 (*C*6), 33.1 (*C*10), 31.0 (*C*8), 30.9 (*C*6'), 27.1 (*C*9), 26.6 (*C*7'), 23.9 (*C*11), 14.8 (*C*12), 9.9 (C*H*$_3$). **MS (MALDI-TOF+, DCTB):** [M]$^+$: m/z calcd. for $C_{278}H_{356}N_{12}O_{24}^+$: 4246.700, found: 4246.973. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3072 (vw), 2928 (w), 2862 (w), 1616 (w), 1580 (s), 1468 (m), 1433 (m), 1358 (w), 1294 (m), 1227 (w), 1196 (vw), 1115 (vs), 1065 (w), 991 (m), 947 (w), 912 (m), 866 (w), 833 (w), 766 (w), 729 (w), 642 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 271 nm (5.36), 353 nm (5.30). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{278}H_{356}N_{12}O_{24}$: C, 78.57; H, 8.44; N 3.95. Found: C, 78.46; H, 8.27; N, 3.74.

[4+6]-*endo*-Pyridine Cage 65

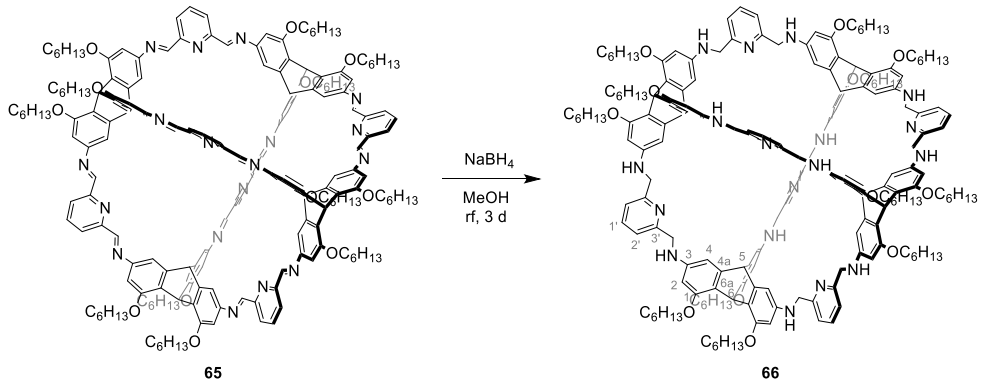


56 + 34 → 65

In a 50 mL Schlenk flask 3,6,15-triamino-1,8,13-trihexyloxytriptycene **56** (120 mg, 0.200 mmol) and 2,6-diformylpyridine **34** (42 mg, 0.300 mmol) were combined under an argon atmosphere. Dry tetrahydrofuran (30 mL) and trifluoroacetic acid (400 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry tetrahydrofuran, 4 µmol) were added, and the red solution was stirred for 1 day at room temperature. Molecular sieves (3 Å, 720 mg) were added, and the mixture was stirred for an additional hour before the mixture was filtrated through Celite® and sodium hydrogen carbonate. The filtrate was dried using magnesium sulphate, filtrated and the solvent was evaporated until 1 mL of solution remained. Cage **65** was precipitated using *n*-hexane (2.4 mL). The solid was obtained by filtration through a micro filter (0.45 µm) and dried *in vacuo*. Cage **65** was obtained as a bright yellow solid in 64% yield (95 mg, 32 µmol).

Melting point: T = 356 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (700 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 8.99 (s, 12H, -C*H*N-), 8.36 (d, J = 7.8 Hz, 12H, *H*2'), 7.87 (t, J = 7.8 Hz, 6H, *H*1'), 7.52 (s, 12H, *H*4), 7.02 (s, 4H, *H*6), 6.91 (s, 12H, *H*2), 5.74 (s, 4H, *H*5), 4.12 (t, J = 6.5 Hz, 24H, -OC*H*$_2$-), 2.02 – 1.93 (m, 24H, -OCH$_2$-C*H*$_2$-), 1.76 – 1.69 (m, 24H, -OCH$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-), 1.53 – 1.44 (m, 48H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-CH$_3$), 1.00 (t, J = 6.7 Hz, 36H, -C*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (176 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 156.9 (*C*3'), 156.7 (-*C*HN-), 155.4 (C1), 149.9 (*C*4a), 147.3 (*C*3), 137.4 (*C*1'), 133.8 (*C*6a), 123.3 (*C*2'), 112.3 (*C*2), 105.2 (*C*4), 69.4 (-O*C*H$_2$-), 56.6 (*C*5), 34.5 (*C*6), 33.0 (-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 30.8 (-OCH$_2$-*C*H$_2$-), 27.0(-OCH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-), 23.8 (-*C*H$_2$-CH$_3$), 14.8 (-*C*H$_3$). **HRMS (MALDI-TOF+, DCTB):** [M+H]$^+$: m/z calcd. for $C_{194}H_{219}N_{18}O_{12}^+$: 2992.7080, found: 2992.7091. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2955 (w), 2930 (m), 2858 (w), 1626 (vw), 1591 (vs), 1468 (m), 1435 (s), 1385 (vw), 1340 (w), 1294 (s), 1221 (w), 1124 (vs), 1099 (s), 986 (m), 964 (w), 935 (w), 858 (m), 812 (w), 766 (w), 731 (m), 636 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 361 nm (5.30). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{194}H_{218}N_{18}O_{12} \cdot 4\ H_2O$: C, 76.00; H, 7.43; N, 8.22. Found: C, 75.84; H, 7.19; N, 7.99.

[4+6]-*endo*-Pyridine-Amine Cage 66

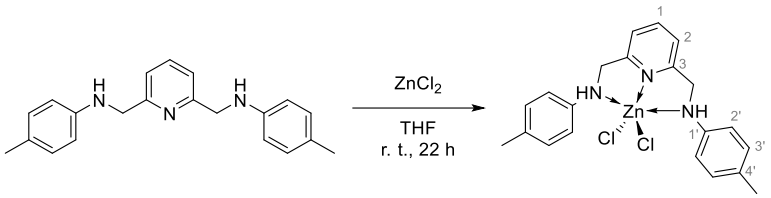


65 66

According to a procedure of Schick *et al.*,[82] cage **65** (156 mg, 52 µmol) was suspended in methanol (15 mL) in a Schlenk tube. Sodium borohydride (539 mg, 14.3 mmol) was added in portions to the yellow suspension. Afterwards, the yellow suspension was stirred at room temperature for 1 h. The suspension was refluxed for three days, whereby after 1 and 2 days of refluxing, more sodium borohydride (539 mg, 14.3 mmol, each day) was added. After three days, the yellow suspension was allowed to reach room temperature. After evaporation of the solvent *in vacuo*, water (20 mL) was added. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x 10 mL) and the combined organic phase was washed with water (10 mL) and dried using sodium sulphate. After filtration, the solvent of the filtrate was evaporated *in vacuo* and the resulting beige solid was purified using flash chromatography. As eluent a mixture of dichloromethane and methanol (40:1 v/v) was used. Cage **66** was obtained in 44% yield (69 mg, 23 µmol) as a colourless solid.

Retention factor: 0.25 (dichloromethane/methanol 30:1 v/v). **Melting point:** T = 337 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (700 MHz, THF-d$_8$) δ (ppm) 7.51 (t, J = 7.7 Hz, 6H, *H*1'), 7.18 (d, J = 7.7 Hz, 12H, *H*2'), 6.39 (s, 4H, *H*6), 6.24 (s, 12H, *H*4), 5.92 (s, 12H, *H*2), 5.08 (t, J = 5.4 Hz, 12H, -CH$_2$-N*H*-), 4.79 (s, 4H, *H*5), 4.31 (d, J = 5.4 Hz, 24H, -C*H*$_2$-NH-), 3.91 (t, J = 6.4 Hz, 24H, -OC*H*$_2$-), 1.88 – 1.81 (m, 24H, -OCH$_2$-C*H*$_2$-), 1.66 – 1.57 (m, 24H, -OCH$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-), 1.47 – 1.38 (m, 48H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-CH$_3$), 1.00 – 0.92 (m, 36H, -C*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (176 MHz, THF-d$_8$) δ (ppm) 160.5 (*C*3'), 154.5 (*C*1), 150.2 (*C*4a), 147.6 (*C*3), 137.3 (*C*1'), 125.8 (*C*6a), 119.8 (*C*2'), 102.4 (*C*4), 96.2 (C2), 69.4 (-O*C*H$_2$-), 56.8 (*C*5), 51.0 (-*C*H$_2$-NH-), 32.9 (C6), 32.7 (-*C*H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 30.7 (-OCH$_2$-*C*H$_2$-), 26.7 (-OCH$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-), 23.5 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_3$), 14.4 (-*C*H$_3$). **HRMS (MALDI-TOF+, DCTB):** [M]$^+$: m/z calcd. for $C_{194}H_{242}N_{18}O_{12}^+$: 3015.8874, found: 3015.8880. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3398 (w), 2951 (m), 2928 (m), 2856 (m), 1599 (vs), 1578 (m), 1499 (s), 1452 (s), 1418 (m), 1331 (m), 1302 (m), 1234 (w), 1200 (m), 1161 (s), 1101 (s), 1084 (m), 987 (w), 953 (w), 914 (w), 816 (w), 802 (m), 775 (m), 764 (m), 725 (w), 642 (w), 629 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 263 nm (5.19). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{194}H_{242}N_{18}O_{12} \cdot H_2O$: C, 76.75; H, 8.10; N, 8.30. Found: C, 76.54; H, 7.89; N, 8.21.

Pyridine-Zinc(II)-Chloride Model Compound 68

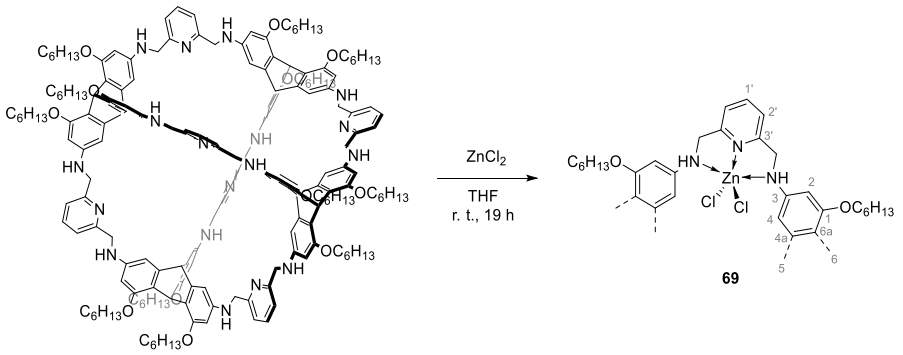


67 **68**

In a 25 mL screw-capped vial *N*,*N*'-(pyridine-2,6-diylbis(methylene))bis(4-methylaniline) **67** (127 mg, 0.400 mmol) was dissolved in dry tetrahydrofuran (10 mL). Zinc(II) chloride (0.8 mL, 0.5 mol L^{-1} in tetrahydrofuran, 0.400 mmol) was added, and the now yellow solution was stirred at room temperature. After 22 h stirring, the obtained yellow suspension was filtrated through a syringe filter (0.2 µm), and the solvent of the filtrate was evaporated *in vacuo*. The yellow crude product was purified by dissolving in dry acetonitrile and subsequent precipitation using diethyl ether. After filtration through a frit funnel (porosity 4), the complex **68** was obtained as slightly yellow crystals in 62% yield (112 mg, 0.25 mmol).

Melting point: T = 228 – 230 °C. **^{1}H NMR:** (600 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 7.96 (t, J = 7.8 Hz, 1H, *H*1), 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H, *H*2), 6.94 (d, J = 8.2 Hz, 4H, *H*3'), 6.82 (d, J = 8.5 Hz, 4H, *H*2'), 5.88 (t, J = 6.2 Hz, 2H, -CH_2-N*H*-), 4.56 (d, J = 6.2 Hz, 4H, -C*H*$_2$-NH-), 2.20 (s, 6H, -C*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 159.0 (*C*3), 145.2 (*C*1'), 141.7 (*C*1), 131.0 (*C*4'), 130.2 (*C*3'), 122.7 (*C*2), 118.1 (*C*2'), 51.4 (-*C*H_2-NH-), 20.9 (-*C*H_3). **HRMS (+ESI):** [M-Cl]$^+$: *m/z* calcd. for $C_{21}H_{23}ClN_3Zn^+$: 416.0872, found: 416.0871. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3252 (w), 2914 (w), 2862 (vw), 1612 (m), 1580 (w), 1514 (vs), 1487 (m), 1474 (m), 1441 (m), 1406 (vw), 1348 (vw), 1313 (vw), 1292 (w), 1254 (w), 1236 (m), 1219 (m), 1200 (m), 1165 (w), 1123 (w), 1109 (vw), 1088 (w), 1072 (m), 1030 (m), 1018 (m), 978 (w), 953 (vw), 916 (w), 874 (s), 835 (vs), 812 (s), 785 (s), 762 (m), 731 (m), 702 (w), 629 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 302 nm (3.65). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{21}H_{23}Cl_2N_3Zn$: C, 55.59; H, 5.11; N, 9.26. Found: C, 55.34; H, 5.33; N, 9.01.

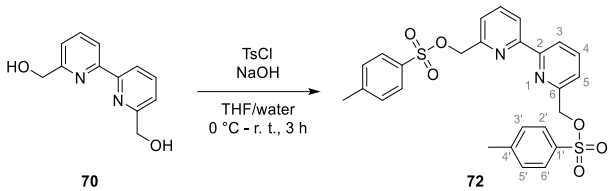
Cage-Zinc Complex 69



An 8 mL screw-capped vial was filled with [4+6]-*endo*-pyridine amine cage **66** (59 mg, 20 µmol) and dry tetrahydrofuran (2.6 mL). Under an argon atmosphere, zinc(II) chloride (0.26 mL, 0.5 mol L^{-1} in tetrahydrofuran, 0.13 mmol) was added causing the yellow suspension to change into an orange solution. The solution was stirred at room temperature for 19 h. Afterwards, the orange solution was concentrated using an argon stream to a volume of 1 mL and dry acetonitrile (4 mL) was added. A yellow precipitate was formed, and after filtration through a micro filter (0.45 µm), washing with dry acetonitrile (3 mL) and drying *in vacuo* product **69** was obtained in 68% yield (51 mg, 13 µmol) as a light-orange solid.

Melting point: T = 335 – 340 °C (dec.) **^{1}H NMR:** (600 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 7.86 (s, 6H, *H*1'), 7.41 (d, J = 7.9 Hz, 12H, *H*2'), 6.60 (s, 4H, *H*6), 6.52 (s, 12H, *H*4), 6.46 (s, 12H, *H*2), 6.05 (s, 12H, -CH_2-N*H*-), 4.96 (s, 4H, *H*5), 4.59 (s, 24H, -CH_2-NH-), 3.99 (t, J = 6.4 Hz, 24H, -OCH_2-), 1.93 – 1.84 (m, 24H, -OCH_2-CH_2-), 1.70 – 1.61 (m, 24H, -OCH_2-CH_2-CH_2-), 1.50 – 1.39 (m, 48H, -CH_2-CH_2-CH_3), 1.02 – 0.93 (m, 36H, -CH_3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, THF-d_8) δ (ppm) 158.5 (*C*3'), 154.8 (C1), 150.0 (C4a), 144.3 (C3), 141.6 (*C*1'), 128.6 (C6a), 122.4 (*C*2'), 105.9 (*C*4), 100.0 (*C*2), 69.1 (-O*C*H_2-), 56.0 (*C*5), 52.2 (-*C*H_2-NH-), 33.2 (*C*6), 32.7 (-*C*H_2-CH_2-CH_3), 30.5 (-OCH_2-*C*H_2-), 26.6 (-OCH_2-CH_2-*C*H_2-), 23.5 (-CH_2-*C*H_2-CH_3), 14.4 (-*C*H_3). **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3603 (vw), 3362 (vw), 2949 (w), 2928 (w), 2856 (w), 1607 (vs), 1499 (m), 1466 (m), 1331 (w), 1310 (m), 1248 (vw), 1238 (vw), 1204 (m), 1151 (m), 1101 (s), 1070 (w), 1024 (w), 989 (vw), 932 (w), 814 (w), 795 (m), 768 (w), 727 (w), 698 (vw), 663 (w), 638 (w). **UV/VIS** (THF) λ_{max} (lg ε) 268 nm (5.12). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{194}H_{242}Cl_{12}N_{18}O_{12}Zn_6 \cdot 6\ H_2O$: C, 59.08; H, 6.49; N, 6.39. Found: C, 59.17; H, 6.65; N, 6.17.

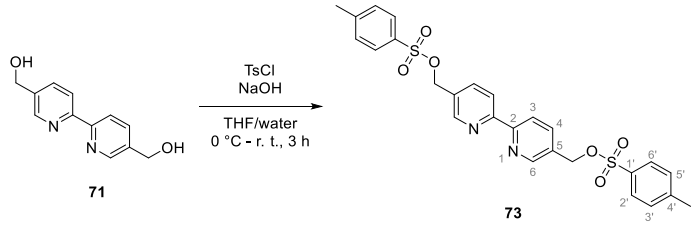
[2,2'-Bipyridine]-6,6'-diylbis(methylene) bis(4-methylbenzenesulfo-nate) 72



According to a literature procedure,[129] a 50 mL round-bottomed flask was filled with sodium hydroxide (277 mg, 6.93 mmol) and water (2.3 mL). A suspension of 6,6'-(dihydroxymethyl)-2,2'-bipyridine **70** (501 mg, 2.32 mmol) in dry tetrahydrofuran (4.7 mL) was added. The resulting suspension was cooled down to 0 °C using an ice-water bath and a solution of tosyl chloride (1.08 g, 5.66 mmol) in dry tetrahydrofuran (14 mL) was added dropwise for 2 h using a syringe pump. Afterwards, the colourless suspension was stirred at room temperature for one hour followed by the addition of ice-cooled water (5 mL). The suspension was extracted with dichloromethane (3 x 15 mL) and the combined organic phase was washed with brine (15 mL) as well as dried using sodium sulphate. After filtration, the solvent was evaporated *in vacuo* to give product **72** in 94% yield (1.15 g, 2.19 mmol) as a colourless solid.

Melting point: T = 155 °C. **^{1}H NMR:** (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.22 (d, J = 7.9 Hz, 2H, *H*3), 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 4H, *H*2',6'), 7.78 (t, J = 7.8 Hz, 2H, *H*4), 7.40 (d, J = 7.7 Hz, 2H, *H*5), 7.32 (d, J = 8.0 Hz, 4H, *H*3',5'), 5.21 (s, 4H, -CH_2-), 2.41 (s, 6H, -CH_3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 155.1 (*C*2), 153.3 (*C*6), 145.2 (*C*4'), 137.9 (*C*4), 133.0 (*C*1'), 130.0 (*C*3',5'), 128.2 (*C*2',6'), 122.2 (*C*5), 120.8 (*C*3), 72.0 (-*C*H_2-), 21.8 (-*C*H_3). **HRMS (+APCI):** $[M+H]^+$: m/z calcd. for $C_{26}H_{25}N_2O_6S_2^+$: 525.1149, found: 525.1158. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 1593 (w), 1576 (w), 1445 (m), 1400 (w), 1379 (w), 1348 (s), 1292 (w), 1238 (w), 1211 (vw), 1188 (m), 1171 (vs), 1109 (w), 1095 (m), 1040 (w), 1018 (w), 968 (m), 945 (vs), 924 (s), 868 (m), 812 (s), 781 (s), 748 (s), 706 (w), 663 (vs), 623 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{26}H_{24}N_2O_6S_2$: C, 59.53; H, 4.61; N, 5.34. Found: C, 59.25; H, 4.70; N, 5.47.

[2,2'-Bipyridine]-5,5'-diylbis(methylene) bis(4-methylbenzenesulfo-nate) 73

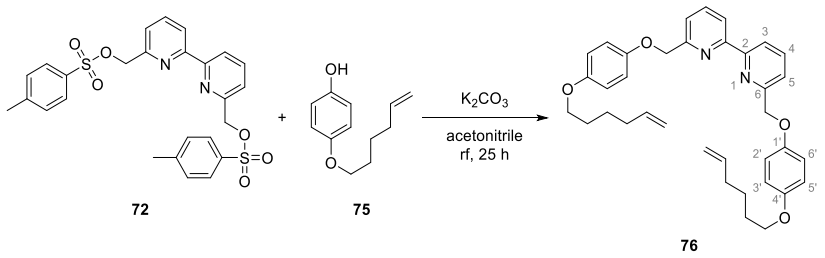


According to a literature procedure,[129] a 50 mL round-bottomed flask was filled with 5,5'-(dihydroxymethyl)-2,2'-bipyridine **71** (501 mg, 2.32 mmol) and dry tetrahydrofuran (4.7 mL). Sodium hydroxide (296 mg, 7.40 mmol) dissolved in water (2.3 mL) was added, and the resulting suspension was cooled down to 0 °C using an ice-water bath. Afterwards, a solution of tosyl chloride (1.09 g, 5.73 mmol) in dry tetrahydrofuran (14 mL) was added dropwise for 2 h using a syringe pump. The mixture was stirred for one further hour at 0 °C. To the colourless

suspension water (6 mL) was added and the suspension was extracted with dichloromethane (3 x 15 mL). The combined organic phase was washed with water (15 mL) as well as brine (15 mL). The combined aqueous phase was washed again with dichloromethane (2 x 50 mL) and then, the combined organic phase was dried using sodium sulphate. After filtration, the solvent was evaporated *in vacuo* to give product **117** in 70% yield (855 mg, 1.63 mmol) as a colourless solid.

Melting point: T = 234 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.52 (d, J = 2.3 Hz, 2H, *H*6), 8.34 (d, J = 8.2 Hz, 2H, *H*3), 7.84 – 7.79 (m, 4H, *H*2',6'), 7.73 (dd, J = 8.2, 2.3 Hz, 2H, *H*4), 7.37 – 7.32 (m, 4H, *H*3',5'), 5.13 (s, 4H, -CH_2-), 2.44 (s, 6H, -CH_3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 156.2 (*C*2), 149.2 (*C*6), 145.4 (*C*4'), 137.4 (*C*4), 133.1 (*C*1'), 130.1 (*C*3',5'), 129.6 (*C*5), 128.1 (*C*2',6'), 121.2 (*C*3), 69.0 (-*C*H_2-), 21.8 (-*C*H_3). **HRMS (+APCI):** $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{26}H_{25}N_2O_6S_2^+$: 525.1149, found: 525.1155. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3086 (vw), 3067 (vw), 3036 (vw), 2949 (vw), 2926 (vw), 2870 (vw), 1595 (w), 1553 (w), 1491 (vw), 1470 (w), 1447 (w), 1393 (w), 1362 (s), 1294 (w), 1236 (vw), 1217 (w), 1186 (m), 1167 (s), 1130 (m), 1092 (m), 1055 (w), 1028 (w), 1016 (w), 995 (s), 930 (w), 851 (s), 827 (vs), 810 (vs), 791 (vs), 735 (m), 704 (m), 665 (vs), 613 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{26}H_{24}N_2O_6S_2 \cdot 1\ CH_2Cl_2$: C, 53.20; H, 4.30; N, 4.60. Found: C, 52.75; H, 4.44; N, 4.61.

6,6'-Bis((4-(hex-5-en-1-yloxy)phenoxy)methyl)-2,2'-bipyridine 76

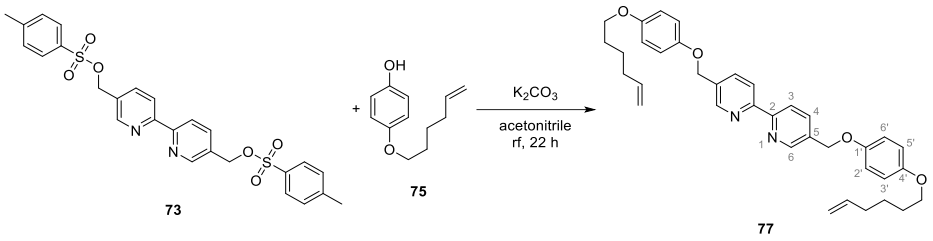


72 75 76

According to a literature procedure,[129] 4-(hex-5-en-1-yloxy)phenol **75** (577 mg, 3.00 mmol) was combined with potassium carbonate (654 mg, 4.73 mmol) and [2,2'-bipyridine]-6,6'-diylbis(methylene) bis(4-methylbenzenesulfonate) **72** (524 mg, 1.00 mmol) in a 100 mL round-bottomed flask. Dry acetonitrile (33 mL) was added to this mixture, and the colourless suspension was refluxed for 25 h. After allowing the beige suspension to reach room temperature, the solvent was evaporated *in vacuo*. The solid residue was combined with dichloromethane (30 mL) and water (15 mL). The phases were separated, and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 30 mL). The combined organic phase was washed with brine (15 mL) and dried using sodium sulphate. After filtration, the solvent of the filtrate was evaporated *in vacuo*. The residue was further purified by dissolving in dichloromethane and layering with *n*-pentane. After drying *in vacuo* product **72** was obtained in 78% yield (440 mg, 0.78 mmol) as colourless crystals.

Melting point: T = 125 °C. **^{1}H NMR:** (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.33 (d, J = 7.7 Hz, 2H, *H*3), 7.84 (t, J = 7.8 Hz, 2H, *H*4), 7.55 (d, J = 7.7 Hz, 2H, *H*5), 6.99 – 6.91 (m, 4H, *H*2',6'), 6.88 – 6.80 (m, 4H, *H*3',5'), 5.83 (ddt, J = 17.0, 10.2, 6.7 Hz, 2H, -CH_2-C*H*=CH_2), 5.25 (s, 4H, -C6-CH_2-O-), 5.07 – 5.00 (m, 2H, -CH_2-CH=CH_2), 5.00 – 4.94 (m, 2H, -CH_2-CH=CH_2), 3.91 (t, J = 6.5 Hz, 4H, -C4'-O-CH_2-CH_2-), 2.17 – 2.07 (m, 4H, -CH_2-CH=CH_2), 1.83 – 1.74 (m, 4H, -O-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.63 – 1.51 (m, 4H, -O-CH_2-CH_2-CH_2-). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 157.3 (*C*6), 155.6 (*C*2), 153.7 (*C*4'), 152.6 (*C*1'), 138.7 (-CH_2-*C*H=CH_2), 137.8 (*C*4), 121.3 (*C*5), 120.1 (*C*3), 115.8 (*C*2',6'), 115.5 (*C*3',5'), 114.8 (-CH_2-CH=*C*H_2), 71.6 (-C6-*C*H_2-O-), 68.5 (-C4'-O-*C*H_2-CH_2-), 33.6 (-*C*H_2-CH=CH_2), 28.9 (-O-CH_2-*C*H_2-CH_2-), 25.5 (-O-CH_2-CH_2-*C*H_2-). **HRMS (+APCI):** $[M+H]^+$: *m/z* calcd. for $C_{36}H_{41}N_2O_4^+$: 565.3061, found: 565.3066. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3076 (vw), 3065 (vw), 3043 (vw), 3003 (vw), 2980 (vw), 2937 (w), 2893 (w), 2864 (w), 2847 (w), 1643 (w), 1582 (m), 1574 (m), 1508 (s), 1475 (m), 1454 (w), 1443 (m), 1400 (w), 1394 (w), 1346 (w), 1306 (w), 1275 (vw), 1240 (s), 1231 (s), 1109 (m), 1084 (w), 1057 (m), 1038 (m), 1011 (m), 993 (m), 951 (vw), 910 (m), 858 (w), 831 (s), 804 (w), 791 (vs), 737 (w), 633 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{36}H_{40}N_2O_4$: C, 76.57; H, 7.14; N, 4.96. Found: C, 76.29; H, 7.17; N, 4.90.

5,5'-Bis((4-(hex-5-en-1-yloxy)phenoxy)methyl)-2,2'-bipyridine 77

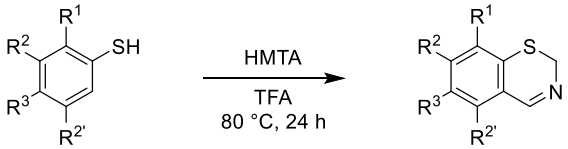


According to a literature procedure,[129] 4-(hex-5-en-1-yloxy)phenol **75** (577 mg, 3.00 mmol) was combined with potassium carbonate (650 mg, 4.70 mmol) and [2,2'-bipyridine]-5,5'-diylbis(methylene) bis(4-methylbenzenesulfonate) **73** (527 mg, 1.00 mmol) in a 100 mL round-bottomed flask. Dry acetonitrile (33 mL) was added to this mixture, and the colourless suspension was refluxed for 22 h. After allowing the beige suspension to reach room temperature, the solvent was evaporated *in vacuo*. The solid residue was combined with dichloromethane (30 mL) and water (15 mL). The phases were separated, and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 30 mL). The combined organic phase was washed with brine (15 mL) and dried using sodium sulphate. After filtration, the solvent of the filtrate was evaporated *in vacuo*. The residue was further purified by dissolving in dichloromethane and layering with *n*-pentane. After drying *in vacuo* product **77** was obtained in 41% yield (233 mg, 0.41 mmol) as colourless crystals.

Melting point: T = 171 °C. **^{1}H NMR:** (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.72 (d, J = 2.3 Hz, 2H, *H*6), 8.42 (d, J = 8.1 Hz, 2H, *H*3), 7.89 (dd, J = 8.1, 2.3 Hz, 2H, *H*4), 6.95 – 6.89 (m, 4H, *H*2',6'), 6.86 – 6.81 (m, 4H, *H*3',5'), 5.83 (ddt, J = 16.9, 10.2, 6.6 Hz, 2H, -

CH_2-C*H*=CH_2), 5.09 (s, 4H, -C5-CH_2-O-), 5.03 (dq, J = 17.1, 1.7 Hz, 2H, -CH_2-CH=CH_2), 4.97 (ddt, J = 10.2, 2.3, 1.3 Hz, 2H, -CH_2-CH=CH_2), 3.92 (t, J = 6.5 Hz, 4H, -C4'-O-CH_2-CH_2-), 2.19 – 2.08 (m, 4H, -CH_2-CH=CH_2), 1.83 – 1.73 (m, 4H, -O-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.64 – 1.50 (m, 4H, -O-CH_2-CH_2-CH_2-). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 155.7 (*C*2), 153.9 (*C*4'), 152.5 (*C*1'), 148.6 (*C*6), 138.7 (-CH_2-*C*H=CH_2), 136.4 (*C*4), 133.1 (*C*5), 121.0 (*C*3), 116.1 (*C*2',6'), 115.6 (*C*3',5'), 114.9 (-CH_2-CH=*C*H_2), 68.5 (-C5-*C*H_2-O-/-C4'-O-*C*H_2-CH_2-), 68.4 (-C5-*C*H_2-O-/-C4'-O-*C*H_2-CH_2-), 33.6 (-*C*H_2-CH=CH_2), 28.9 (-O-CH_2-*C*H_2-CH_2-), 25.5 (-O-CH_2-CH_2-*C*H_2-). **HRMS (+APCI):** $[M+H]^+$: m/z calcd. for $C_{36}H_{41}N_2O_4^+$: 565.3061, found: 565.3059. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3074 (vw), 3051 (vw), 2941 (w), 2916 (w), 2868 (w), 1639 (w), 1599 (w), 1558 (w), 1508 (s), 1474 (m), 1462 (m), 1389 (m), 1371 (w), 1286 (w), 1227 (s), 1211 (s), 1128 (w), 1115 (w), 1028 (s), 999 (m), 943 (w), 906 (m), 866 (w), 824 (vs), 771 (s), 739 (m), 652 (w), 631 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{36}H_{40}N_2O_4 \cdot 0.2\ H_2O$: C, 76.08; H, 7.16; N, 4.93. Found: C, 75.70; H, 7.45; N, 4.97.

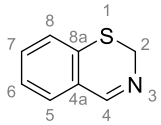
General Procedure of Synthesising 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazine and 2*H*-Benzo[e][1,3]selenazine Derivatives from Thiophenol-Derivatives



An 8 mL screw-capped vial was filled with a thiophenol derivative (3 mmol if not mentioned otherwise) and hexamethylenetetramine (1.5 equiv. per thio group). Trifluoroacetic acid (5 mL per thio group) was added, and the obtained solution was stirred at 80 °C for 24 h under an argon atmosphere. After cooling down to room temperature, the solution was neutralized with a saturated aqueous sodium hydrogen carbonate solution. The mixture was extracted with dichloromethane (3 x 90 mL). The combined organic phases were washed with water (2 x 30 mL) as well as brine (30 mL) and dried using sodium sulphate. After filtration, the solvent was evaporated *in vacuo* and the resulting residue was purified by flash chromatography.

Unsubstituted Derivatives

2*H*-Benzo[e][1,3]thiazine 80

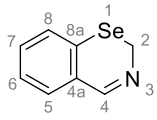


80

Reaction conditions based on 2.94 mmol Thiophenol (324 mg) were used. Compound **80** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (4:1 v/v) as eluent and obtained in 80% yield (350 mg, 2.34 mmol) as yellow oil.

Retention factor: 0.24 (*n*-pentane/ethyl acetate 4:1 v/v). **^{1}H NMR:** (600 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 8.25 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.47 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H, *H*5), 7.38 (td, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H, *H*7), 7.29 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H, *H*8), 7.26 (td, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H, *H*6), 4.78 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 160.1 (*C*4), 134.1 (*C*8a), 132.0 (*C*7), 130.1 (*C*5), 127.2 (*C*8), 126.7 (*C*4a), 126.1 (*C*6), 47.0 (*C*2). **HRMS (+EI):** $[M]^+$: *m/z* calcd. for $C_8H_7NS^+$: 149.0294, found: 149.0281. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3059 (vw), 3011 (vw), 2943 (vw), 2887 (vw), 2826 (vw), 1630 (s), 1585 (m), 1562 (w), 1466 (w), 1437 (w), 1425 (w), 1369 (w), 1294 (w), 1259 (w), 1211 (m), 1196 (m), 1159 (w), 1130 (vw), 1076 (m), 1032 (w), 945 (m), 920 (m), 854 (m), 754 (s), 737 (vs), 721 (s), 692 (m), 669 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for C_8H_7NS: C, 64.40; H, 4.73; N, 9.39. Found: C, 64.30; H, 5.16; N, 9.79.

2*H*-Benzo[e][1,3]selenazine 98



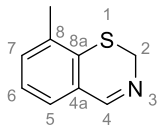
98

Reaction conditions based on 2.93 mmol selenophenol (461 mg) were used. Compound **98** was purified by flash chromatography using dichloromethane/methanol (50:1 v/v) as eluent and obtained in 55% yield (319 mg, 1.63 mmol) as yellow oil.

Retention factor: 0.33 (dichloromethane/methanol 50:1 v/v). **^{1}H NMR:** (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 8.12 (t, J = 1.7 Hz, 1H, *H*4), 7.47 (dd, J = 7.4, 1.7 Hz, 1H, *H*5), 7.45 – 7.41 (m, 1H, *H*8), 7.32 (td, J = 7.5, 1.8 Hz, 1H, *H*7), 7.27 (td, J = 7.3, 1.5 Hz, 1H, *H*6), 4.93 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (101 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 161.3 (*C*4), 131.9 (*C*7), 130.9 (*C*5), 130.1 (*C*8), 129.3 (*C*8a), 127.0 (*C*4a), 126.7 (*C*6), 42.1 (*C*2). **^{77}Se{^{1}H} NMR:** (76 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) -112.31. **HRMS (+EI):** $[M]^+$: *m/z* calcd. for $C_8H_7NSe^+$: 196.9738, found: 196.9740. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3055 (vw), 3015 (vw), 2937 (vw), 2901 (vw), 2826 (vw), 1668 (vw), 1628 (s), 1585 (m), 1560 (w), 1464 (w), 1435 (w), 1377 (w), 1290 (w), 1258 (m), 1202 (m), 1182 (m), 1159 (w), 1123 (w), 1072 (w), 1057 (m), 1030 (w), 982 (vw), 949 (m), 930 (w), 899 (m), 862 (w), 841 (m), 748 (vs), 714 (vs), 658 (w), 644 (w), 615 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for C_8H_7NSe: C, 48.99; H, 3.60; N, 7.14. Found: C, 49.20; H, 3.98; N, 7.25.

In R^1 Position Substituted Derivatives

8-Methyl-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 99

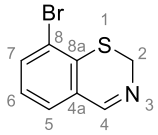


99

Compound **99** was purified by flash chromatography using dichloromethane/ethyl acetate (50:1 v/v) as eluent and obtained in 86% yield (422 mg, 2.59 mmol) as yellow oil.

Retention factor: 0.28 (dichloromethane/ethyl acetate 50:1 v/v). **^{1}H NMR:** (600 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.23 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.34 – 7.28 (m, 2H, *H*5,7), 7.18 (t, J = 7.5 Hz, 1H, *H*6), 4.77 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2), 2.23 (s, 3H, -C*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, CDCl$_3$) δ (ppm) 160.6 (*C*4), 134.7 (*C*8), 133.8 (*C*8a), 133.1 (*C*7), 127.7 (*C*5), 126.6 (*C*4a), 125.1 (*C*6), 47.1 (*C*2), 18.8 (-*C*H$_3$). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_9H_9NS^+$: 163.0450, found: 163.0422. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3057 (vw), 3011 (vw), 2972 (vw), 2941 (w), 2889 (w), 2827 (vw), 1630 (s), 1582 (m), 1574 (m), 1452 (m), 1423 (m), 1377 (m), 1364 (m), 1294 (w), 1273 (w), 1256 (m), 1227 (m), 1202 (w), 1163 (w), 1117 (vw), 1061 (m), 1034 (m), 949 (s), 910 (w), 893 (w), 797 (s), 775 (vs), 737 (vs), 719 (vs), 690 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_9H_9NS \cdot 1/10\ H_2O$: C, 65.50; H, 5.62; N, 8.49. Found: C, 65.31; H, 5.64; N, 8.65.

8-Bromo-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 100

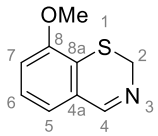


100

Compound **100** was purified by flash chromatography using dichloromethane/ethyl acetate (50:1 v/v) as eluent and obtained in 71% yield (487 mg, 2.14 mmol) as a light orange solid.

Retention factor: 0.37 (dichloromethane/ethyl acetate 50:1 v/v). **Melting point:** T = 40 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, CDCl$_3$) δ (ppm) 8.13 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.55 (dd, J = 8.0, 1.3 Hz, 1H, *H*7), 7.27 (dd, J = 7.6, 1.4 Hz, 1H, *H*5), 7.10 (t, J = 7.8 Hz, 1H, *H*6), 4.83 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, CDCl$_3$) δ (ppm) 160.7 (*C*4), 137.6 (*C*8a), 135.7 (*C*7), 129.0 (*C*4a), 128.8 (*C*5), 126.6 (*C*6), 122.1 (*C*8), 48.9 (*C*2). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_8H_6BrNS^+$: 226.9399, found: 226.9404. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3061 (vw), 3044 (vw), 2961 (vw), 2897 (vw), 2833 (vw), 1632 (w), 1616 (m), 1580 (w), 1543 (w), 1441 (w), 1414 (m), 1364 (m), 1288 (w), 1279 (w), 1221 (m), 1207 (w), 1182 (m), 1142 (m), 1105 (m), 1057 (m), 962 (w), 943 (s), 903 (w), 881 (w), 771 (s), 744 (vs), 725 (m), 710 (vs), 687 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for C_8H_6BrNS: C, 42.12; H, 2.65; N, 6.14. Found: C, 42.25; H, 2.86; N, 6.12.

8-Methoxy-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 101



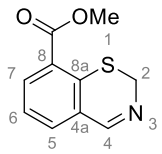
101

Compound **101** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (1:1 v/v) as eluent and obtained in 56% yield (300 mg, 1.67 mmol) as yellow oil.

Retention factor: 0.27 (dichloromethane/ethyl acetate 20:1 v/v). **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.24 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.24 (dd, J = 8.4, 7.2 Hz, 1H. *H*6), 7.15 –

7.12 (m, 1H, *H*7), 7.12 – 7.09 (m, 1H, *H*5), 4.72 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2), 3.84 (s, 3H, -OC*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 160.1 (*C*4), 154.4 (*C*8), 127.2 (*C*4a), 125.9 (*C*6), 122.8 (*C*8a), 122.2 (*C*5), 114.0 (*C*7), 56.0 (-O*C*H$_3$), 46.5 (*C*2). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: m/z calcd. for $C_9H_9NOS^+$: 179.0399, found: 179.0415. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3063 (vw), 3007 (vw), 2961 (vw), 2937 (w), 2887 (vw), 2835 (w), 1666 (w), 1628 (m), 1591 (w), 1564 (m), 1464 (s), 1433 (s), 1366 (m), 1315 (m), 1259 (vs), 1225 (m), 1204 (w), 1188 (w), 1173 (w), 1151 (vw), 1115 (vw), 1092 (m), 1053 (m), 970 (s), 947 (s), 905 (w), 879 (w), 789 (s), 775 (s), 733 (m), 716 (s), 698 (w), 625 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_9H_9NOS \cdot 2/10\ H_2O$: C, 59.12; H, 5.18; N, 7.66. Found: C, 59.04; H, 4.99; N, 7.81.

Methyl 2H-benzo[e][1,3]thiazine-8-carboxylate 102



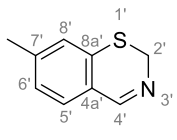
102

Compound **102** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (3:1 v/v) and obtained in 73% yield (456 mg, 2.20 mmol) as a slightly yellow solid.

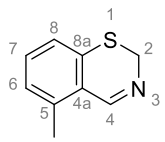
Retention factor: 0.16 (*n*-pentane/ethyl acetate 1:1 v/v). **^{1}H NMR:** (400 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.30 (t, J = 1.8 Hz, 1H, *H*4), 7.98 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H, *H*7), 7.72 (dd, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H, *H*5), 7.36 (t, J = 7.7 Hz, 1H, *H*6), 4.65 (d, J = 1.8 Hz, 2H, *H*2), 3.86 (s, 3H, -COOC*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (100 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 165.1 (-*C*OOCH$_3$), 159.9 (*C*4), 138.7 (*C*8a), 134.0 (*C*5), 133.6 (*C*7), 127.7 (*C*4a), 127.0 (*C*8), 124.8 (*C*6), 52.4 (*C*2), 46.9 (-COO*C*H$_3$). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^+$: m/z calcd. for $C_{10}H_{10}NO_2S^+$: 208.0427, found: 208.0425. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3045 (vw), 2991 (vw), 2949 (w), 2914 (w), 2853 (vw), 1709 (s), 1670 (w), 1630 (m), 1582 (w), 1562 (m), 1450 (w), 1437 (m), 1420 (m), 1302 (w), 1271 (s), 1227 (m), 1209 (w), 1190 (s), 1140 (vs), 1117 (m), 1057 (m), 1011 (w), 989 (w), 960 (m), 945 (m), 922 (m), 887 (w), 816 (m), 758 (vs), 744 (vs), 714 (m), 687 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{10}H_9NO_2S$: C, 57.96; H, 4.38; N, 6.76. Found: C, 57.85; H, 4.58; N, 6.83.

In R^2/R$^{2'}$ Position Substituted Derivatives

7-Methyl-2H-benzo[e][1,3]thiazine 103a and 5-Methyl-2H-benzo[e][1,3]thiazine 103b



103a

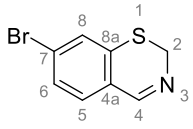


103b

Compounds **103a** and **103b** were purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (1:1 v/v) and obtained as a 7:1 mixture (**103a/103b**) in 88% yield (429 mg, 2.63 mmol) as a yellow liquid.

Retention factor: 0.49 (*n*-pentane/ethyl acetate 1:1 v/v). **^{1}H NMR:** (400 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.46 (t, J = 1.8 Hz, 1H, *H*4), 8.19 (t, J = 1.8 Hz, 1H, *H*4'), 7.35 (d, J = 7.7 Hz, 1H, *H*5'), 7.26 (t, J = 7.7 Hz, 1H, *H*7), 7.15 (d, J = 7.8 Hz, 1H, *H*6/8), 7.10 (s, 1H, *H*8'), 7.07 (d, J = 7.7 Hz, 1H, *H*6'), 4.75 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2'), 4.64 (d, J = 1.8 Hz, 2H, *H*2), 2.43 (s, 3H, -C*H*$_3$), 2.29 (s, 3H, -C*H*$_3$'). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (100 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 159.8 (*C*4'), 157.9 (*C*4), 142.2 (*C*7'), 138.2 (*C*5), 135.0 (*C*8a), 133.9 (*C*8a'), 131.2 (*C*7), 130.0 (*C*5'), 128.1 (C6/8), 127.4 (*C*8'), 126.8 (*C*6'), 125.4 (*C*4a), 125.0 (*C*6/8), 124.4 (*C*4a'), 47.1 (*C*2'), 46.4 (*C*2), 21.0 (-*C*H$_3$'), 18.3 (-*C*H$_3$). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^+$: *m/z* calcd. for $C_9H_{10}NS^+$:, 164.0528 found: 164.0550. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3051 (vw), 3015 (w), 2943 (w), 2918 (w), 2887 (w), 2829 (w), 1722 (vw), 1622 (s), 1597 (vs), 1553 (m), 1481 (w), 1450 (m), 1425 (m), 1400 (w), 1364 (w), 1294 (w), 1265 (m), 1213 (s), 1196 (m), 1175 (w), 1142 (w), 1070 (m), 1036 (w), 947 (s), 924 (s), 891 (m), 876 (m), 812 (vs), 777 (m), 733 (s), 706 (m), 690 (w), 644 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_9H_9NS \cdot 1/10\ H_2O$: C, 65.50; H, 5.62; N, 8.49. Found: C, 65.69; H, 5.64; N, 8.67.

7-Bromo-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 104a

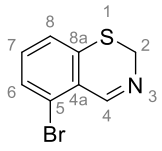


104a

Compound **104a** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (1:1 v/v) as eluent and obtained in 48% yield (326 mg, 1.43 mmol) as a light orange solid.

Retention factor: 0.24 (*n*-pentane/ethyl acetate 4:1 v/v). **Melting point:** T = 57 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.26 (t, J = 2.0 Hz, 1H, *H*4), 7.56 (d, J = 1.8 Hz, 1H, *H*8), 7.47 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz, 1H, *H*6), 7.42 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H5), 4.80 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 159.3 (*C*4), 136.8 (*C*4a), 131.7 (*C*5), 129.4 (*C*8), 129.0 (*C*7), 125.5 (*C*8a), 125.0 (*C*7), 46.8 (*C*2). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_8H_6BrNS^+$: 226.9399, found: 226.9388. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2966 (vw), 2924 (vw), 2893 (vw), 2853 (vw), 2827 (vw), 1724 (vw), 1678 (vw), 1630 (m), 1620 (m), 1574 (m), 1545 (m), 1462 (w), 1431 (w), 1421 (w), 1391 (w), 1354 (w), 1288 (w), 1281 (w), 1250 (w), 1217 (w), 1194 (w), 1138 (w), 1086 (w), 1063 (w), 966 (w), 943 (m), 924 (s), 858 (s), 804 (vs), 766 (m), 727 (m), 700 (m), 673 (w), 608 (vw). **Elemental Anal.** Calcd. for C_8H_6BrNS: C, 42.12; H, 2.65; N, 6.14. Found: C, 42.26; H, 2.95; N, 6.18.

5-Bromo-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 104b

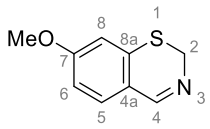


104b

Compound **104b** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (1:1 v/v) as eluent and obtained in 44% yield (301 mg, 1.32 mmol) as a yellow solid.

Retention factor: 0.64 (*n*-pentane/ethyl acetate 4:1 v/v). **Melting point:** T = 67 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.40 (d, J = 1.8 Hz, 1H, *H*4), 7.54 (dd, J = 7.8, 1.3 Hz, 1H, *H*6), 7.40 (d, J = 7.5 Hz, 1H, *H*8), 7.31 (t, J = 7.8 Hz, 1H, *H*7), 4.75 (d, J = 1.8 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 158.2 (*C*4), 138.5 (*C*8a), 132.8 (*C*7), 130.3 (*C*6), 127.0 (*C*8), 124.9 (*C*4a/5), 124.8 (*C*4a/5), 46.8 (*C*2). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_8H_6BrNS^+$: 226.9399, found: 226.9420. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 1618 (m), 1572 (m), 1543 (m), 1429 (s), 1366 (w), 1265 (w), 1213 (m), 1190 (m), 1086 (m), 1022 (w), 986 (vw), 949 (m), 914 (m), 891 (w), 874 (w), 849 (m), 822 (w), 775 (vs), 756 (s), 735 (vs), 717 (s), 683 (s), 646 (w), 633 (w), 611 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for C_8H_6BrNS: C, 42.12; H, 2.65; N, 6.14. Found: C, 42.00; H, 2.78; N, 5.99.

7-Methoxy-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 105a

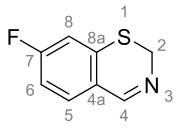


105a

Compound **105a** was purified by flash chromatography using n-pentane/ethyl acetate (1:1 and 2:1 v/v) as eluent and obtained in 72% yield (384 mg, 2.14 mmol) as a slightly yellow solid.

Retention factor: 0.27 (*n*-pentane/ethyl acetate 2:1 v/v). **Melting point:** T = 42 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.14 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.41 (d, J = 8.3 Hz, 1H, *H*5), 6.85 (d, J = 2.5 Hz, 1H, *H*8), 6.81 (dd, J = 8.4, 2.5 Hz, 1H, *H*6), 4.74 (d, J = 1.8 Hz, 2H, *H*2), 3.79 (s, 3H, -OC*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 161.5 (*C*7), 159.4 (*C*4), 136.1 (*C*8a), 131.9 (*C*5), 120.3 (*C*4a), 112.3 (*C*6), 111.9 (*C*7), 55.6 (-O*C*H$_3$), 47.1 (*C*2). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_9H_9NOS^+$: 179.0399, found: 179.0399. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3011 (vw), 2999 (w), 2974 (vw), 2943 (w), 2901 (vw), 2837 (vw), 1618 (m), 1591 (s), 1551 (s), 1487 (m), 1464 (m), 1454 (m), 1427 (w), 1408 (w), 1367 (w), 1306 (w), 1277 (s), 1232 (vs), 1217 (s), 1178 (m), 1061 (s), 1028 (s), 972 (m), 947 (m), 924 (m), 885 (m), 872 (m), 804 (s), 731 (m), 704 (m), 689 (m), 648 (s), 608 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for C_9H_9NOS: C, 60.31; H, 5.06; N, 7.81. Found: C, 60.42; H, 5.15; N, 7.73.

7-Fluoro-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 106a

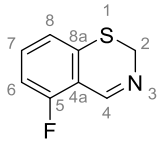


106a

Compound **106a** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (2:1 v/v) and obtained in 78% yield (393 mg, 2.35 mmol) as a slightly yellow oil.

Retention factor: 0.24 (*n*-pentane/ethyl acetate 2:1 v/v). **^{1}H NMR:** (400 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.24 (t, J = 1.7 Hz, 1H, *H*4), 7.56 (dd, J = 8.5, 6.0 Hz, 1H, *H*5), 7.23 (dd, J = 9.2, 2.5 Hz, 1H, *H*8), 7.10 (td, J = 8.7, 2.6 Hz, 1H, *H*6), 4.80 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (100 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 163.2 (d, J = 251.8 Hz, *C*7), 159.0 (*C*4), 137.2 (d, J = 9.9 Hz, *C*8a), 132.6 (d, J = 9.8 Hz, *C*5), 123.5 (d, J = 3.0 Hz, *C*4a), 114.1 (d, J = 24.4 Hz, *C*8), 113.2 (d, J = 22.0 Hz, *C*6), 46.8 (*C*2). **^{19}F{^{1}H} NMR:** (283 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) -106.70 (*F*7). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^+$: *m/z* calcd. for $C_8H_7FNS^+$: 168.0278, found: 168.0284. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2945 (vw), 2891 (vw), 2829 (vw), 1626 (s), 1595 (s), 1566 (vs), 1479 (s), 1427 (w), 1404 (w), 1364 (w), 1300 (w), 1259 (s), 1221 (vs), 1205 (s), 1123 (vw), 1103 (vw), 1057 (s), 943 (s), 926 (s), 905 (m), 858 (s), 808 (s), 731 (s), 702 (m), 689 (m), 644 (s). **Elemental Anal.** Calcd. for C_8H_6FNS: C, 57.47; H, 3.62; N, 8.38. Found: C, 57.22; H, 3.77; N, 8.50.

5-Fluoro-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 106b



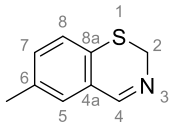
106b

Compound **106b** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (2:1 and 8:1 v/v) as eluent and obtained in 7% yield (35 mg, 0.21 mmol) as a slightly yellow oil.

Retention factor: 0.31 (*n*-pentane/ethyl acetate 8:1 v/v). **^{1}H NMR:** (600 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.45 (t, J = 1.8 Hz, 1H, *H*4), 7.45 (td, J = 8.1, 5.9 Hz, 1H, *H*7), 7.19 (dt, J = 7.9, 0.8 Hz, 1H, *H*8), 7.11 (ddd, J = 9.3, 8.3, 0.8 Hz, 1H, *H*6), 4.80 (d, J = 1.8 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 161.0 (d, J = 254.5 Hz, *C*5), 153.1 (d, J = 6.1 Hz, *C*4), 137.1 (d, J = 2.8 Hz, *C*8a), 133.5 (d, J = 9.7 Hz, *C*7), 123.4 (d, J = 3.4 Hz, *C*8), 115.0 (d, J = 14.4 Hz, *C*4a), 112.8 (d, J = 20.9 Hz, *C*6), 46.8 (*C*2). **^{19}F{^{1}H} NMR:** (283 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) -119.82 (*F*5). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^+$: *m/z* calcd. for $C_8H_7FNS^+$: 168.0278, found: 168.0275. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2962 (vw), 2891 (vw), 2829 (vw), 1626 (s), 1601 (s), 1564 (s), 1450 (s), 1427 (w), 1373 (m), 1294 (w), 1271 (vw), 1242 (s), 1217 (m), 1198 (w), 1165 (m), 1150 (w), 962 (m), 951 (m), 928 (m), 897 (s), 843 (m), 777 (vs), 739 (m), 717 (m), 687 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_8H_6FNS \cdot 0.12$ C_5H_{12}: C, 58.74; H, 4.26; N, 7.96. Found: C, 58.30; H, 4.66; N, 7.99.

In R³ Position Substituted Derivatives

6-Methyl-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 107

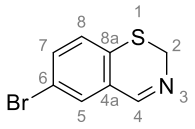


107

Reaction conditions based on 3.20 mmol 4-methylthiophenol were used. Compound **107** was purified by flash chromatography using dichloromethane/ethyl acetate (50:1 v/v) as eluent and obtained in 81% yield (424 mg, 2.60 mmol) as a slightly yellow solid.

Retention factor: 0.32 (dichloromethane/ethyl acetate 50:1 v/v). **Melting point:** T = 40 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.20 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.30 (d, J = 1.9 Hz, 1H, *H*5), 7.21 (dd, J = 8.0, 1.8 Hz, 1H, *H*7), 7.17 (d, J = 7.9 Hz, 1H, *H*8), 4.74 (d, J = 1.8 Hz, 2H, *H*2), 2.28 (s, 3H, -C*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 160.1 (*C*4), 135.5 (*C*6), 132.6 (*C*7), 130.5 (*C*8a), 130.4 (*C*5), 127.0 (*C*8), 126.6 (*C*4a), 47.2 (*C*2), 20.3 (-*C*H$_3$). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_9H_9NS^+$: 163.0450, found: 163.0438. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3047 (vw), 3030 (vw), 3011 (vw), 2974 (vw), 2945 (vw), 2916 (vw), 2887 (w), 2839 (vw), 2831 (vw), 1628 (m), 1618 (m), 1601 (w), 1556 (w), 1470 (w), 1456 (w), 1431 (w), 1400 (vw), 1379 (w), 1360 (w), 1296 (vw), 1277 (vw), 1263 (vw), 1234 (w), 1196 (w), 1161 (w), 1109 (vw), 1072 (w), 1041 (w), 1009 (vw), 949 (m), 905 (w), 885 (w), 812 (vs), 775 (w), 754 (w), 733 (m), 708 (m), 685 (w), 629 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for C_9H_9NS: C, 66.22; H, 5.56; N, 8.58. Found: C, 66.12; H, 5.54; N, 8.56.

6-Bromo-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine

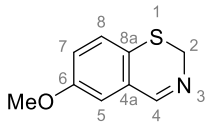


108

Compound **108** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (4:1 v/v) as eluent and obtained in 66% yield (450 mg, 1.97 mmol) as a slightly yellow solid.

Retention factor: 0.4 (*n*-pentane/ethyl acetate 4:1 v/v). **Melting point:** T = 62 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.26 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.75 (d, J = 2.2 Hz, 1H, *H*5), 7.57 (dd, J = 8.3, 2.2 Hz, 1H, *H*7), 7.27 (d, J = 8.3 Hz, 1H, *H*8), 4.82 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 158.9 (*C*4), 134.4 (*C*7), 133.6 (*C*8a), 132.4 (*C*5), 129.1 (*C*8), 128.1 (*C*4a), 118.1 (*C*6), 46.9 (*C*2). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_8H_6BrNS^+$: 226.9399, found: 226.9415. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3032 (w), 2995 (vw), 2959 (vw), 2935 (vw), 2910 (vw), 1624 (m), 1572 (w), 1543 (w), 1458 (m), 1421 (w), 1393 (w), 1352 (w), 1279 (w), 1256 (w), 1207 (w), 1186 (m), 1151 (w), 1080 (s), 947 (m), 926 (s), 872 (m), 833 (vs), 762 (vs), 719 (s), 677 (w), 650 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for C_8H_6BrNS: C, 42.12; H, 2.65; N, 6.14. Found: C, 42.15; H, 2.88; N, 6.22.

6-Methoxy-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 109

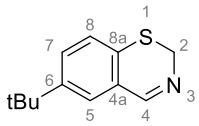


109

Compound **109** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (2:1 v/v) and obtained in 49% yield (264 mg, 1.65 mmol) as a yellow oil.

Retention factor: 0.31 (*n*-pentane/ethyl acetate 2:1 v/v). **^{1}H NMR:** (400 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.24 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 8.5 Hz, 1H, *H*8), 7.15 (d, J = 2.8 Hz, 1H, *H*5), 7.01 (dd, J = 8.5, 2.8 Hz, 1H, *H*7), 4.73 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2), 3.77 (s, 3H, -OC*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (100 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 160.1 (*C*4), 157.7 (*C*6), 128.1 (*C*8), 127.5 (*C*4a), 124.3 (*C*8a), 118.3 (*C*7), 115.0 (*C*5), 55.4 (-O*C*H$_3$), 47.4 (*C*2). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^+$: *m/z* calcd. for $C_9H_{10}NOS^+$: 180.0478, found: 180.0477. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3003 (vw), 2955 (w), 2935 (w), 2893 (w), 2833 (w), 1720 (vw), 1680 (vw), 1626 (m), 1595 (m), 1562 (s), 1477 (s), 1464 (s), 1441 (m), 1425 (w), 1414 (w), 1360 (w), 1315 (m), 1271 (vs), 1240 (vs), 1202 (m), 1188 (m), 1161 (s), 1078 (w), 1030 (s), 949 (m), 937 (m), 901 (m), 864 (w), 849 (m), 812 (vs), 729 (s), 706 (w), 689 (w), 631 (s), 604 (vw). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_9H_9NOS \cdot 0.1\ H_2O$: C, 59.71; H, 5.12; N, 7.74. Found: C, 59.61; H, 5.18; N, 7.65.

6-*tert*-Butyl-2H-benzo[e][1,3]thiazine 110

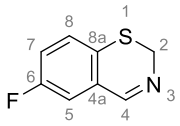


110

Compound **110** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (3:1 v/v) and obtained in 90% yield (554 mg, 2.70 mmol) as an orange oil.

Retention factor: 0.5 (*n*-pentane/ethyl acetate 3:1 v/v). **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.27 (d, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.53 (d, J = 2.2 Hz, 1H, *H*5), 7.43 (dd, J = 8.2, 2.3 Hz, 1H, *H*7), 7.21 (d, J = 8.1 Hz, 1H, *H*8), 4.75 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2), 1.27 (s, 9H, -C(C*H*$_3$)$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ 160.5 (*C*4), 148.9 (*C*6), 130.6 (*C*8a), 129.0 (*C*7), 127.0 (*C*8), 126.8 (*C*5), 126.4 (*C*4a), 47.1 (*C*2), 34.2, 30.8 (-C(*C*H$_3$)$_3$). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^+$: *m/z* calcd. for $C_{12}H_{16}NS^+$: 206.0998, found: 206.1012. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2961 (s), 2903 (w), 2868 (w), 1722 (w), 1628 (vs), 1553 (m), 1477 (s), 1464 (m), 1425 (w), 1394 (w), 1366 (m), 1296 (vw), 1277 (w), 1261 (m), 1205 (s), 1190 (s), 1161 (w), 1117 (m), 1068 (m), 1045 (vw), 1026 (vw), 949 (s), 935 (s), 899 (w), 879 (w), 829 (vs), 773 (s), 731 (s), 712 (w), 690 (w), 621 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{12}H_{15}NS \cdot 1/5\ H_2O$: C, 68.99; H, 7.43; N, 6.70. Found: C, 69.10; H, 7.33; N, 6.83.

6-Fluoro-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 111

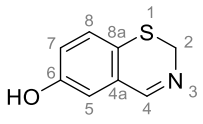


111

Compound **111** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (2:1 v/v) as eluent and obtained in 41% yield (208 mg, 1.25 mmol) as yellow oil.

Retention factor: 0.53 (*n*-pentane/ethyl acetate 2:1 v/v). **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.26 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.44 (dd, J = 8.9, 2.8 Hz, 1H, *H*5), 7.36 (dd, J = 8.6, 5.3 Hz, 1H, *H*8), 7.28 (td, J = 8.6, 2.8 Hz, 1H, *H*7), 4.79 (d, J = 1.8 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 160.2 (d, J = 243.4 Hz, *C*6), 159.3 (d, J = 1.9 Hz, *C*4), 129.5 (d, J = 2.9 Hz, *C*8a), 129.0 (d, J = 7.2 Hz, *C*8), 127.8 (d, J = 7.0 Hz, *C*4a), 119.1 (d, J = 22.4 Hz, *C*7), 116.5 (d, J = 22.7 Hz, *C*5), 47.2 (*C*2). **^{19}F{^{1}H} NMR:** (283 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) -115.76. **HRMS (+EI):** [M]$^{+}$: *m/z* calcd. for $C_8H_6FNS^{+}$: 167.0200, found: 167.0210. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3055 (vw), 3011 (vw), 2945 (vw), 2891 (vw), 2827 (vw), 1672 (vw), 1628 (m), 1601 (w), 1570 (m), 1470 (s), 1427 (w), 1410 (w), 1360 (w), 1296 (m), 1256 (s), 1234 (s), 1202 (m), 1142 (s), 1123 (w), 1076 (w), 959 (m), 906 (m), 864 (m), 814 (vs), 729 (m), 704 (w), 687 (vw), 629 (s). **Elemental Anal.** Calcd. for C_8H_6FNS: C, 57.47; H, 3.62; N, 8.38. Found: C, 56.97; H, 4.02; N, 8.59.

6-Hydroxy-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 112

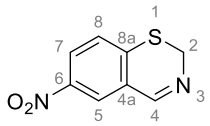


112

Compound **112** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (1:2 v/v) as eluent and obtained in 4% yield (22 mg, 0.13 mmol) as bright yellow solid.

Retention factor: 0.41 (*n*-pentane/ethyl acetate 1:2 v/v). **Melting point:** T = 149 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 9.69 (s, 1H, -O*H*), 8.17 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.09 (d, J = 8.3 Hz, 1H, *H*8), 6.91 (d, J = 2.7 Hz, 1H, *H*5), 6.84 (dd, J = 8.3, 2.7 Hz, 1H, *H*7), 4.69 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 160.2 (*C*4), 155.8 (*C*6), 128.2 (*C*8), 127.6 (*C*4a), 122.1 (*C*8a), 119.4 (*C*7), 116.6 (*C*5), 47.5 (*C*2). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^{+}$: *m/z* calcd. for $C_8H_8NOS^{+}$: 166.0321, found: 166.0323. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3080 (vw), 3065 (vw), 3003 (vw), 2988 (vw), 2914 (vw), 2853 (vw), 2702 (vw), 2669 (vw), 2629 (vw), 2598 (vw), 2548 (vw), 2517 (vw), 1628 (w), 1607 (w), 1560 (s), 1466 (m), 1427 (w), 1381 (vw), 1346 (w), 1292 (vs), 1271 (m), 1246 (m), 1202 (m), 1163 (s), 1074 (w), 966 (m), 947 (w), 922 (m), 868 (w), 812 (vs), 735 (m), 704 (m), 640 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for C_8H_7NOS: C, 58.16; H, 4.27; N, 8.48. Found: C, 58.06; H, 4.48; N, 8.27.

6-Nitro-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 113a

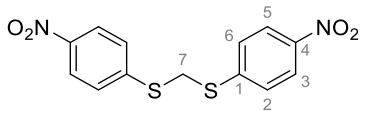


113a

Compound **113a** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (4:1 v/v) and *n*-pentane/ethyl acetate (2:1 v/v) as eluent and obtained in 3% yield (19 mg, 0.10 mmol) as bright yellow solid.

Retention factor: 0.39 (*n*-pentane/ethyl acetate 2:1 v/v). **Melting point:** $T = 132$ °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.44 (t, J =2.0 Hz, 1H, *H*4), 8.42 (d, J = 2.6 Hz, 1H, *H*5), 8.18 (dd, J = 8.6, 2.5 Hz, 1H, *H*7), 7.58 (d, J = 8.6 Hz, 1H, *H*8), 4.96 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 158.9 (*C*4), 145.1 (*C*6), 144.0 (*C*8a), 128.3 (*C*8), 126.3 (*C*4a), 126.0 (*C*7), 124.7 (*C*5), 47.0 (*C*2). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^+$: *m/z* calcd. for $C_8H_7N_2O_2S^+$: 195.0223, found: 195.0216. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3080 (vw), 3030 (vw), 3001 (vw), 2957 (w), 2922 (m), 2853 (w), 1728 (vw), 1626 (w), 1589 (m), 1566 (w), 1504 (s), 1460 (w), 1427 (w), 1339 (vs), 1279 (m), 1256 (m), 1211 (m), 1192 (w), 1142 (w), 1109 (w), 1065 (m), 949 (m), 920 (w), 897 (w), 833 (m), 760 (m), 739 (s), 723 (w), 702 (w), 679 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_8H_6N_2O_2S \cdot 0.1$ *n*-pentane: C, 50.69; H, 3.60; N, 13.91. Found: C, 50.58; H, 3.65; N, 13.59.

Bis((4-nitrophenyl)thio)methane 113b

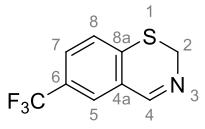


113b

As a by-product of the synthesis of compound **113a** compound **113b** was isolated by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (4:1 v/v) as eluent and obtained in 5% yield (52 mg, 0.16 mmol) as bright yellow crystals.

Retention factor: 0.71 (*n*-pentane/ethyl acetate 4:1 v/v). **Melting point:** T = 180 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.23 – 8.12 (m, 4H, *H*3,5), 7.69 – 7.59 (m, 4H, *H*2,6), 5.09 (s, 2H, *H*7). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 145.2 (*C*4), 144.8 (*C*1), 127.5 (*C*2,6), 123.9 (*C*3,5), 33.1 (*C*7). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^+$: *m/z* calcd. for $C_{13}H_{11}N_2O_4S_2^+$: 323.0155, found: 323.0145. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3111 (vw), 3097 (vw), 3065 (vw), 3032 (vw), 2976 (vw), 2926 (vw), 2831 (vw), 1641 (vw), 1591 (m), 1574 (m), 1502 (vs), 1477 (s), 1423 (w), 1412 (w), 1400 (w), 1362 (w), 1329 (vs), 1285 (m), 1205 (m), 1184 (m), 1109 (m), 1088 (s), 1005 (w), 959 (m), 852 (s), 837 (s), 829 (s), 752 (w), 739 (vs), 717 (m), 679 (s), 623 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{13}H_{10}N_2O_4S_2$: C, 48.44; H, 3.13; N, 19.89. Found: C, 48.24; H, 3.39; N, 8.65.

6-(Trifluoromethyl)-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 114a

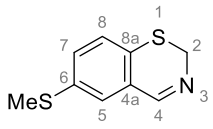


114a

Compound **114a** was purified by flash chromatography using dichloromethane/ethyl acetate (120:1 v/v) as eluent and obtained in 36% yield (237 mg, 1.09 mmol) as a light-yellow solid.

Retention factor: 0.42 (dichloromethane/ethyl acetate 120:1 v/v). **Melting point:** T = 58 °C. **^{1}H NMR:** (700 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) δ 8.37 (t, J = 2.0 Hz, 1H, *H*4), 7.91 (d, J = 2.2 Hz, 1H, *H*5), 7.70 (dd, J = 8.2, 2.1 Hz, 1H, *H*7), 7.52 (d, J = 8.2 Hz, 1H, *H*8), 4.89 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2) **^{13}C{^{1}H} NMR:** (176 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 159.2 (*C*4), 140.1 (*C*8a), 128.1 (*C*8), 128.0 (q, J = 3.6 Hz, *C*7), 126.71 (*C*4a), 126.67 (q, J = 4.0 Hz, *C*5), 126.4 (q, J = 32.4 Hz, *C*6), 123.8 (q, J = 272.0 Hz, -*C*F$_3$), 46.8 (*C*2 **^{19}F{^{1}H} NMR:** (283 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) -61.20 (-C*F*$_3$). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_9H_6F_3NS^+$: 217.0168, found: 217.0152. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3059 (vw), 3026 (vw), 2961 (vw), 2934 (vw), 2914 (vw), 2851 (vw), 2827 (vw), 1634 (m), 1610 (w), 1566 (w), 1416 (w), 1369 (vw), 1331 (s), 1302 (m), 1259 (m), 1207 (vw), 1186 (m), 1171 (m), 1142 (m), 1115 (vs), 1084 (vs), 989 (w), 951 (m), 932 (m), 899 (w), 841 (m), 795 (m), 719 (m), 700 (w), 636 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_9H_6F_3NS$: C, 49.77; H, 2.78; N, 6.45. Found: C, 50.02; H, 3.05; N, 6.46.

6-(Methylsulfanyl)-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 115



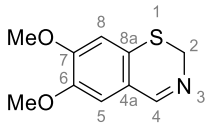
115

Compound **115** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (2:1 v/v) as eluent and obtained in 40% yield (235 mg, 1.20 mmol) as a yellow solid.

Retention factor: 0.43 (*n*-pentane/ethyl acetate 2:1 v/v). **Melting point:** T = 42 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, CDCl$_3$) δ (ppm) 8.17 (t, J = 1.9 Hz, 1H, *H*4), 7.22 (dd, J = 8.0, 2.1 Hz, 1H, *H*7), 7.20 (d, J = 1.7 Hz, 1H, *H*5), 7.16 (d, J = 8.0 Hz, 1H, *H*8), 4.75 (d, J = 1.9 Hz, 2H, *H*2), 2.48 (s, 3H, -SC*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, CDCl$_3$) δ (ppm) 160.5 (*C*4), 136.5 (*C*6), 131.7 (*C*8a), 130.6 (*C*7), 128.3 (*C*5,8), 128.0 (*C*5,8), 127.4 (*C*4a), 48.0 (*C*2), 16.4 (-S*C*H$_3$). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_9H_9NS_2^+$: 195.0171, found: 195.0165. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2982 (vw), 2959 (vw), 2918 (w), 2887 (w), 2853 (vw), 2829 (vw), 1720 (vw), 1676 (m), 1626 (s), 1580 (w), 1543 (m), 1464 (m), 1427 (m), 1393 (w), 1356 (m), 1315 (w), 1281 (m), 1261 (w), 1234 (w), 1209 (m), 1188 (s), 1150 (w), 1107 (s), 1063 (m), 949 (s), 930 (s), 879 (w), 812 (s), 783 (vs), 750 (w), 725 (s), 681 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_9H_9NS_2$: C, 55.35; H, 4.65; N, 7.17. Found: C, 55.20; H, 4.75; N, 7.03.

In R^2 and R^3 Position Substituted Derivative

6,7-Dimethoxy-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine 92



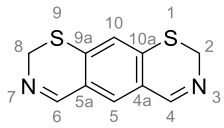
92

Compound **92** was purified by flash chromatography using n-pentane/ethyl acetate (1:1 v/v) as eluent and obtained in 78% yield (492 mg, 2.35 mmol) as a light-yellow solid.

Retention factor: 0.2 (*n*-pentane/ethyl acetate 1:1 v/v). **Melting point:** T = 100 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.12 (t, J = 1.80 Hz, 1H, *H*4), 7.16 (s, 1H, *H*5), 6.88 (s, 1H, *H*8), 4.69 (d, J = 1.8 Hz, 2H, *H*2), 3.80 (s, 3H, C7-OC*H*$_3$), 3.76 (s, 3H, C6-OC*H*$_3$). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 159.5 (*C*4), 151.7 (C7-OC*H*$_3$), 147.0 (C6-OC*H*$_3$), 126.4 (*C*8a), 119.9 (*C*4a), 113.4 (*C*5), 110.0 (*C*8), 55.9 (-OC*H*$_3$), 55.7 (-OC*H*$_3$), 47.3, (*C*2). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_{10}H_{11}NO_2S^+$: 209.0505, found: 209.0506. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3007 (vw), 2961 (vw), 2932 (vw), 2907 (vw), 2839 (vw), 1618 (m), 1593 (m), 1558 (m), 1504 (m), 1462 (w), 1441 (m), 1394 (w), 1352 (m), 1333 (m), 1263 (vs), 1225 (m), 1204 (m), 1167 (s), 1061 (vs), 1028 (m), 982 (m), 945 (m), 916 (m), 862 (m), 841 (m), 829 (m), 798 (s), 729 (w), 689 (w), 656 (vw), 611 (vw). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{10}H_{11}NO_2S$: C, 57.40; H, 5.30; N, 6.69. Found: C, 57.18; H, 5.46; N, 6.49.

Derivatives with More than One Thio Group

2*H*,8*H*-Benzo[1,2-e:5,4-e']bis([1,3]thiazine) 116



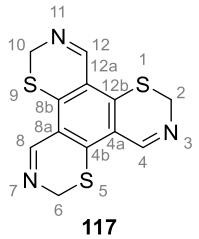
116

Compound **116** was synthesised using 10 mL trifluoroacetic acid instead of 5 mL and purified by flash chromatography using ethyl acetate/methanol (20:1 v/v) and obtained in 51% yield (335 mg, 1.52 mmol) as a yellow solid.

Retention factor: 0.23 (ethyl acetate/methanol 20:1 v/v). **Melting point:** T = 146 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.21 (t, J = 1.9 Hz, 2H, *H*4,6), 7.55 (s, 1H, *H*5), 7.25 (s, 1H, *H*10), 4.84 (d, J = 1.9 Hz, 4H, *H*2,8). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 159.1 (*C*4,6), 139.1 (*C*9a,10a), 131.0 (*C*5), 125.0 (*C*10), 123.9 (*C*4a,5a), 47.0 (*C*2,8). **HRMS (+APCI):** [M+H]$^+$: *m/z* calcd. for $C_{10}H_9N_2S_2^+$: 221.0202, found: 221.0194. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2961 (vw), 2930 (vw), 2897 (vw), 2837 (vw), 1730 (vw), 1686 (vw), 1628 (m), 1612 (s), 1582 (s), 1524 (m), 1458 (w), 1427 (w), 1317 (w), 1302 (w), 1238 (s), 1157 (m), 1113 (w), 991 (vs), 947 (s), 914 (s), 874 (m), 827 (m), 797 (s), 733 (m), 704 (m), 656 (w).

Elemental Anal. Calcd. for $C_{10}H_8N_2S_2$: C, 54.52; H, 3.66; N, 12.72. Found: C, 54.32; H, 3.97; N, 12.20.

2*H*,6*H*,10*H*-benzo[1,2-e:3,4-e':5,6-e'']tris([1,3]thiazine) 117



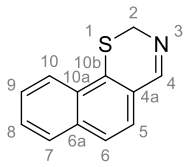
117

Compound **117** was purified by flash chromatography using ethyl acetate/methanol (20:1 and 10:1 v/v) and obtained in 4% yield (53 mg, 0.18 mmol) as a brown solid.

Retention factor: 0.41 (ethyl acetate/methanol 10:1 v/v). **Melting point:** T = 217 °C (dec.). **^{1}H NMR:** (400 MHz, DCM-d_2) δ (ppm) 8.47 (t, J = 1.8 Hz, 3H, *H*4,8,12), 4.72 (d, J = 1.8 Hz, 6H, *H*2,6,10). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (100 MHz, DCM-d_2) δ (ppm) 156.9 (*C*4,8,12), 143.2 (*C*4b,8b,12b), 121.5 (*C*4a,8a,12a), 48.0 (*C*2,6,10). **HRMS (+APCI):** $[M+H]^+$: m/z calcd. for $C_{12}H_{10}N_3S_3^+$: 292.0031, found: 292.0031. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2970 (vw), 2907 (w), 2839 (vw), 1742 (w), 1672 (w), 1622 (s), 1514 (vs), 1423 (w), 1381 (w), 1339 (w), 1269 (w), 1236 (w), 1209 (w), 1194 (w), 1161 (w), 1128 (w), 1032 (vs), 953 (s), 910 (m), 816 (m), 750 (m), 717 (m), 638 (m).

Naphthyl Derivatives

2*H*-Naphtho[2,1-e][1,3]thiazine 118



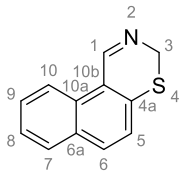
118

Compound **118** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (4:1 v/v) as eluent and obtained in 85% yield (509 mg, 2.56 mmol) as a yellow solid.

Retention factor: 0.27 (*n*-pentane/ethyl acetate 4:1 v/v). **Melting Point:** T = 58 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 8.42 (t, J = 1.8 Hz, 1H, *H*4), 8.16 – 8.06 (m, 1H, *H*7), 8.04 – 7.93 (m, 1H, *H*10), 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 1H, *H*6), 7.73 – 7.60 (m, 2H, *H*8,9), 7.61 (d, J = 8.4 Hz, 1H, *H*5), 4.91 (d, J = 1.7 Hz, 2H, *H*2). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 160.8 (*C*4), 134.3 (*C*6a), 133.8 (*C*10b), 129.4 (*C*10a), 128.6 (*C*10), 128.4 (*C*8/9), 127.1 (*C*8/9), 126.3 (*C*5), 125.3 (*C*6), 124.3 (*C*7), 124.2 (*C*4a), 47.2 (*C*2). **HRMS (+EI):** $[M]^+$: m/z calcd. for $C_{12}H_9NS^+$: 199.0450, found: 199.0453. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3051 (vw), 3030 (vw), 2963 (vw), 2934 (vw), 2880 (w), 2816 (vw), 1630 (m), 1609 (m), 1589 (w), 1547 (w), 1502 (w), 1454 (w), 1420 (w), 1373 (vw), 1313 (w), 1273 (vw), 1258 (w), 1211 (w), 1196 (w), 1157 (w), 1142 (w), 1038 (m), 1022 (w), 972 (w), 943 (m), 905 (w), 862 (m), 829 (w), 806 (vs), 775 (s),

743 (vs), 719 (m), 671 (w), 646 (m), 625 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{12}H_9NS$: C, 72.33; H, 4.55; N, 7.03. Found: C, 72.05; H, 4.51; N, 6.98.

3*H*-Naphtho[1,2-e][1,3]thiazine 119

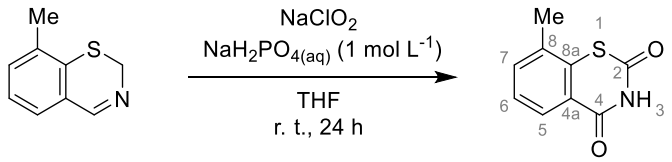


119

Compound **119** was purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate (4:1 v/v) as eluent and obtained in 82% yield (489 mg, 2.45 mmol) as yellow solid.

Retention factor: 0.32 (*n*-pentane/ethyl acetate 4:1 v/v). **Melting Point:** T = 77 °C. **^{1}H NMR:** (300 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 8.99 (t, J = 1.8 Hz, 1H, *H*1), 8.29 (d, J = 8.4 Hz, 1H, *H*10), 7.97 (d, J = 8.6 Hz, 1H, *H*6), 7.95 (d, J = 7.7 Hz, 1H, *H*7), 7.63 (ddd, J = 8.5, 6.9, 1.5 Hz, 1H, *H*9), 7.54 (ddd, J = 8.0, 6.9, 1.2 Hz, 1H, *H*8), 7.47 (d, J = 8.6 Hz, 1H, *H*5), 4.74 (d, J = 1.7 Hz, 2H, *H*3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (75 MHz, DMSO-d$_6$) δ (ppm) 157.3 (*C*1), 136.1 (*C*4a), 131.7 (*C*6), 131.4 (*C*6a), 130.8 (*C*10a), 128.9 (*C*7), 128.3 (*C*9), 125.8 (*C*8), 125.0 (*C*5), 122.6 (*C*10b), 121.6 (*C*10), 47.0 (*C*3). **HRMS (+EI):** $[M]^+$: m/z calcd. for $C_{12}H_9NS^+$: 199.0450, found: 199.0446. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3063 (vw), 3045 (vw), 3032 (vw), 2970 (vw), 2893 (vw), 2837 (vw), 1620 (w), 1609 (m), 1585 (w), 1551 (w), 1506 (w), 1487 (vw), 1452 (vw), 1427 (vw), 1396 (w), 1371 (vw), 1319 (vw), 1259 (vw), 1204 (w), 1182 (m), 1167 (w), 1134 (m), 1053 (m), 1020 (vw), 964 (w), 933 (m), 879 (m), 856 (w), 808 (vs), 771 (s), 739 (s), 721 (m), 669 (w), 648 (w), 619 (w). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_{12}H_9NS$: C, 72.33; H, 4.55; N, 7.03. Found: C, 72.05; H, 4.55; N, 6.88.

8-Methyl-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine-2,4(3*H*)-dione 133



99 **133**

According to a modified procedure of Mohamed *et al.*,[83] a 100 mL round-bottomed flask was filled with sodium chlorite (2.4 g, 80 wt%, 21.2 mmol), aqueous sodium dihydrogen phosphate solution (6.3 mL, 1 mol L^{-1}, 6.3 mmol) and tetrahydrofuran (16.3 mL). A solution of 8-methyl-2*H*-benzo[e][1,3]thiazine **99** (682 mg, 4.18 mmol) in tetrahydrofuran (4.2 mL) was added dropwise, and the resulting slightly yellow emulsion was stirred vigorously at room temperature for 24 h. Afterwards, the emulsion was mixed with ethyl acetate (120 mL) and washed with water (40 mL), aqueous sodium thiosulfate solution (40 mL, 1 mol L^{-1}) and brine (40 mL). The organic phase was dried using sodium sulphate. After filtration, the solvent of the filtrate was evaporated *in vacuo* and purified by flash chromatography using *n*-pentane/ethyl acetate

(2:1 v/v) as solvent. After dissolving in ethyl acetate and precipitating with *n*-pentane, product **133** was obtained as a colourless solid in 22% yield (181 mg, 0.93 mmol).

Retention factor: 0.57 (*n*-pentane/ethyl acetate 2:1 v/v). **Melting point:** T = 221 – 224 °C. **^{1}H NMR:** (600 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 12.46 (s, 1H, -N*H*-), 8.09 (d, J = 7.9 Hz, 1H, *H*5), 7.62 (d, J = 7.4 Hz, 1H, *H*7), 7.41 (t, J = 7.7 Hz, 1H, *H*6), 2.31 (s, 3H, -CH_3). **^{13}C{^{1}H} NMR:** (150 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 163.9 (*C*4), 163.1 (*C*2), 135.3 (*C*7), 133.6 (*C*8), 132.8 (*C*8a), 127.9 (*C*5), 126.8 (*C*6), 122.7 (*C*4a), 18.6 (-*C*H$_3$). **HRMS (+EI):** [M]$^+$: *m/z* calcd. for $C_9H_7NO_2S^+$: 193.0192, found: 193.0191. **IR:** (ATR, FT) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3153 (w), 3101 (vw), 3040 (w), 2835 (w), 1651 (vs), 1578 (s), 1447 (m), 1356 (s), 1298 (m), 1271 (m), 1231 (s), 1177 (w), 1159 (w), 1103 (w), 1057 (w), 1030 (w), 1001 (w), 908 (w), 837 (m), 810 (s), 779 (m), 746 (s), 675 (vs), 633 (m). **Elemental Anal.** Calcd. for $C_9H_7NO_2S$: C, 55.95; H, 3.65; N, 7.25. Found: C, 55.93; H, 3.81; N, 7.25.

D NMR Spectra

^{13}C-CP/MAS NMR spectra of compounds $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$ and $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ are available in reference [88].

1D- and 2D-NMR spectra of compounds **54**, **54-d$_{39}$**, **55**, **55-d$_{39}$**, **56a**, **56**, **56-d$_{39}$**, **60**, **60-d$_{156}$**, **61**, **61-d$_{156}$**, **62**, **62-d$_{156}$**, **63** and **63-d$_{156}$** are available in reference [98].

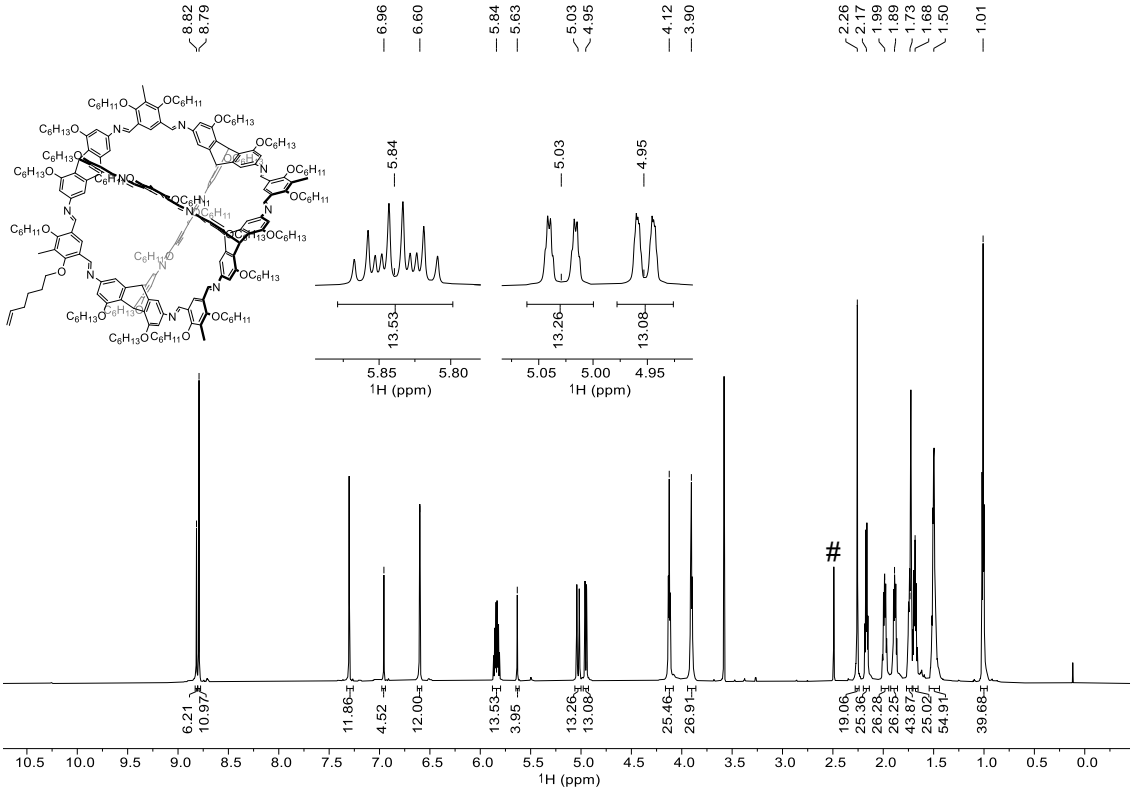


Figure D.1. ^{1}H NMR spectrum (700 MHz, THF-d$_8$) of cage **64**. #: H_2O.

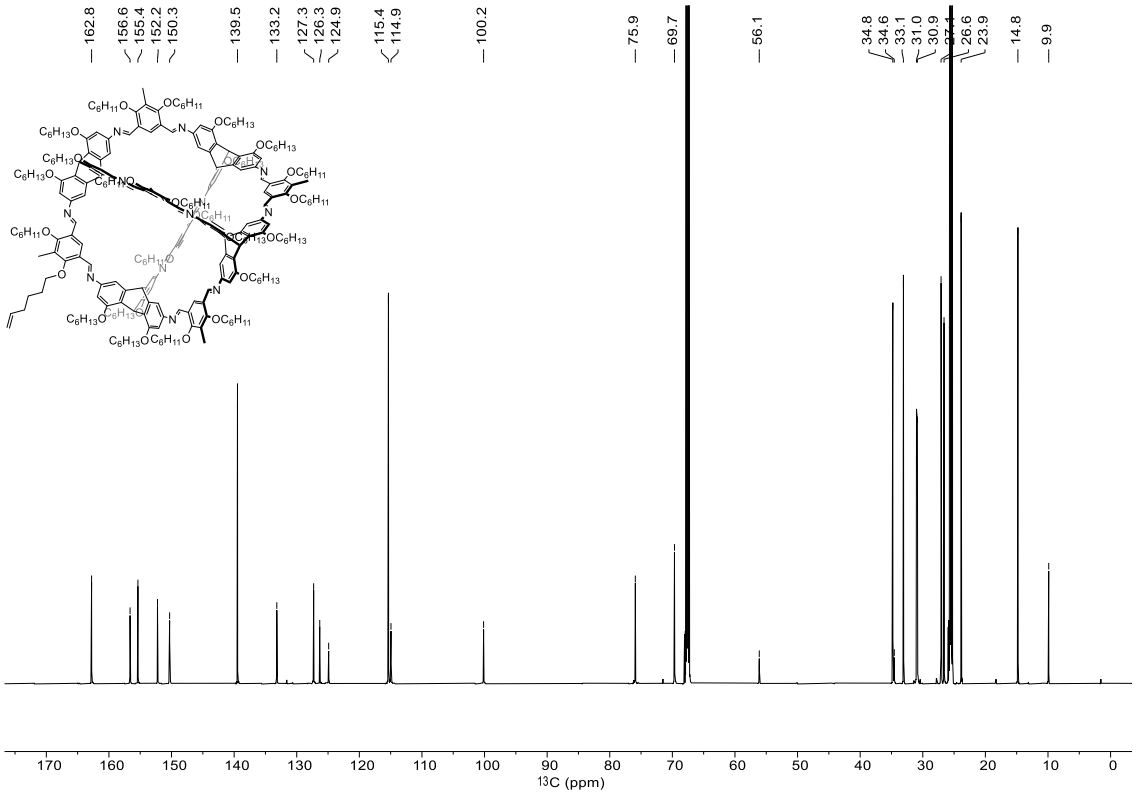


Figure D.2. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (176 MHz, THF-d_8) of cage **64**.

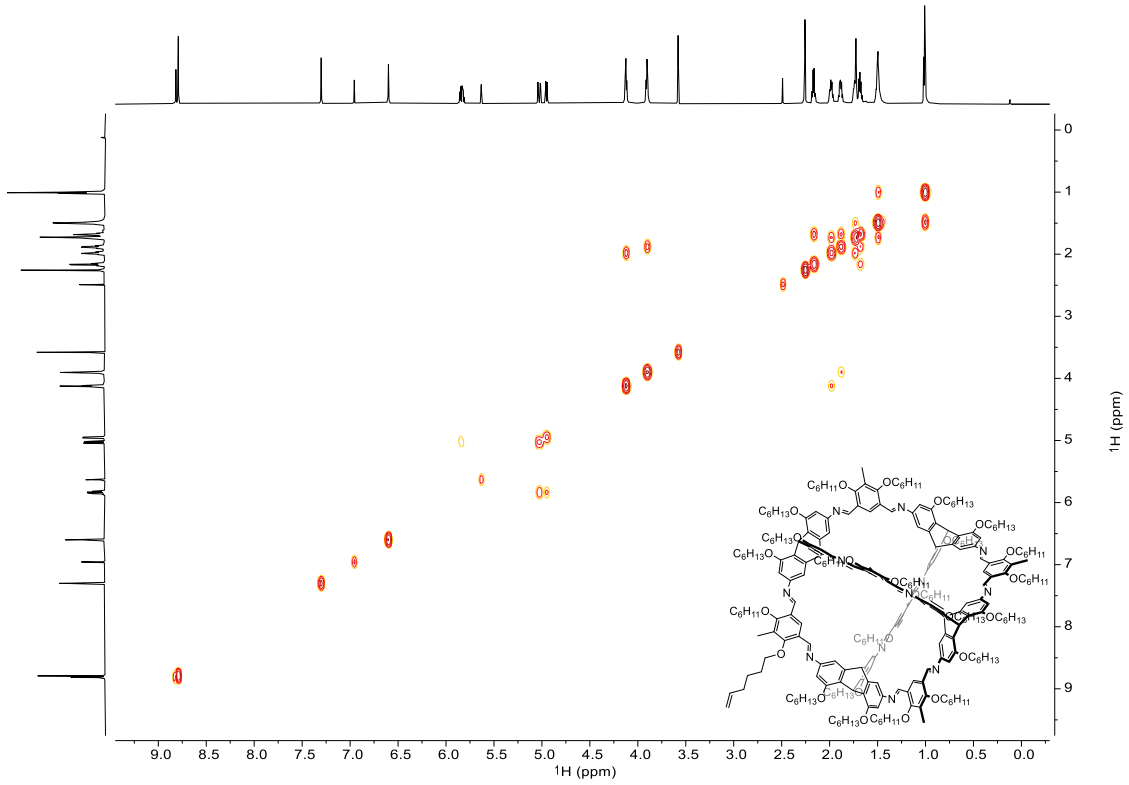


Figure D.3. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (700 MHz, THF-d_8) of cage **64**.

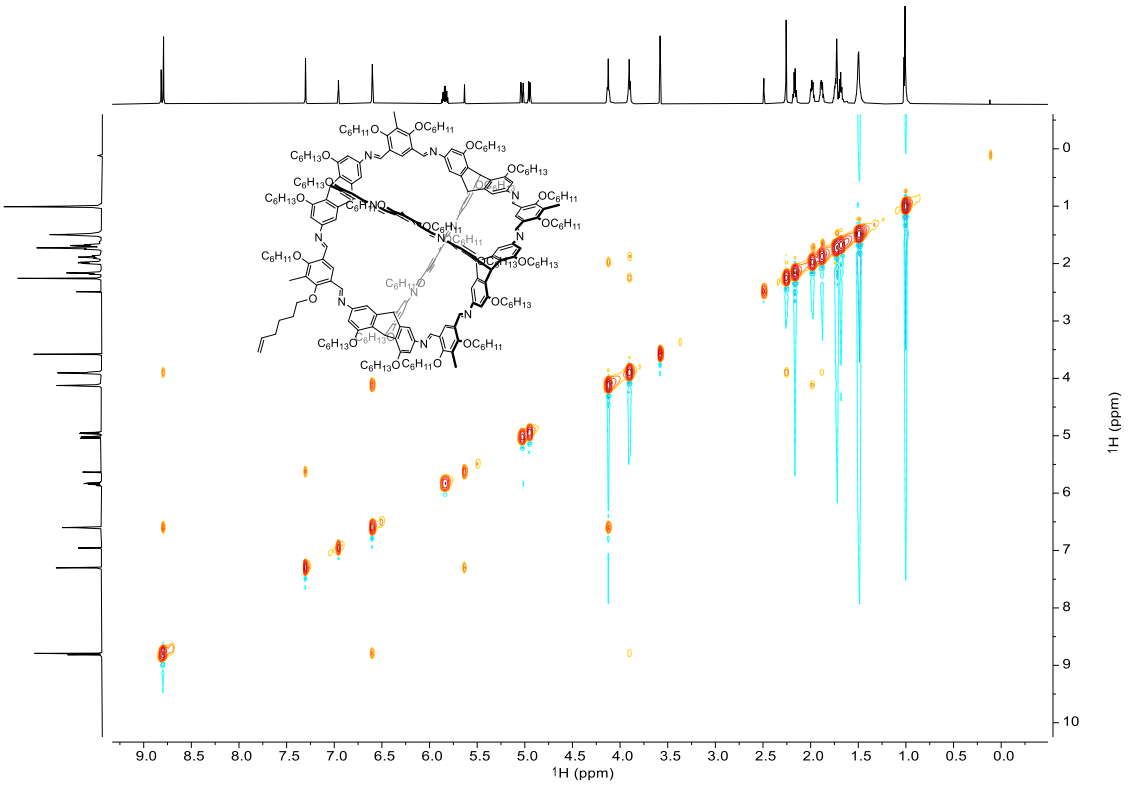


Figure D.4. ^{1}H,^{1}H NOE spectrum (700 MHz, THF-d$_8$) of cage **64**.

Table D.1. Cross-peak assignment of ^{1}H,^{1}H COSY and ^{1}H,^{1}H NOE spectra of cage **64**.

^{1}H nucleus	δ_{1H} [ppm]	COSY	NOESY
a	8.82	-	-
b	8.79	-	*e,k*
c	7.30	-	*g*
d	6.96	-	-
e	6.60	-	*b,j*
f	5.88 – 5.80	*h,i*	-
g	5.63	-	*c*
h	5.06 – 5.00	*f*	-
i	4.98 – 4.93	*f*	-
j	4.12	*n*	*e,n*
k	3.90	*o*	*l, o*
l	2.26	-	*k*
m	2.20 – 2.14	*q*	-
n	2.02 – 1.95	*j,p*	*j*
o	1.93 – 1.86	*k,q*	*k*
p	1.77 – 1.71	*n,r*	-
q	1.71 – 1.65	*o,m*	-
r	1.54 – 1.44	*s*	-
s	1.01	*r*	-

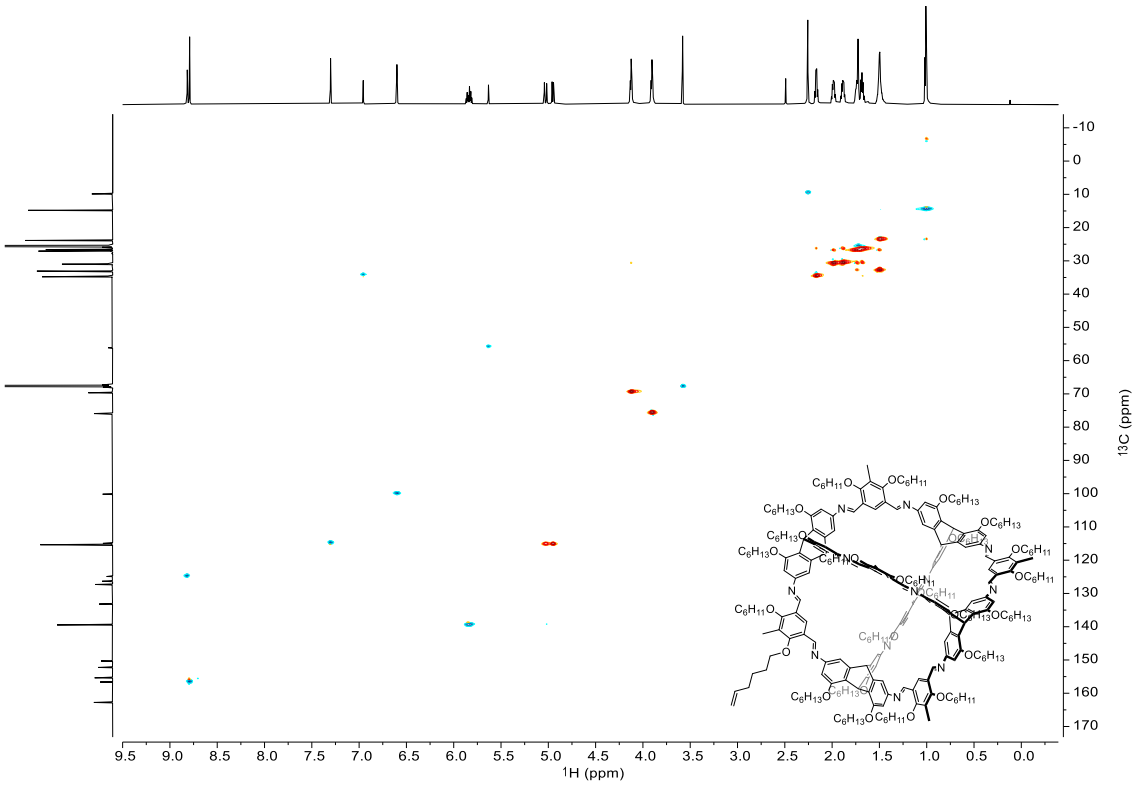


Figure D.5. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (700 MHz, 176 MHz, THF-d$_8$) of cage **64**.

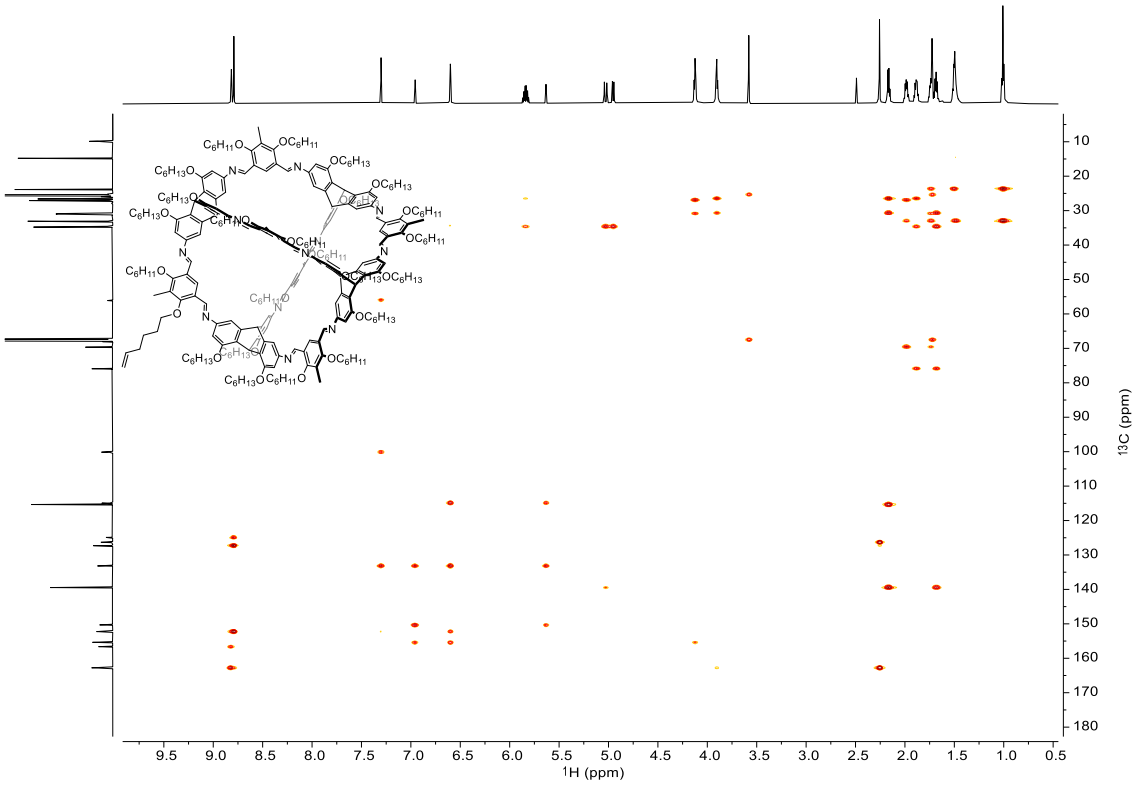


Figure D.6. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (700 MHz, 176 MHz, THF-d$_8$) of cage **64**.

Table D.2. Correlations of ^{1}H,^{13}C HSQC and ^{1}H,^{13}C HMBC spectra of cage **64**.

^{13}C nucleus	δ_{13C} [ppm]	^{1}H nucleus		
		HSQC	δ_{1H} [ppm]	HMBC
A	162.8	-	-	*a, l*
B	156.6	*b*	8.79	*a*
C	155.4	-	-	*d,e,j*
D	152.2	-	-	*b,e*
E	150.3	-	-	*d,g*
F	139.5	*f*	5.88 – 5.80	*h,m,q*
G	133.2	-	-	*c,d,e,g*
H	127.3	-	-	*b*
I	126.3	-	-	*l*
J	124.9	*a*	8.82	*b*
K	115.4	*h,i*	5.06 – 5.00	*m*
			4.98 – 4.93	
L	114.9	*c*	7.30	*e,g*
M	100.2	*e*	6.60	*c*
N	75.9	*k*	3.90	*o,q*
O	69.7	*j*	4.12	*n,p*
P	56.1	*g*	5.63	*c*
Q	34.8	*m*	2.20 – 2.14	*f,h,i,o,q*
R	34.6	*d*	6.96	*e*
S	33.1	*r*	1.54 – 1.44	*n,p,r,s*
T	31.0	*n*	2.02 – 1.95	*j,p*
U	30.9	*o*	1.93 – 1.86	*k,m,q*
V	27.1	*p*	1.77 – 1.71	*j,n*
W	26.6	*q*	1.71 – 1.65	*f,k,m,o*
X	23.9	*r*	1.54 – 1.44	*p,r,s*
Y	14.8	*s*	1.01	-
Z	9.9	*l*	2.26	-

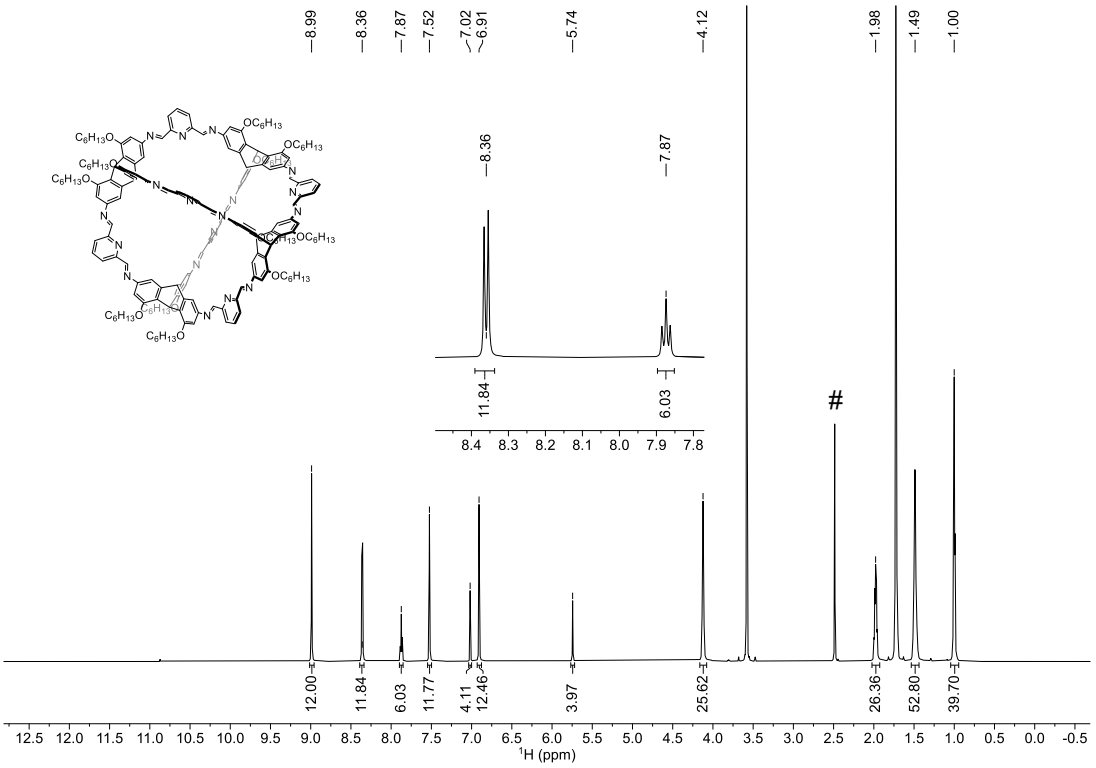


Figure D.7. ^{1}H NMR spectrum (700 MHz, THF-d_8) of cage **65**. #: H_2O.

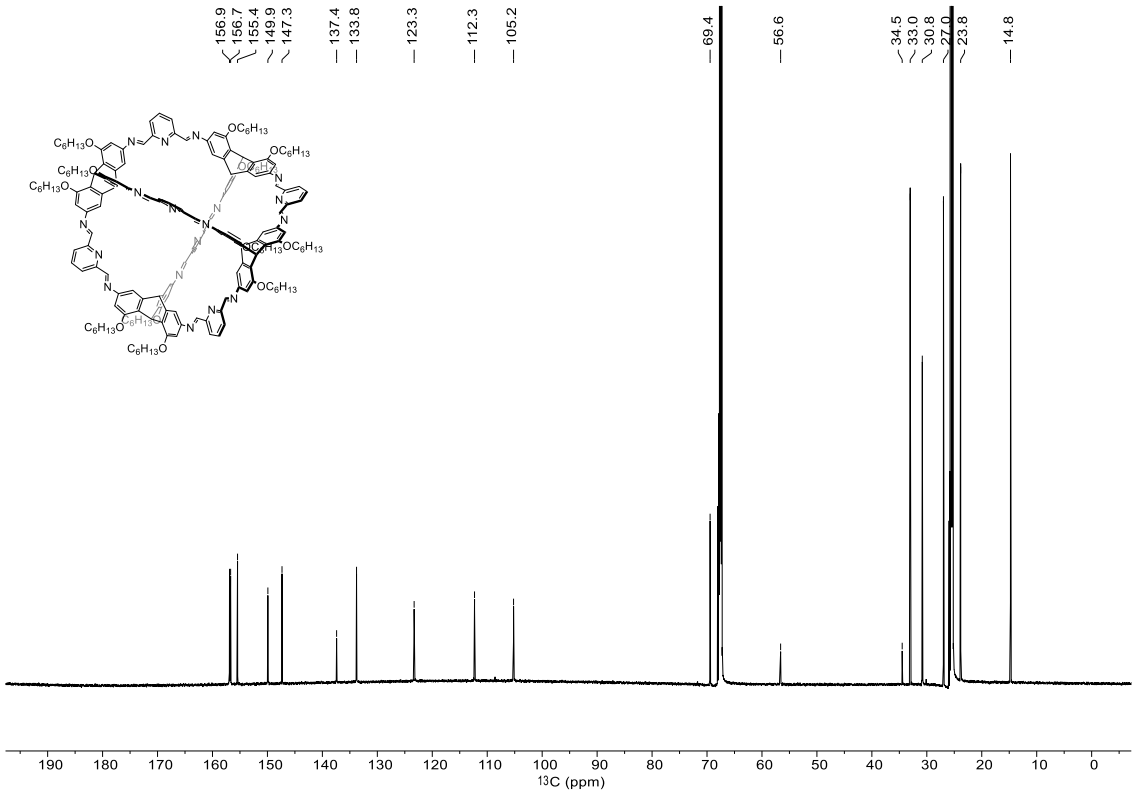


Figure D.8. ^{13}C{^{1}H} NMR spectrum (176 MHz, THF-d_8) of cage **65**.

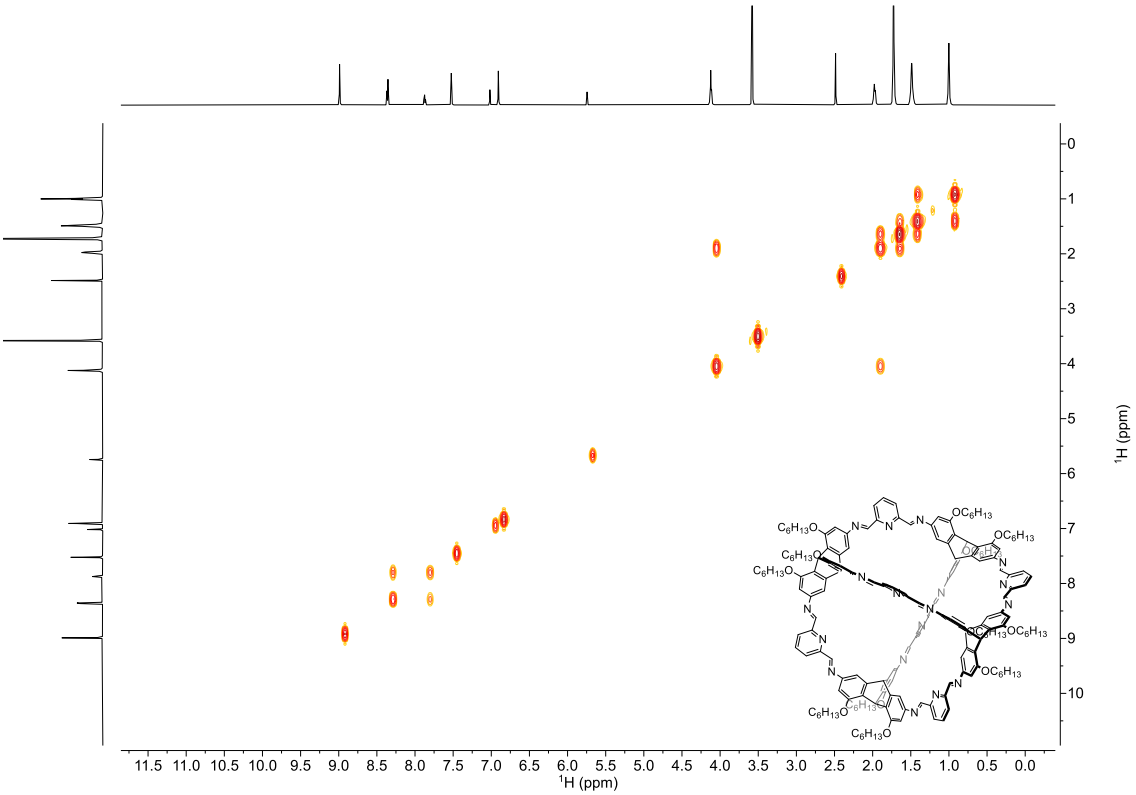


Figure D.9. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (700 MHz, THF-d$_8$) of cage **65**.

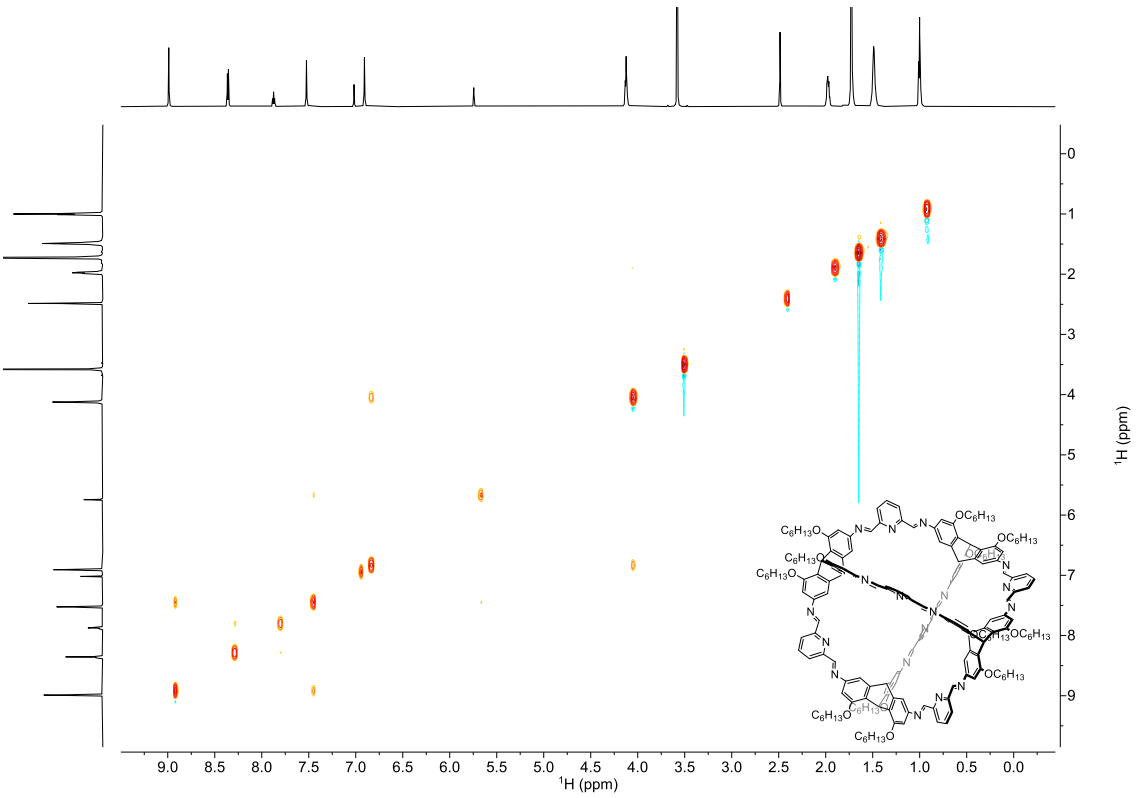


Figure D.10. ^{1}H,^{1}H NOE spectrum (700 MHz, THF-d$_8$) of cage **65**.

Table D.3. Cross-peak assignment of ^{1}H,^{1}H COSY and ^{1}H,^{1}H NOE spectra of [4+6]-*endo* cage **65**.

^{1}H nucleus	δ_{1H} [ppm]	COSY	NOESY
a	8.99	-	d
b	8.36	*c*	*c*
c	7.87	*b*	*b*
d	7.52	-	*a*,*g*
e	7.02	-	-
f	6.91	-	*h*
g	5.74	-	*d*
h	4.12	*i*	*f*
i	2.02 – 1.93	*j*	-
j	1.76 – 1.69	*i*,*k*	-
k	1.53 – 1.44	*j*,*l*	-
l	1.00	*k*	-

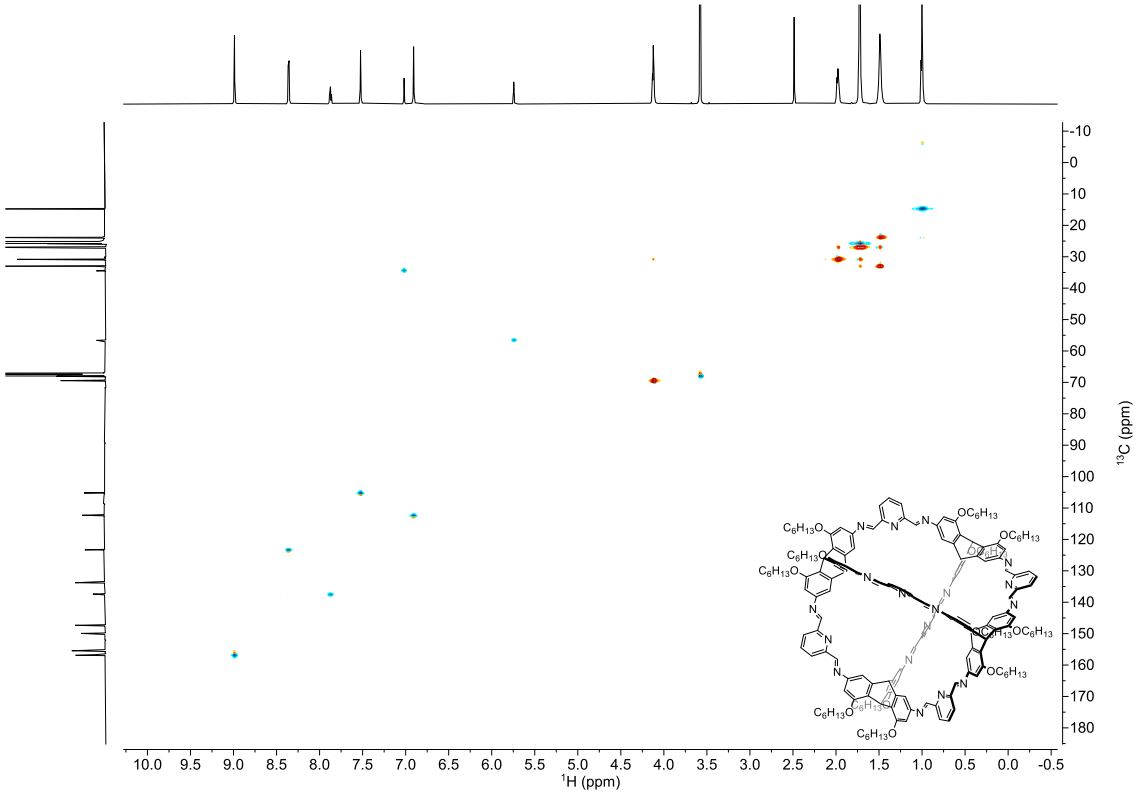


Figure D.11. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (700 MHz, 176 MHz, THF-d_8) of cage **65**.

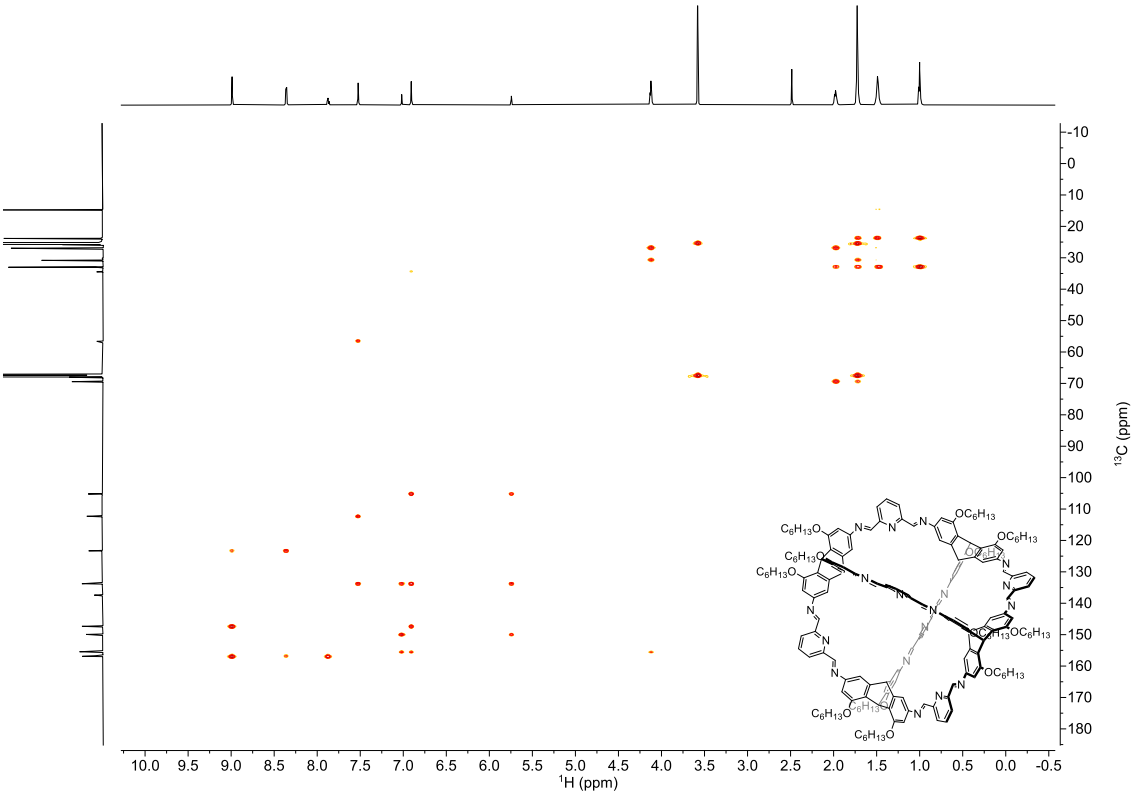


Figure D.12. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (700 MHz, 176 MHz, THF-d$_8$) of cage **65**.

Table D.4. Correlations of ^{1}H,^{13}C HSQC and ^{1}H,^{13}C HMBC spectra of cage **65**.

^{13}C nucleus	**δ_{13C} [ppm]**	**^{1}H nucleus**		
		HSQC	**δ_{1H} [ppm]**	**HMBC**
A	156.9	-	-	*a,c*
B	156.7	*a*	8.99	*b*
C	155.4	-	-	*e,f*
D	149.9	-	-	*e,g*
E	147.3	-	-	*a,f*
F	137.4	*c*	7.87	-
G	133.8	-	-	*d,e,f,g*
H	123.3	*b*	8.36	*a,b,c*
I	112.3	*f*	6.91	*d*
J	105.2	*d*	7.52	*f,g*
K	69.4	*h*	4.12	*i,j*
L	56.6	*g*	5.74	*d*
M	34.5	*e*	7.02	*f*
N	33.0	*k*	1.53 – 1.44	*i,j,k,l*
O	30.8	*i*	2.02 – 1.93	*h,j*
P	27.0	*j*	1.76 – 1.69	*h,i*
Q	23.8	*k*	1.53 – 1.44	*j,k,l*
R	14.8	*l*	1.00	-

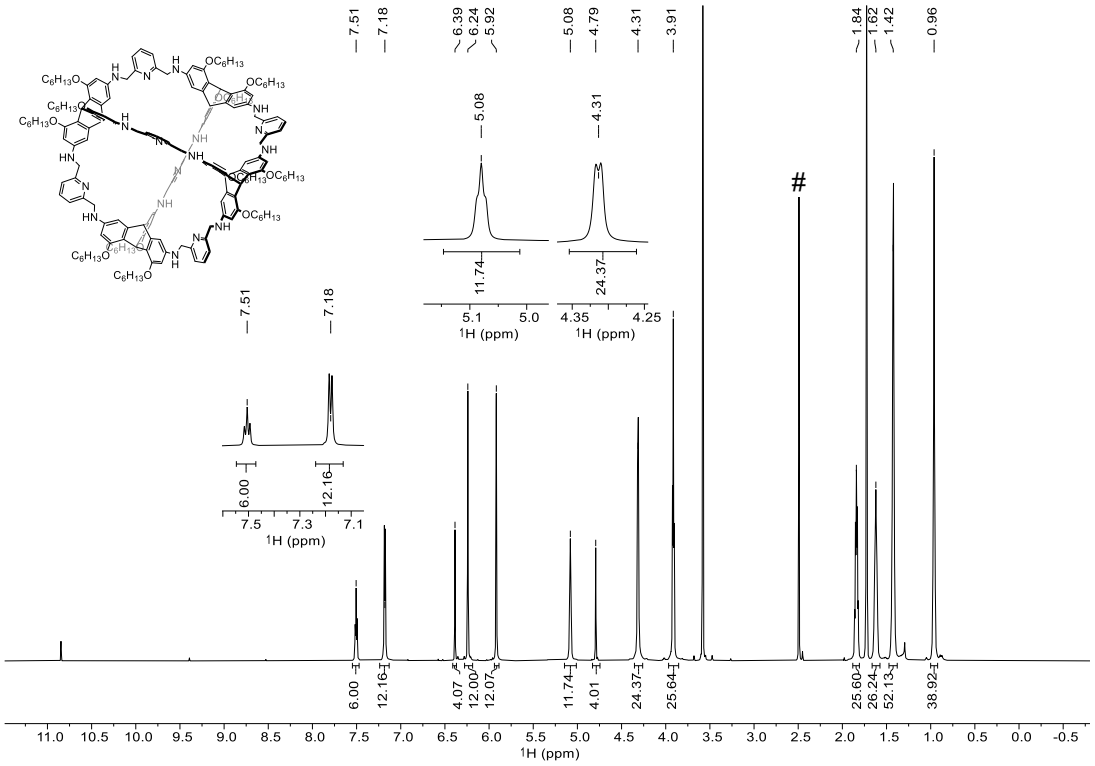


Figure D.13. ^{1}H NMR spectrum (700 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66**. #: H_2O.

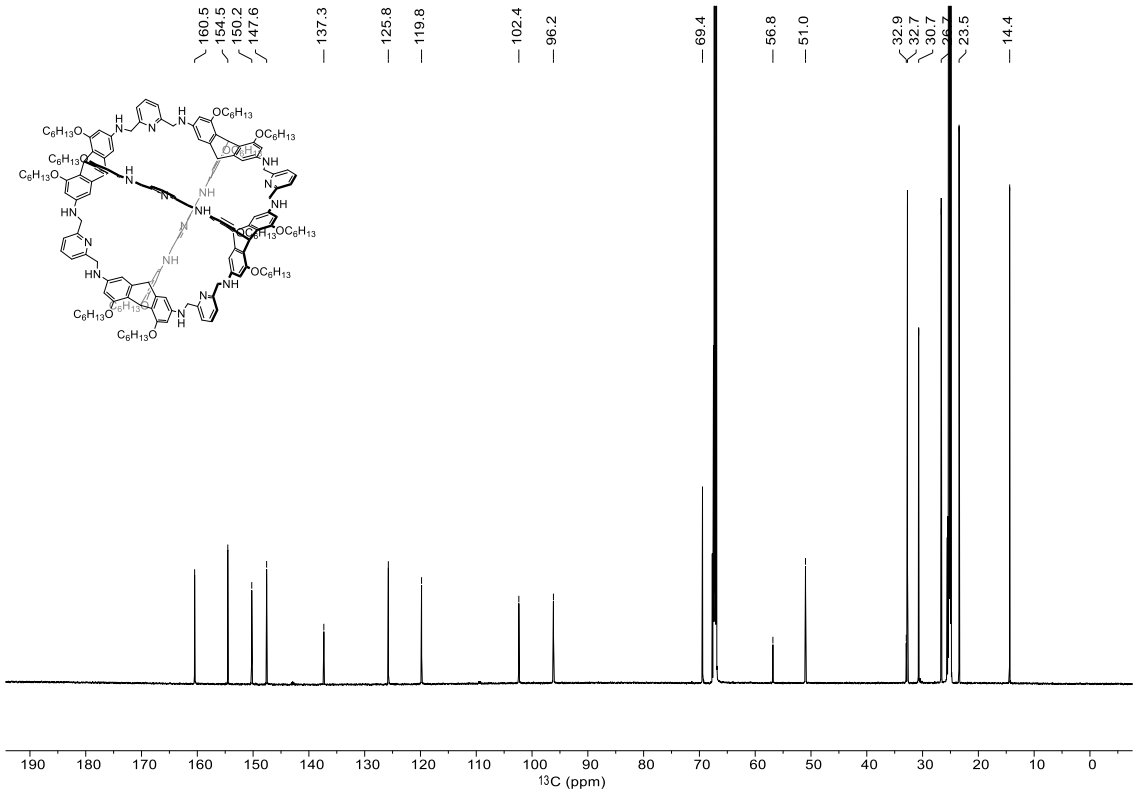


Figure D.14. ^{13}C{^{1}H} NMR spectrum (176 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66**.

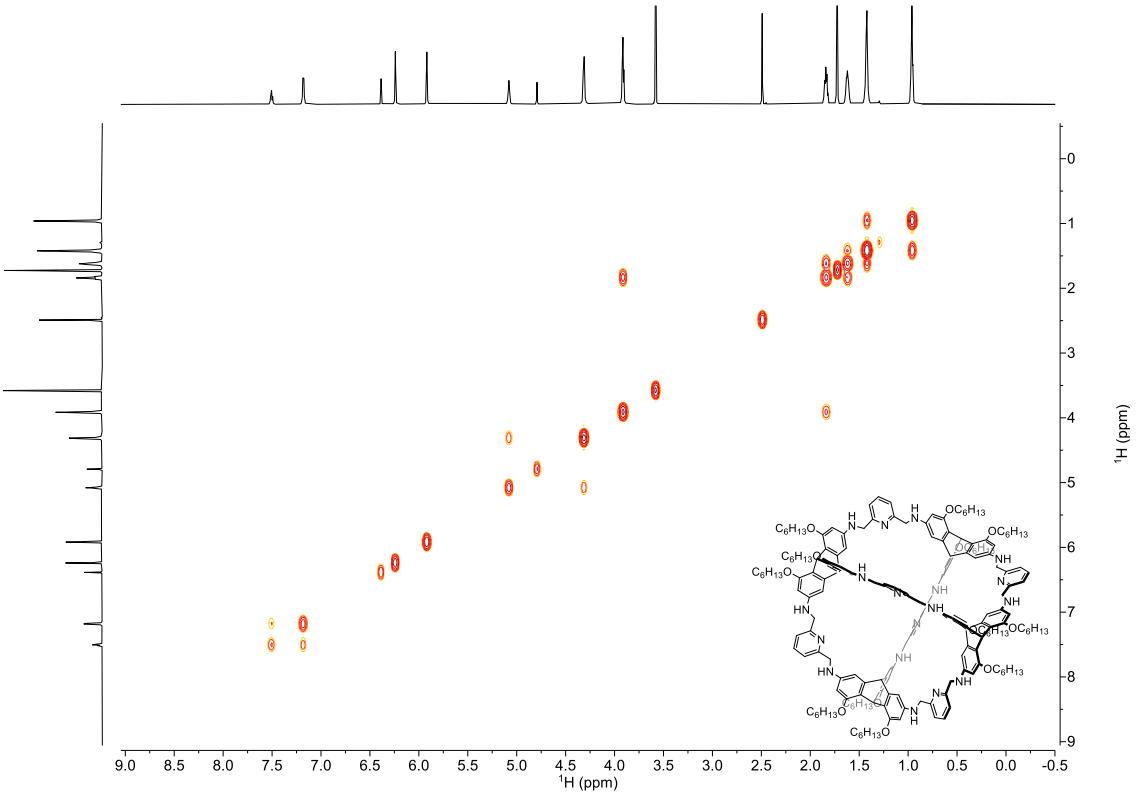


Figure D.15. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (700 MHz, THF-d$_8$) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66**.

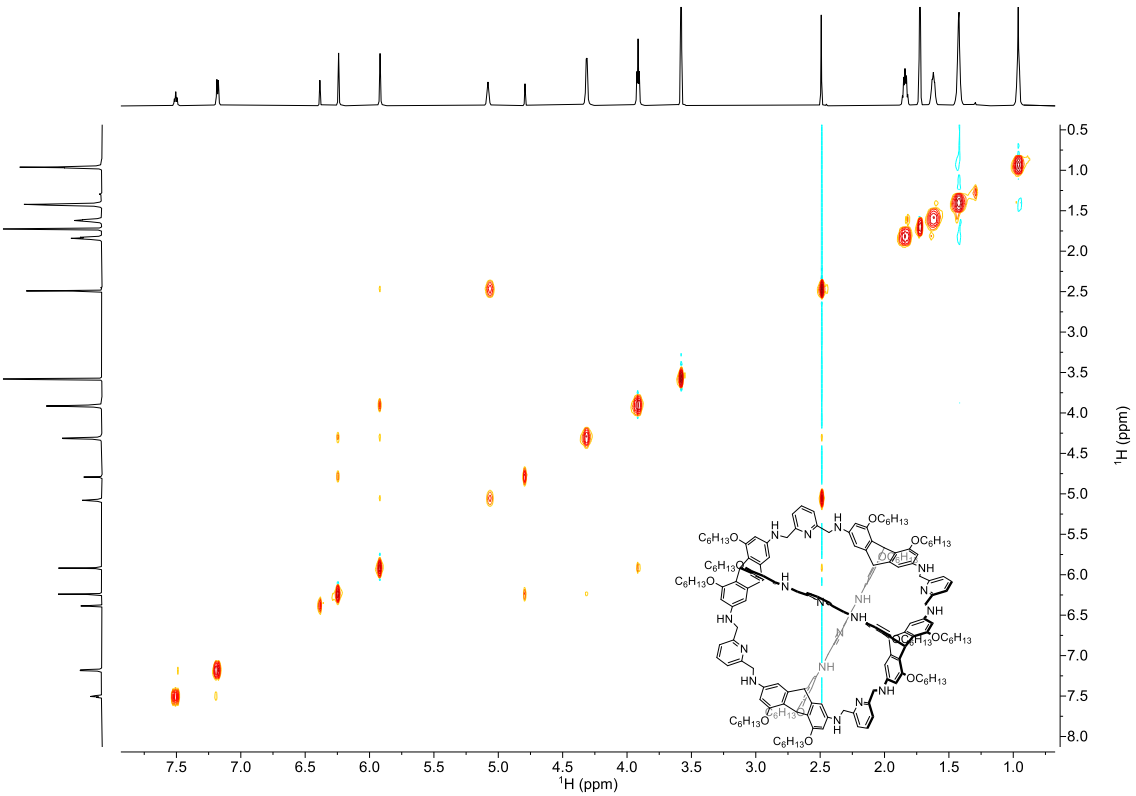


Figure D.16. ^{1}H,^{1}H NOE spectrum (400 MHz, THF-d$_8$) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66**.

Table D.5. Cross-peak assignment of ^{1}H,^{1}H COSY and ^{1}H,^{1}H NOE spectra of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66**.

^{1}H nucleus	δ_{1H} [ppm]	COSY	NOESY
a	7.51	*b*	b
b	7.18	*a*	*a*
c	6.39	-	-
d	6.24	-	*g,h*
e	5.92	-	*f,h,i,*H_2O
f	5.08	*h*	*e,*H_2O
g	4.79	-	*d*
h	4.31	*f*	*d*
i	3.91	*j*	*e*
j	1.88 – 1.81	*i,k*	*k*
k	1.66 – 1.57	*j,l*	*j*
l	1.47 – 1.38	*k,m*	-
m	1.00 – 0.92	*l*	-

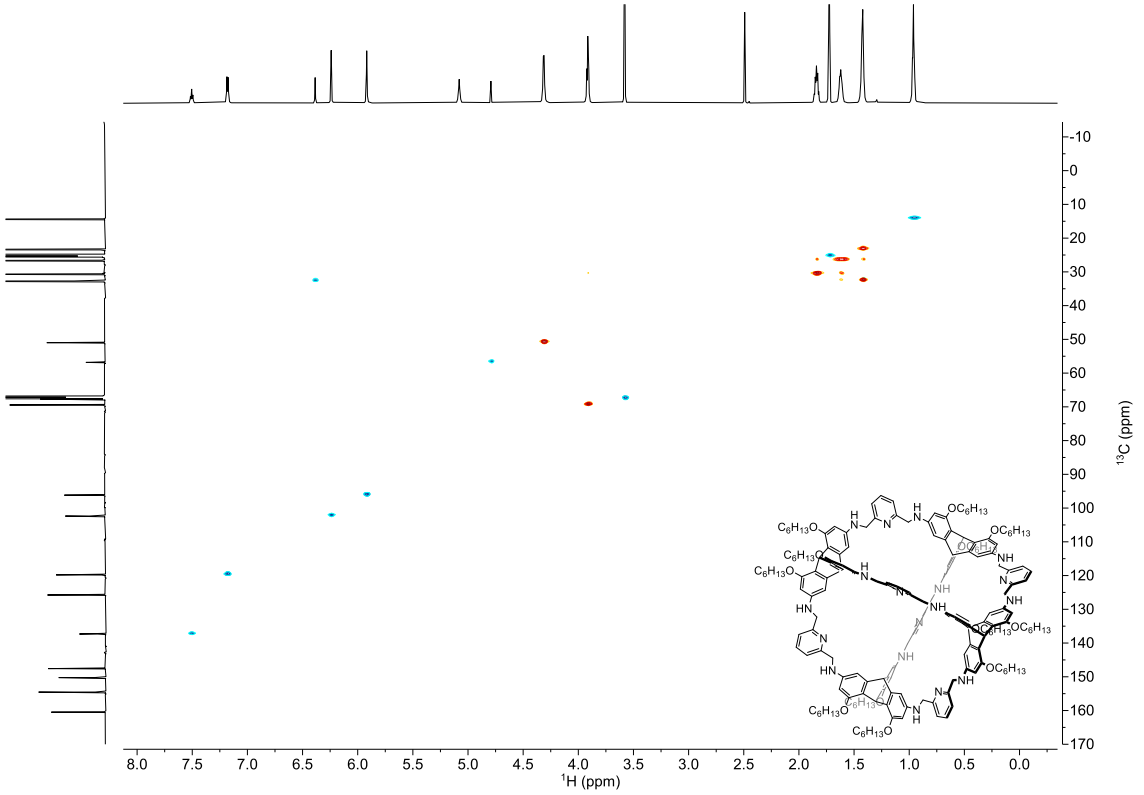


Figure D.17. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (700 MHz, 176 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66**.

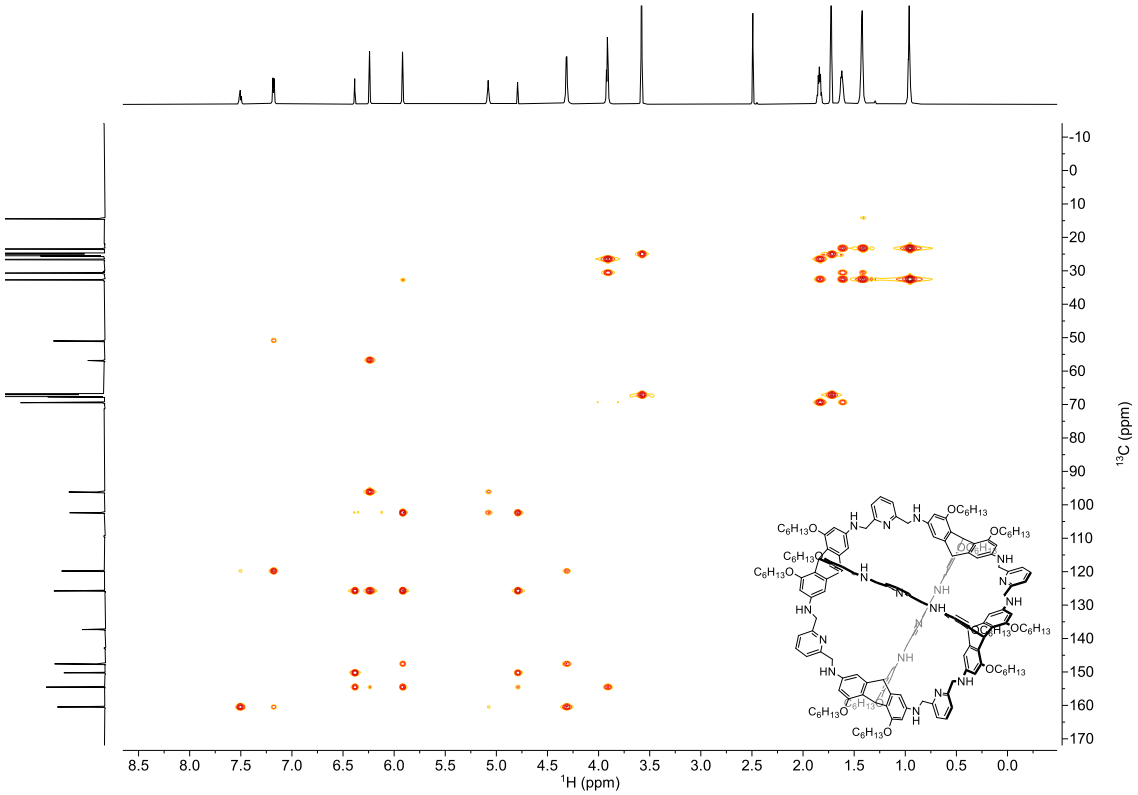


Figure D.18. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (700 MHz, 176 MHz, THF-d$_8$) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66**.

Table D.6. Correlations of ^{1}H,^{13}C HSQC and ^{1}H,^{13}C HMBC spectra of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66**.

^{13}C nucleus	δ_{13C} [ppm]	^{1}H nucleus		
		HSQC	δ_{1H} [ppm]	HMBC
A	160.5	-	-	*a,b,f,h*
B	154.5	-	-	*c,d,e,g,i*
C	150.2	-	-	*c,g*
D	147.6	-	-	*e,h*
E	137.3	*a*	7.51	-
F	125.8	-	-	*c,d,e,g*
G	119.8	*b*	7.18	*a,b,i*
H	102.4	*d*	6.24	*e,f,g*
I	96.2	*e*	5.92	*d,f*
J	69.4	*i*	3.91	*j,k*
K	56.8	*g*	4.79	*d*
L	51.0	*h*	4.31	*b*
M	32.9	*c*	6.39	*e*
N	32.7	*l*	1.47 – 1.38	*j,k,l,m*
O	30.7	*j*	1.88 – 1.81	*i,k,l*
P	26.7	*k*	1.66 – 1.57	*i,j*
Q	23.5	*l*	1.47 – 1.38	*k,l,m*
R	14.4	*m*	1.00 – 0.92	*l*

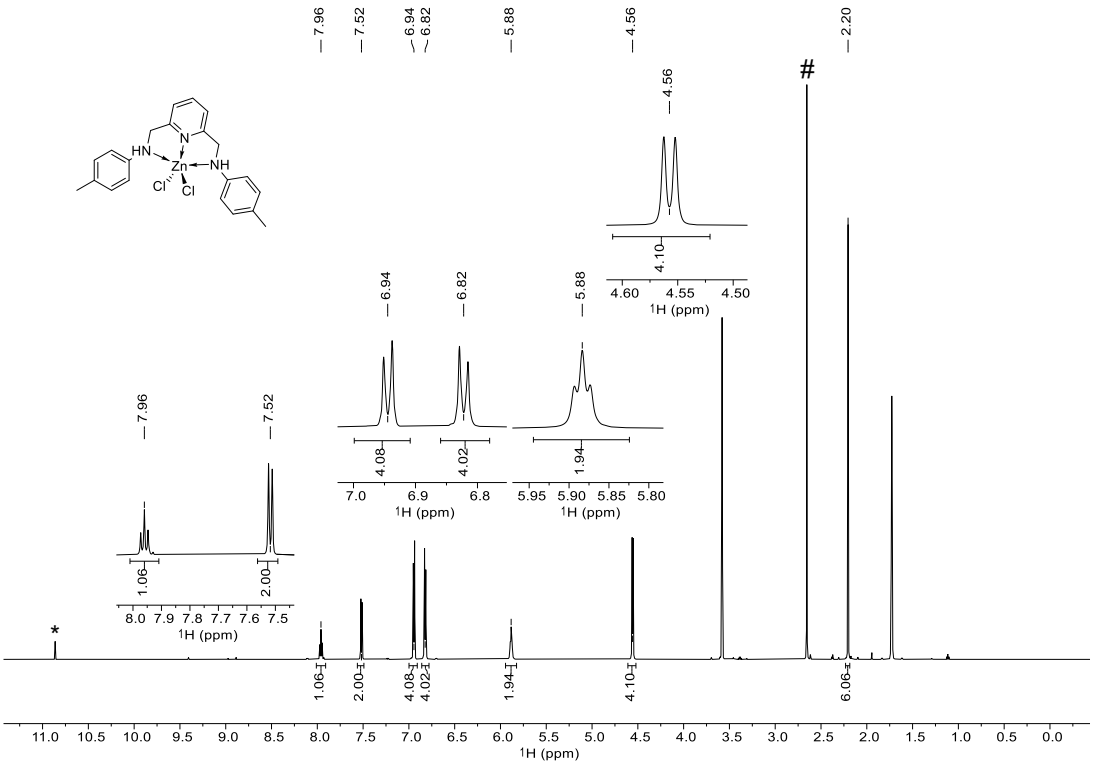


Figure D.19. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, THF-d_8) of compound **68**. #: H_2O. *: tetrahydrofuran peroxide from deuterated solvent.

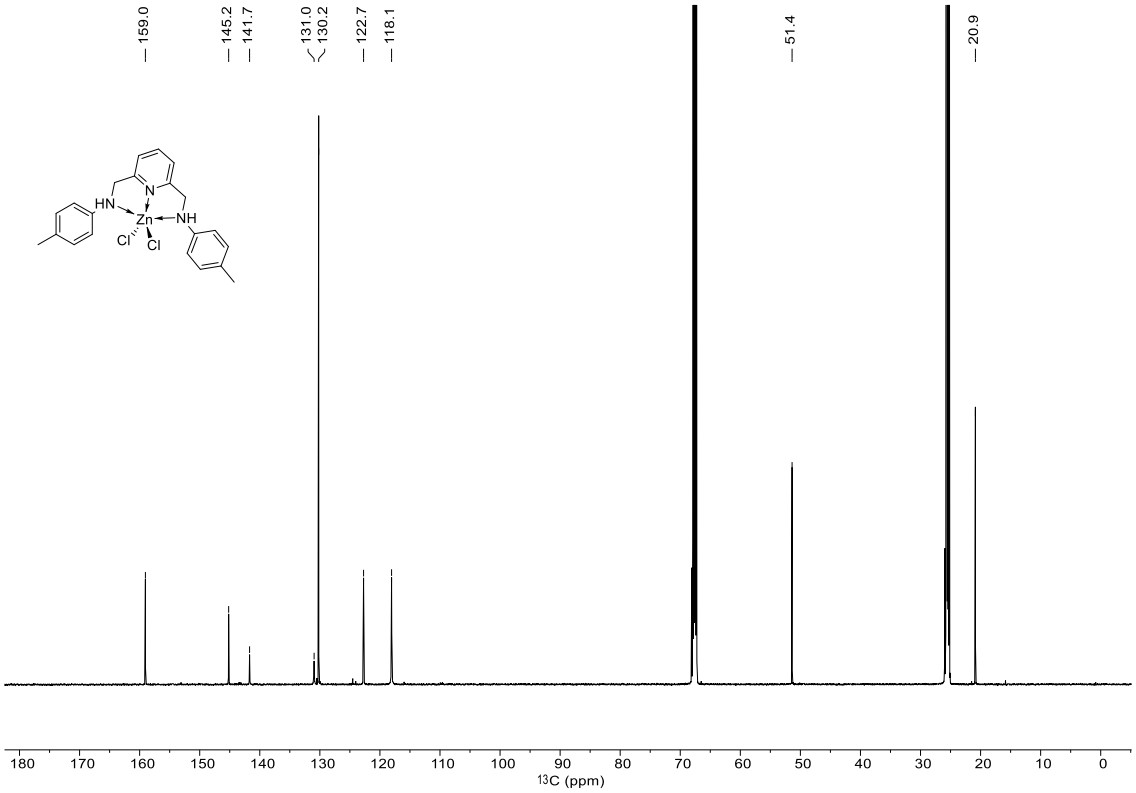


Figure D.20. ^{13}C{^{1}H} NMR spectrum (150 MHz, THF-d_8) of compound **68**.

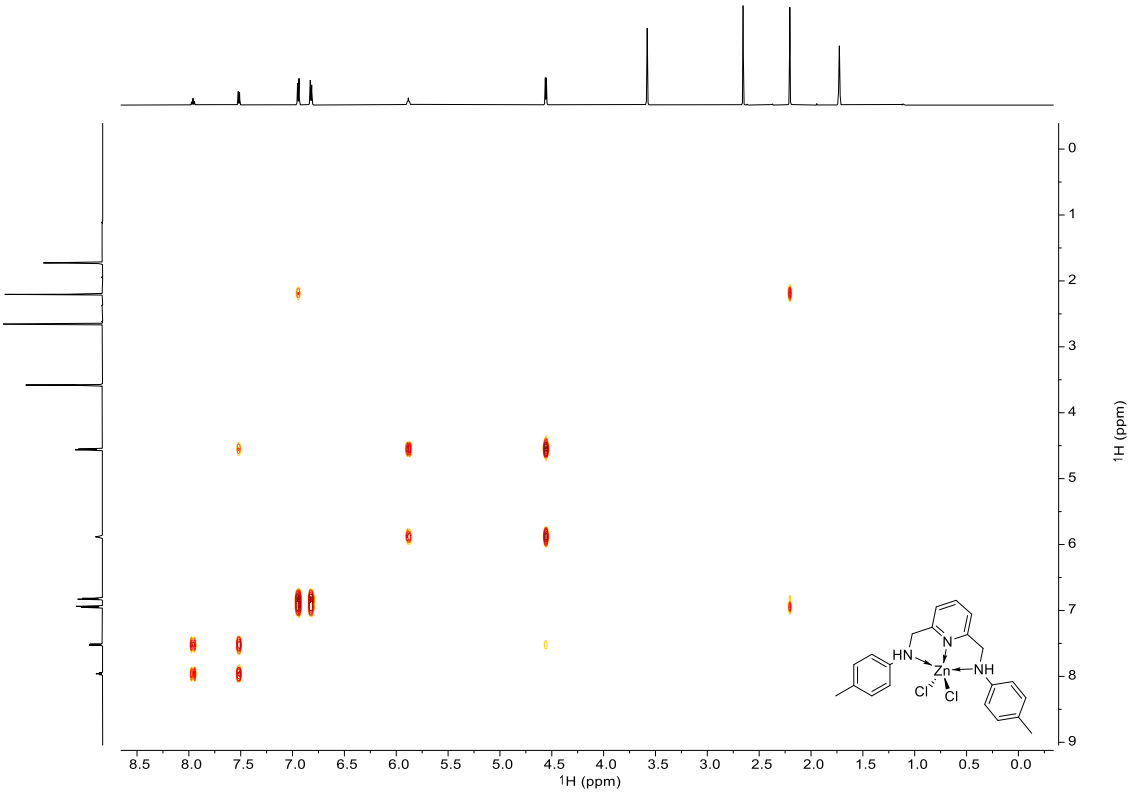


Figure D.21. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (600 MHz, THF-d$_8$) of compound **68**.

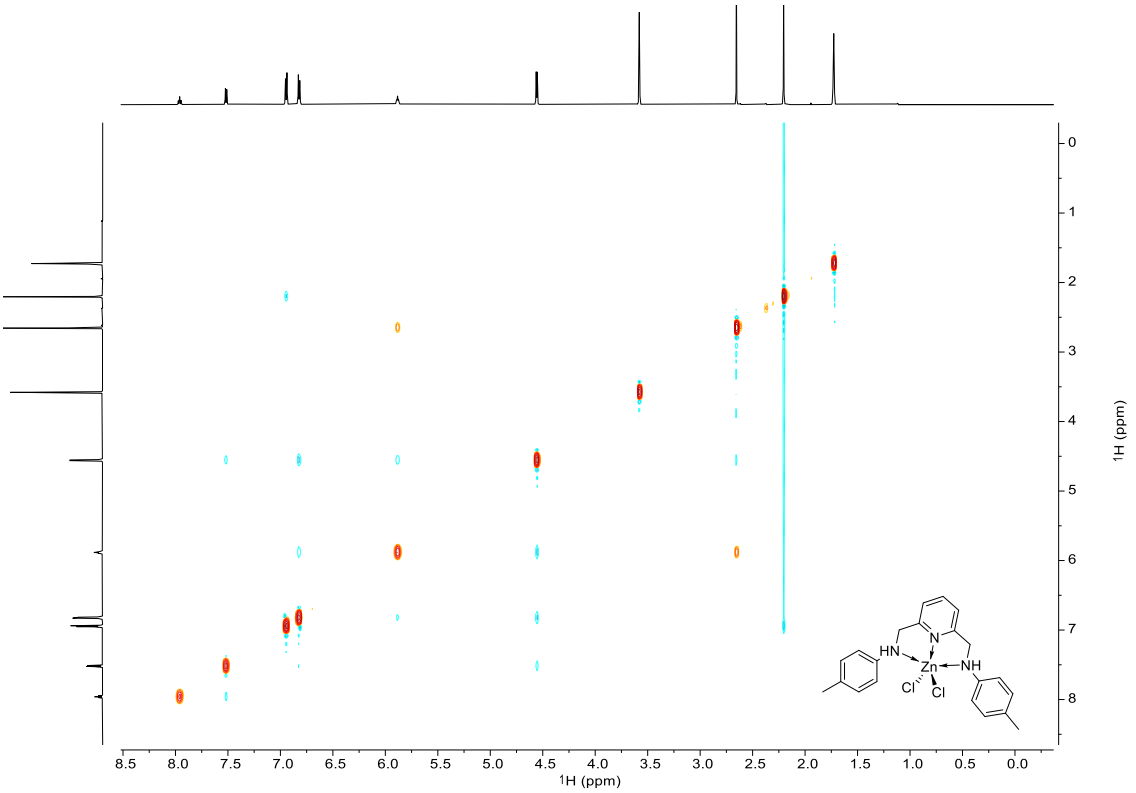


Figure D.22. ^{1}H,^{1}H NOE spectrum (600 MHz, THF-d$_8$) of compound **68**.

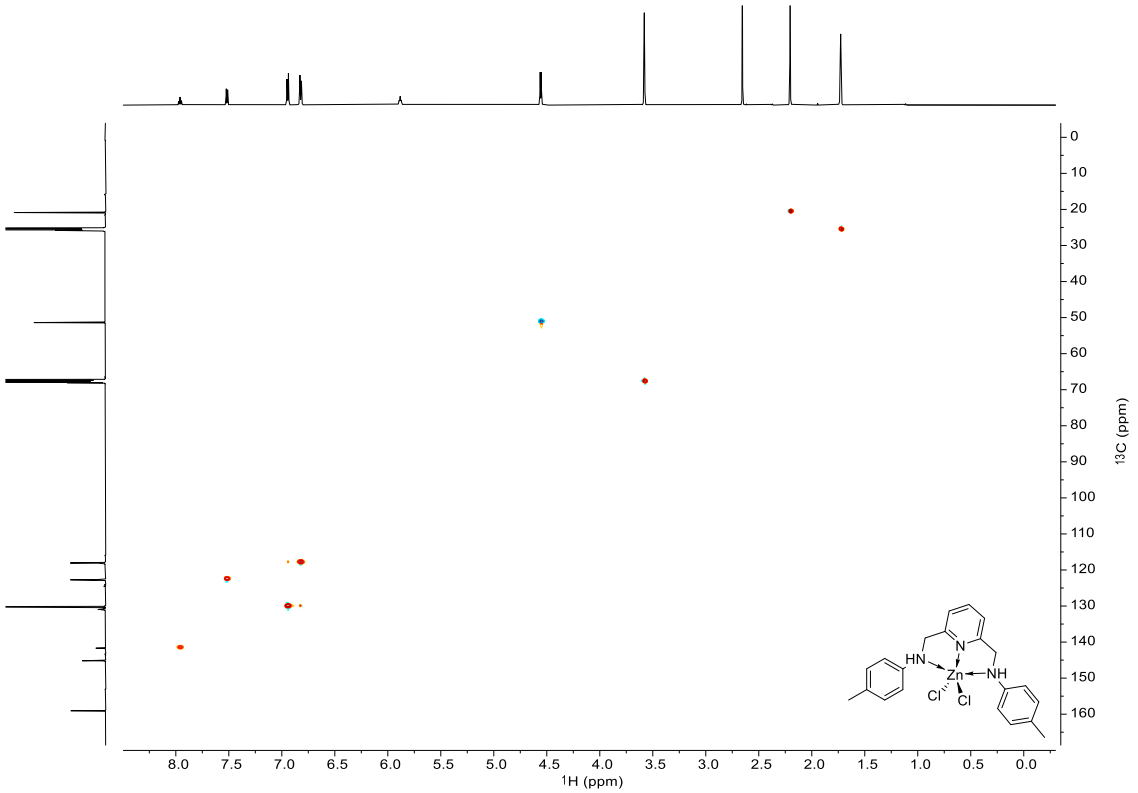


Figure D.23. $^{1}H,^{13}C$ HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, THF-d_8) of compound **68**.

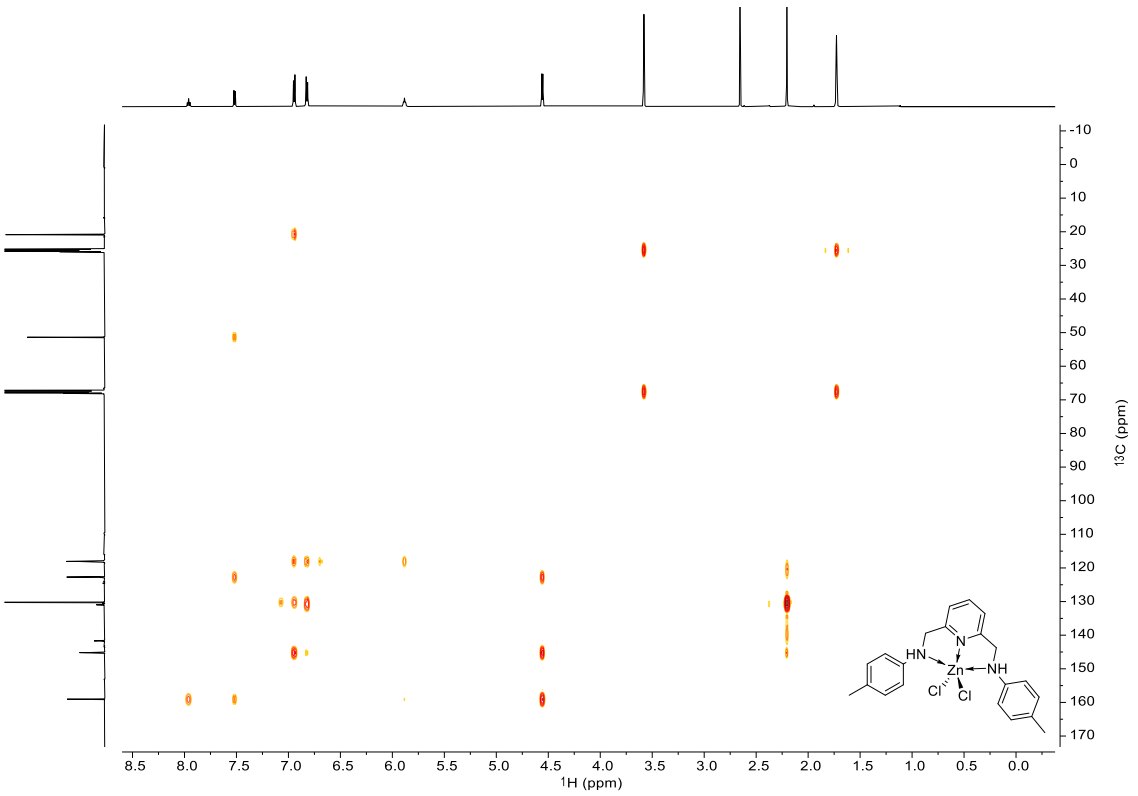


Figure D.24. $^{1}H,^{13}C$ HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, THF-d_8) of compound **68**.

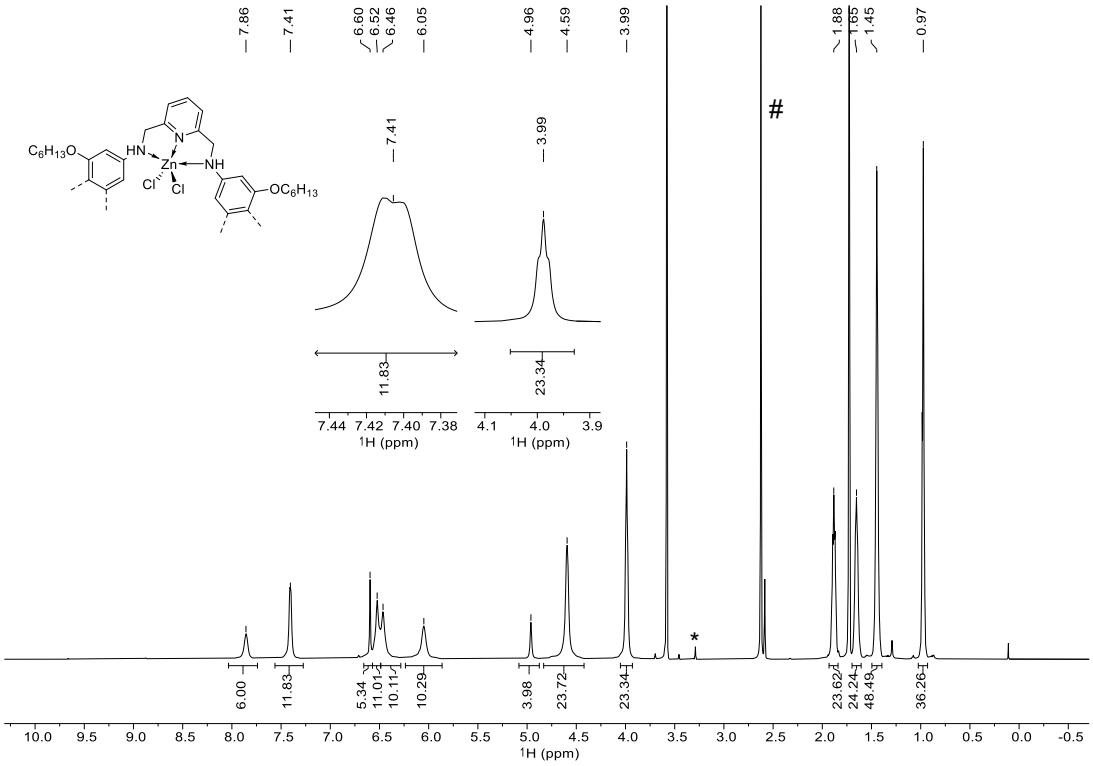


Figure D.25. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69**. #: H_2O. *: impurity from deuterated solvent.

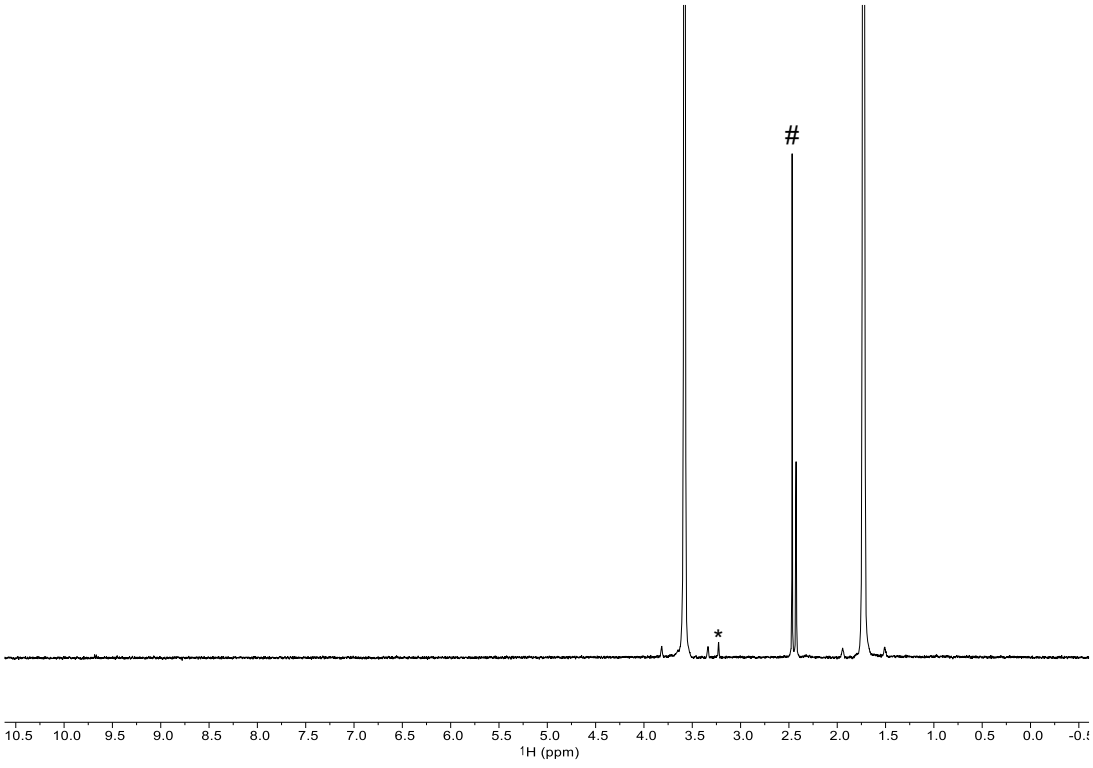


Figure D.26. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, THF-d_8) of used THF-d_8. #: H_2O. *: impurity from deuterated solvent.

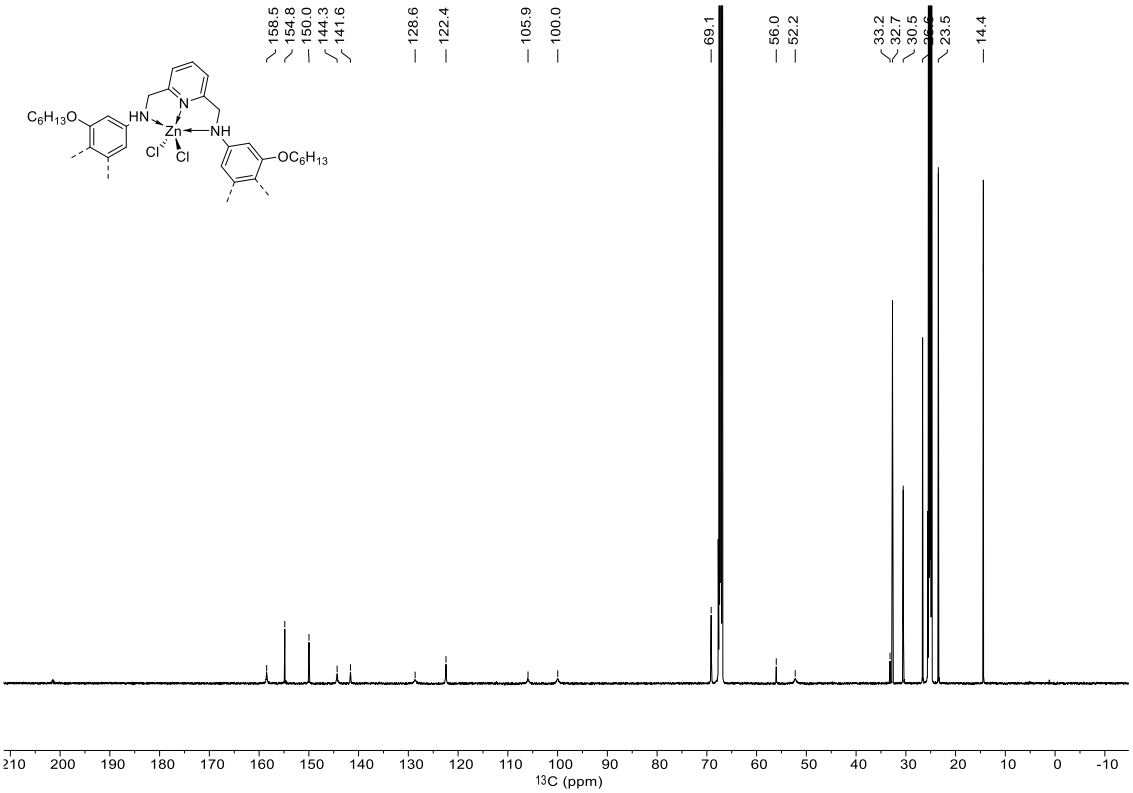


Figure D.27. $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectrum (150 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69**.

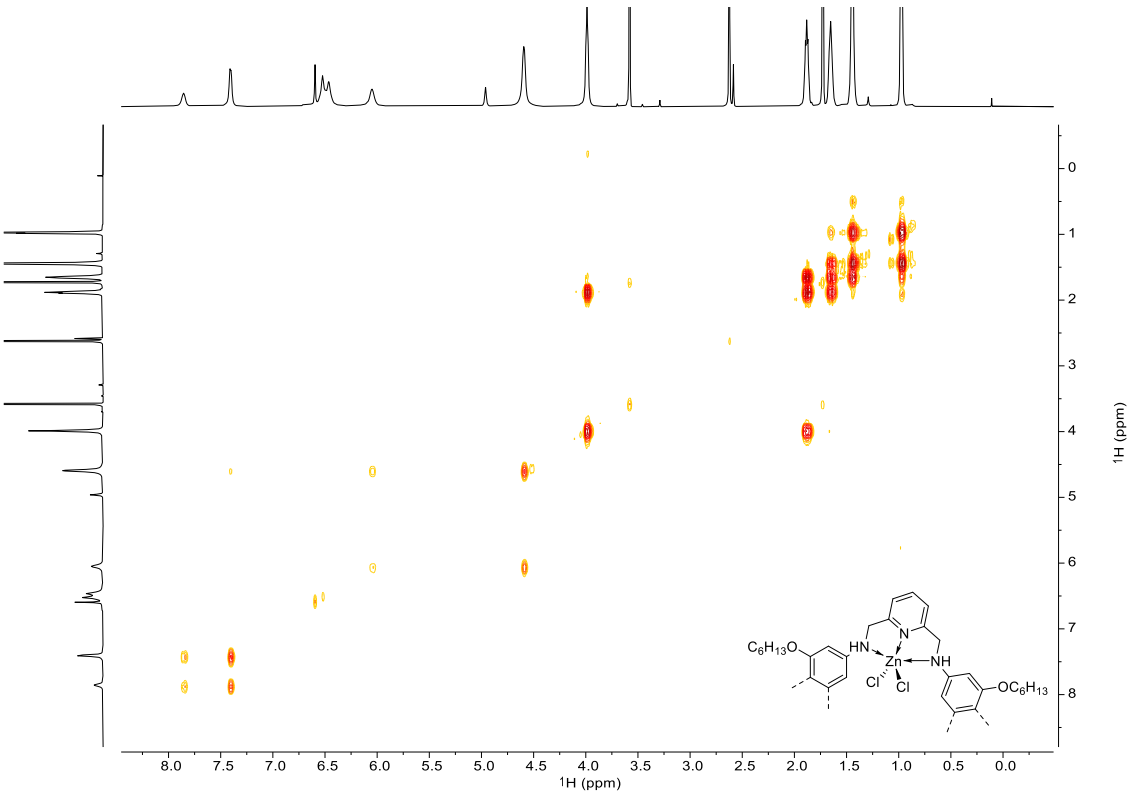


Figure D.28. $^1H,^1H$ correlation spectrum (600 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69**.

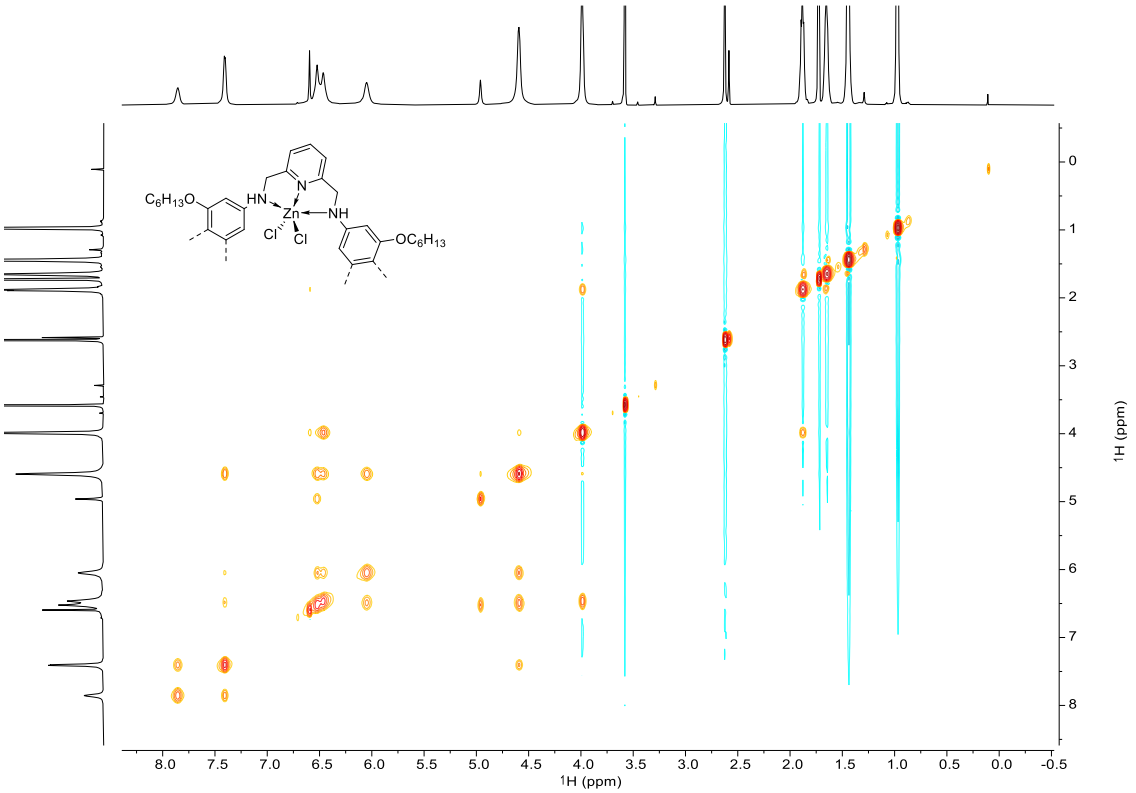


Figure D.29. ^{1}H,^{1}H NOE spectrum (600 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69**.

Table D.7. Cross-peak assignment of ^{1}H,^{1}H COSY and ^{1}H,^{1}H NOE spectra of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69**.

^{1}H nucleus	δ_{1H} [ppm]	COSY	NOESY
a	7.86	*b*	b
b	7.41	*a*	*a,d,f,h*
c	6.60	-	-
d	6.52	-	*f,g,h*
e	6.46	-	*f,h,i*
f	6.05	*h*	*d,e,h*
g	4.96	-	*d*
h	4.59	*f*	*b,d,e,f*
i	3.99	*j*	*e,j*
j	1.93 – 1.84	*i,k*	*i,k*
k	1.70 – 1.61	*j,l*	*j,l*
l	1.50 – 1.39	*k,m*	*k*
m	1.02 – 0.93	*l*	-

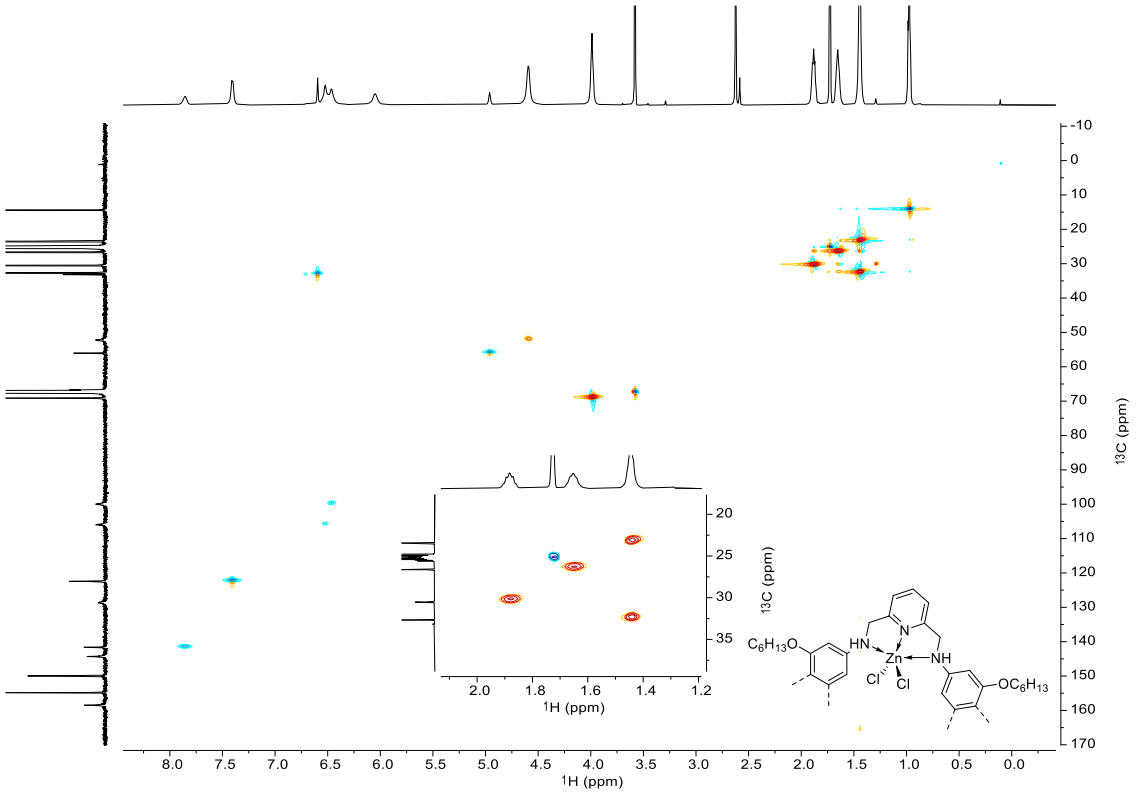


Figure D.30. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69**.

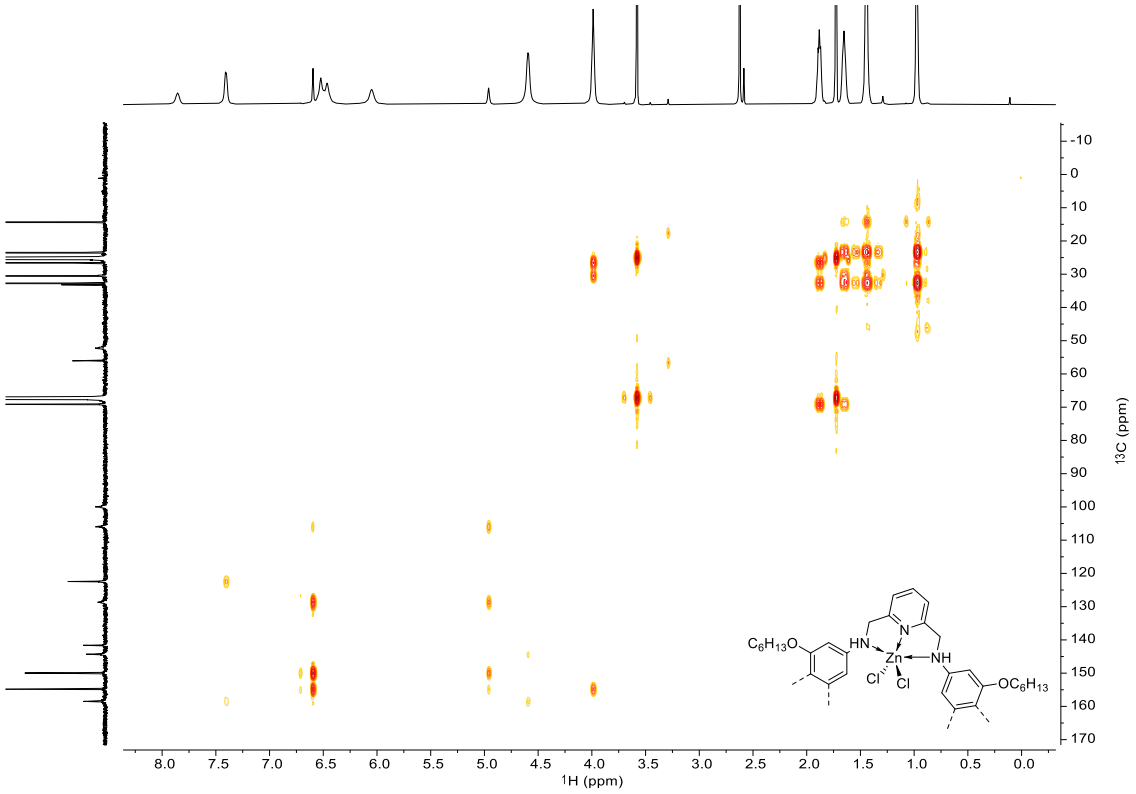


Figure D.31. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69**.

Table D.8. Correlations of ^{1}H,^{13}C HSQC and ^{1}H,^{13}C HMBC spectra of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69**.

^{13}C nucleus	δ_{13C} [ppm]	^{1}H nucleus		
		HSQC	δ_{1H} [ppm]	HMBC
A	158.5	-	-	*b,h*
B	154.8	-	-	*c,g,i*
C	150.0	-	-	*c,g*
D	144.3	-	-	*h*
E	141.6	*a*	7.86	-
F	128.6	-	-	*c,g*
G	122.4	*b*	7.41	*b*
H	105.9	*d*	6.52	*c,g*
I	100.0	*e*	6.46	-
J	69.1	*i*	3.99	*j,k*
K	56.0	*g*	4.96	-
L	52.2	*h*	4.59	-
M	33.2	*c*	6.60	-
N	32.7	*l*	1.50 – 1.39	*j,k,l,m*
O	30.5	*j*	1.93 – 1.84	*i,k,l*
P	26.6	*k*	1.70 – 1.61	*i,j,l,m*
Q	23.5	*l*	1.50 – 1.39	*k,l,m*
R	14.4	*m*	1.02 – 0.93	*k,l*

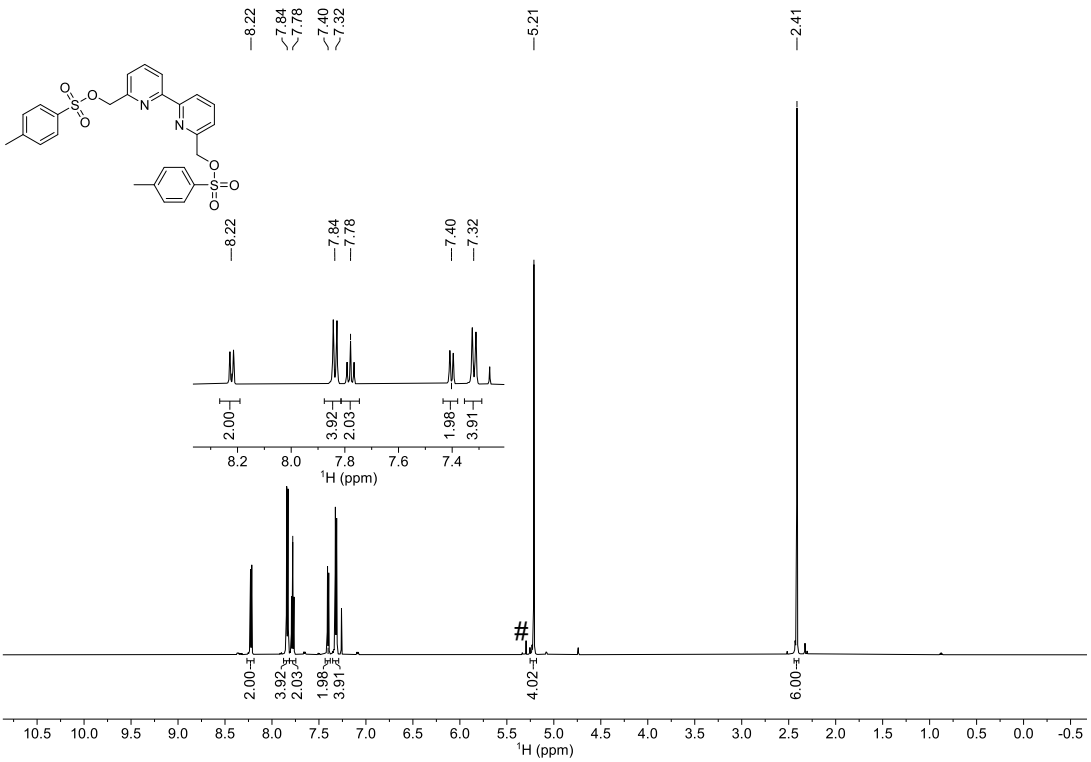


Figure D.32. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **72**. #: dichloromethane.

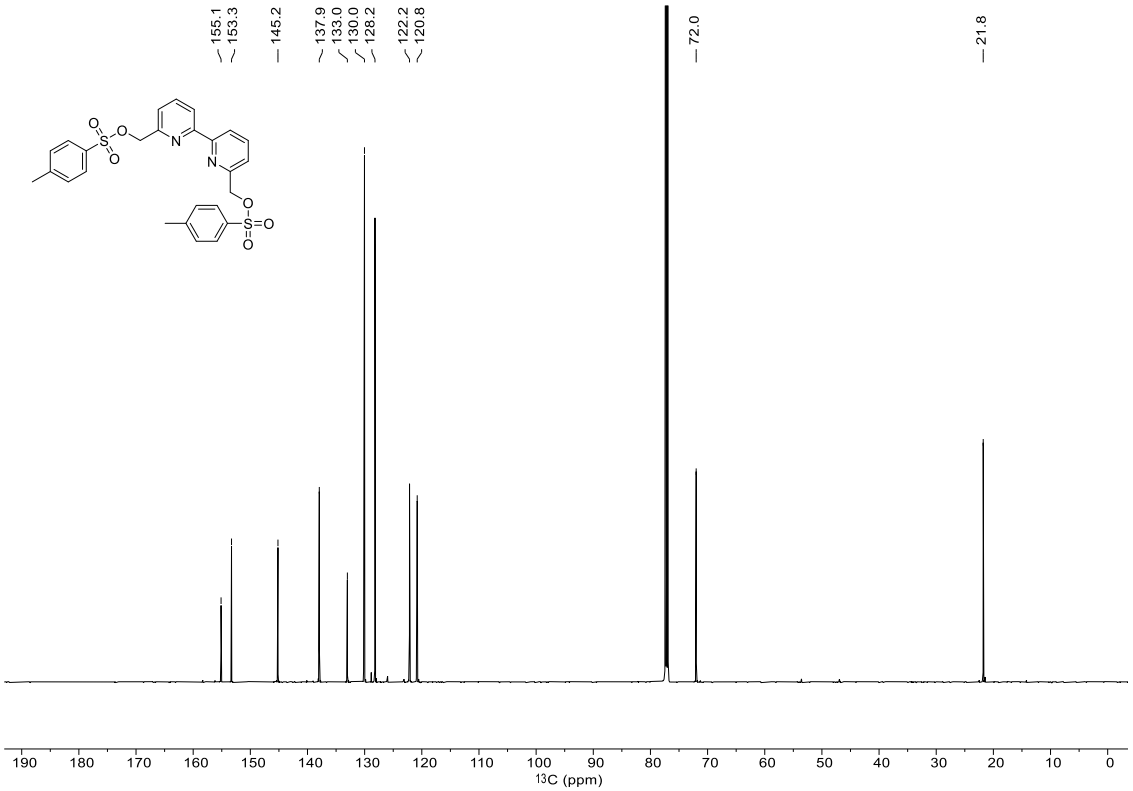


Figure D.33. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (150 MHz, $CDCl_3$) of compound **72**.

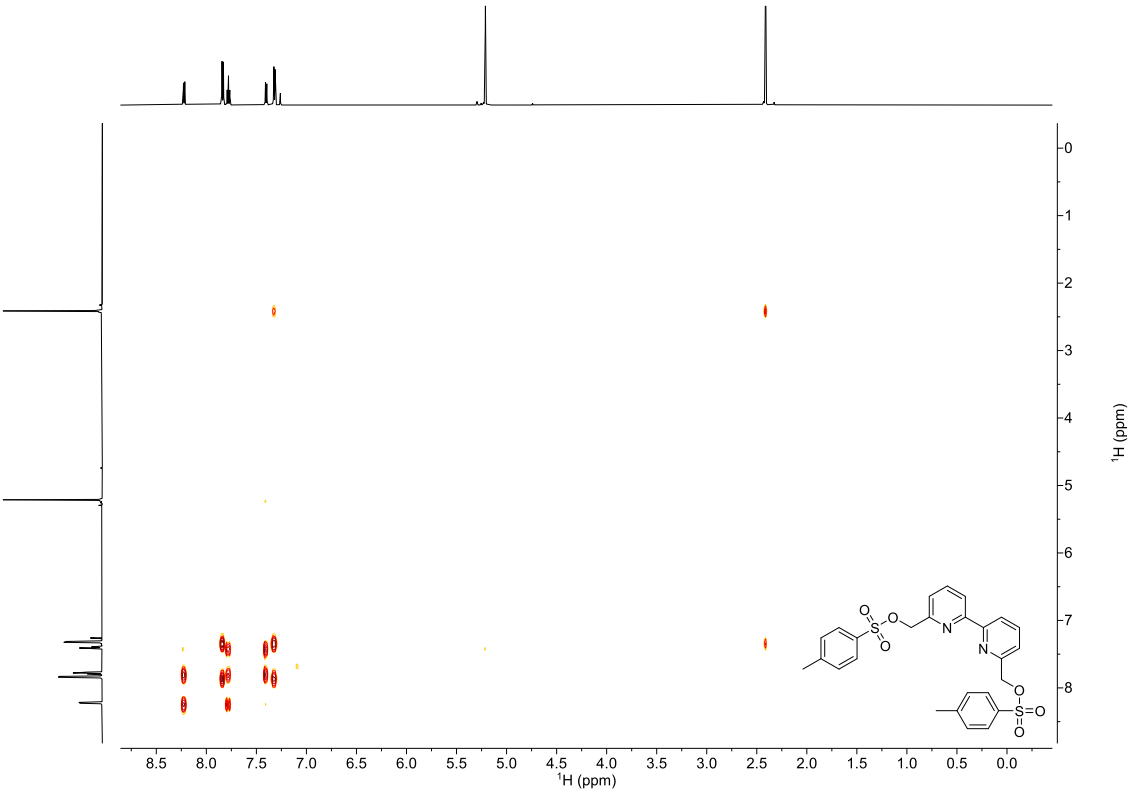


Figure D.34. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (600 MHz, $CDCl_3$) of compound **72**.

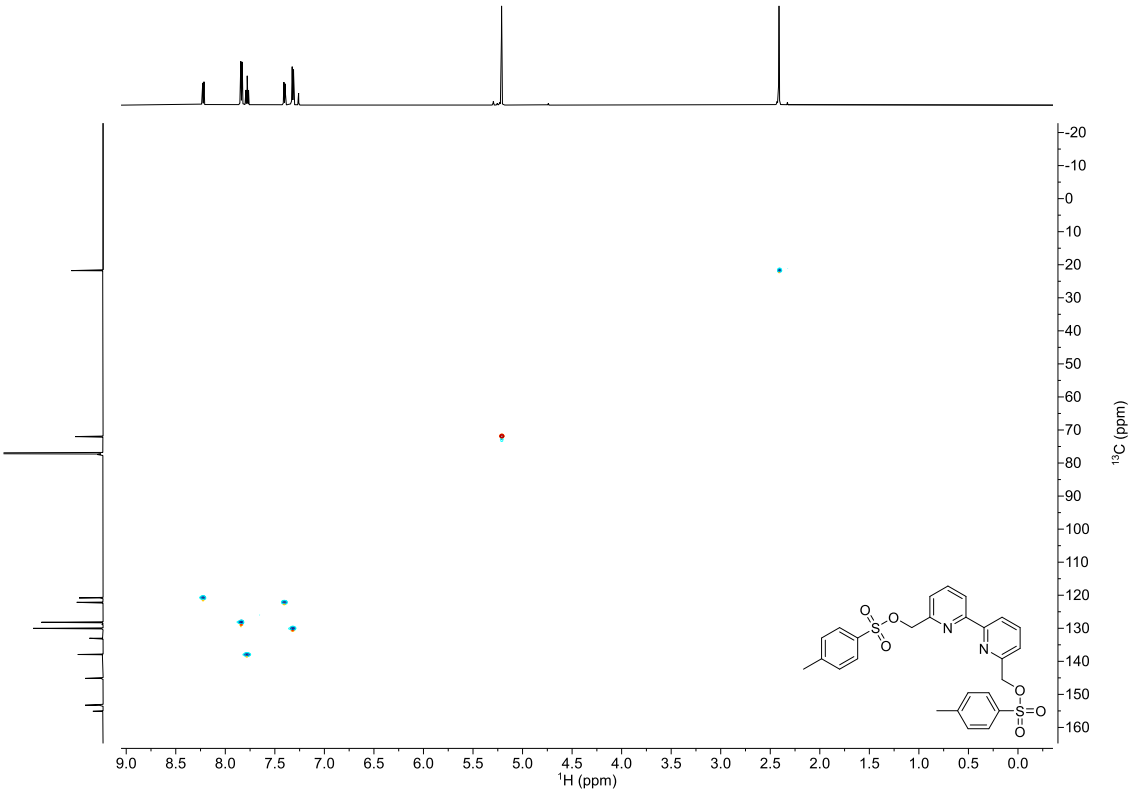


Figure D.35. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **72**.

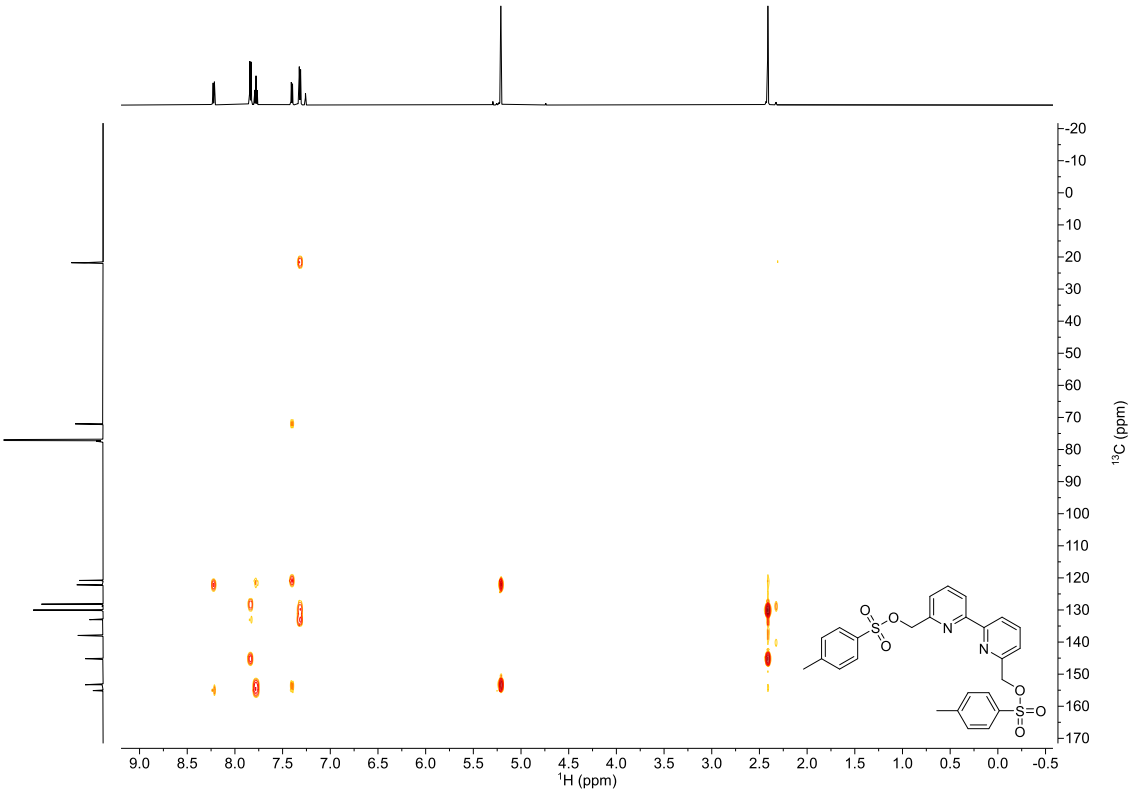


Figure D.36. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **72**.

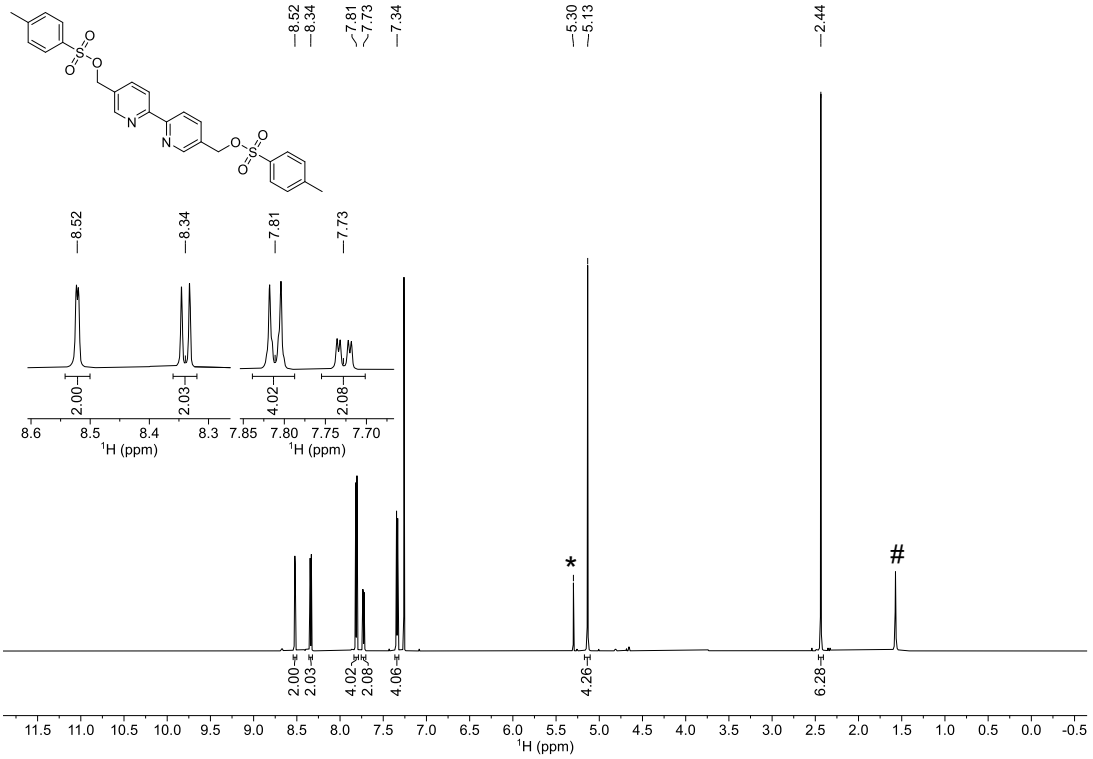


Figure D.37. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **73**. #: H_2O. *: dichloromethane.

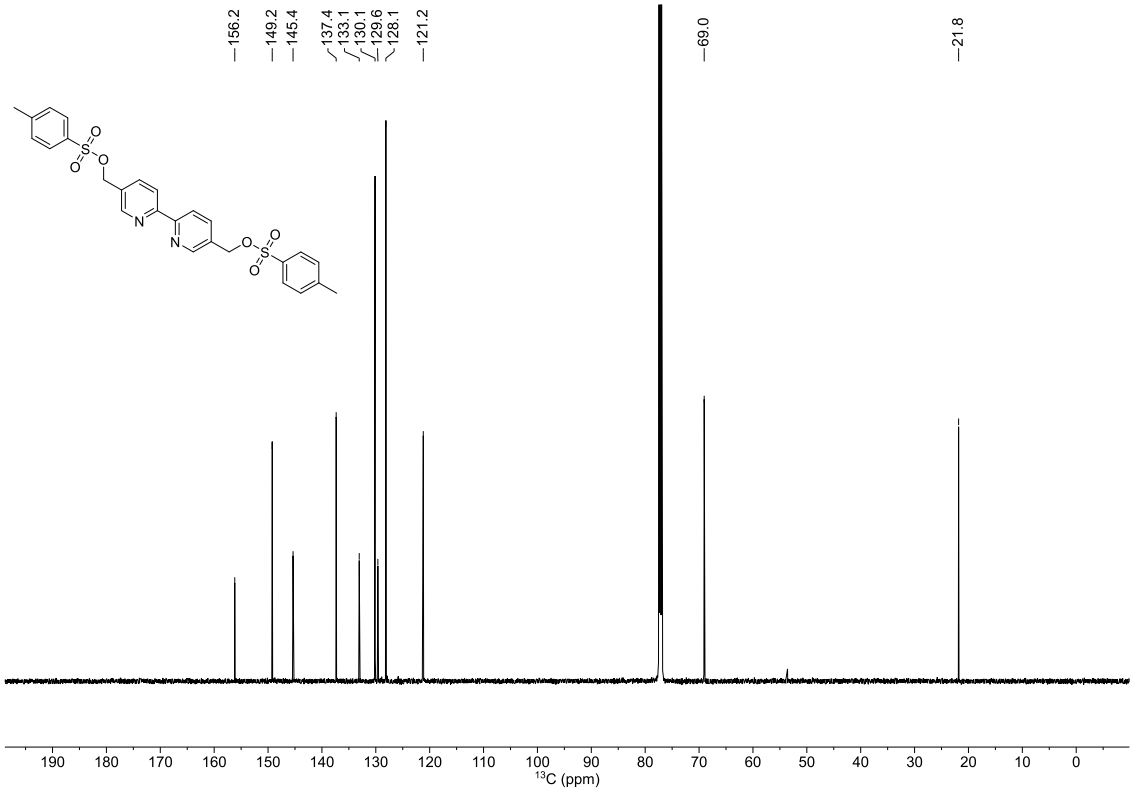


Figure D.38. $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectrum (150 MHz, $CDCl_3$) of compound **73**.

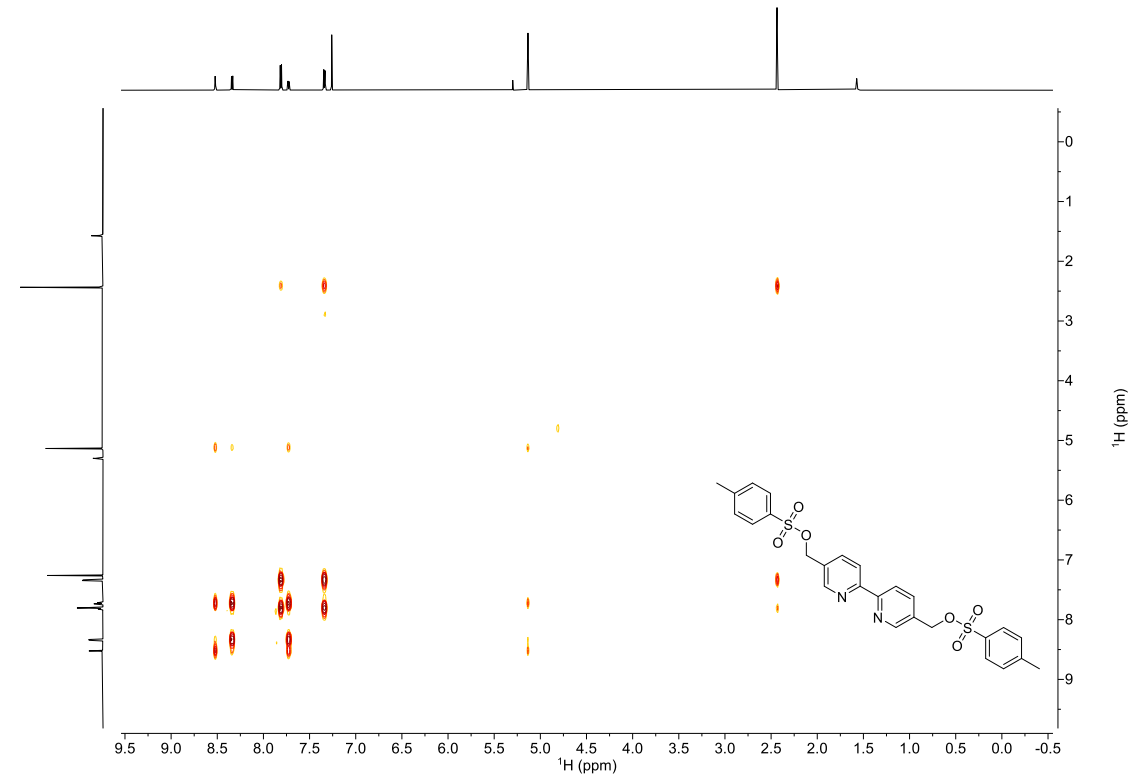


Figure D.39. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (600 MHz, $CDCl_3$) of compound **73**.

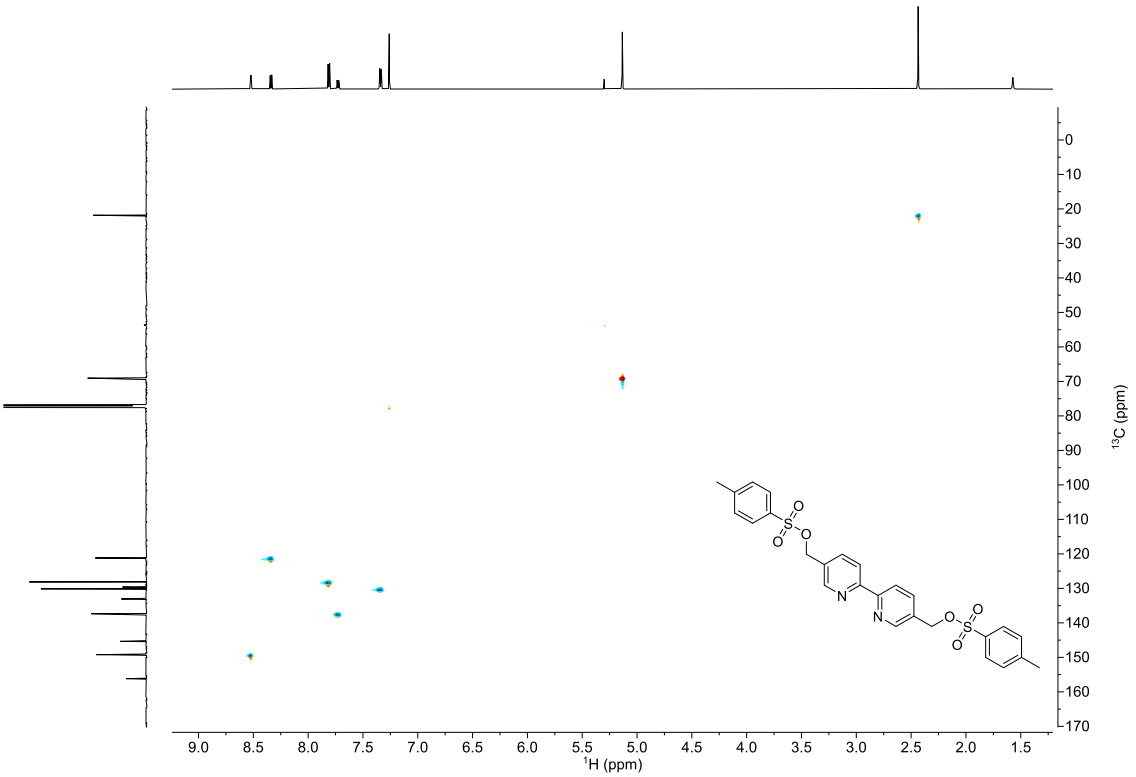


Figure D.40. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **73**.

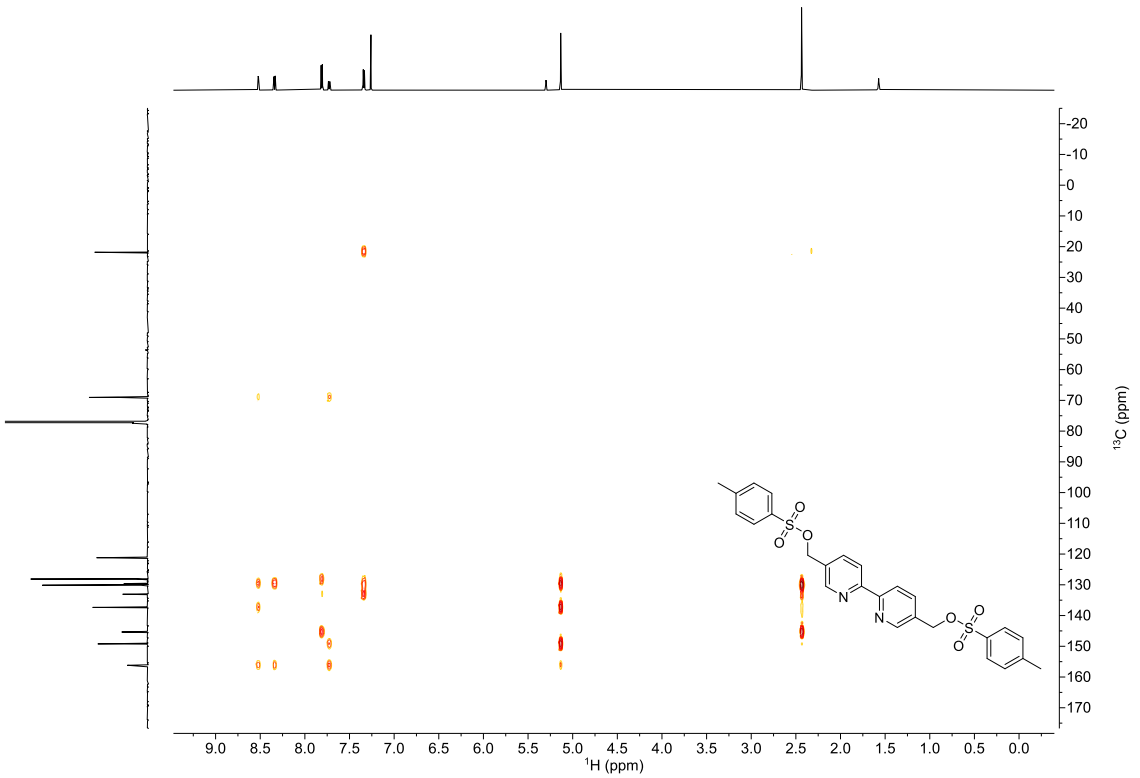


Figure D.41. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **73**.

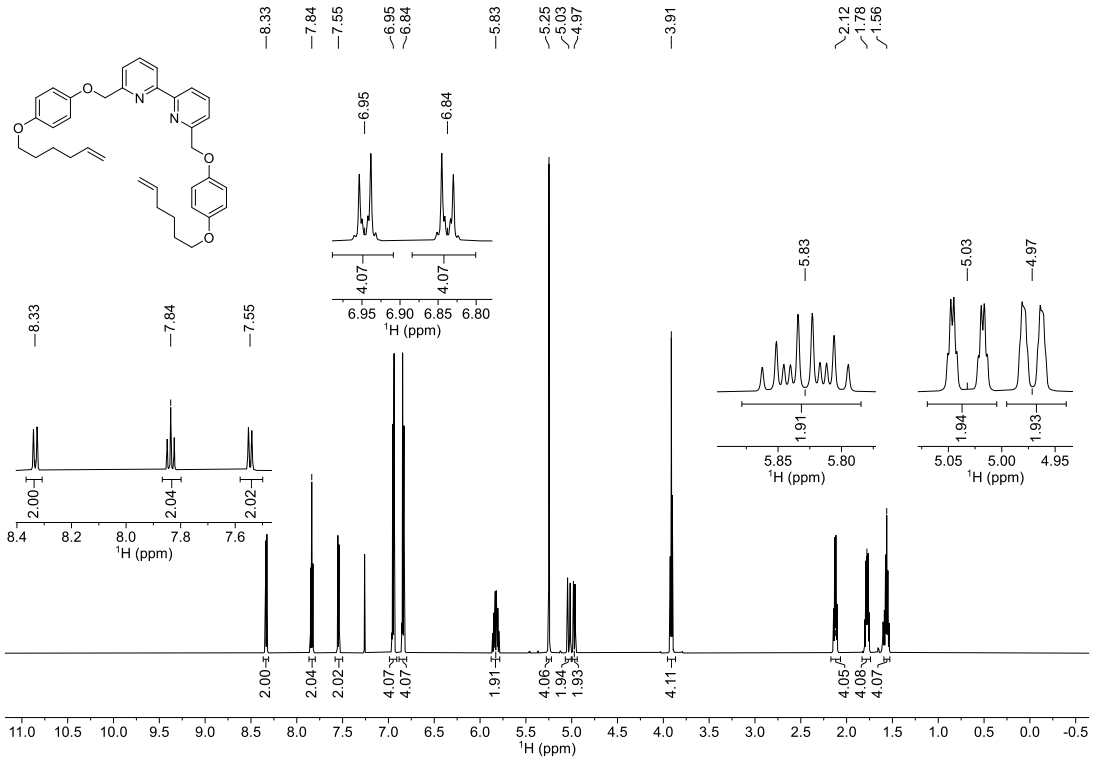


Figure D.42. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **76**.

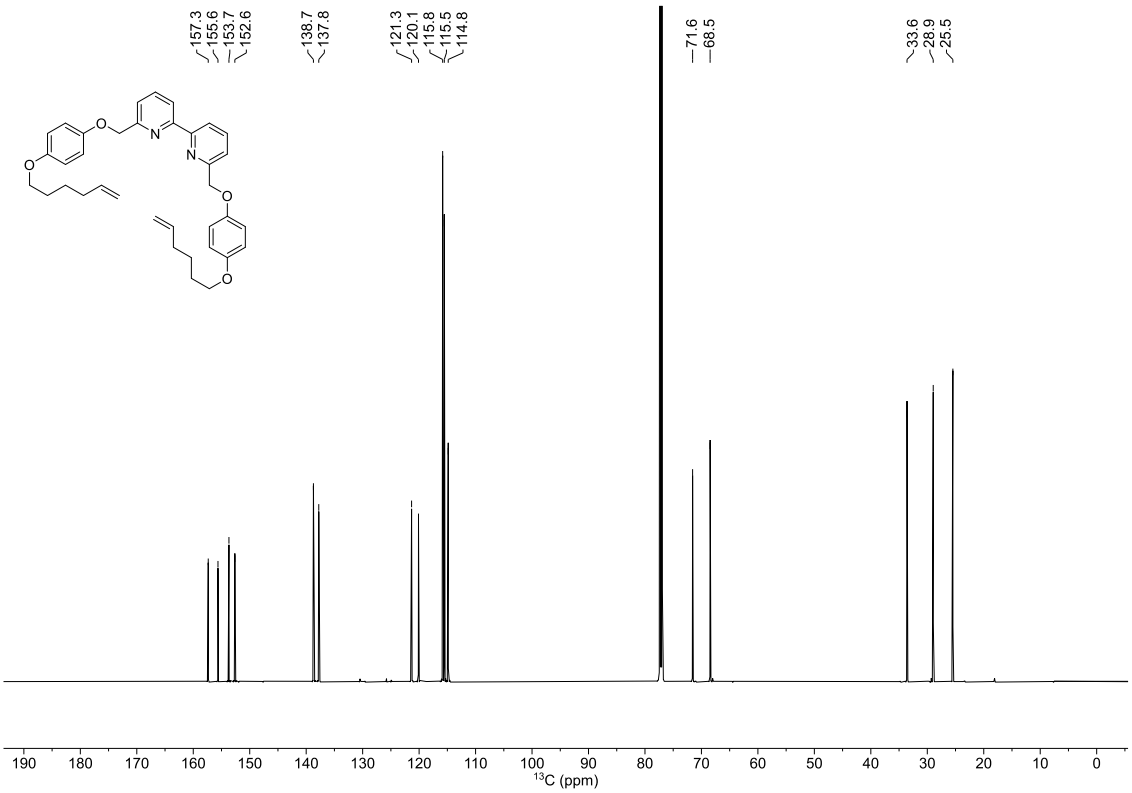


Figure D.43. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (150 MHz, $CDCl_3$) of compound **76**.

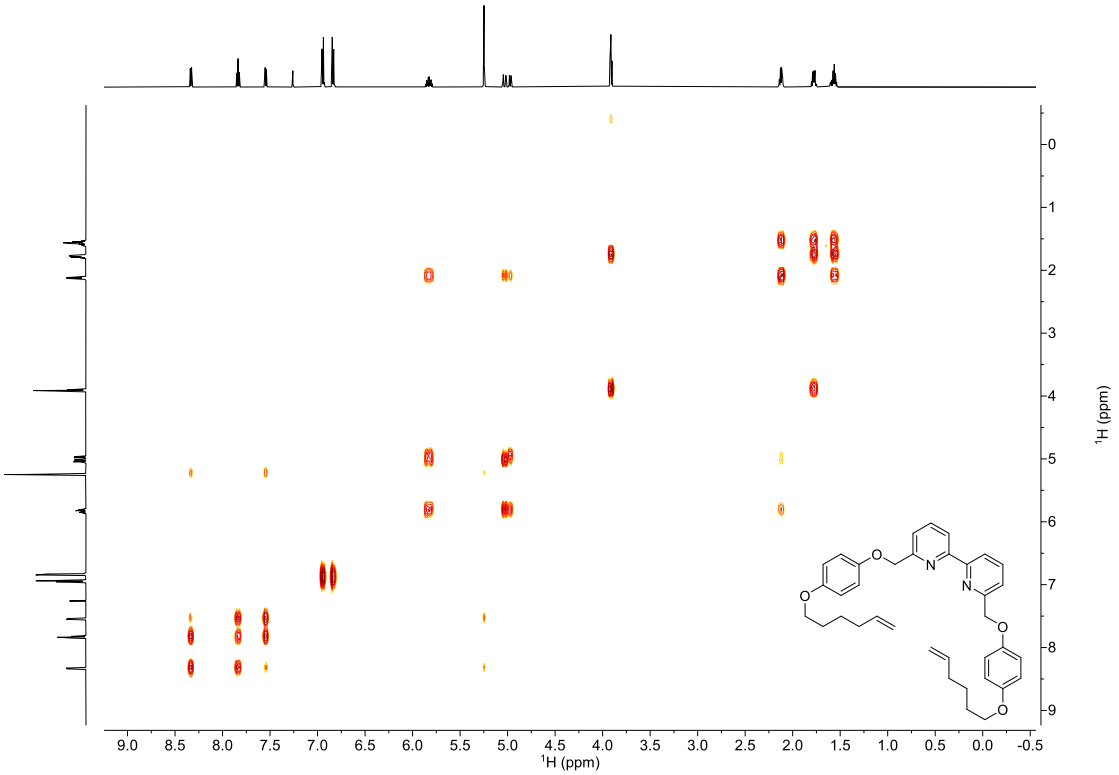


Figure D.44. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (600 MHz, $CDCl_3$) of compound **76**.

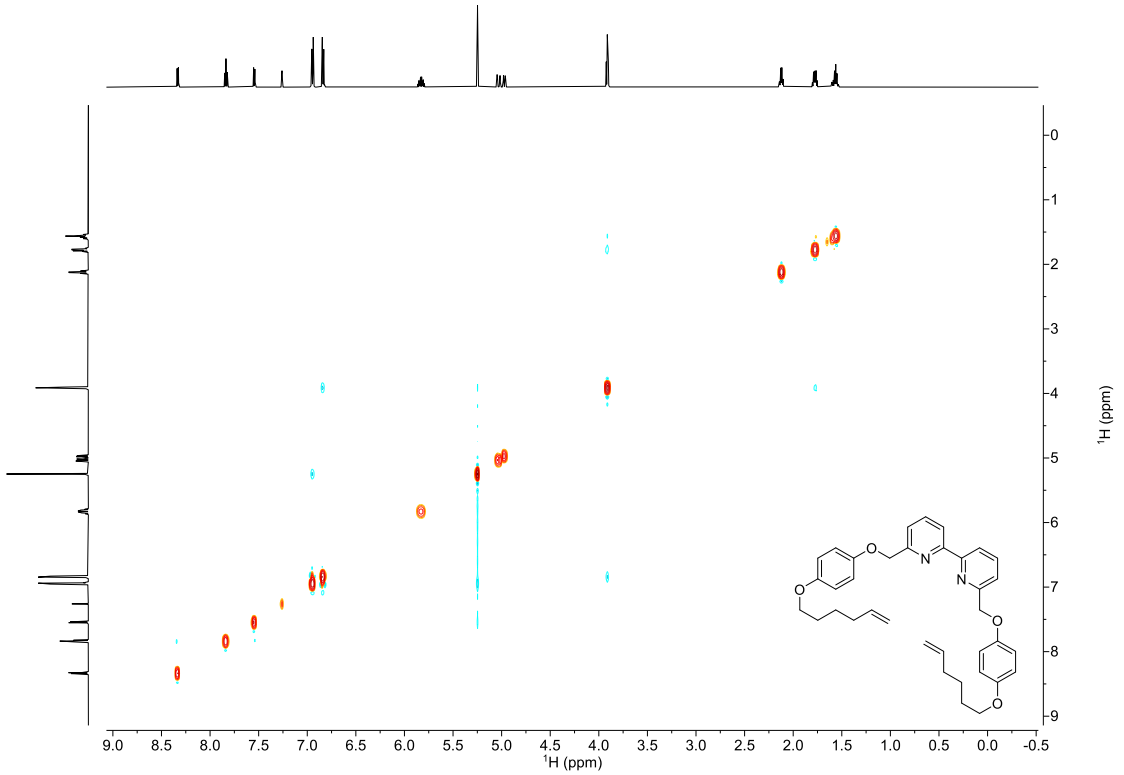


Figure D.45. ^{1}H,^{1}H NOE spectrum (600 MHz, $CDCl_3$) of compound **76**.

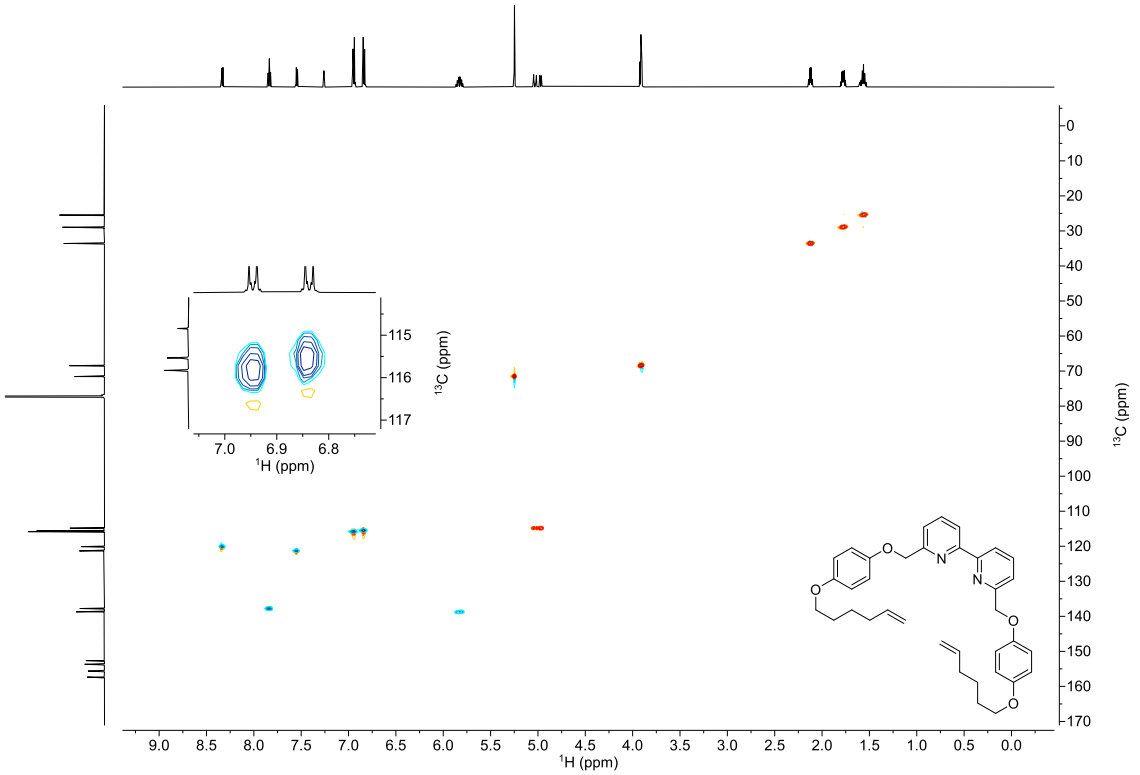


Figure D.46. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **76**.

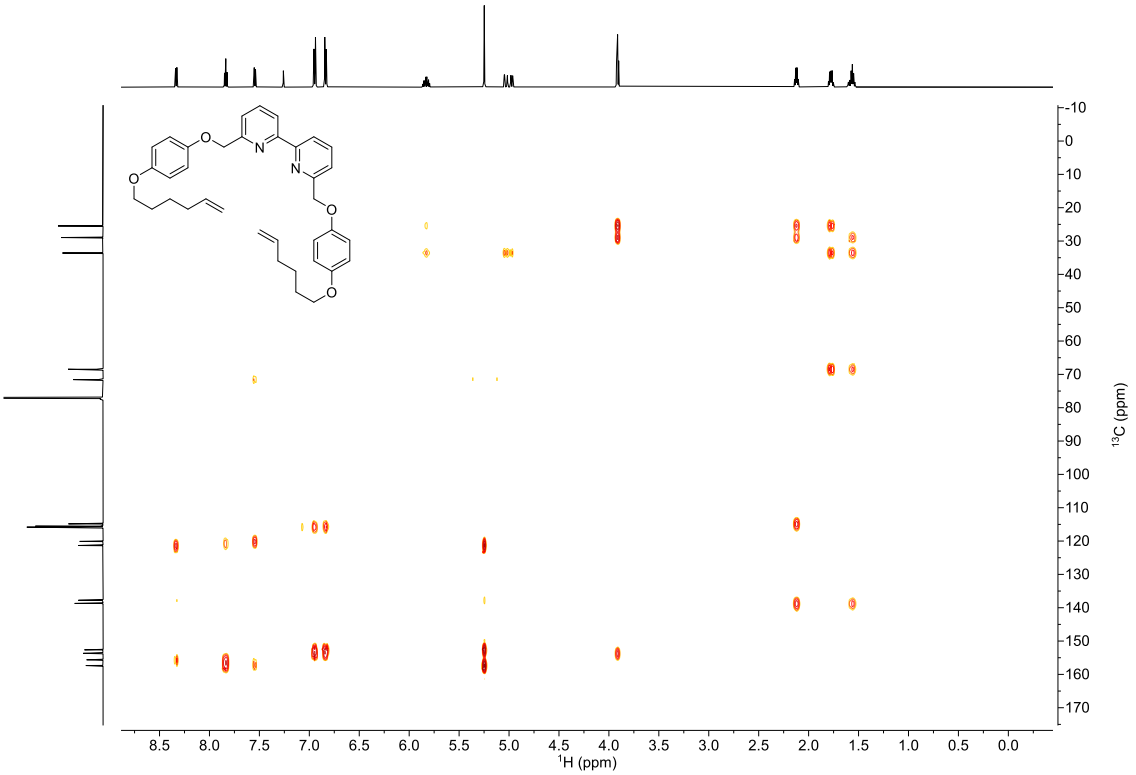


Figure D.47. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **76**.

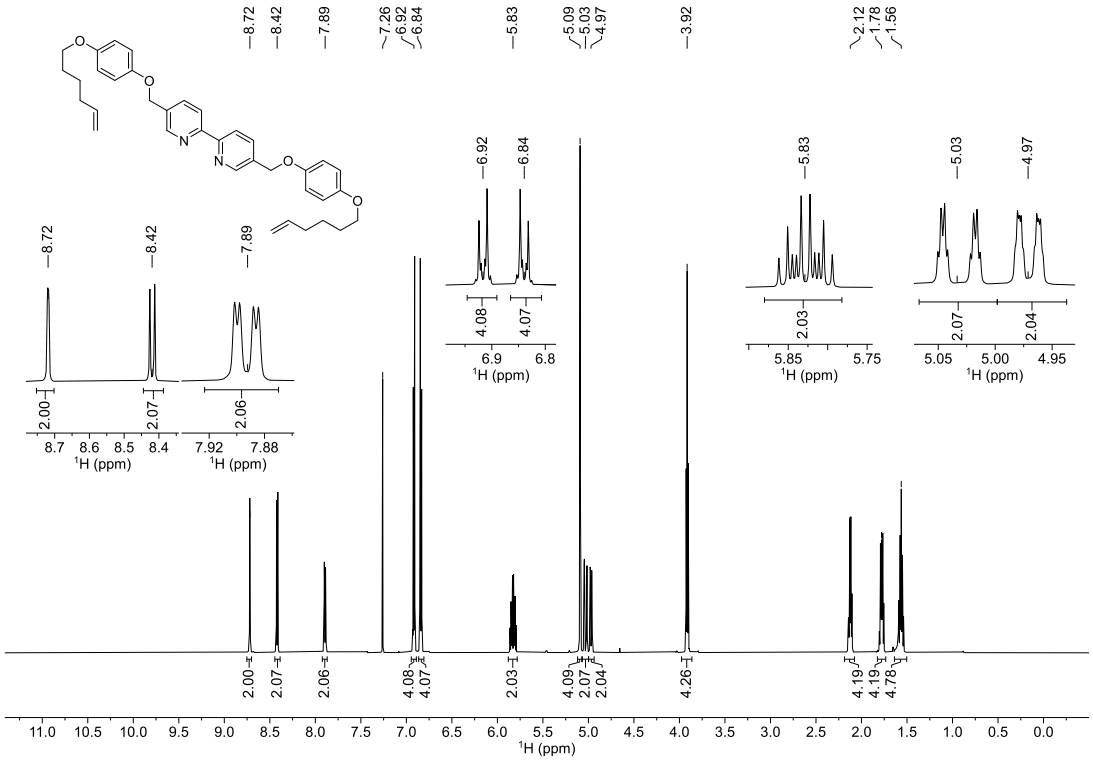


Figure D.48. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **77**.

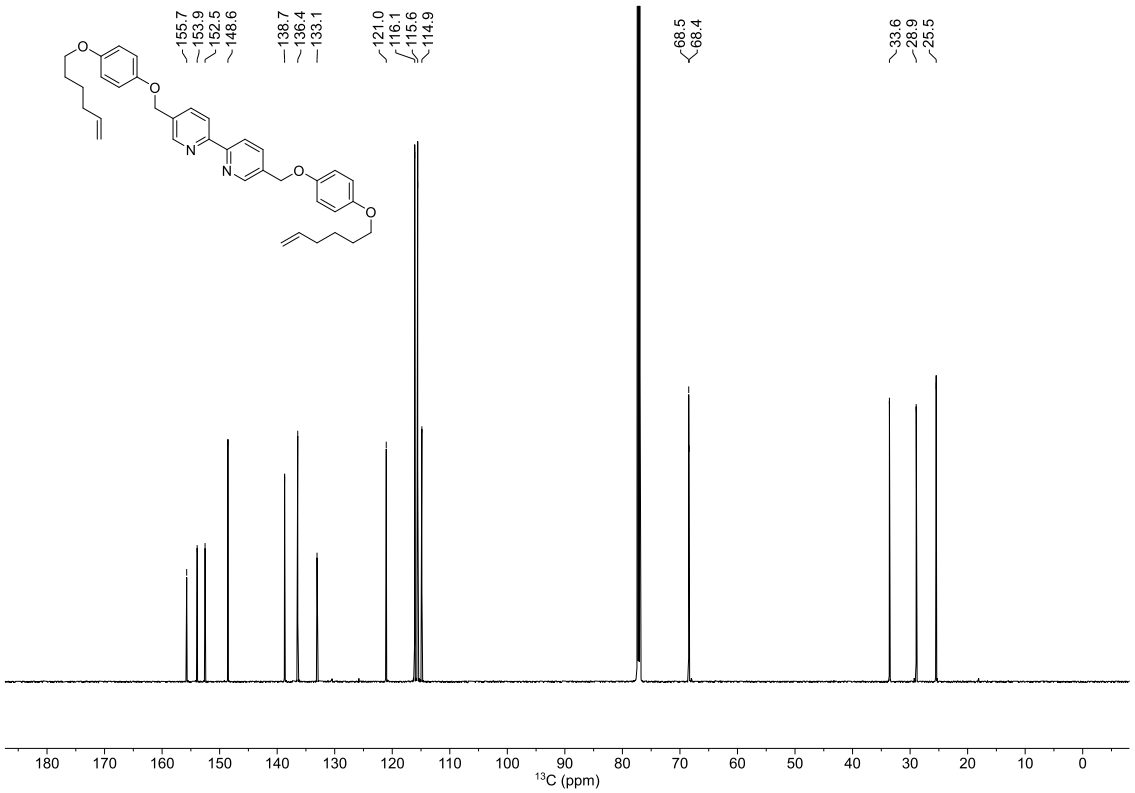


Figure D.49. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (150 MHz, $CDCl_3$) of compound **77**.

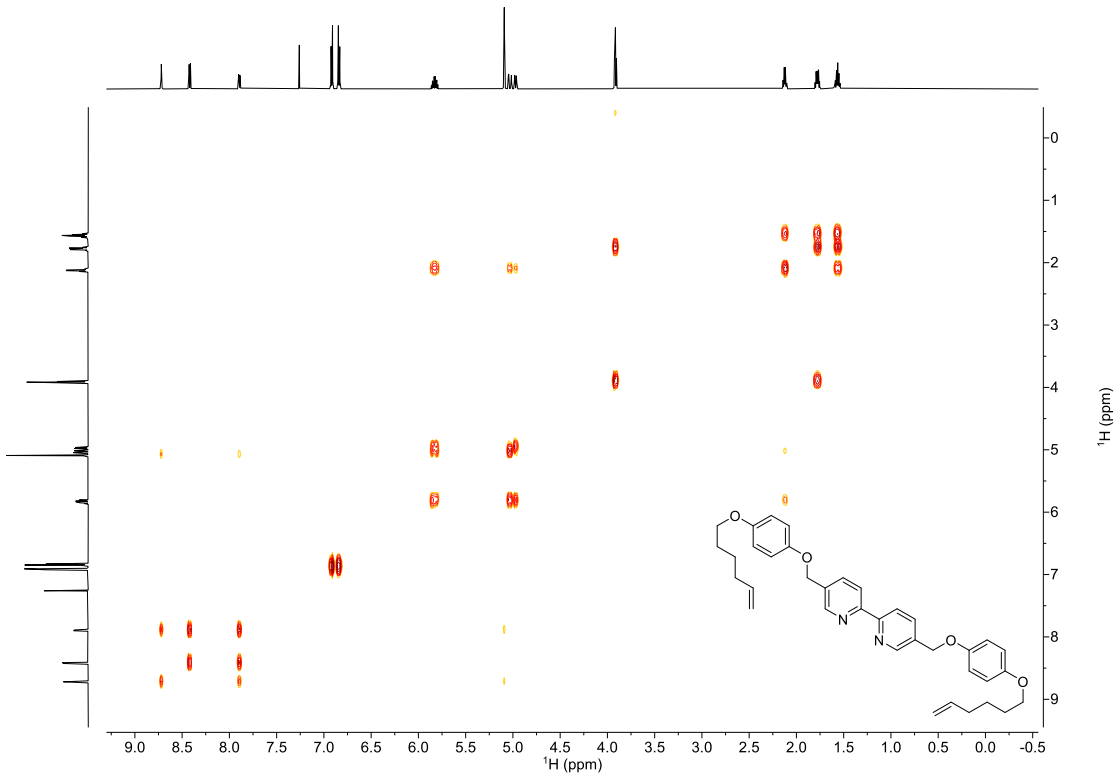


Figure D.50. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (600 MHz, $CDCl_3$) of compound **77**.

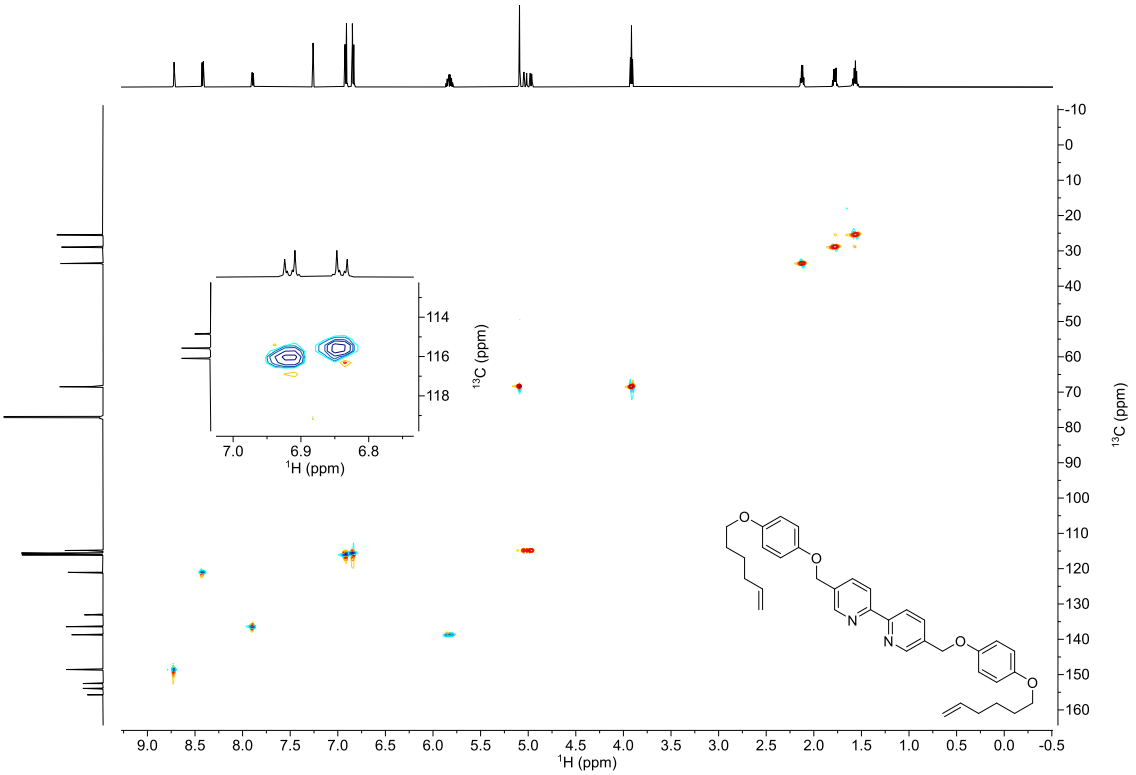
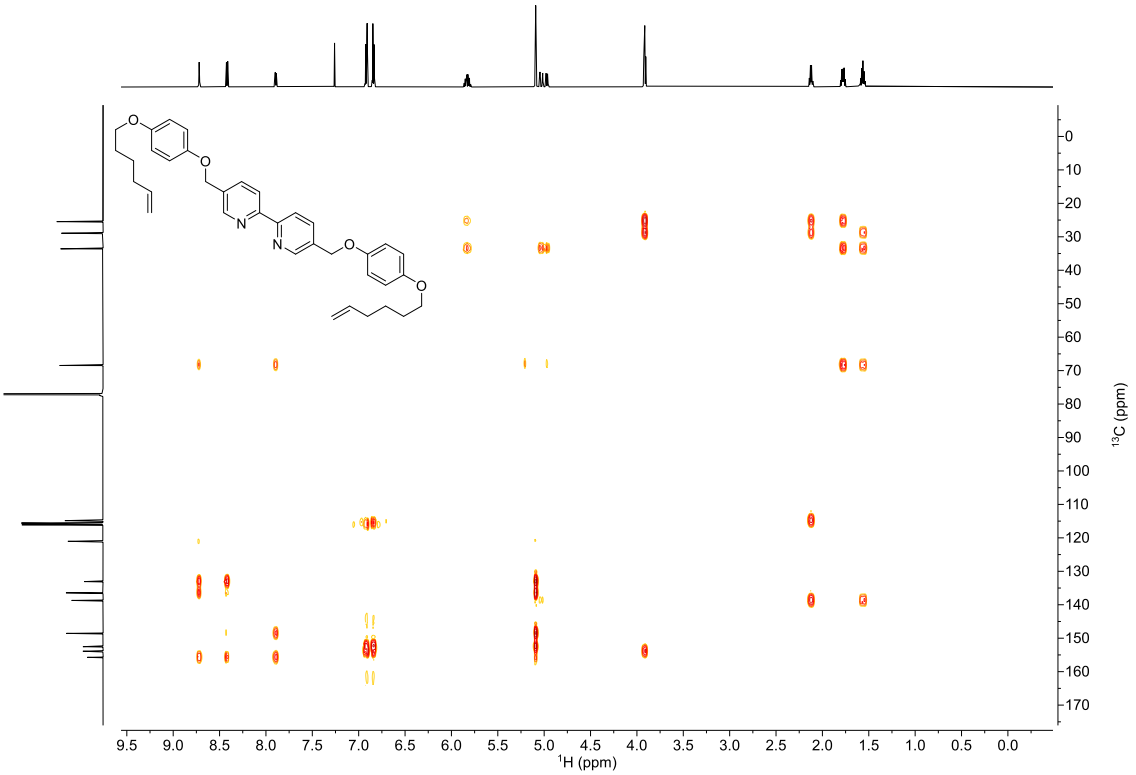


Figure D.51. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **77**.



FigureD.52. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, $CDCl_3$) of compound **77**.

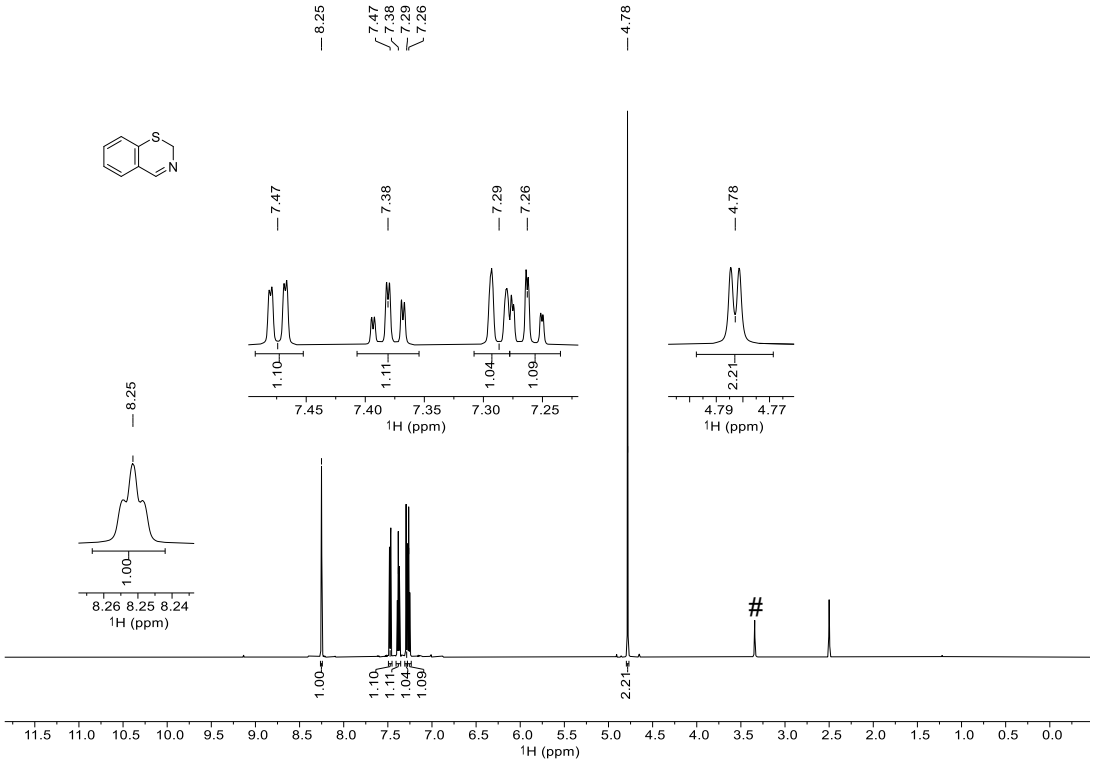


Figure D.53. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d_6) of compound **80**. #: H_2O.

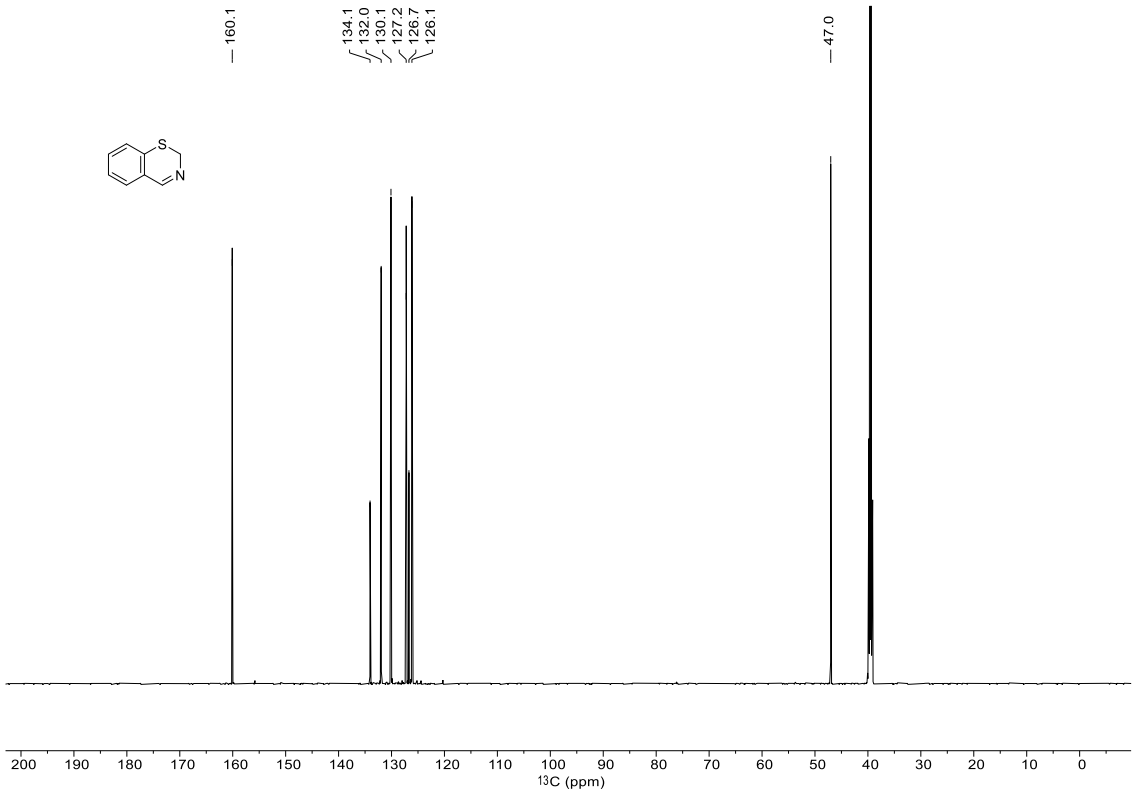


Figure D.54. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (150 MHz, DMSO-d_6) of compound **80**.

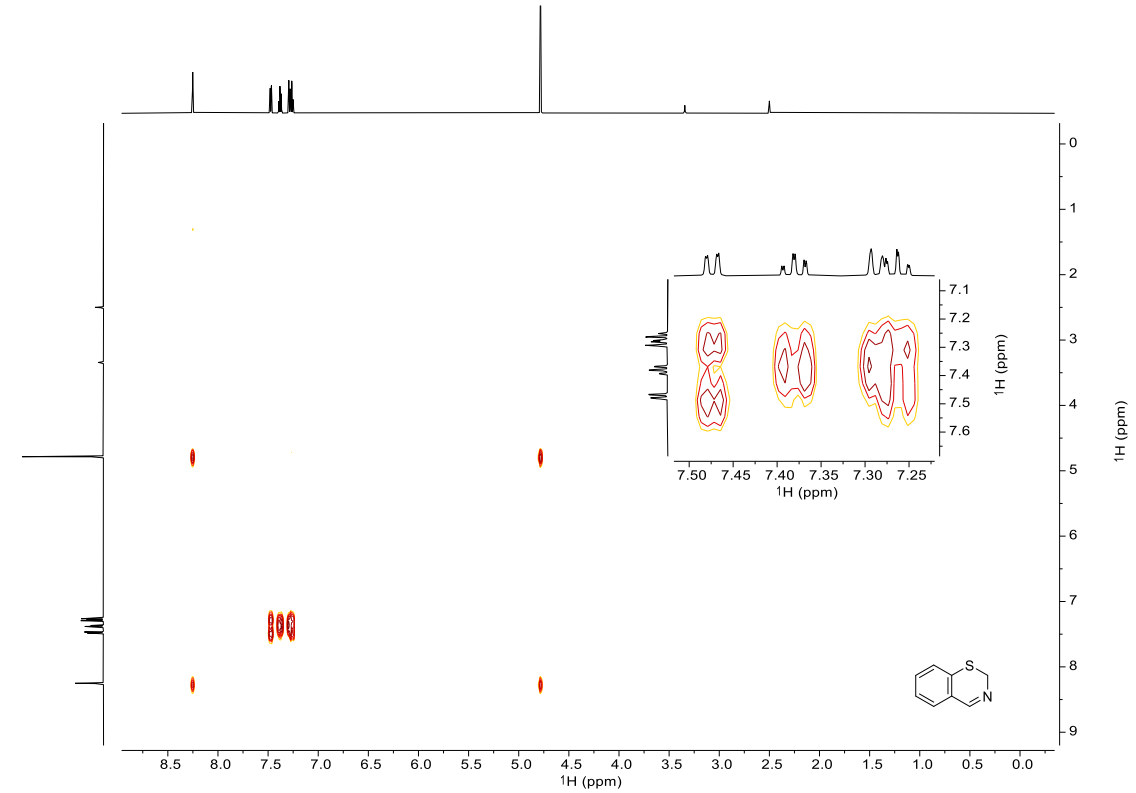


Figure D.55. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (600 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **80**.

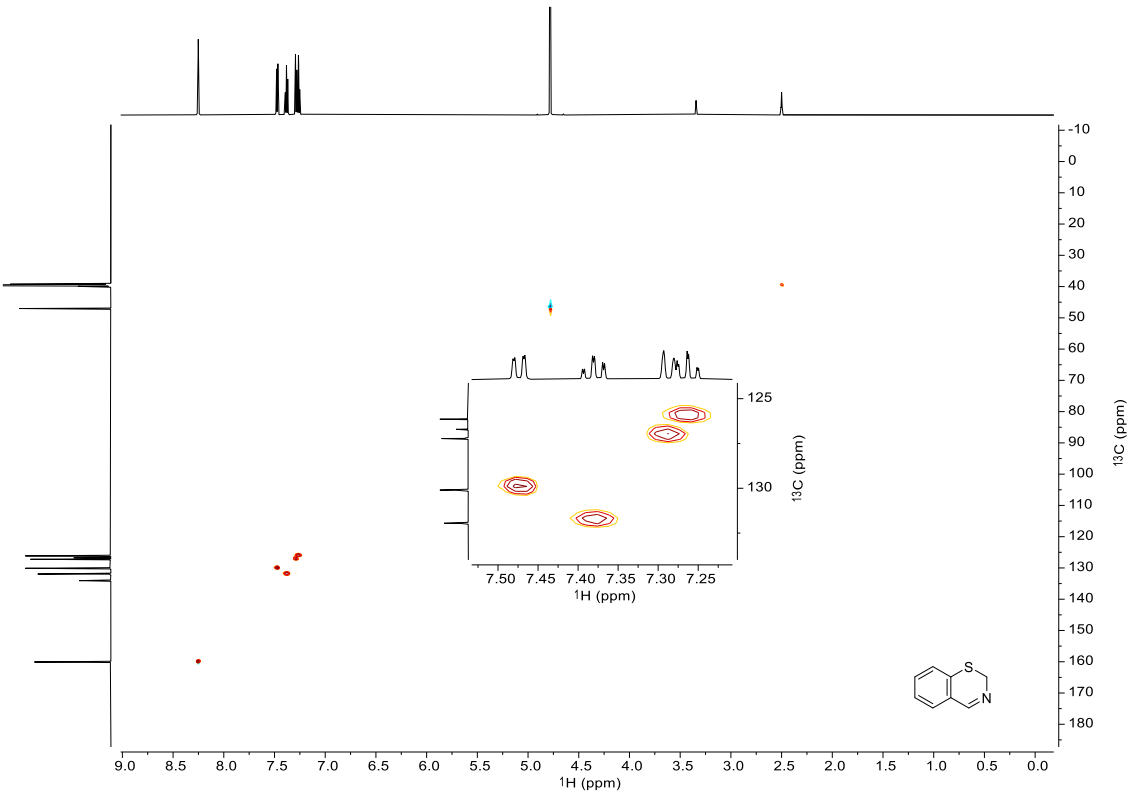


Figure D.56. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **80**.

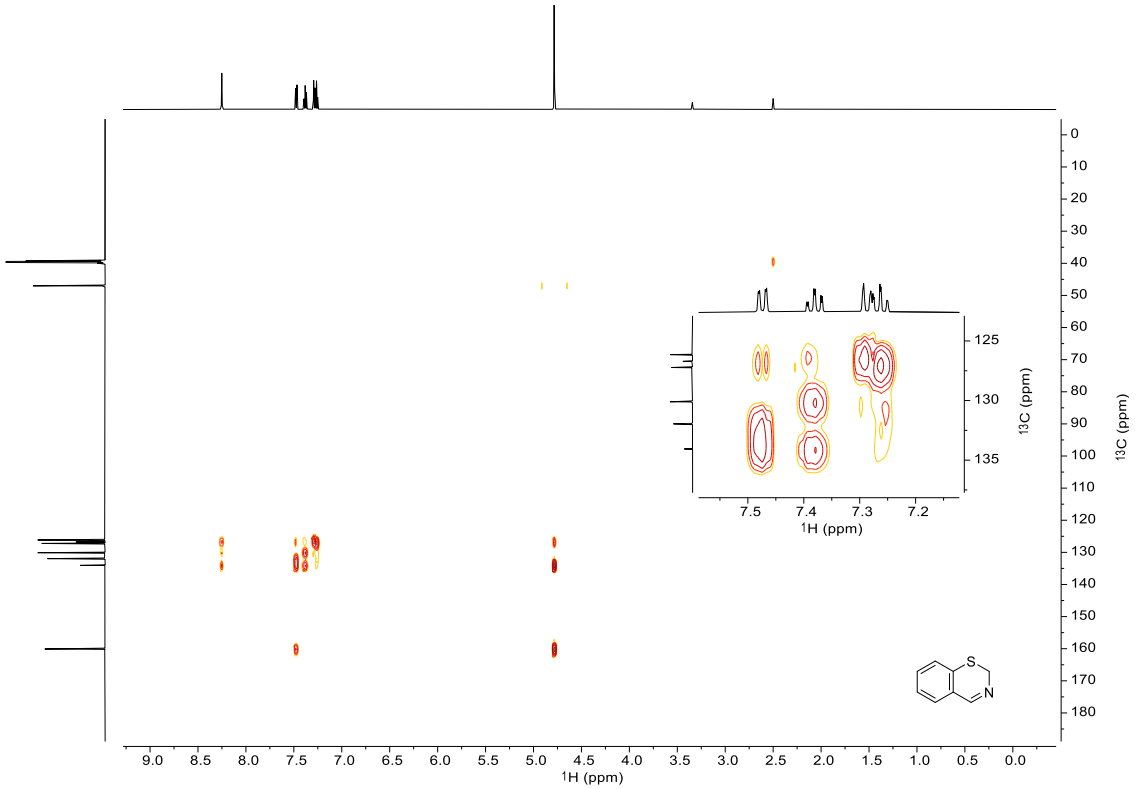


Figure D.57. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **80**.

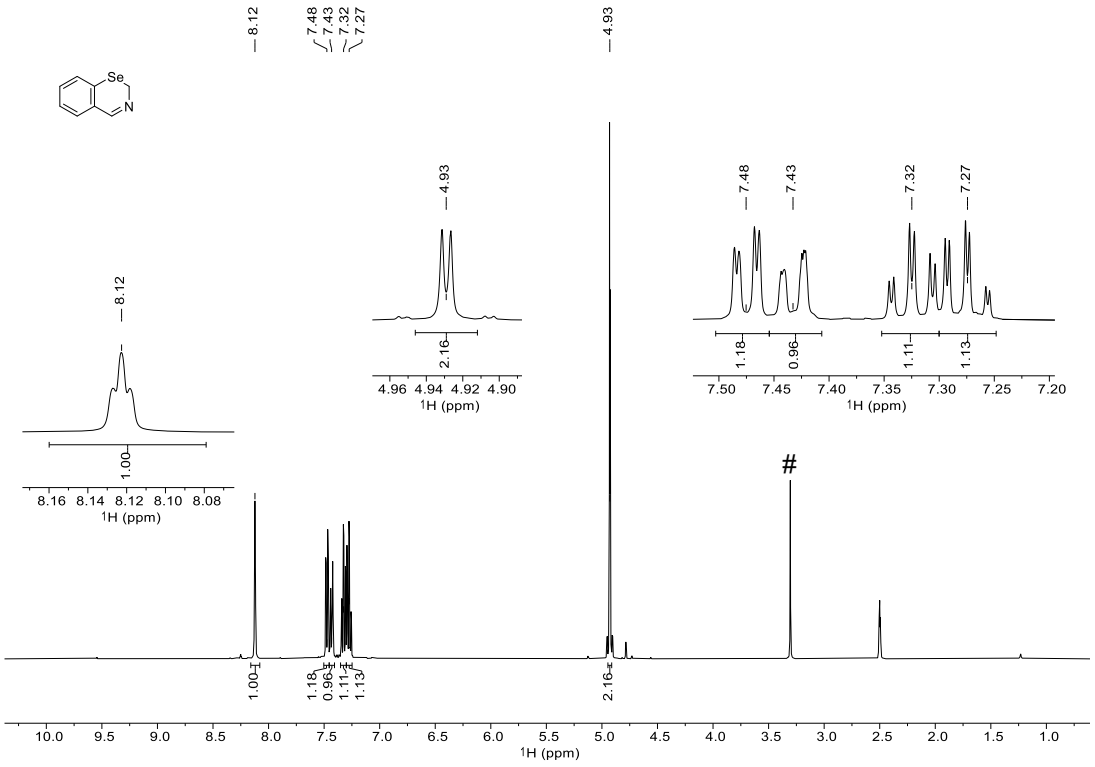


Figure D.58. ^{1}H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **98**. #: H_2O.

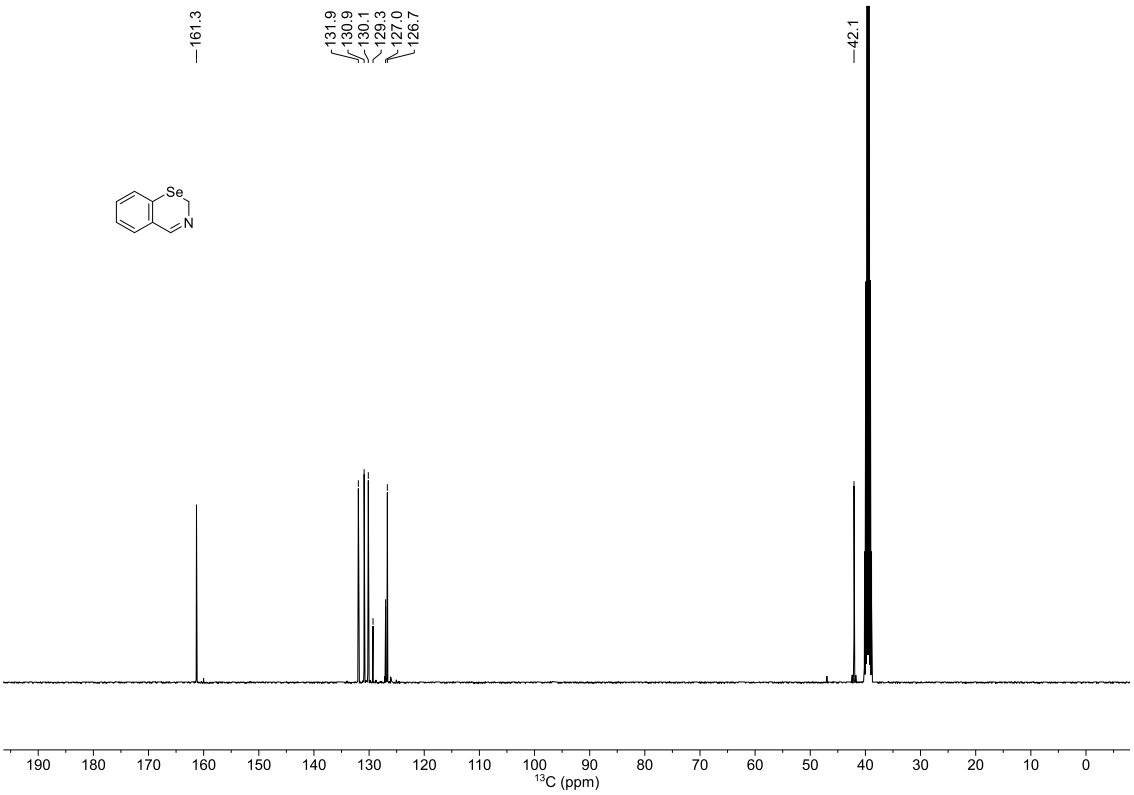


Figure D.59. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (101 MHz, DMSO-d_6) of compound **98**.

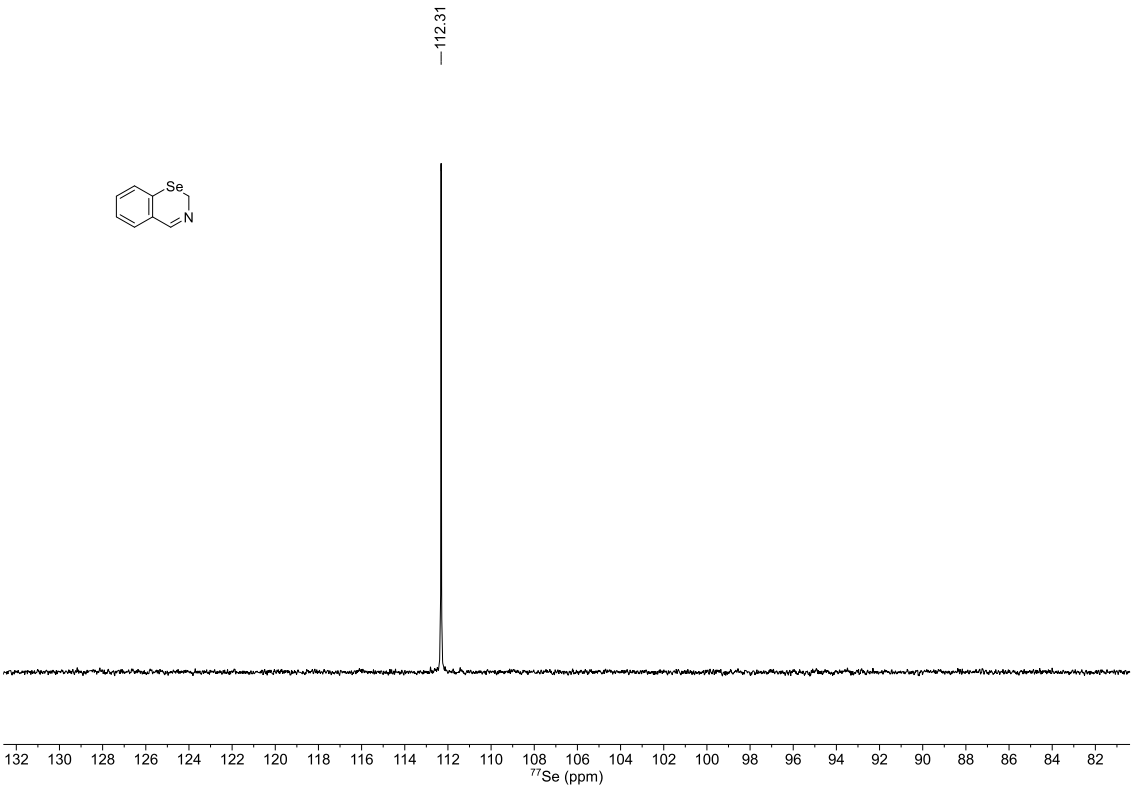


Figure D.60. $^{77}Se\{^{1}H\}$ NMR spectrum (76 MHz, DMSO-d_6) of compound **98**.

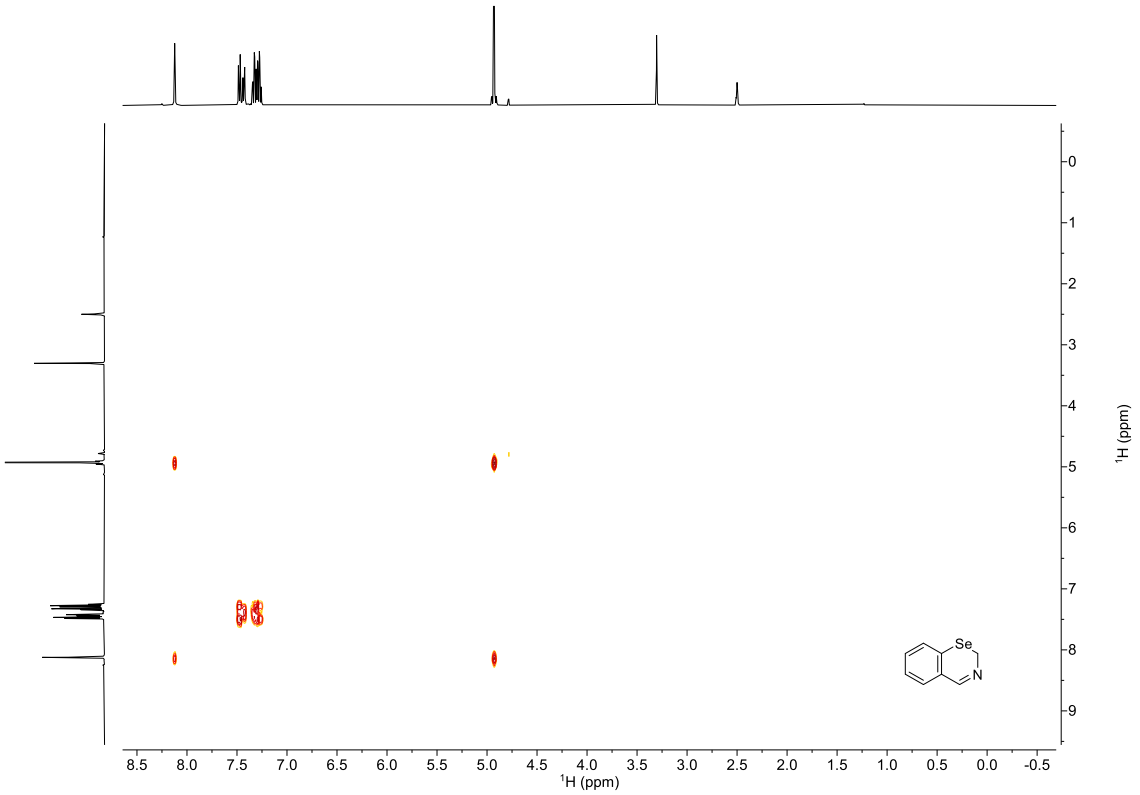


Figure D.61. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (400 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **98**.

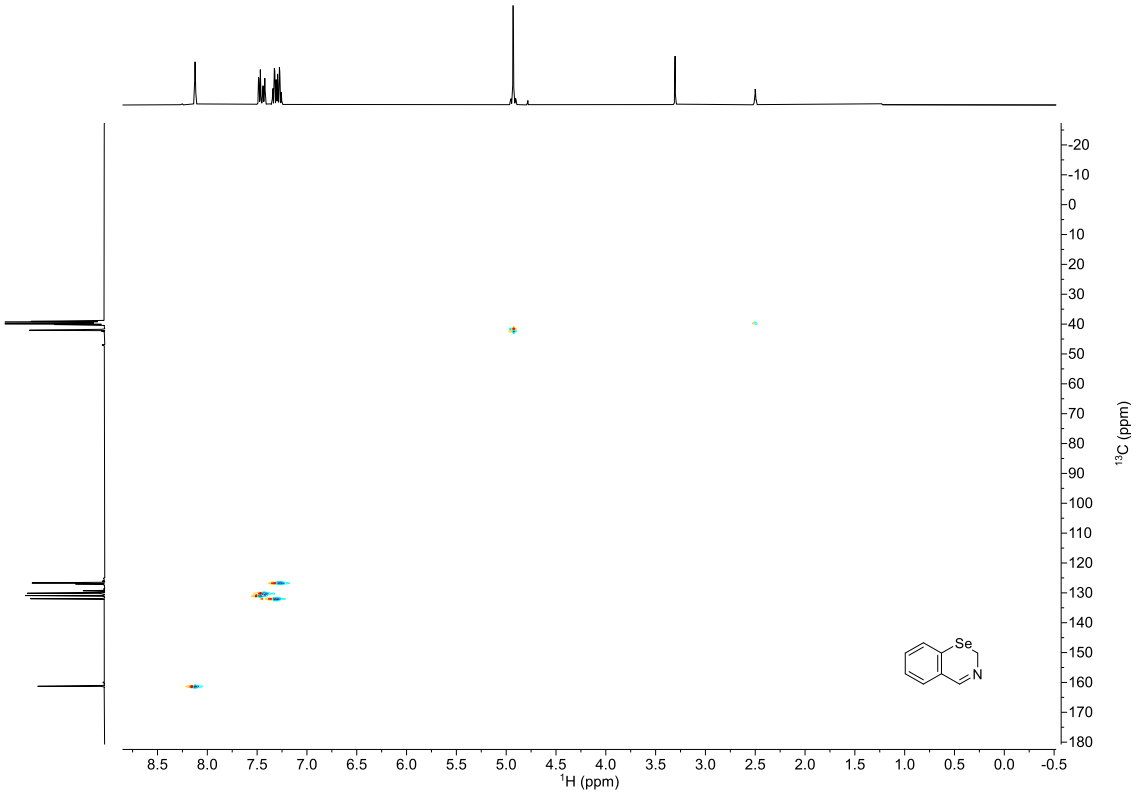


Figure D.62. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (400 MHz, 101 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **98**.

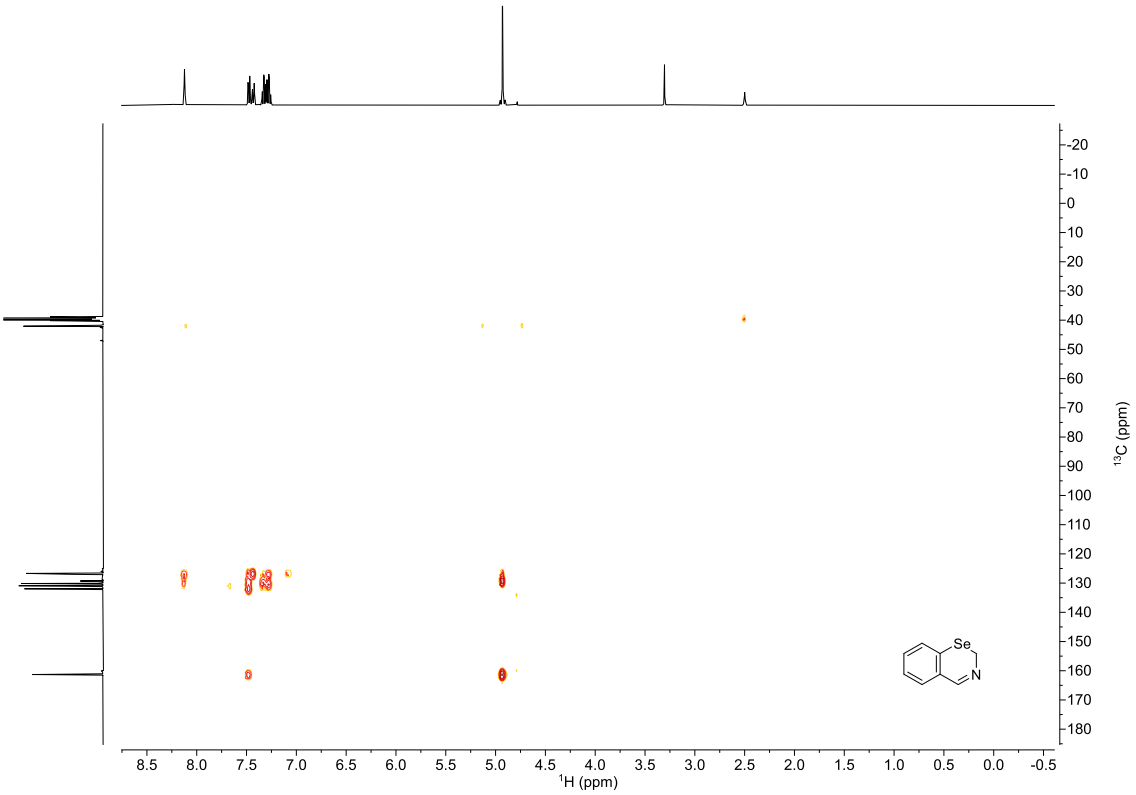


Figure D.63. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (400 MHz, 101 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **98**.

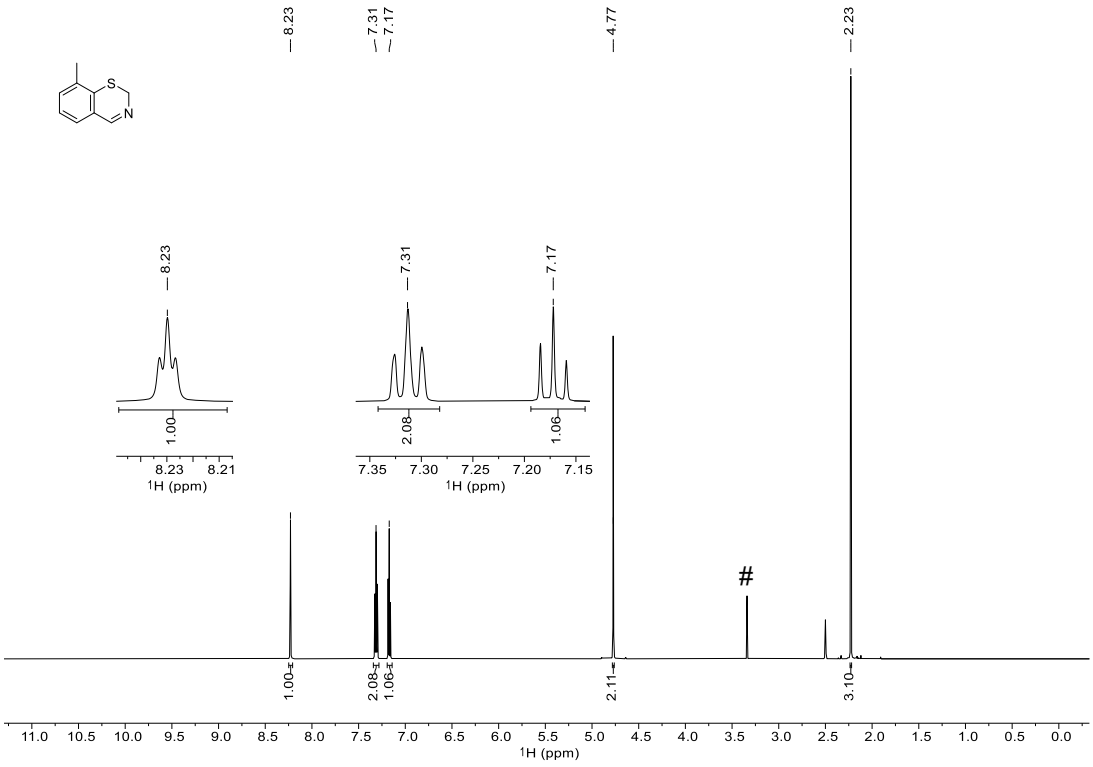


Figure D.64. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **99**. #: H_2O.

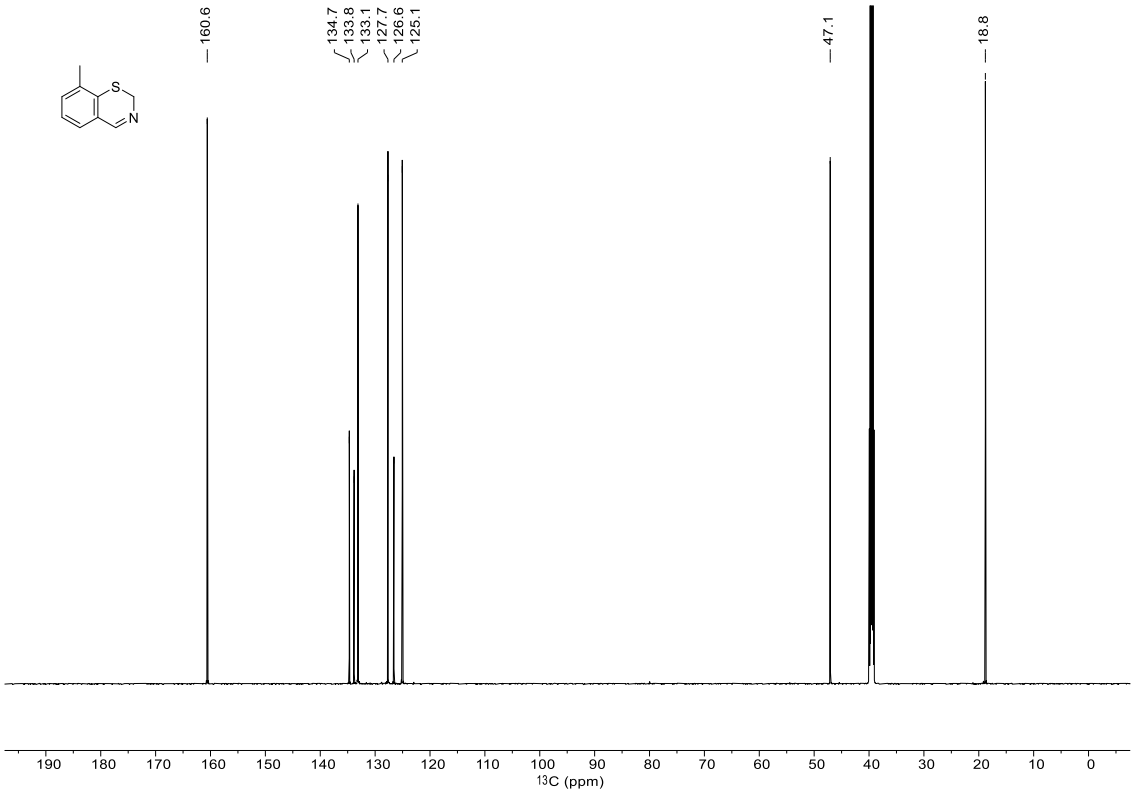


Figure D.65. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (150 MHz, DMSO-d_6) of compound **99**.

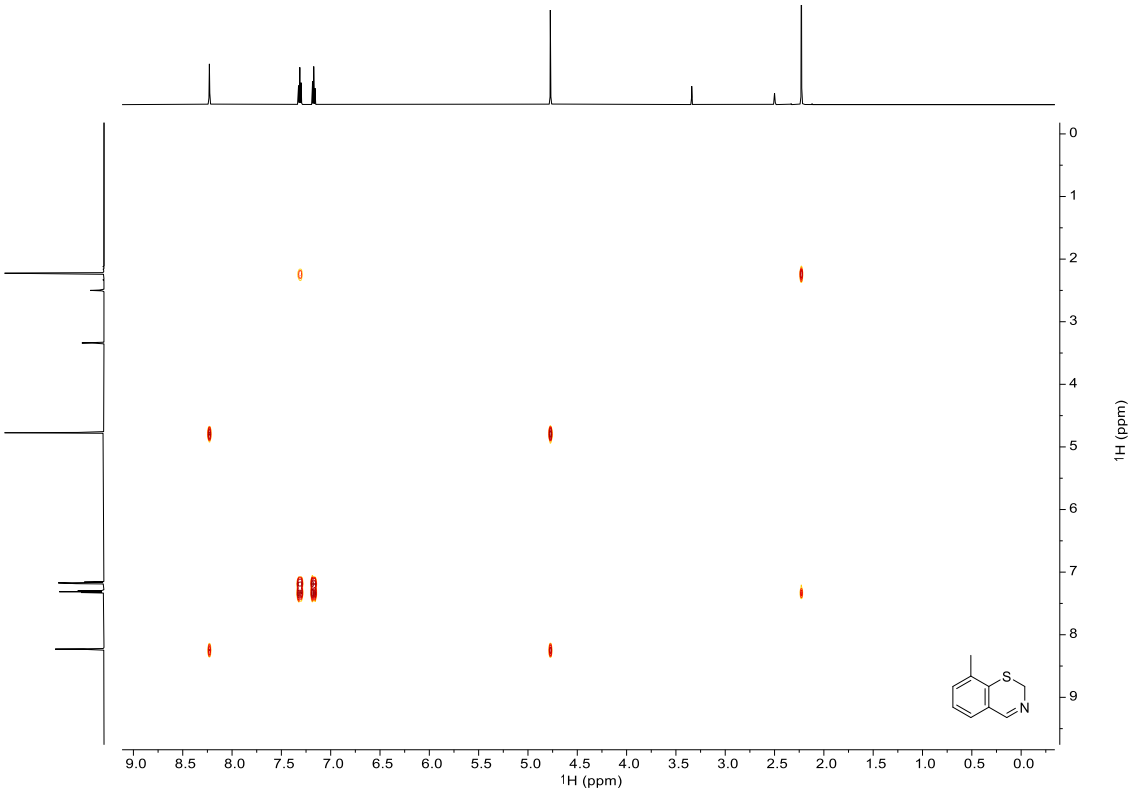


Figure D.66. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (600 MHz, DMSO-d_6) of compound **99**.

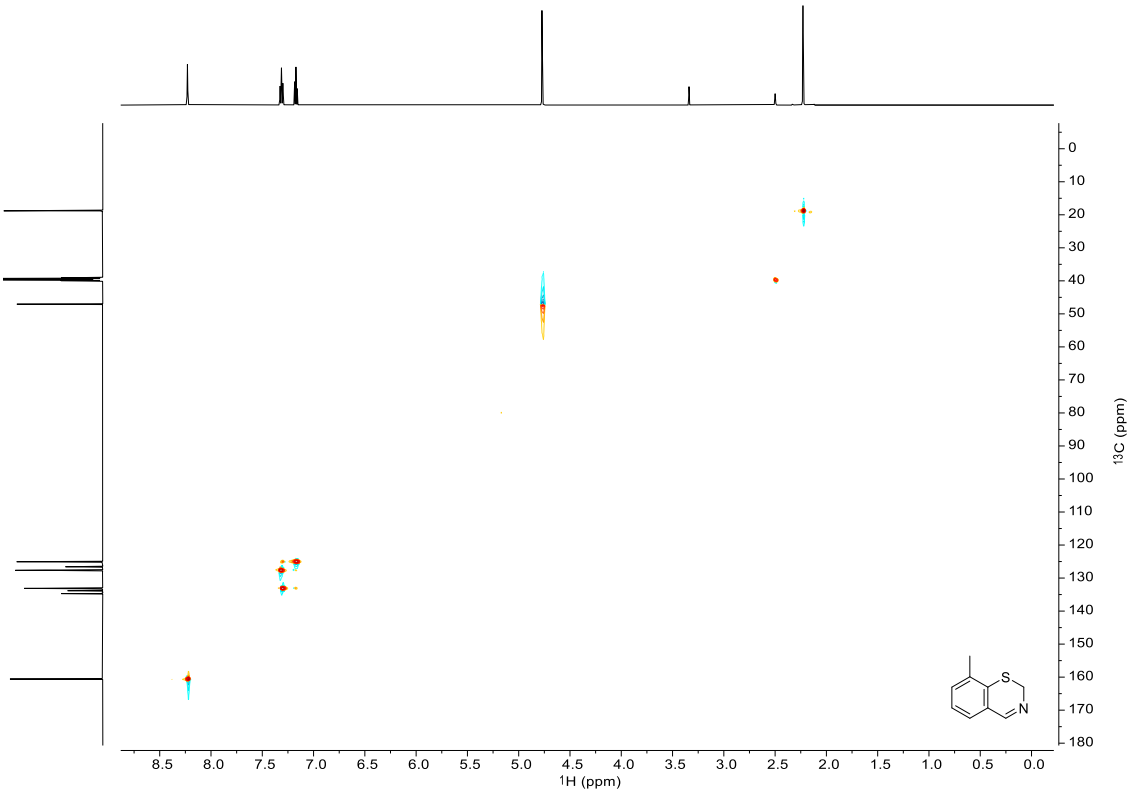


Figure D.67. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, DMSO-d_6) of compound **99**.

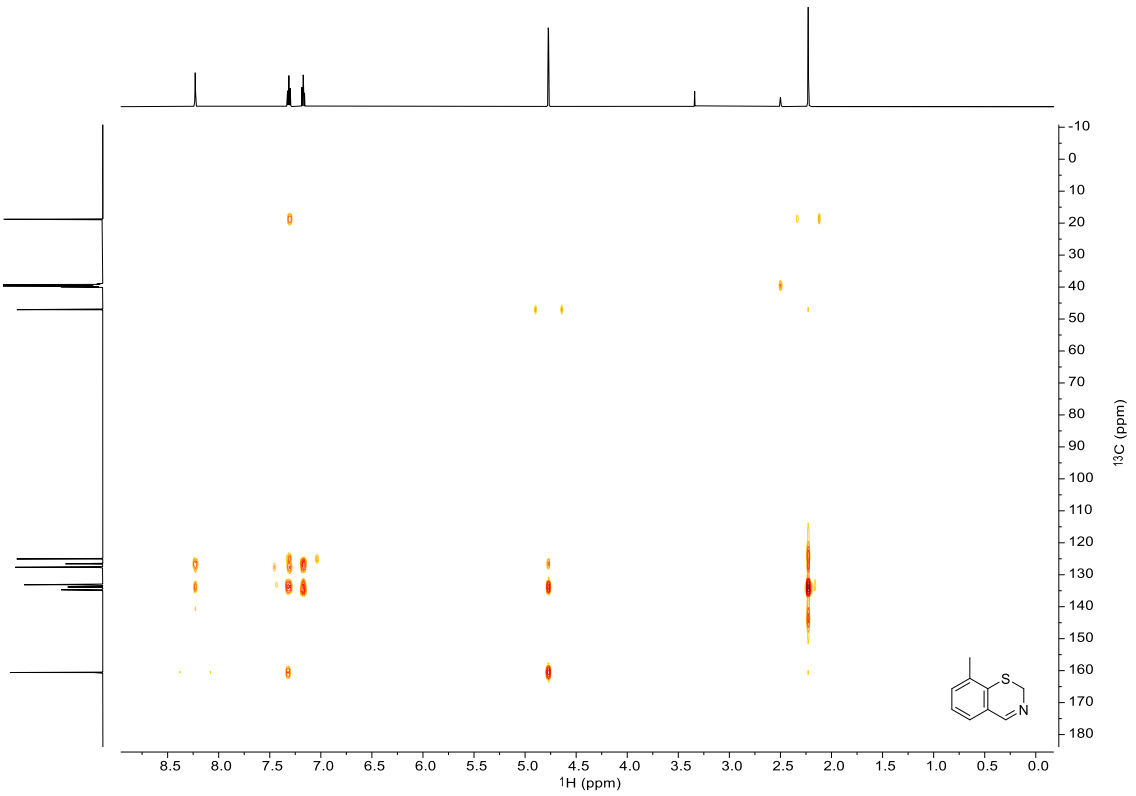


Figure D.68. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, DMSO-d_6) of compound **99**.

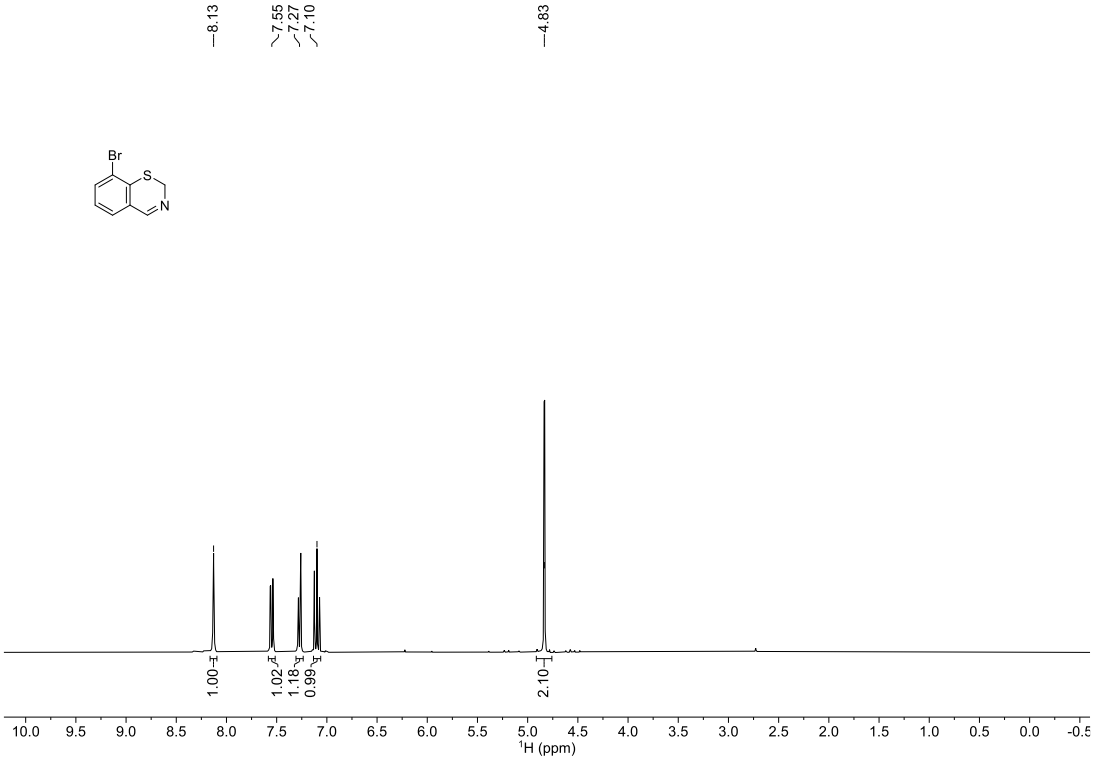


Figure D.69. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, $CDCl_3$) of compound **100**.

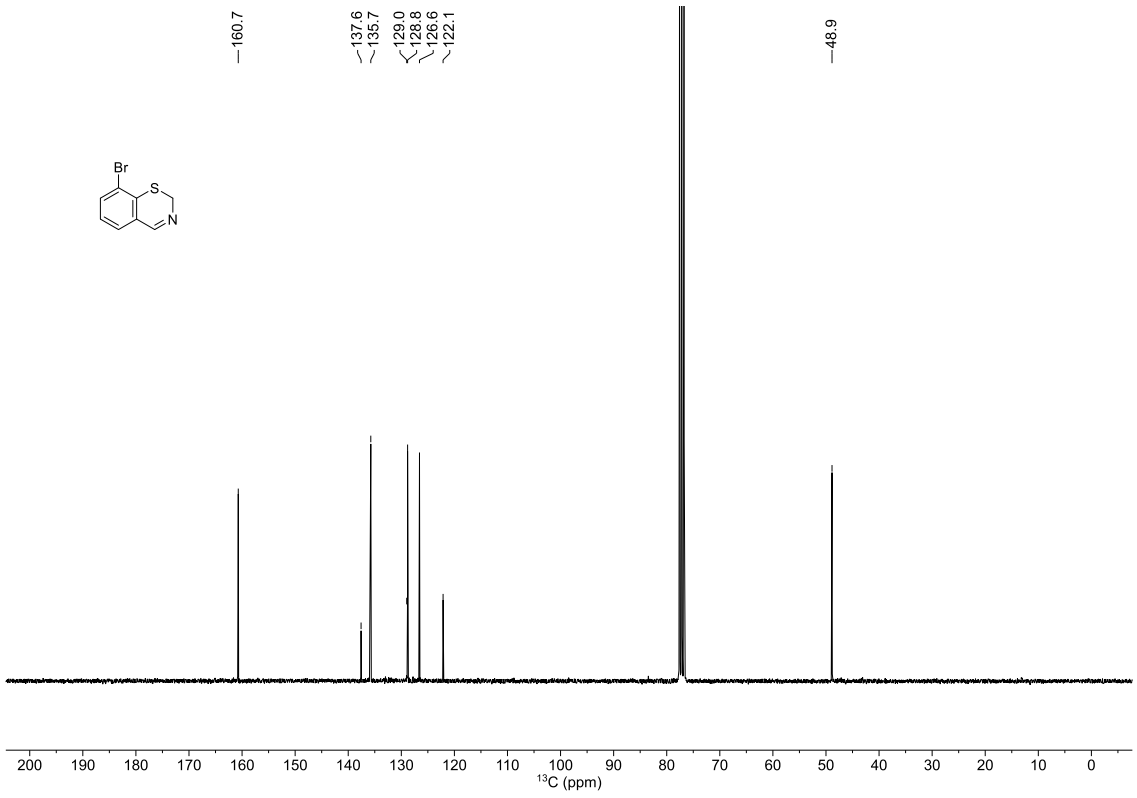


Figure D.70. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, $CDCl_3$) of compound **100**.

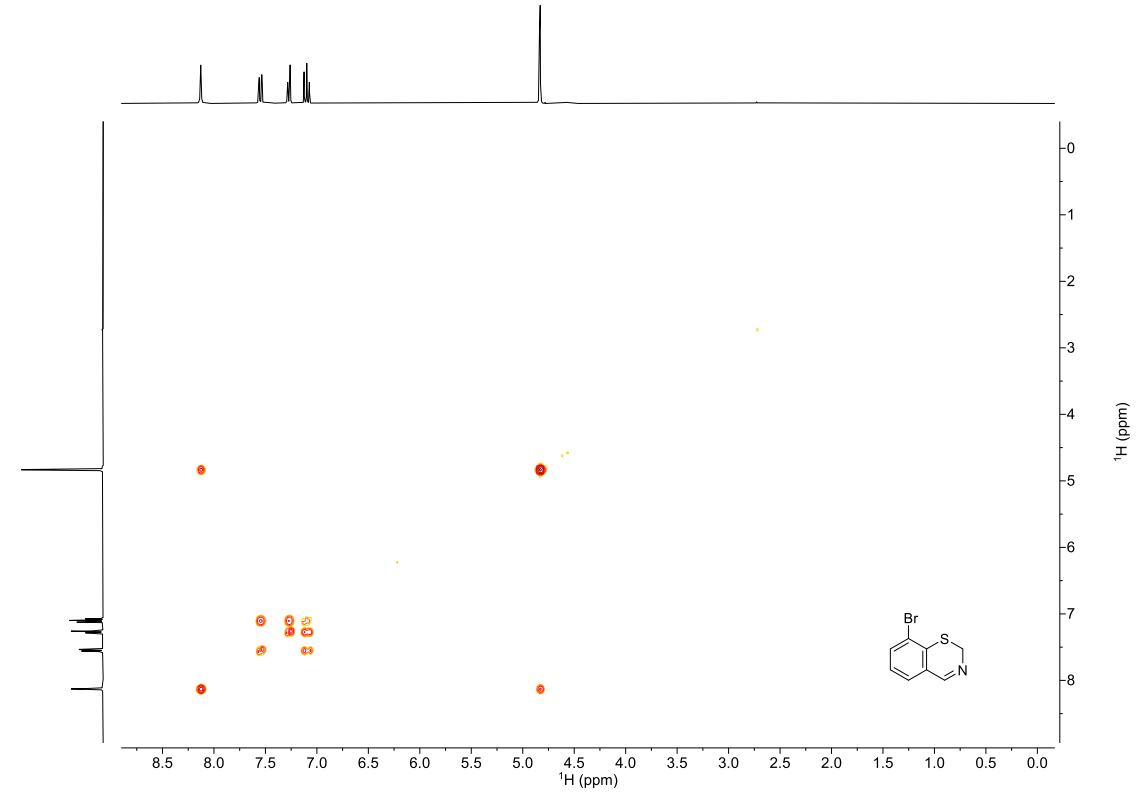


Figure D.71. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, $CDCl_3$) of compound **100**.

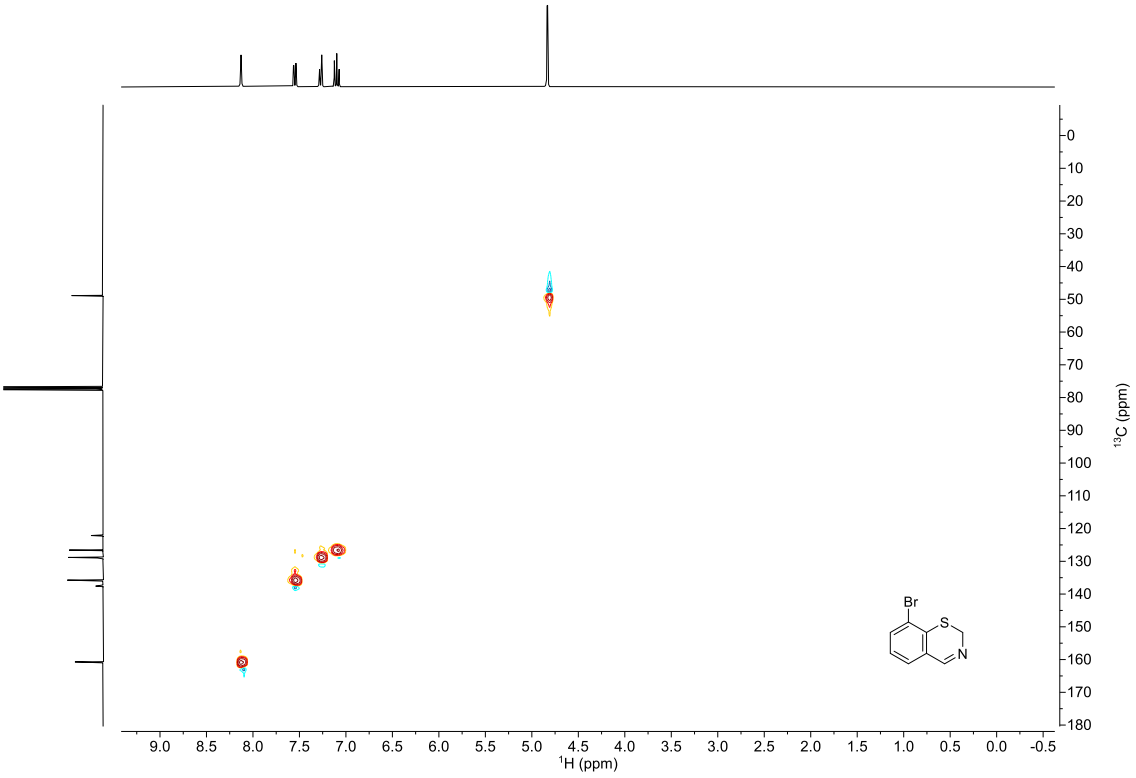


Figure D.72. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, $CDCl_3$) of compound **100**.

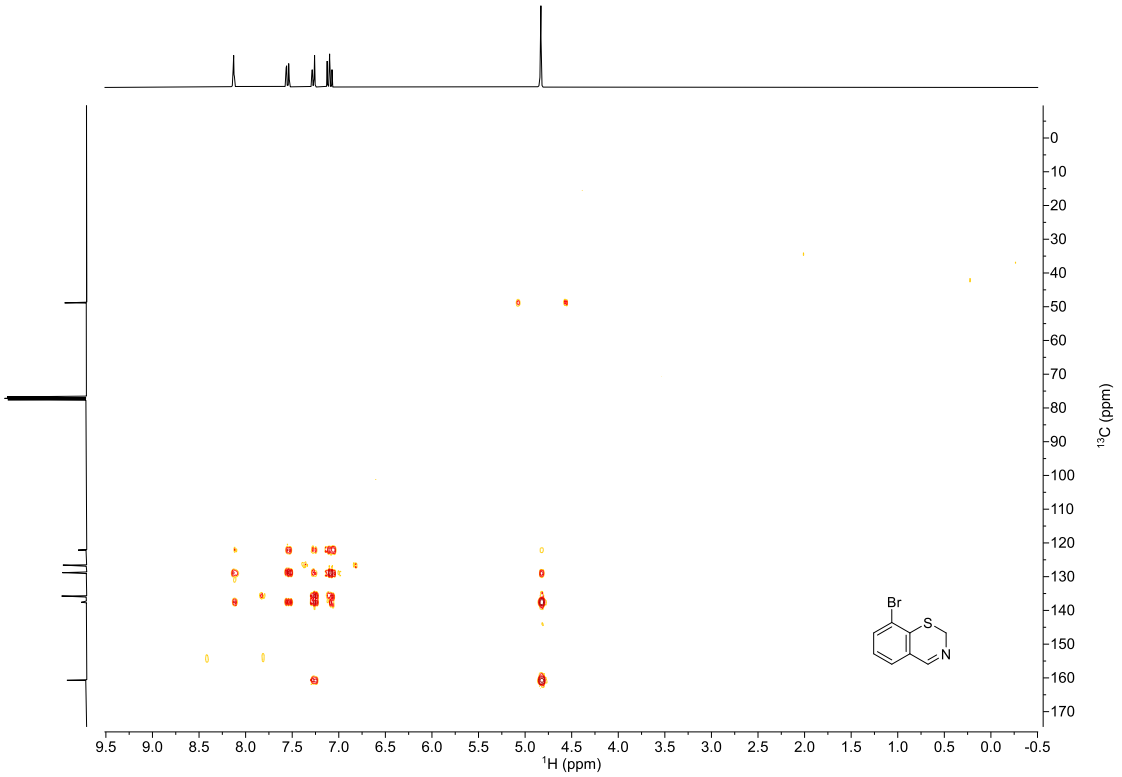


Figure D.73. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, $CDCl_3$) of compound **100**.

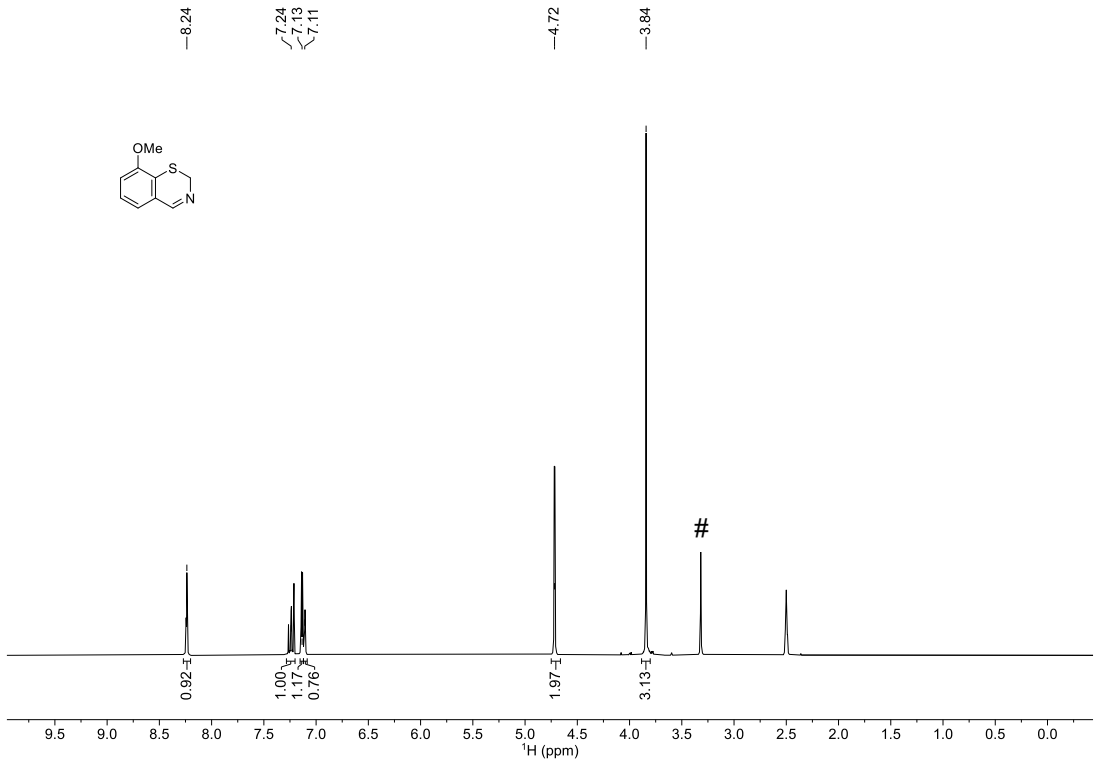


Figure D.74. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **101**. #: H_2O.

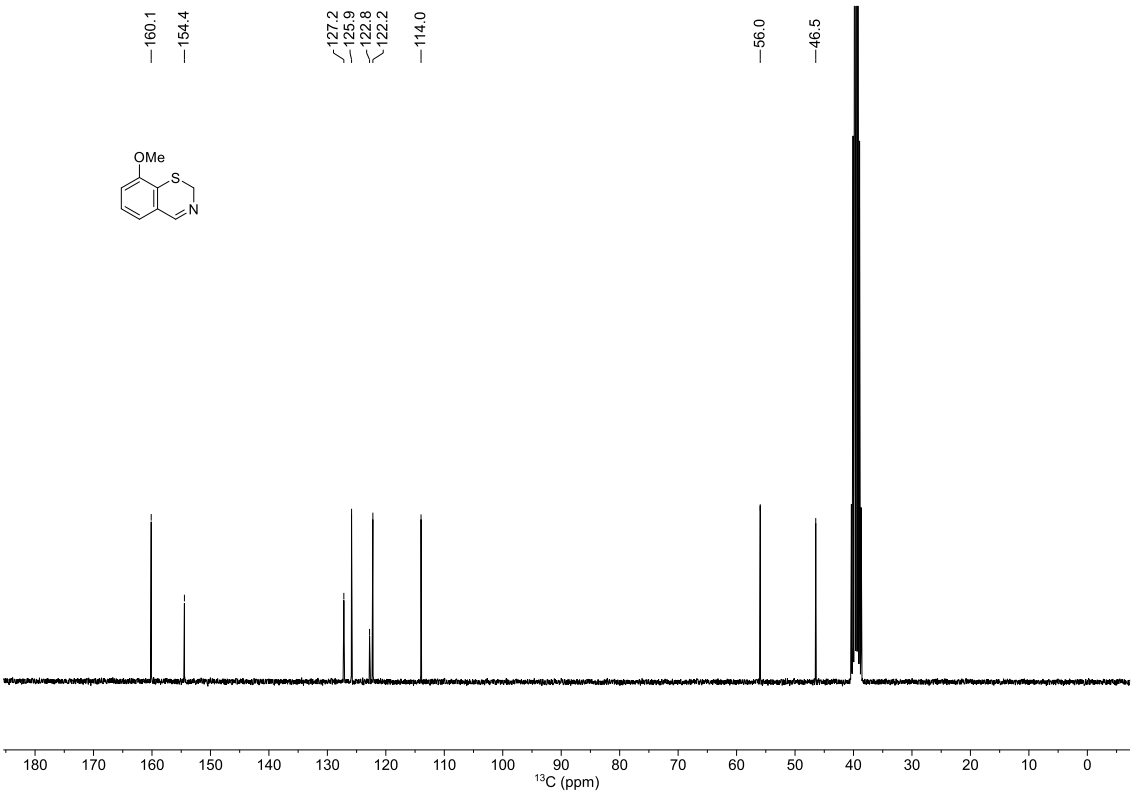


Figure D.75. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **101**.

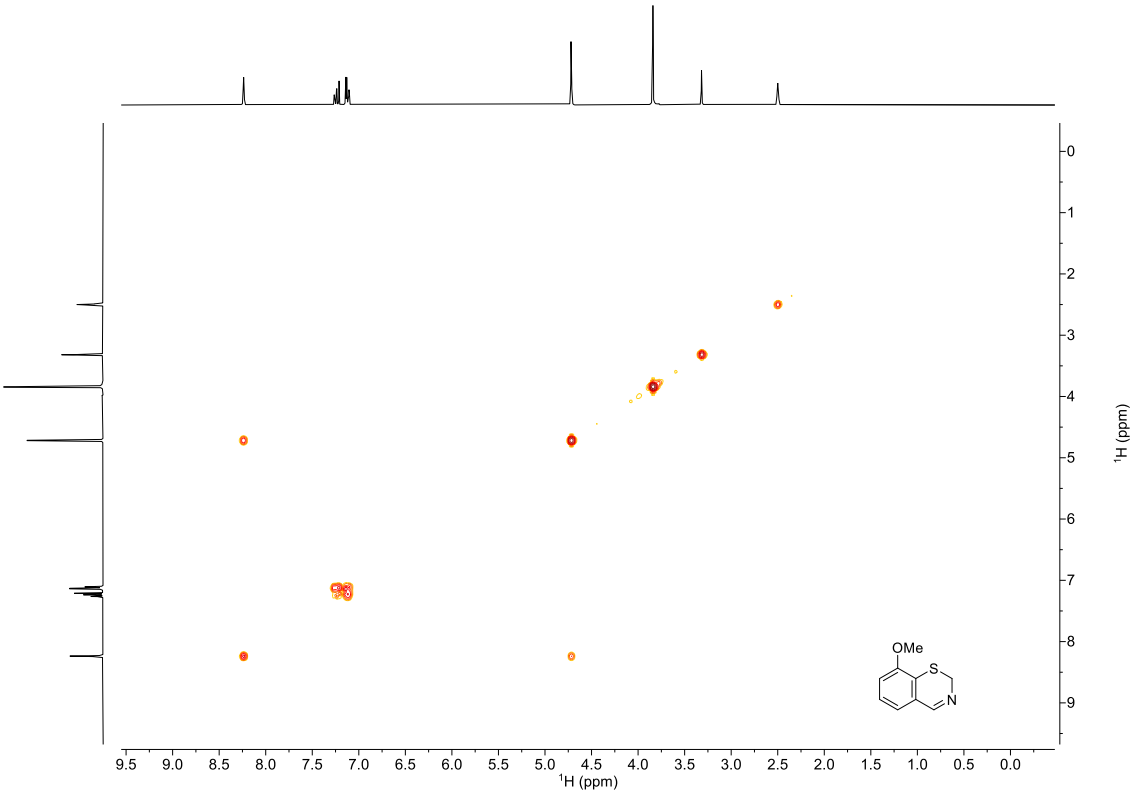


Figure D.76. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **101**.

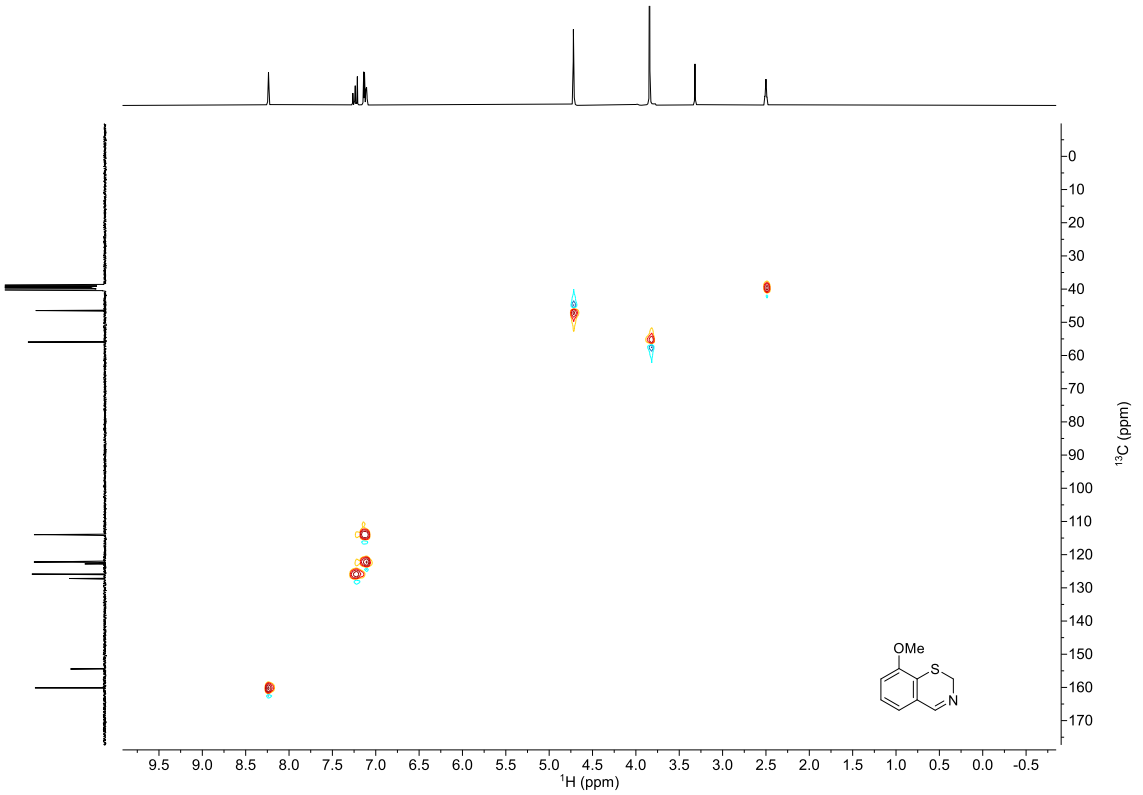


Figure D.77. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **101**.

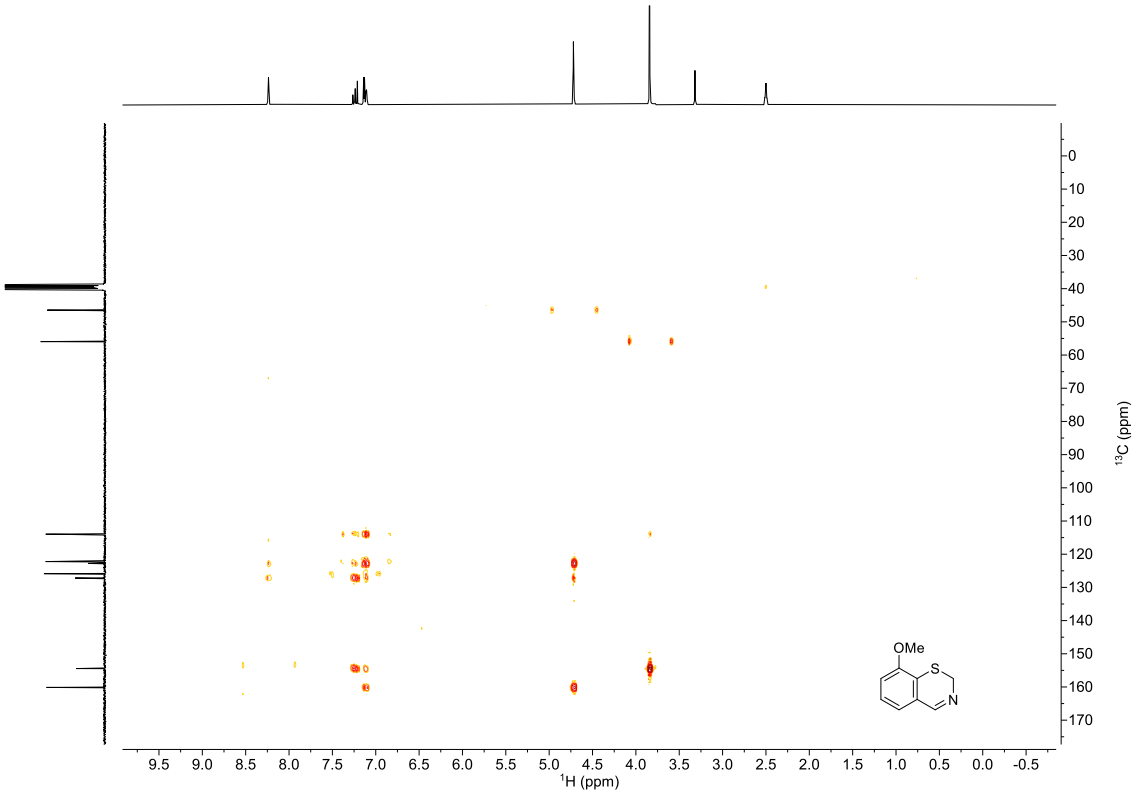


Figure D.78. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **101**.

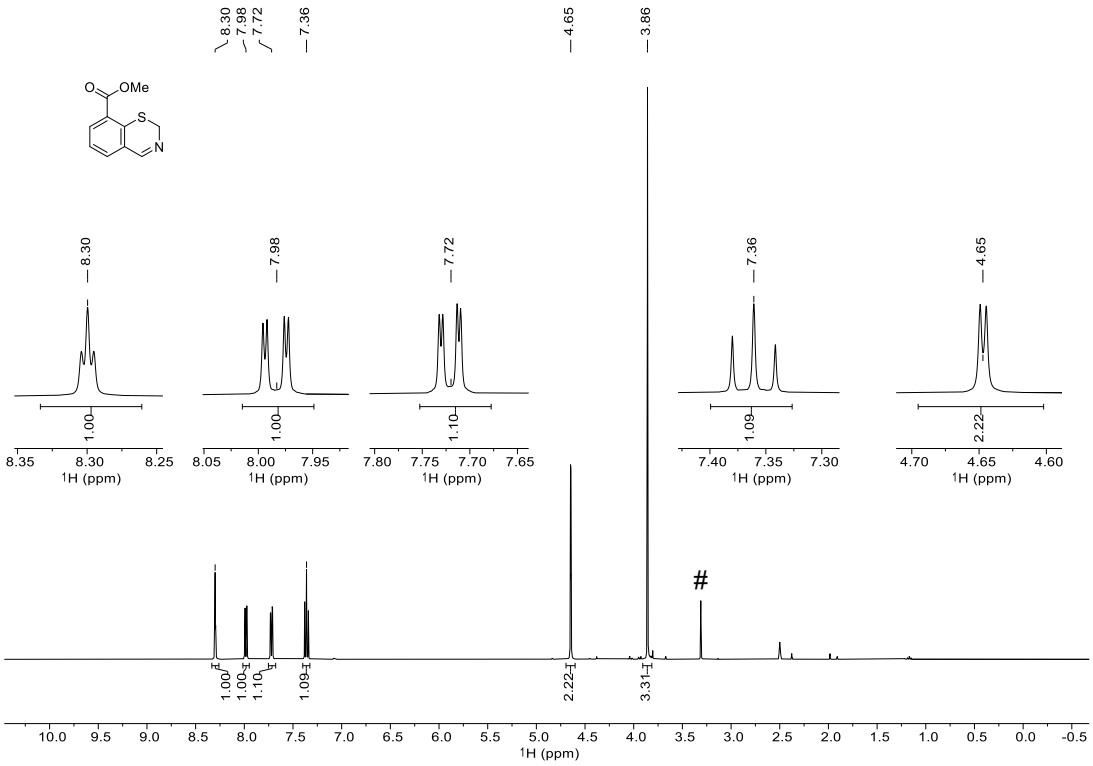


Figure D.79. ^{1}H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **102**. #: H_2O.

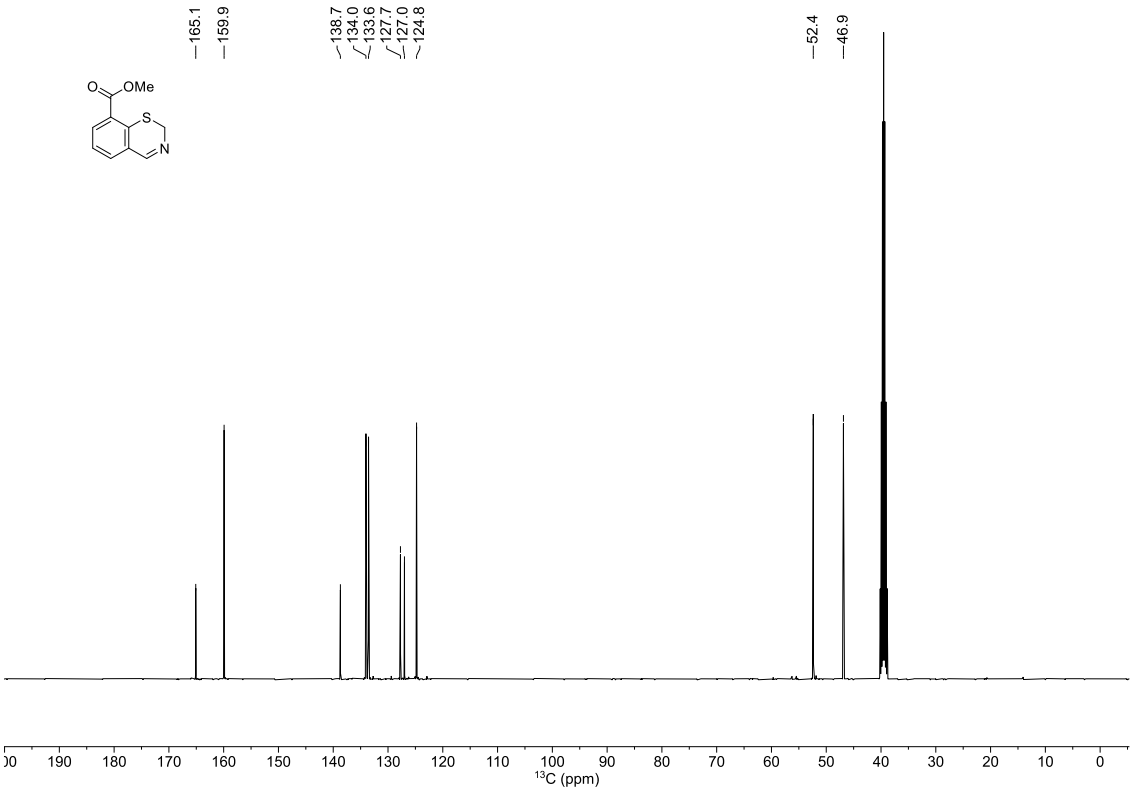


Figure D.80. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (100 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **102**.

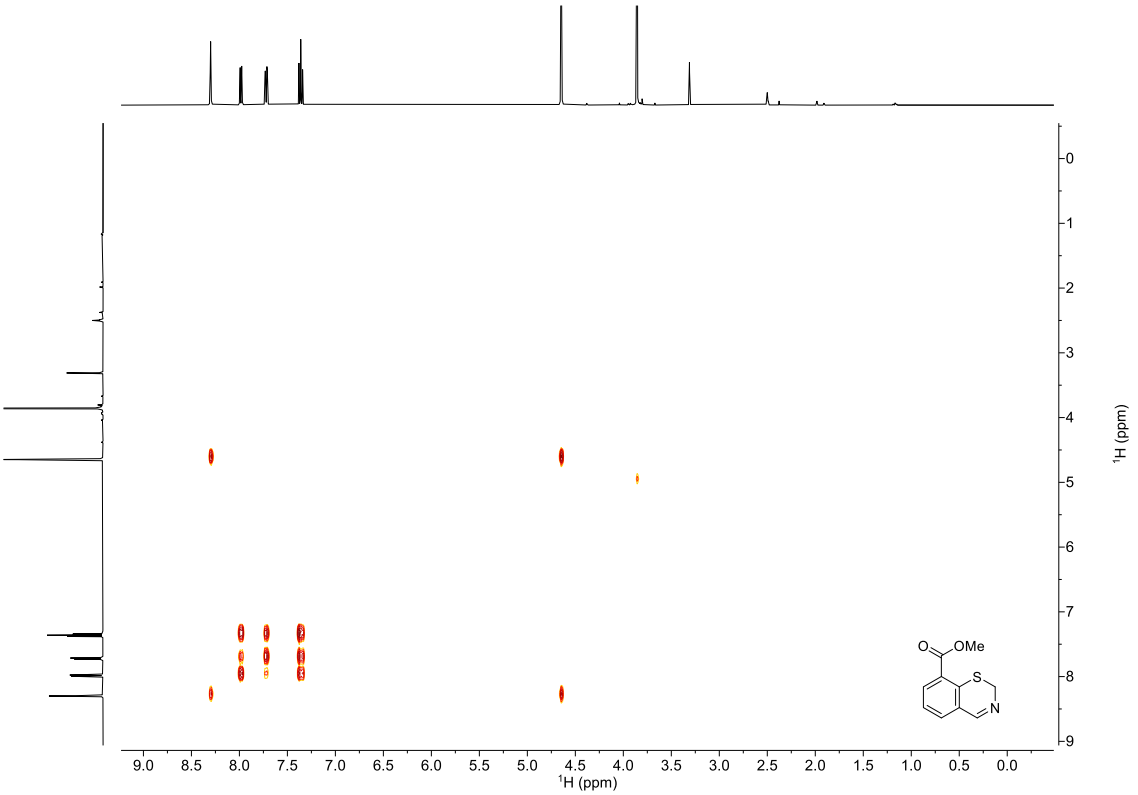


Figure D.81. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (400 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **102**.

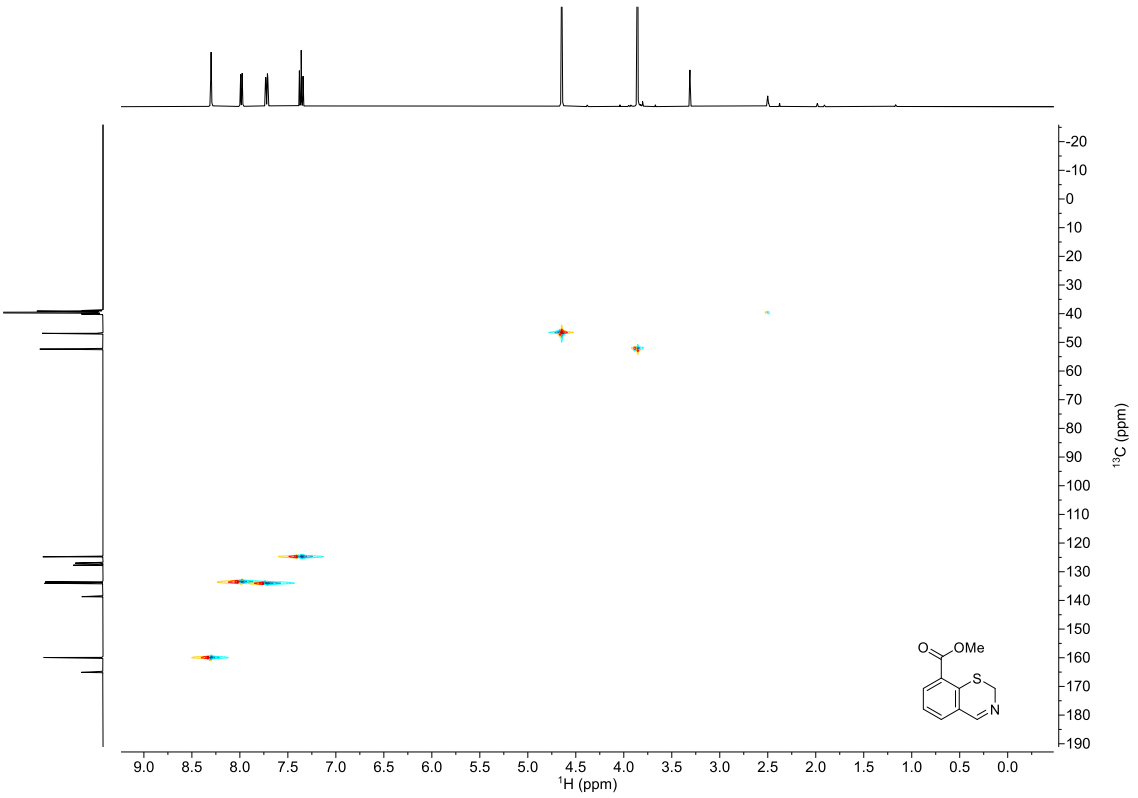


Figure D.82. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **102**.

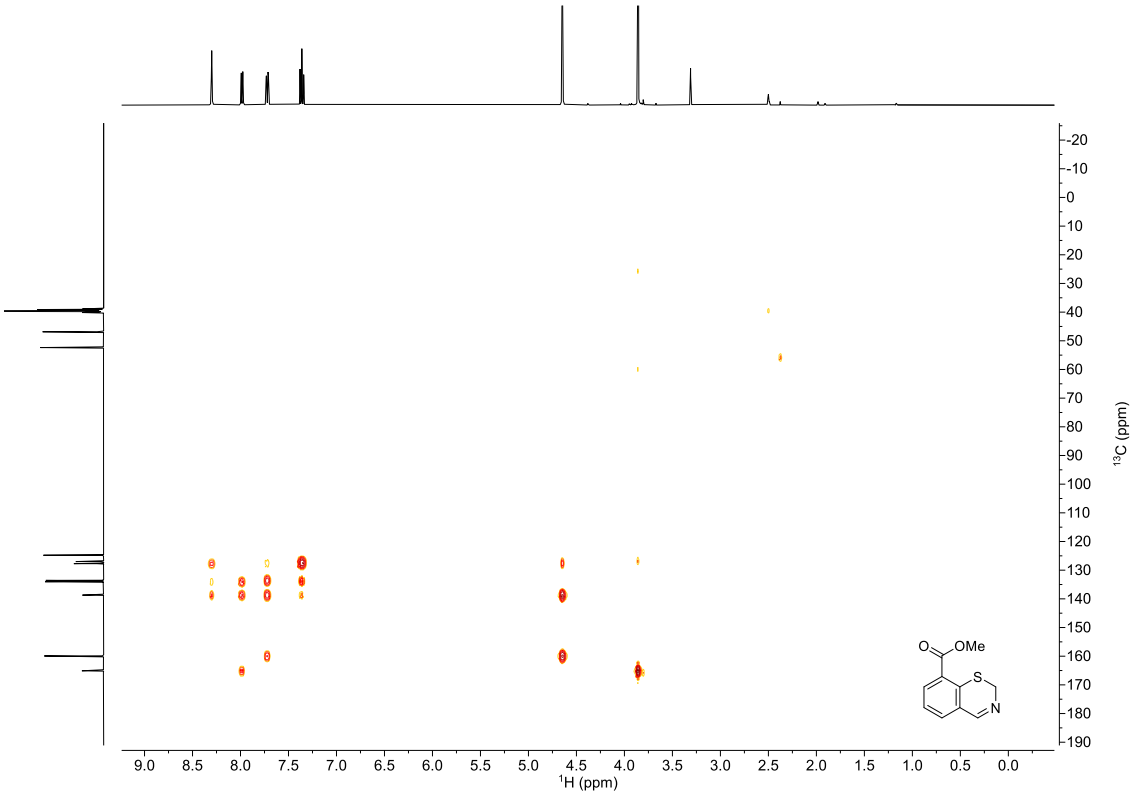


Figure D.83. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **102**.

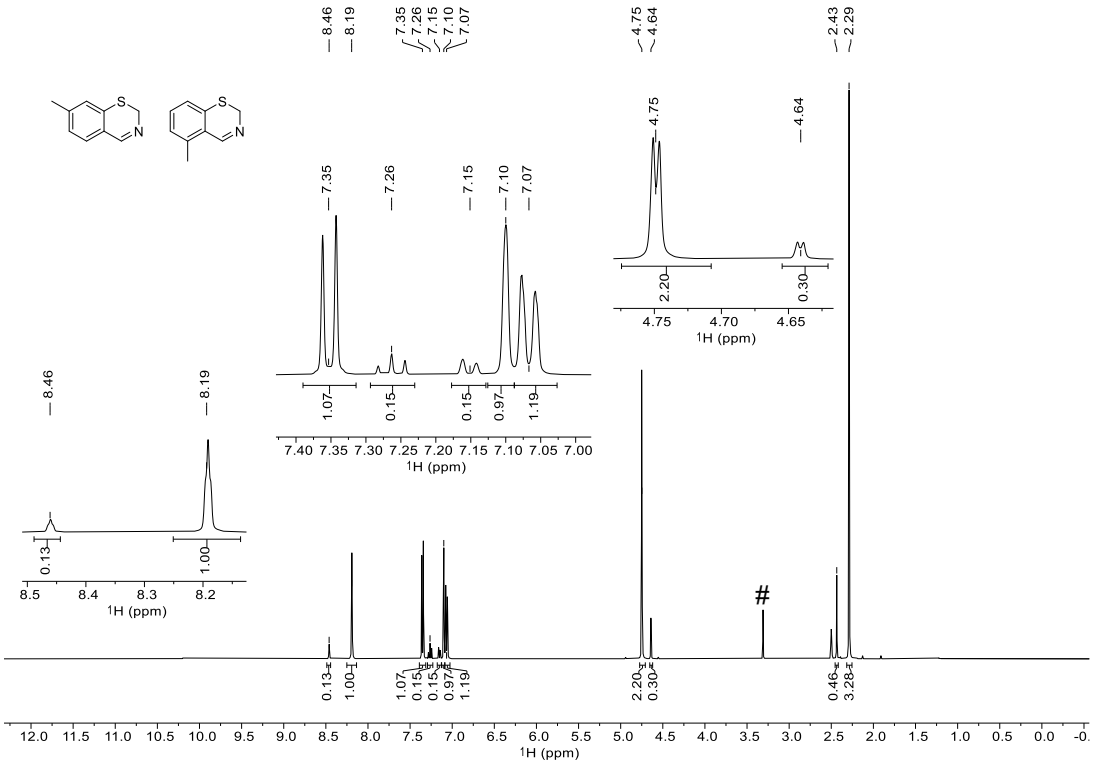


Figure D.84. ^{1}H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d$_6$) of compounds **103a** and **103b**. #: H_2O.

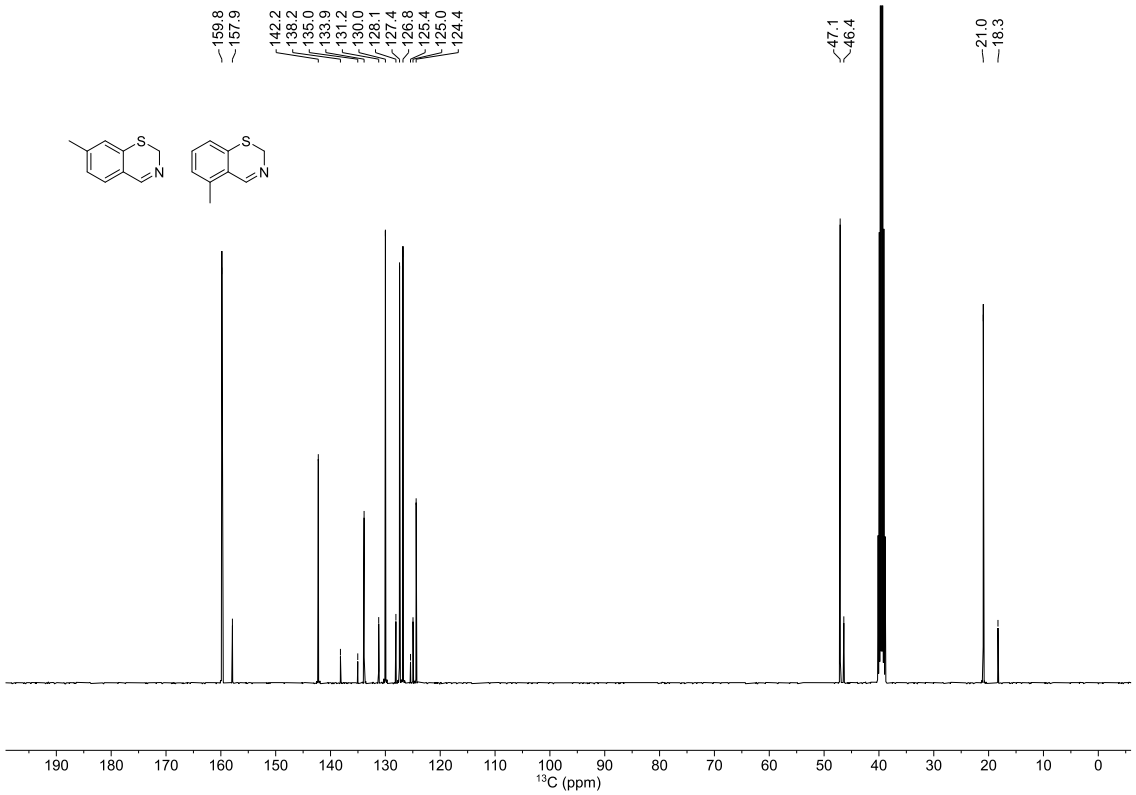


Figure D.85. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (100 MHz, DMSO-d_6) of compounds **103a** and **103b**.

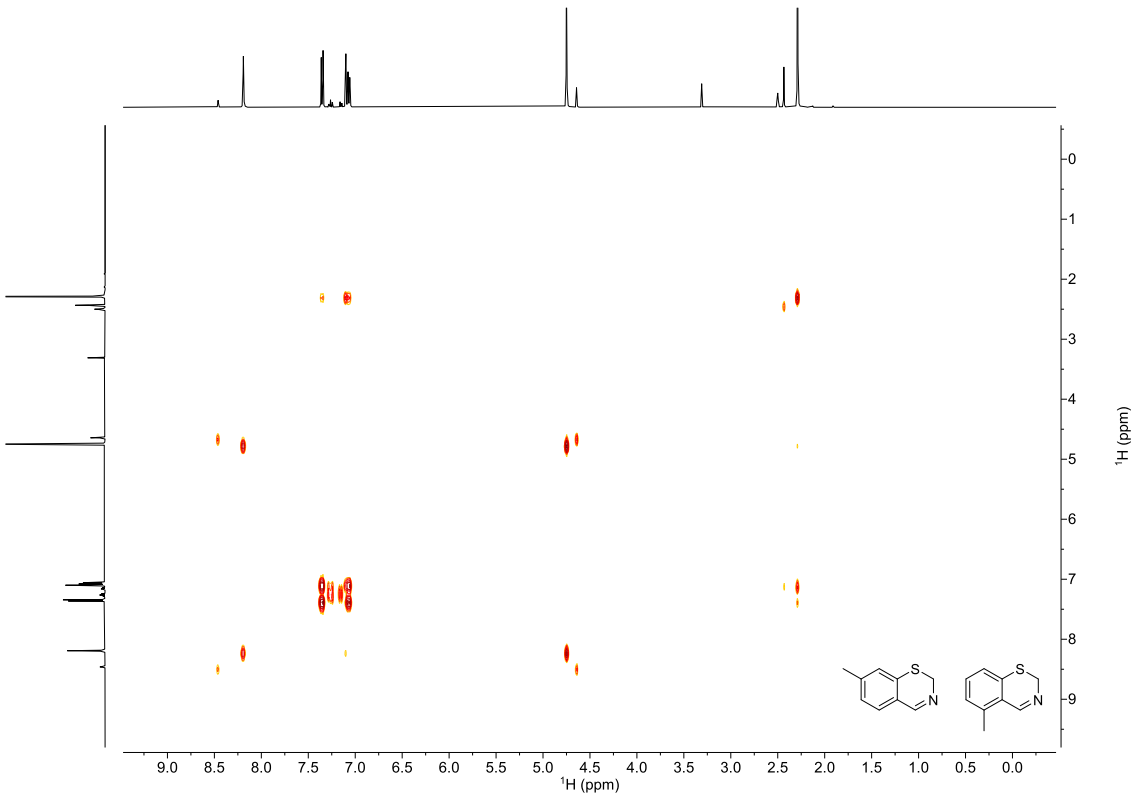


Figure D.86. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (400 MHz, DMSO-d_6) of compounds **103a** and **103b**.

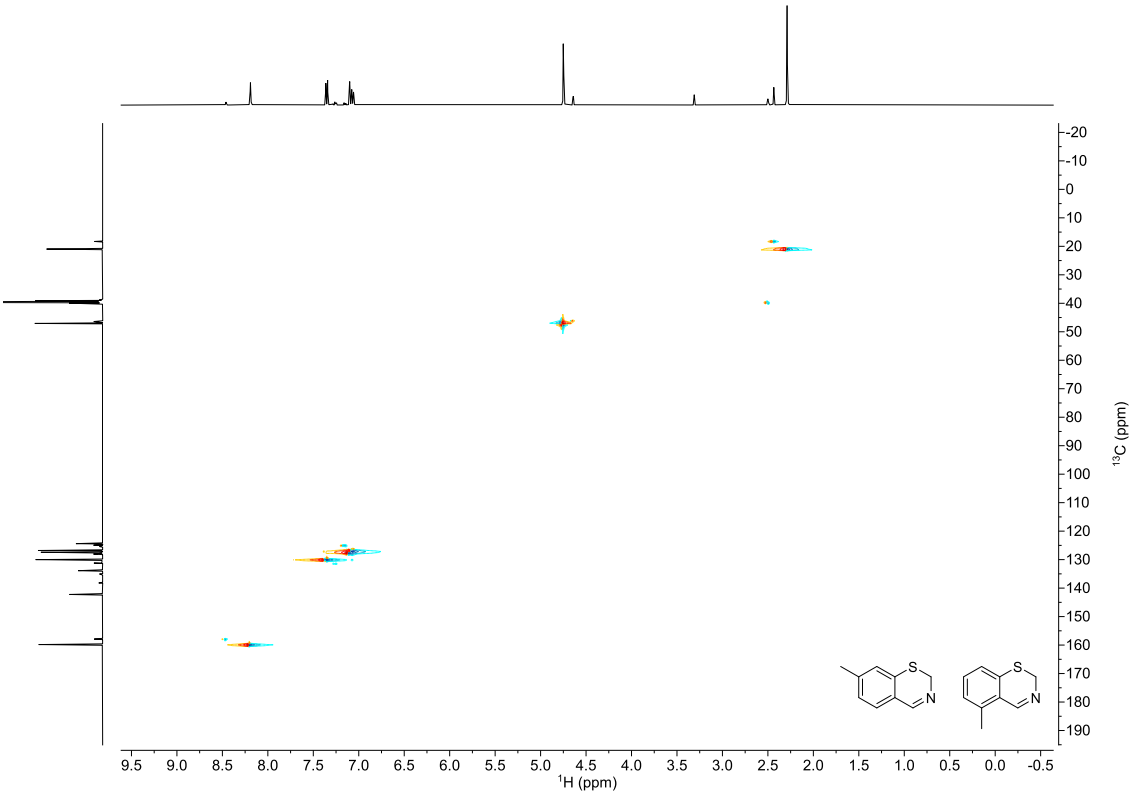


Figure D.87. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DMSO-d_6) of compounds **103a** and **103b**.

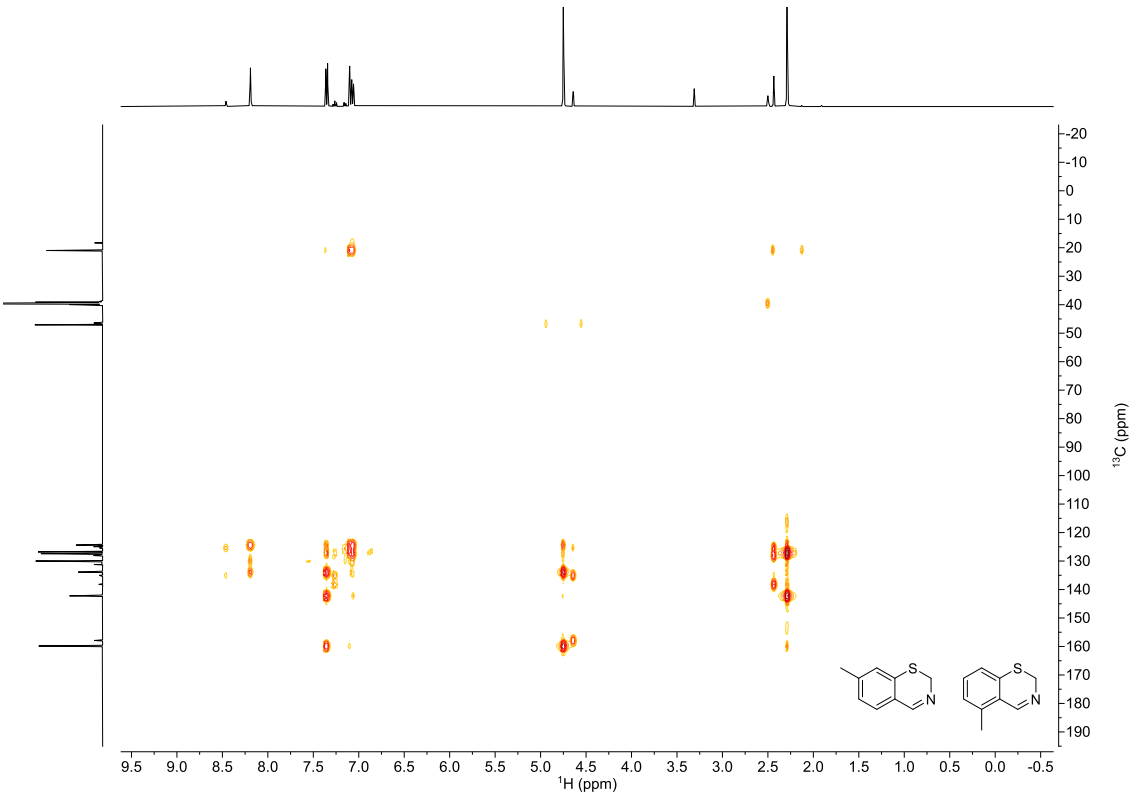


Figure D.88. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DMSO-d_6) of compounds **103a** and **103b**.

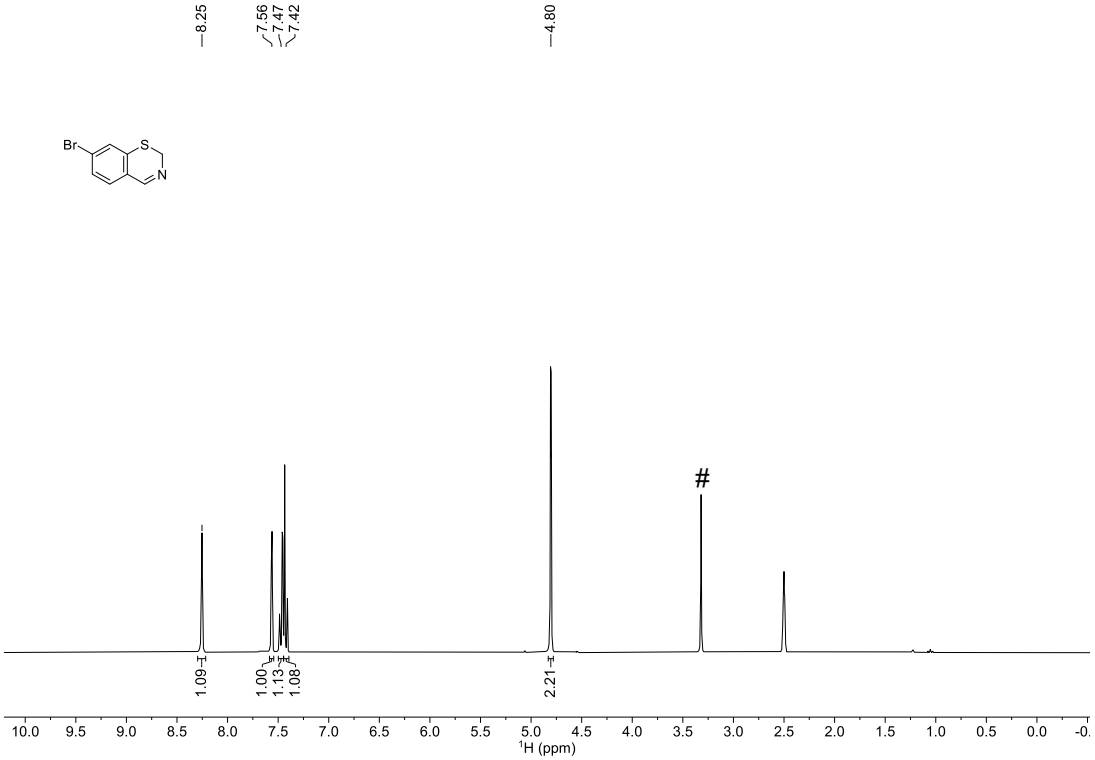


Figure D.89. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **104a**. #: H_2O.

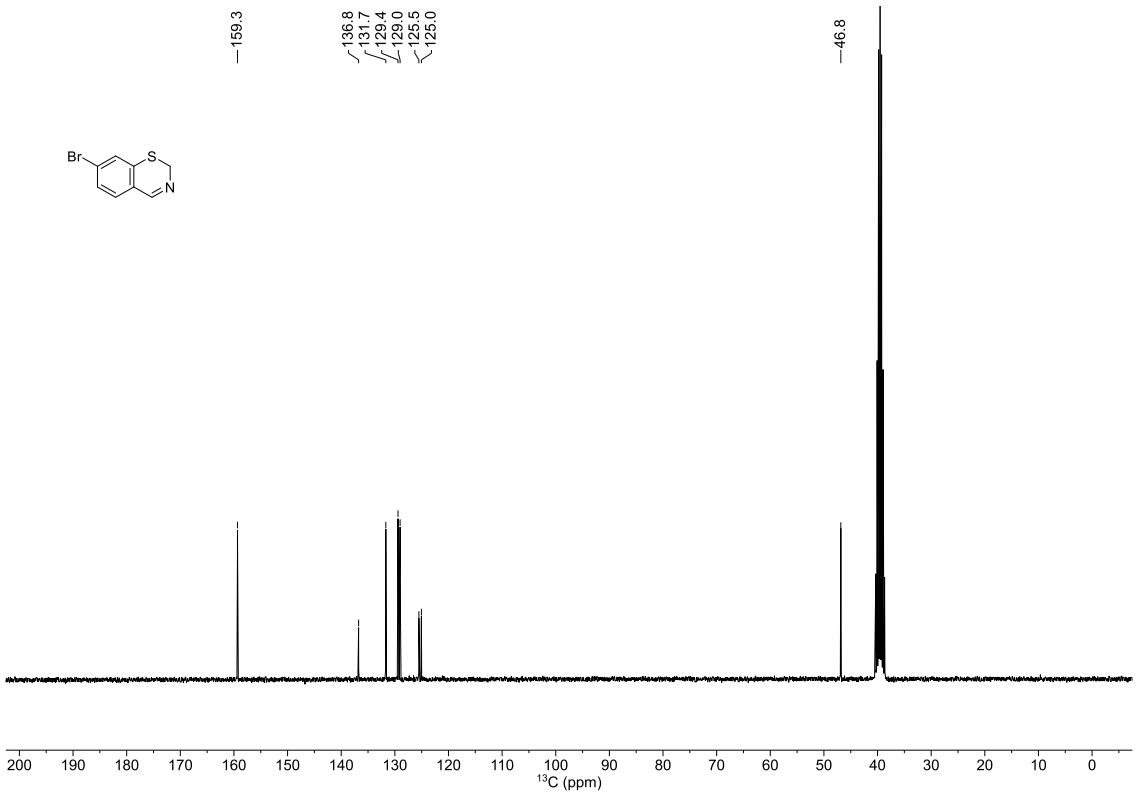


Figure D.90. $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **104a**.

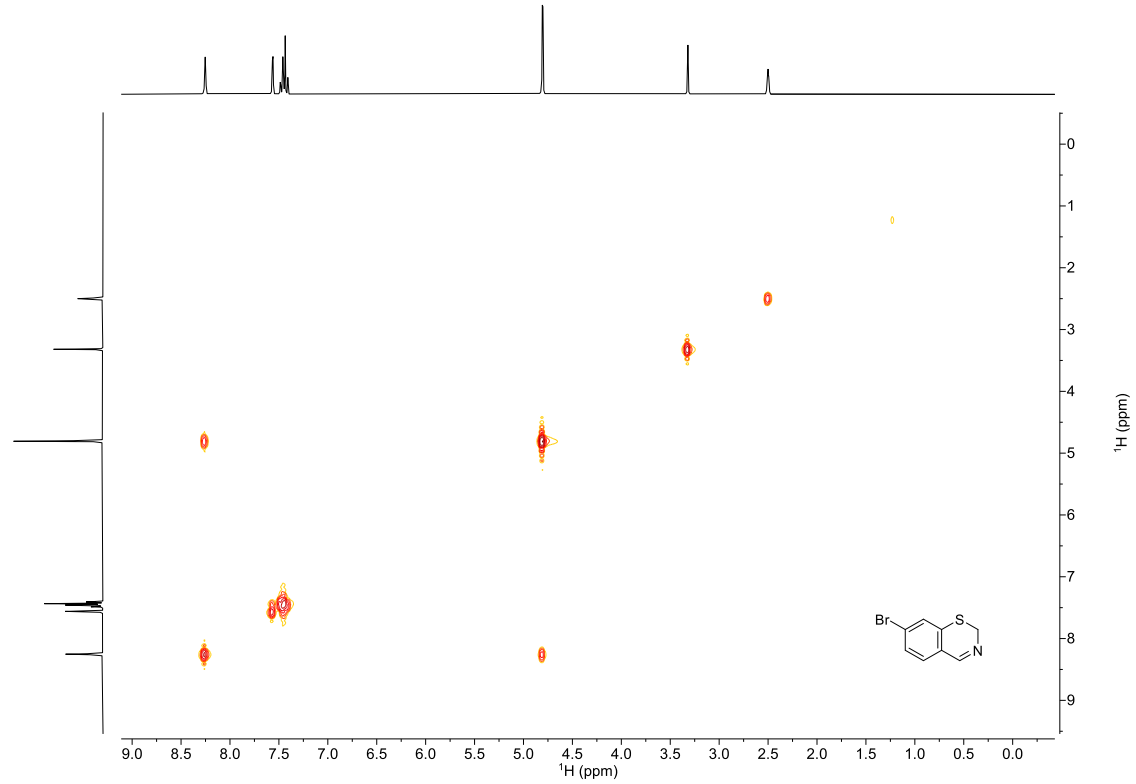


Figure D.91. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **104a**.

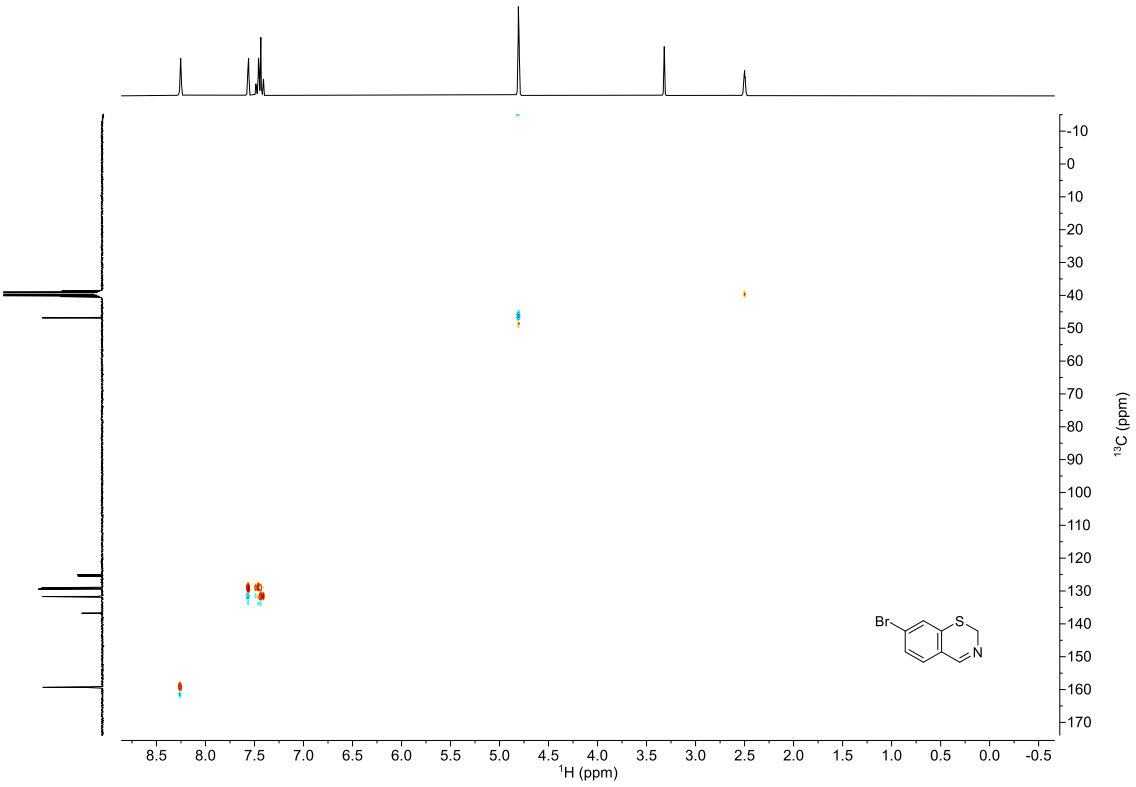


Figure D.92. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **104a**.

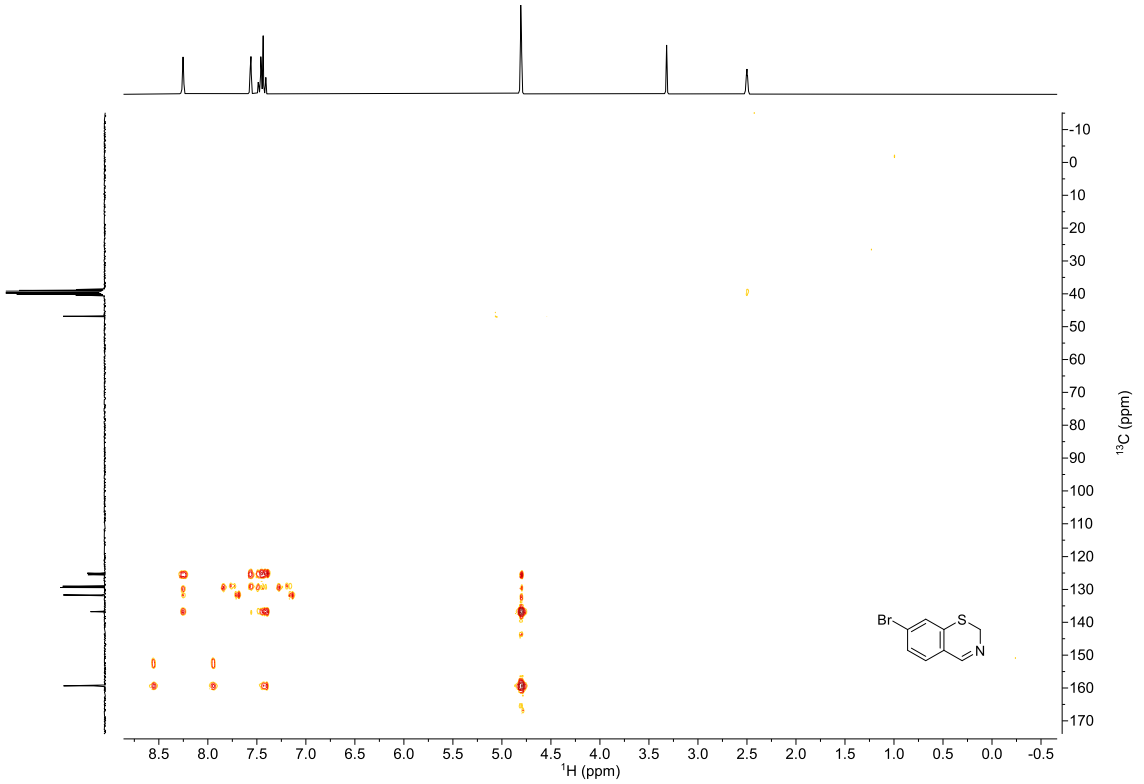


Figure D.93. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **104a**.

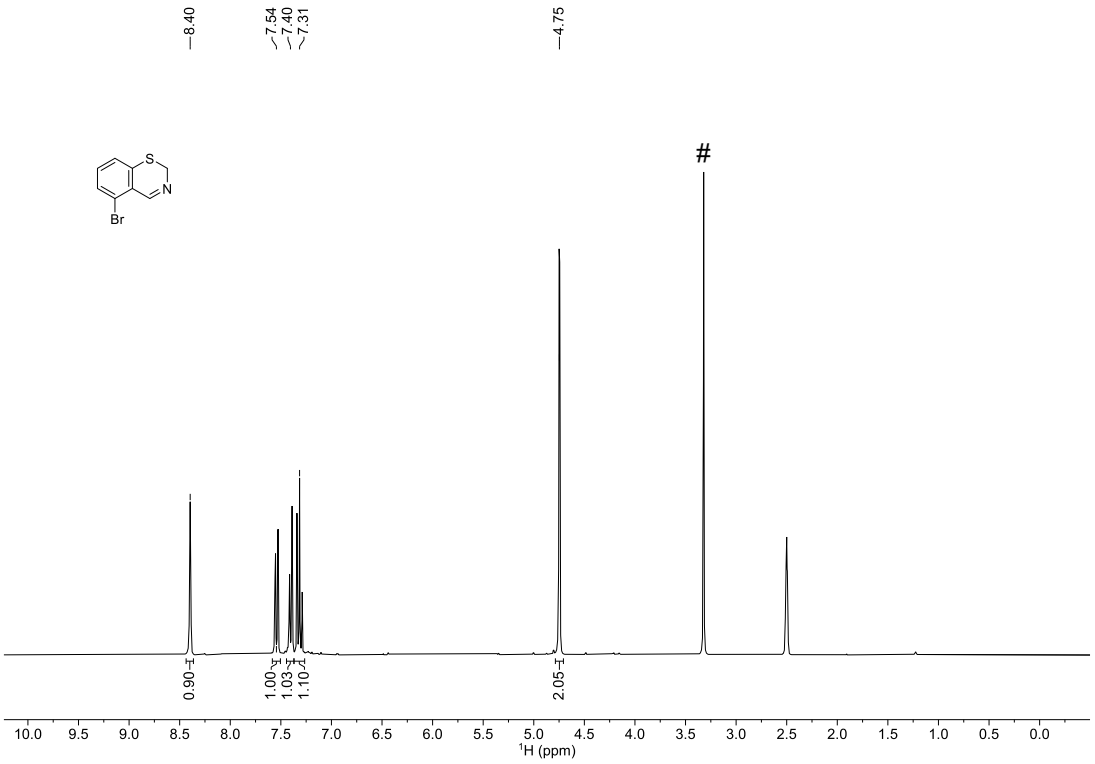


Figure D.94. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **104b**. #: H_2O.

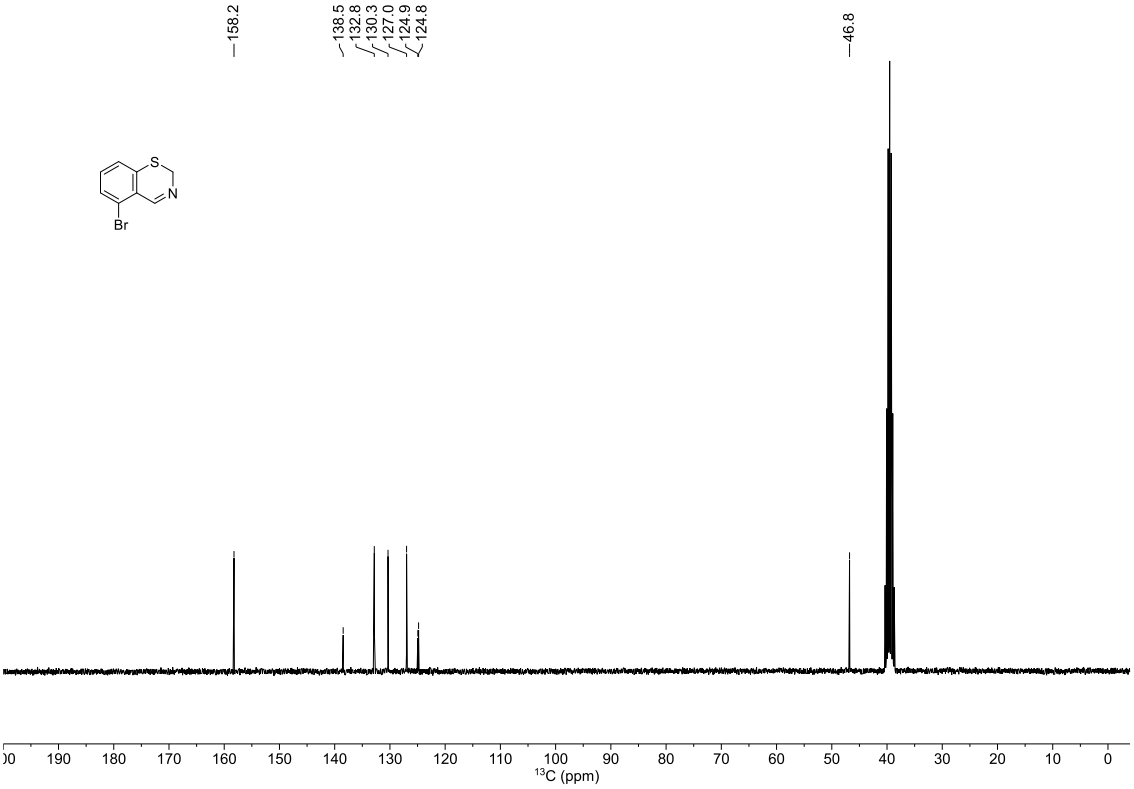


Figure D.95. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **104b**.

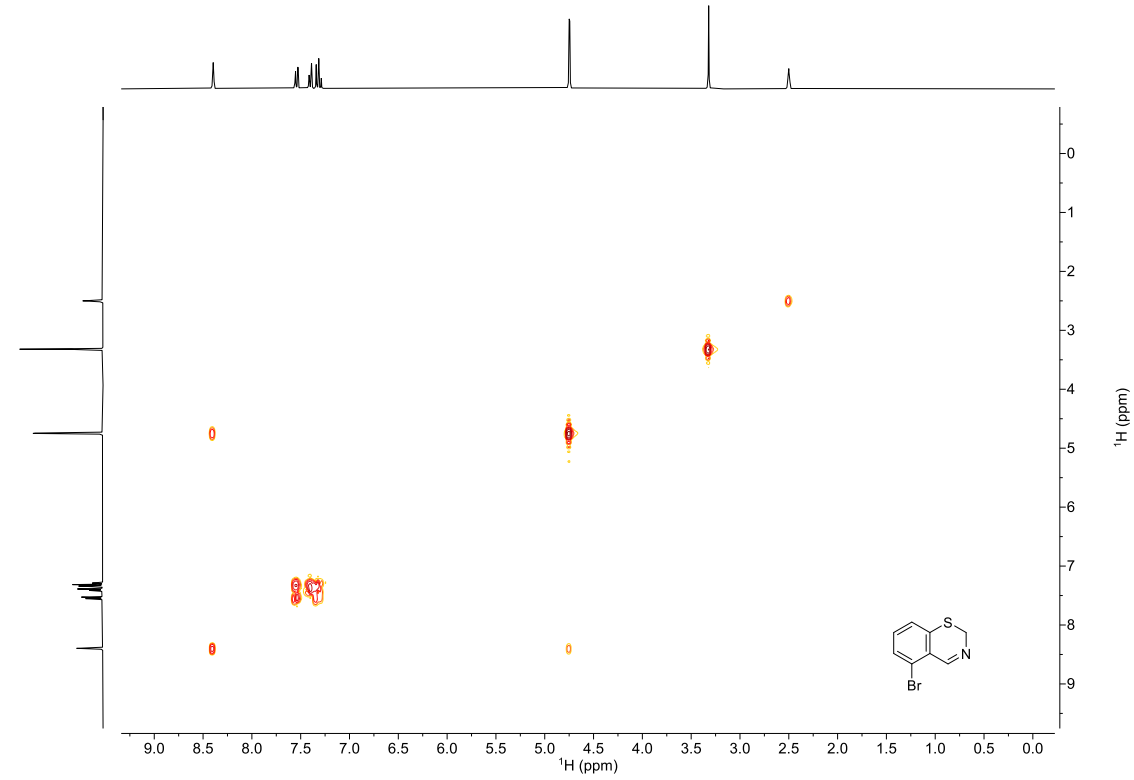


Figure D.96. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **104b**.

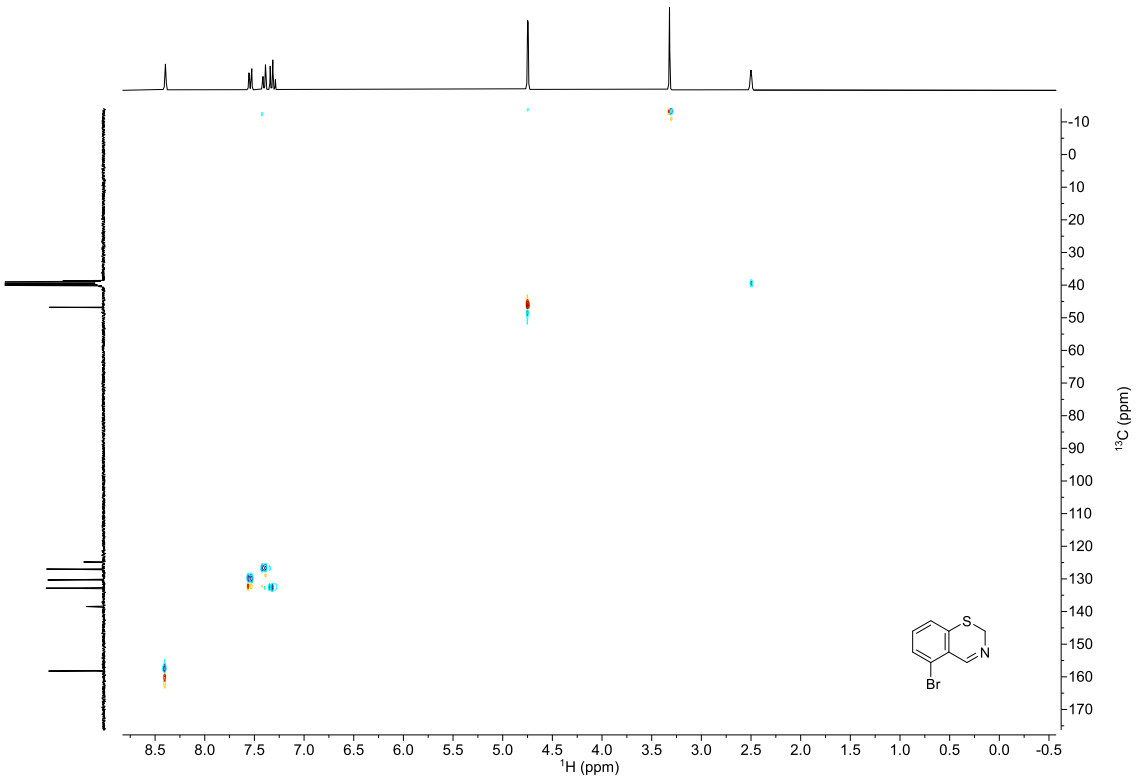


Figure D.97. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **104b**.

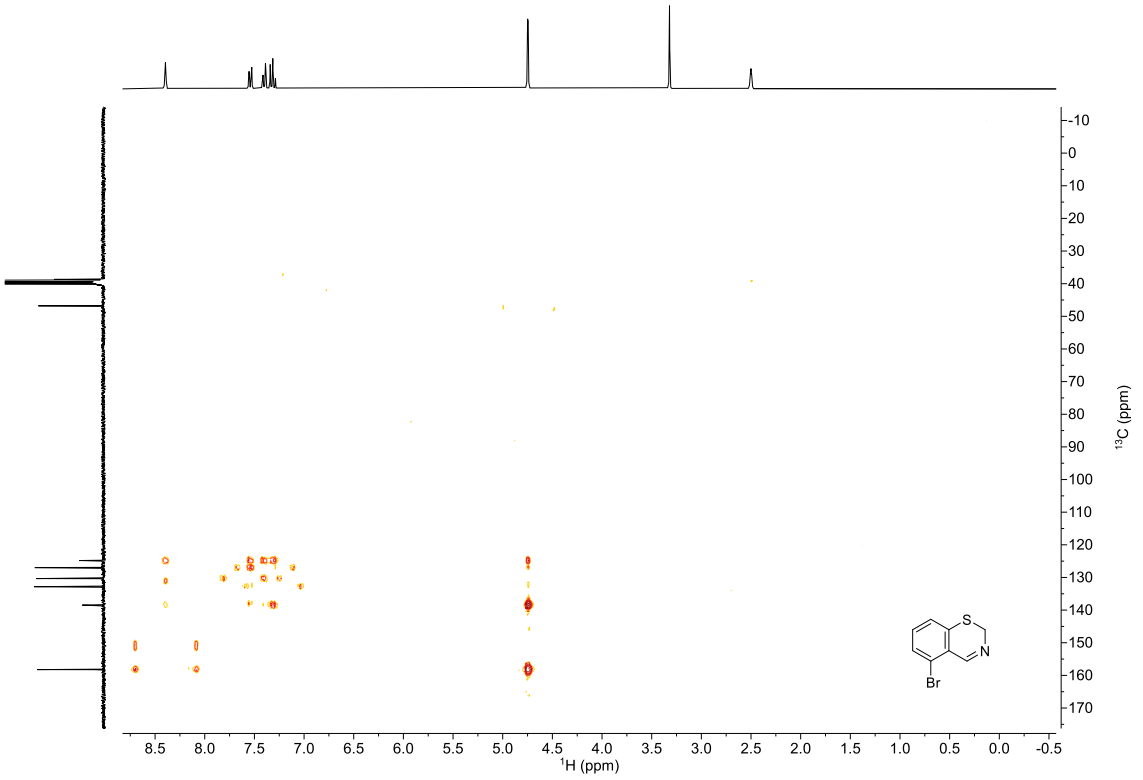


Figure D.98. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **104b**.

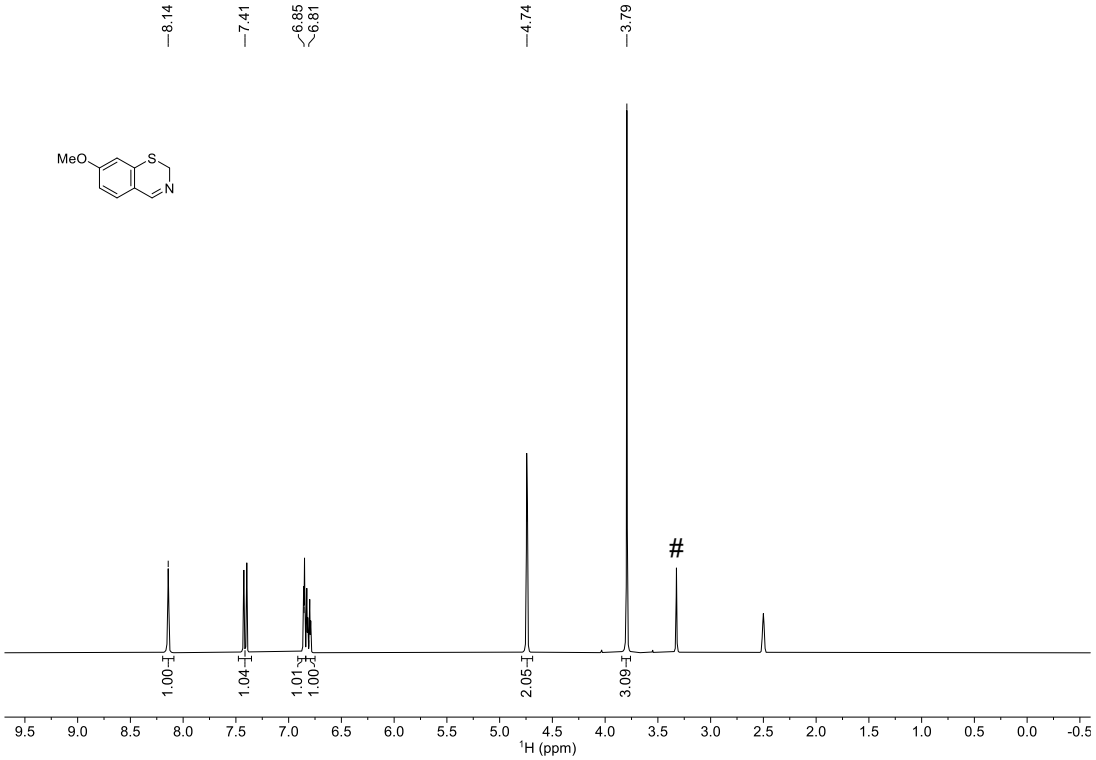


Figure D.99. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **105a**. #: H_2O.

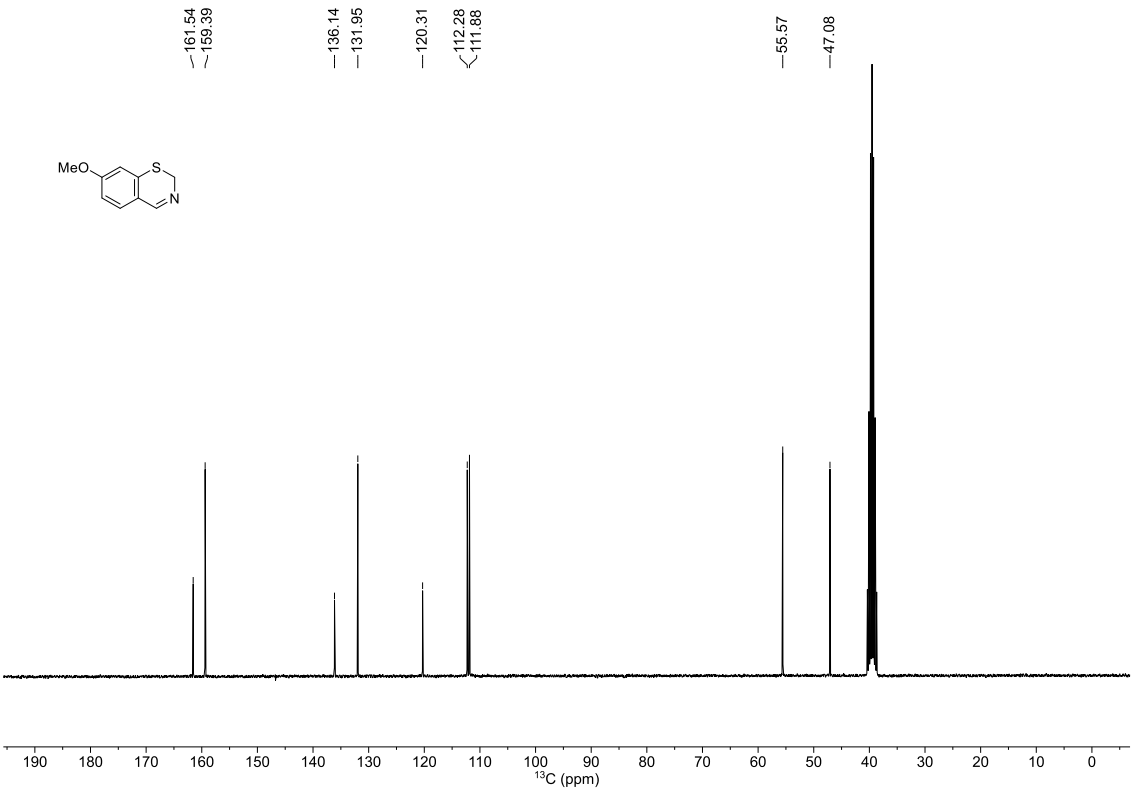


Figure D.100. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **105a**.

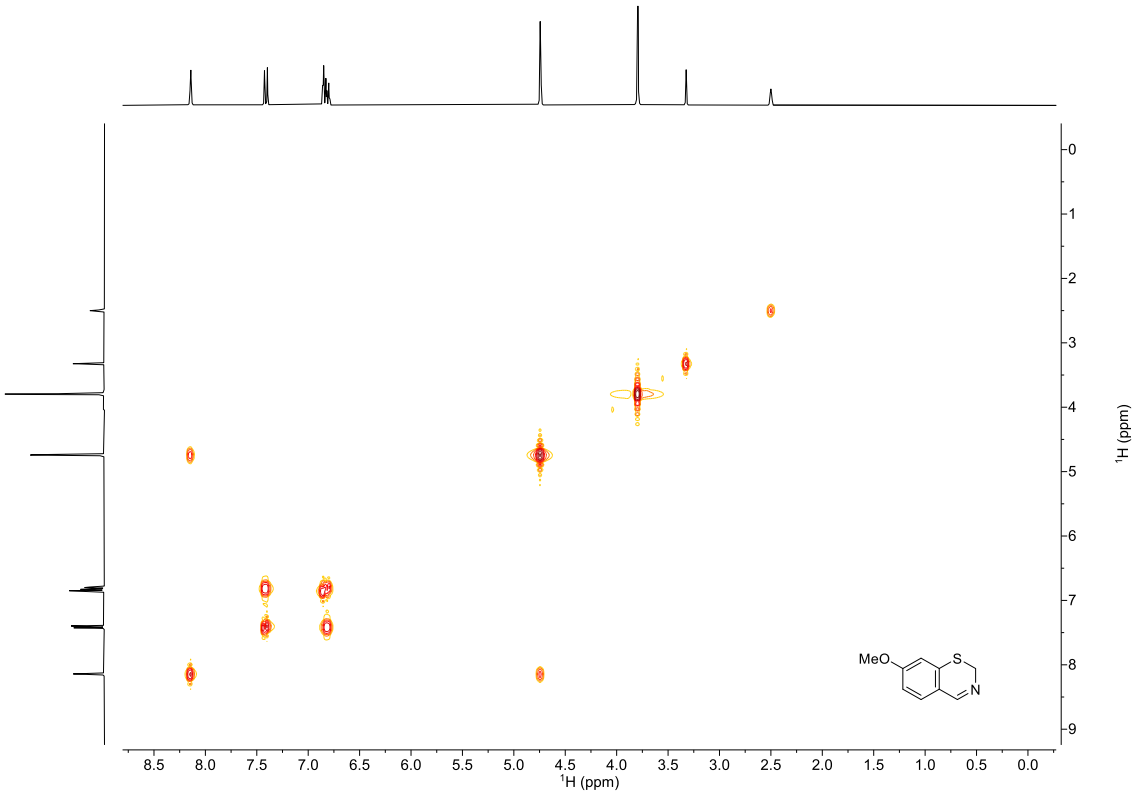


Figure D.101. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **105a**.

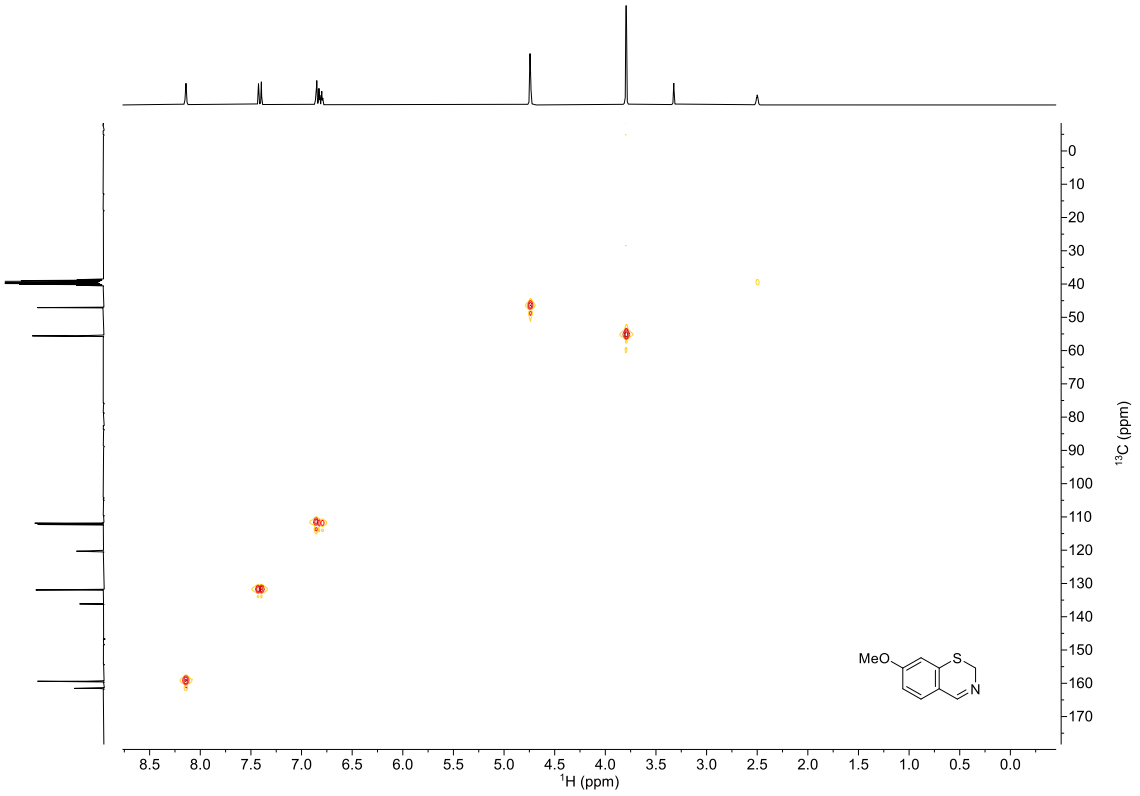


Figure D.102. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **105a**.

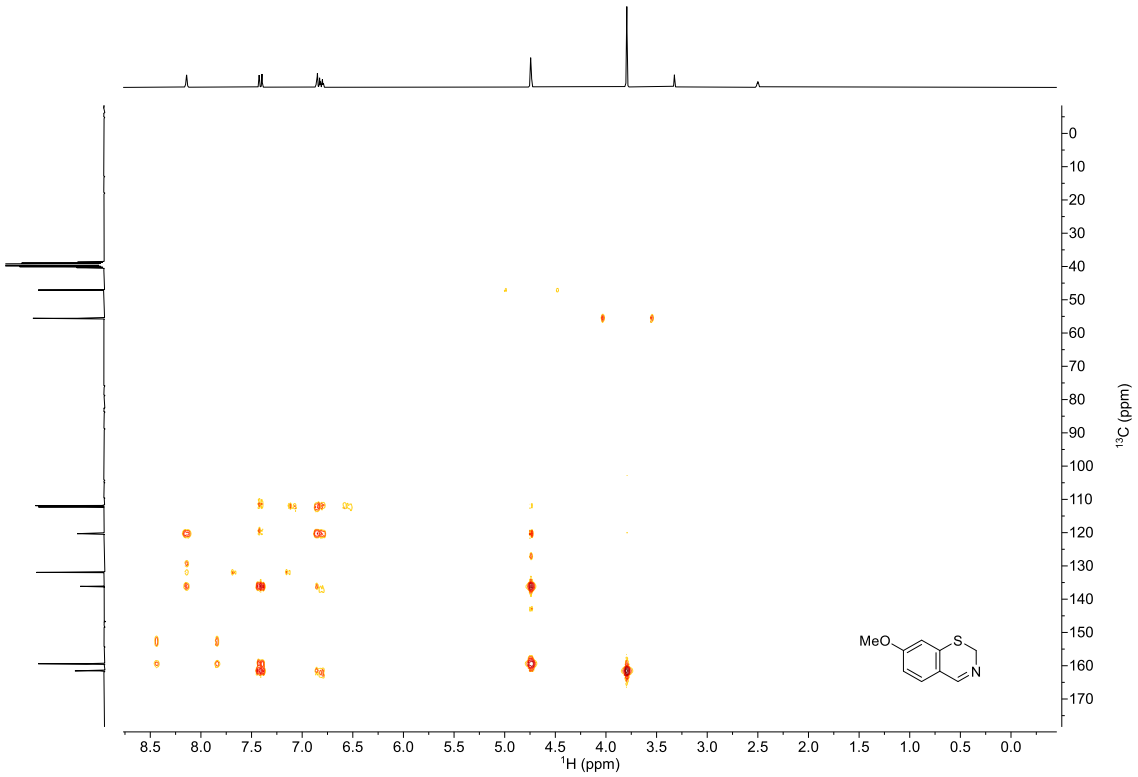


Figure D.103. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **105a**.

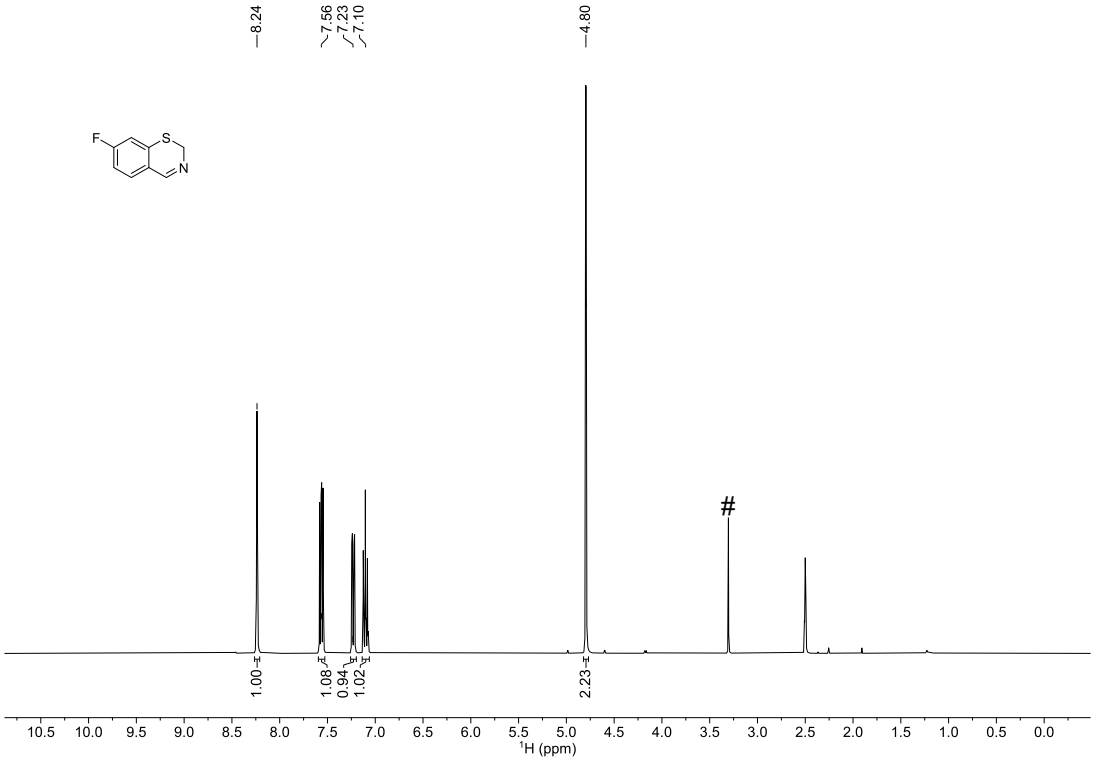


Figure D.104. ^{1}H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **106a**. #: H_2O.

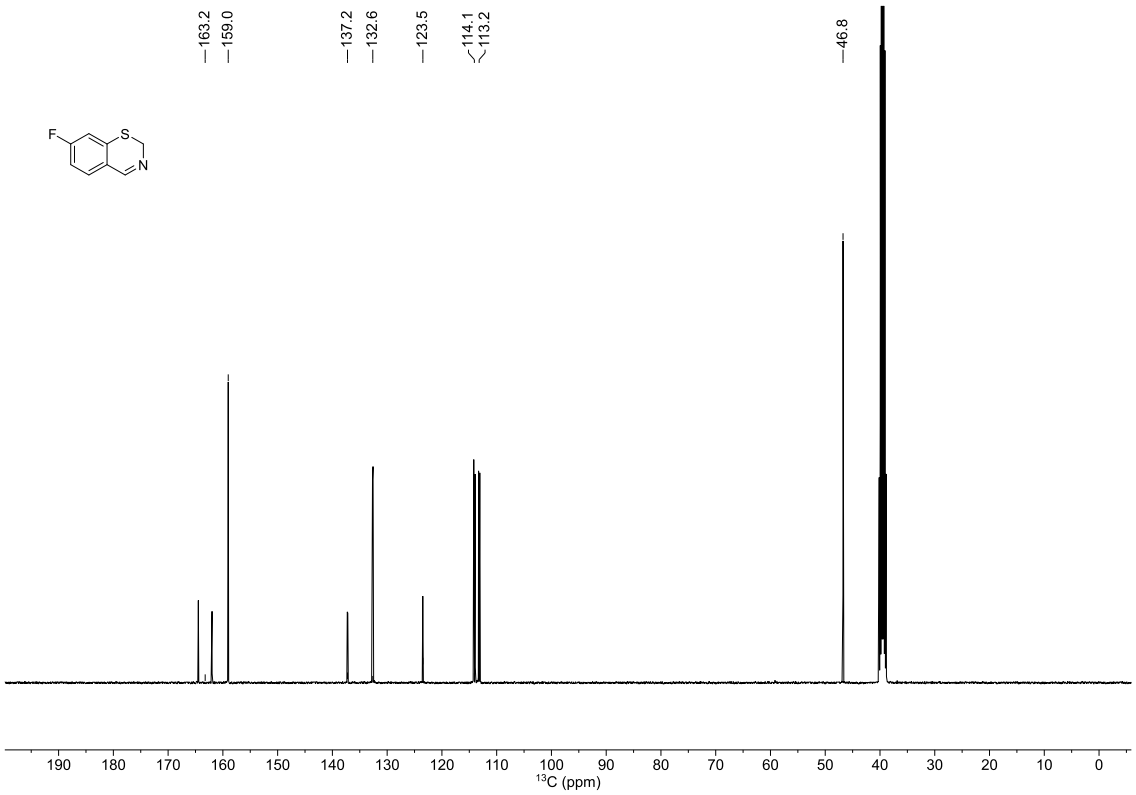


Figure D.105. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (100 MHz, DMSO-d_6) of compound **106a**.

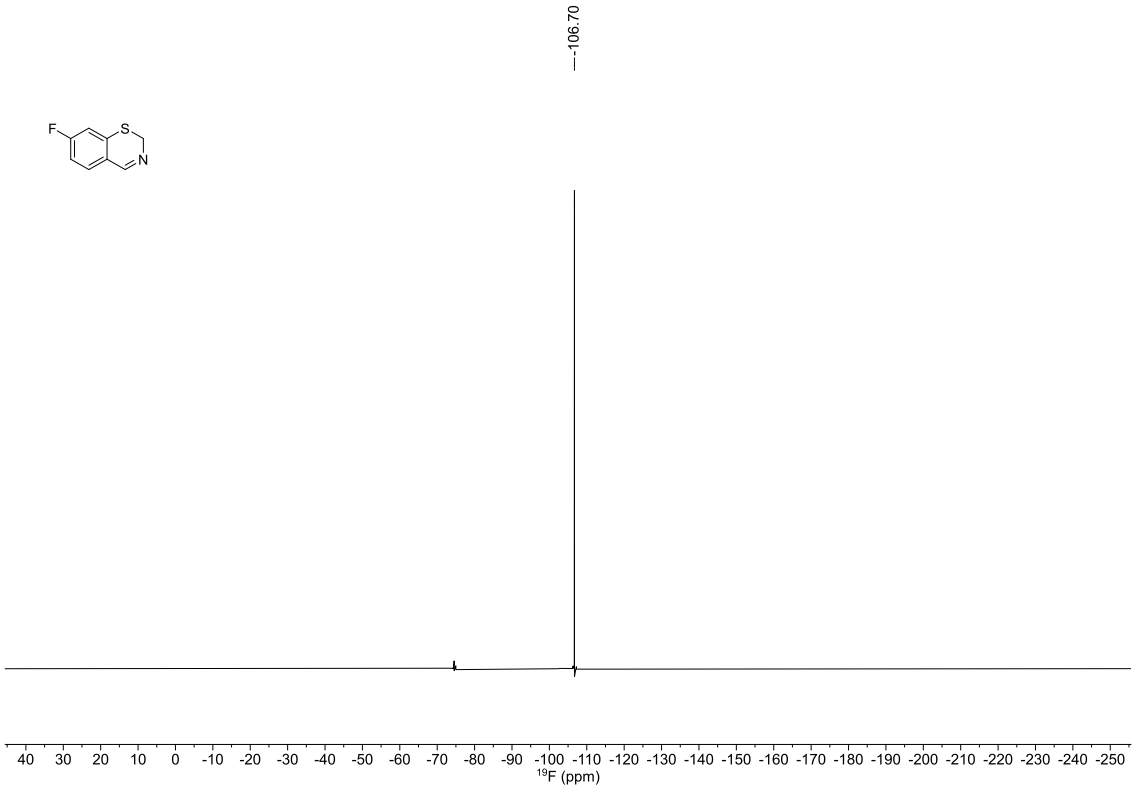


Figure D.106. $^{19}F\{^{1}H\}$ NMR spectrum (283 MHz, DMSO-d_6) of compound **106a**.

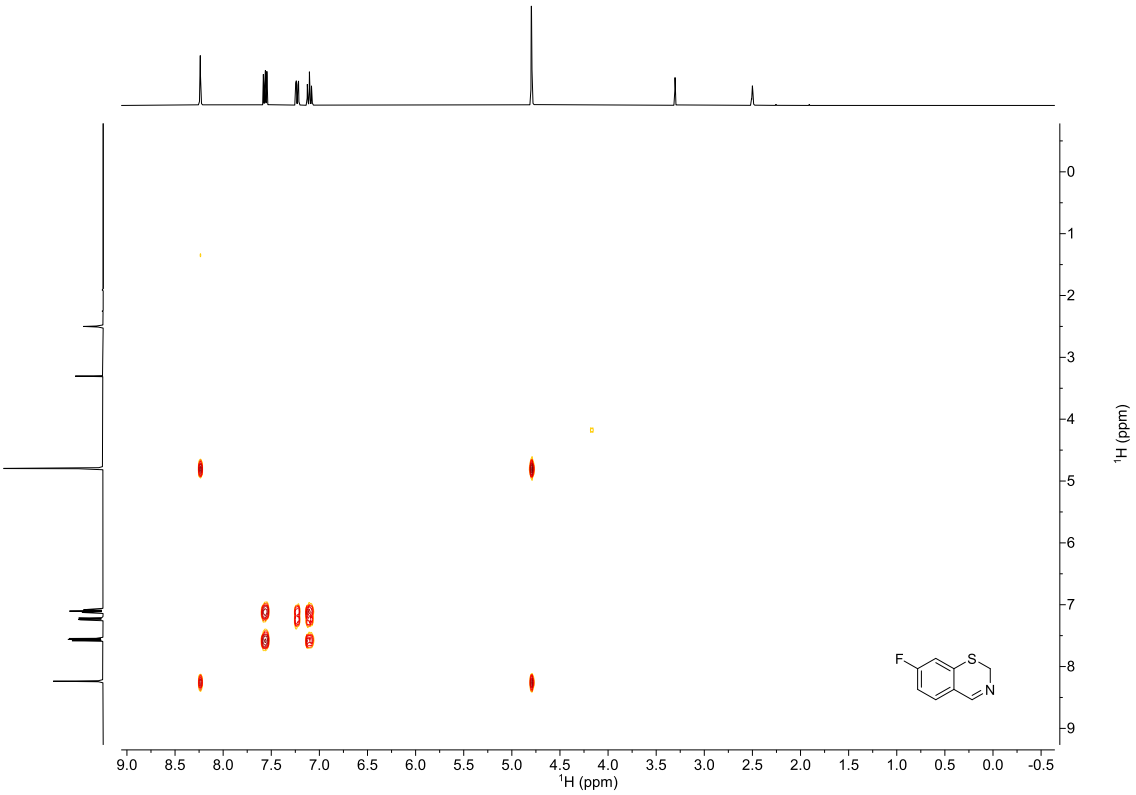


Figure D.107. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (400 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **106a**.

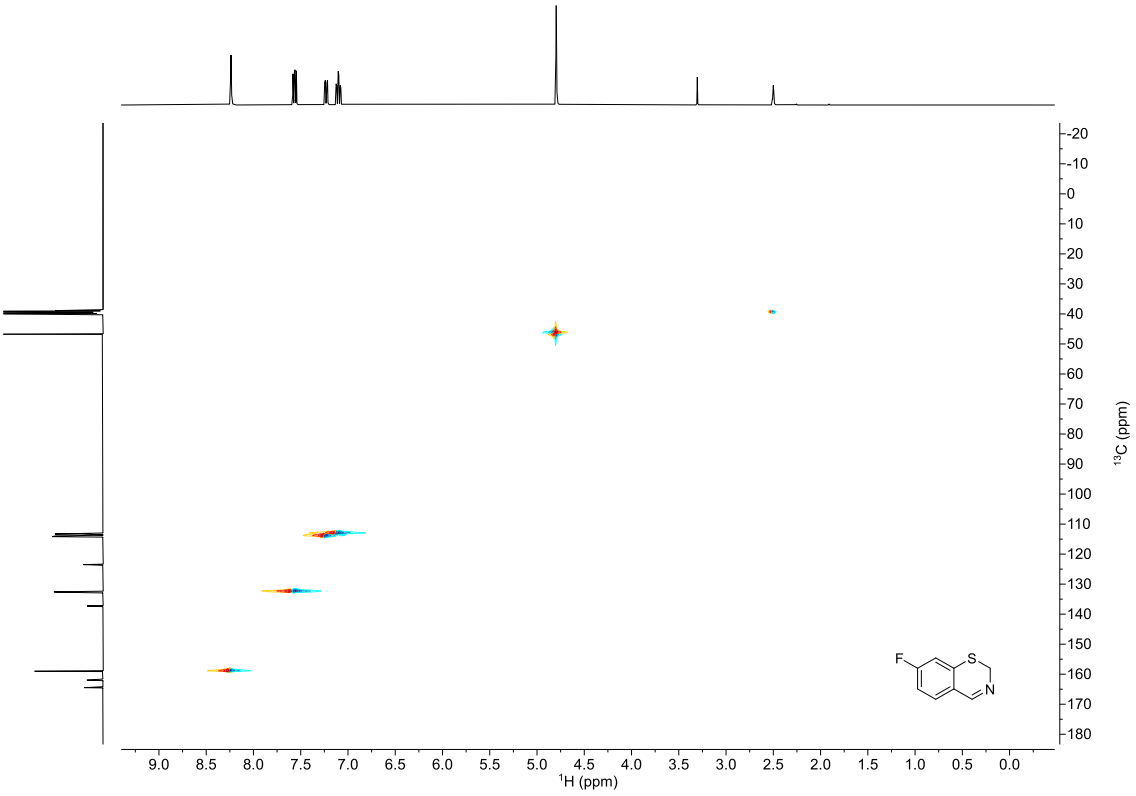


Figure D.108. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **106a**.

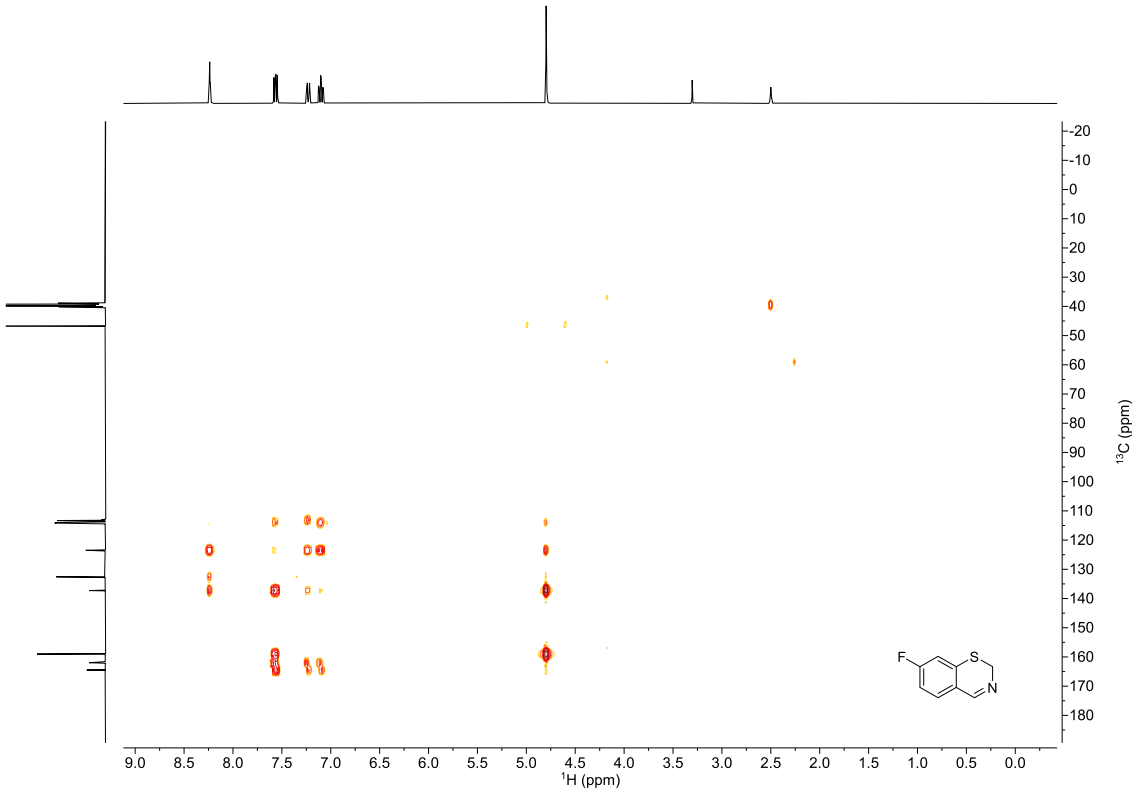


Figure D.109. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **106a**.

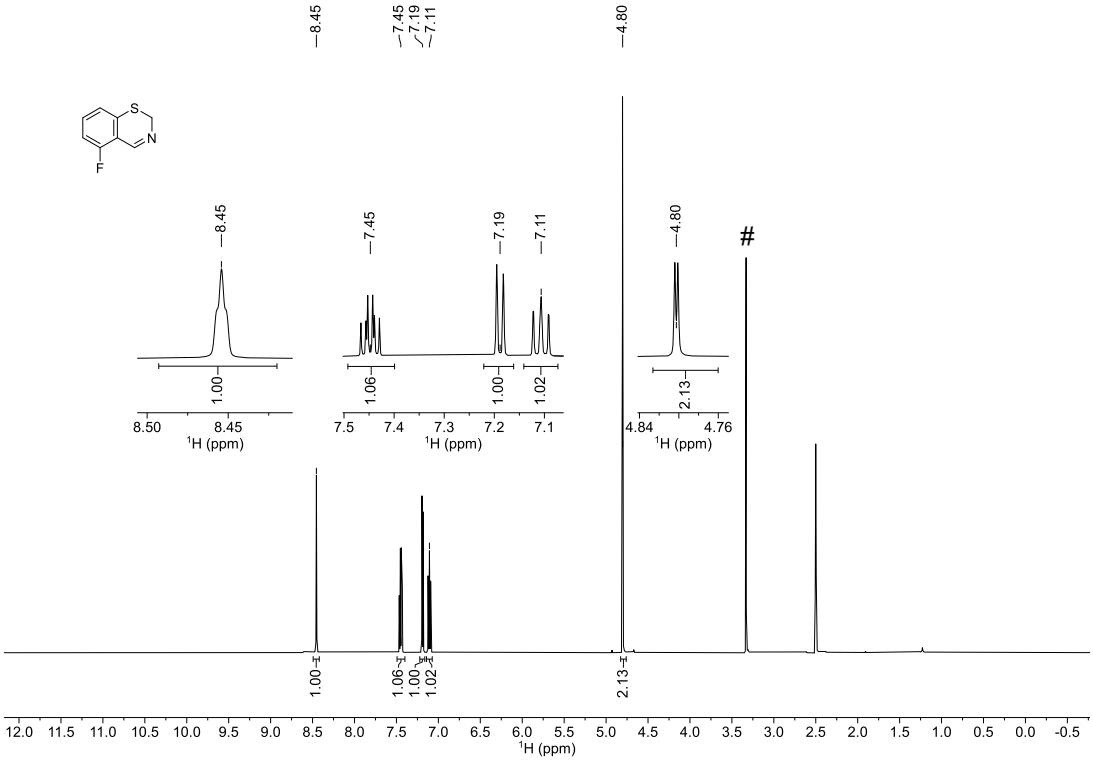


Figure D.110. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **106b**. #: H_2O.

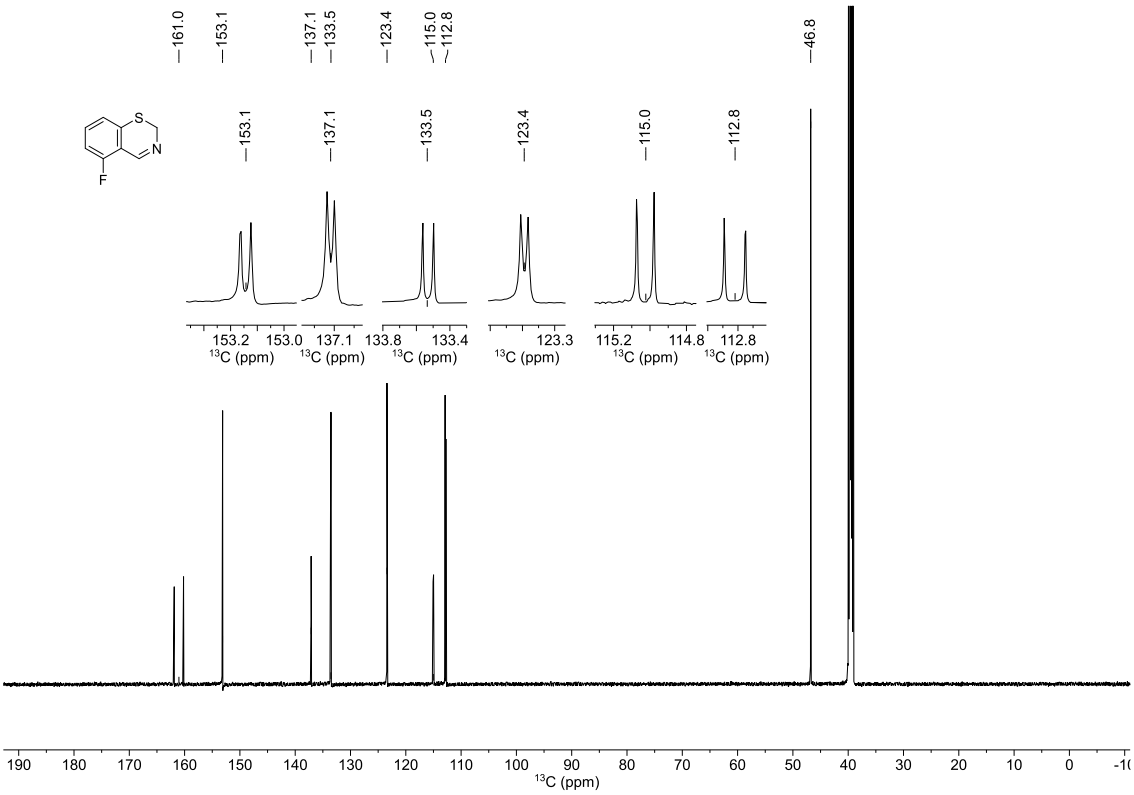


Figure D.111. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (150 MHz, DMSO-d_6) of compound **106b**.

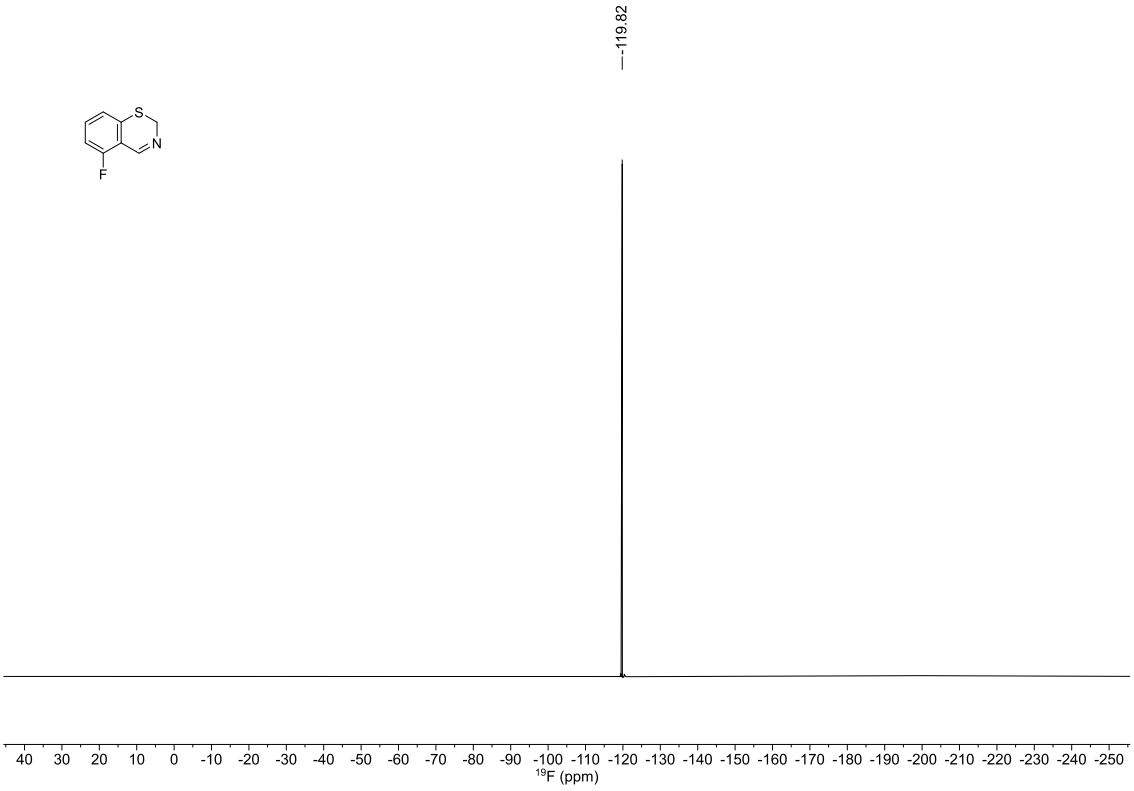


Figure D.112. $^{19}F\{^{1}H\}$ NMR spectrum (283 MHz, DMSO-d_6) of compound **106b**.

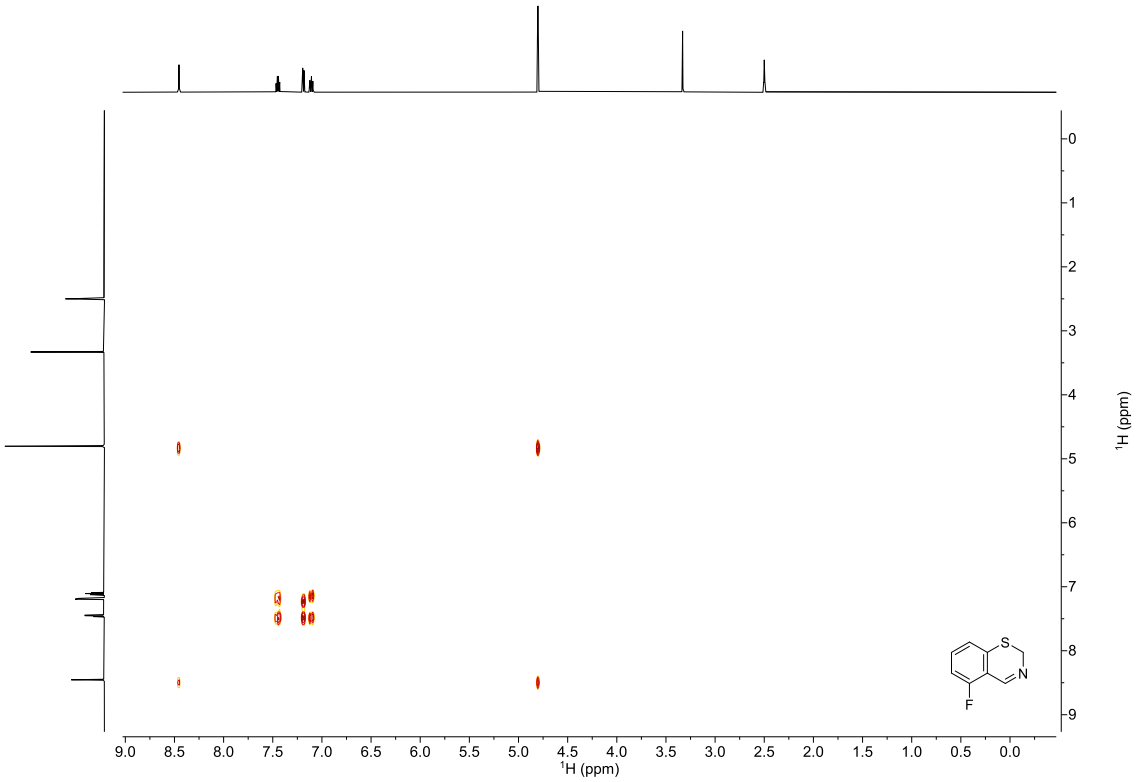


Figure D.113. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (600 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **106b**.

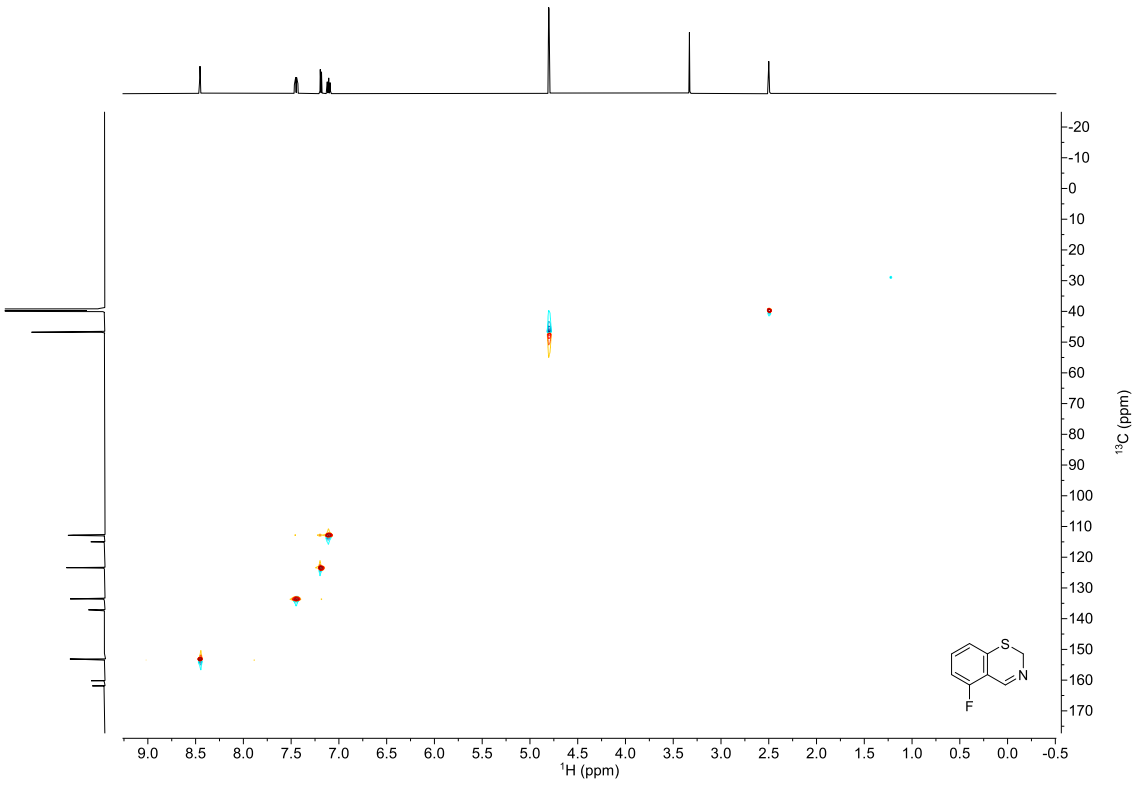


Figure D.114. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **106b**.

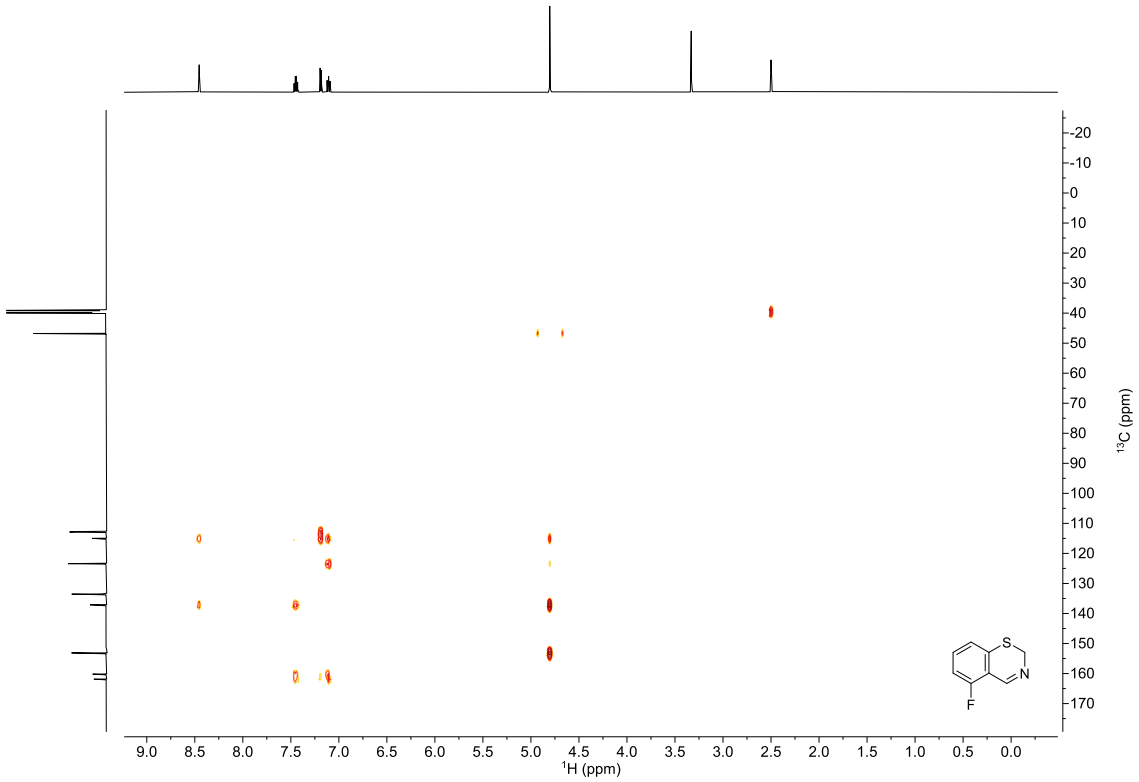


Figure D.115. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, DMSO-d_6) of compound **106b**.

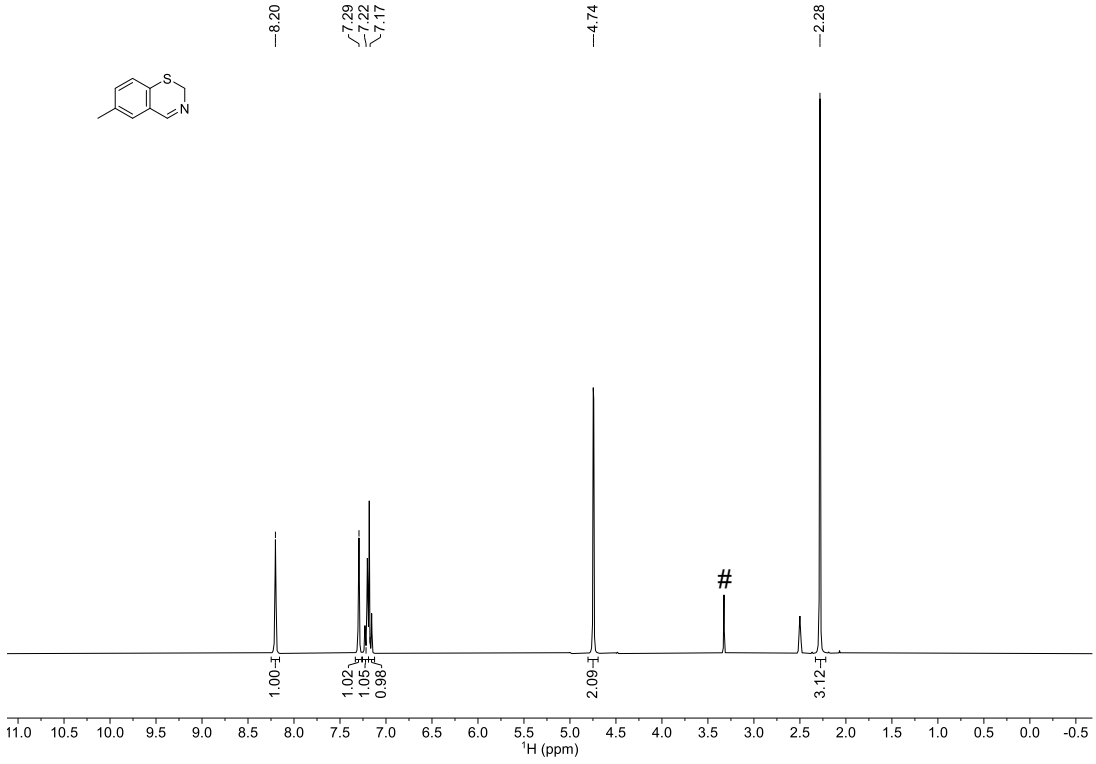


Figure D.116. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **107**. #: H_2O.

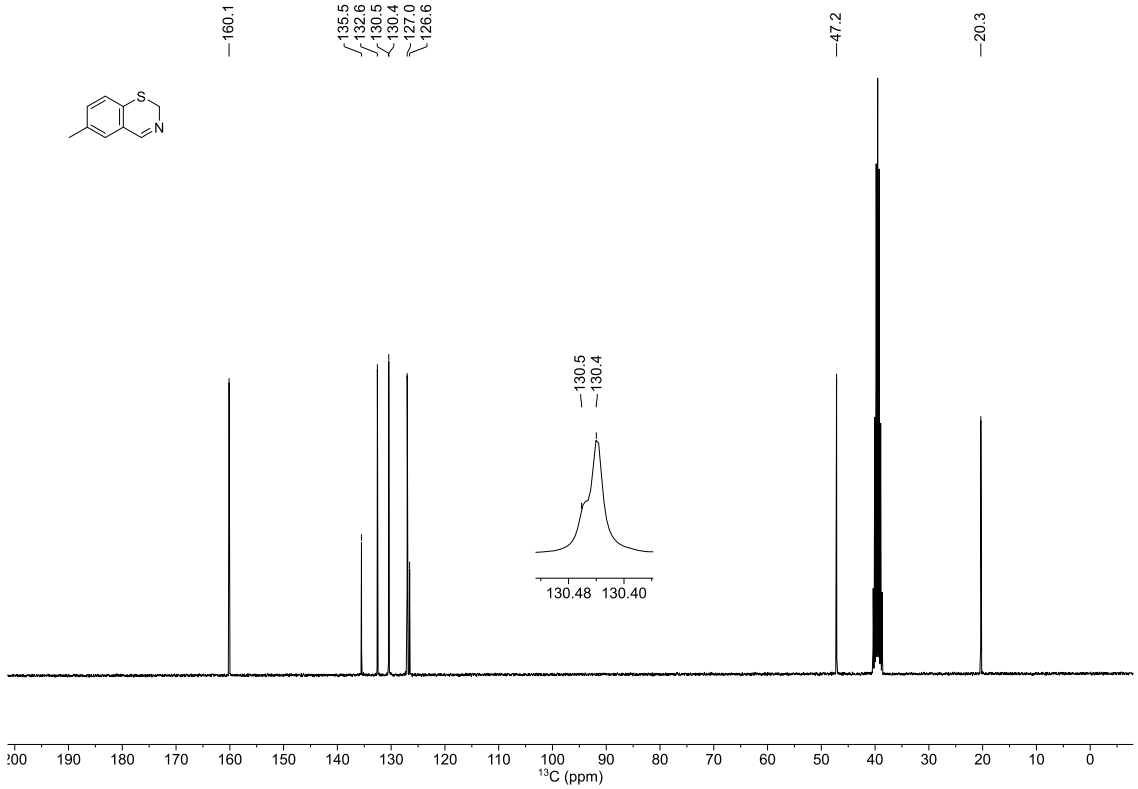


Figure D.117. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **107**.

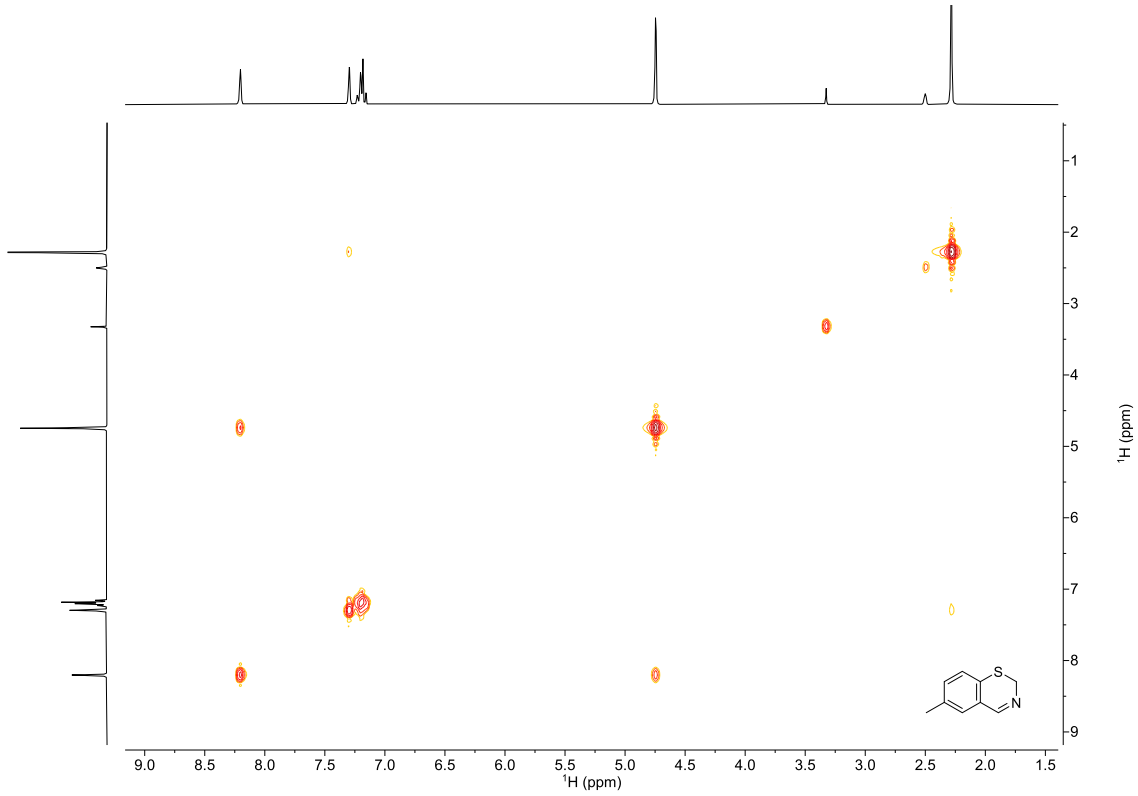


Figure D.118. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **107**.

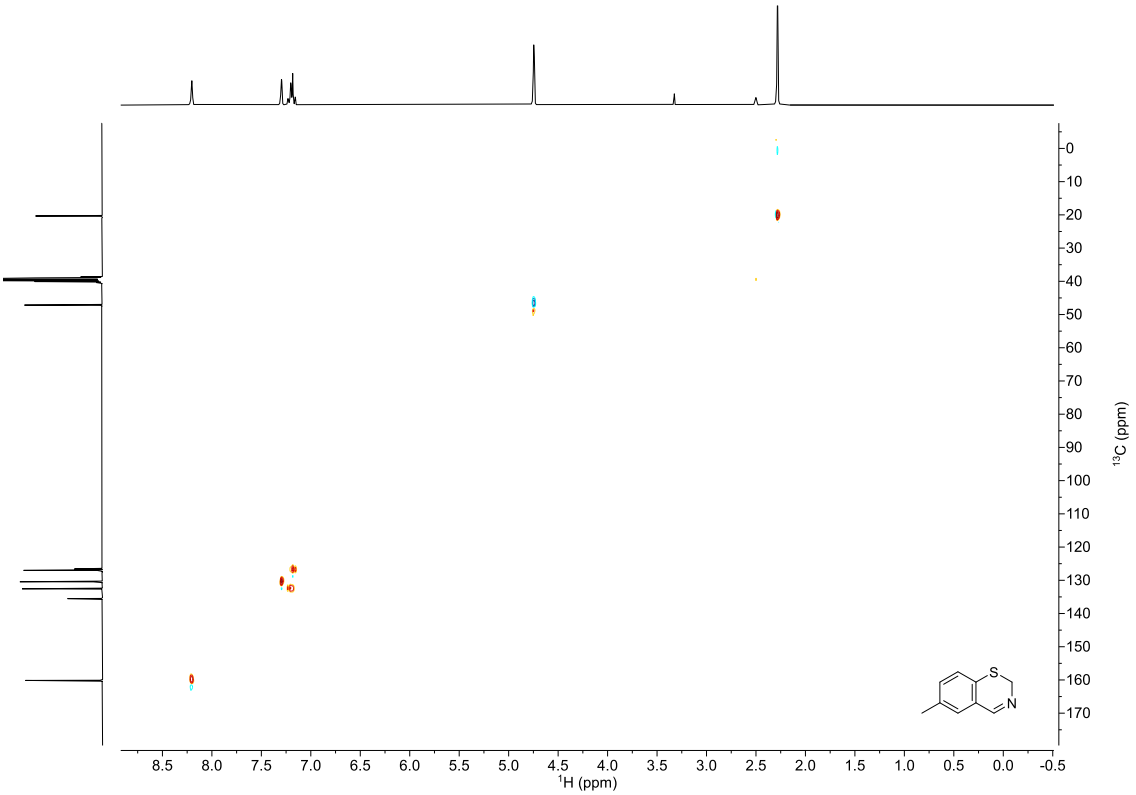


Figure D.119. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **107**.

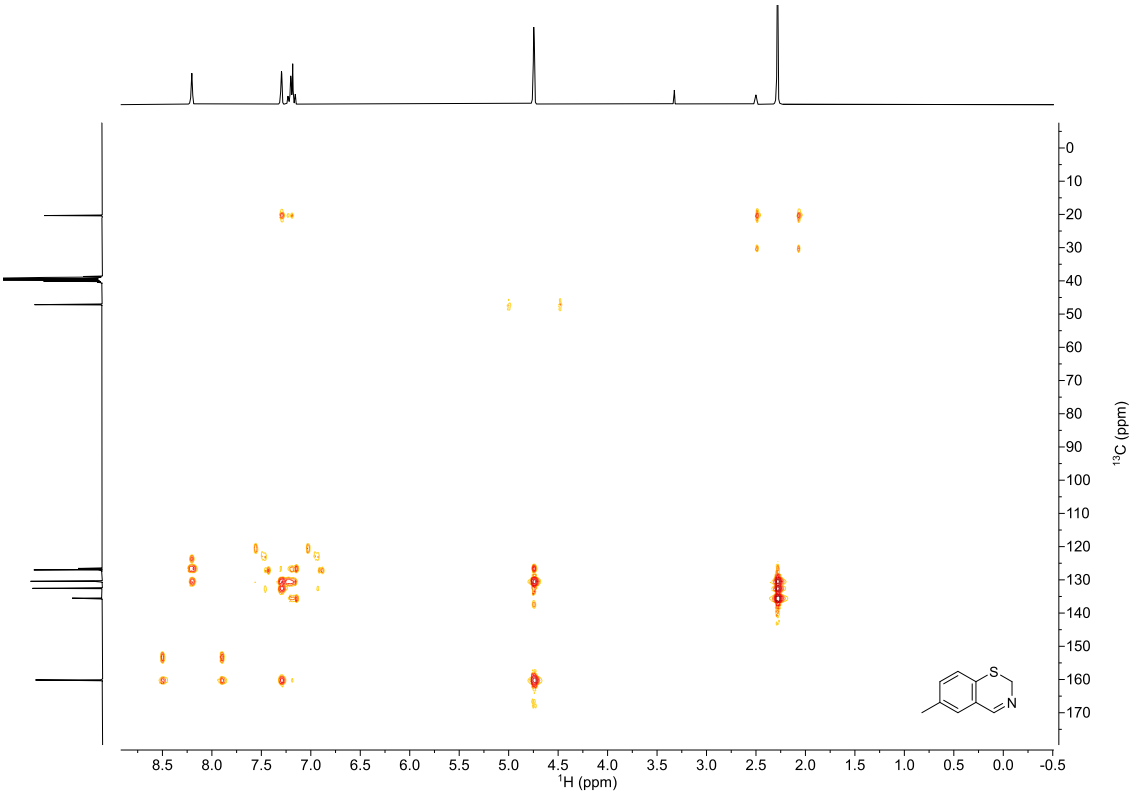


Figure D.120. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **107**.

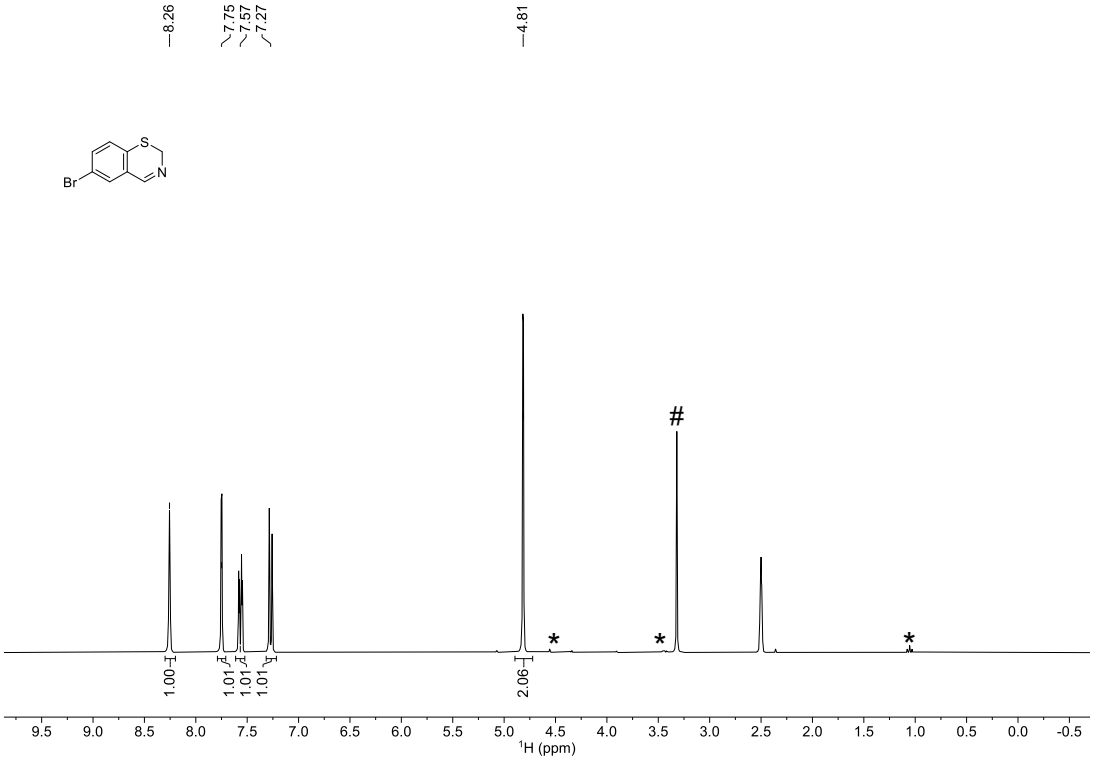


Figure D.121. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **108**. #: H_2O, *: ethanol.

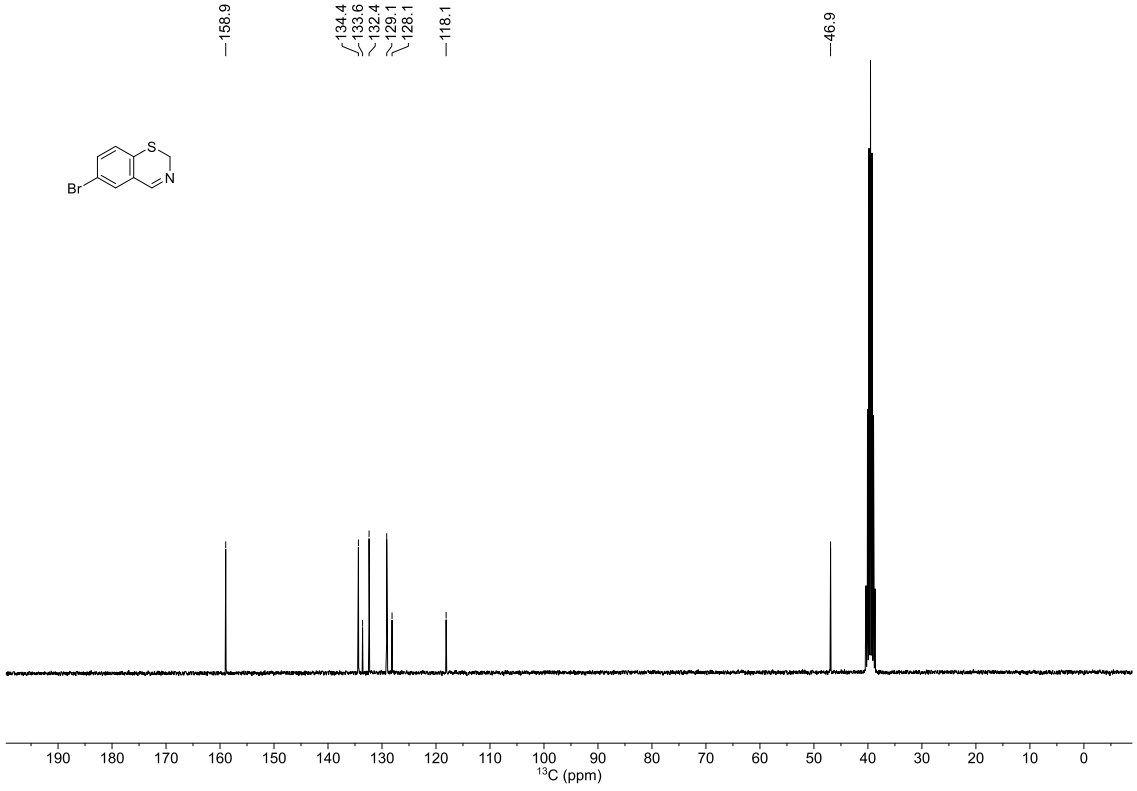


Figure D.122. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **108**.

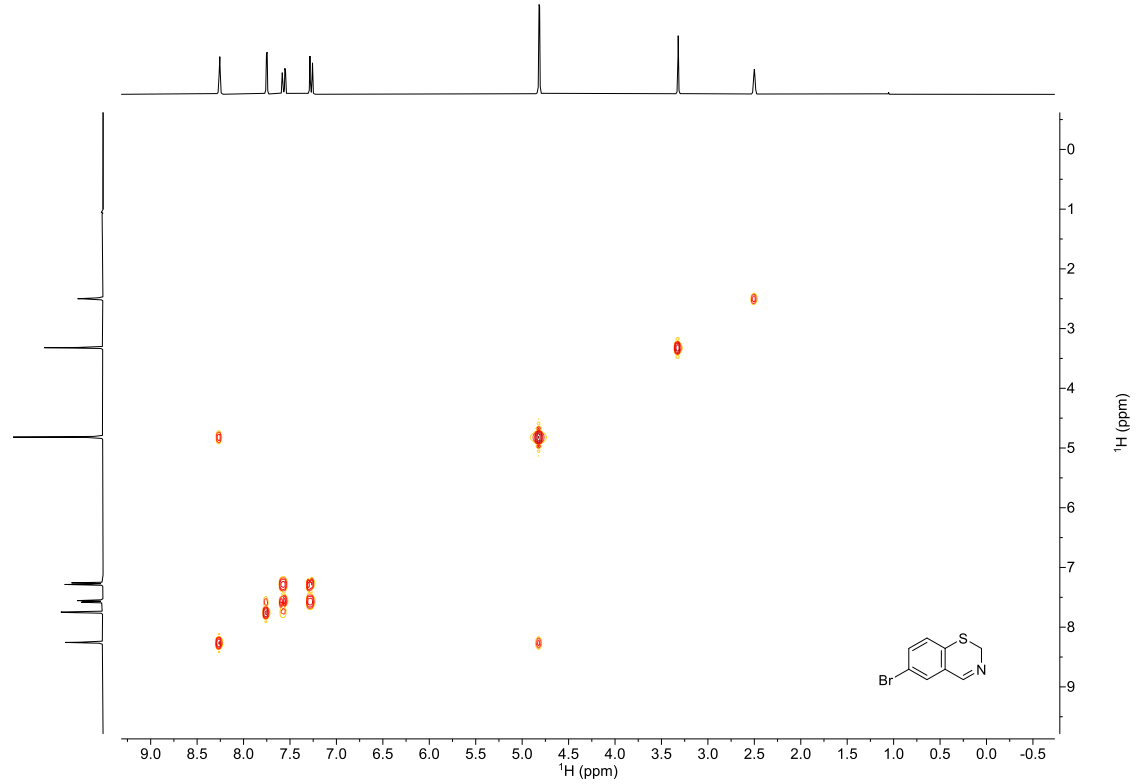


Figure D.123. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **108**.

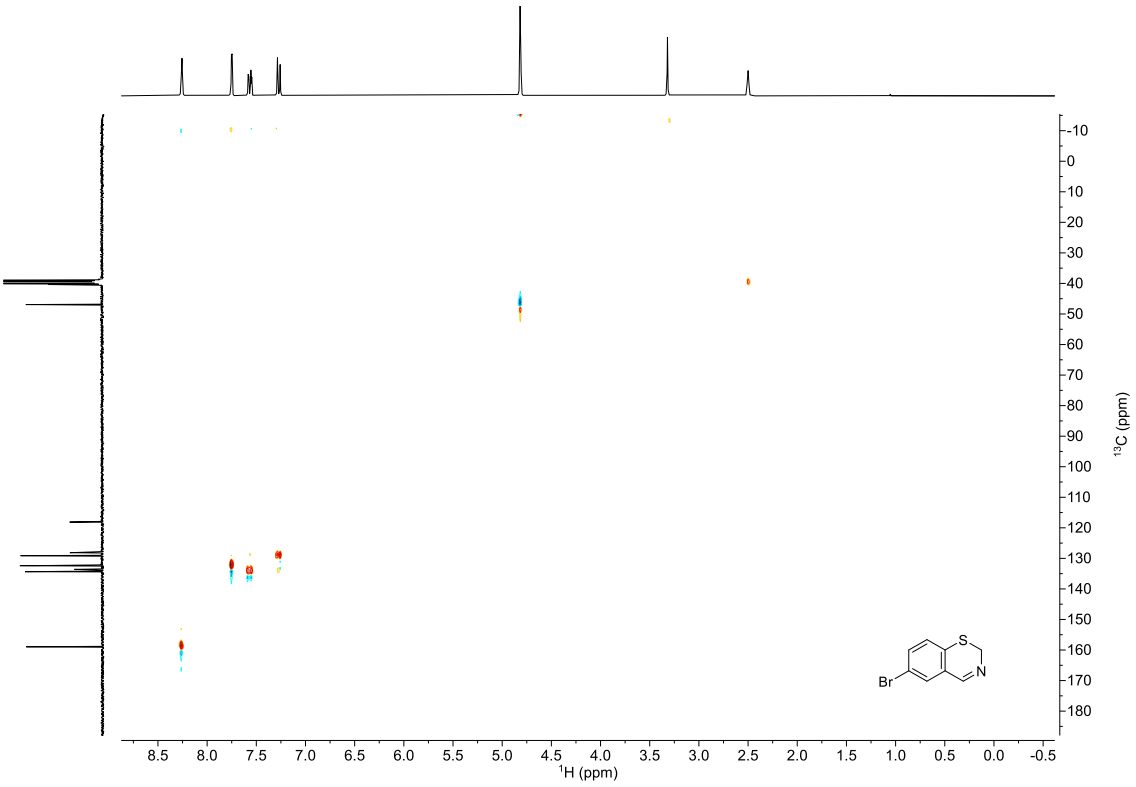


Figure D.124. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **108**.

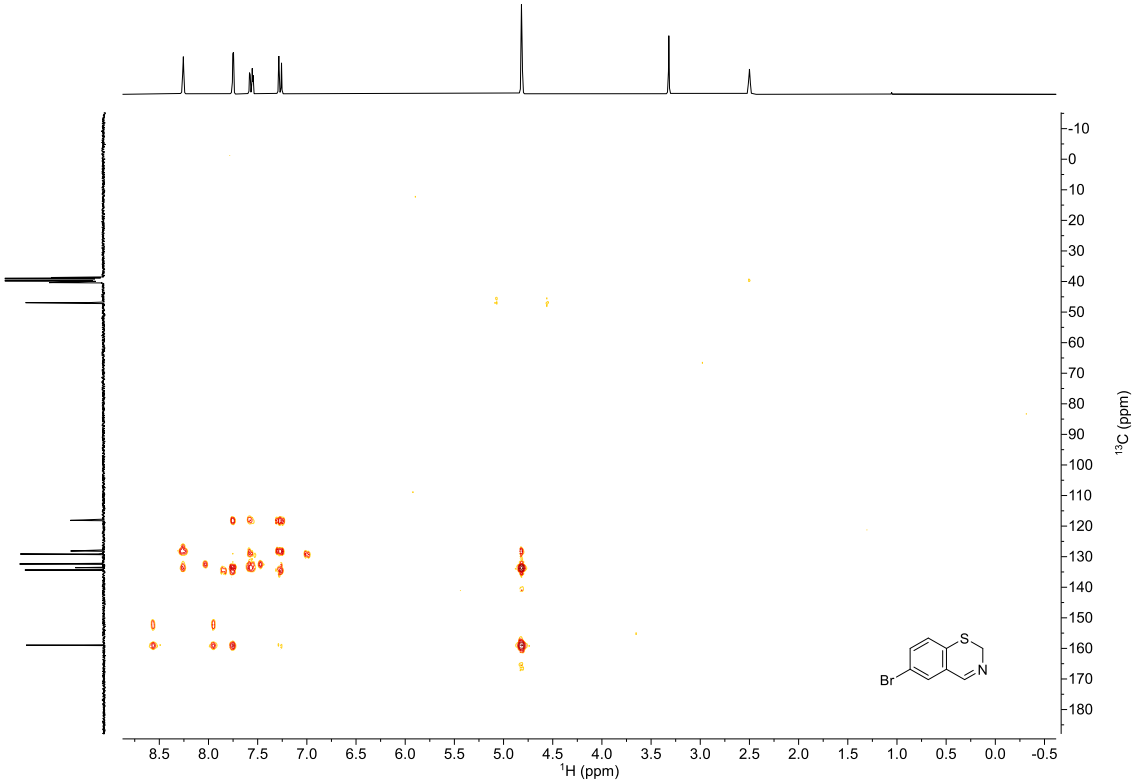


Figure D.125. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **108**.

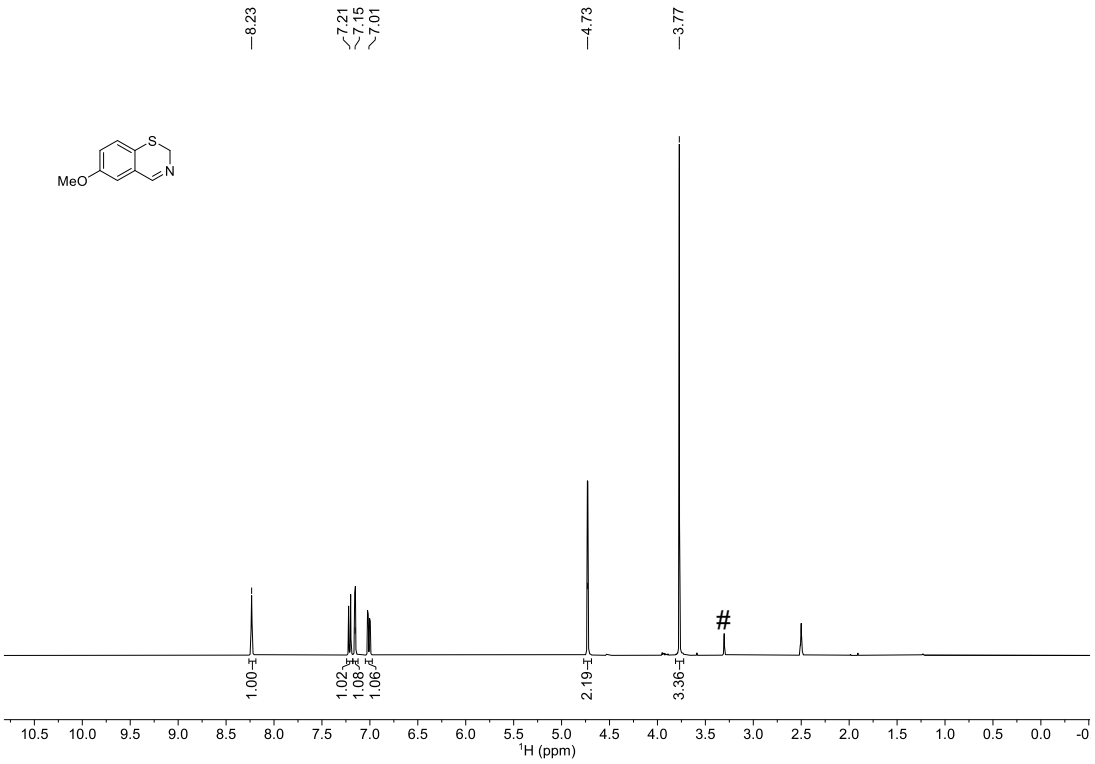


Figure D.126. ^{1}H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **109**. #: H_2O.

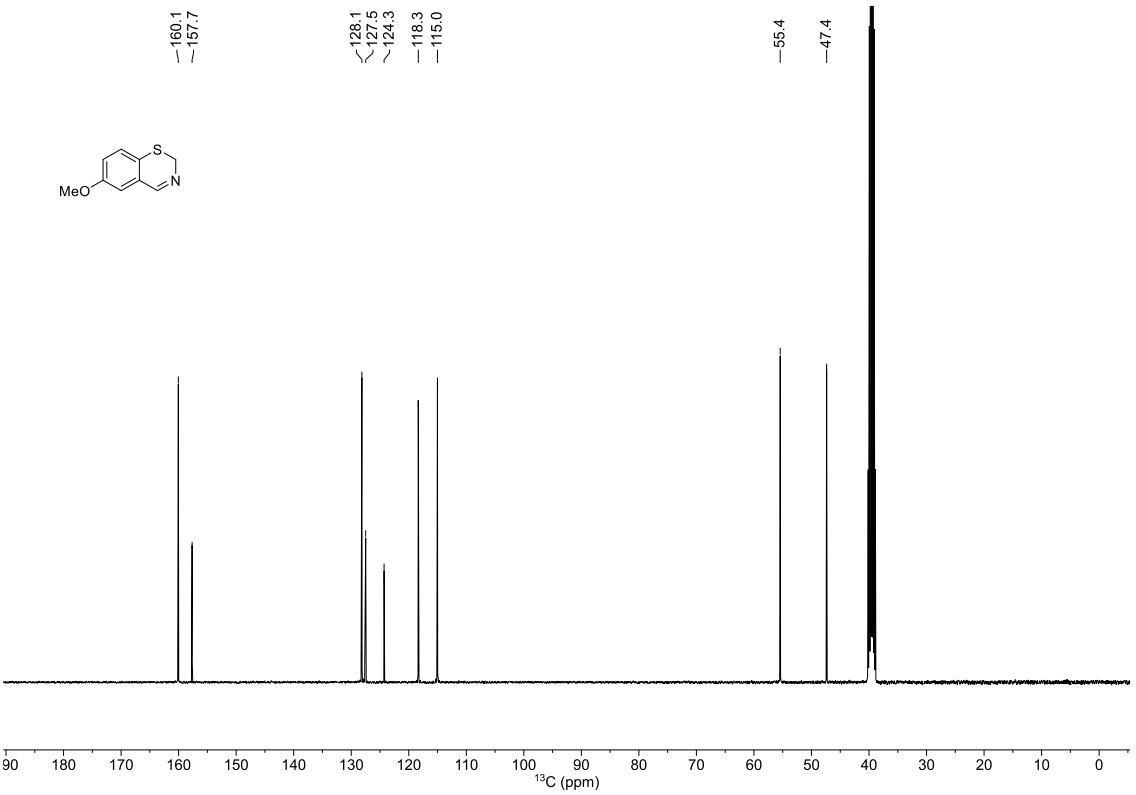


Figure D.127. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (100 MHz, DMSO-d_6) of compound **109**.

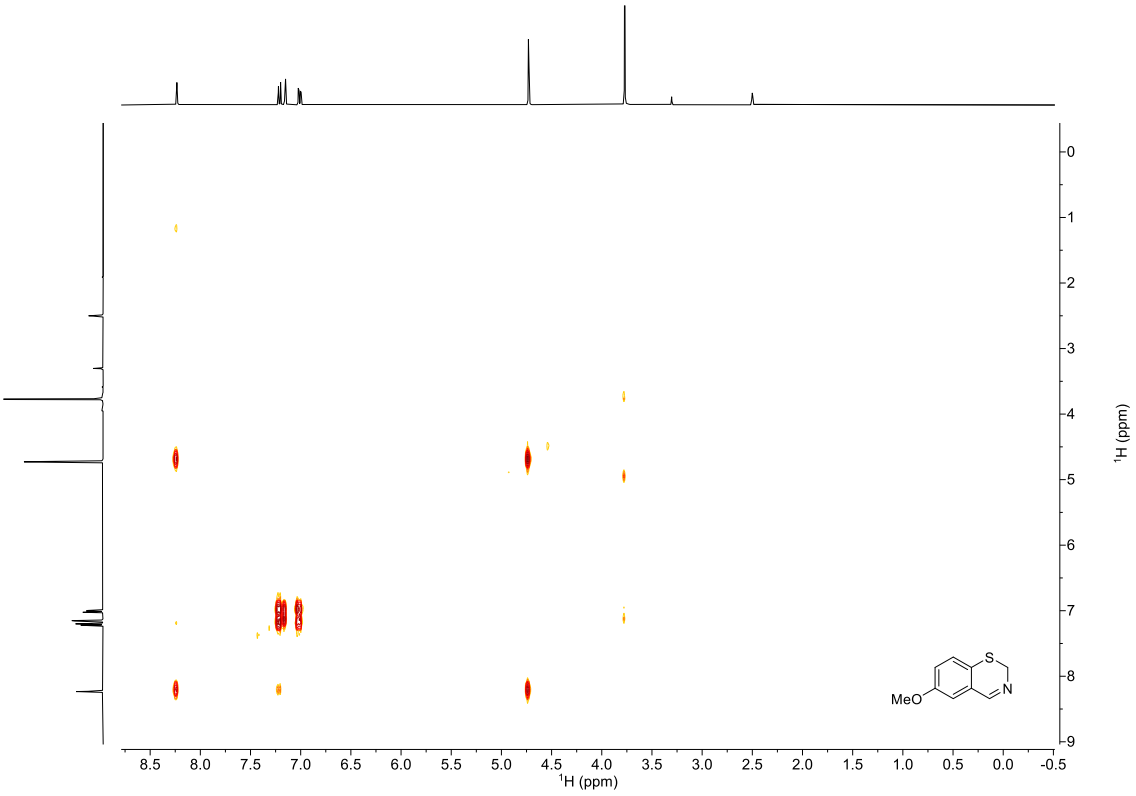


Figure D.128. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (400 MHz, DMSO-d_6) of compound **109**.

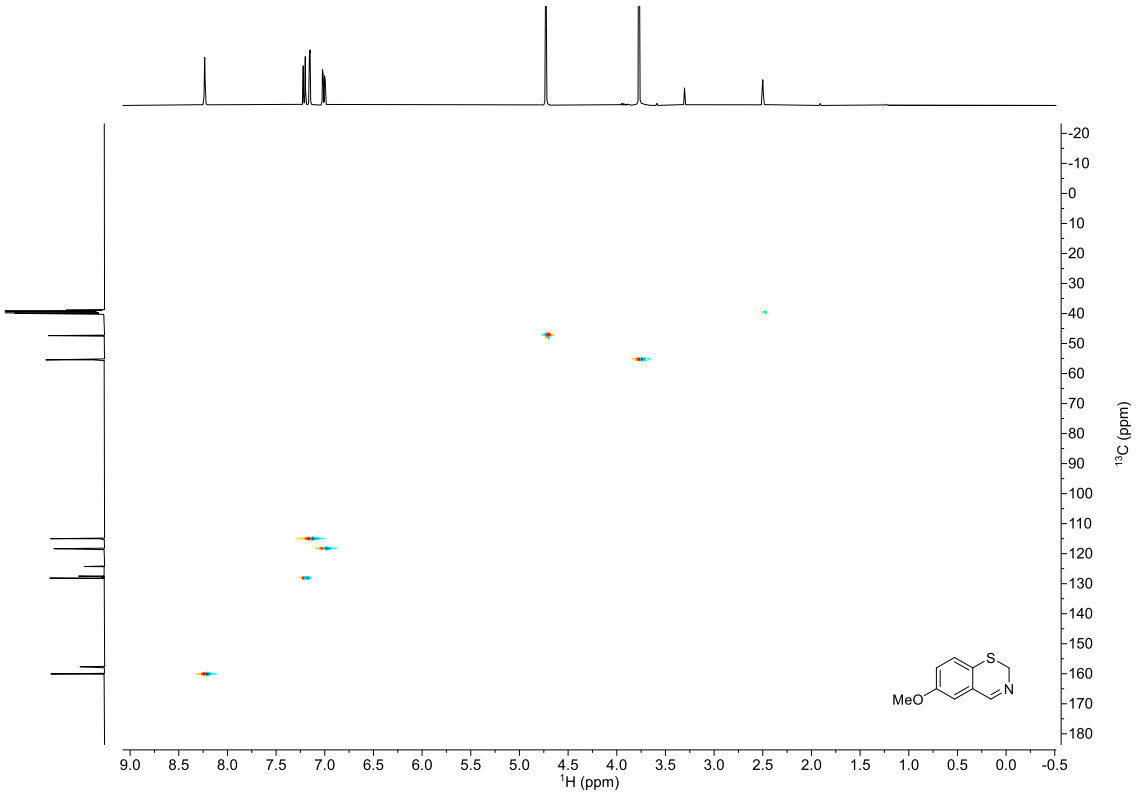


Figure D.129. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **109**.

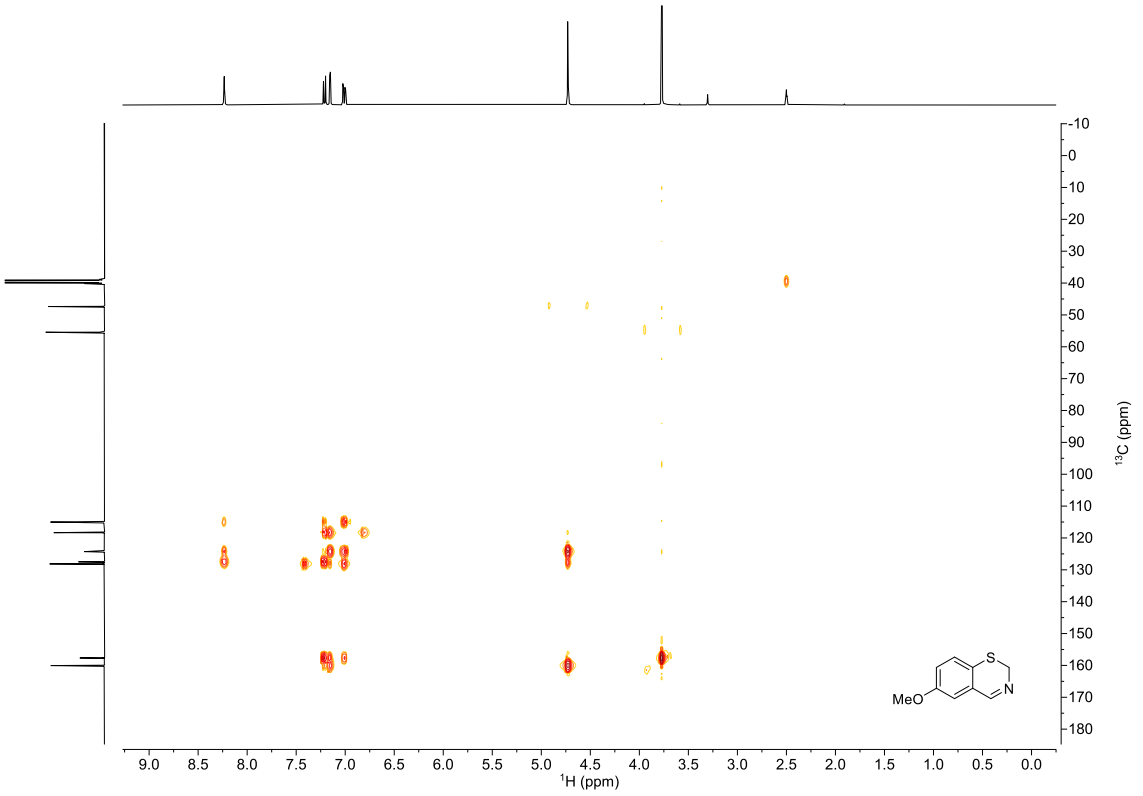


Figure D.130. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **109**.

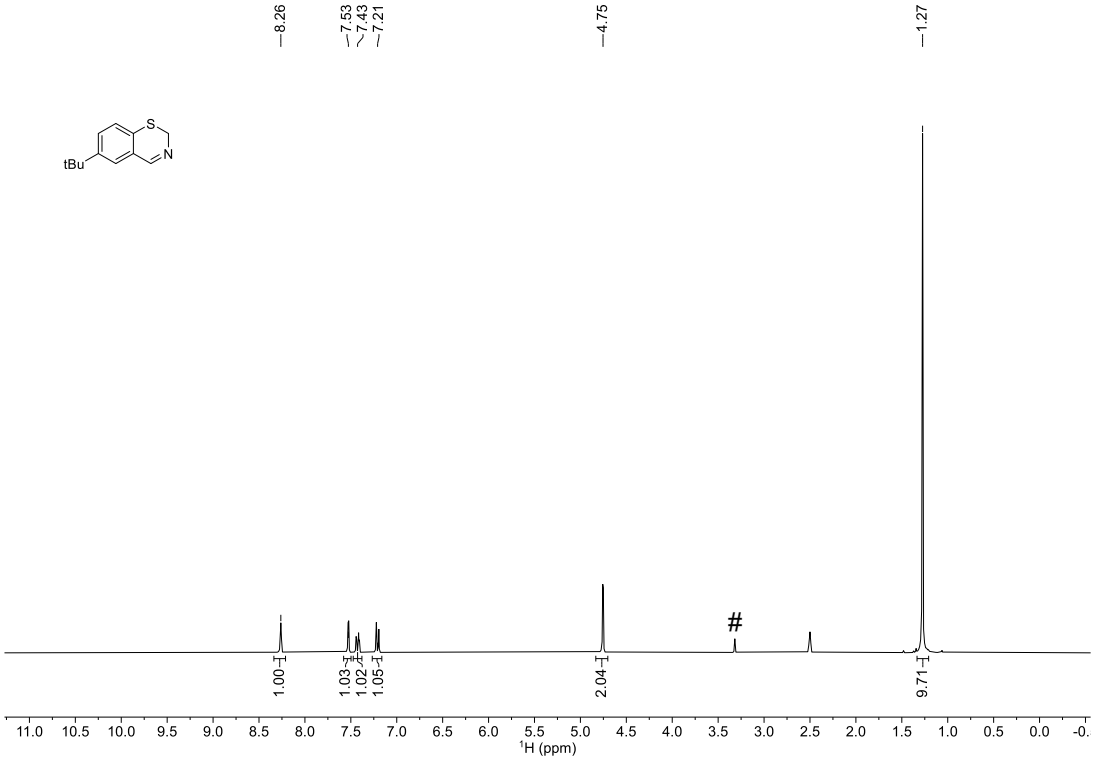


Figure D.131. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **110**. #: H_2O.

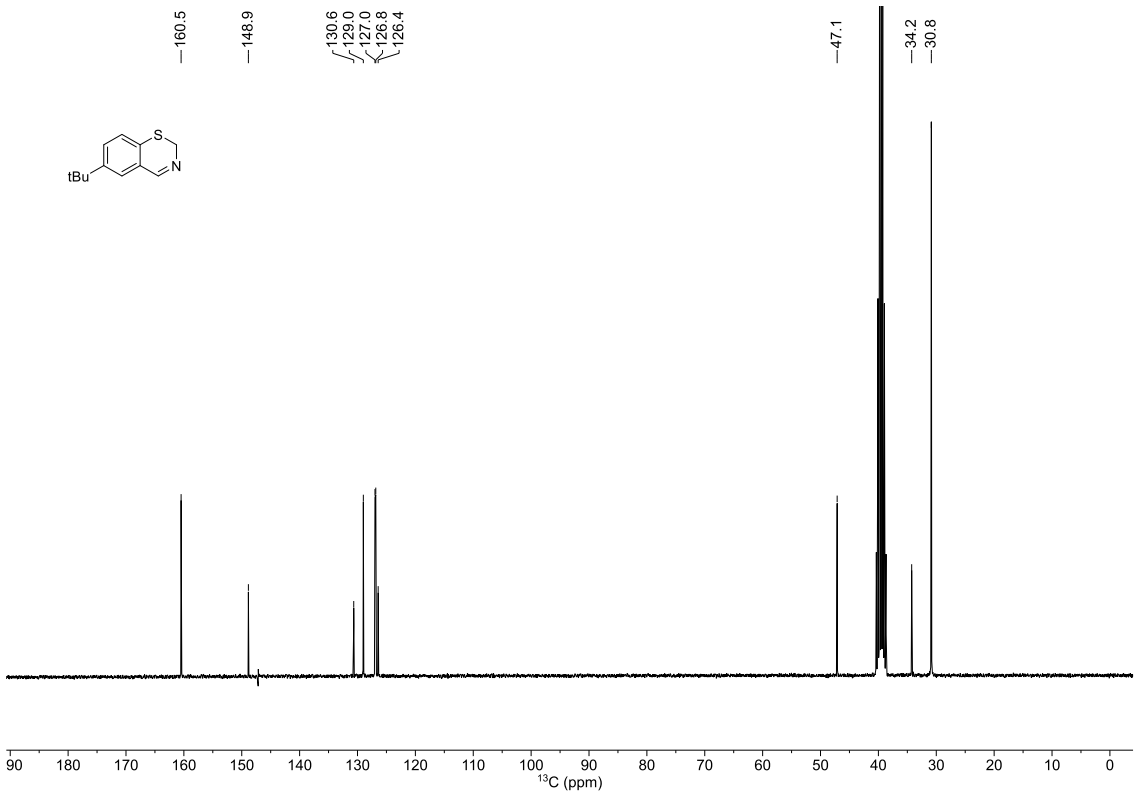


Figure D.132. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **110**.

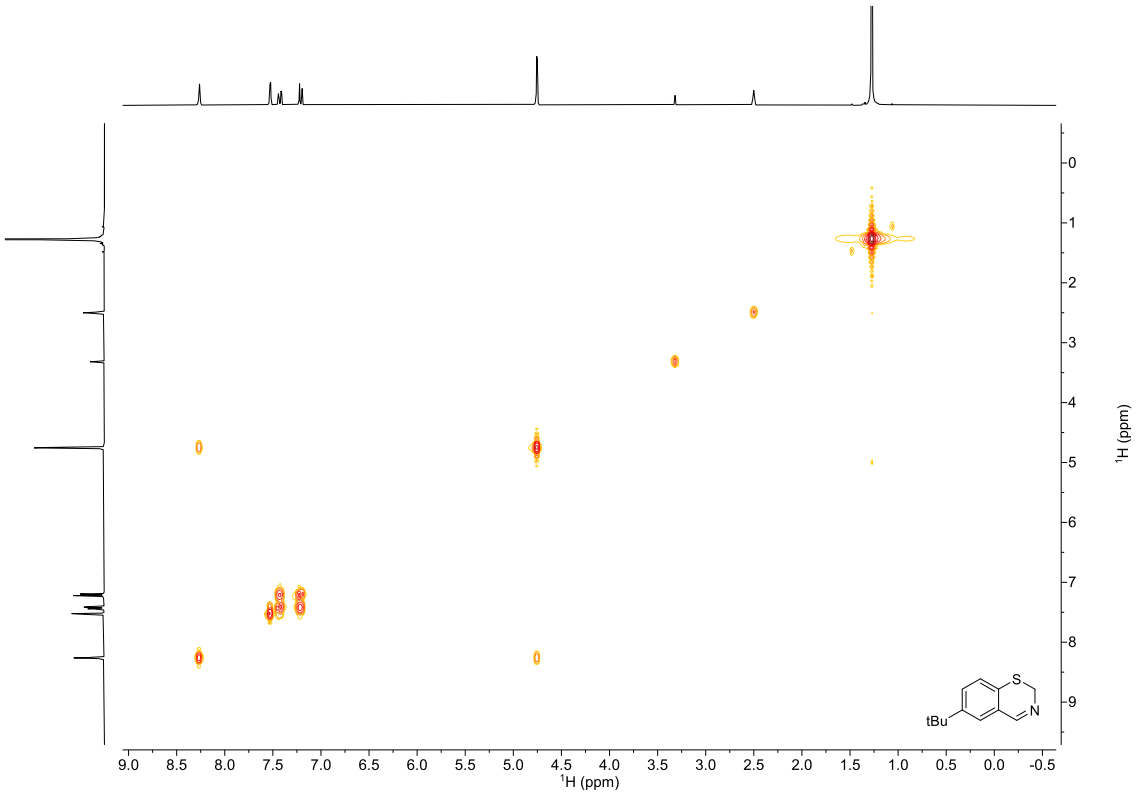


Figure D.133. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **110**.

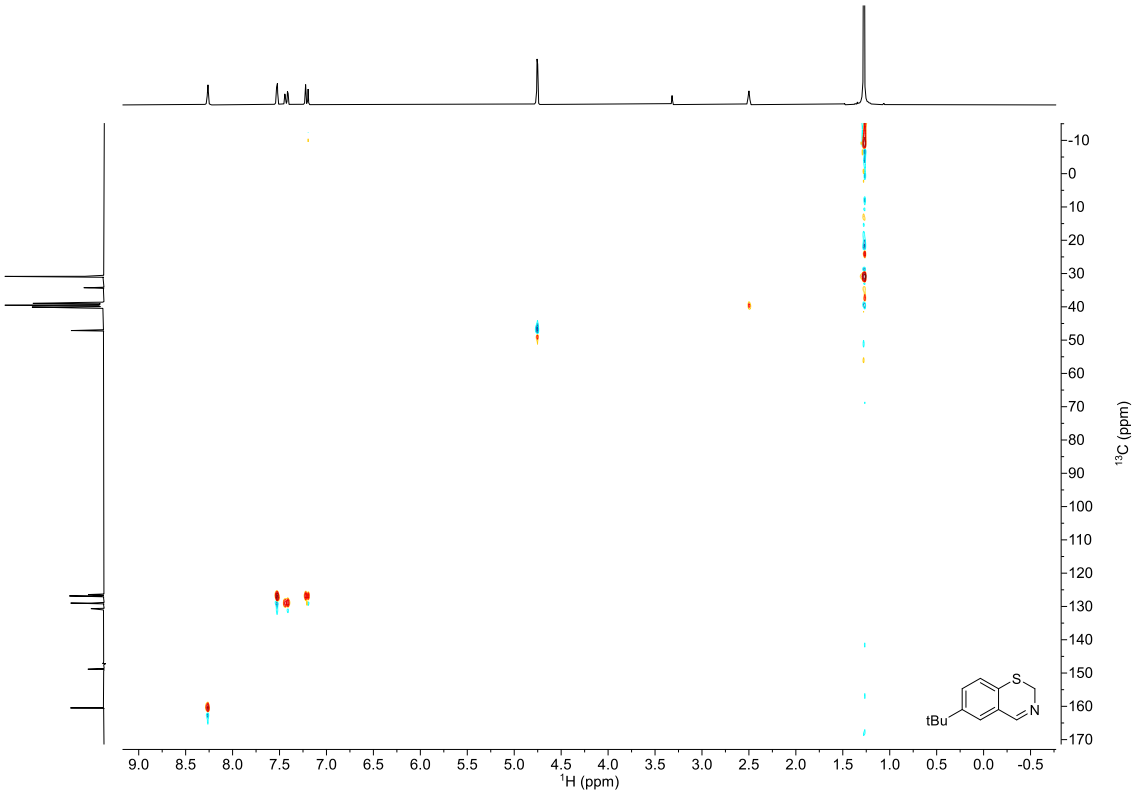


Figure D.134. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d_6) of compound **110**.

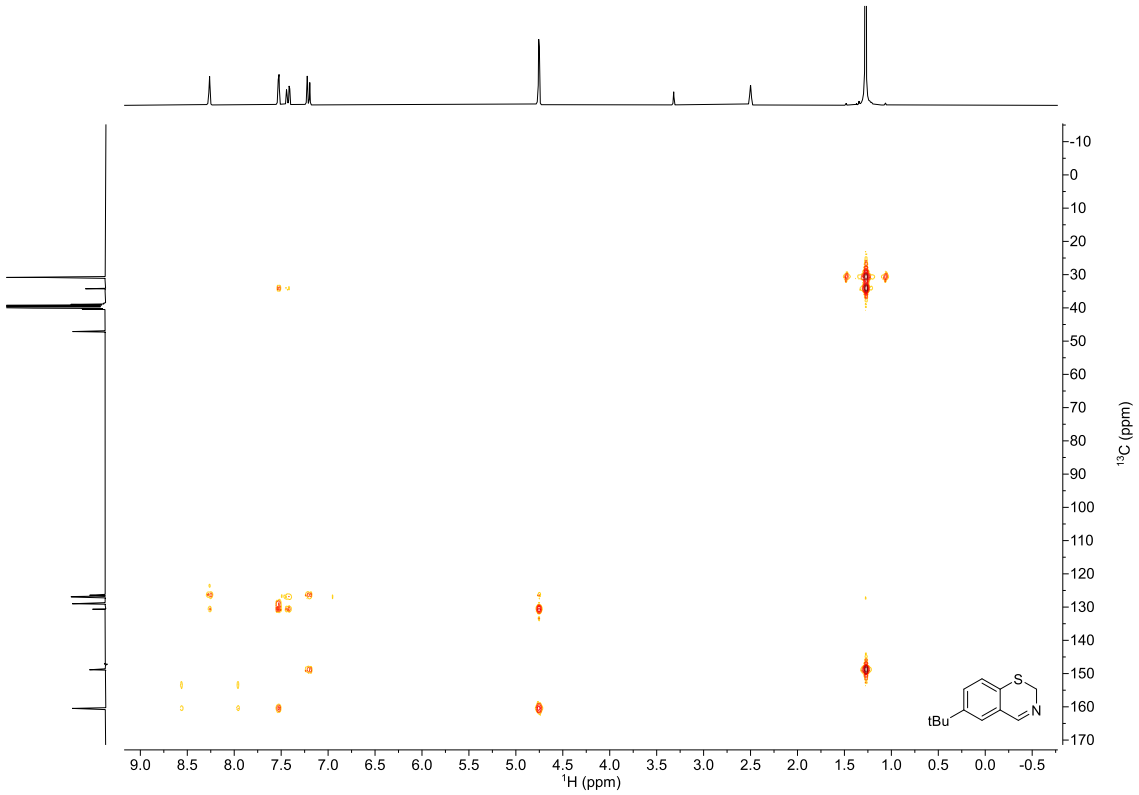


Figure D.135. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **110**.

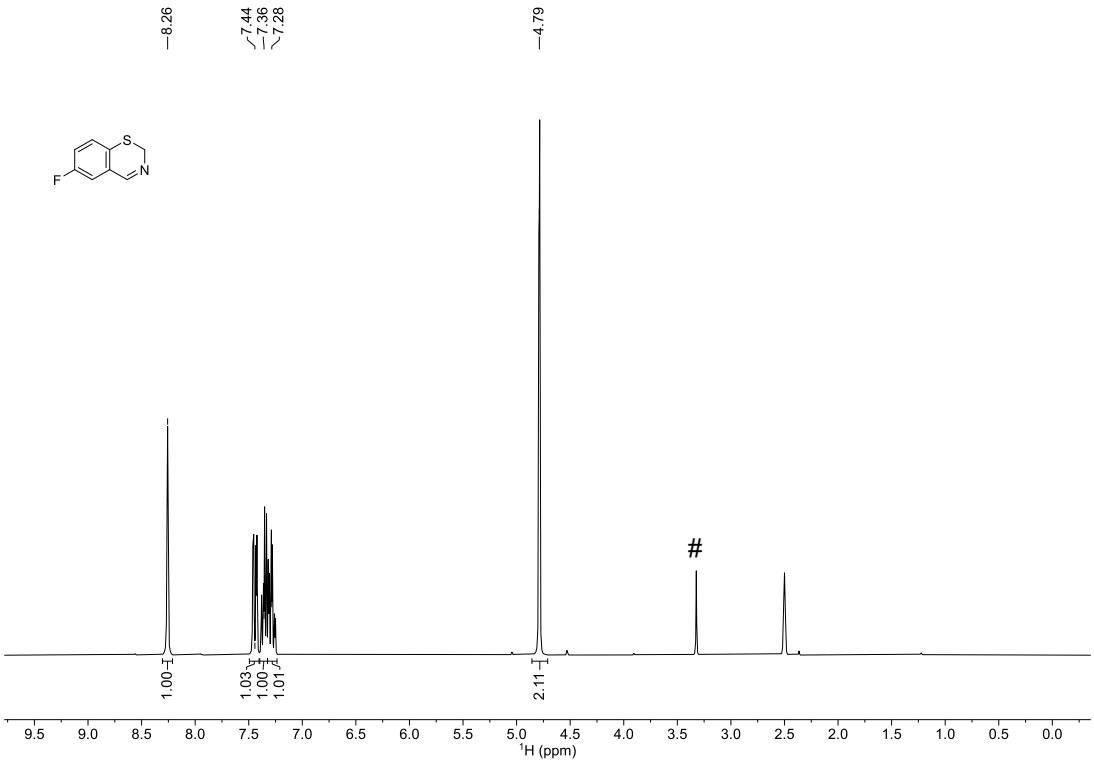


Figure D.136. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **111**. #: H_2O.

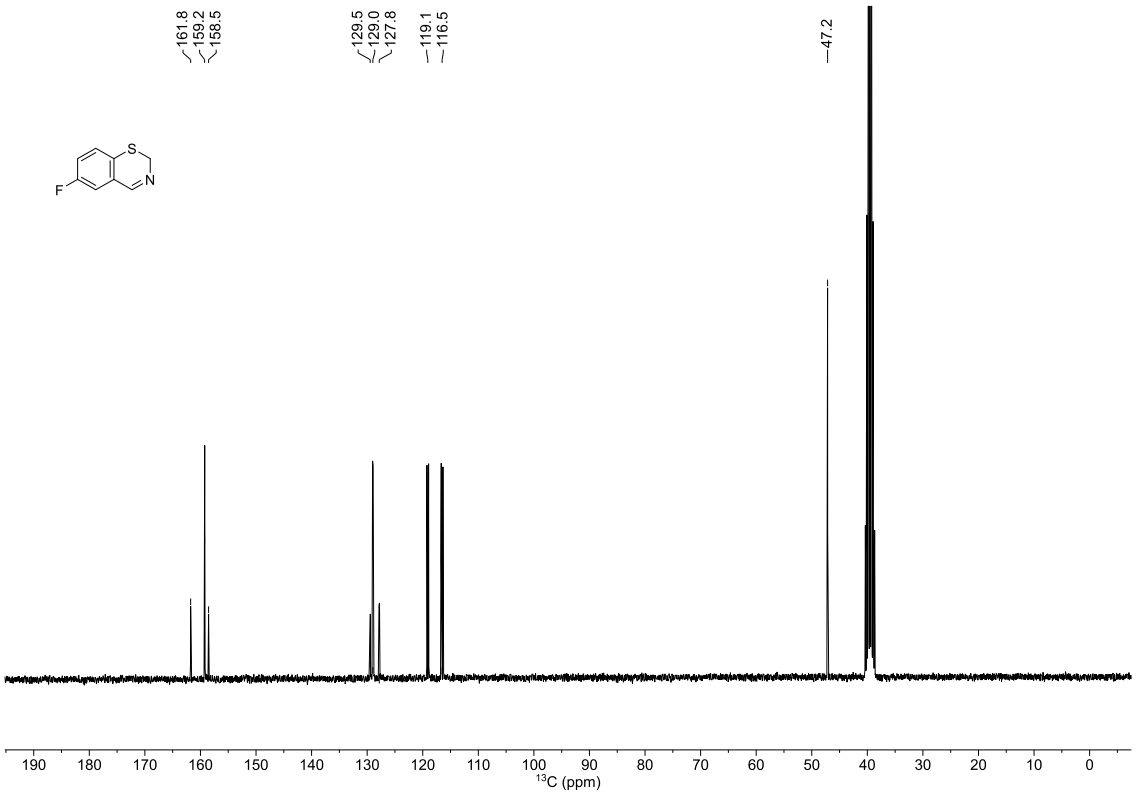


Figure D.137. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **111**.

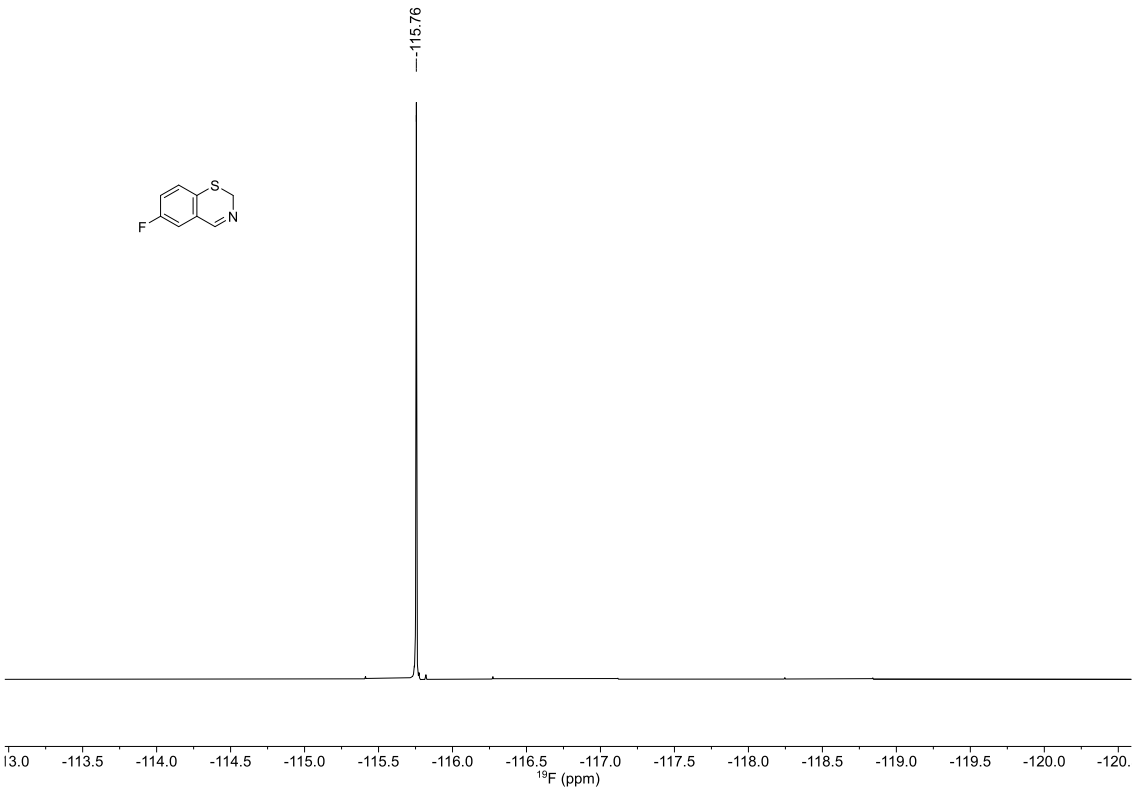


Figure D.138. ^{19}F NMR spectrum (283 MHz, DMSO-d_6) of compound **111**.

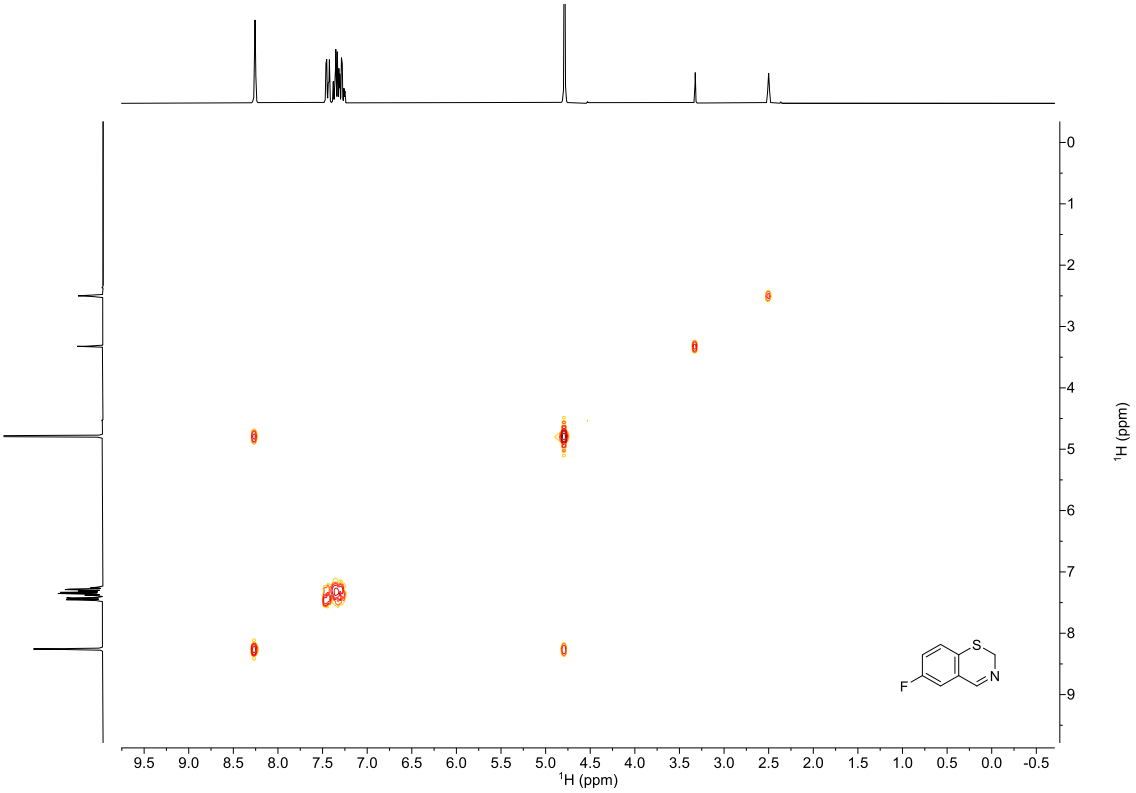


Figure D.139. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **111**.

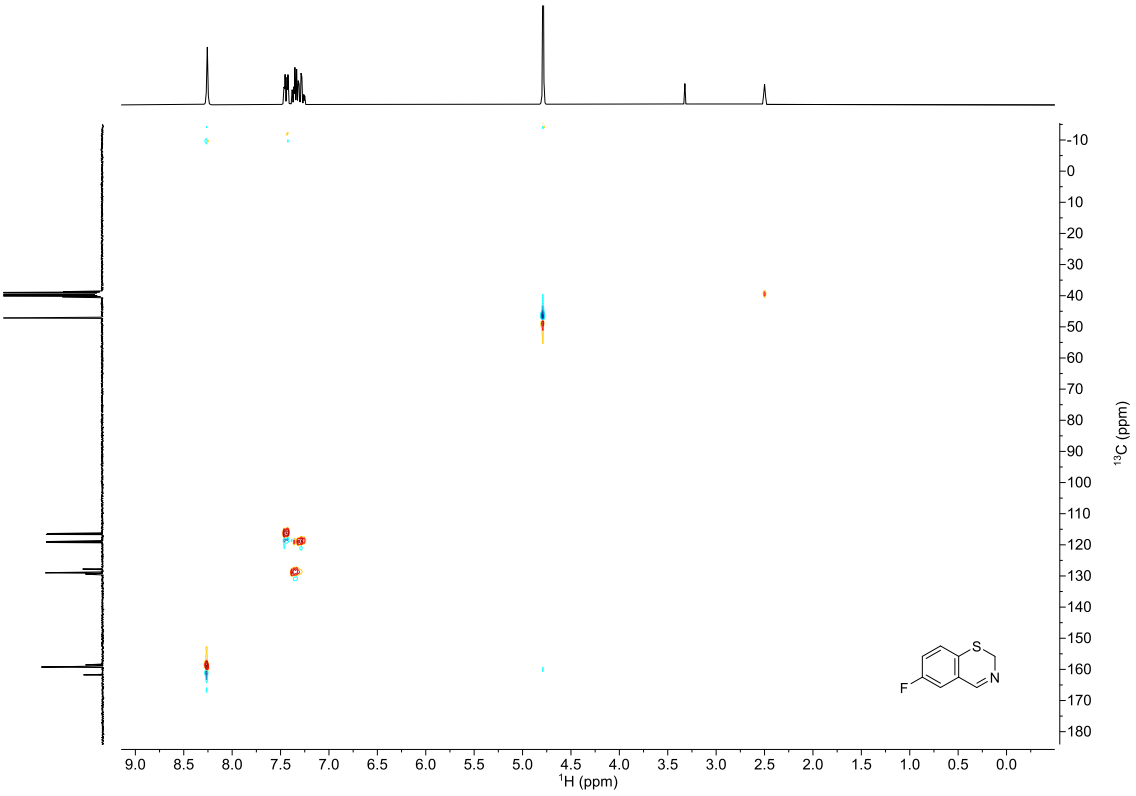


Figure D.140. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **111**.

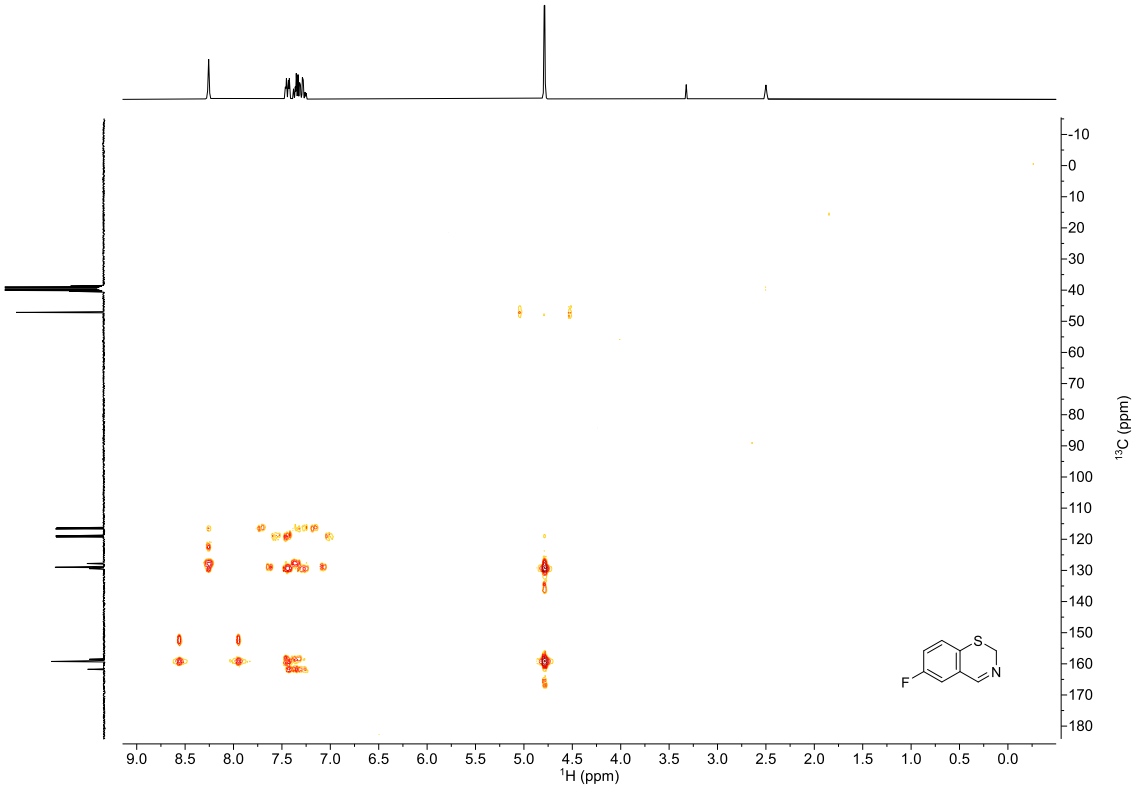


Figure D.141. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **111**.

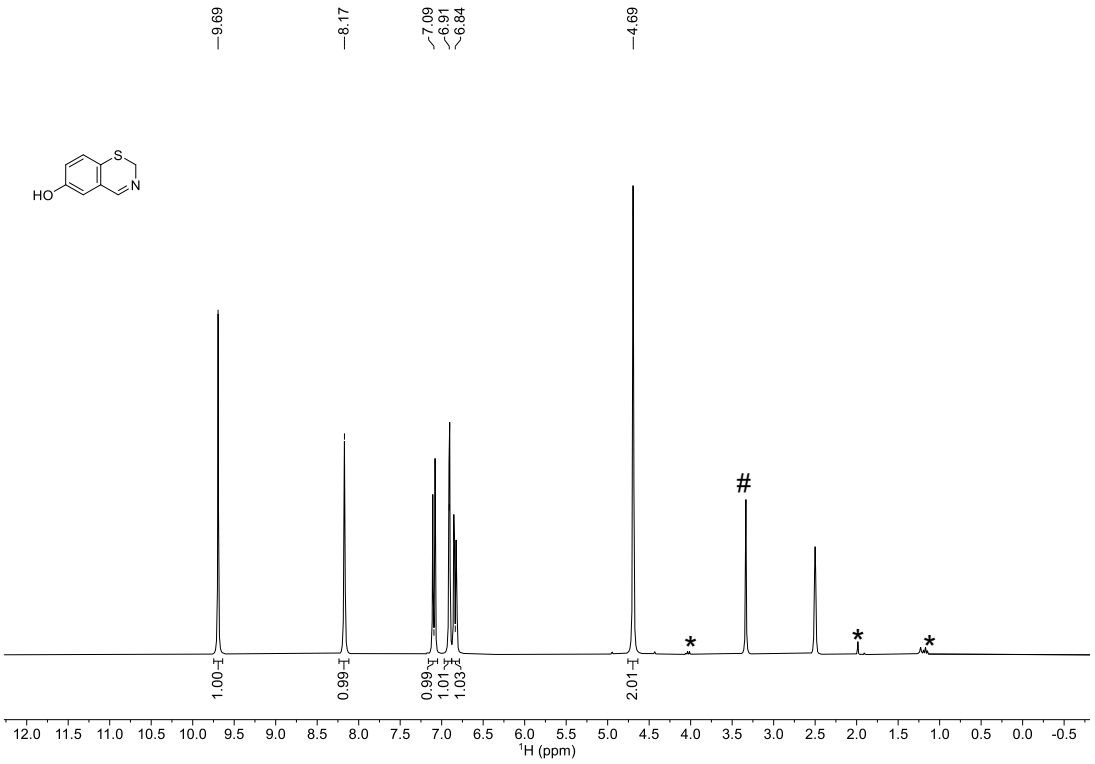


Figure D.142. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **112**. #: H_2O, *: ethyl acetate.

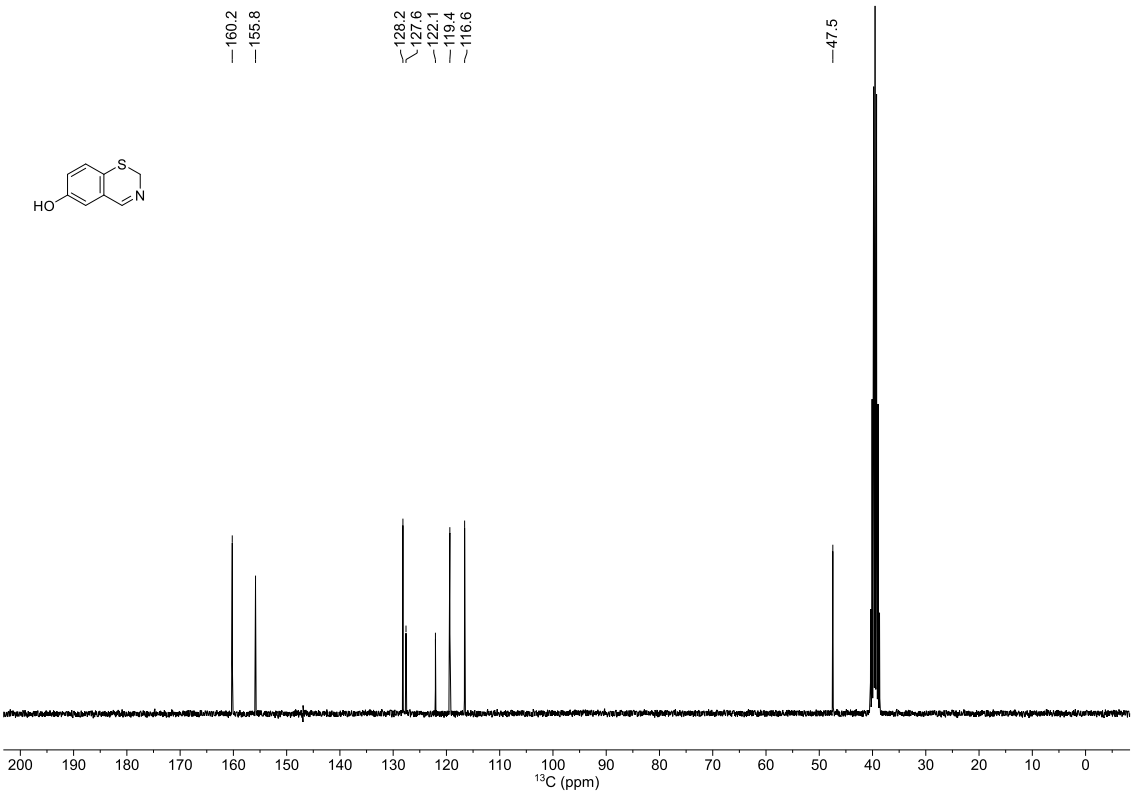


Figure D.143. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **112**.

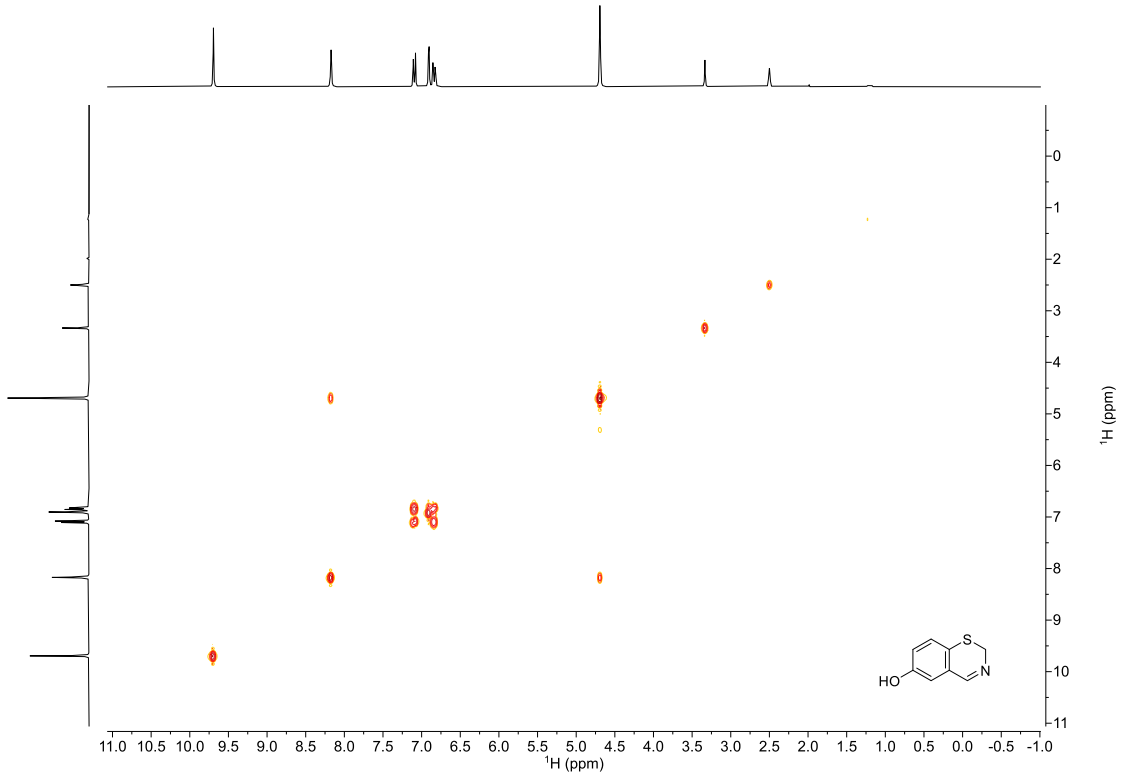


Figure D.144. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **112**.

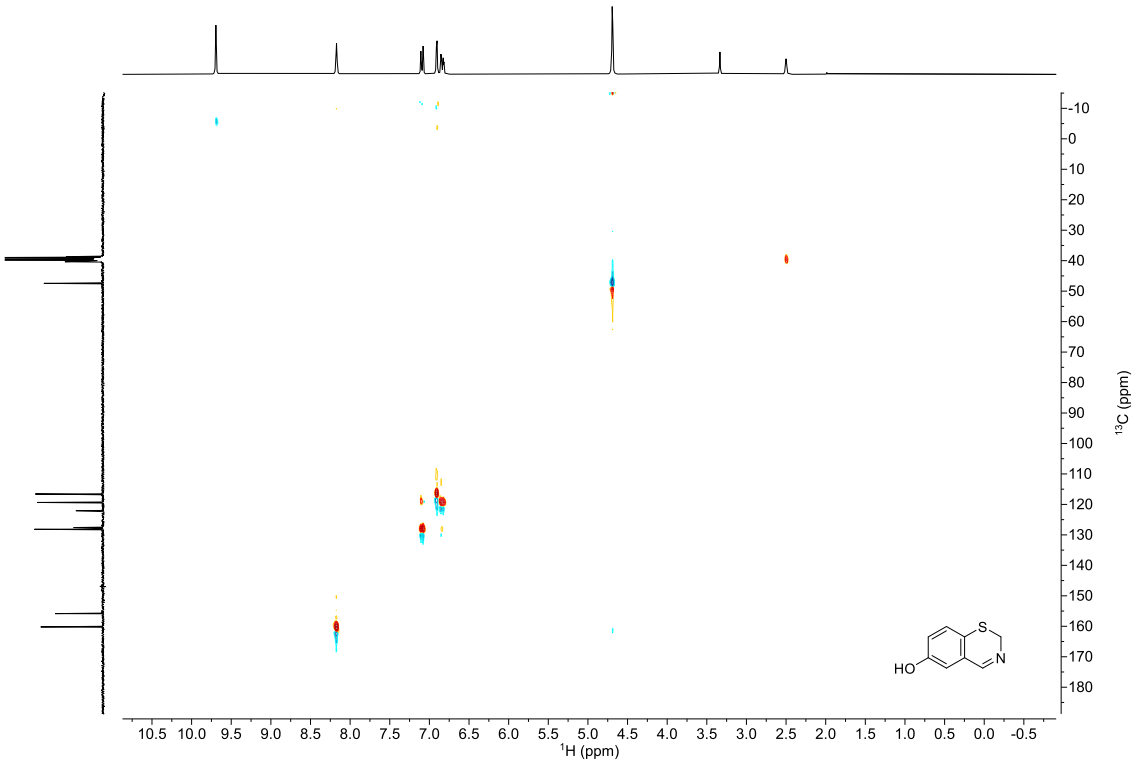


Figure D.145. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **112**.

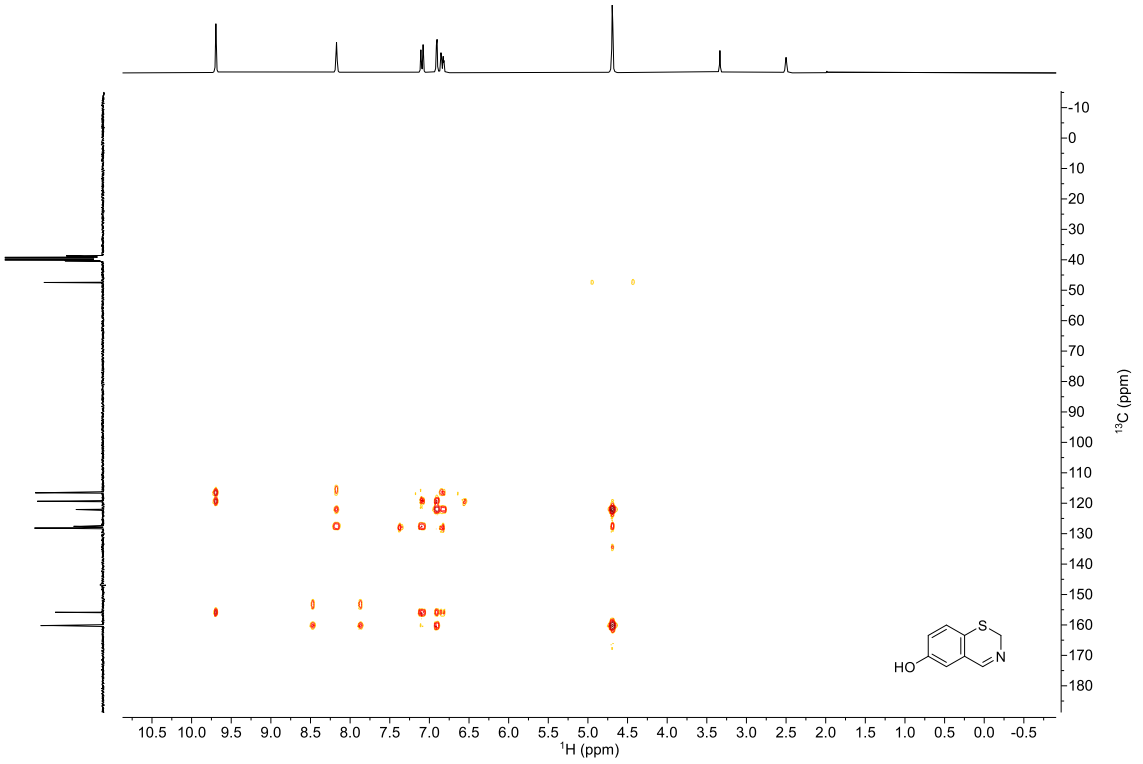


Figure D.146. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **112**.

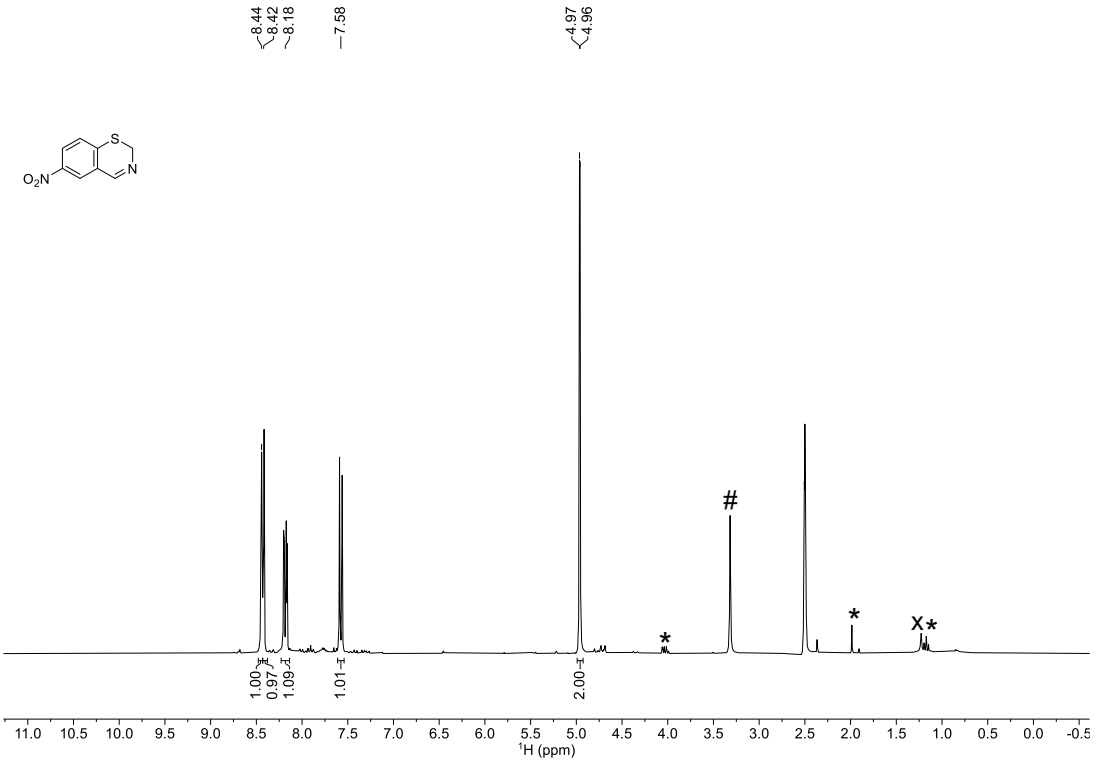


Figure D.147. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **113a**. #: H_2O, *: ethyl acetate, x: *n*-pentane.

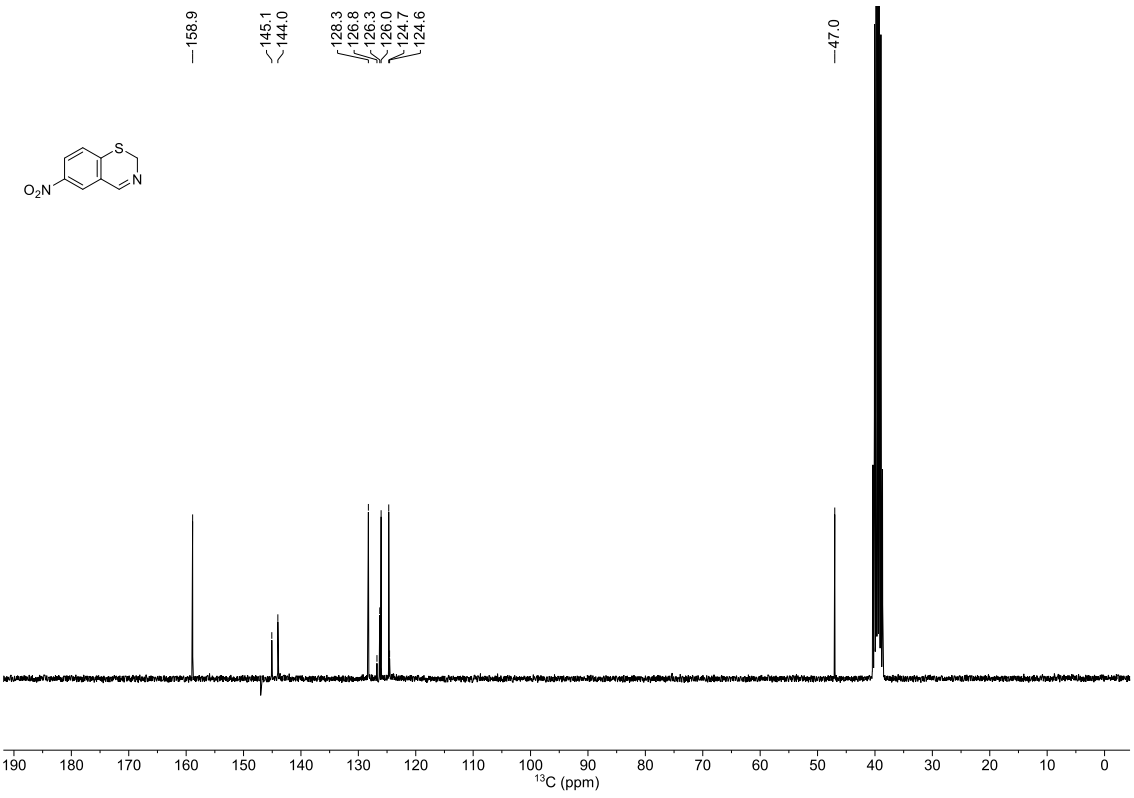


Figure D.148. ^{13}C{^{1}H} NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **113a**.

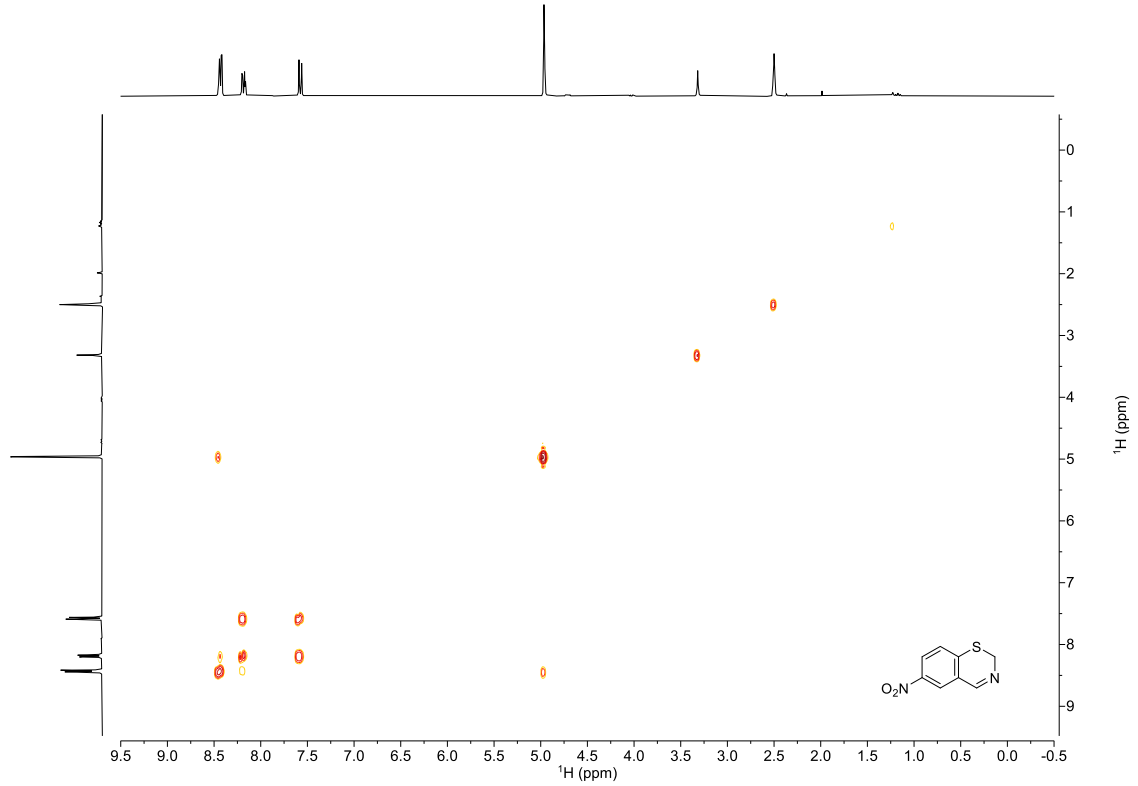


Figure D.149. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **113a**.

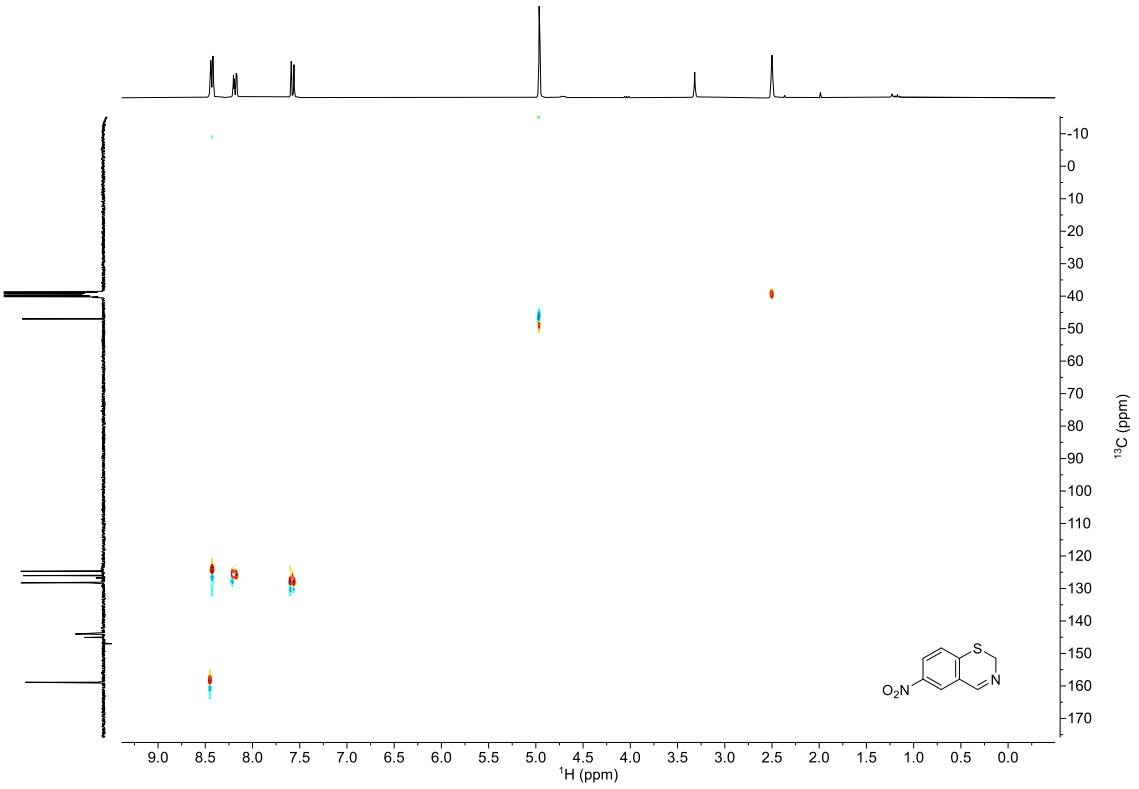


Figure D.150. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **113a**.

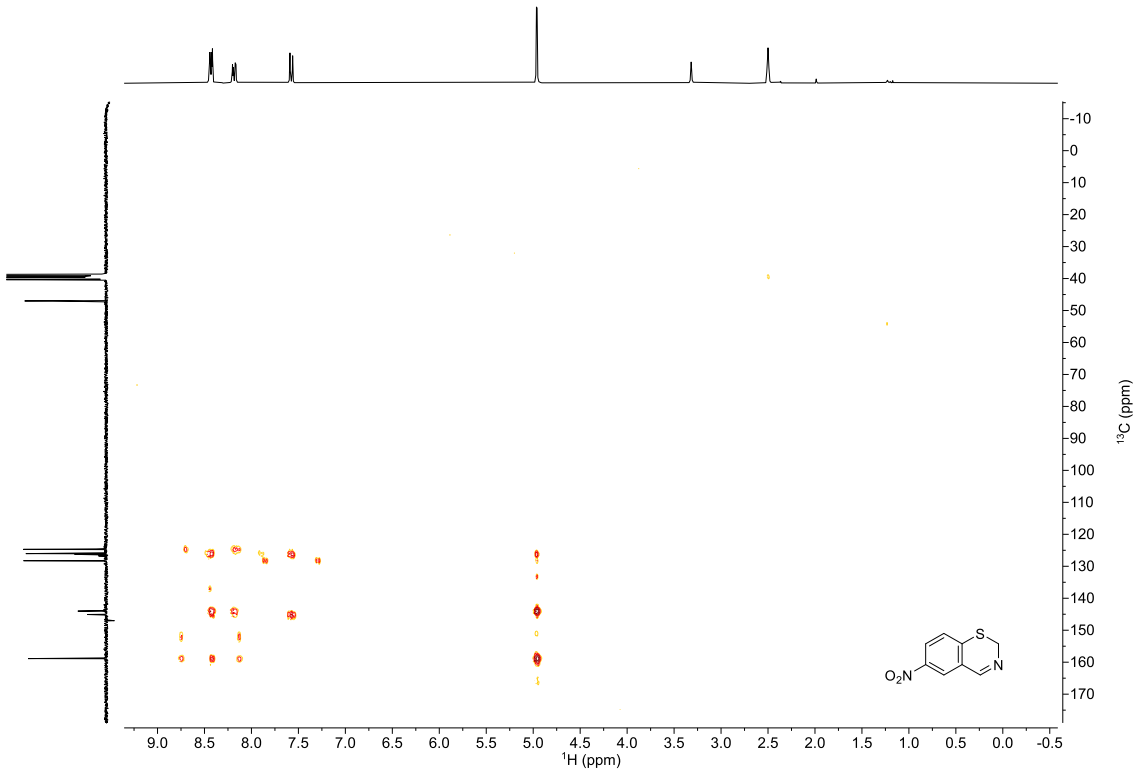


Figure D.151. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d_6) of compound **113a**.

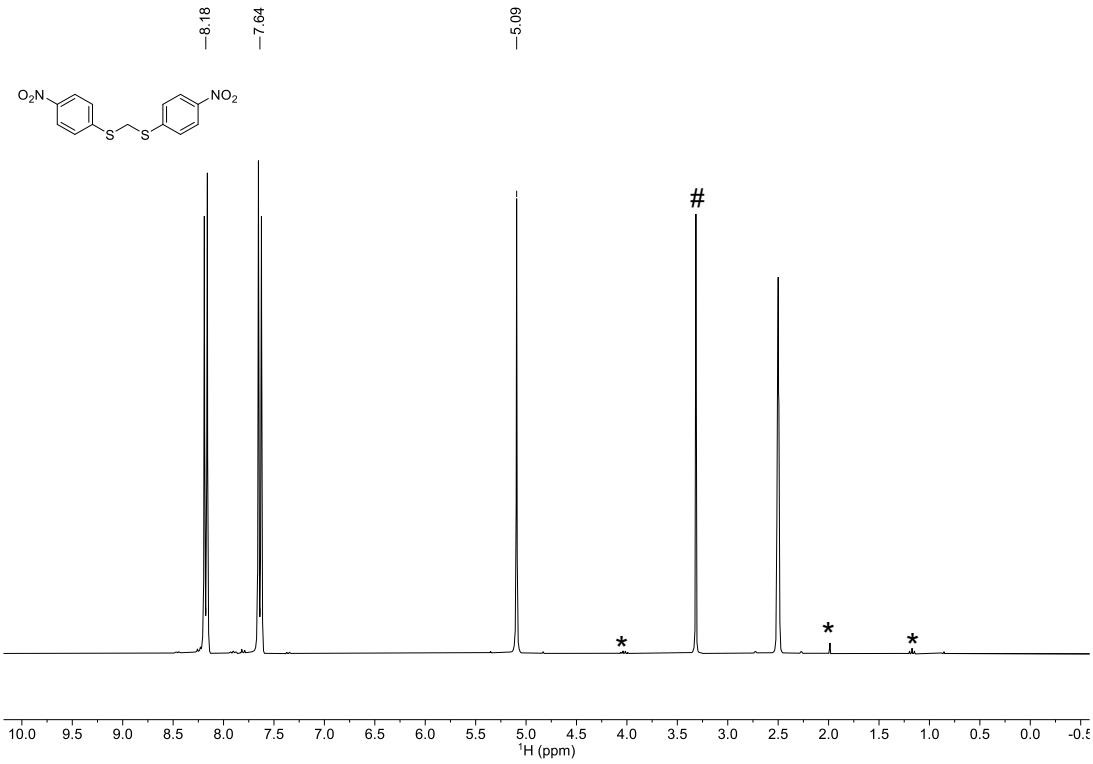


Figure D.152. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **113b**. #: H_2O, *: ethyl acetate.

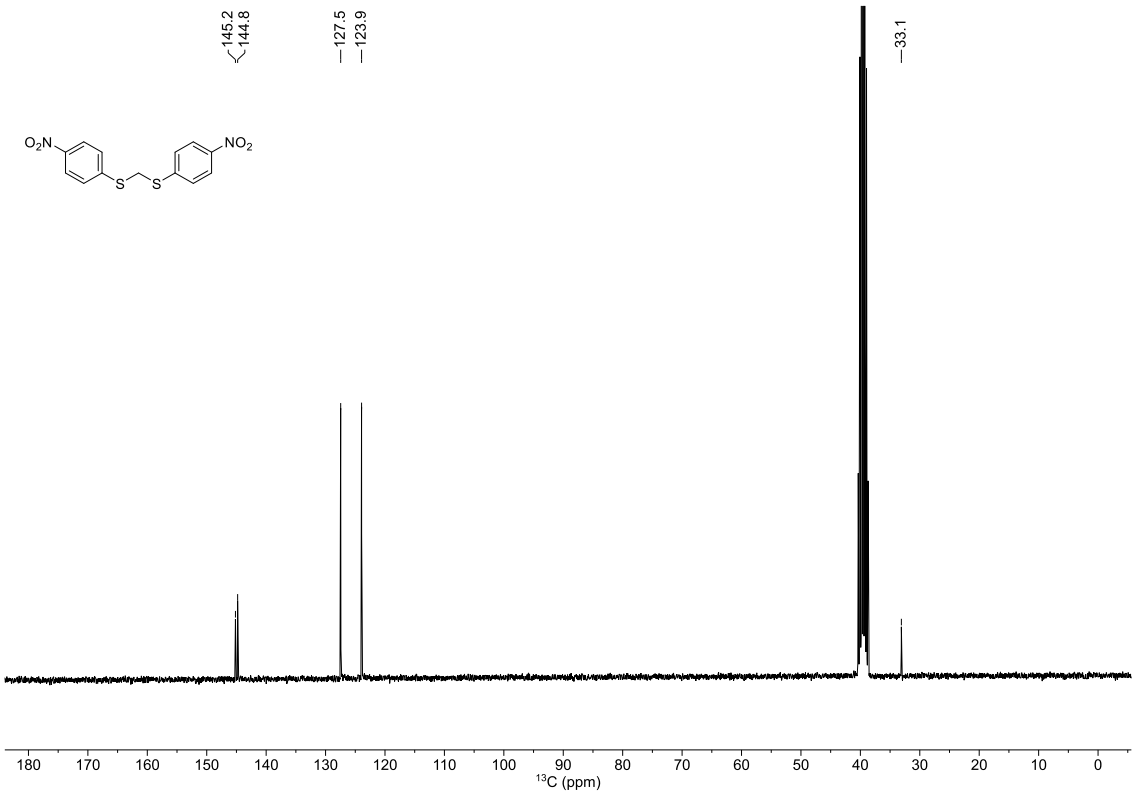


Figure D.153. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **113b**.

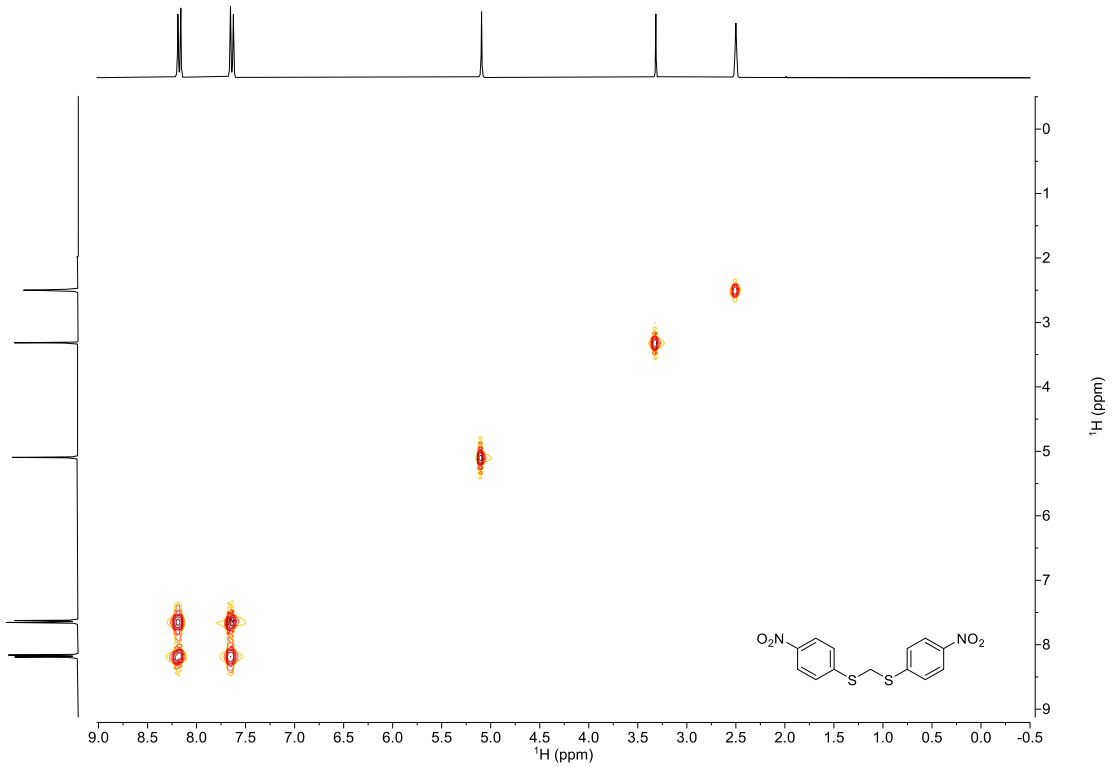


Figure D.154. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **113b**.

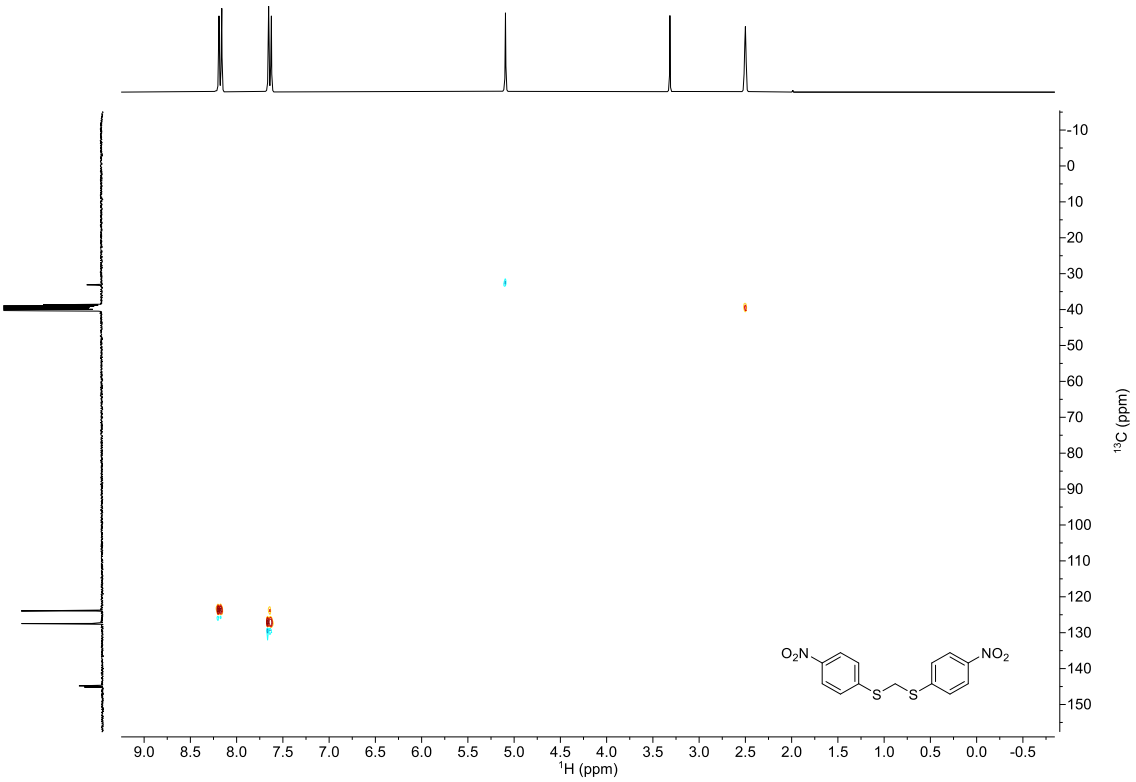


Figure D.155. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d_6) of compound **113b**.

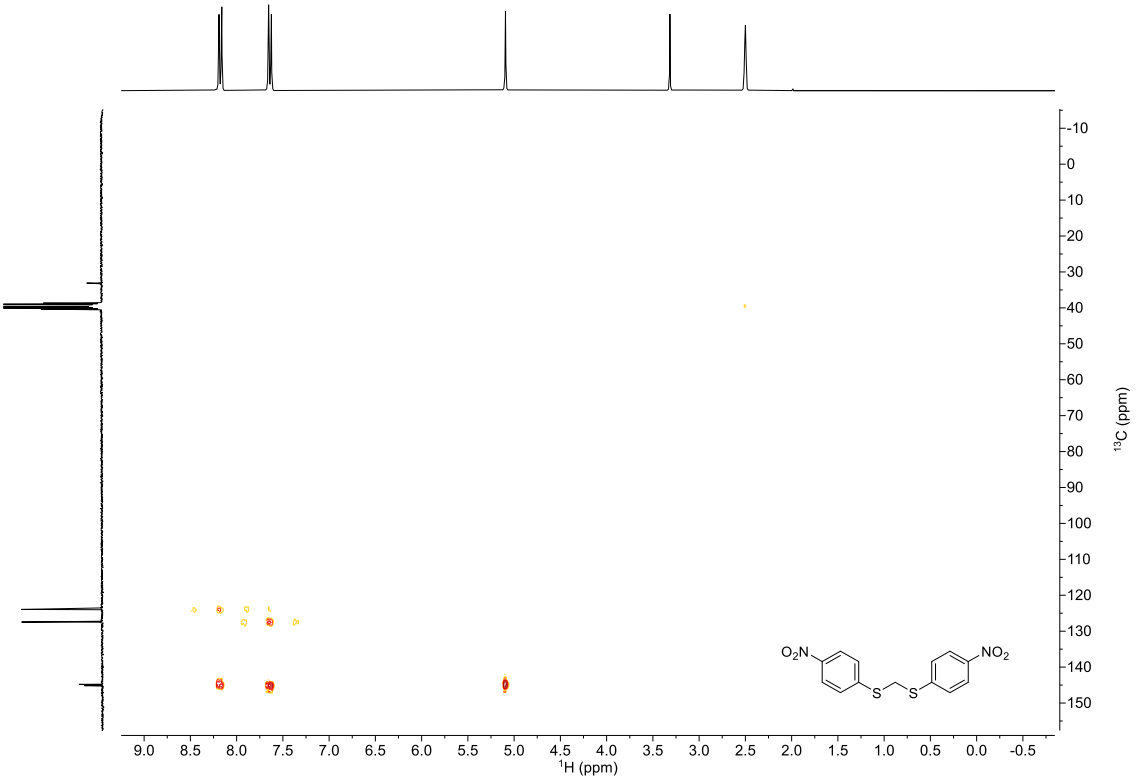


Figure D.156. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d_6) of compound **113b**.

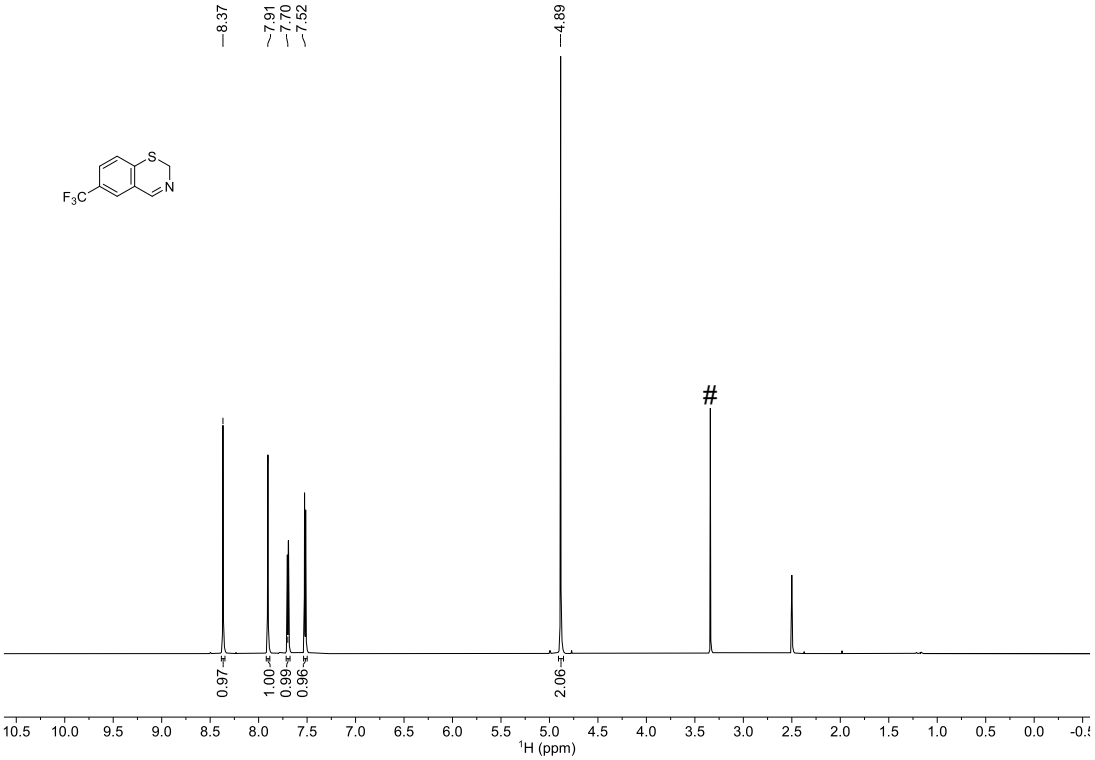


Figure D.157. ^{1}H NMR spectrum (700 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **114**. #: H_2O.

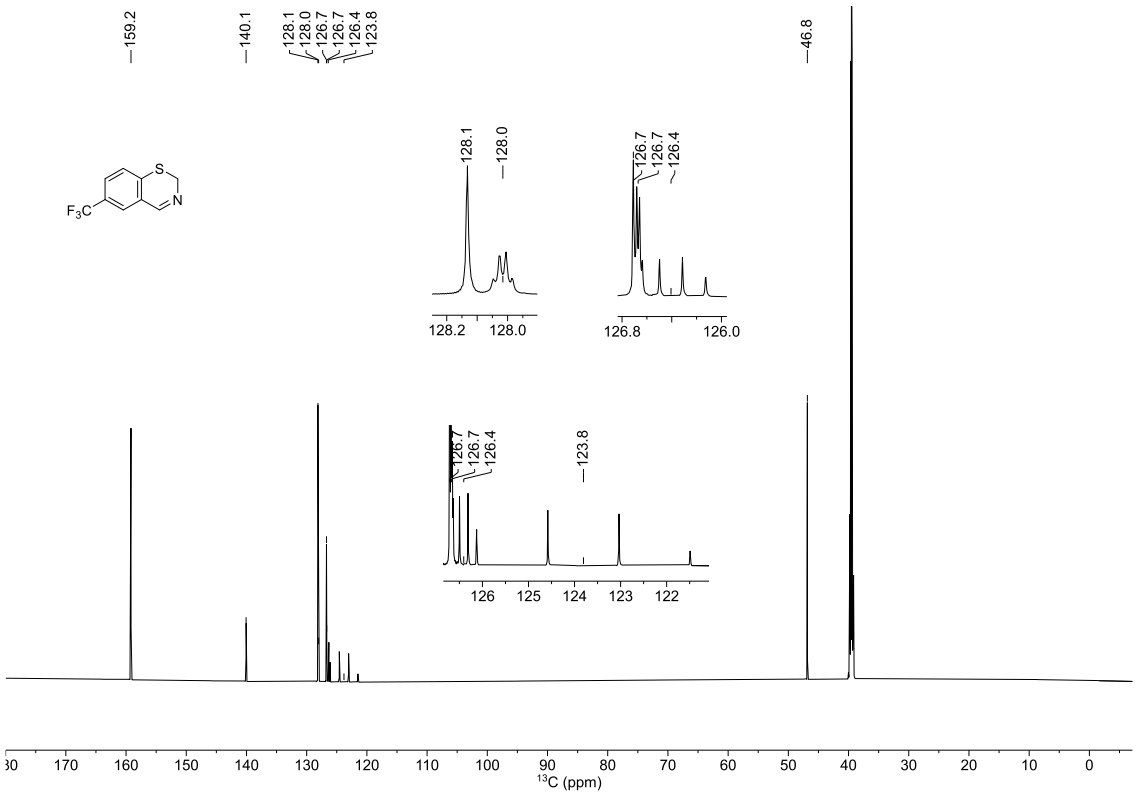


Figure D.158. ^{13}C{^{1}H} NMR spectrum (176 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **114**.

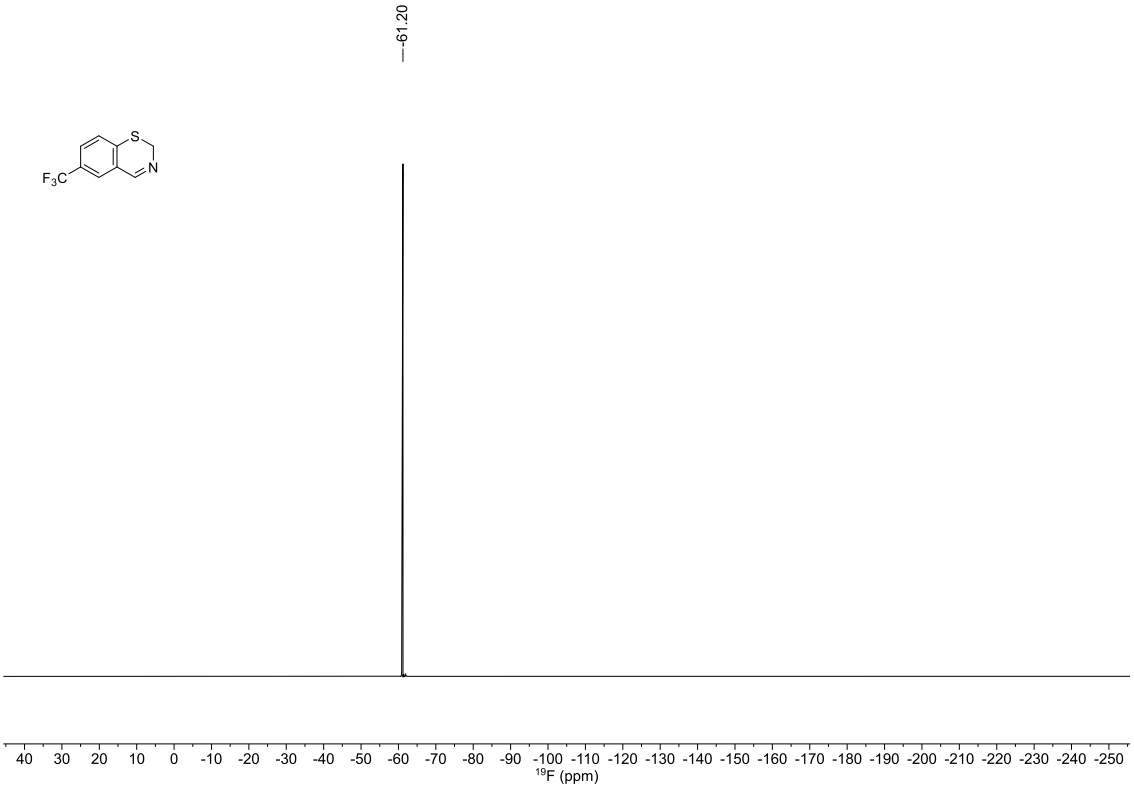


Figure D.159. ^{19}F NMR spectrum (283 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **114**.

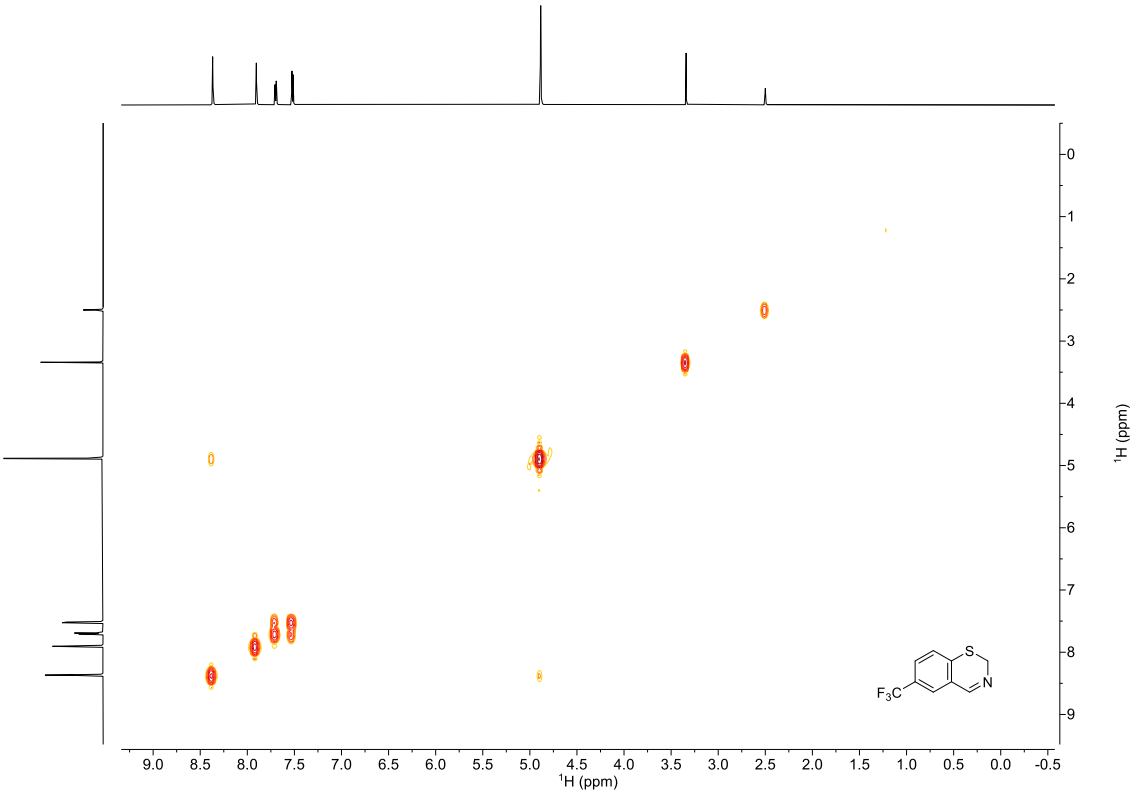


Figure D.160. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (700 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **114**.

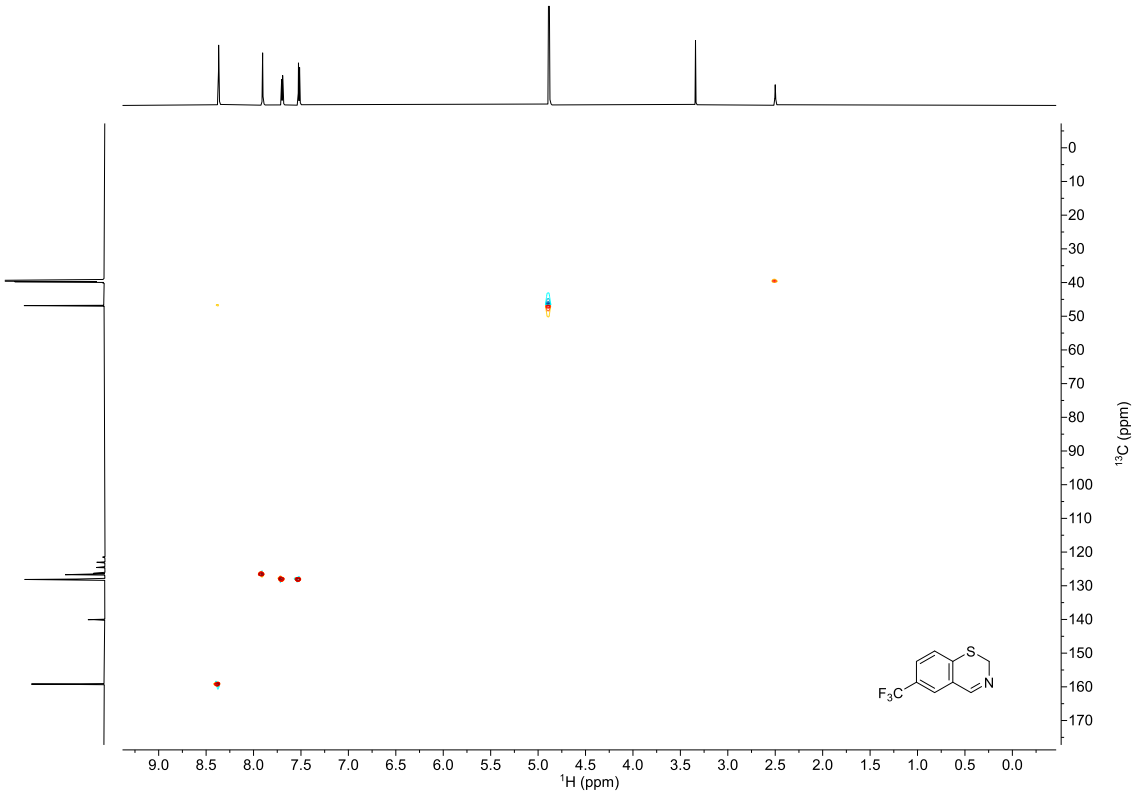


Figure D.161. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (700 MHz, 176 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **114**.

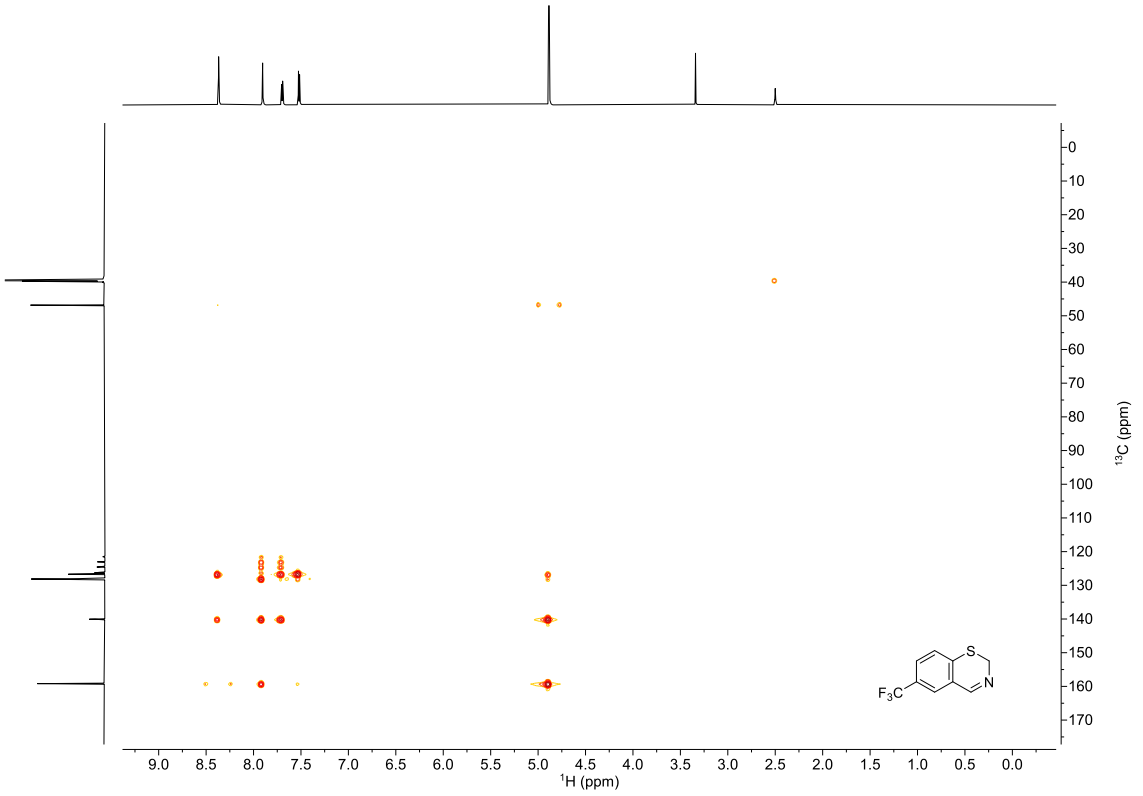


Figure D.162. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (700 MHz, 176 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **114**.

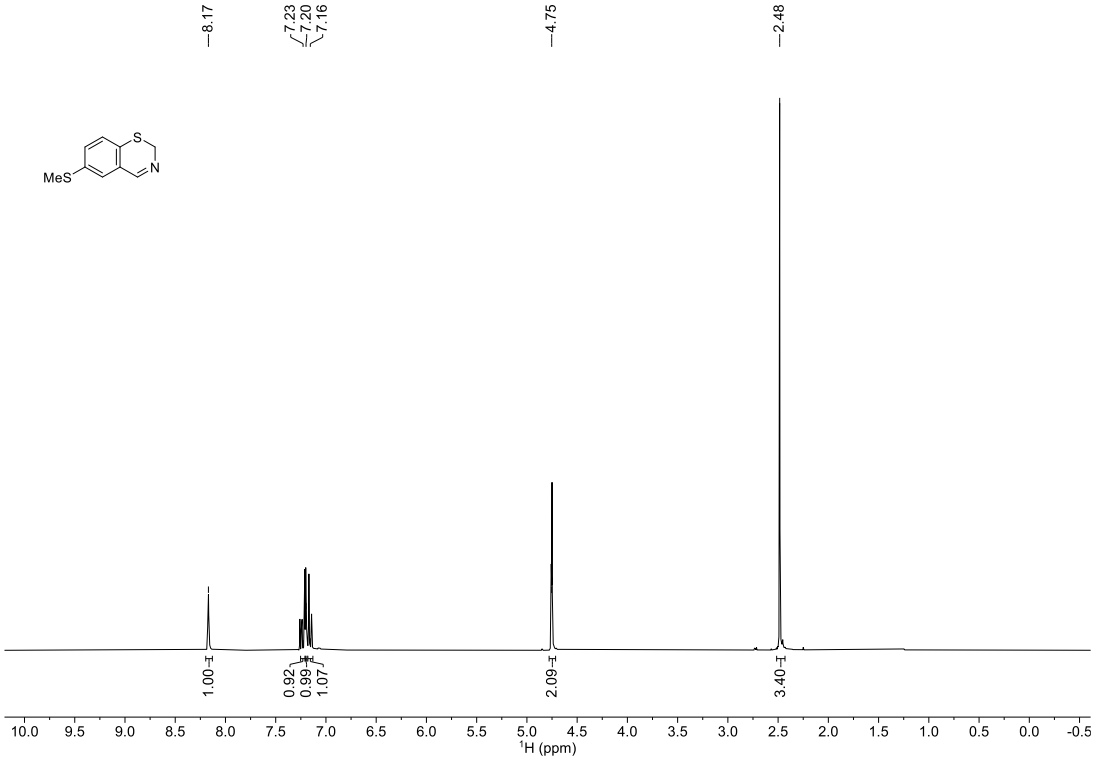


Figure D.163. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, $CDCl_3$) of compound **115**.

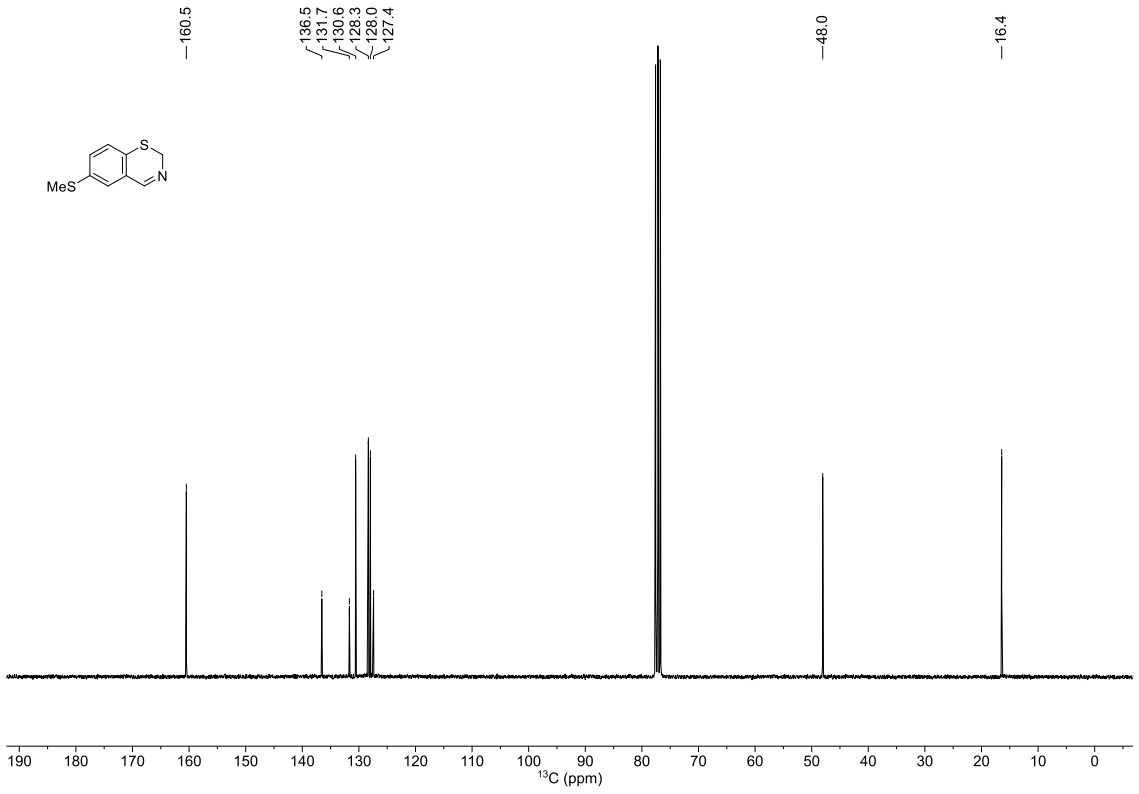


Figure D.164. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, $CDCl_3$) of compound **115**.

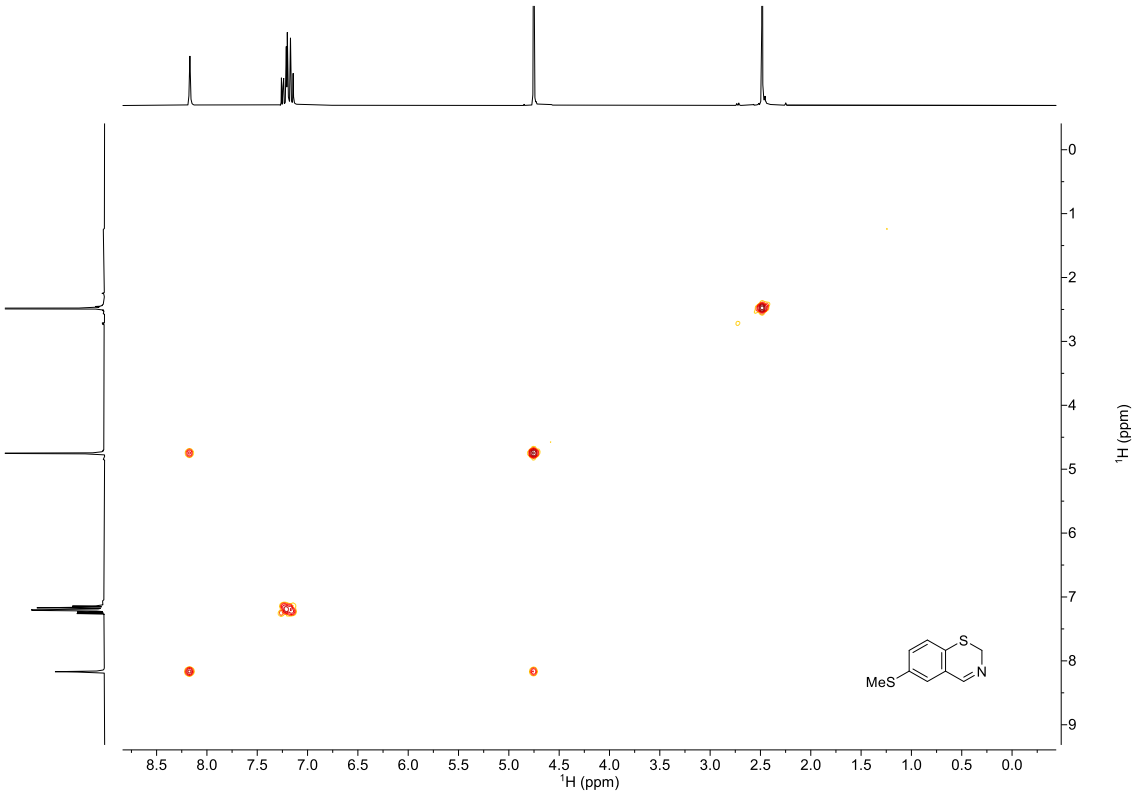


Figure D.165. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, $CDCl_3$) of compound **115**.

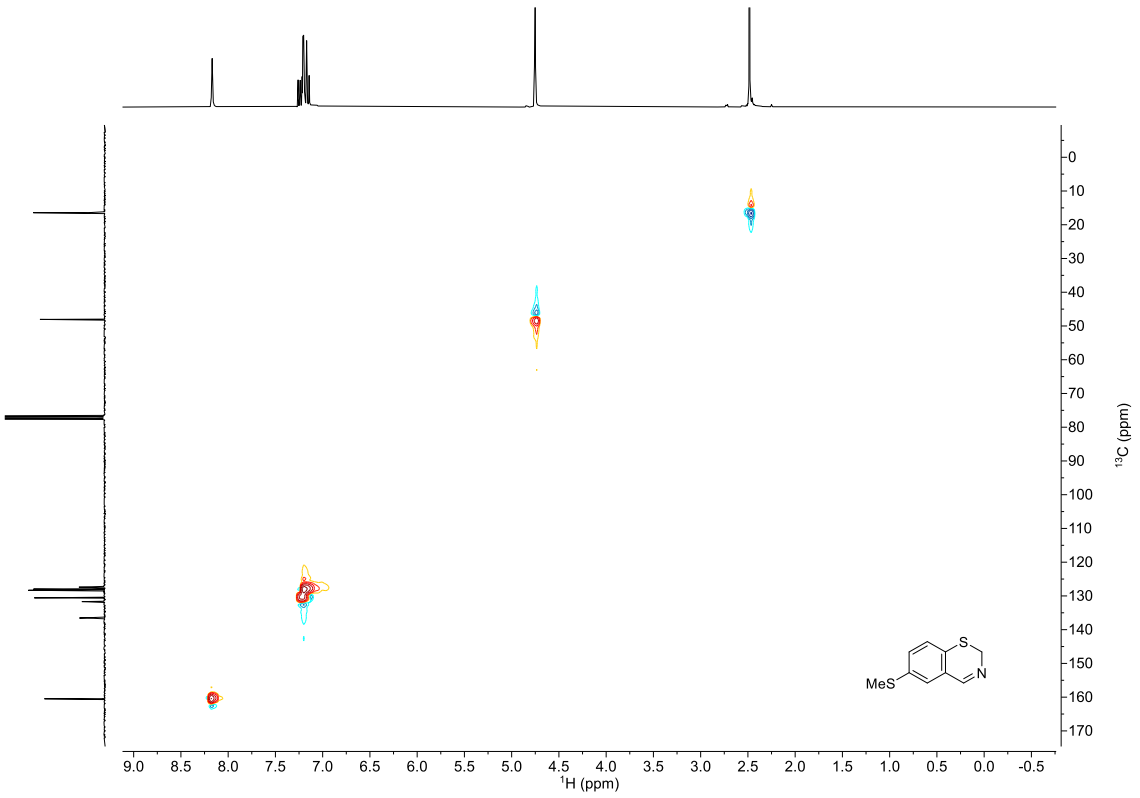


Figure D.166. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, $CDCl_3$) of compound **115**.

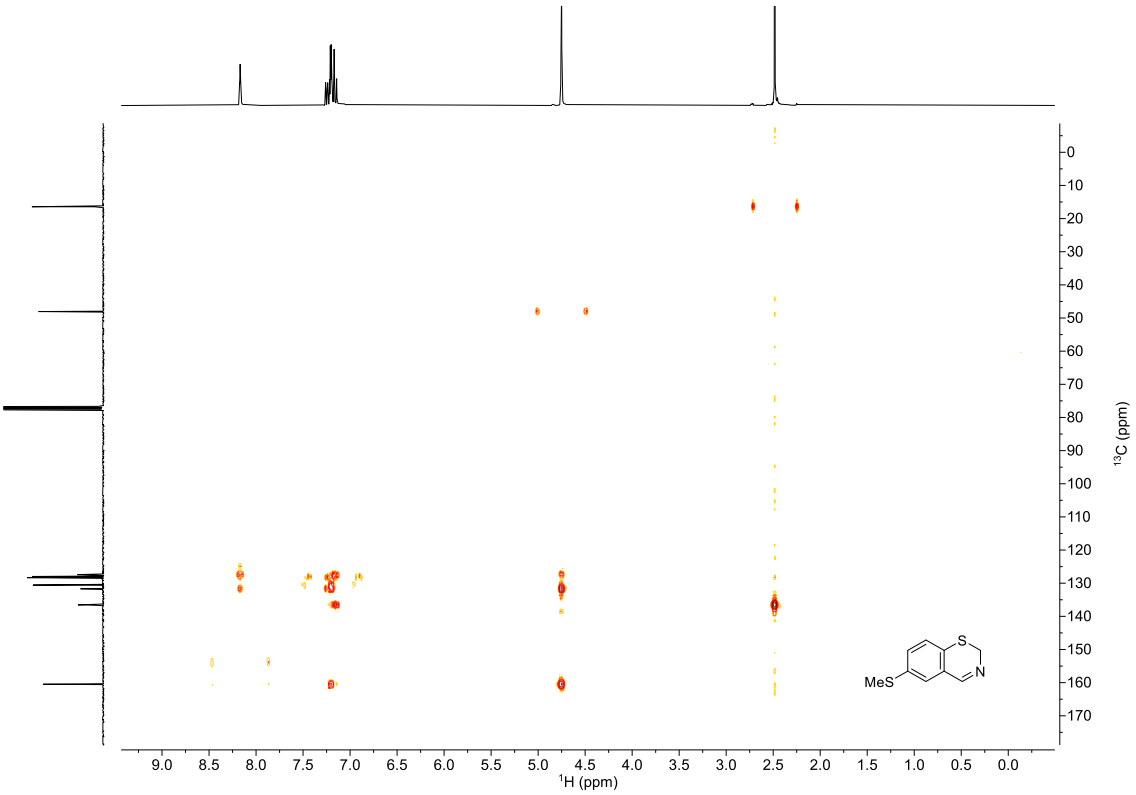


Figure D.167. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, $CDCl_3$) of compound **115**.

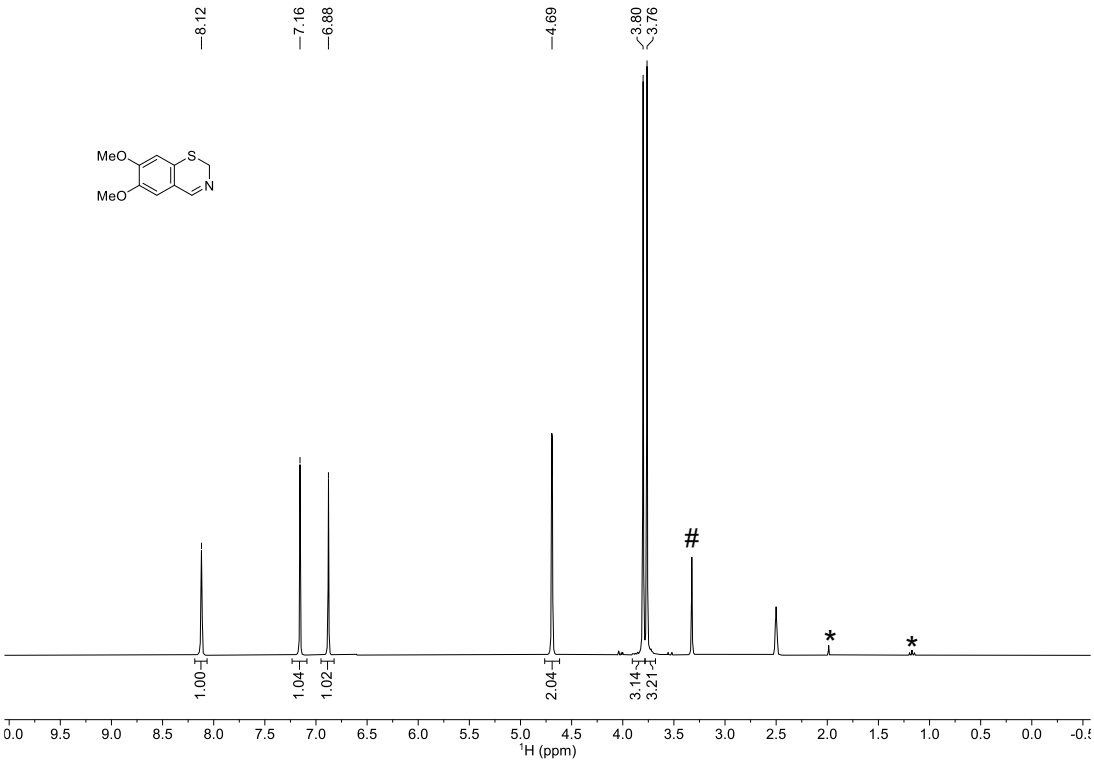


Figure D.168. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **92**. #: H_2O, *: ethyl acetate.

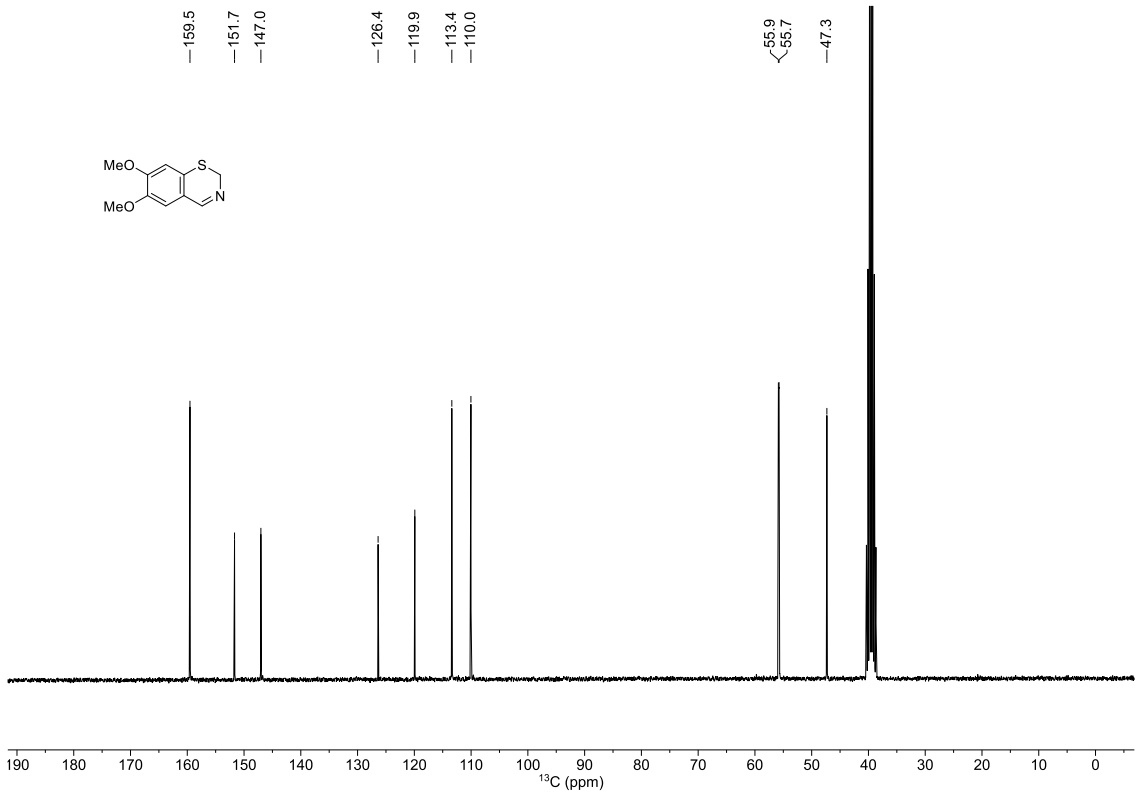


Figure D.169. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **92**.

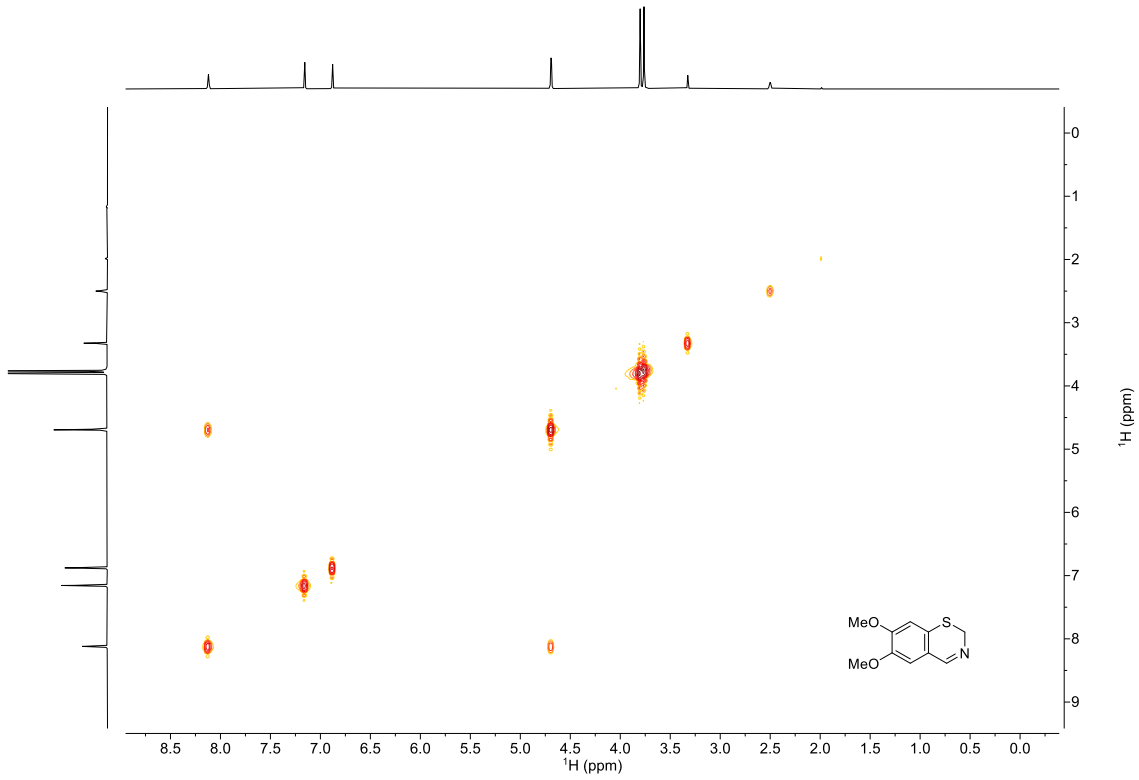


Figure D.170. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **92**.

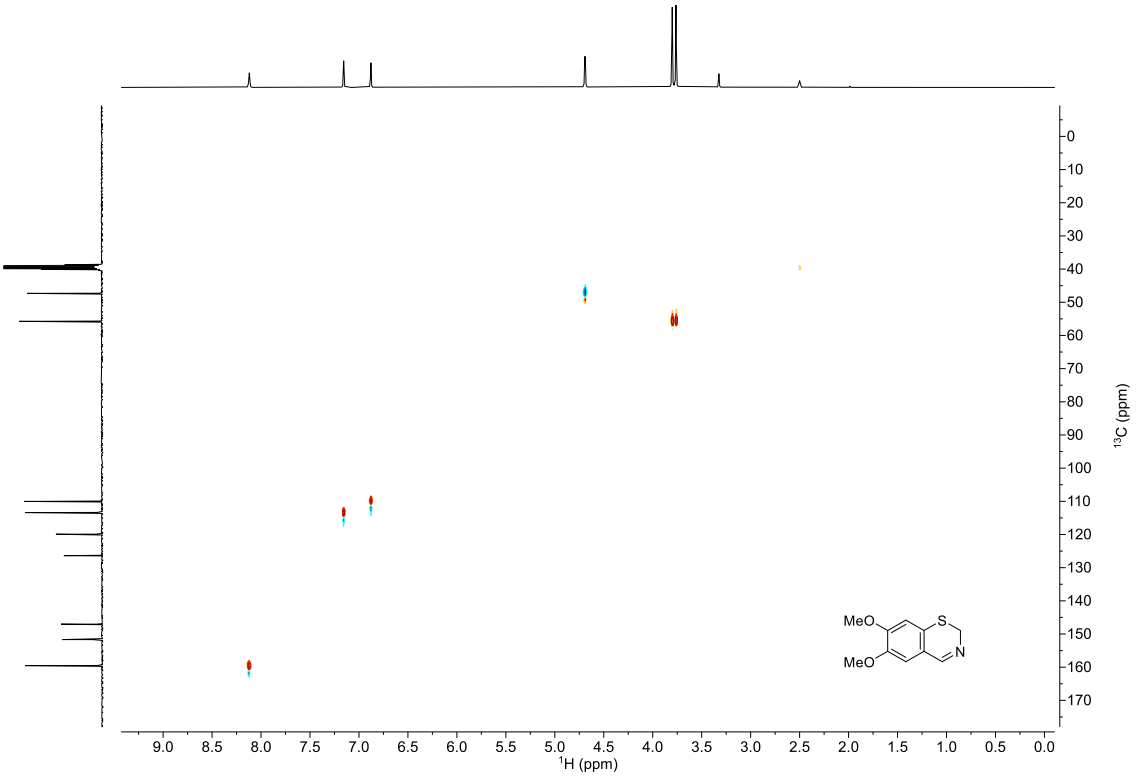


Figure D.171. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d_6) of compound **92**.

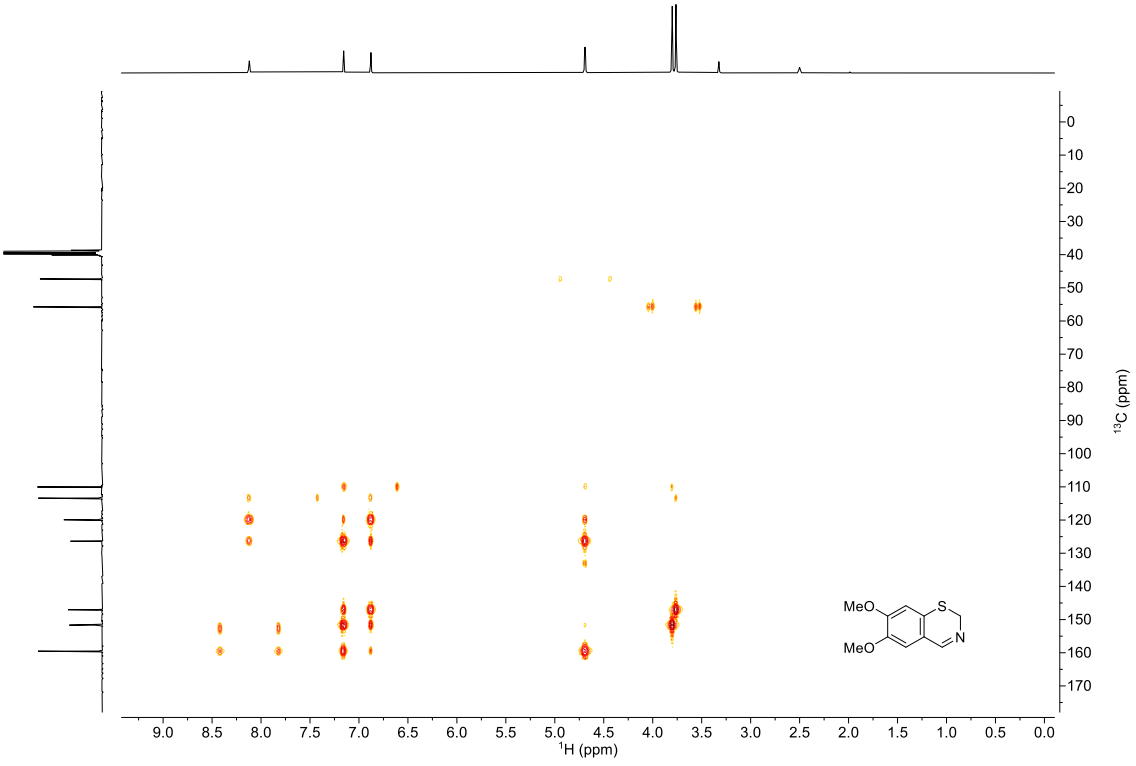


Figure D.172. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d_6) of compound **92**.

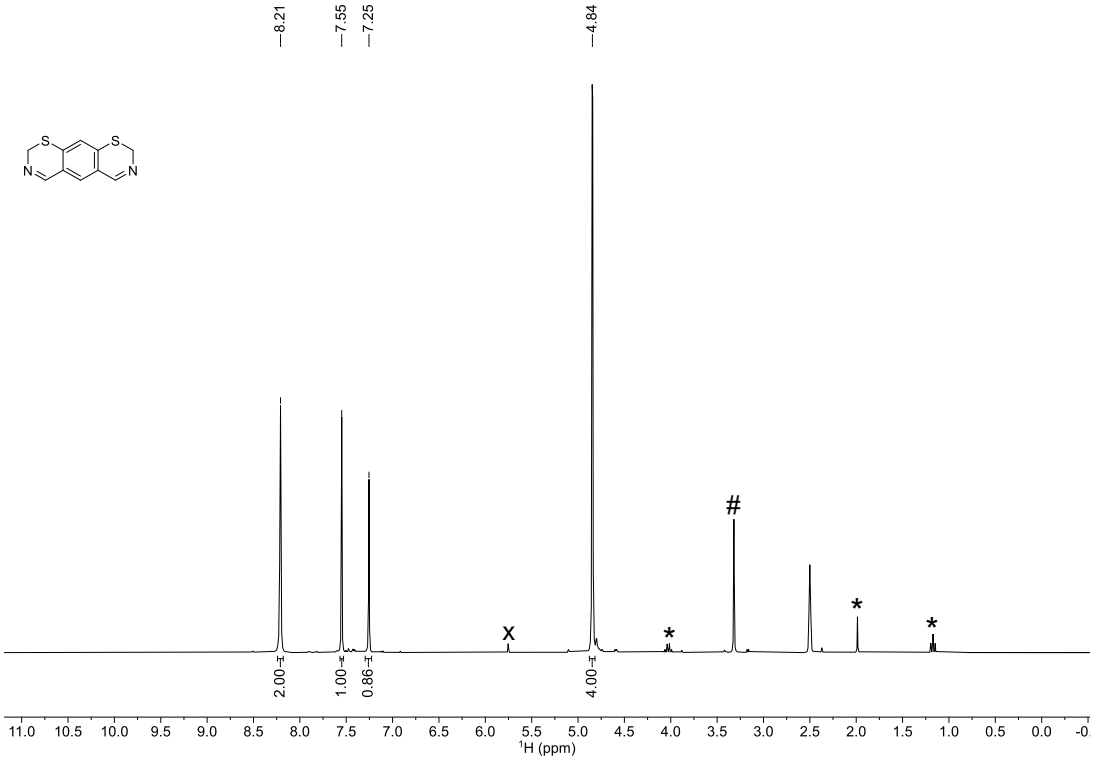


Figure D.173. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **116**. #: H_2O, *: ethyl acetate, x: dichloromethane.

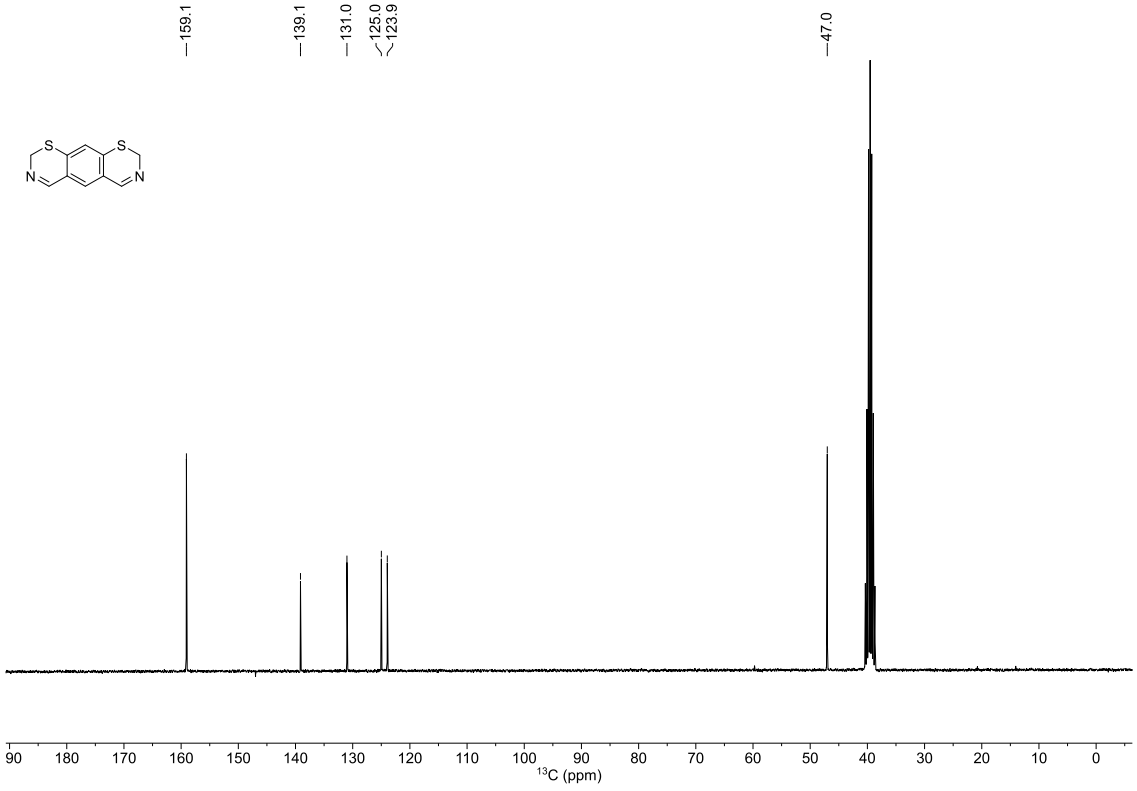


Figure D.174. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **116**.

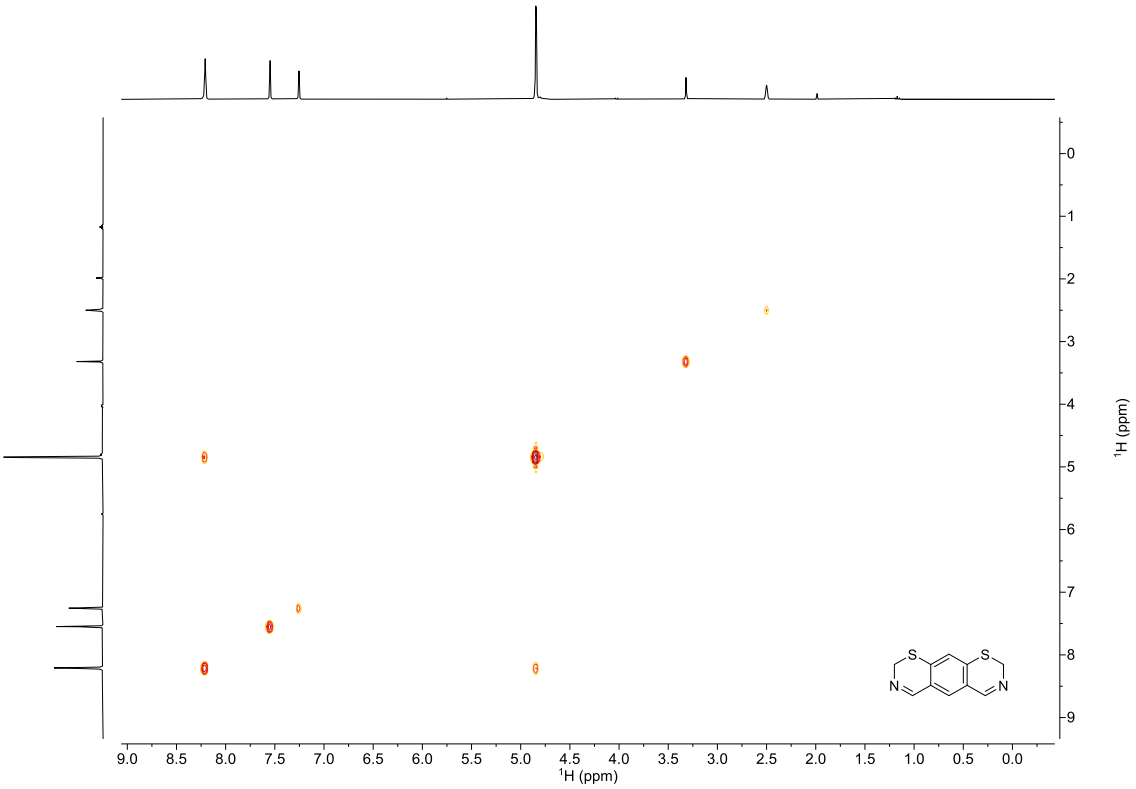


Figure D.175. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **116**.

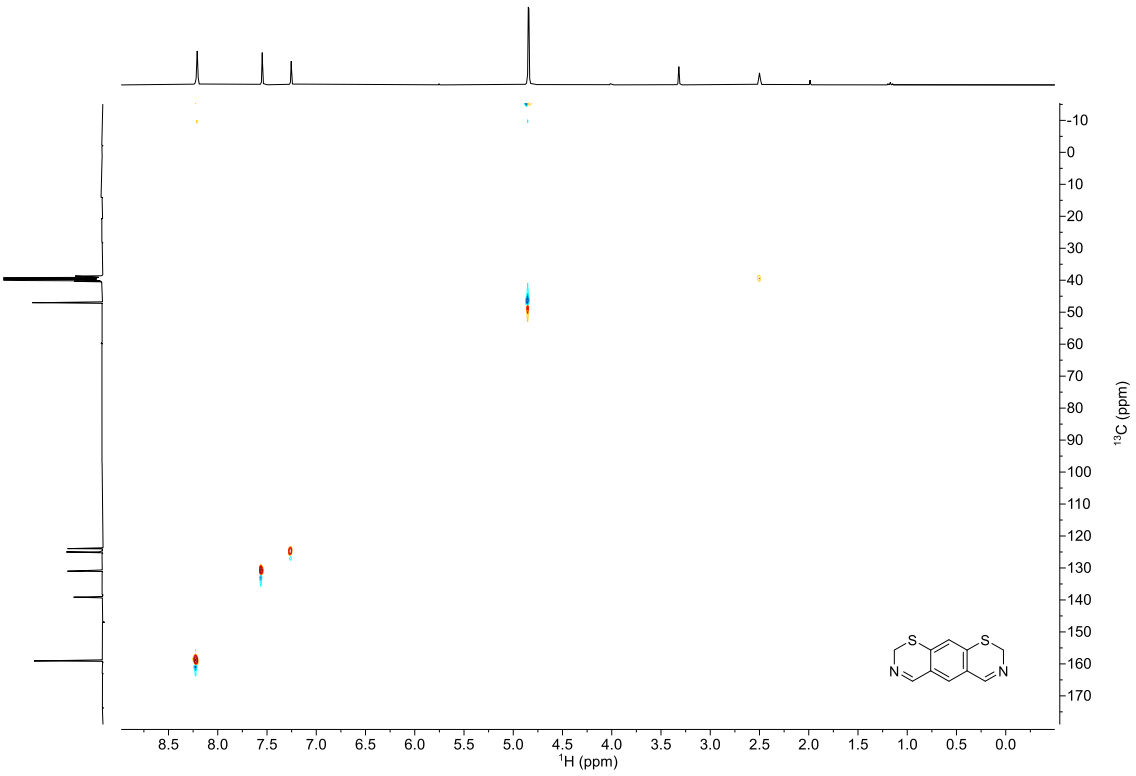


Figure D.176. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **116**.

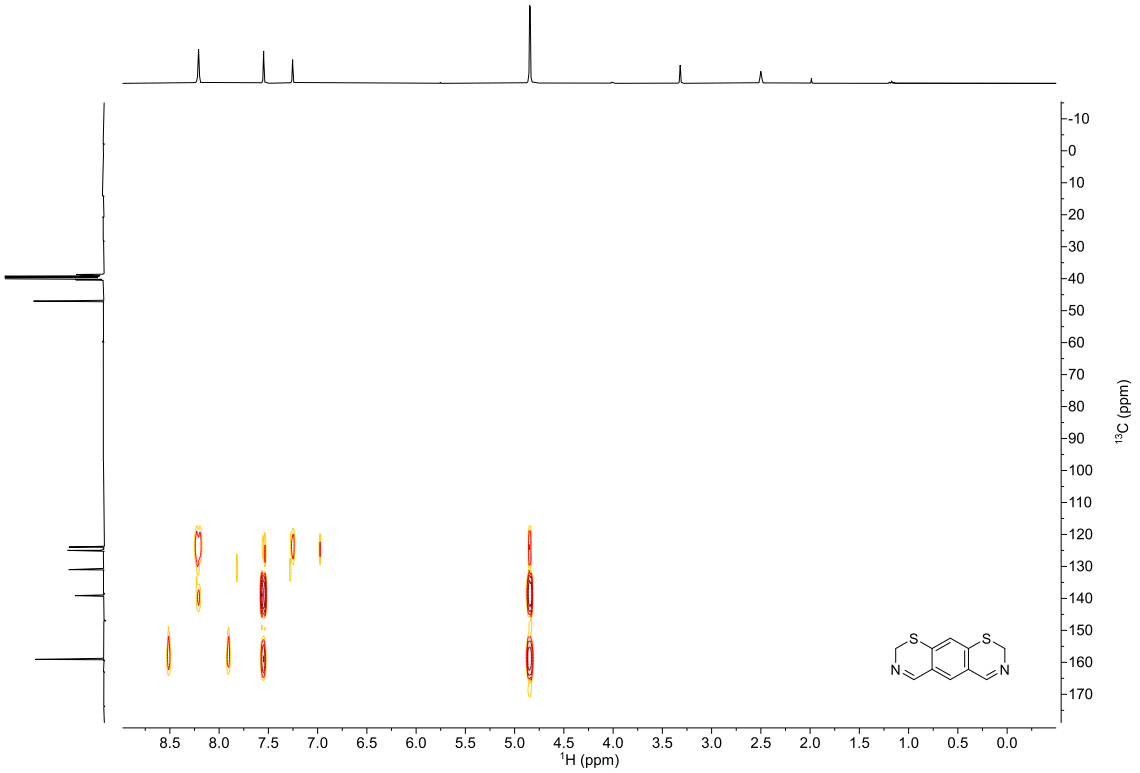


Figure D.177. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d_6) of compound **116**.

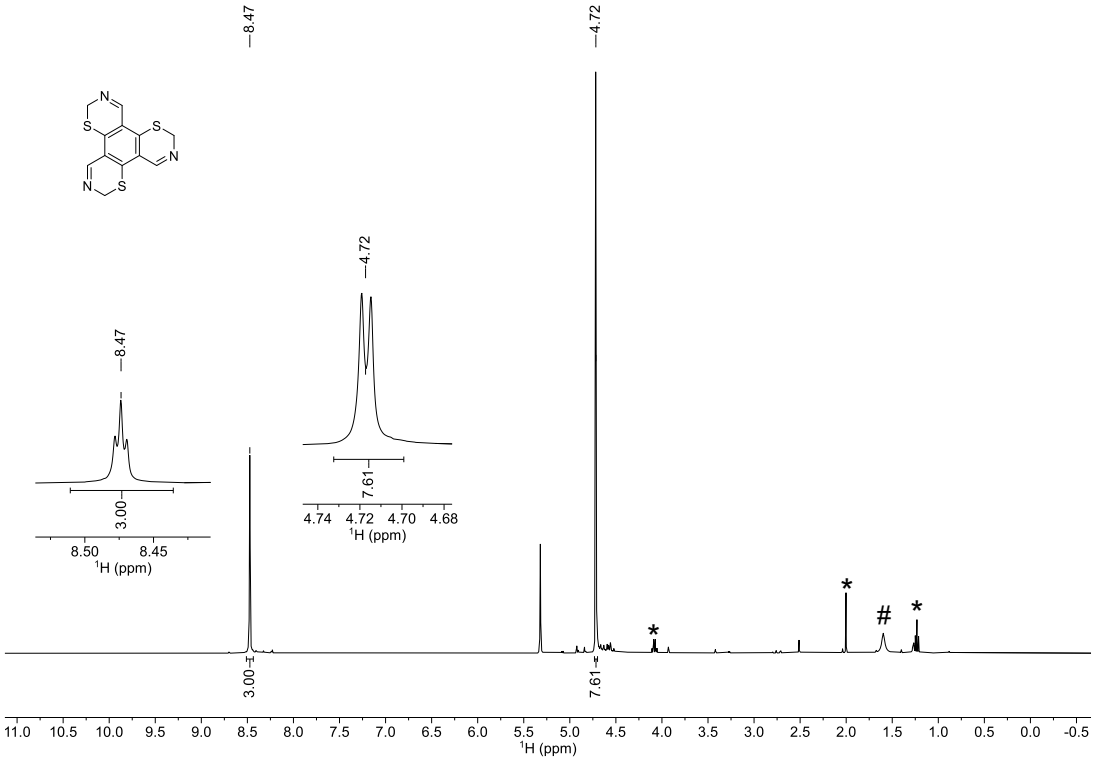


Figure D.178. ^{1}H NMR spectrum (400 MHz, DCM-d_2) of compounds **117**. #: H_2O. *: ethyl acetate.

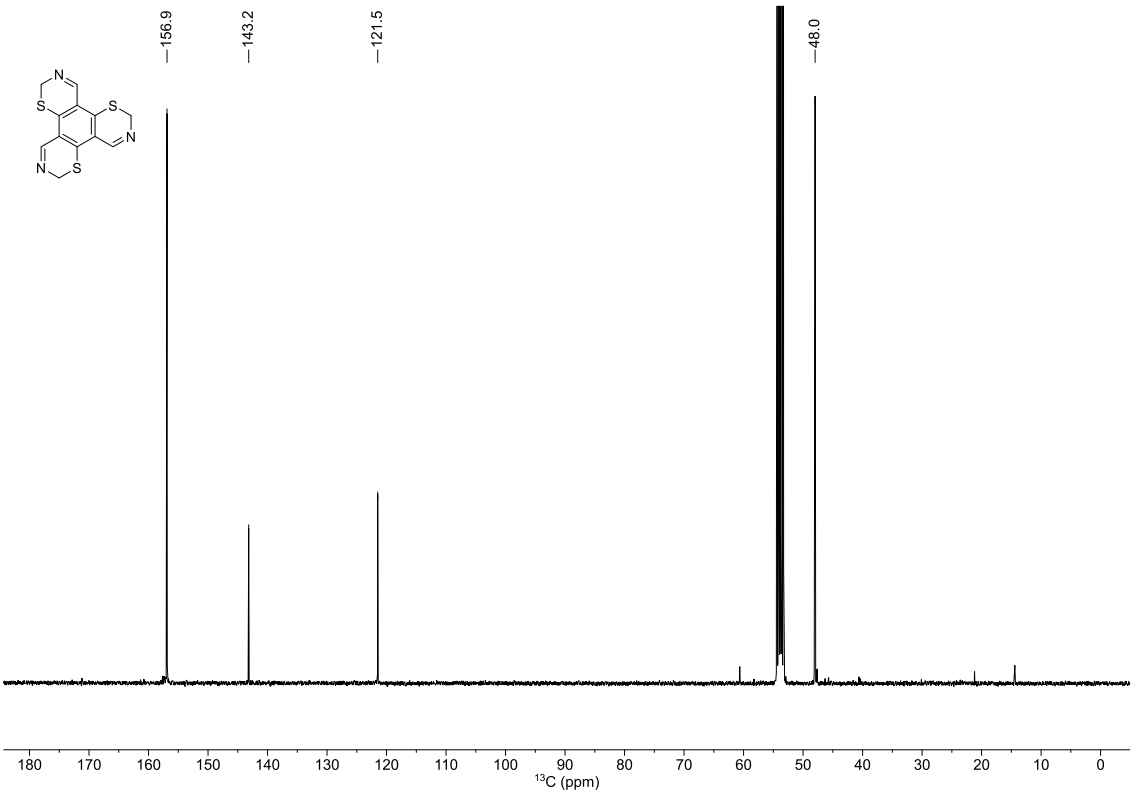


Figure D.179. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (100 MHz, DCM-d_2) of compound **117**.

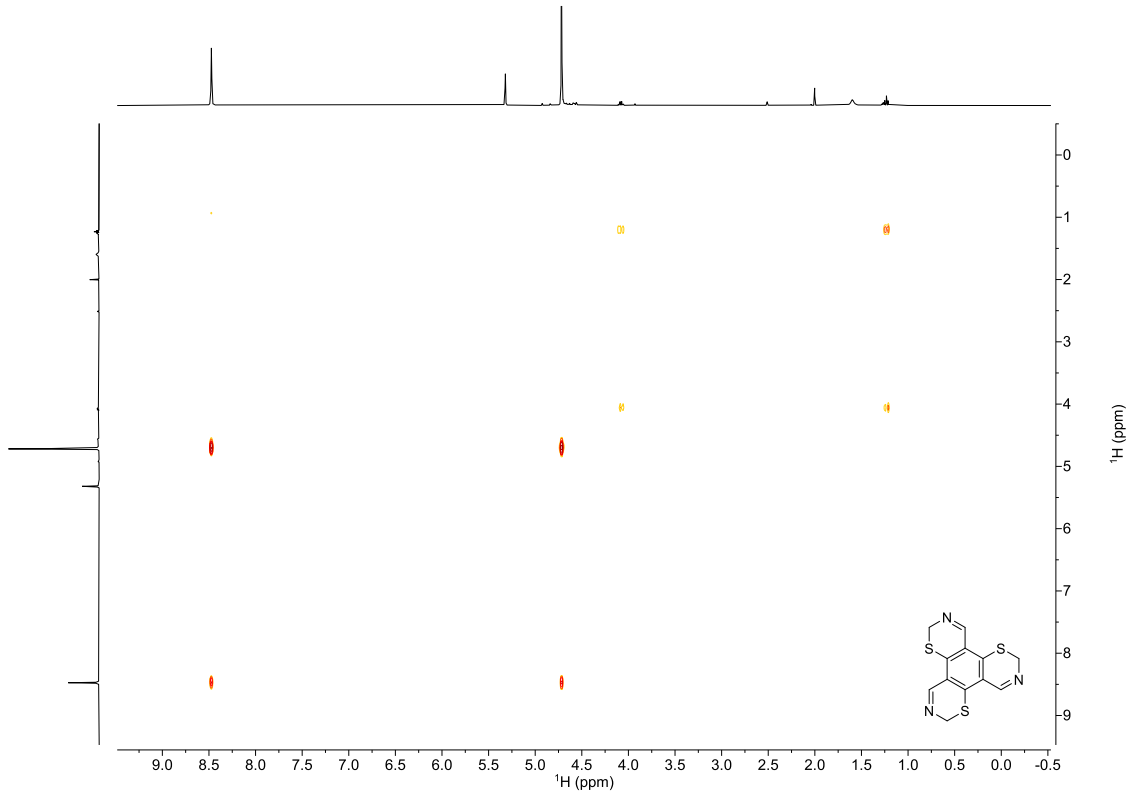


Figure D.180. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (400 MHz, DCM-d_2) of compound **117**.

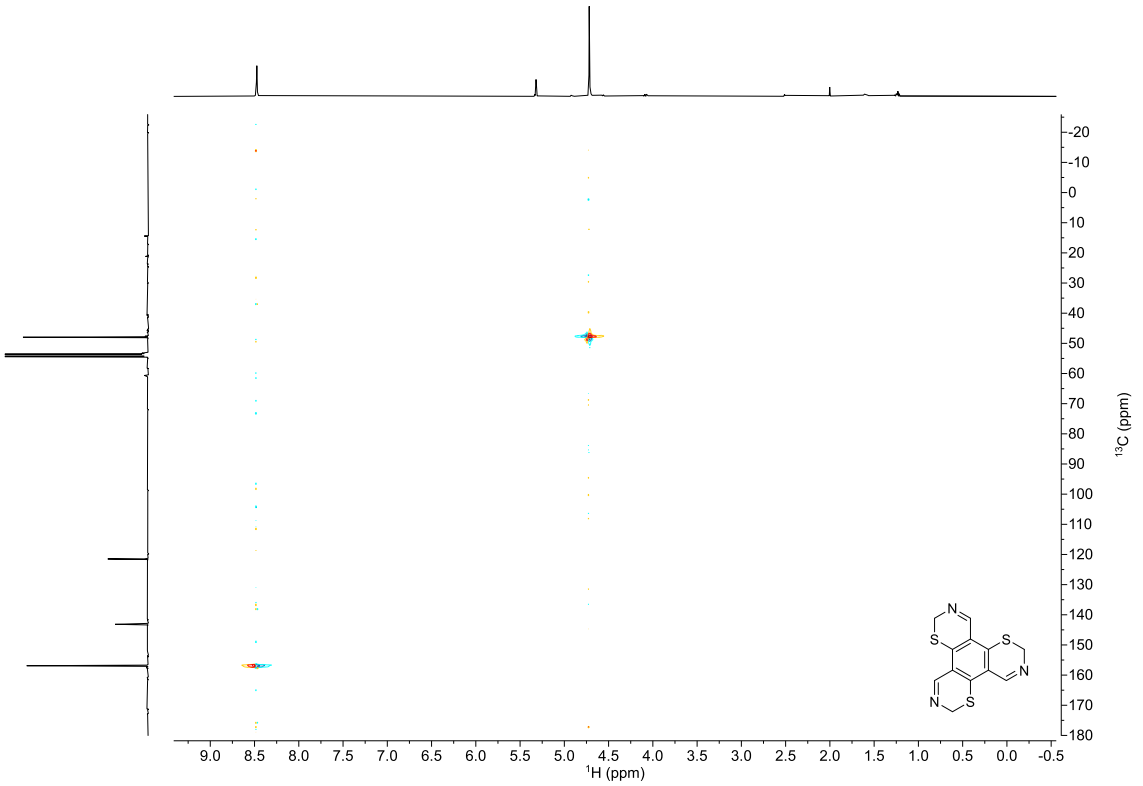


Figure D.181. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DCM-d_2) of compound **117**.

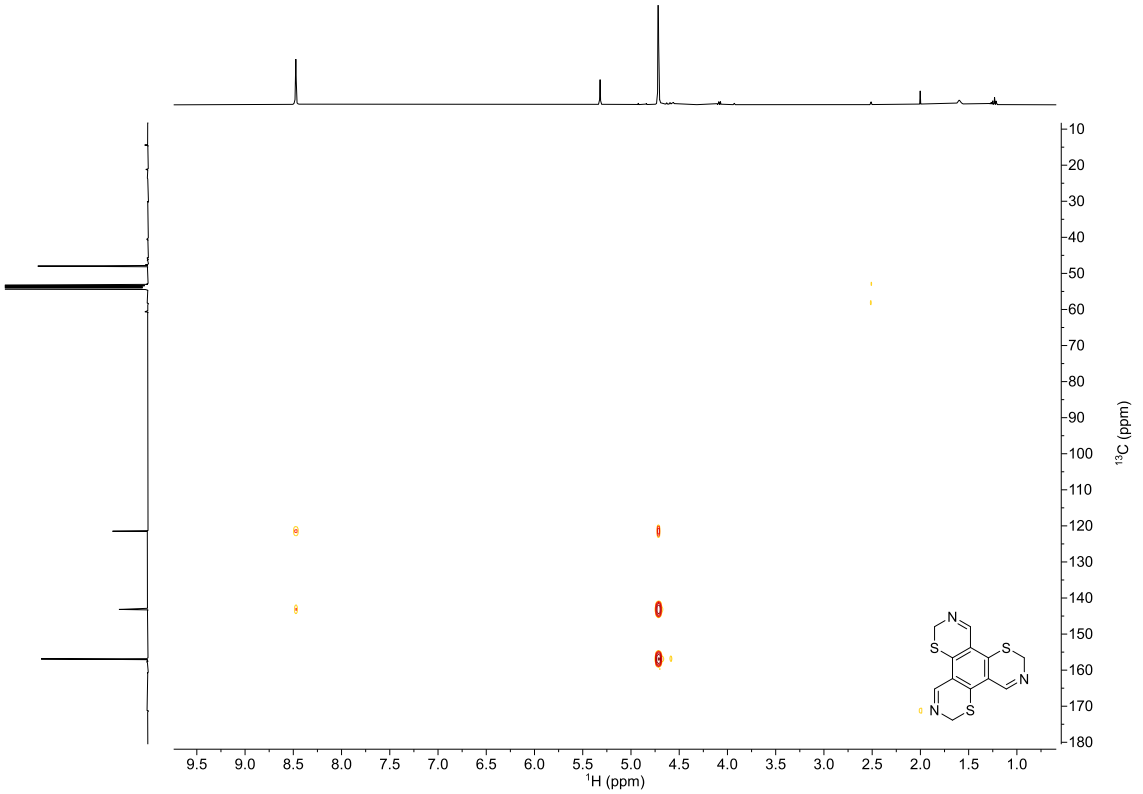


Figure D.182. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (400 MHz, 100 MHz, DCM-d_2) of compound **117**.

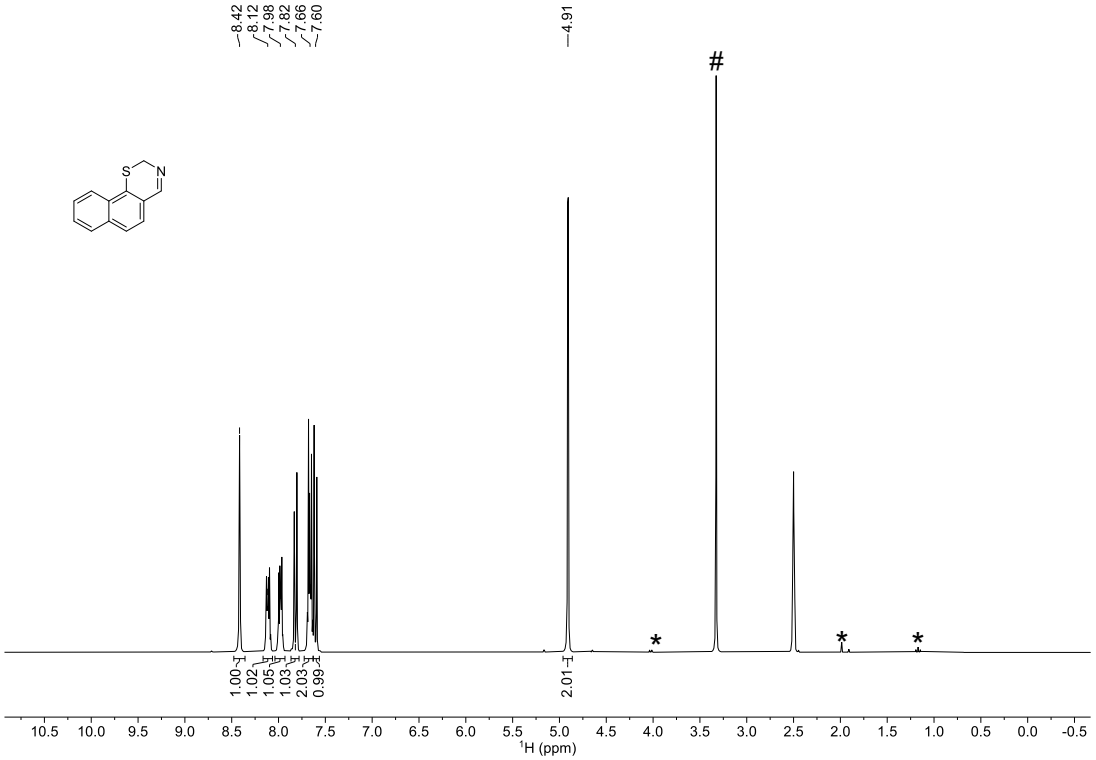


Figure D.183. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **118**. #: H_2O, *: ethyl acetate.

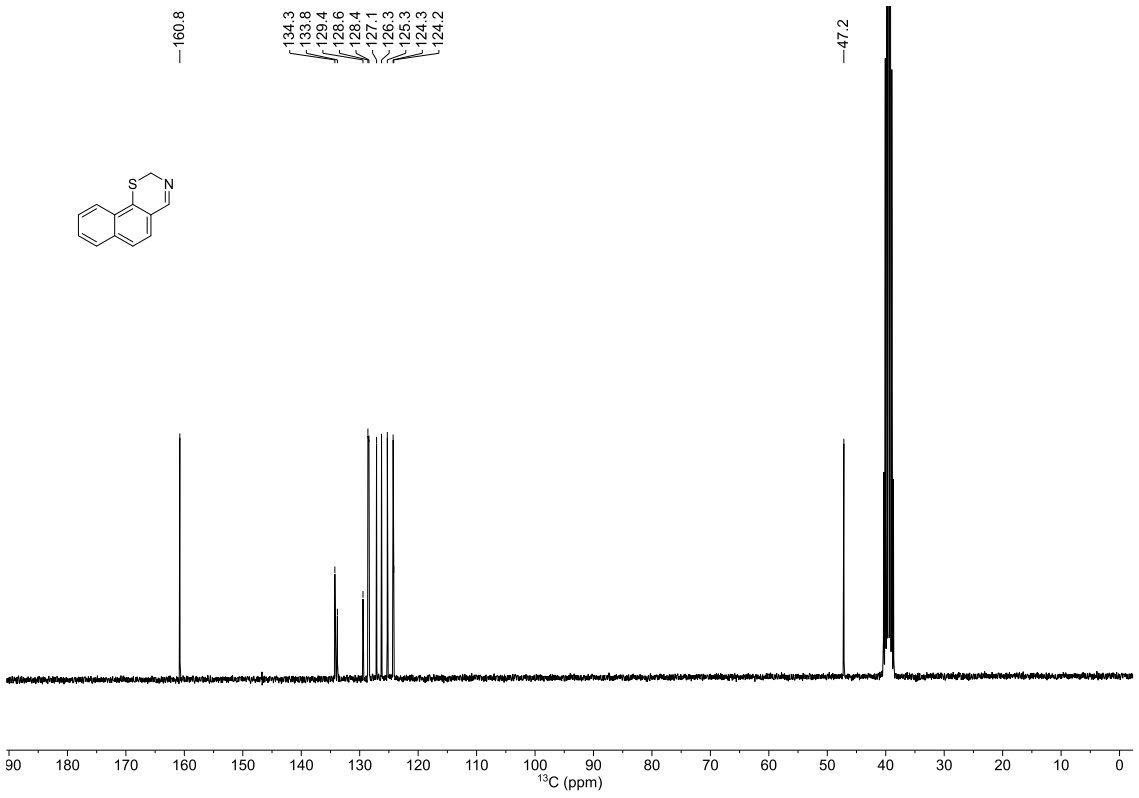


Figure D.184. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **118**.

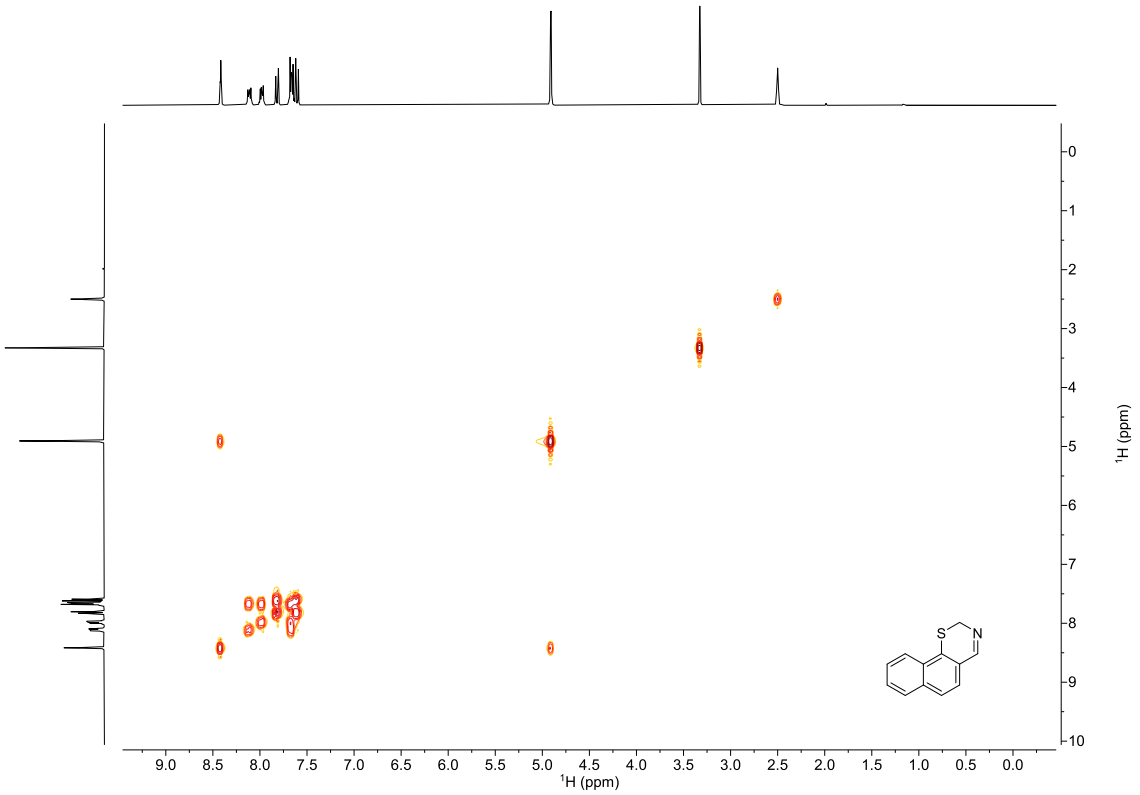


Figure D.185. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **118**.

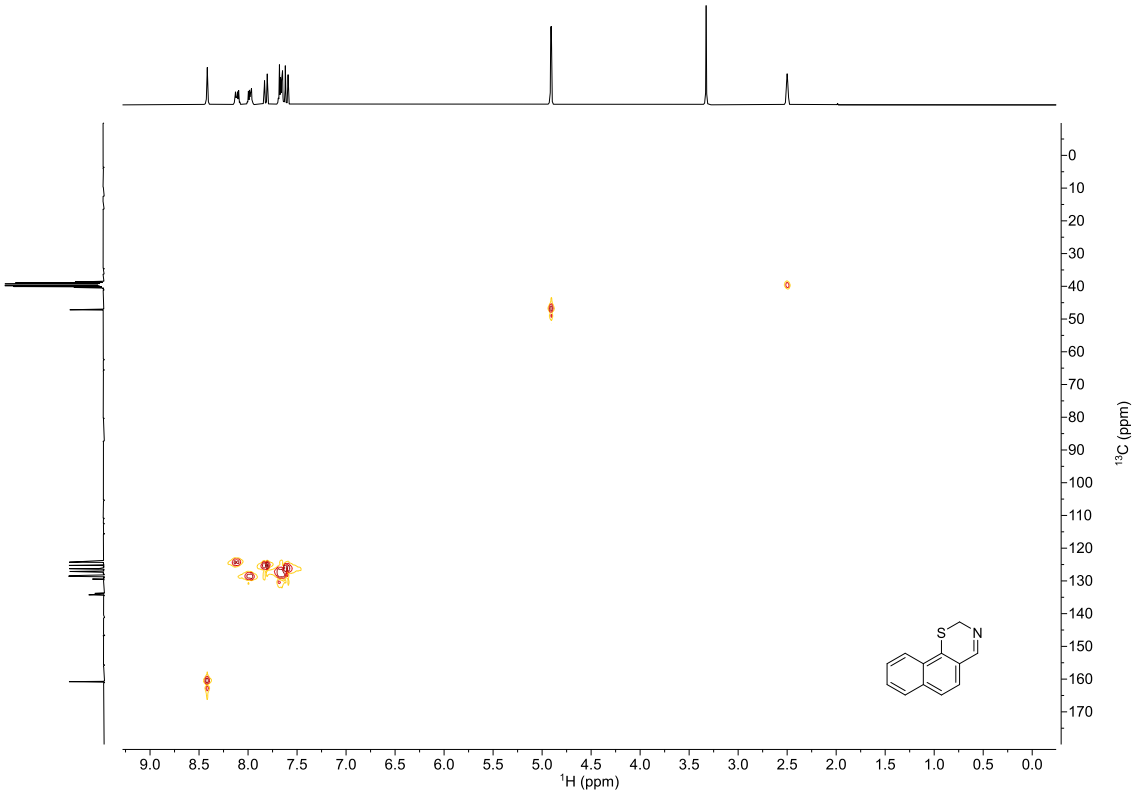


Figure D.186. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d_6) of compound **118**.

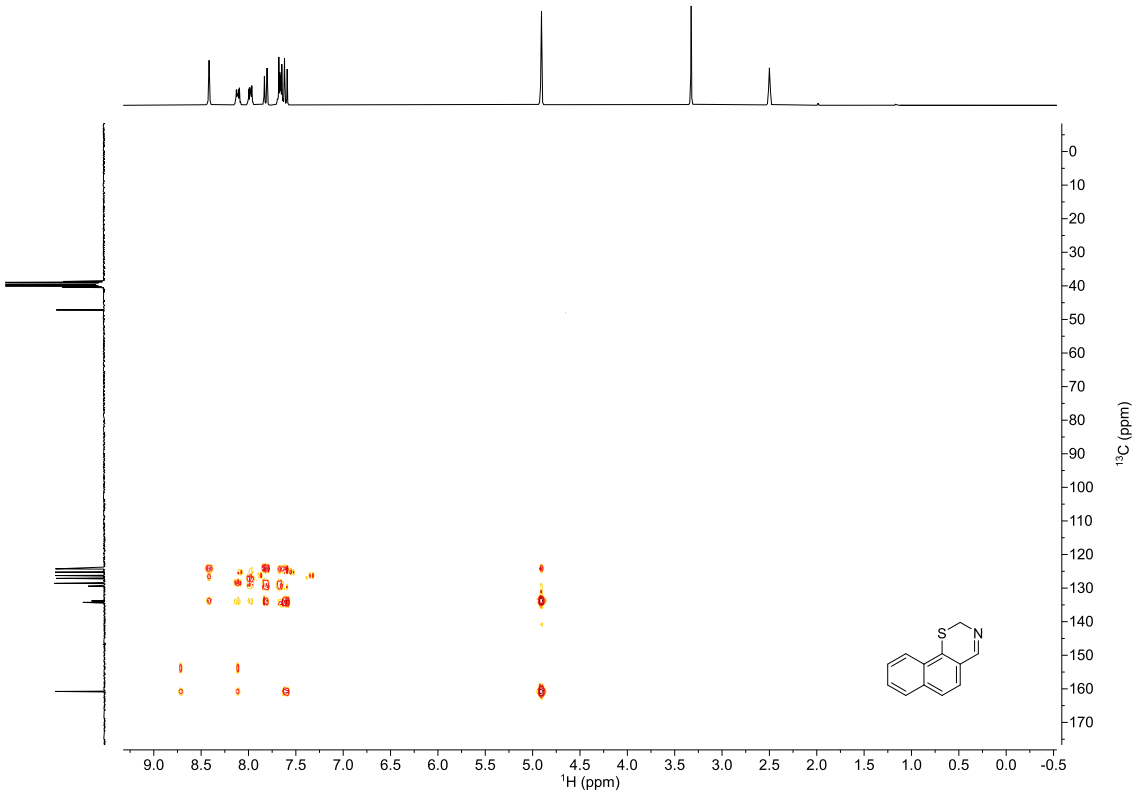


Figure D.187. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **118**.

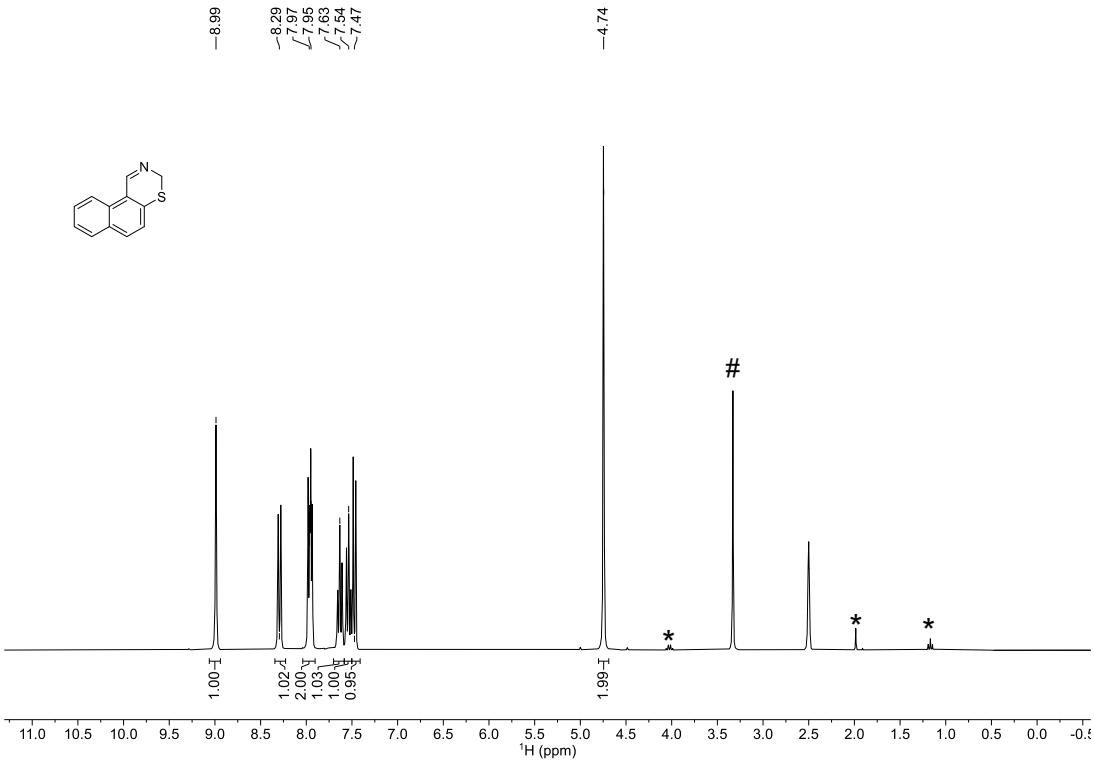


Figure D.188. ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **119**. #: H_2O, *: ethyl acetate.

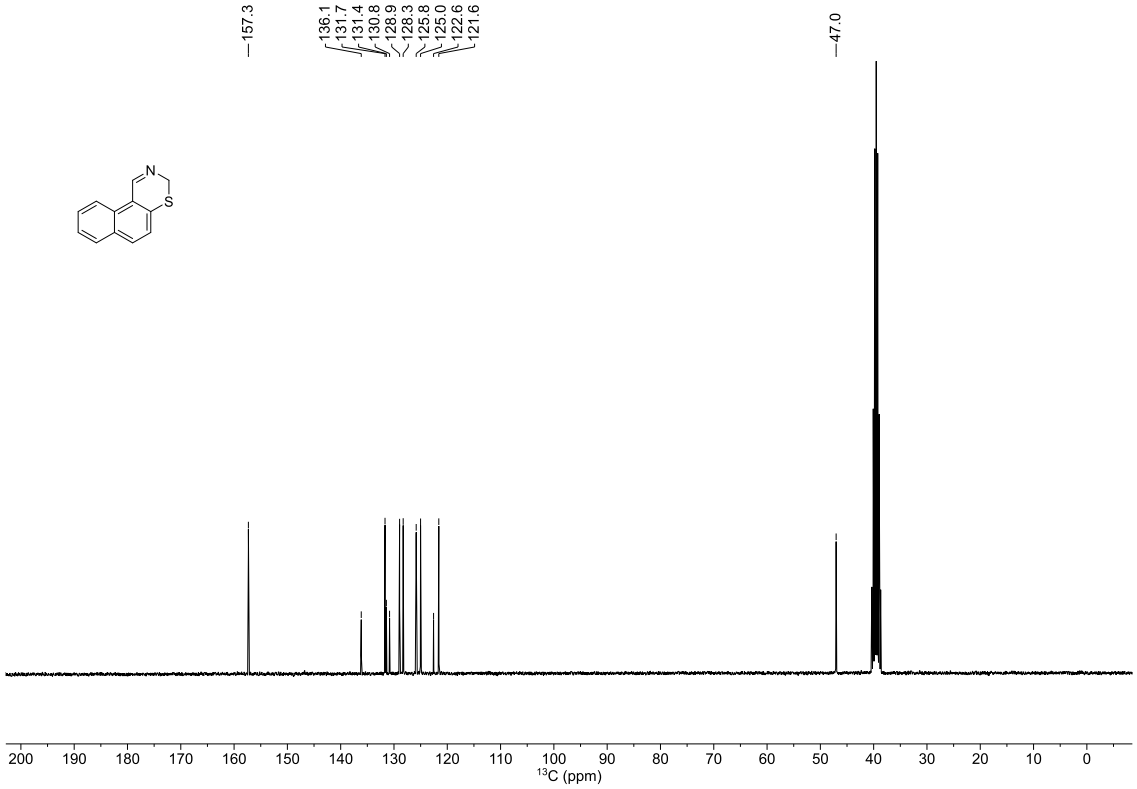


Figure D.189. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (75 MHz, DMSO-d_6) of compound **119**.

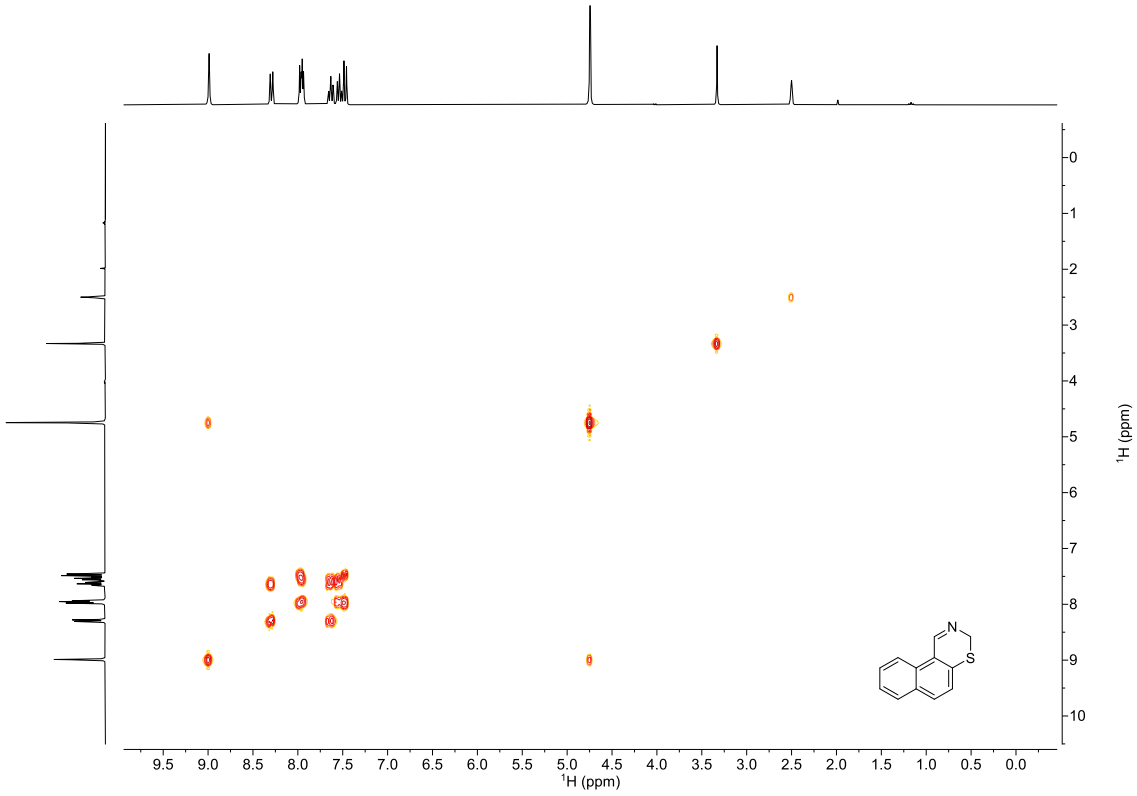


Figure D.190. $^{1}H,^{1}H$ correlation spectrum (300 MHz, DMSO-d_6) of compound **119**.

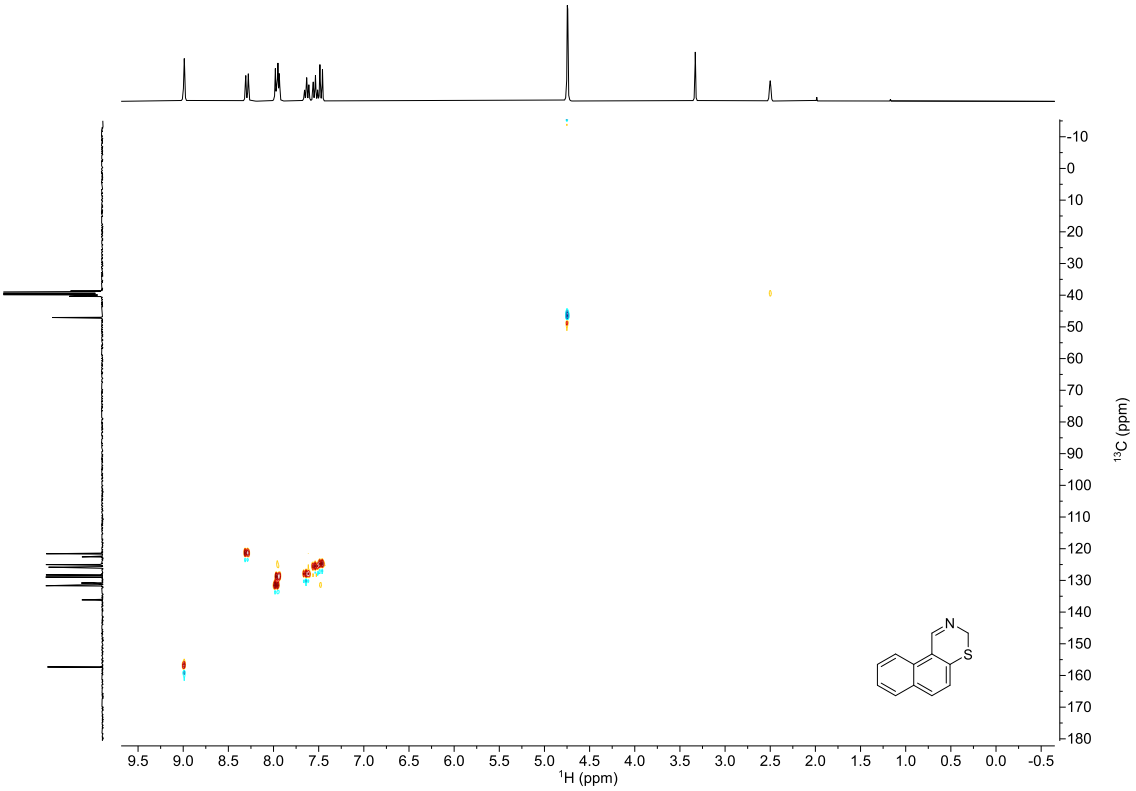


Figure D.191. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **119**.

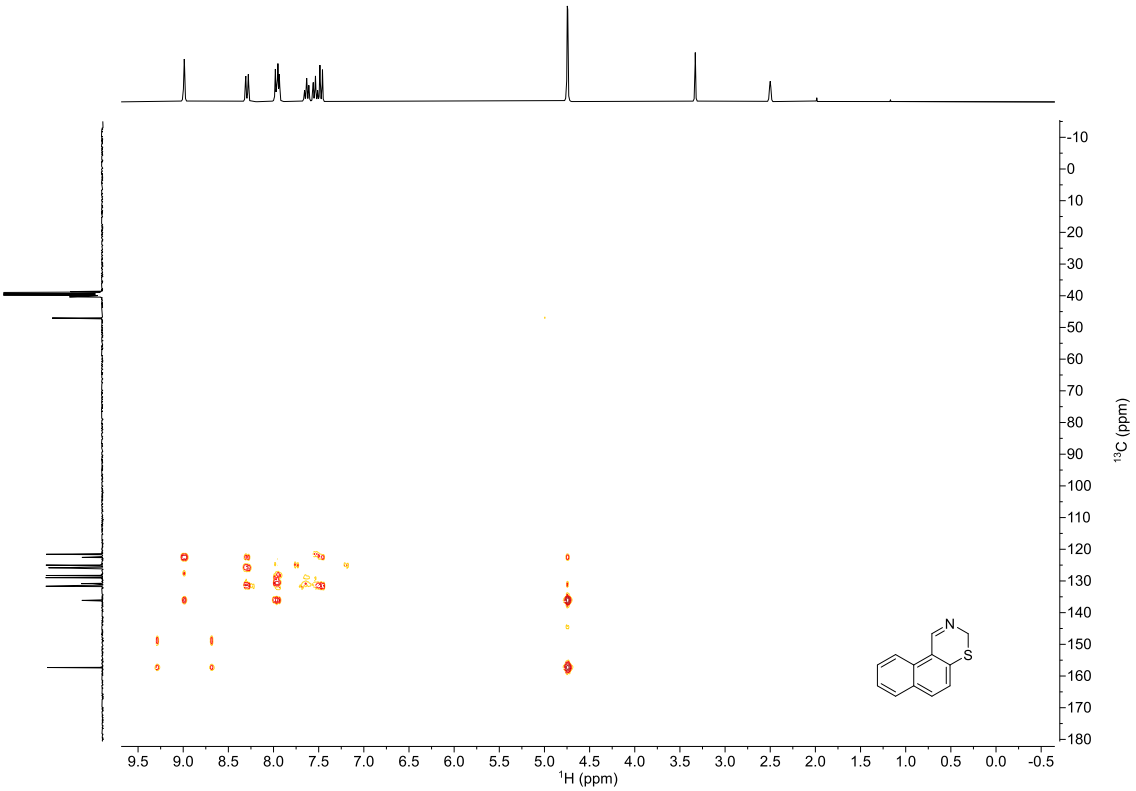


Figure D.192. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (300 MHz, 75 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **119**.

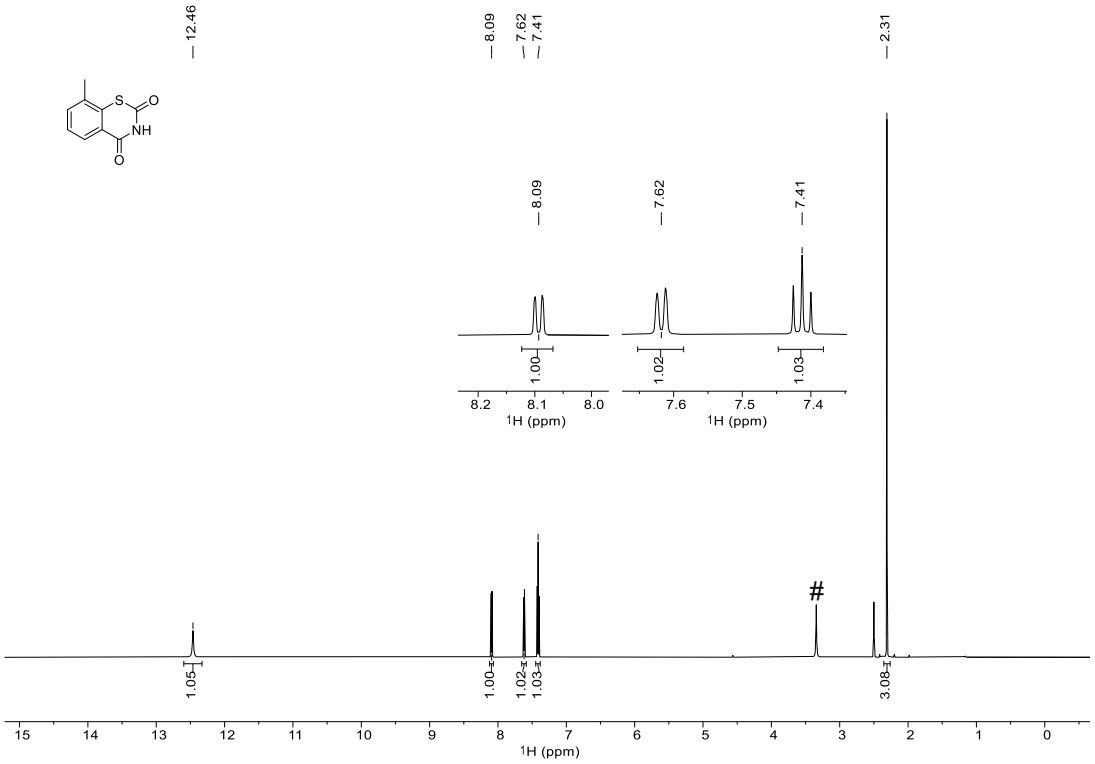


Figure D.193. ^{1}H NMR spectrum (600 MHz, DMSO-d_6) of compound **133**. #: H_2O.

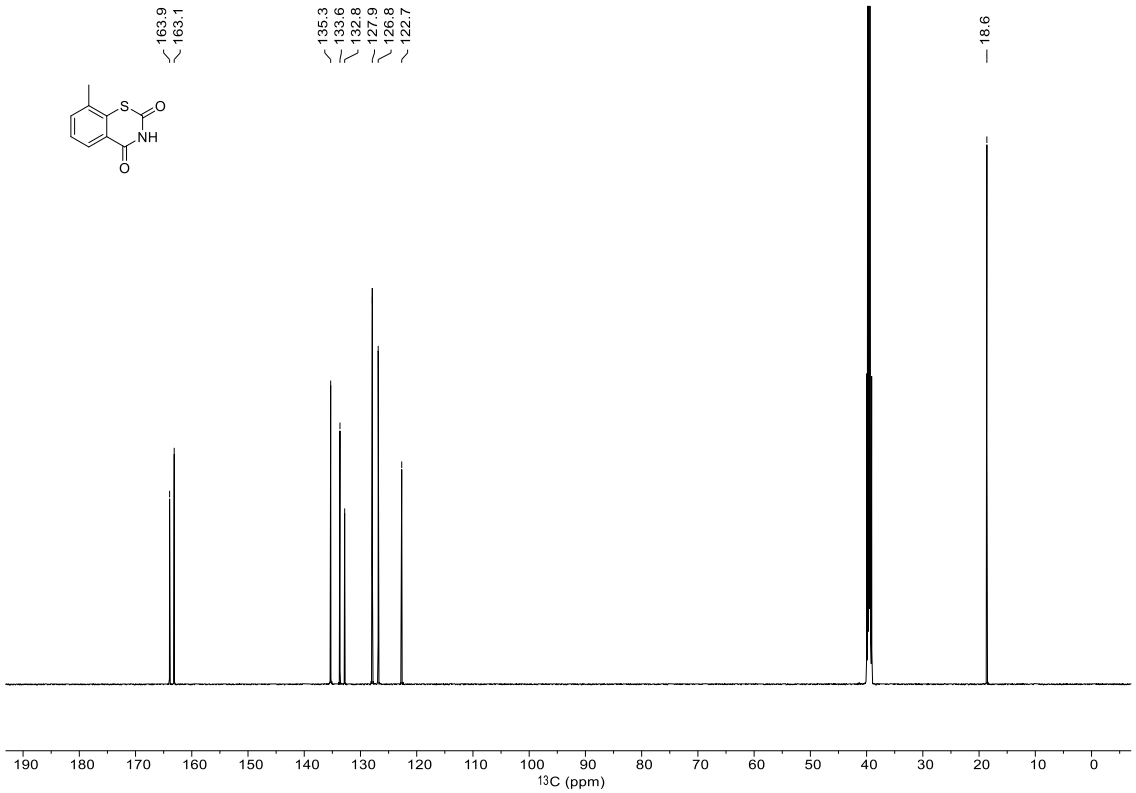


Figure D.194. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum (150 MHz, DMSO-d_6) of compound **133**.

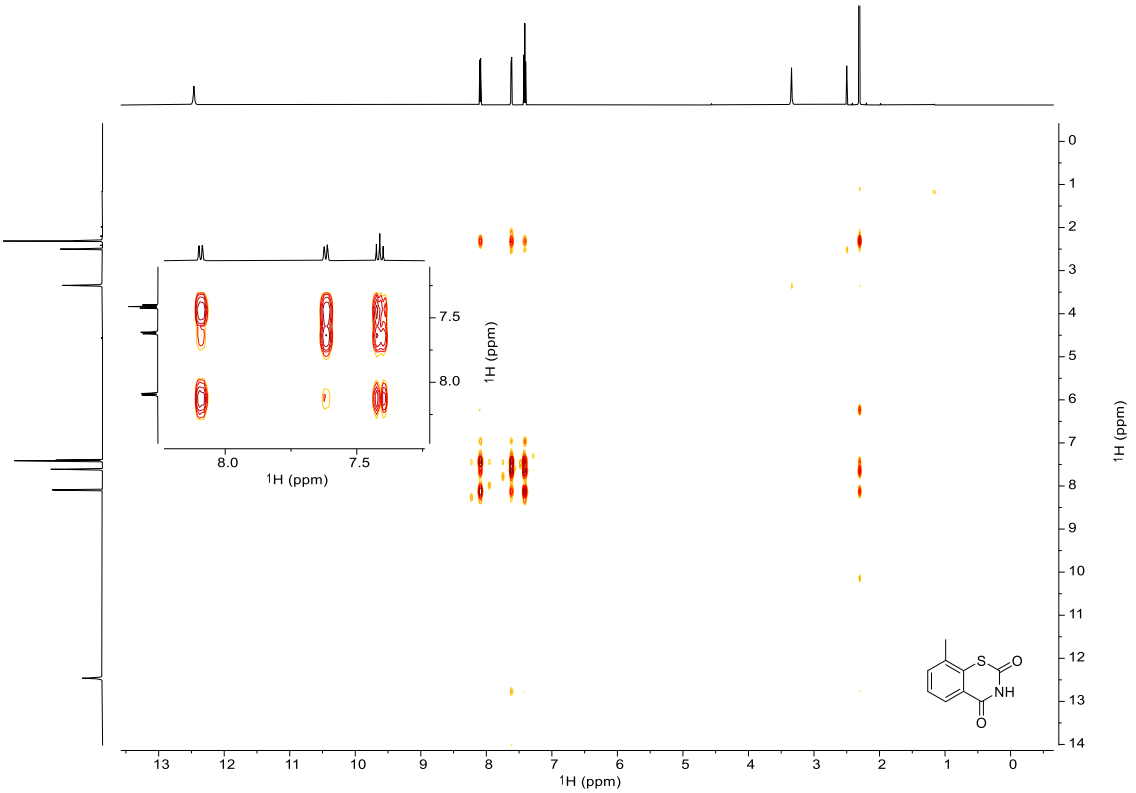


Figure D.195. ^{1}H,^{1}H correlation spectrum (600 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **133**.

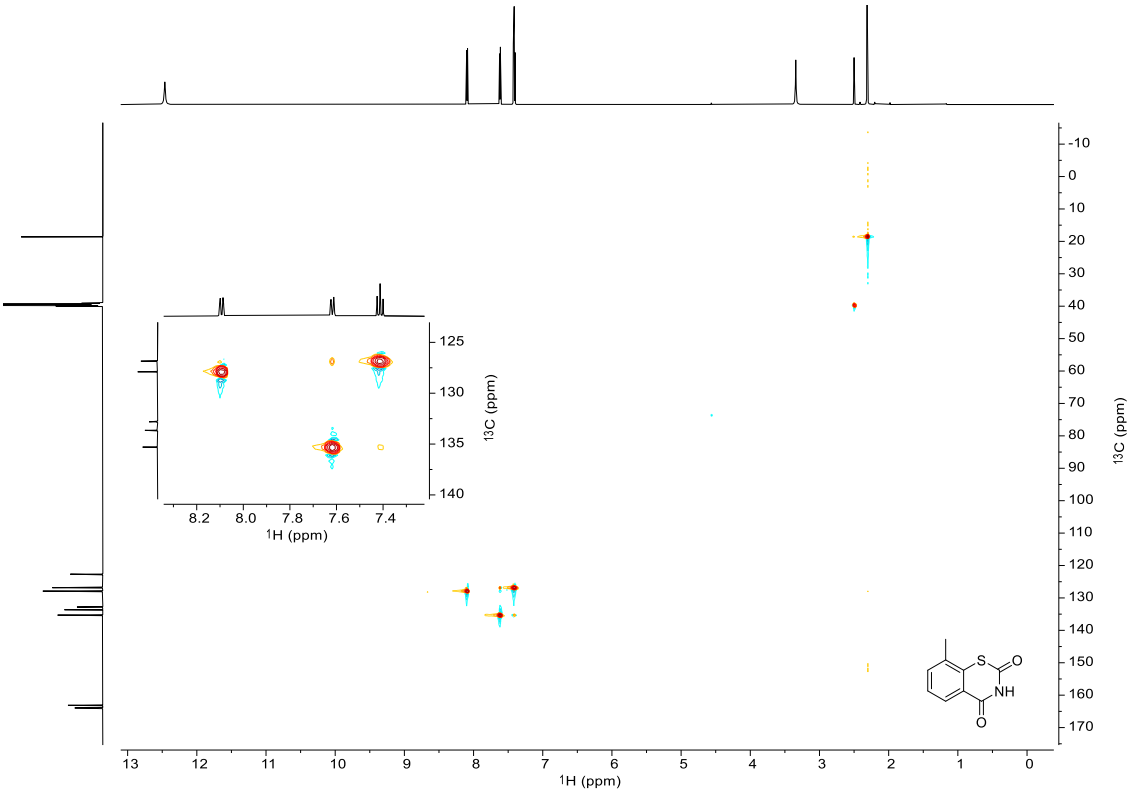


Figure D.196. ^{1}H,^{13}C HSQC spectrum (600 MHz, 150 MHz, DMSO-d$_6$) of compound **133**.

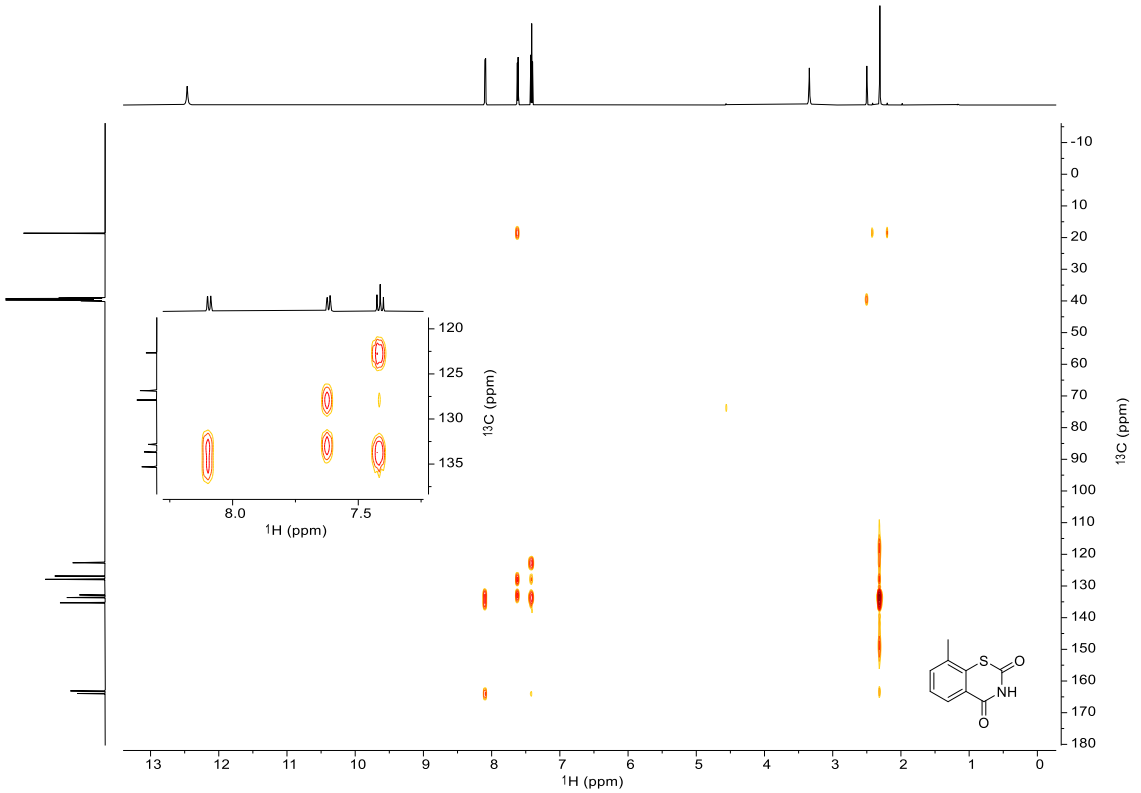


Figure D.197. ^{1}H,^{13}C HMBC spectrum (600 MHz, 150 MHz, DMSO-d_6) of compound **133**.

E ^{1}H DOSY Spectra

^{1}H DOSY spectra of compounds **60**, **60-d$_{156}$**, **61**, **61-d$_{156}$**, **62**, **62-d$_{156}$**, **63** and **63-d$_{156}$** are available in reference [98].

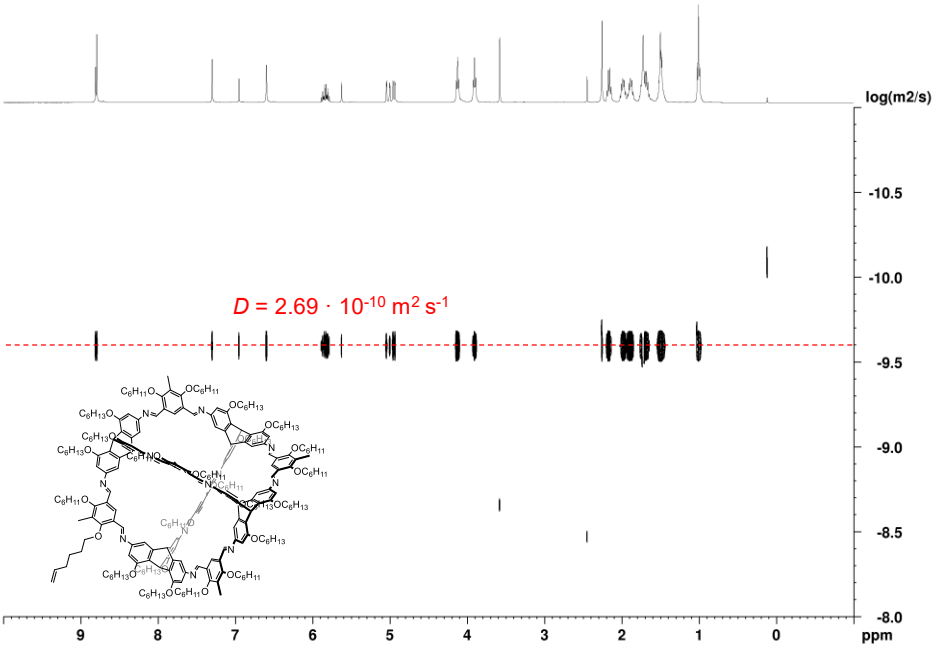


Figure E.1. ^{1}H-DOSY spectrum (400 MHz, THF-d$_8$) of cage **64**.

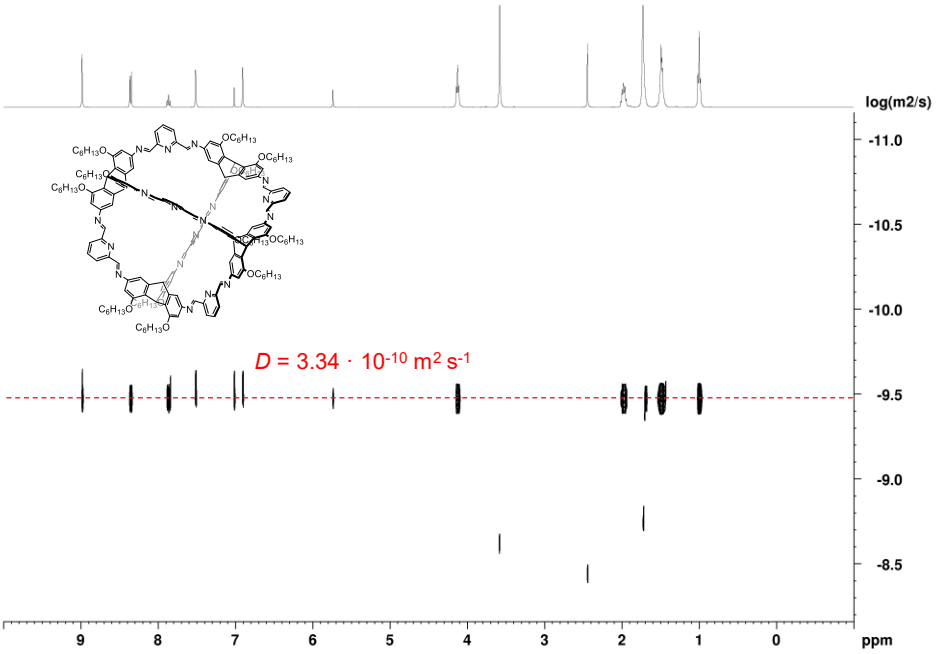


Figure E.2. ^{1}H-DOSY spectrum (400 MHz, THF-d$_8$) of [4+6]-*endo*-pyridine cage **65**.

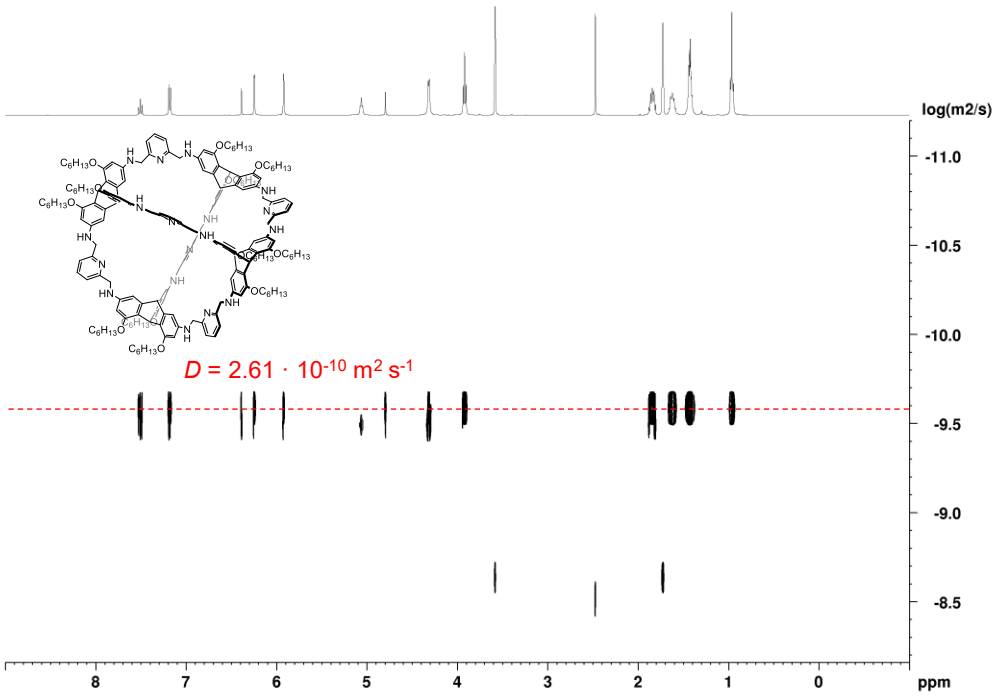


Figure E.3. ^{1}H-DOSY spectrum (400 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66**.

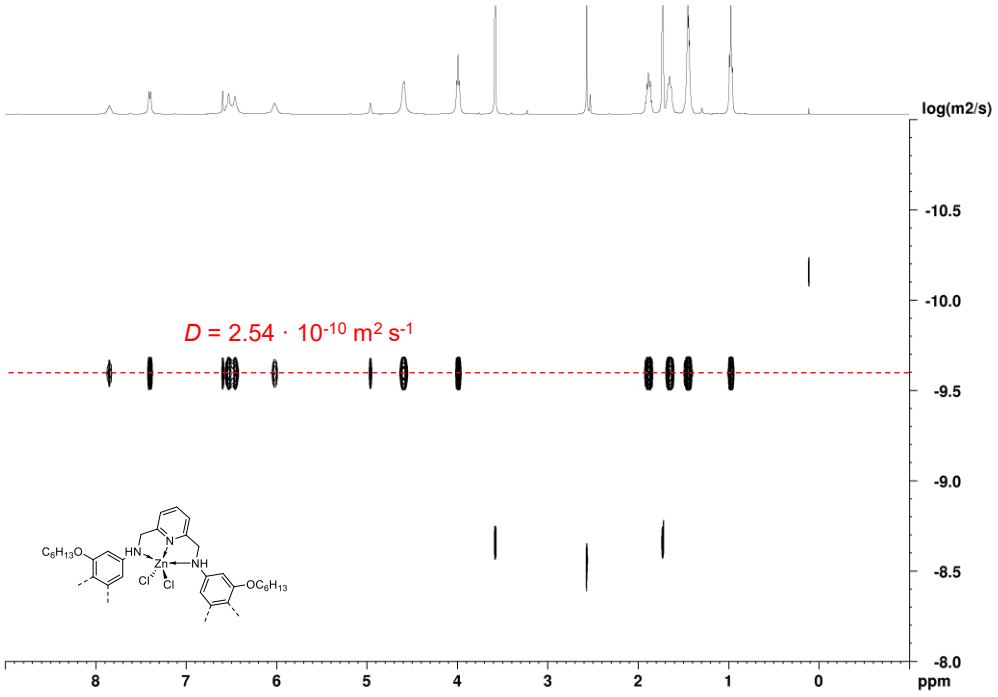


Figure E.4. ^{1}H-DOSY spectrum (400 MHz, THF-d_8) of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69**.

F Mass Spectra

Mass spectra of compounds $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ and $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ are available in reference [88].

Mass spectra of compounds **60**, **60-d**$_{156}$, **61**, **61-d**$_{156}$, **62**, **62-d**$_{156}$, **63** and **63-d**$_{156}$ are available in reference [98].

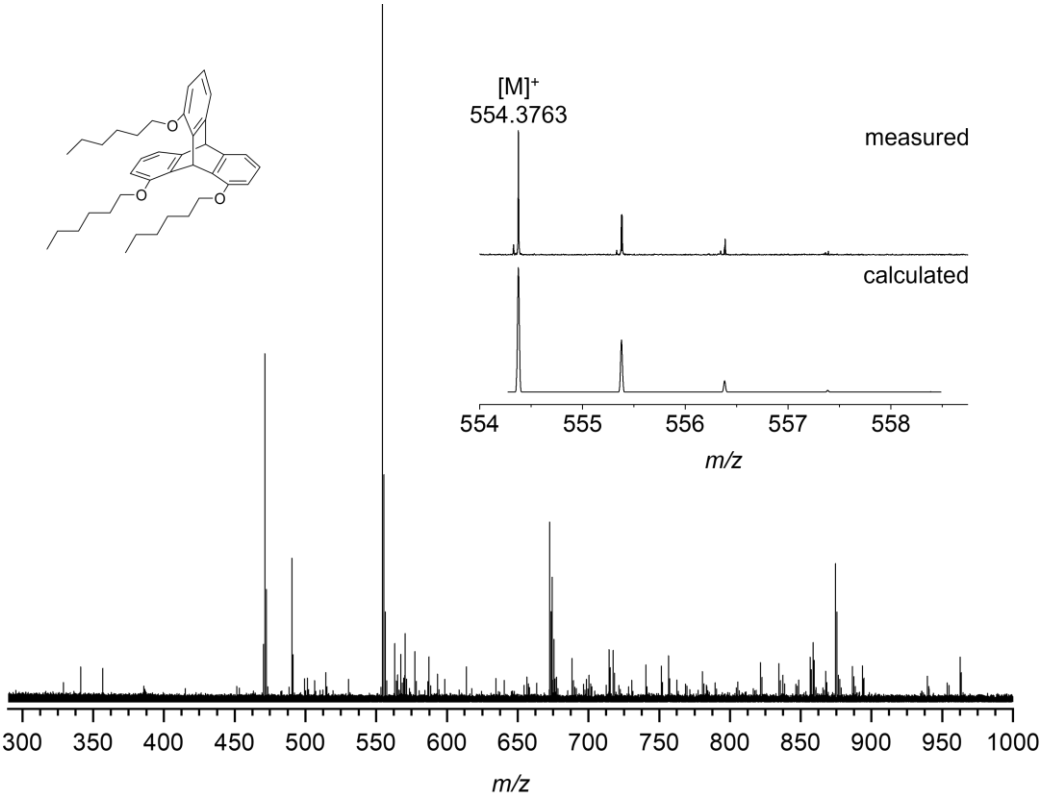


Figure F.1. MALDI-TOF mass spectrum of compound **54** (DCTB matrix, reflector mode, positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

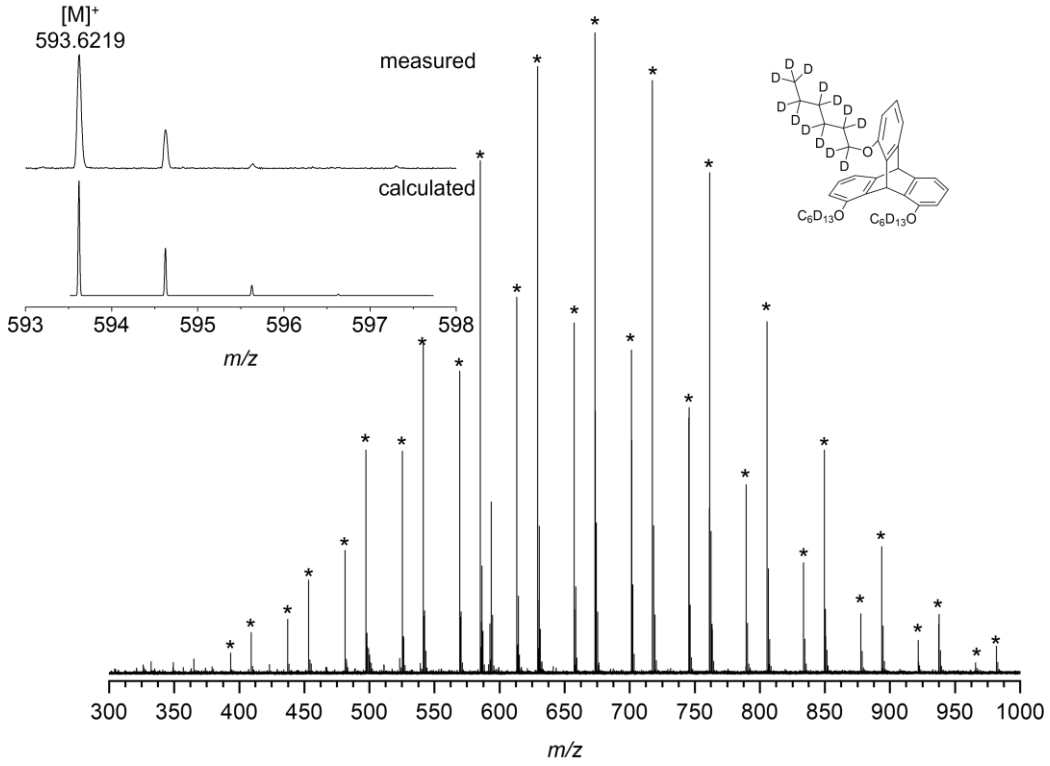


Figure F.2. MALDI-TOF mass spectrum of compound **54-d$_{39}$** (DCTB matrix, reflector mode, positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals. *: Internal polyethylene glycol calibration standard.

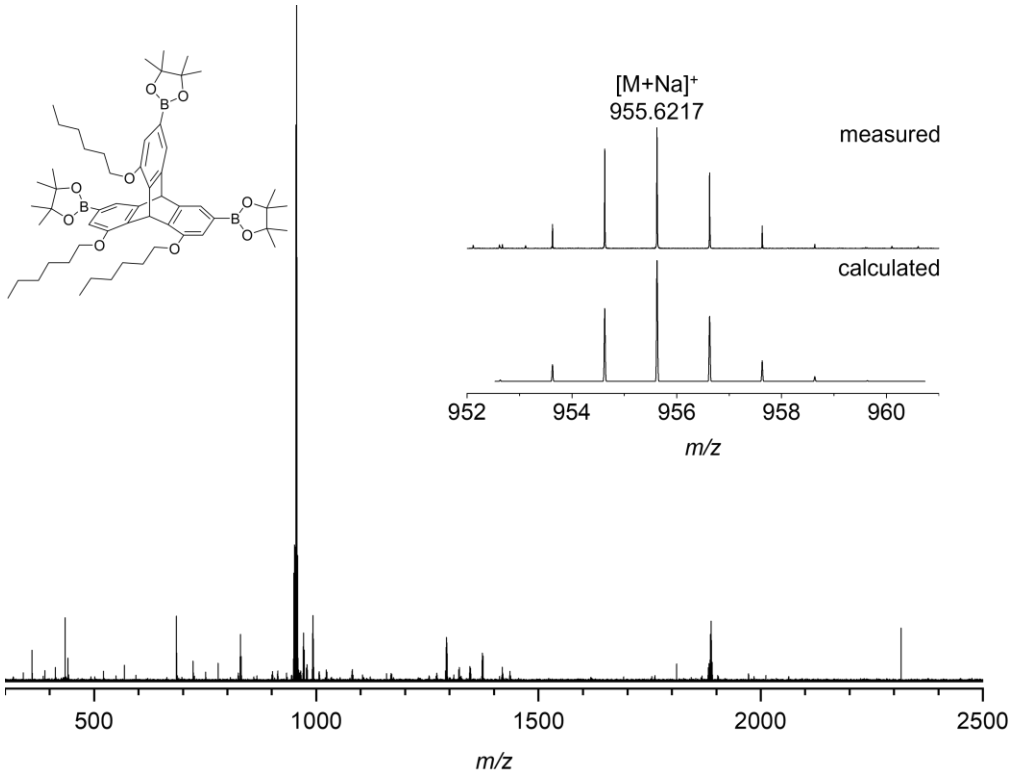


Figure F.3. ESI mass spectrum of compound **55** (dichloromethane/methanol, positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

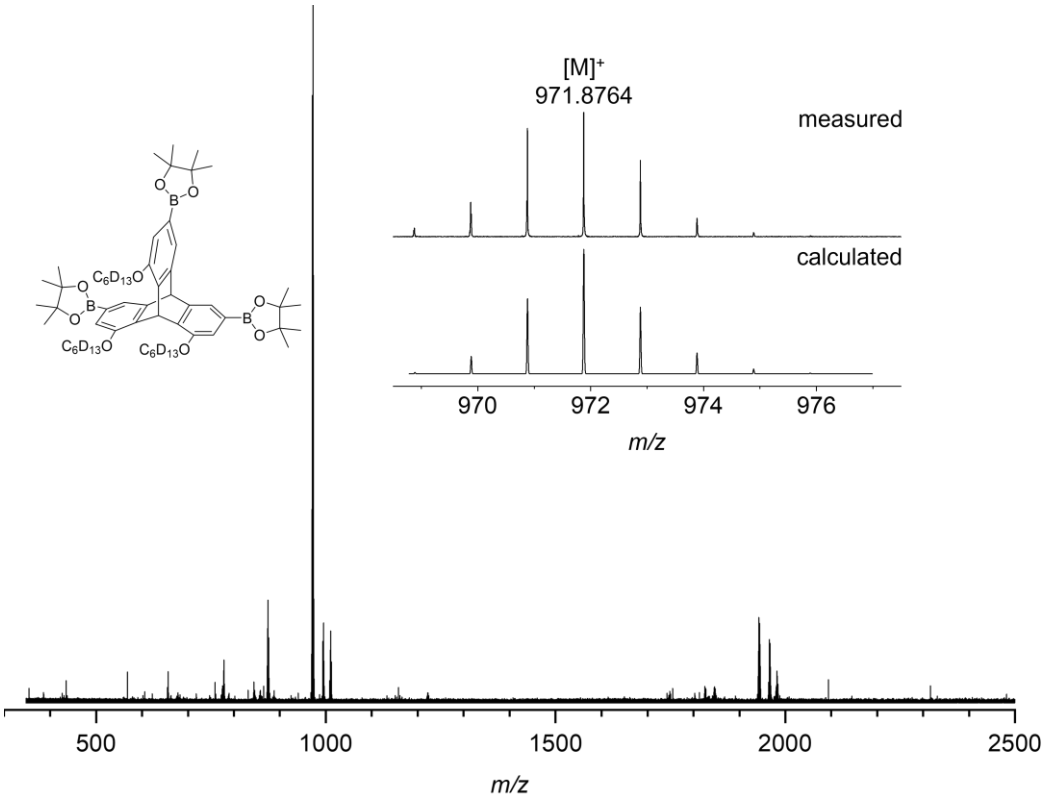


Figure F.4. MALDI-TOF mass spectrum of compound **55-d$_{39}$** (DCTB matrix, reflector mode, positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

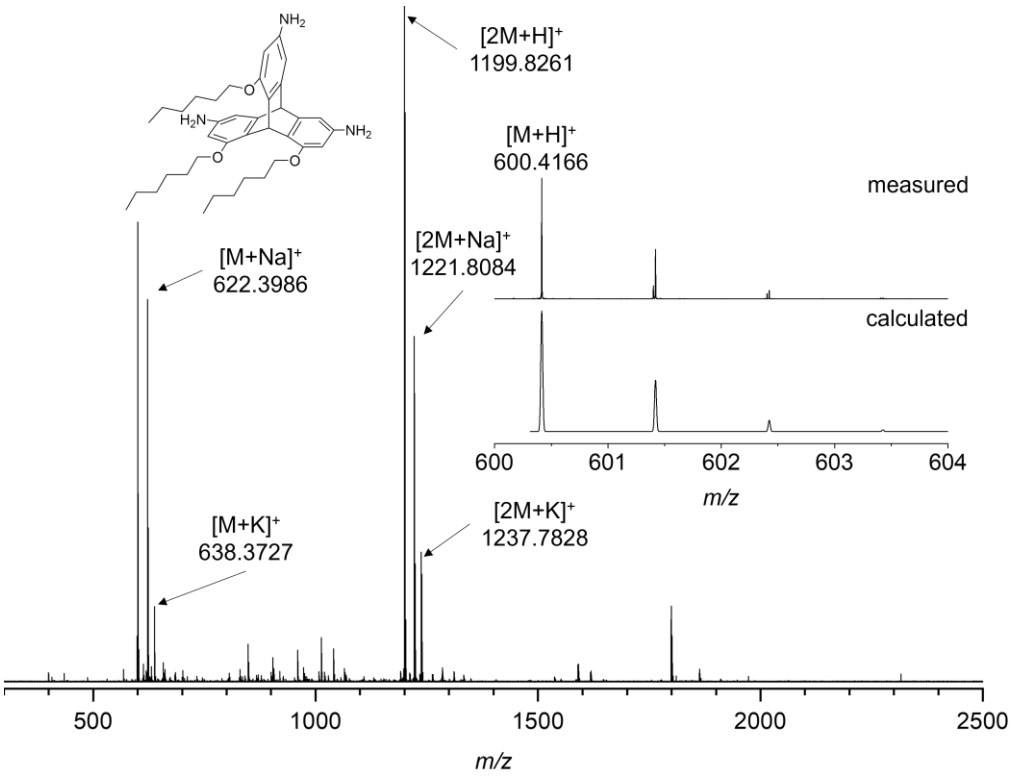


Figure F.5. ESI mass spectrum of compound **56** (dichloromethane/methanol, positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

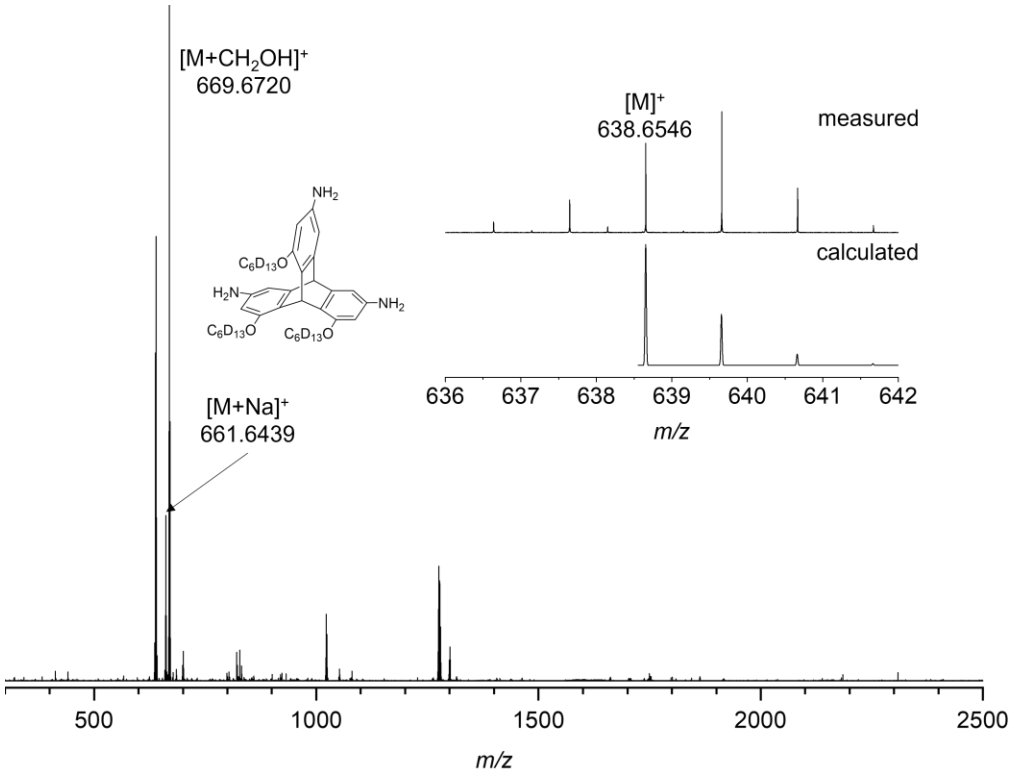


Figure F.6. ESI mass spectrum of compound **56-d$_{39}$** (dichloromethane/methanol, positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

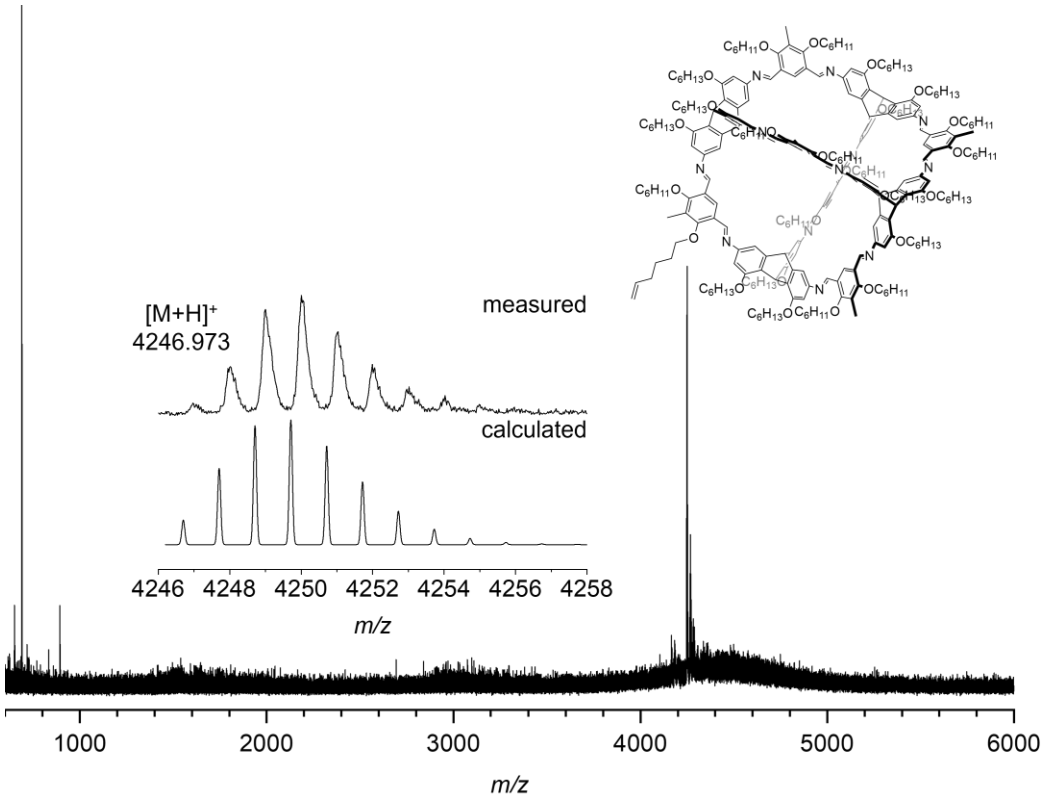


Figure F.7. MALDI-TOF mass spectrum of cage **64** (DCTB matrix, reflector mode, positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of cage signals.

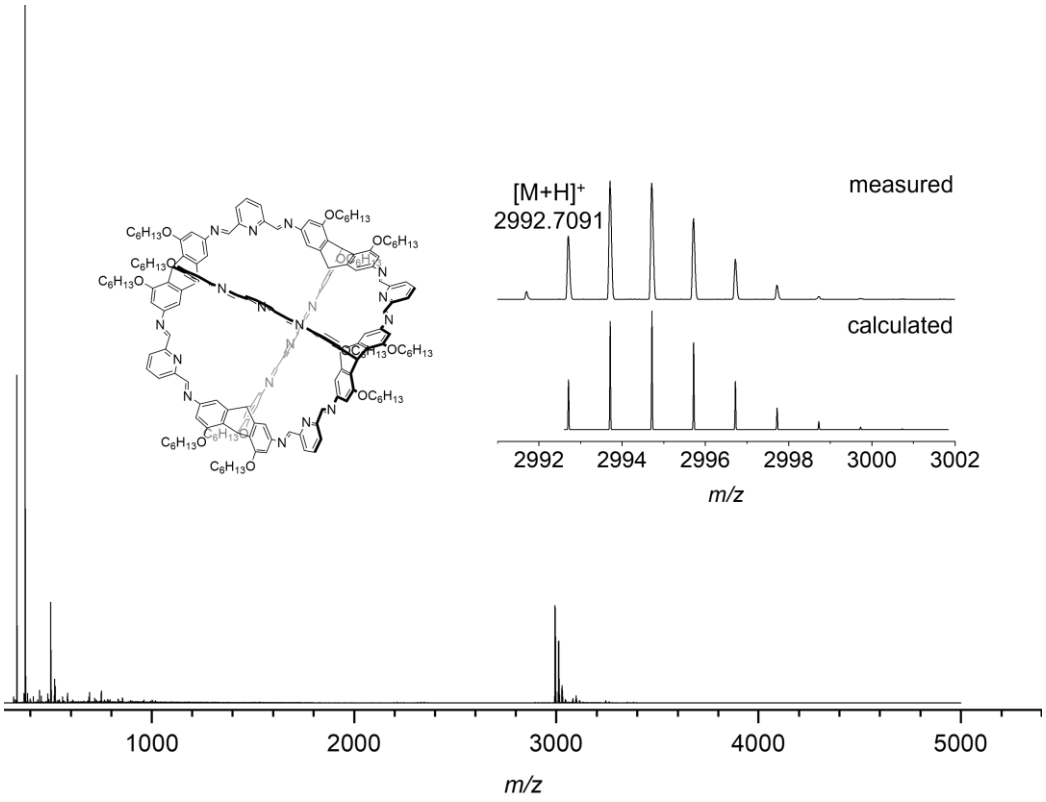


Figure F.8. MALDI-TOF mass spectrum of cage **65** (DCTB matrix, reflector mode, positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of cage signals.

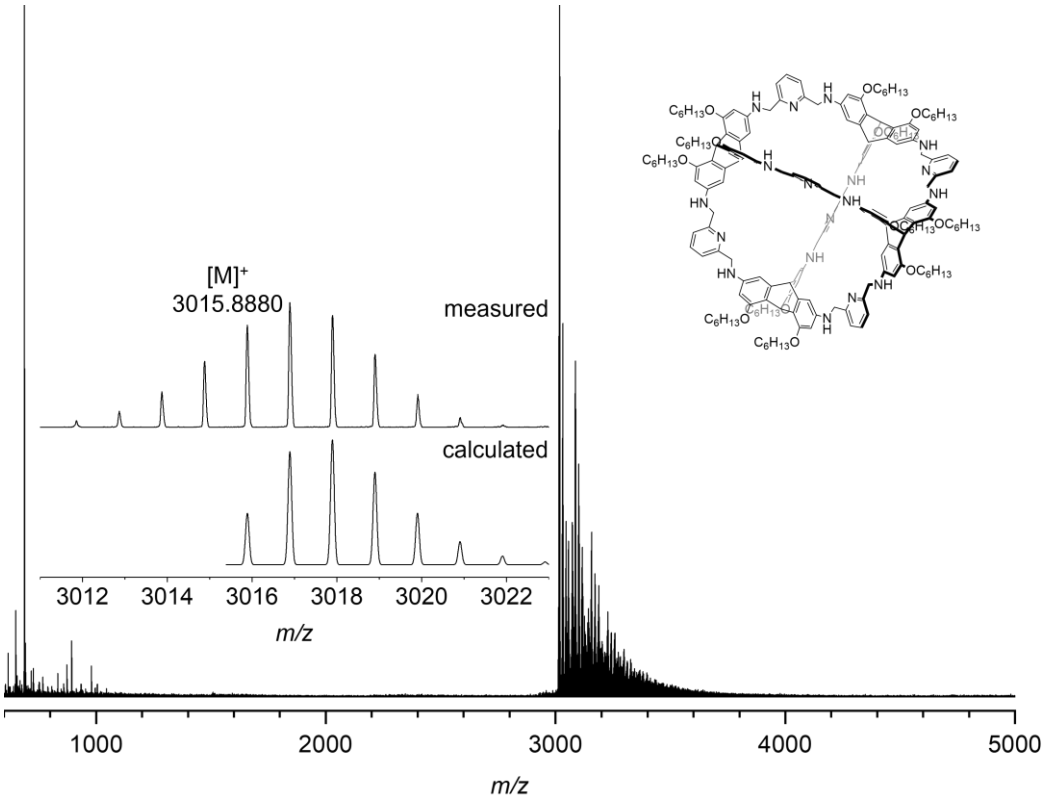


Figure F.9. MALDI-TOF mass spectrum of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66** (DCTB matrix, reflector mode, positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of cage signals.

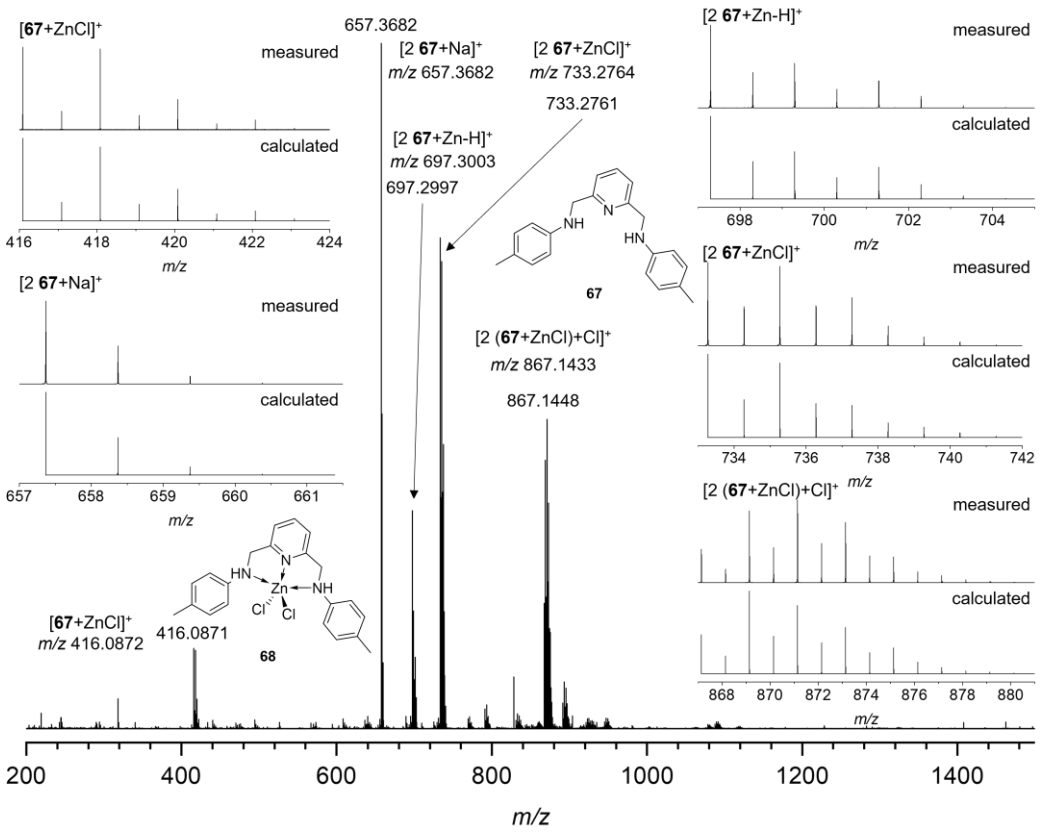


Figure F.10. ESI mass spectrum of zinc complex **68** (dichloromethane/methanol, positive polarisation) containing zooms into the isotopic pattern of product signals.

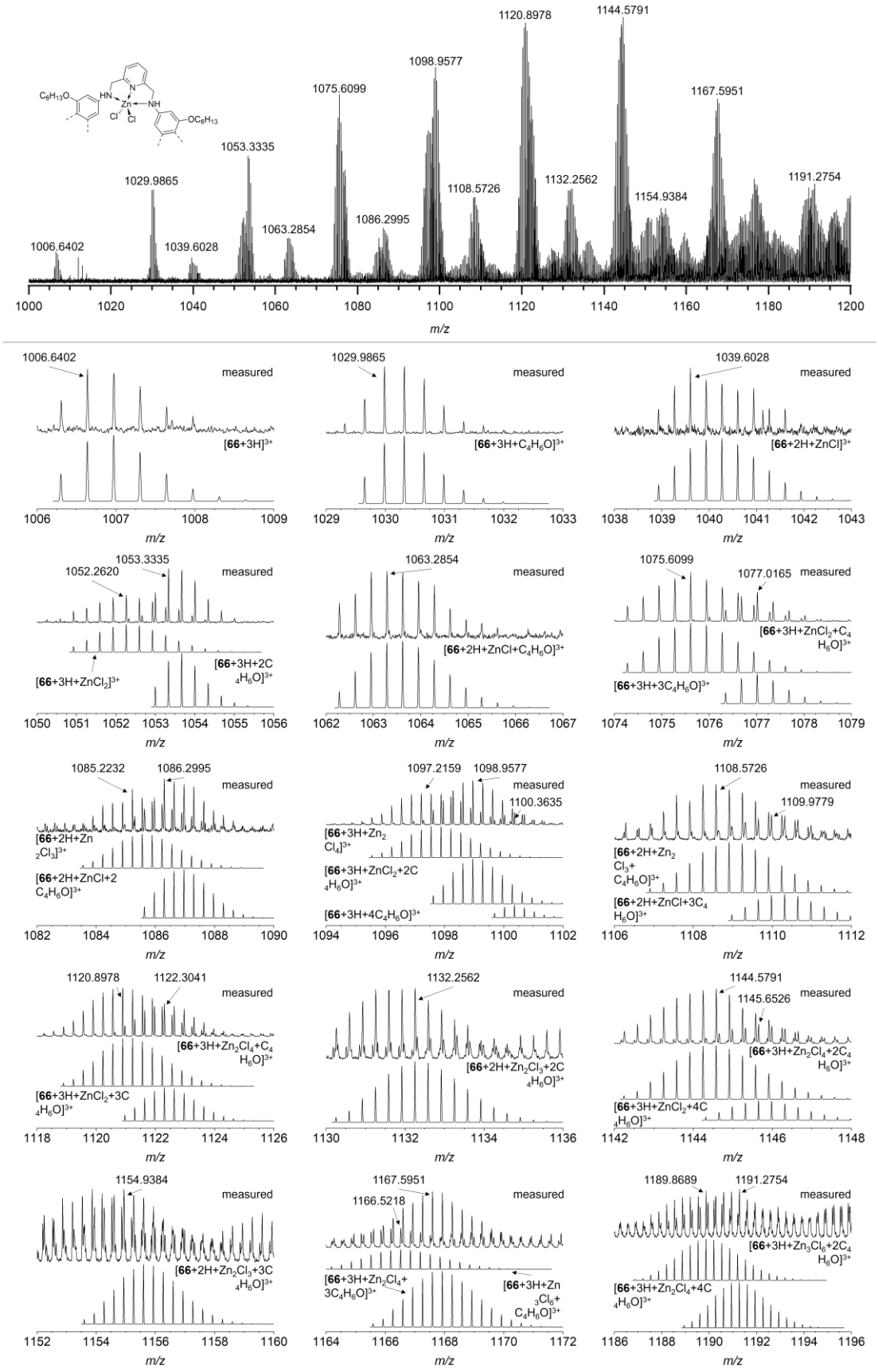


Figure F.11. Top: Cut out of ESI mass spectrum (m/z 1000-1200) of zinc cage complex **69** (tetrahydrofuran/methanol, positive polarisation). Bottom: Calculated isotopic patterns of possible cations are placed under measured patterns.

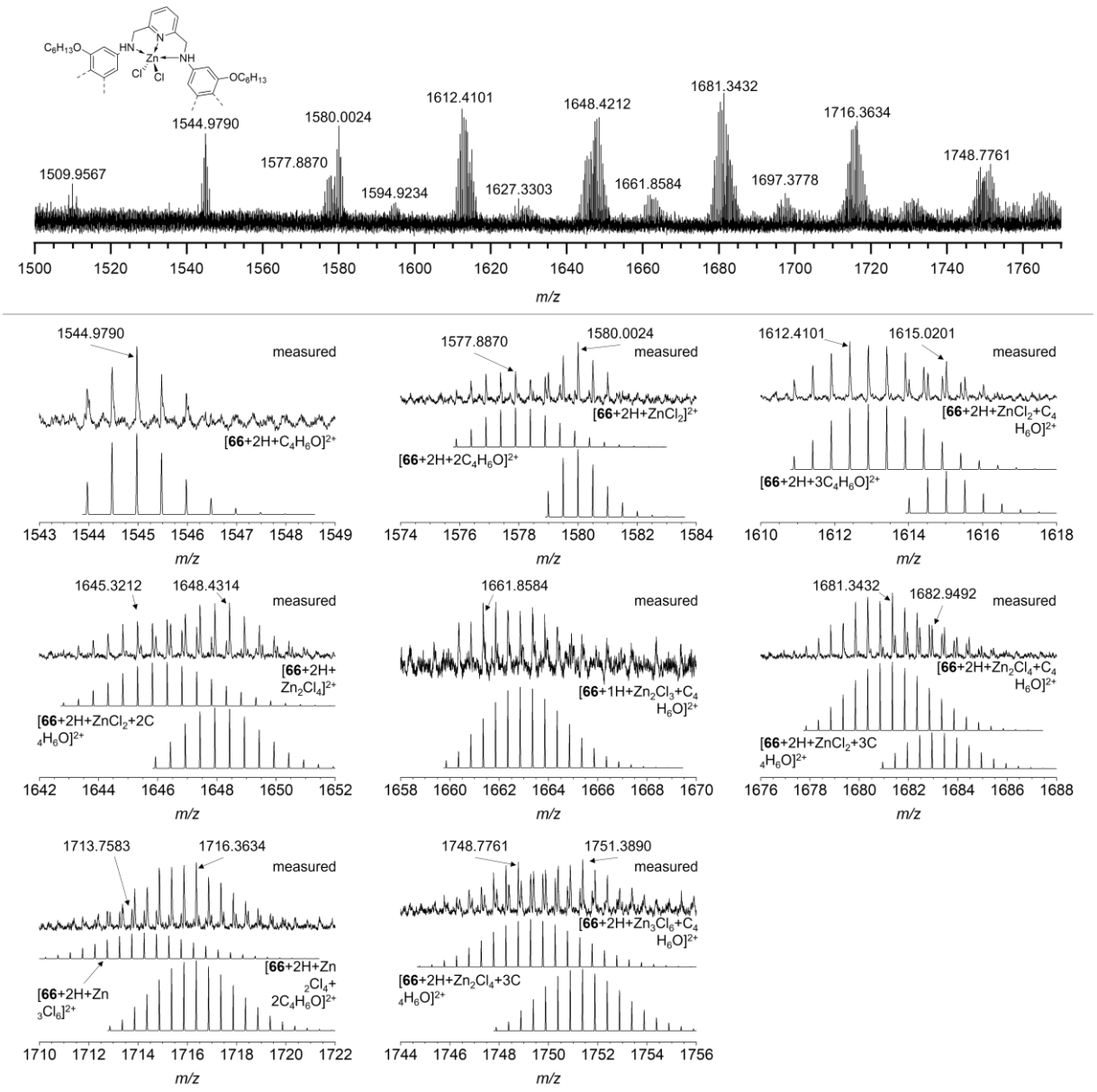


Figure F.12. Top: Cut out of ESI mass spectrum (m/z 1500-1770) of zinc cage complex **69** (tetrahydrofuran/methanol, positive polarisation). Bottom: Calculated isotopic patterns of possible cations are placed under measured patterns.

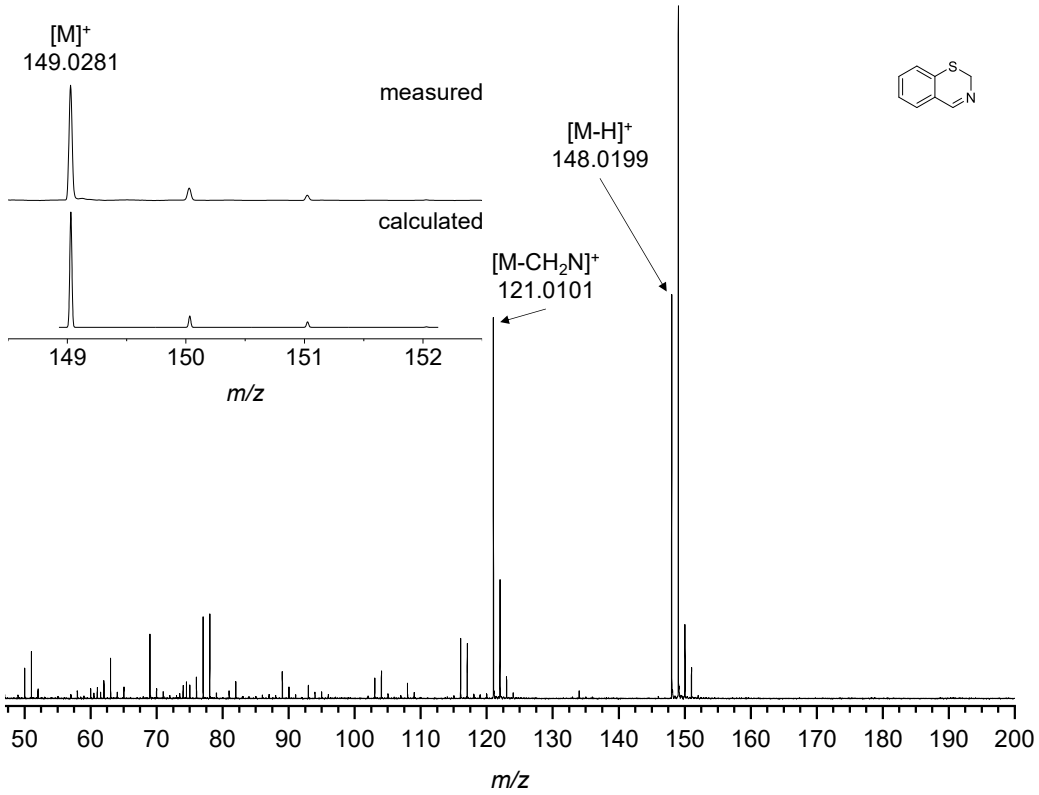


Figure F.13. EI mass spectrum of compound **80** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

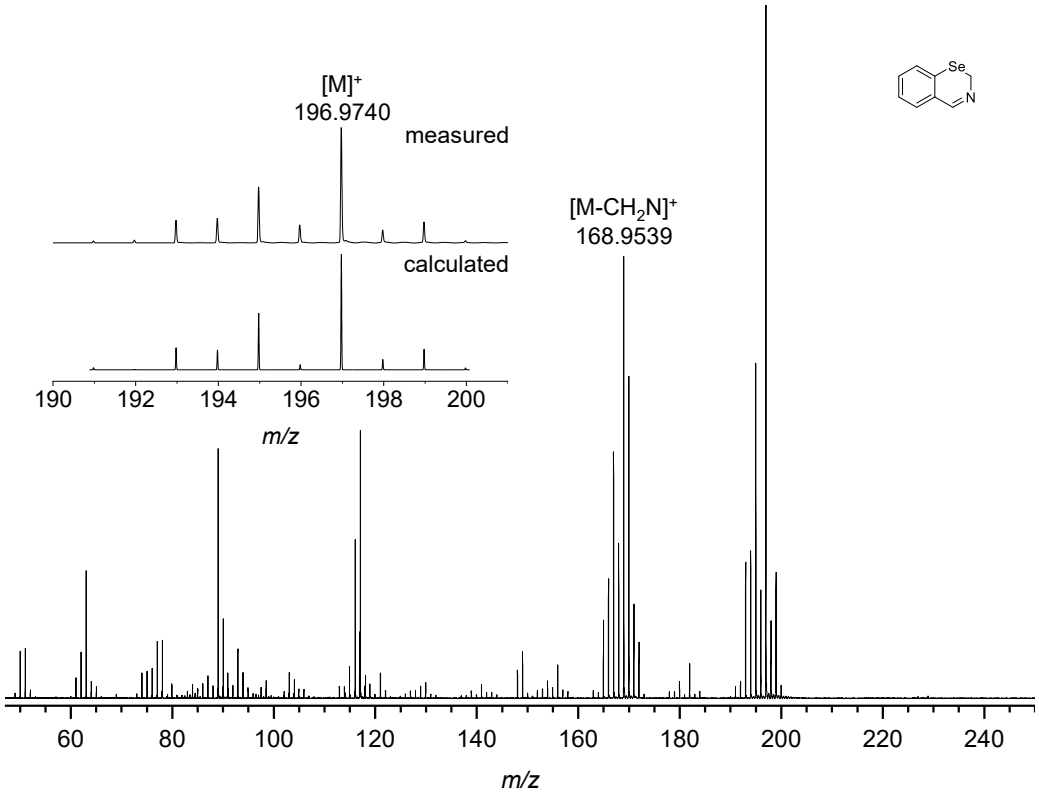


Figure F.14. EI mass spectrum of compound **98** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

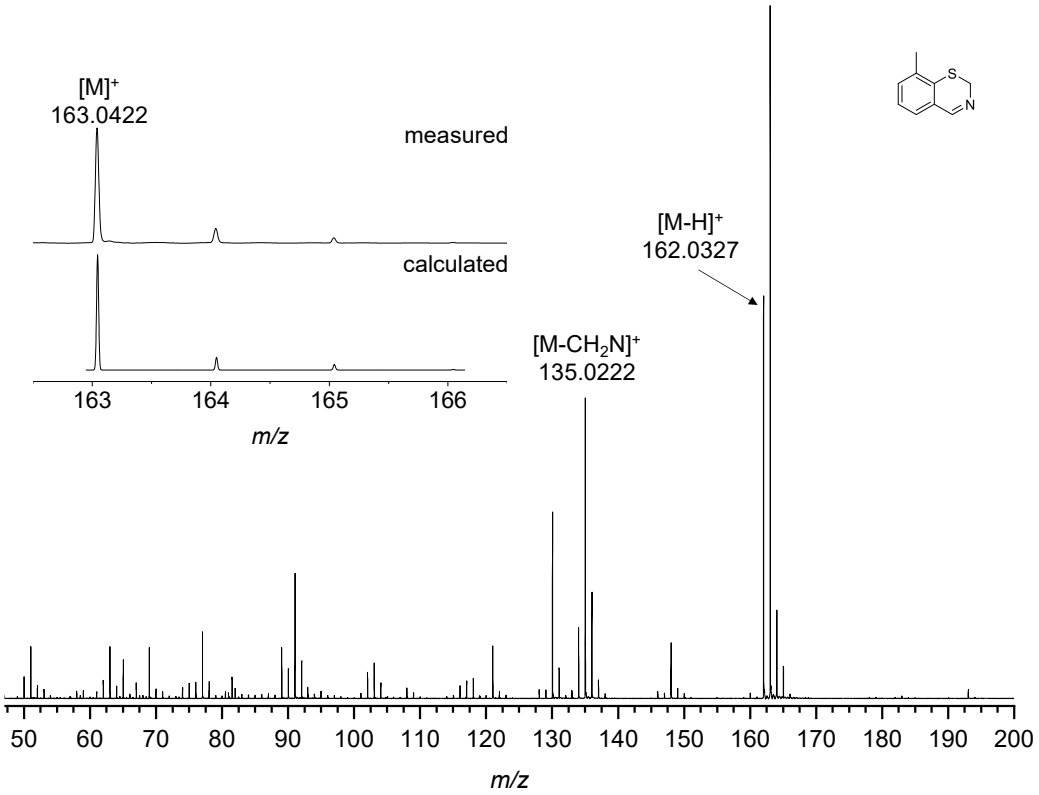


Figure F.15. EI mass spectrum of compound **99** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

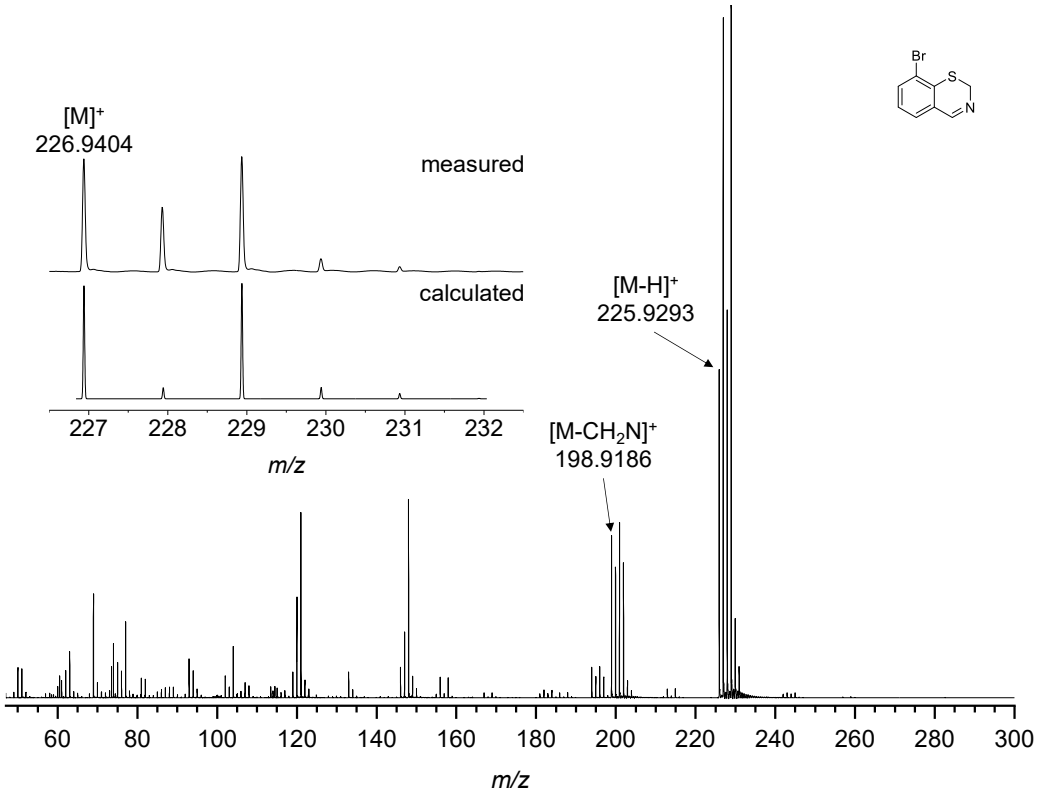


Figure F.16. EI mass spectrum of compound **100** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

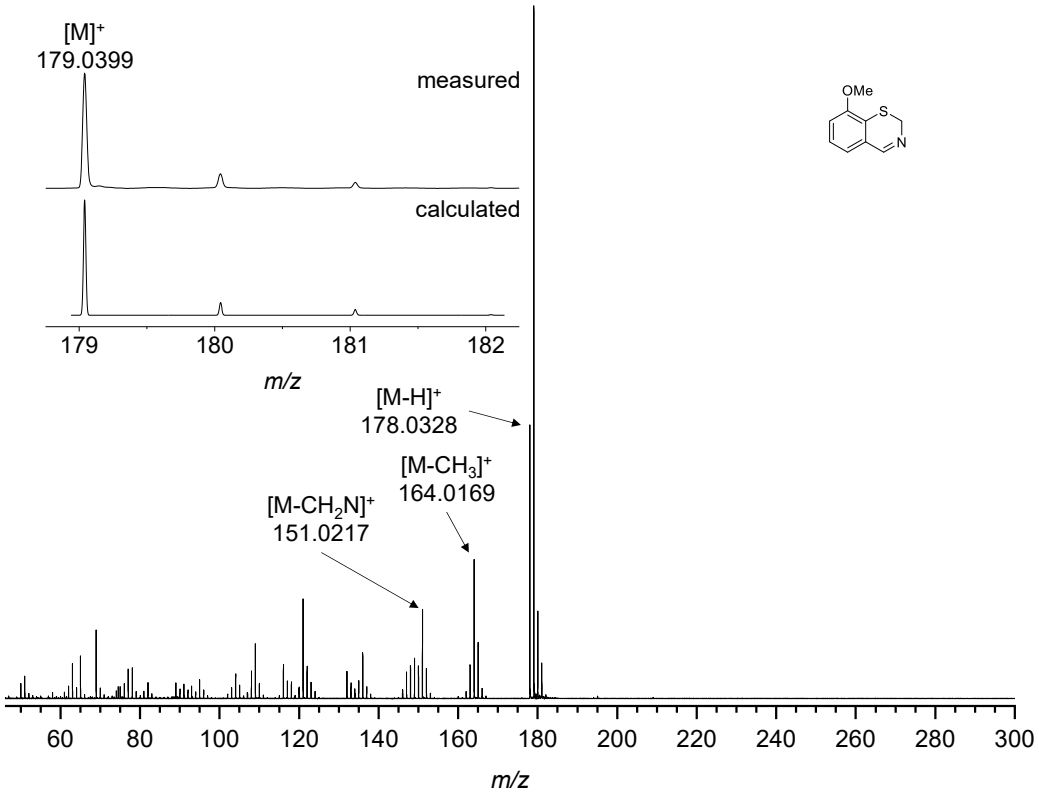


Figure F.17. EI mass spectrum of compound **101** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

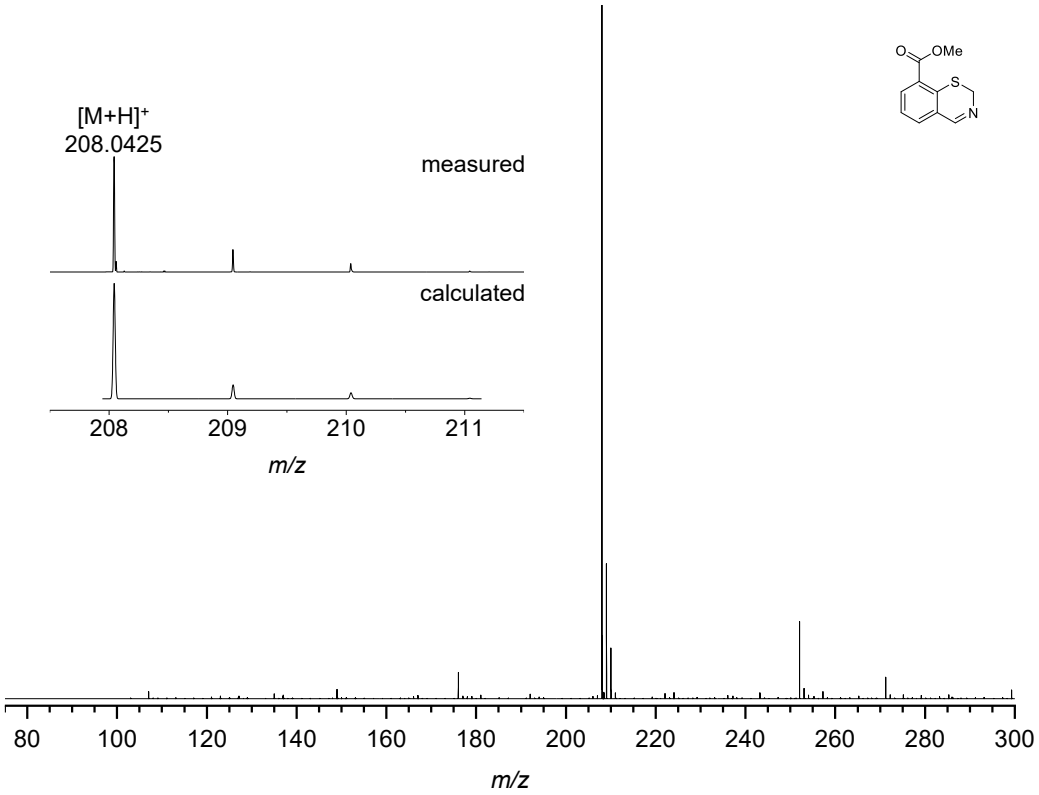


Figure F.18. APCI mass spectrum of compound **102** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

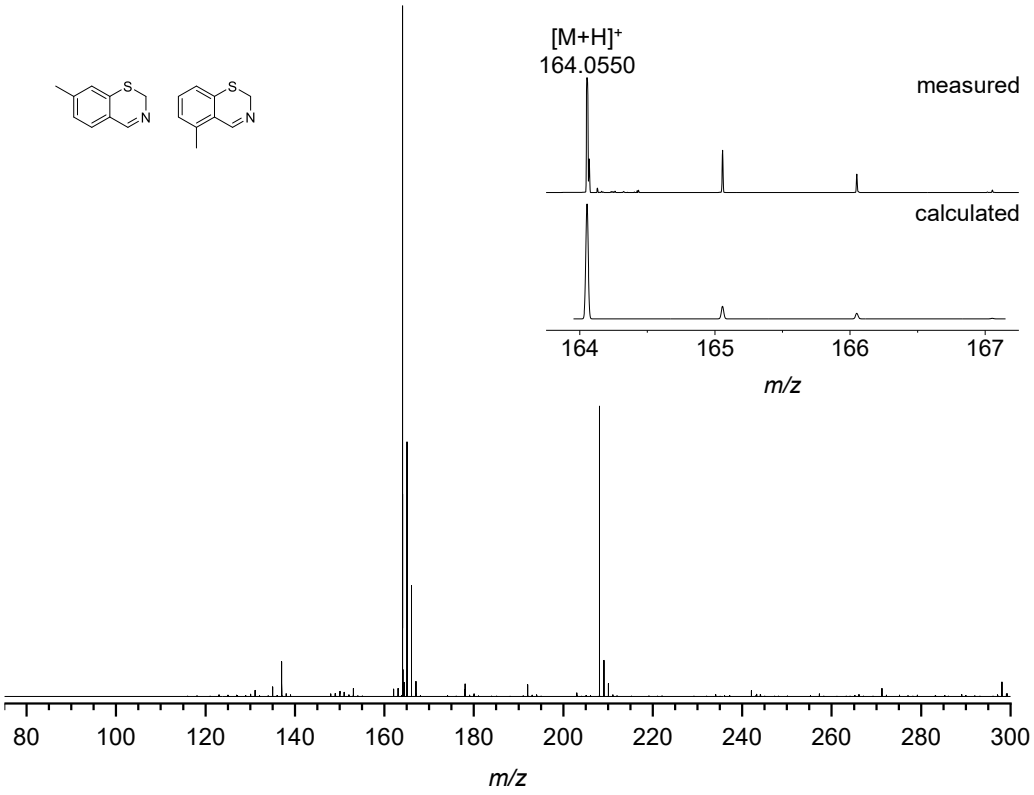


Figure F.19. APCI mass spectrum of mixture of compounds **103a** and **103b** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

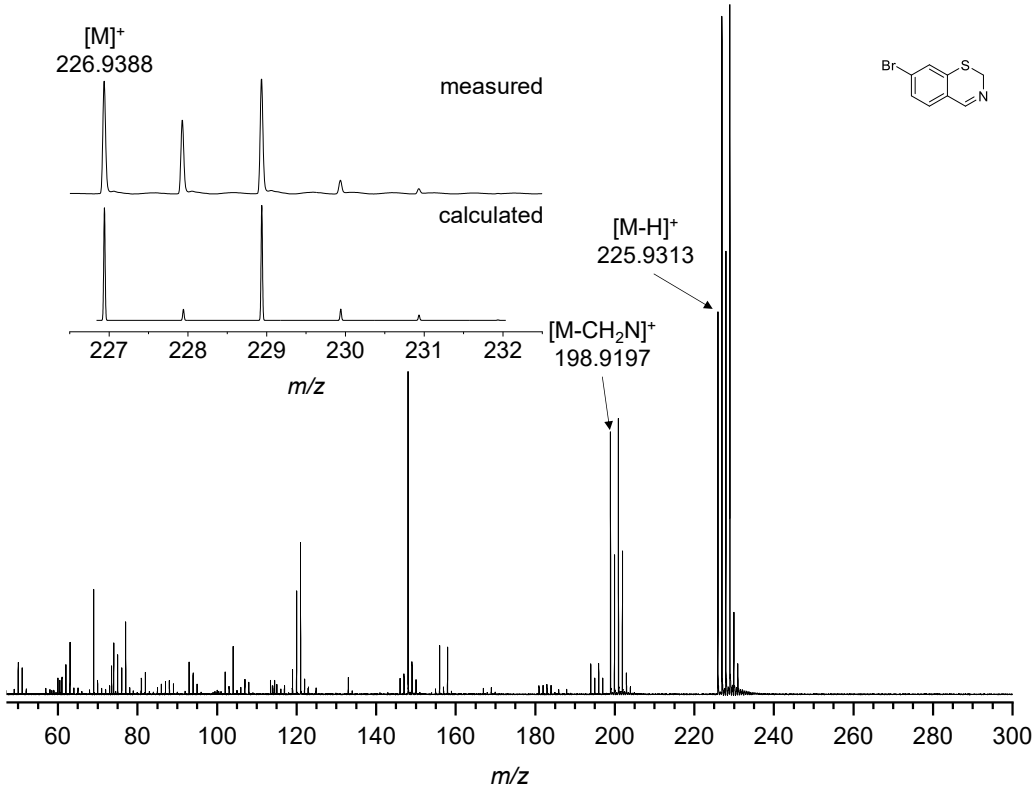


Figure F.20. EI mass spectrum of compound **104a** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

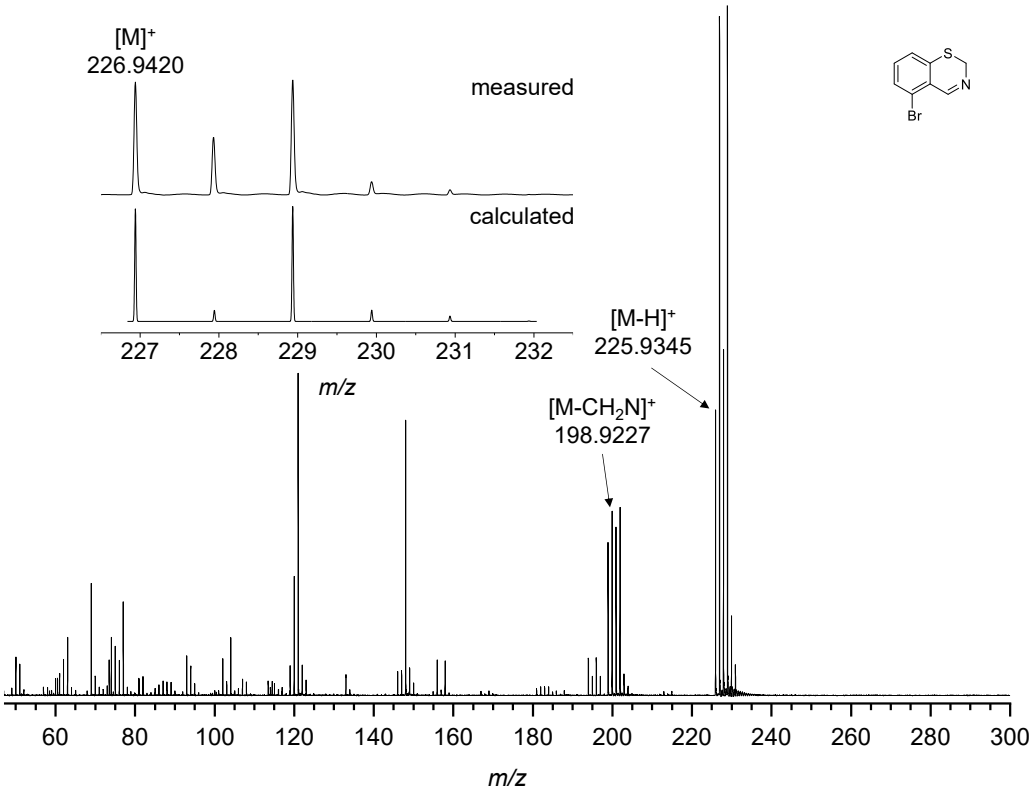


Figure F.21. EI mass spectrum of compound **104b** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

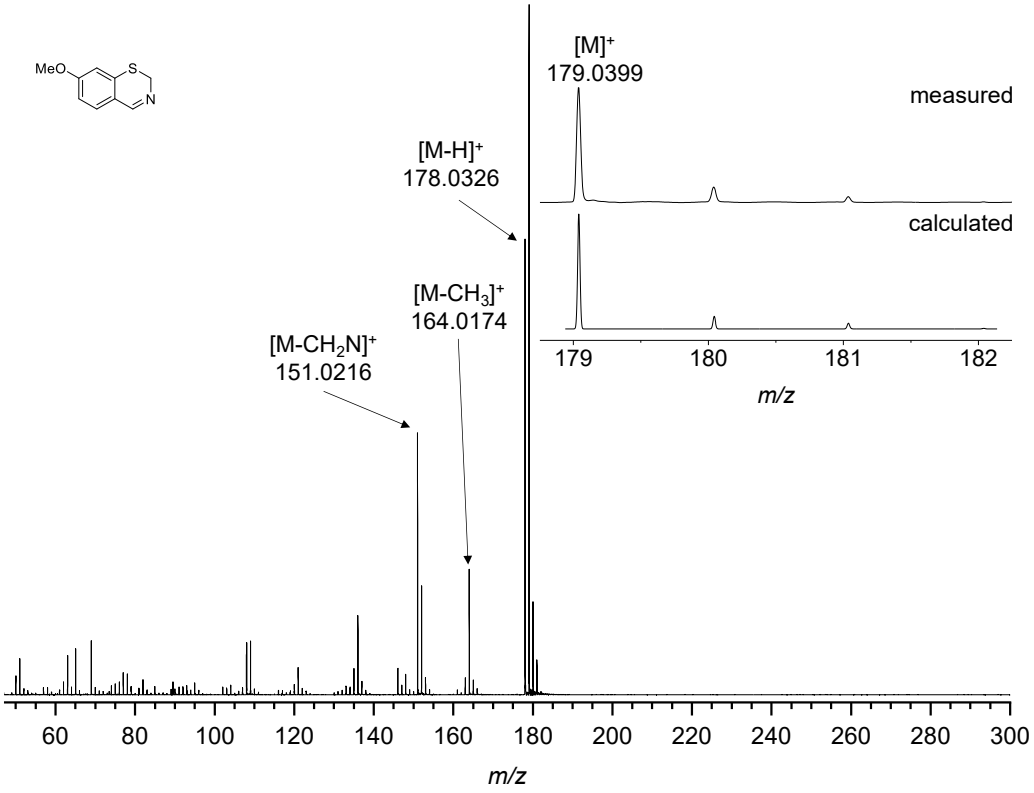


Figure F.22. EI mass spectrum of compound **105a** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

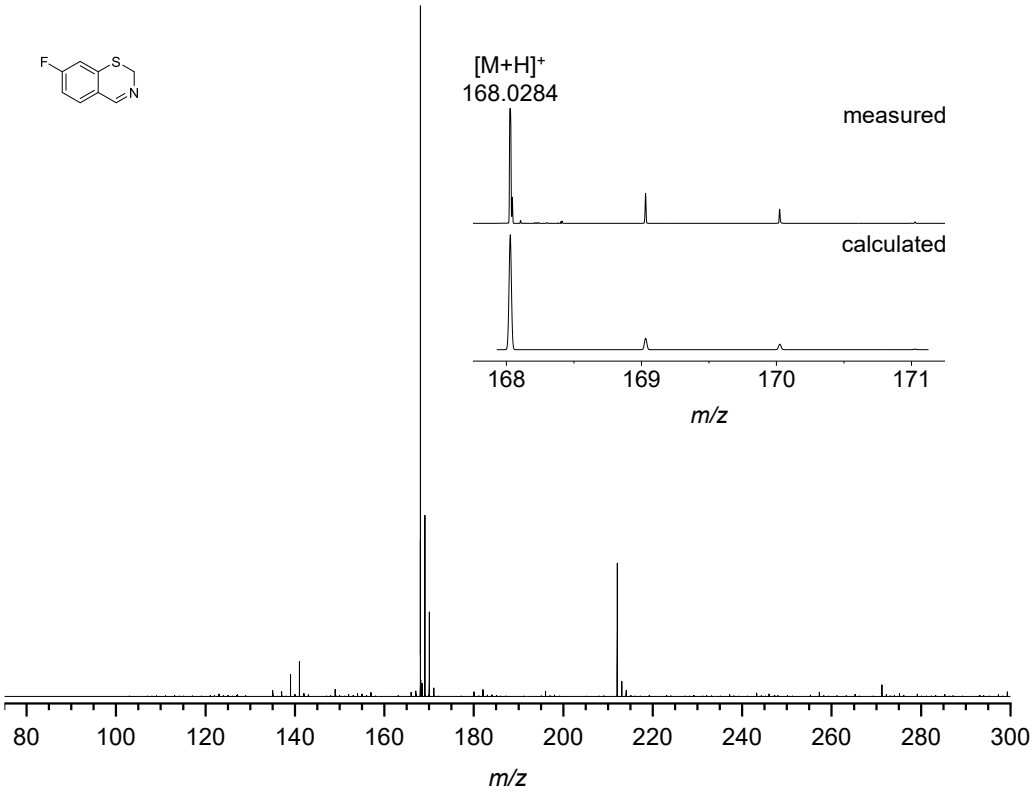


Figure F.23. APCI mass spectrum of compound **106a** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

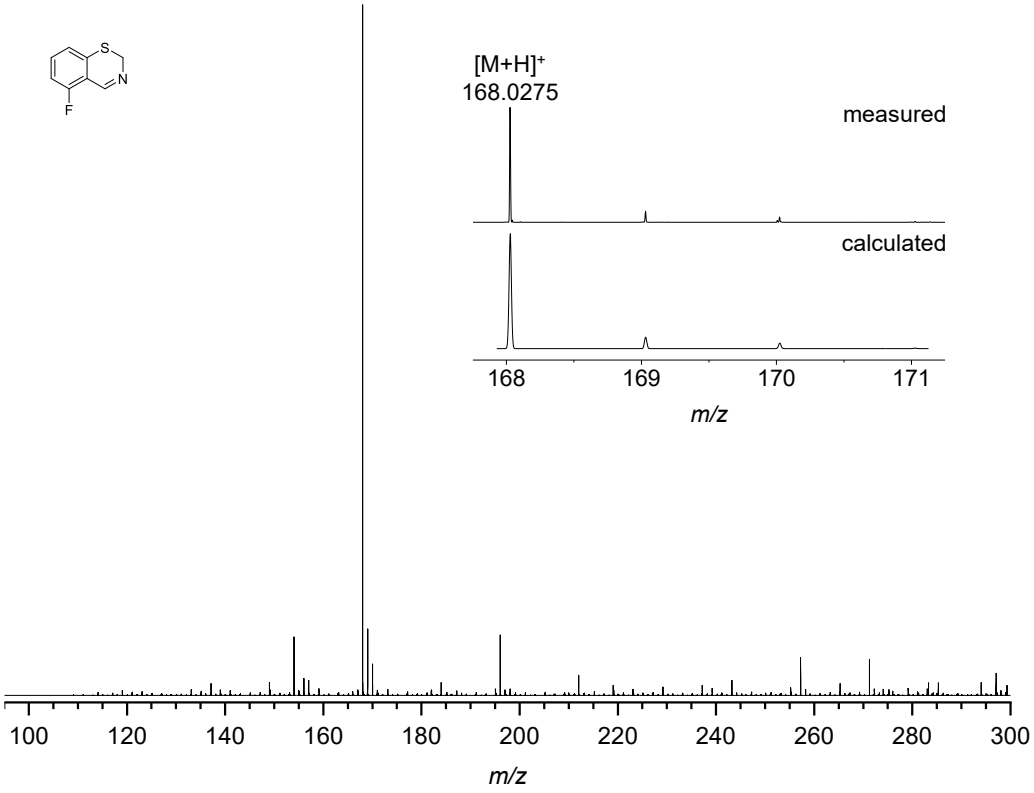


Figure F.24. APCI mass spectrum of compound **106b** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

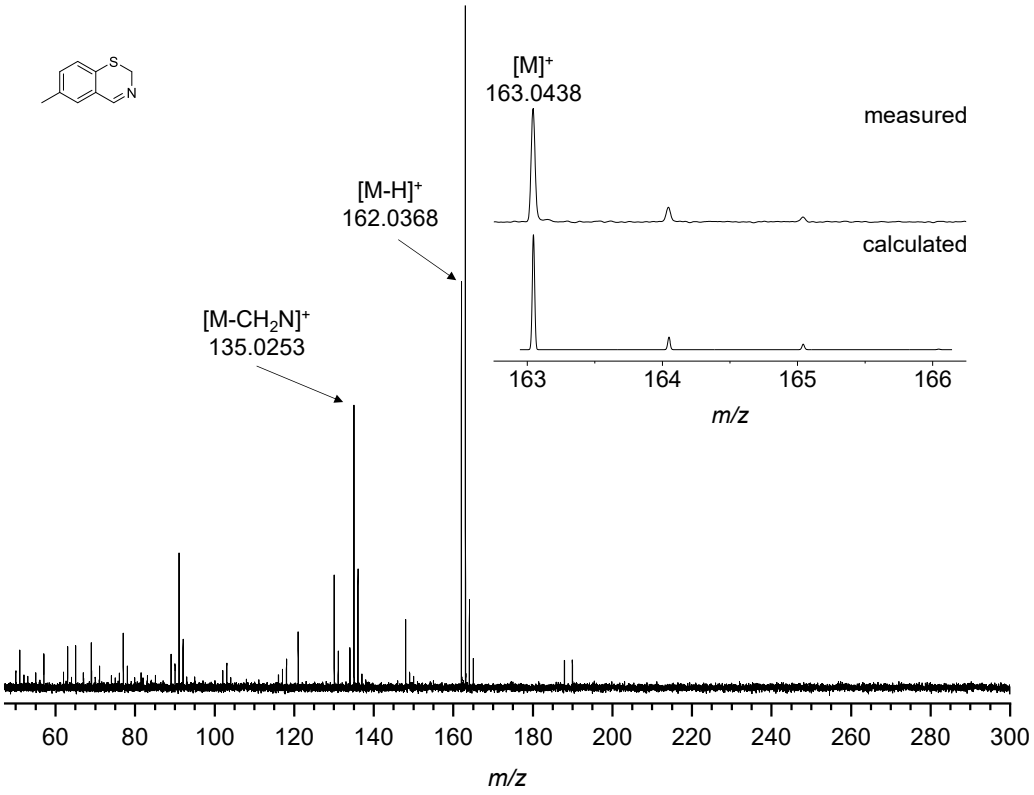


Figure F.25. EI mass spectrum of compound **107** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

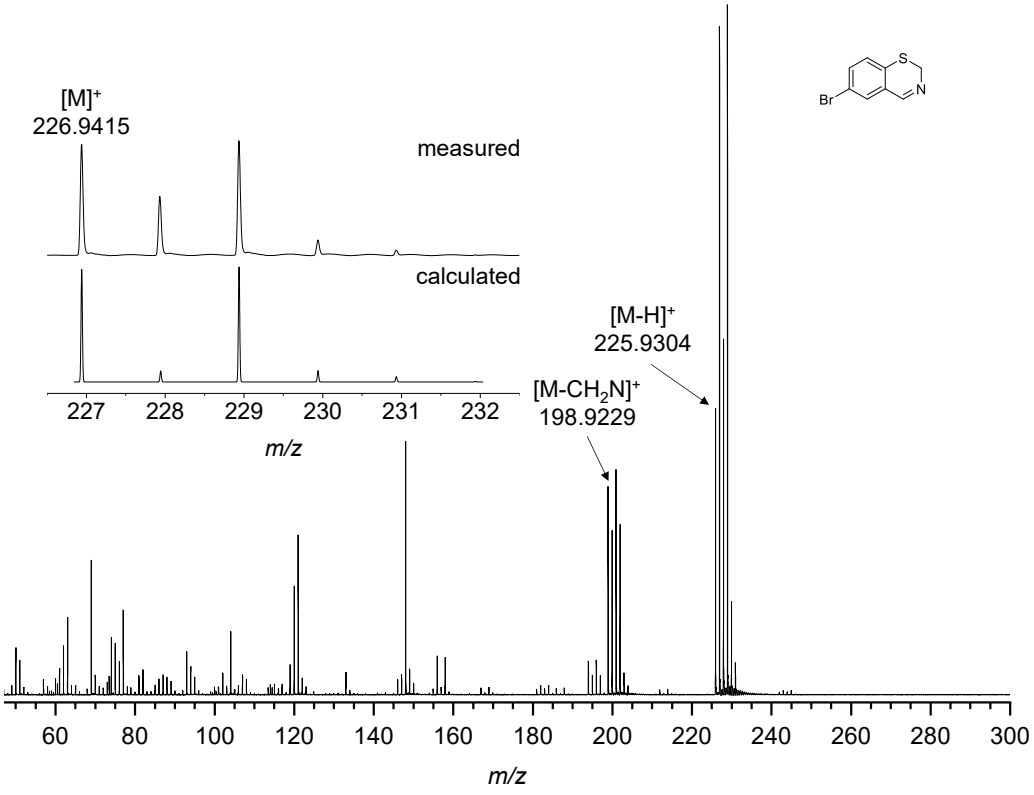


Figure F.26. EI mass spectrum of compound **108** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

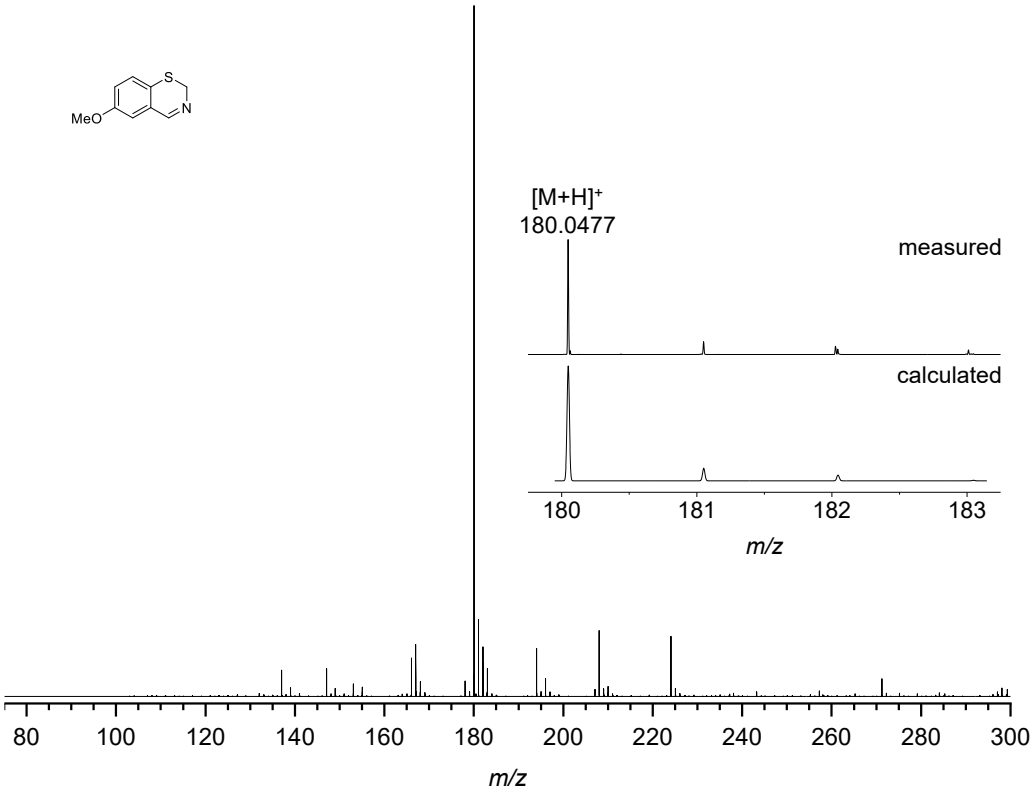


Figure F.27. APCI mass spectrum of compound **109** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

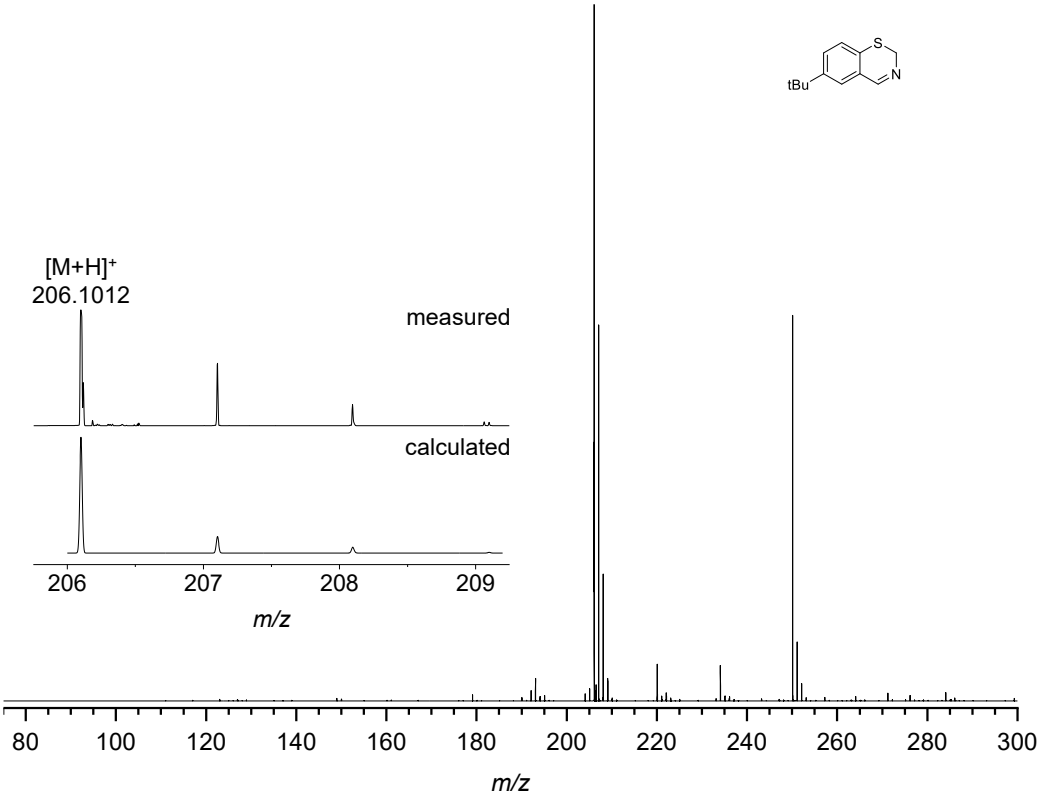


Figure F.28. APCI mass spectrum of compound **110** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

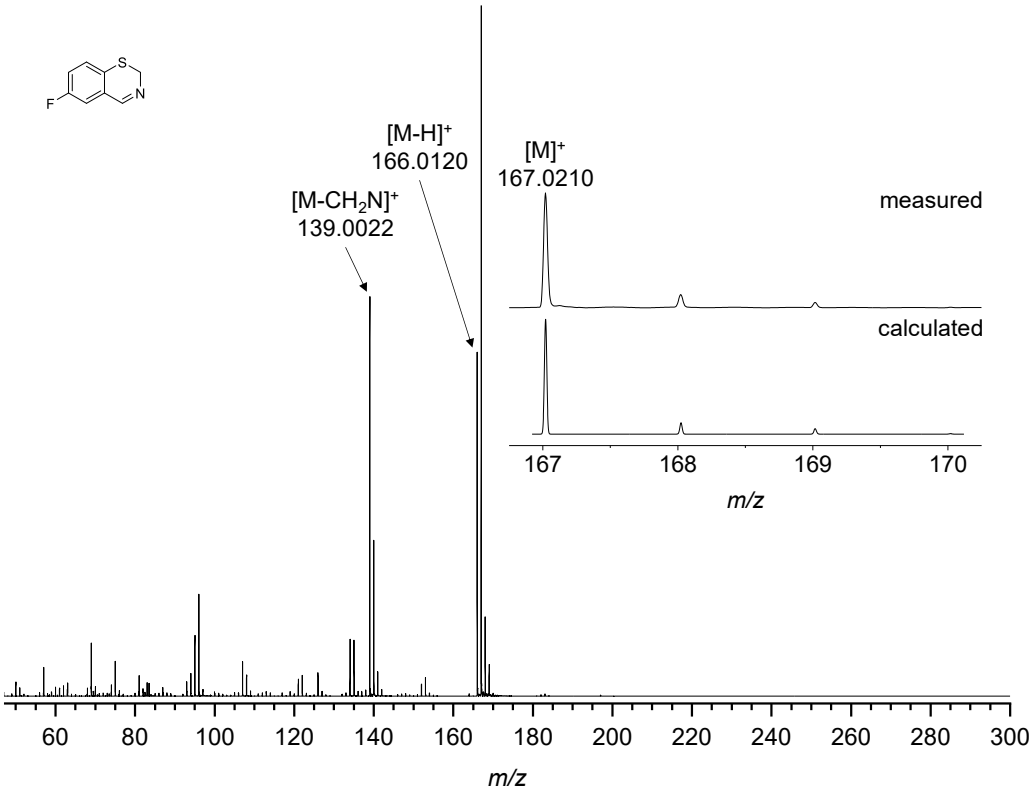


Figure F.29. EI mass spectrum of compound **111** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

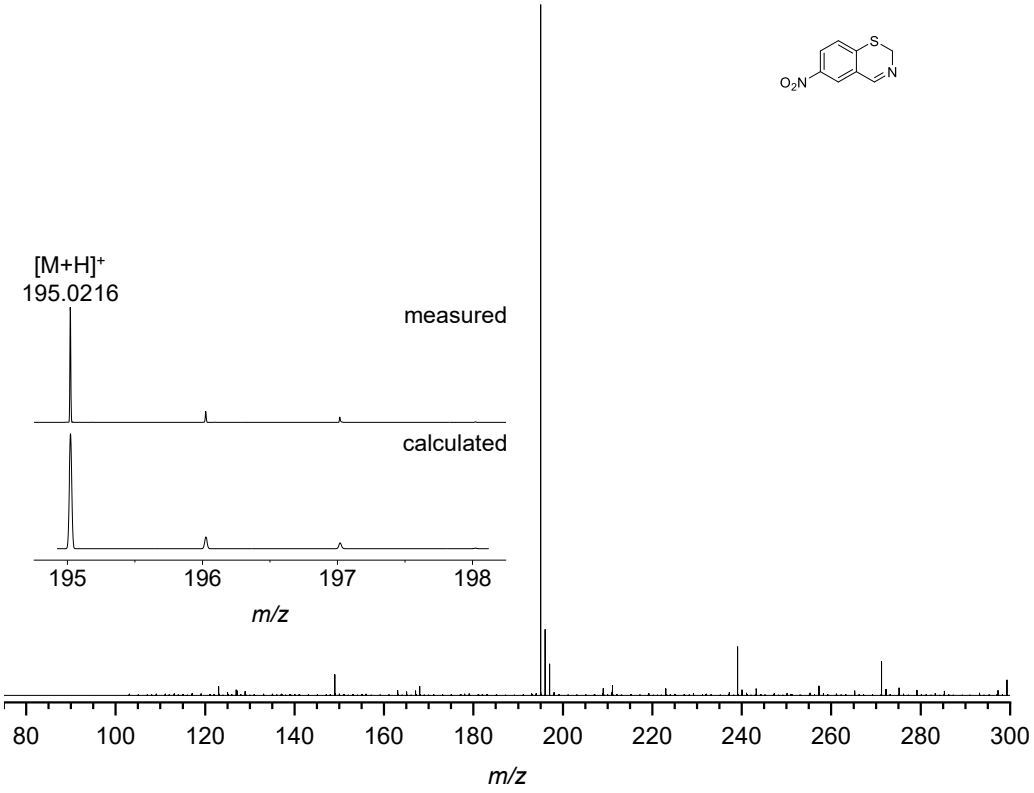


Figure F.30. APCI mass spectrum of compound **113a** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

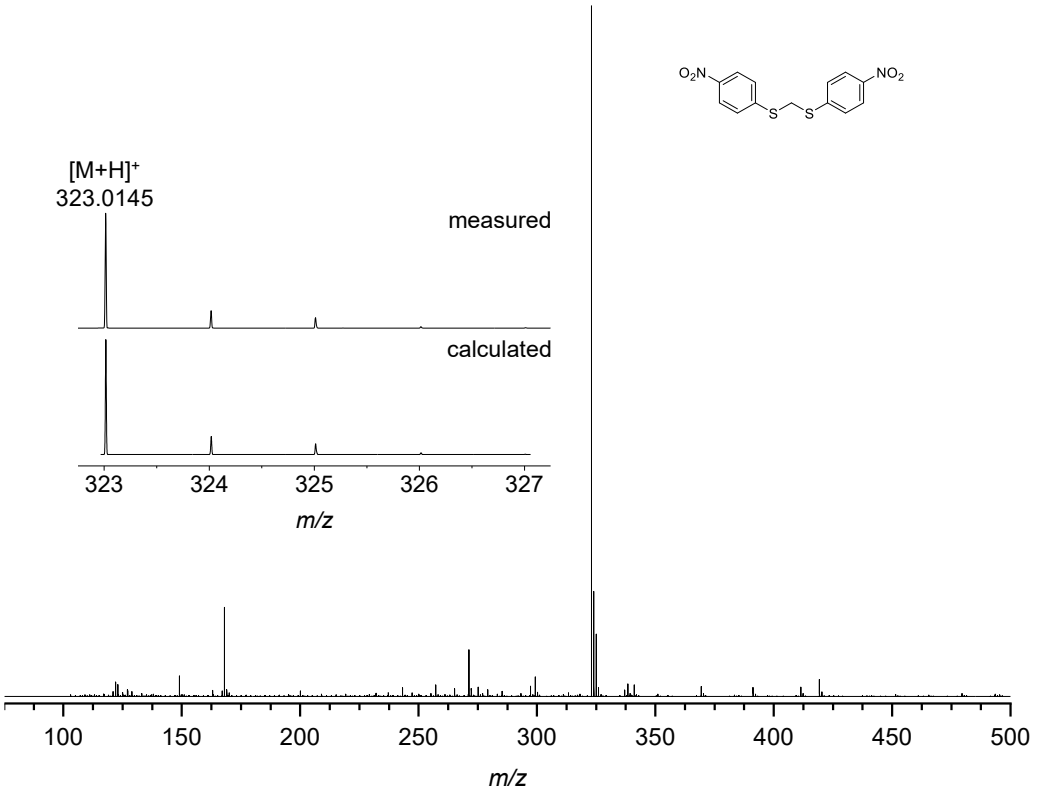


Figure F.31. APCI mass spectrum of compound **113b** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

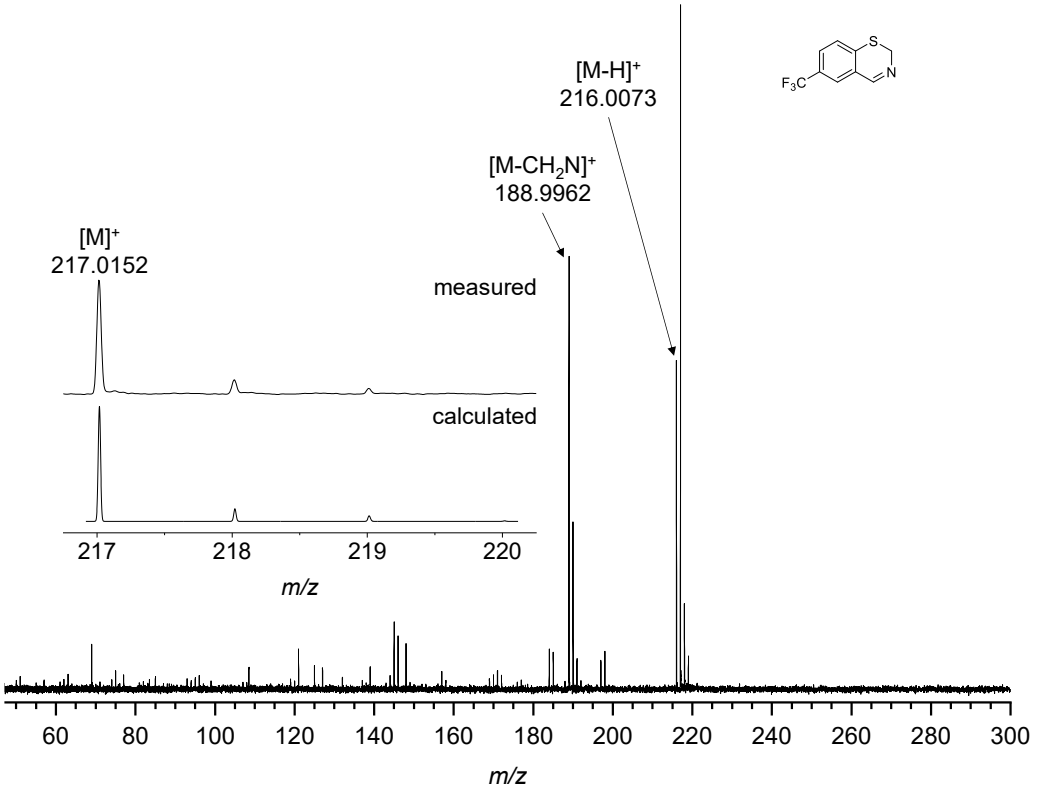


Figure F.32. EI mass spectrum of compound **114a** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

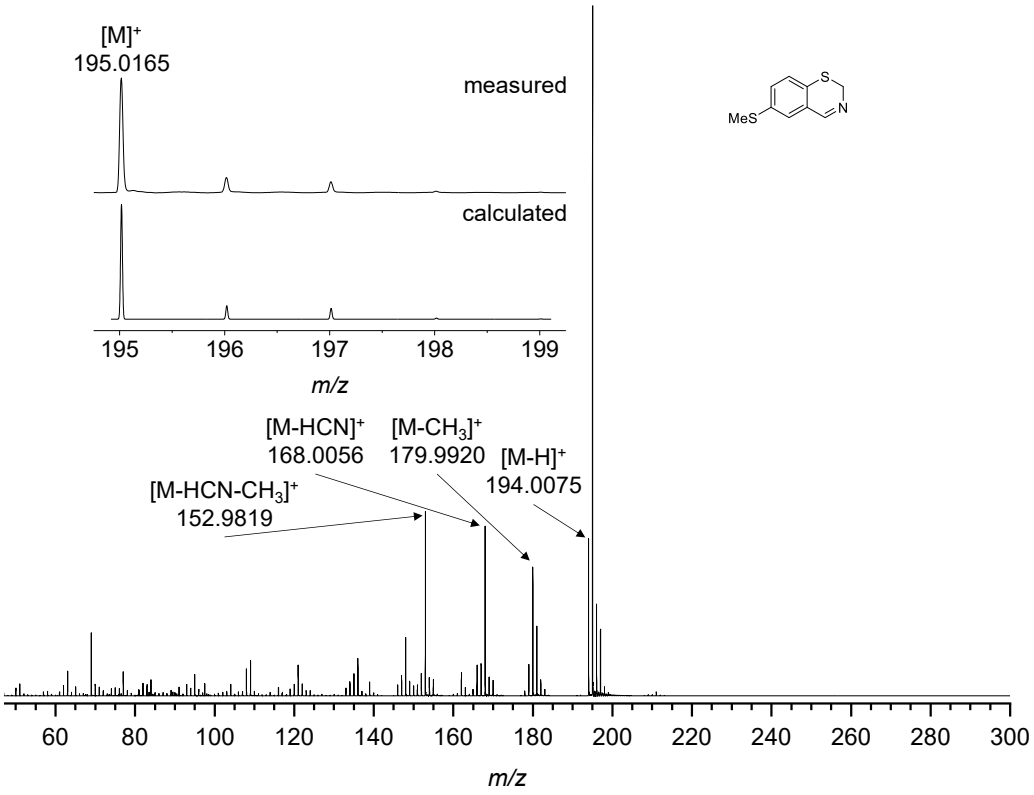


Figure F.33. EI mass spectrum of compound **115** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

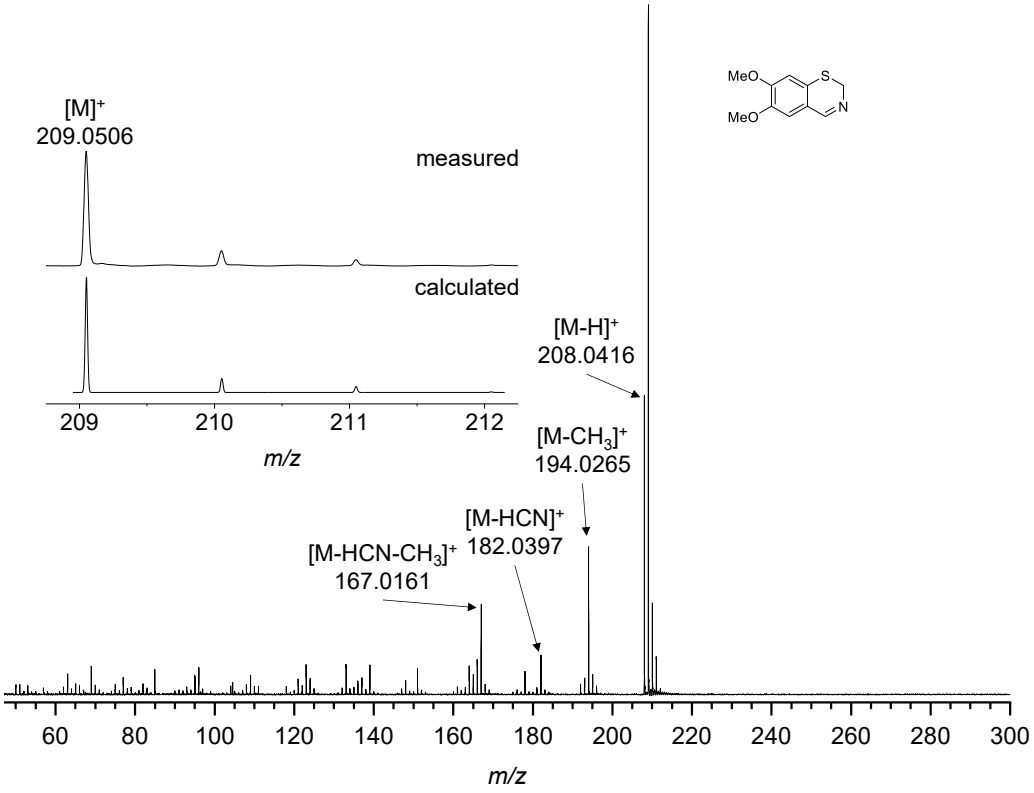


Figure F.34. EI mass spectrum of compound **92** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

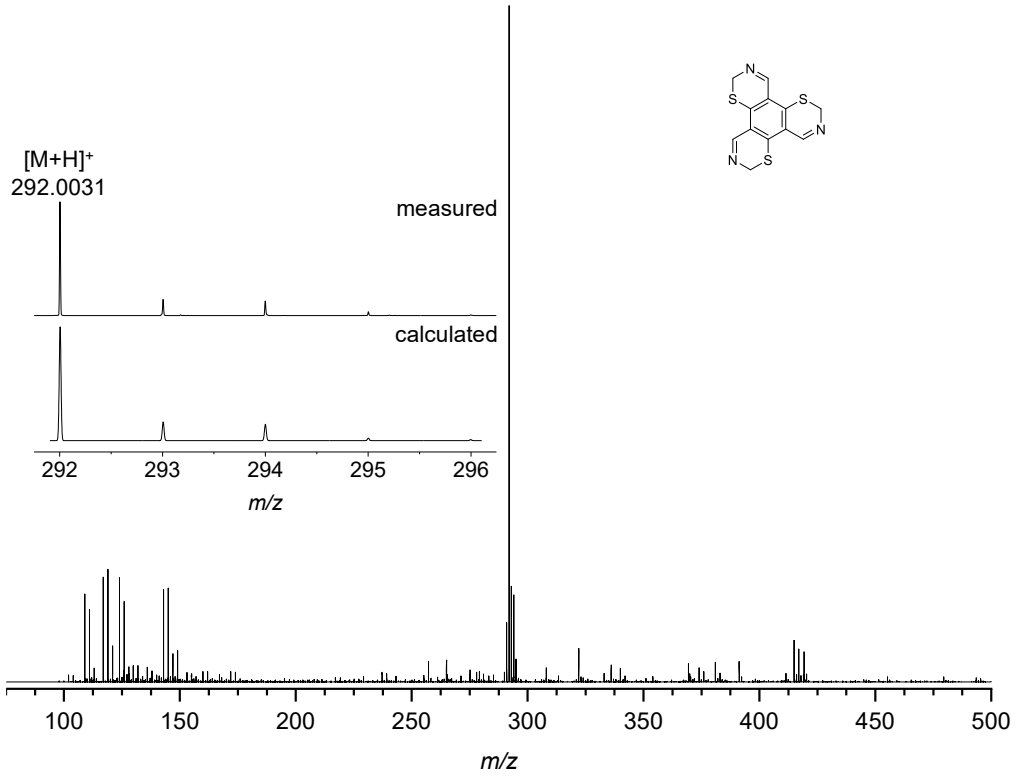


Figure F.35. APCI mass spectrum of compound **117** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

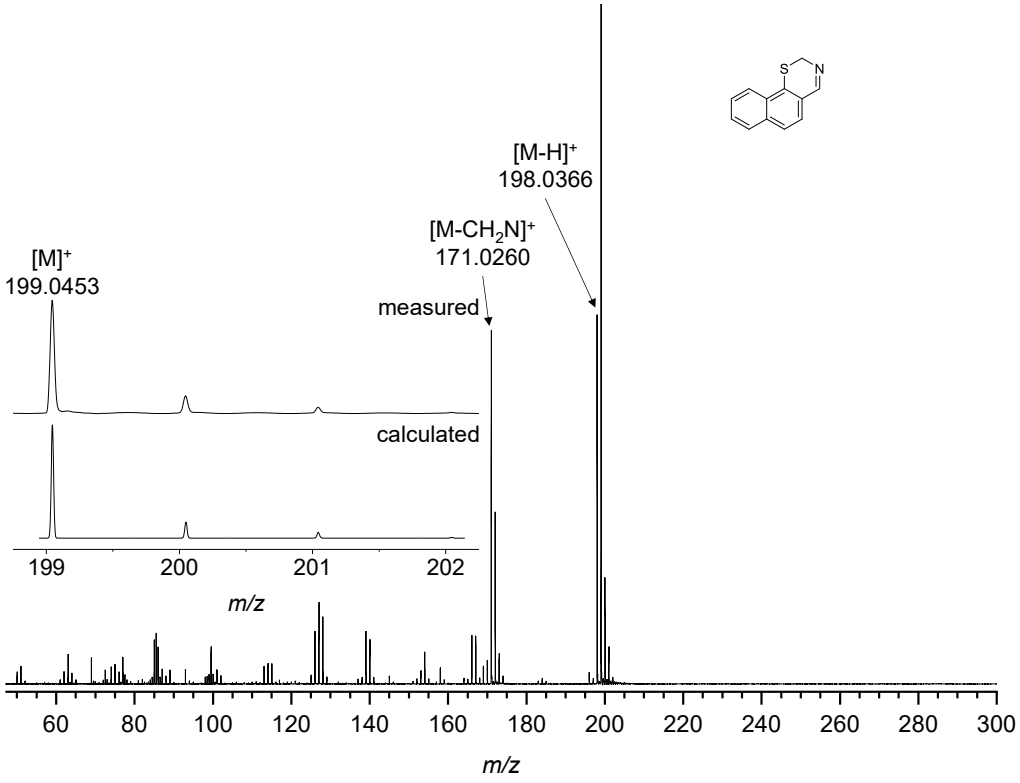


Figure F.36. EI mass spectrum of compound **118** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

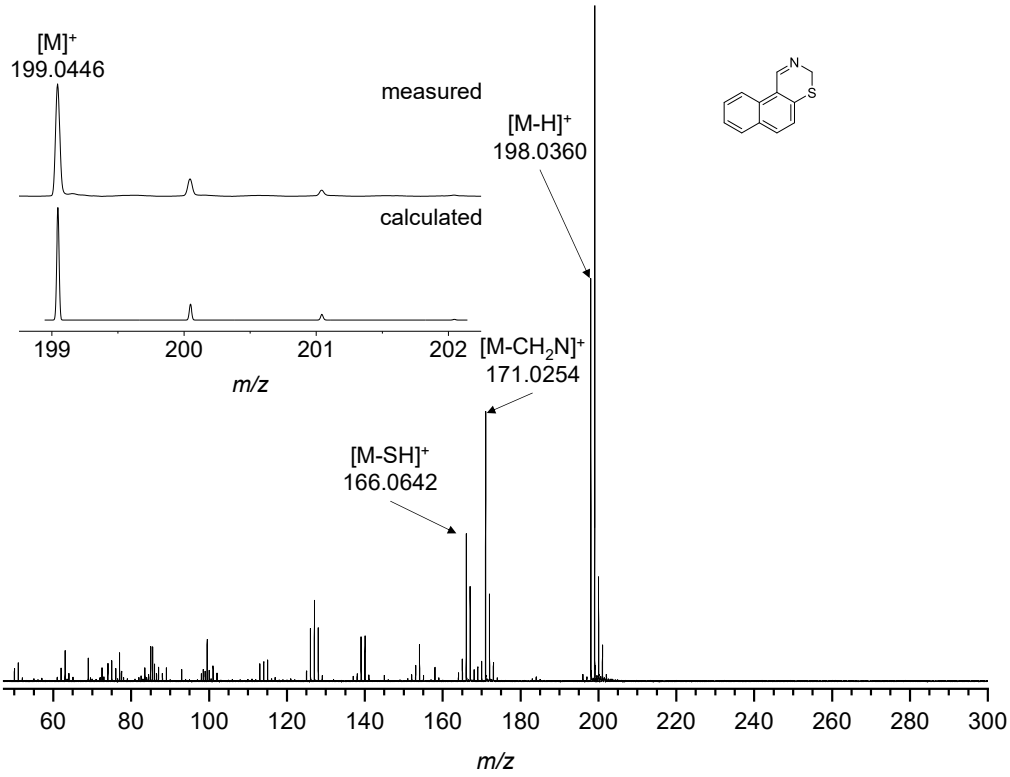


Figure F.37. EI mass spectrum of compound **119** (positive polarisation) containing zoom into the isotopic pattern of product signals.

G Infrared Spectra

Infrared spectra of compounds $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ and $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ are available in reference [88].

Infrared spectra of compounds **54**, **54-d$_{39}$**, **55**, **55-d$_{39}$**, **56a**, **56**, **56-d$_{39}$**, **60**, **60-d$_{156}$**, **61**, **61-d$_{156}$**, **62**, **62-d$_{156}$**, **63** and **63-d$_{156}$** are available in reference [98].

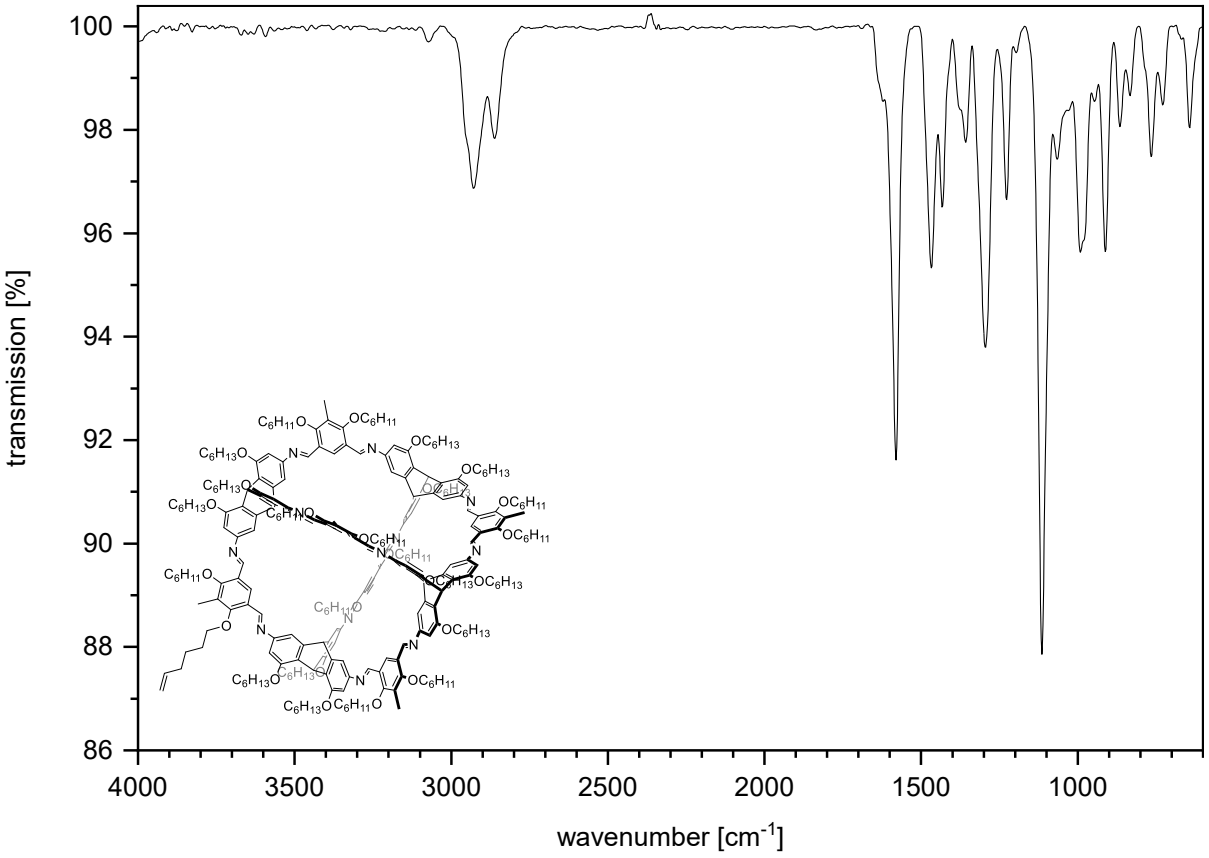


Figure G.1. FT-IR spectrum of hex-5-ene-1-yl substituted [4+6]-*exo* cage **64** (ATR, ZnSe).

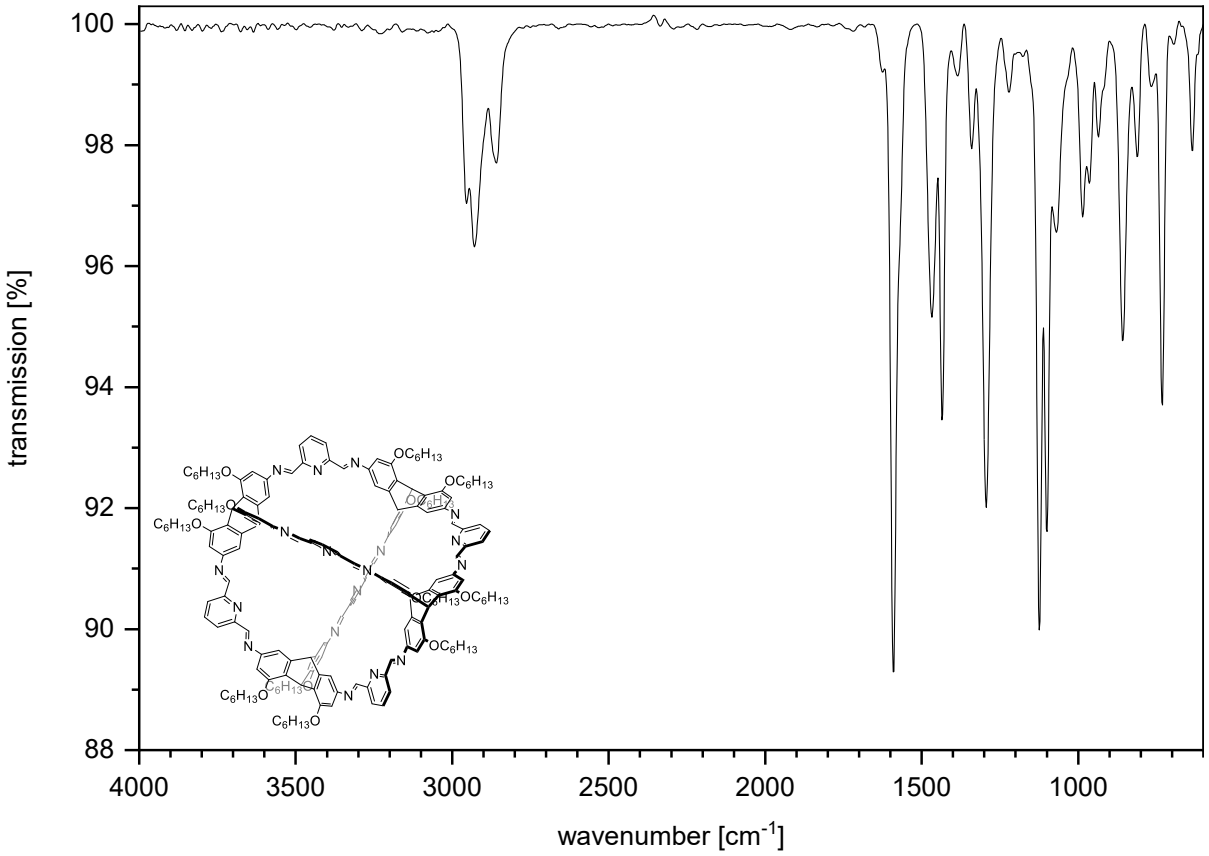


Figure G.2. FT-IR spectrum of cage **65** (ATR, ZnSe).

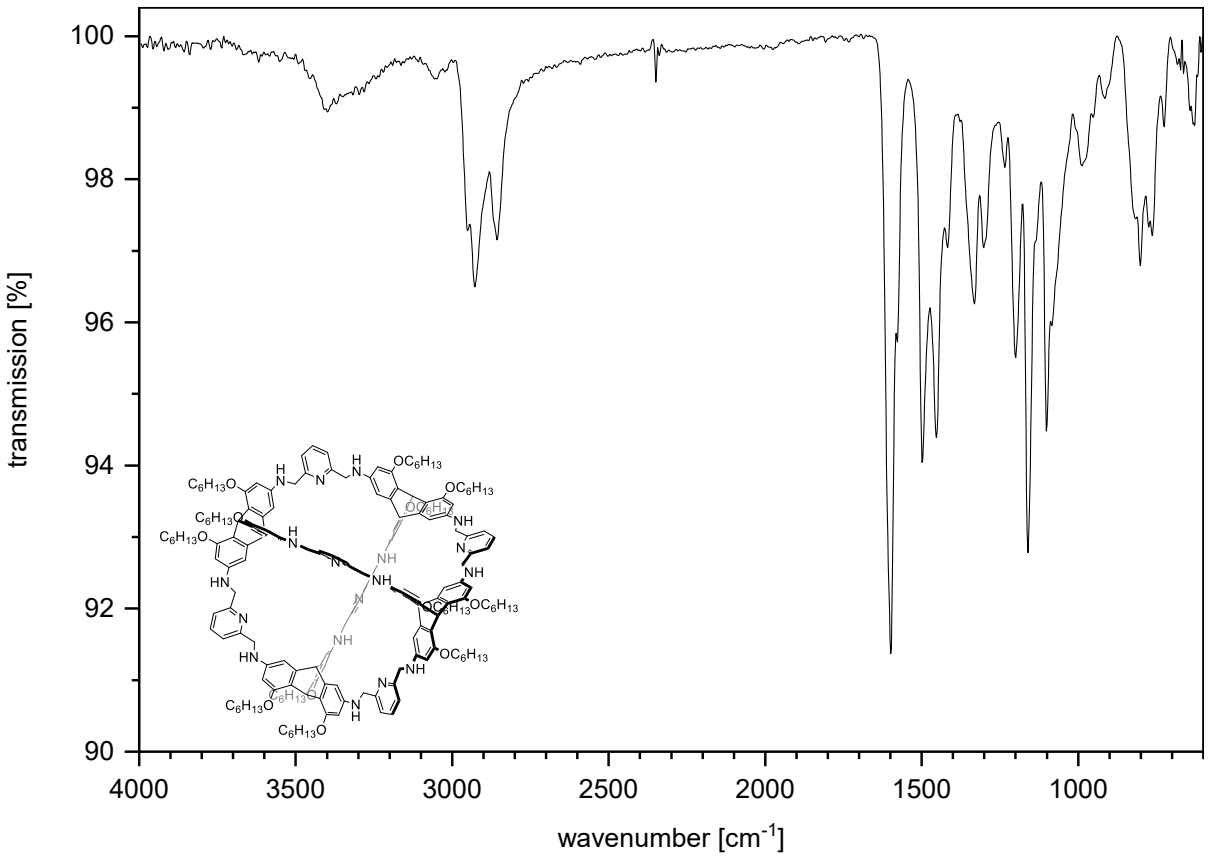


Figure G.3. FT-IR spectrum of [4+6]-*endo*-pyridine-amine cage **66** (ATR, ZnSe).

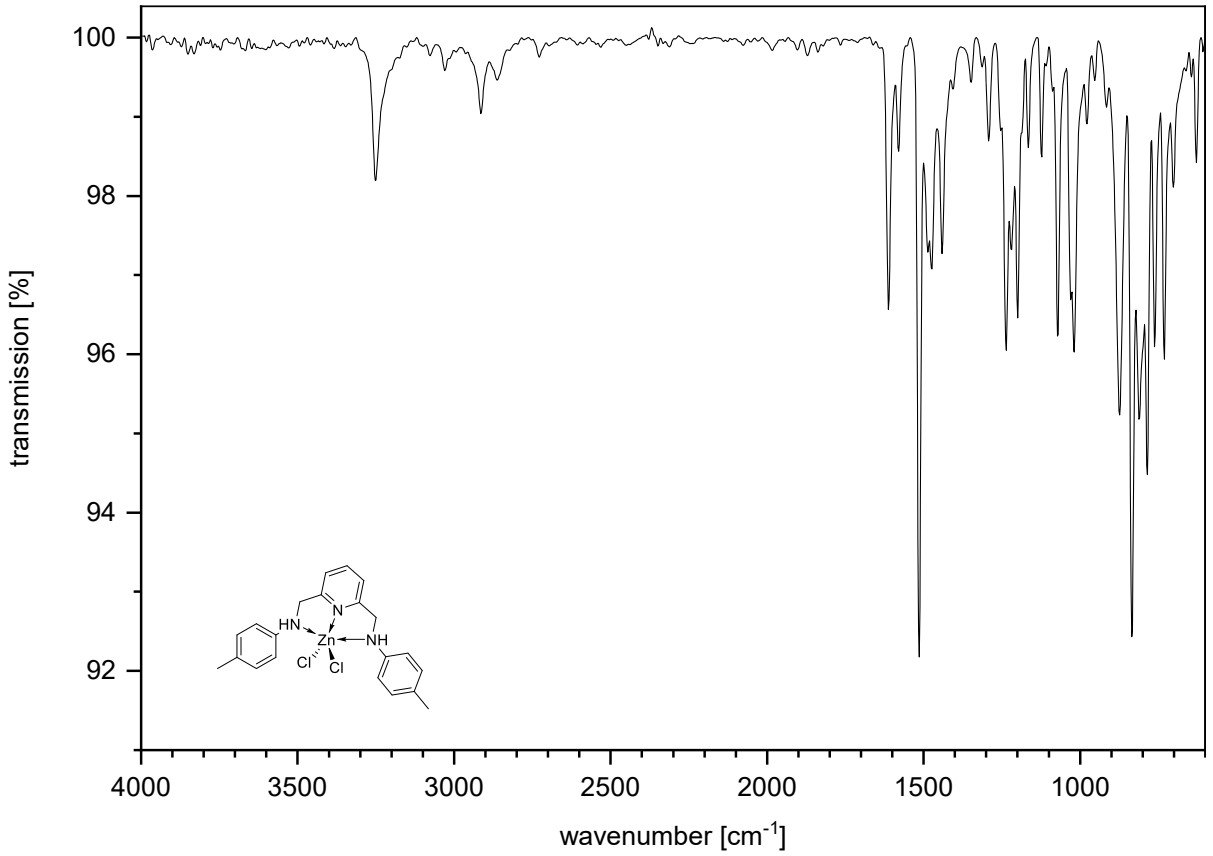


Figure G.4. FT-IR spectrum of compound **68** (ATR, ZnSe).

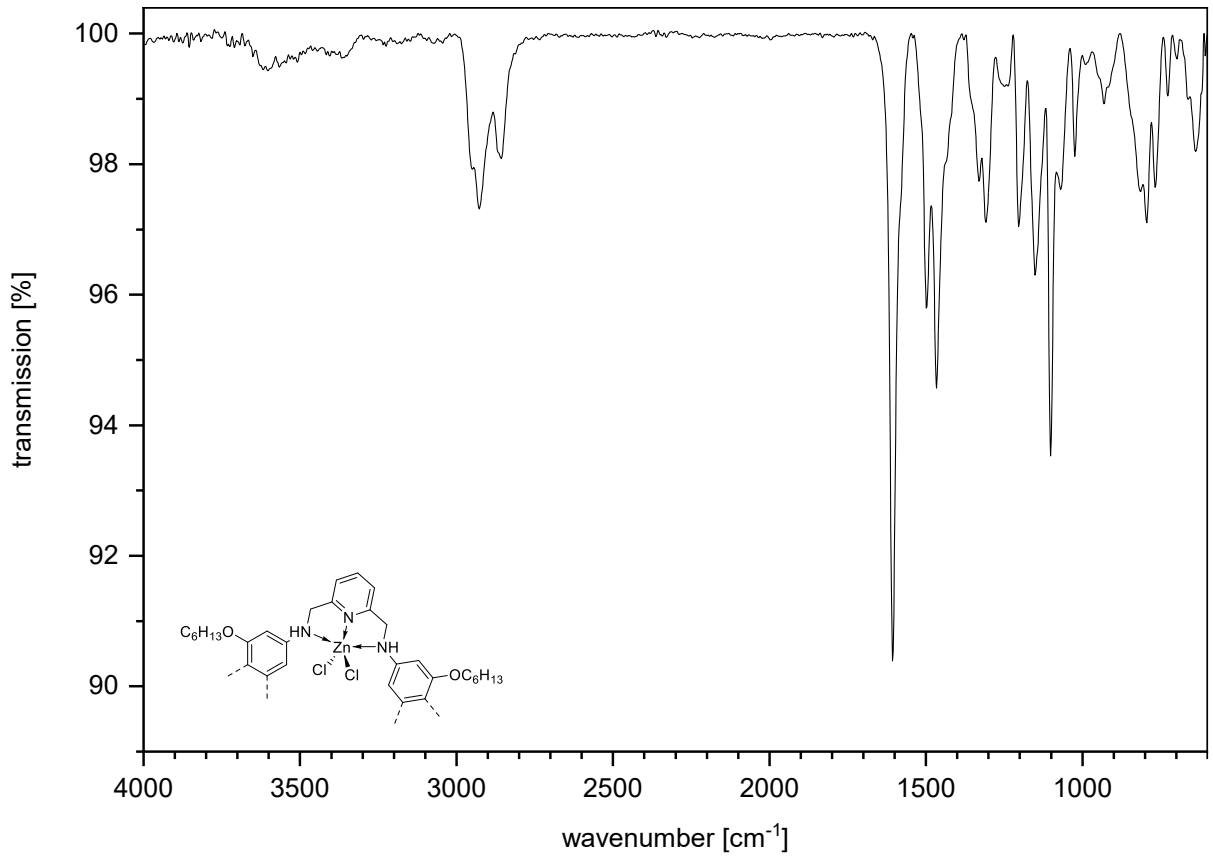
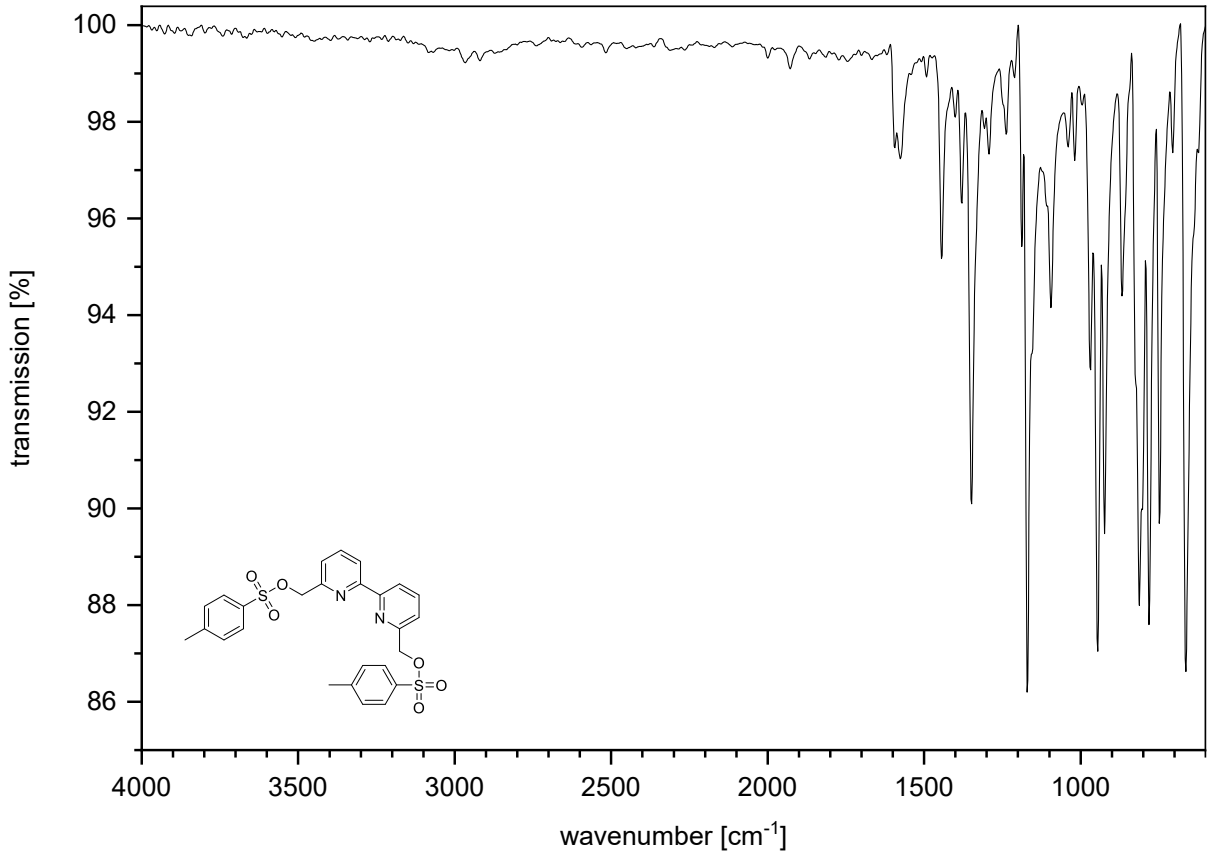
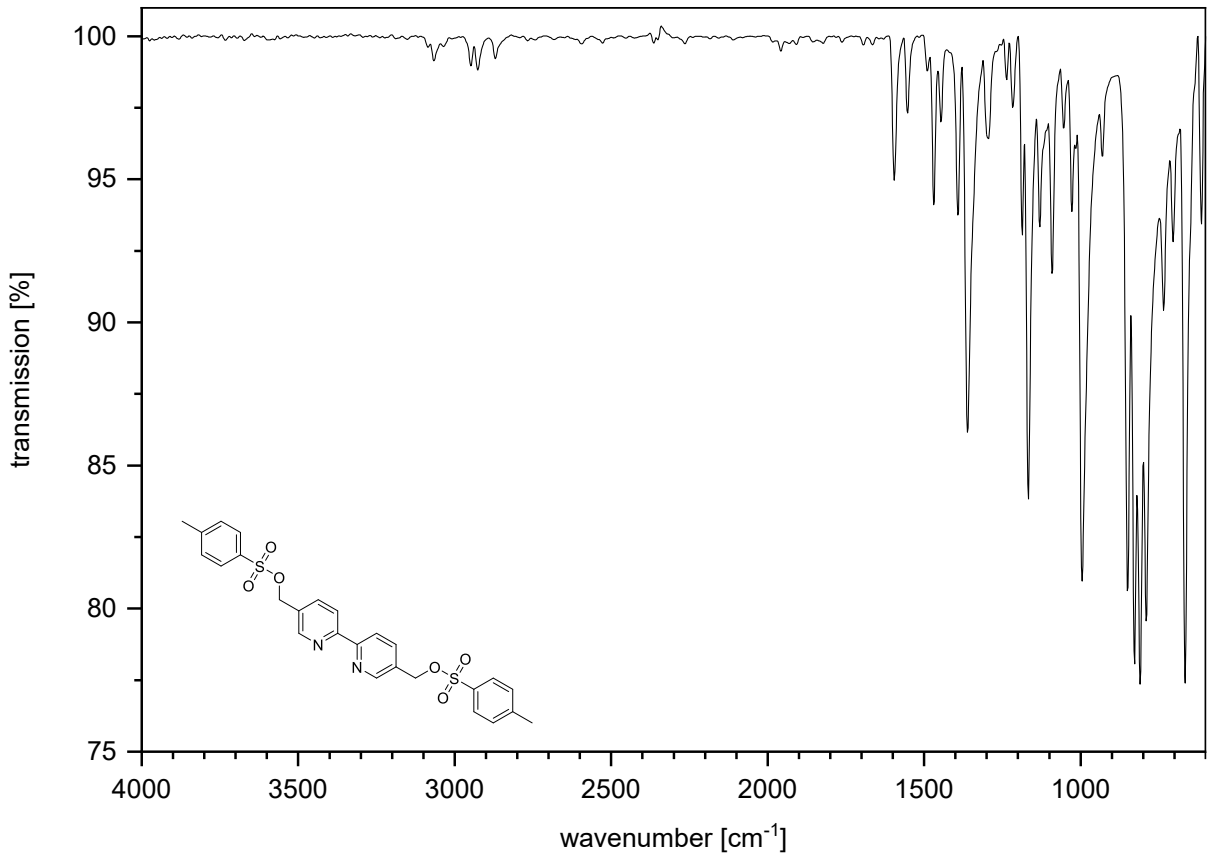


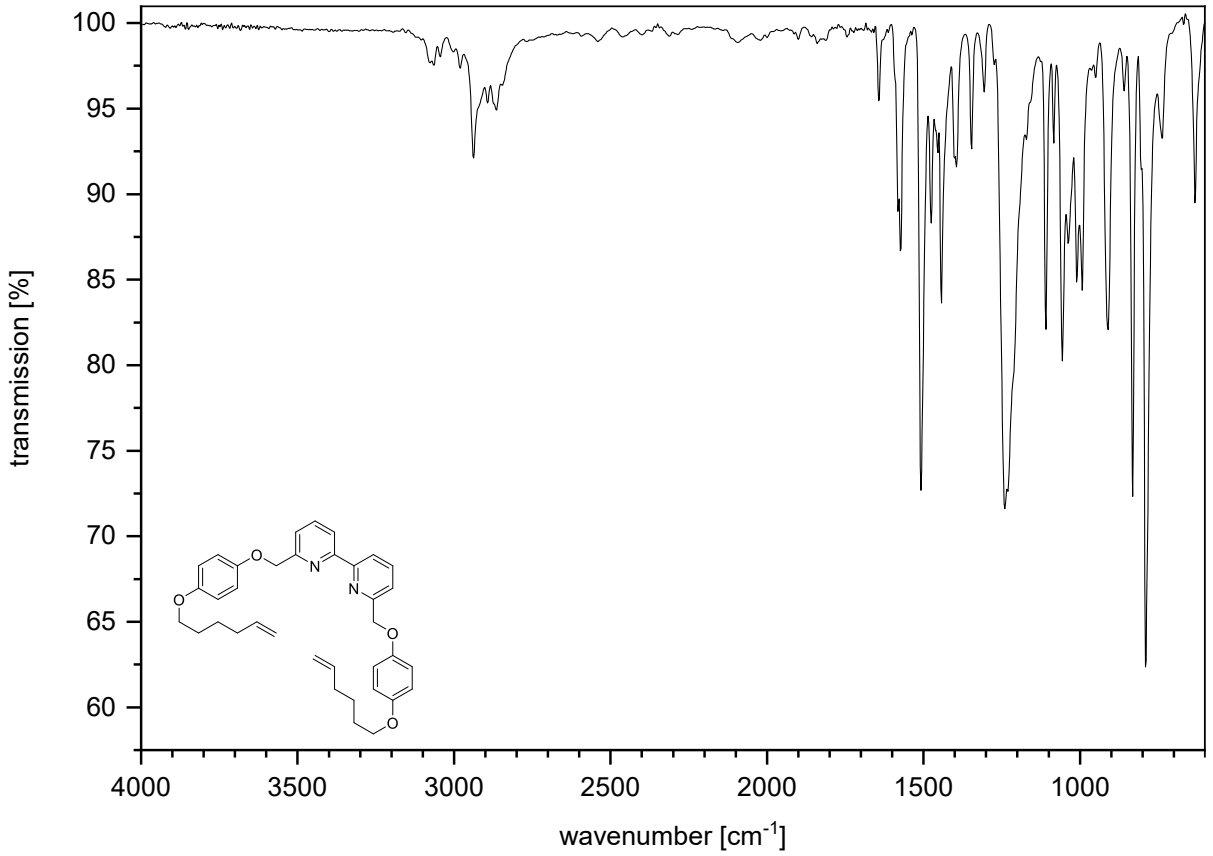
Figure G.5. FT-IR spectrum of [4+6]-*endo*-pyridine-amine-$ZnCl_2$ complex **69** (ATR, ZnSe).



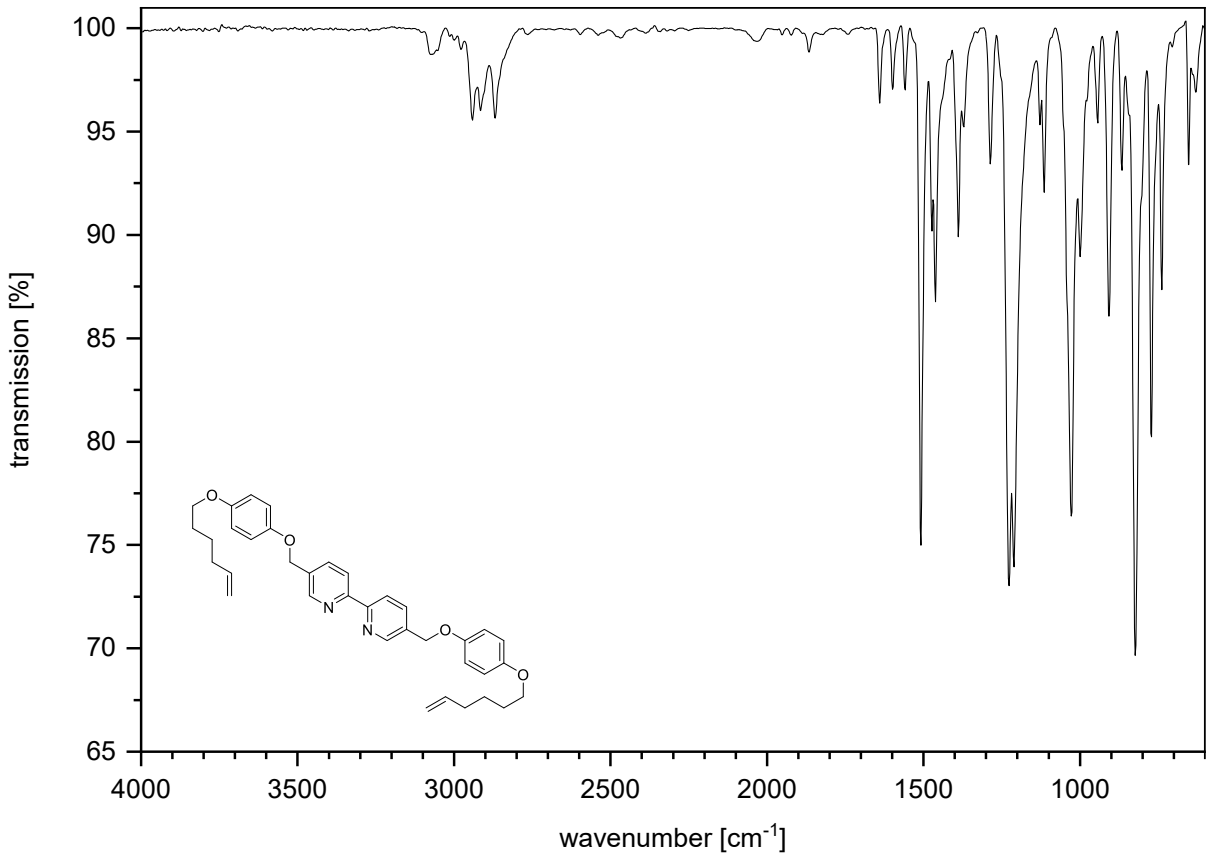
FigureG.6. FT-IR spectrum of compound **72** (ATR, ZnSe).



FigureG.7. FT-IR spectrum of compound **73** (ATR, ZnSe).



FigureG.8. FT-IR spectrum of compound **76** (ATR, ZnSe).



FigureG.9. FT-IR spectrum of compound **77** (ATR, ZnSe).

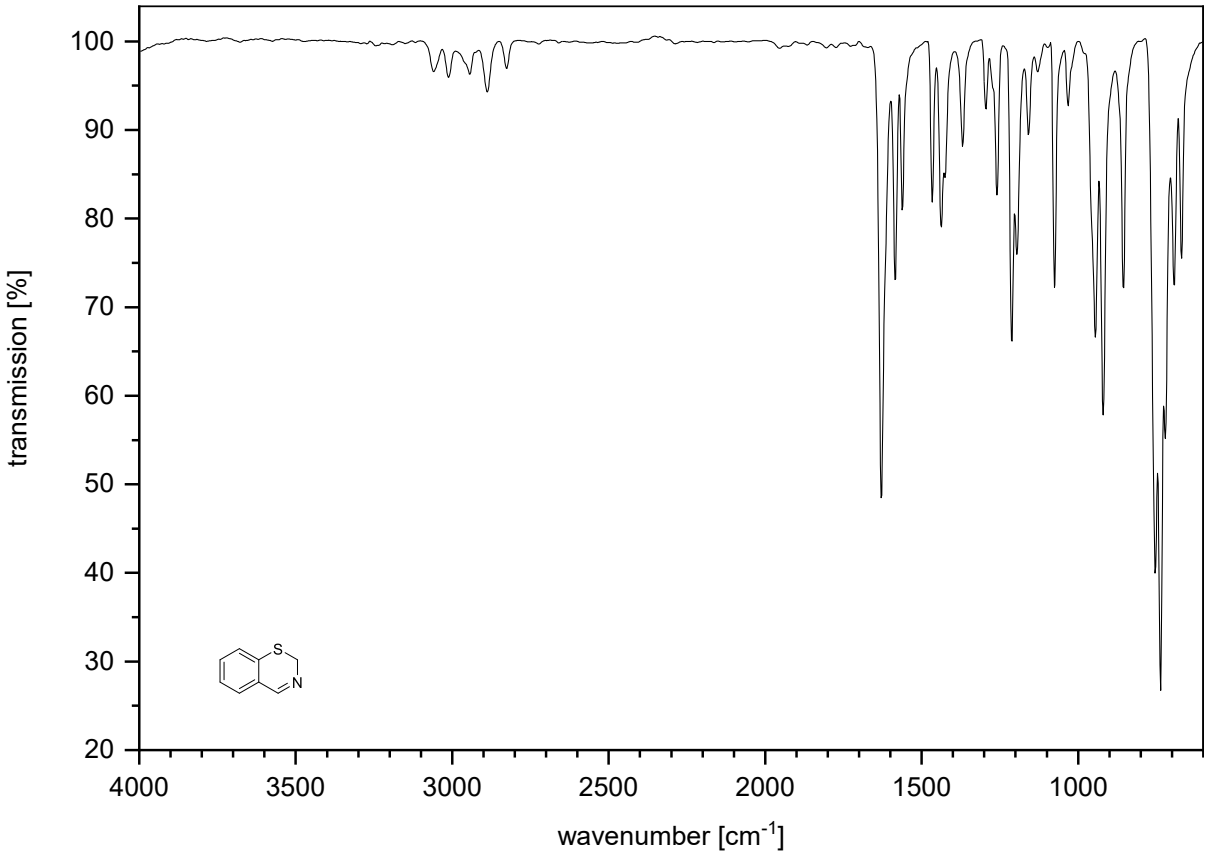


Figure G.10. FT-IR spectrum of compound **80** (ATR, ZnSe).

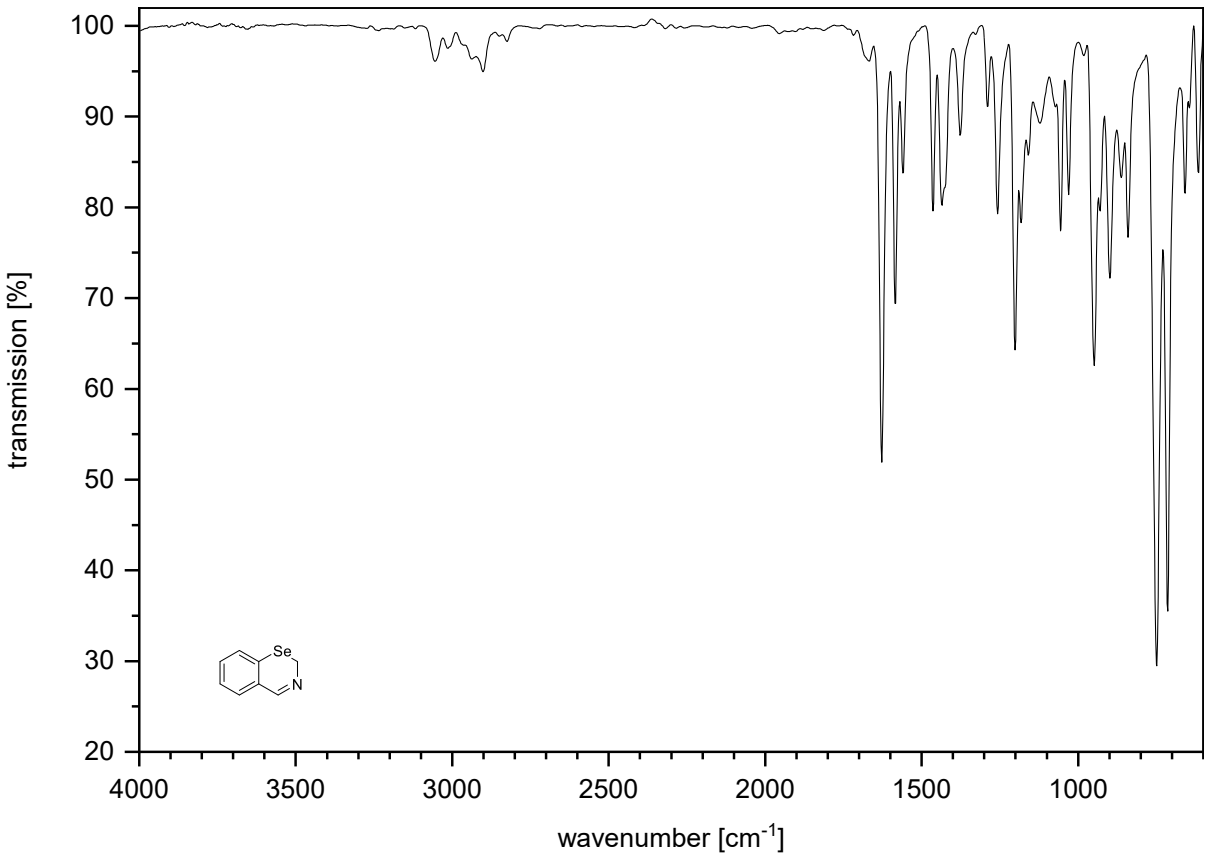


Figure G.11. FT-IR spectrum of compound **98** (ATR, ZnSe).

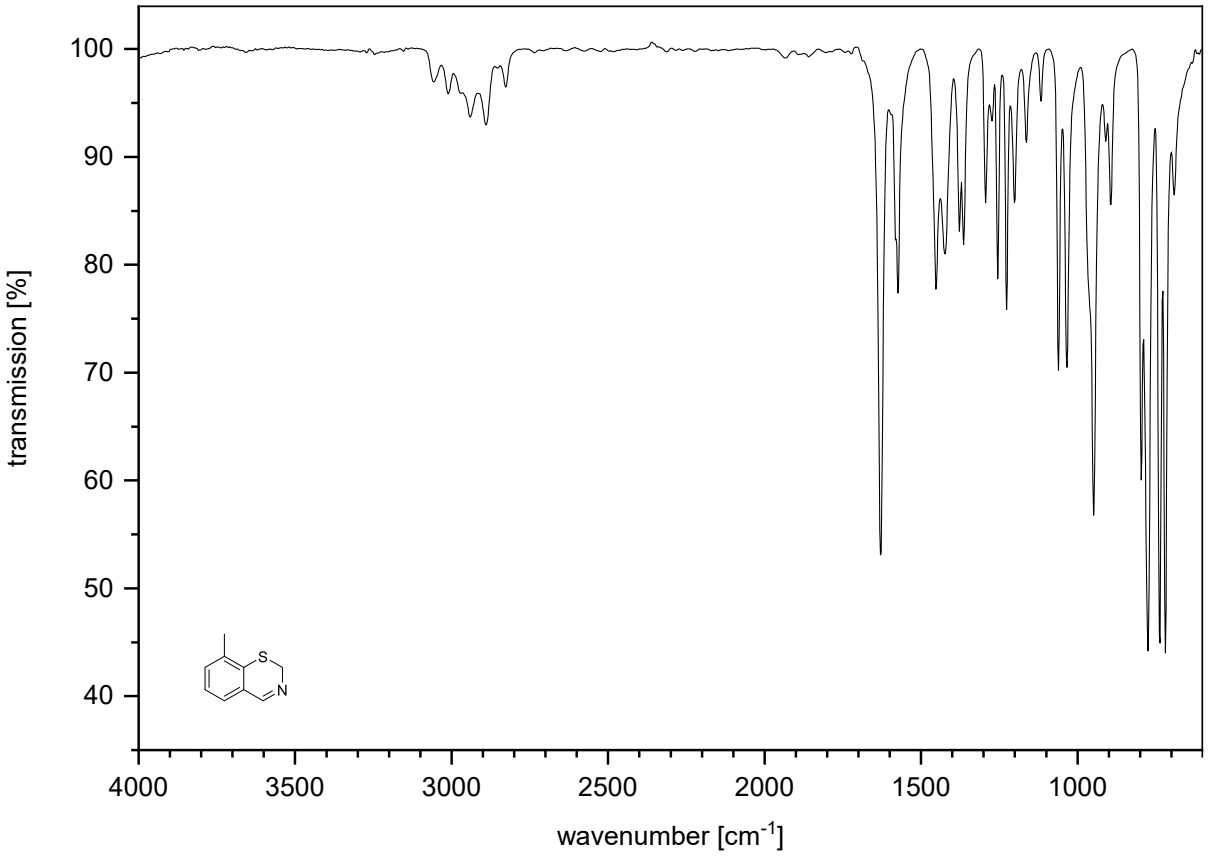


Figure G.12. FT-IR spectrum of compound **99** (ATR, ZnSe).

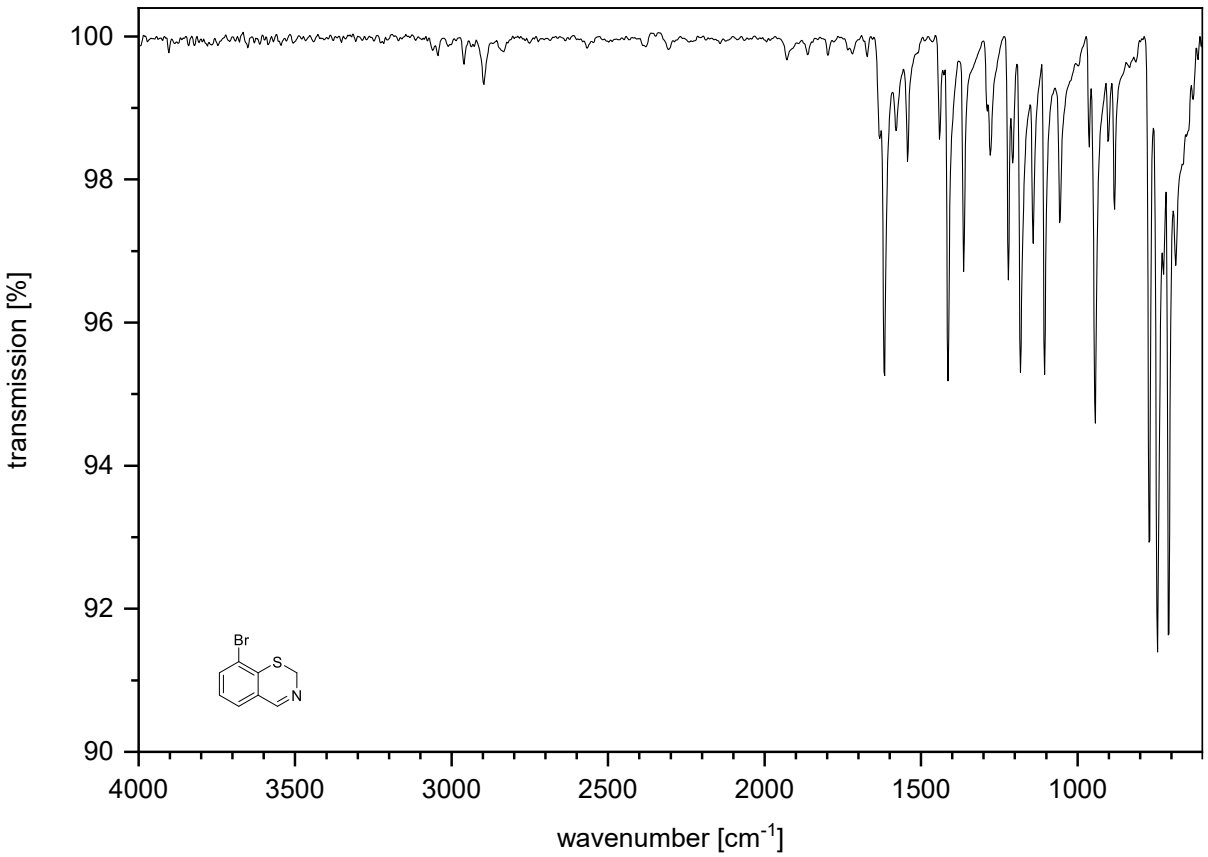


Figure G.13. FT-IR spectrum of compound **100** (ATR, ZnSe).

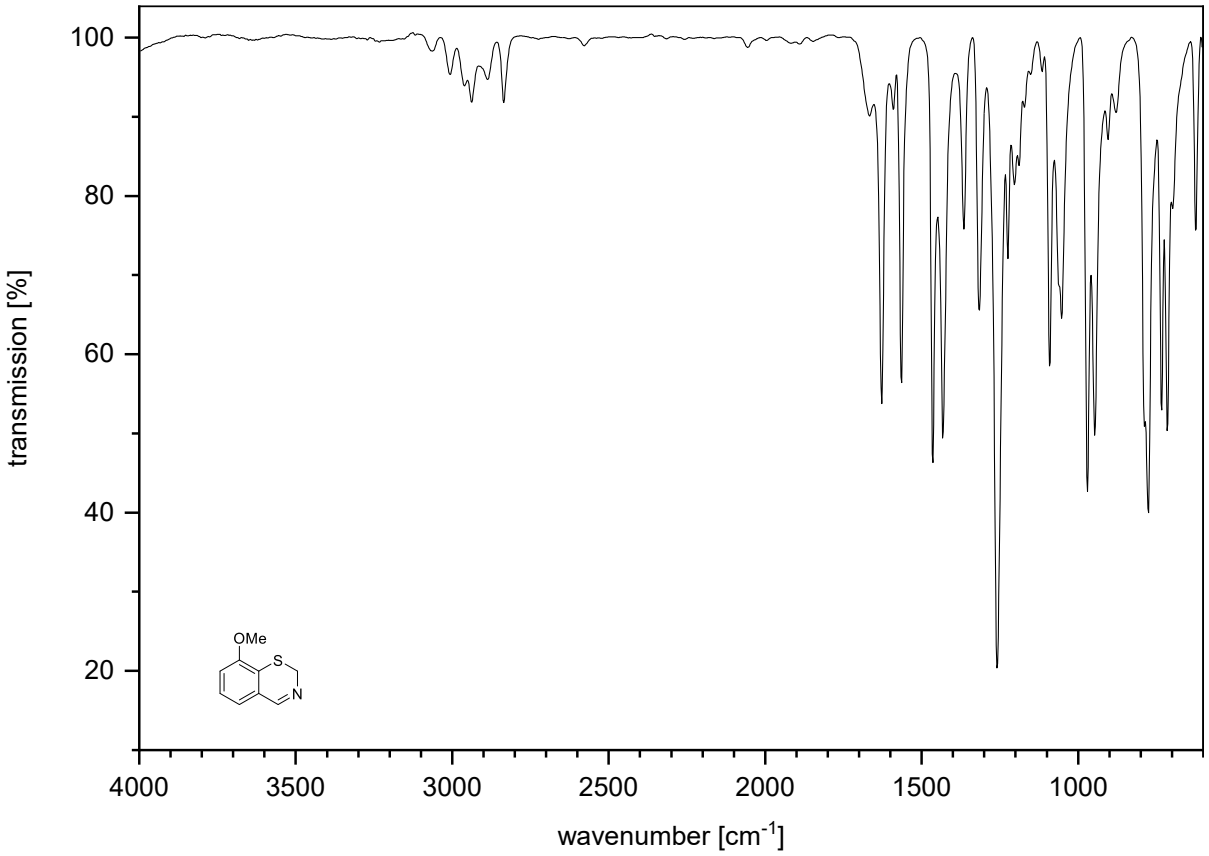


Figure G.14. FT-IR spectrum of compound **101** (ATR, ZnSe).

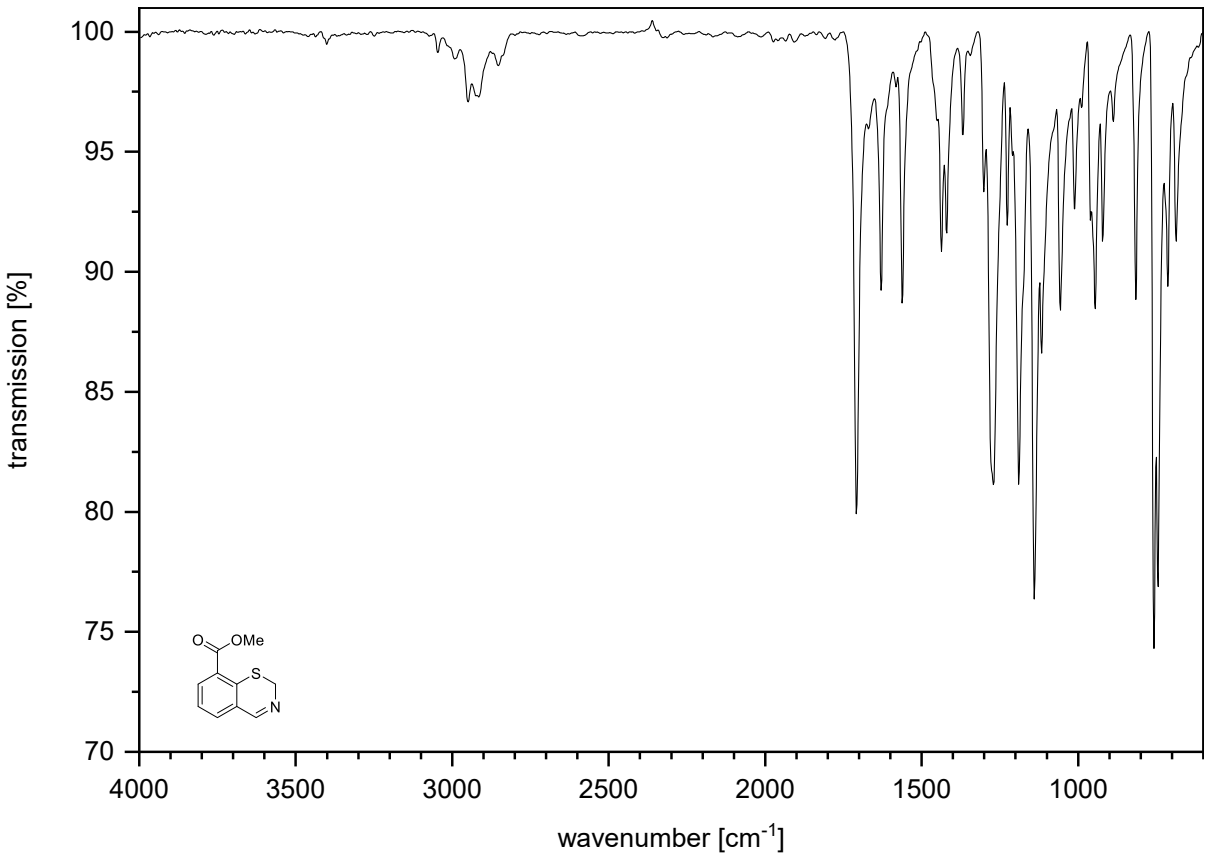


Figure G.15. FT-IR spectrum of compound **102** (ATR, ZnSe).

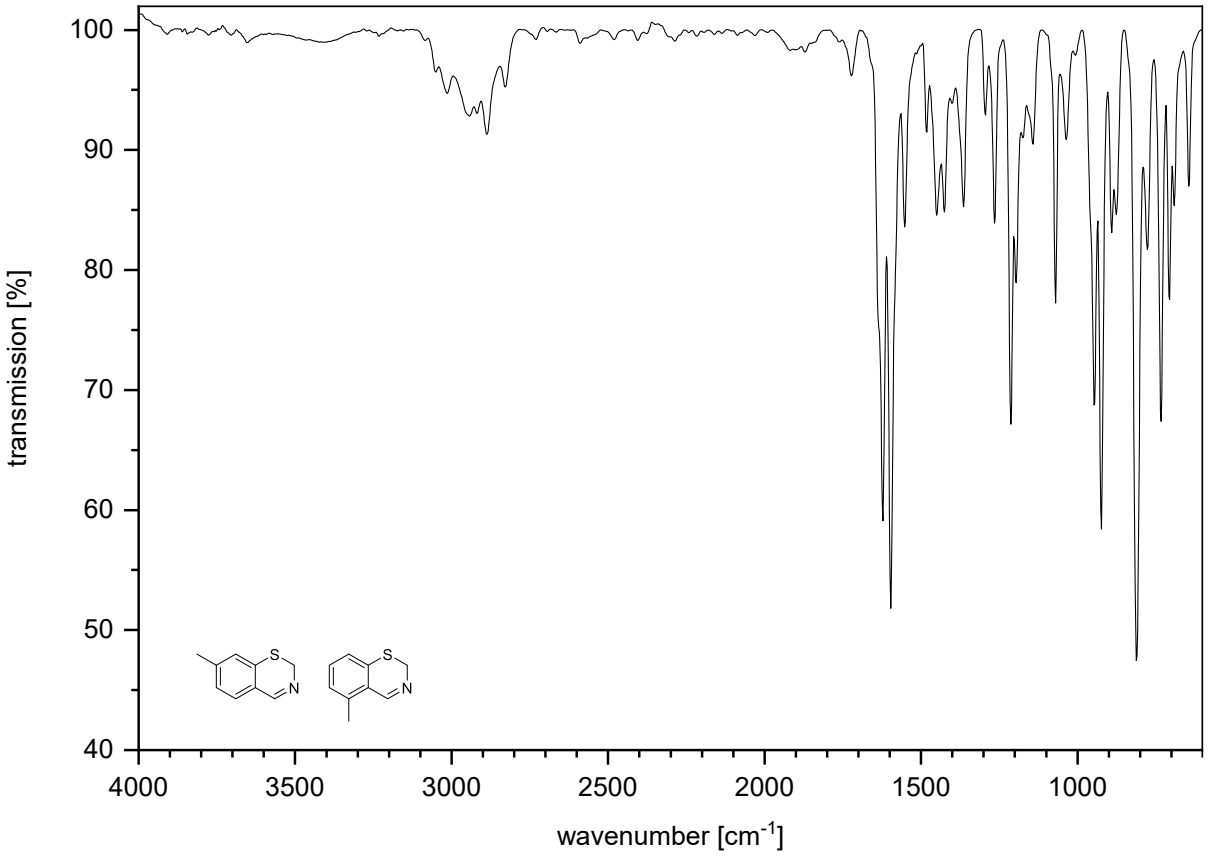


Figure G.16. FT-IR spectrum of compounds **103a** and **103b** (ATR, ZnSe).

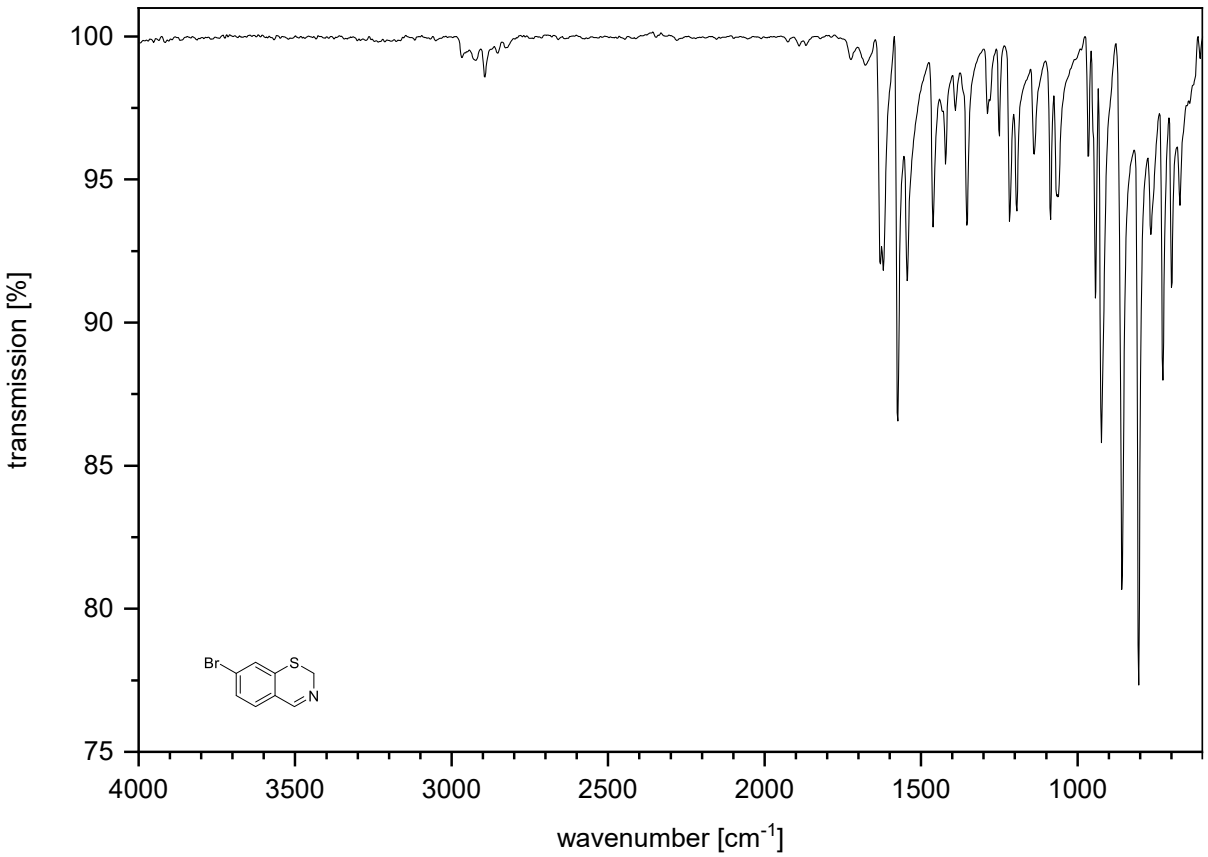


Figure G.17. FT-IR spectrum of compound **104a** (ATR, ZnSe).

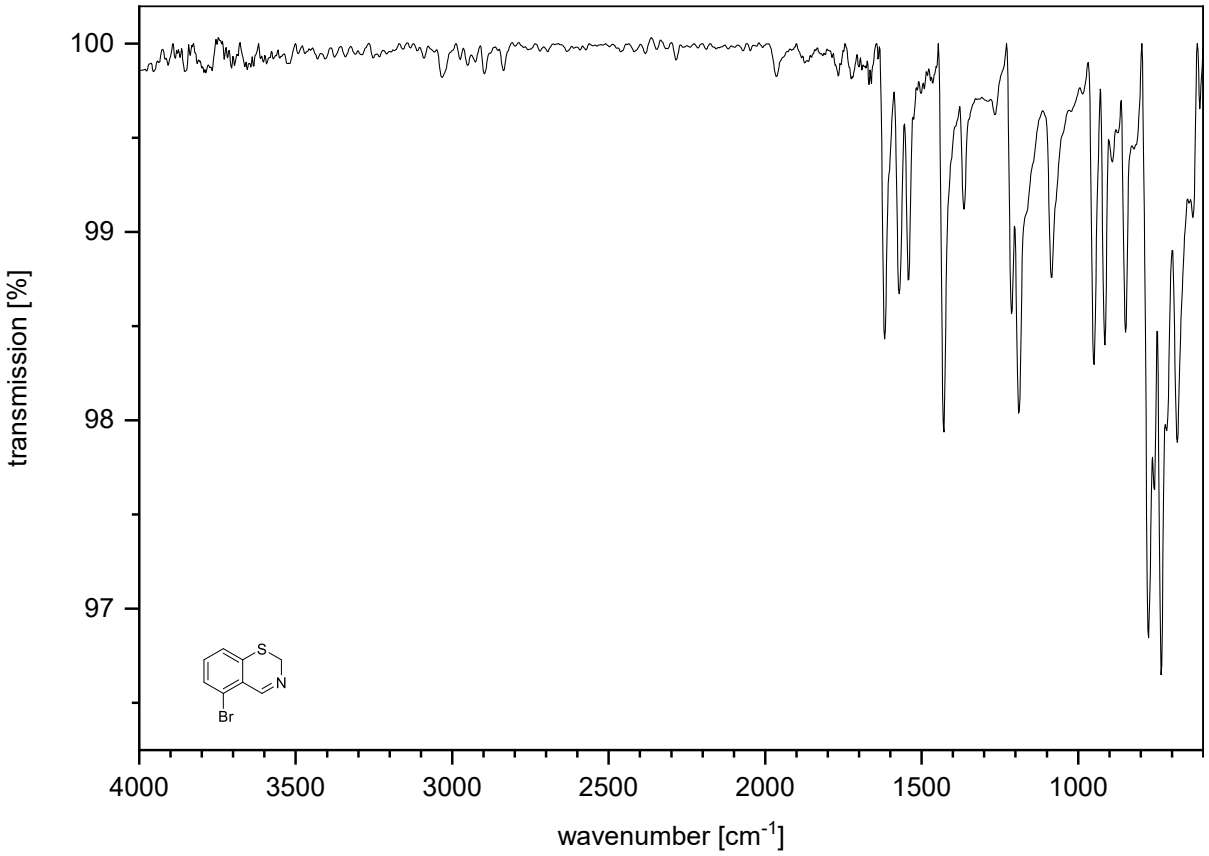


Figure G.18. FT-IR spectrum of compound **104b** (ATR, ZnSe).

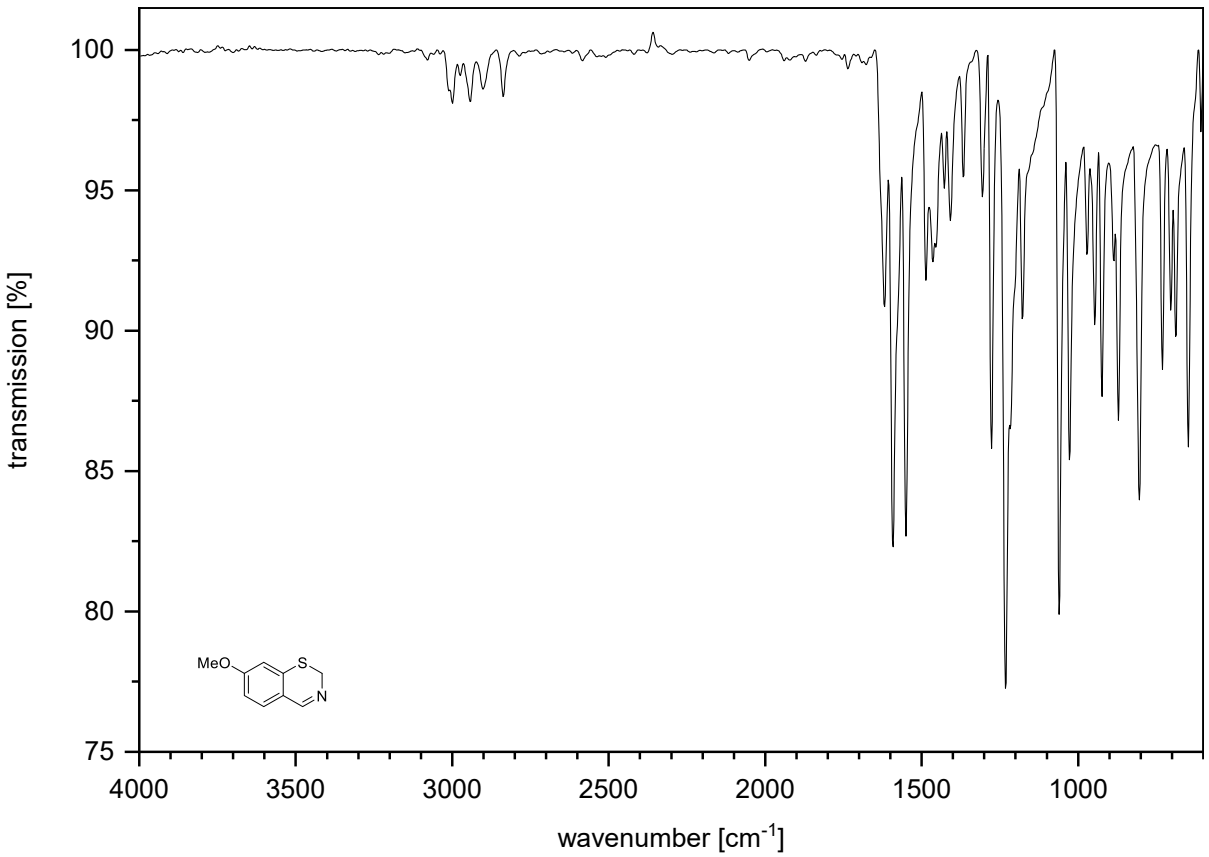


Figure G.19. FT-IR spectrum of compound **105a** (ATR, ZnSe).

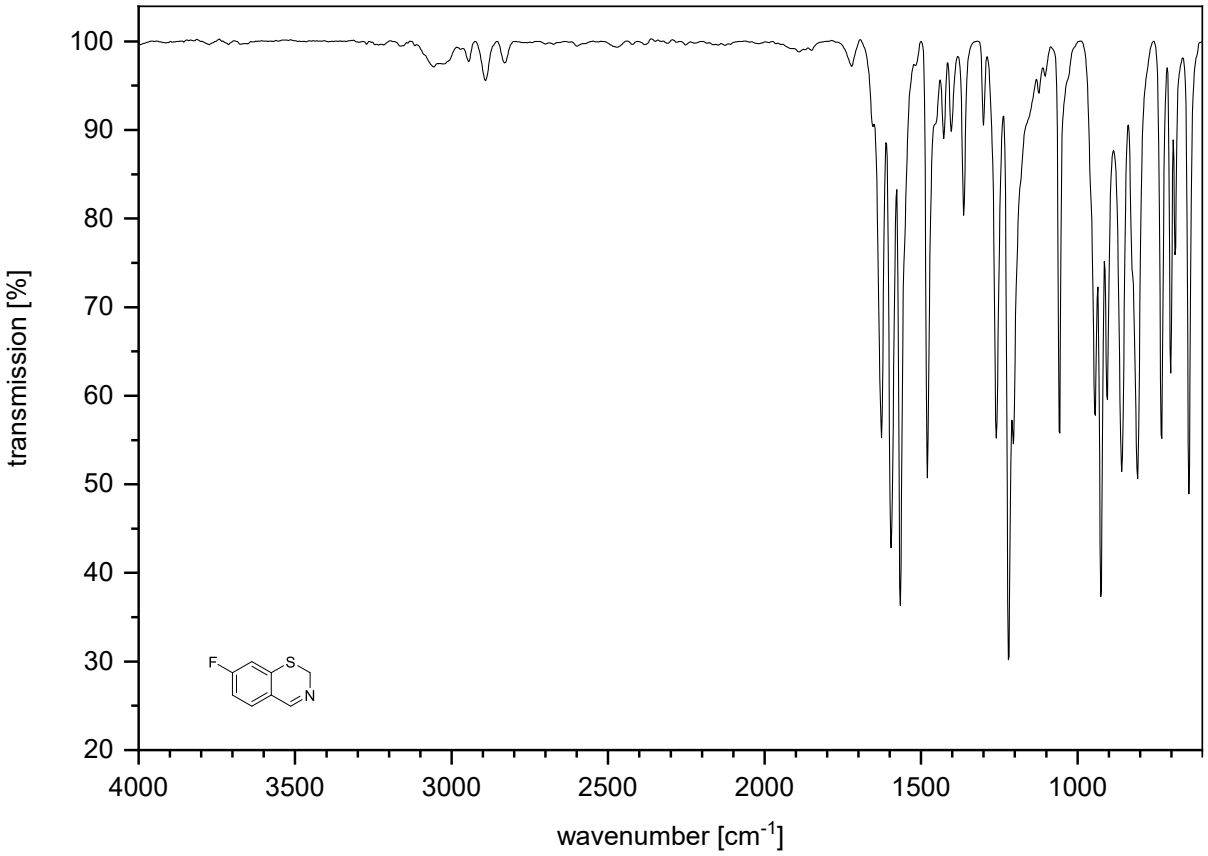


Figure G.20. FT-IR spectrum of compound **106a** (ATR, ZnSe).

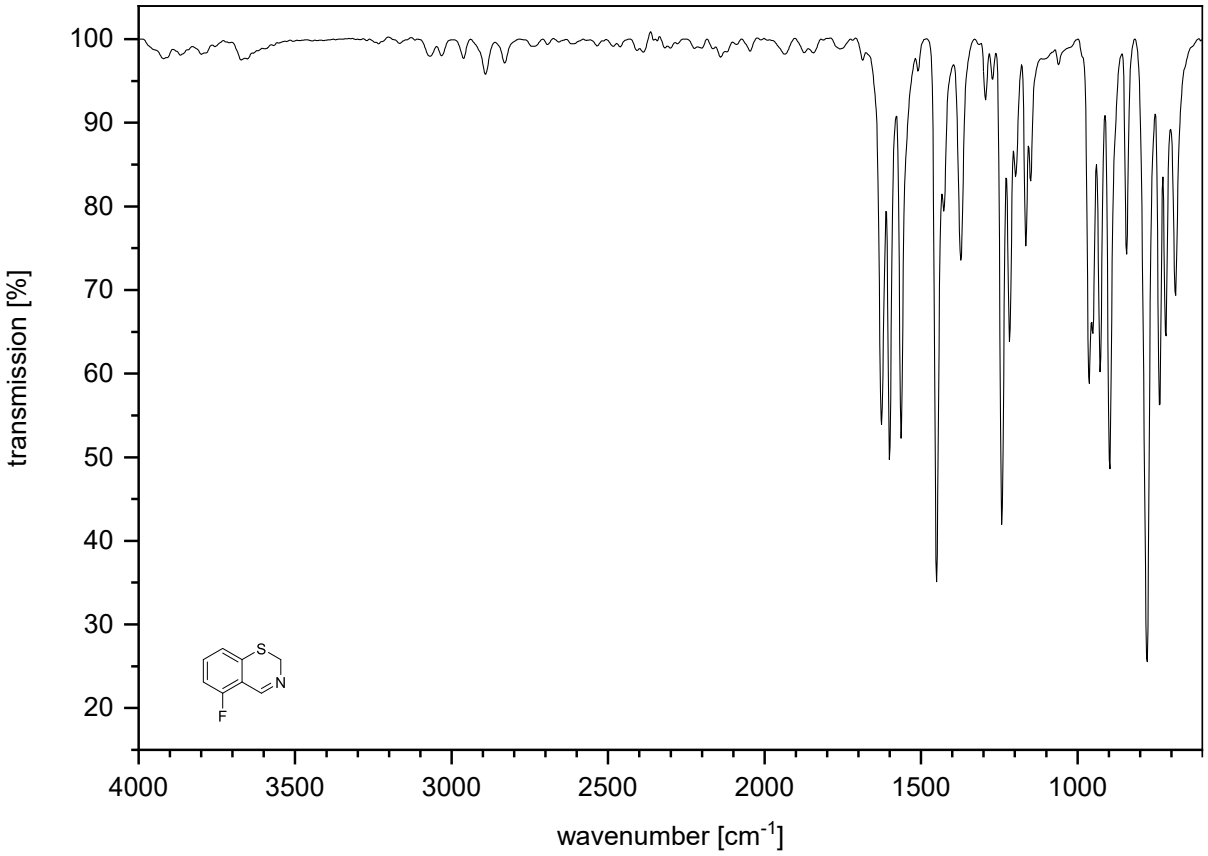


Figure G.21. FT-IR spectrum of compound **106b** (ATR, ZnSe).

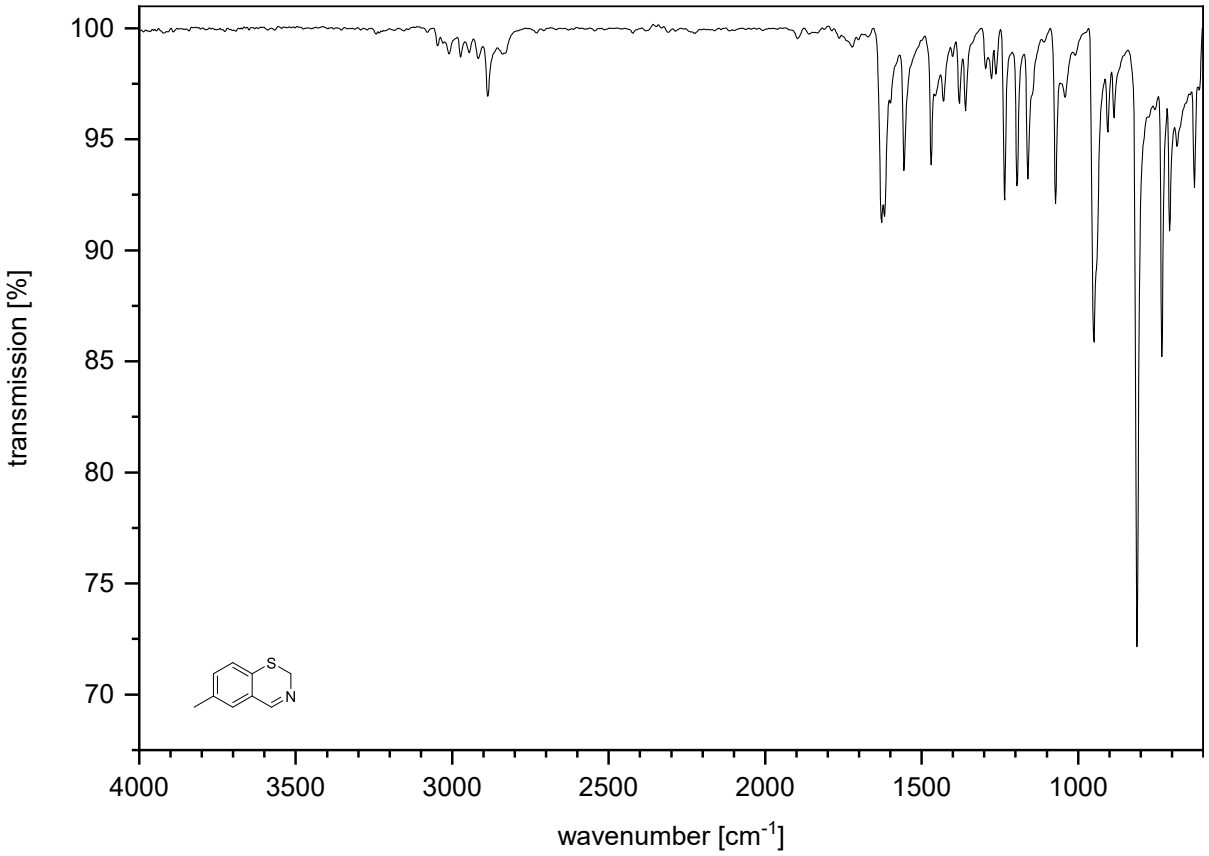


Figure G.22. FT-IR spectrum of compound **107** (ATR, ZnSe).

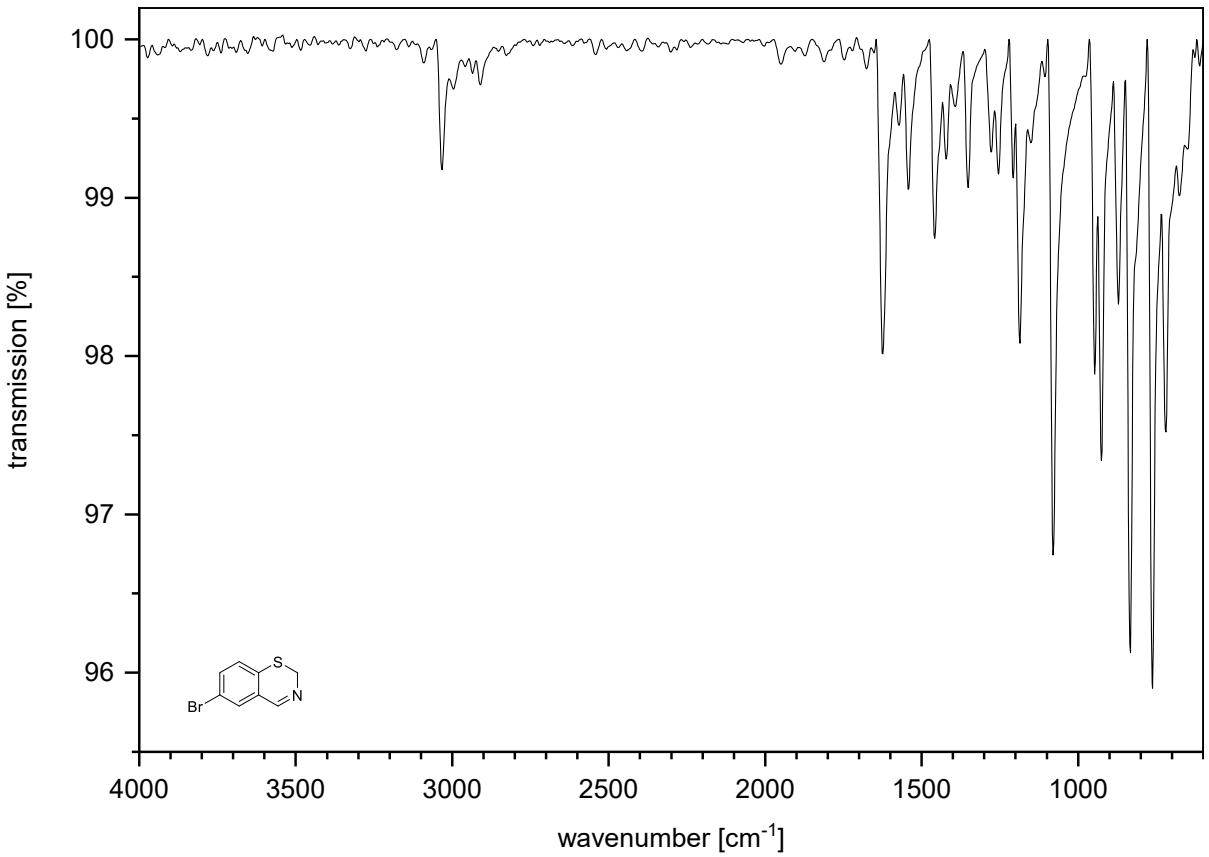


Figure G.23. FT-IR spectrum of compound **108** (ATR, ZnSe).

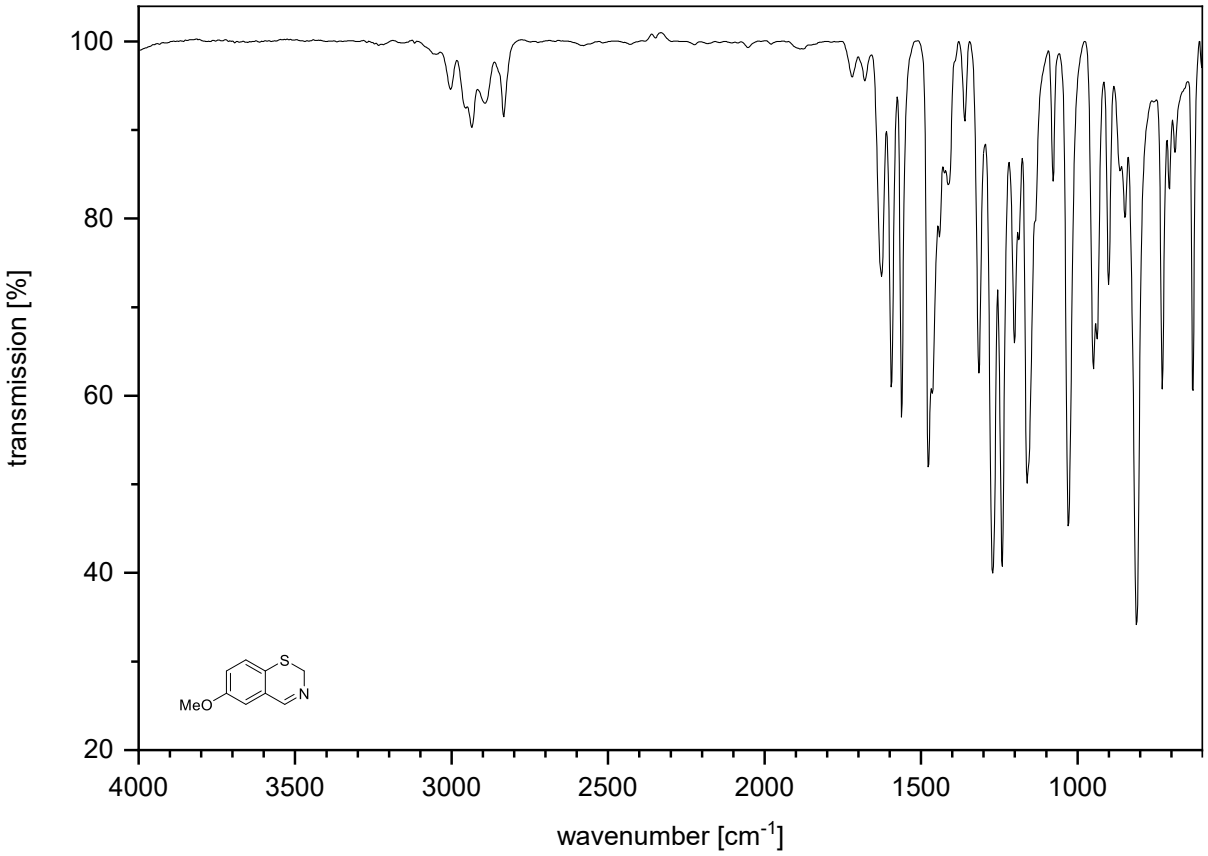


Figure G.24. FT-IR spectrum of compound **109** (ATR, ZnSe).

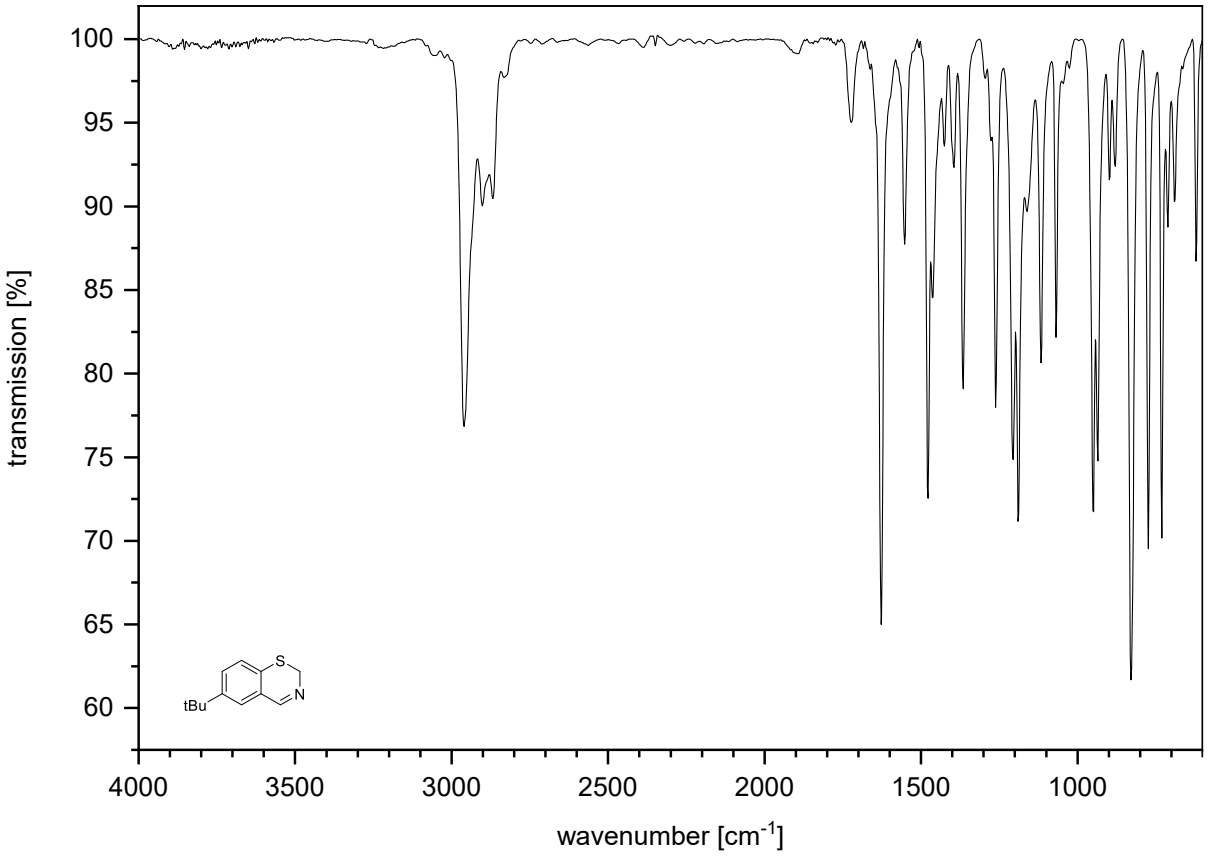


Figure G.25. FT-IR spectrum of compound **110** (ATR, ZnSe).

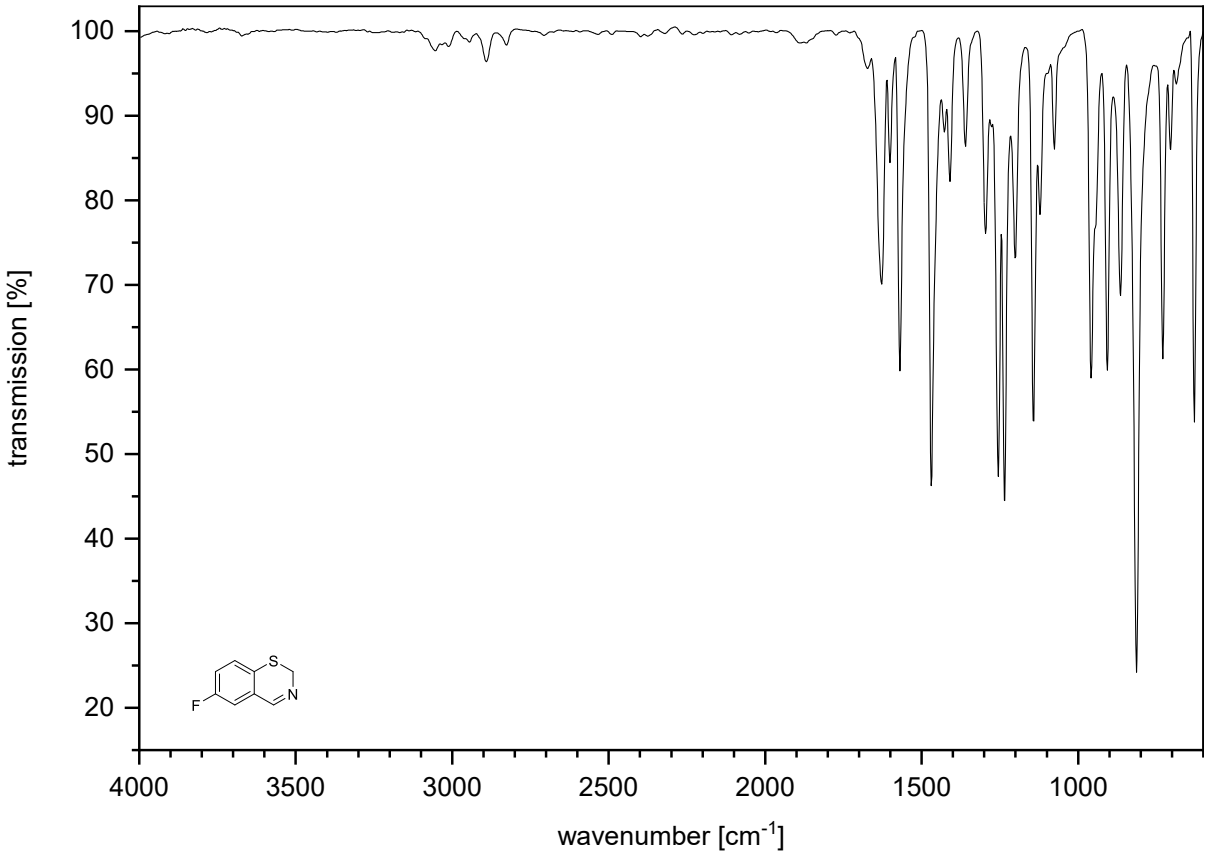


Figure G.26. FT-IR spectrum of compound **111** (ATR, ZnSe).

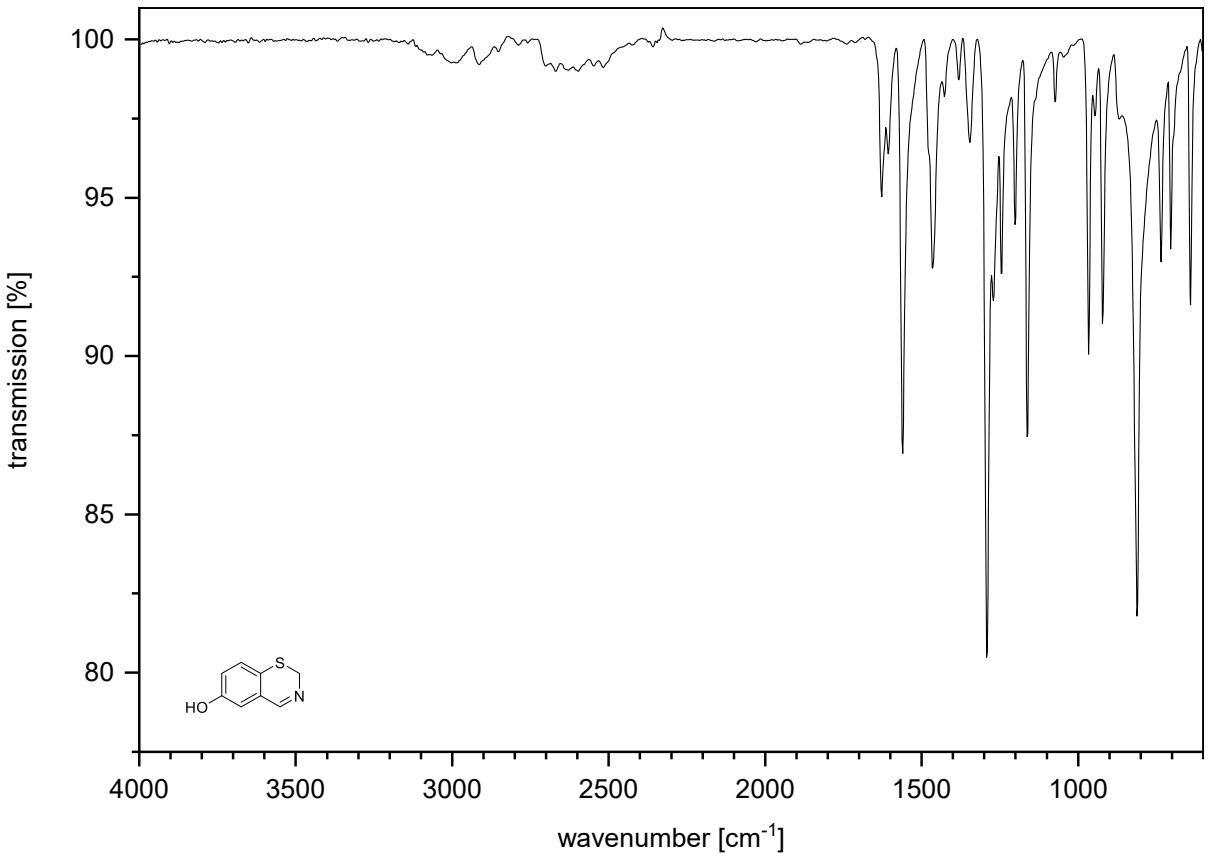


Figure G.27. FT-IR spectrum of compound **112** (ATR, ZnSe).

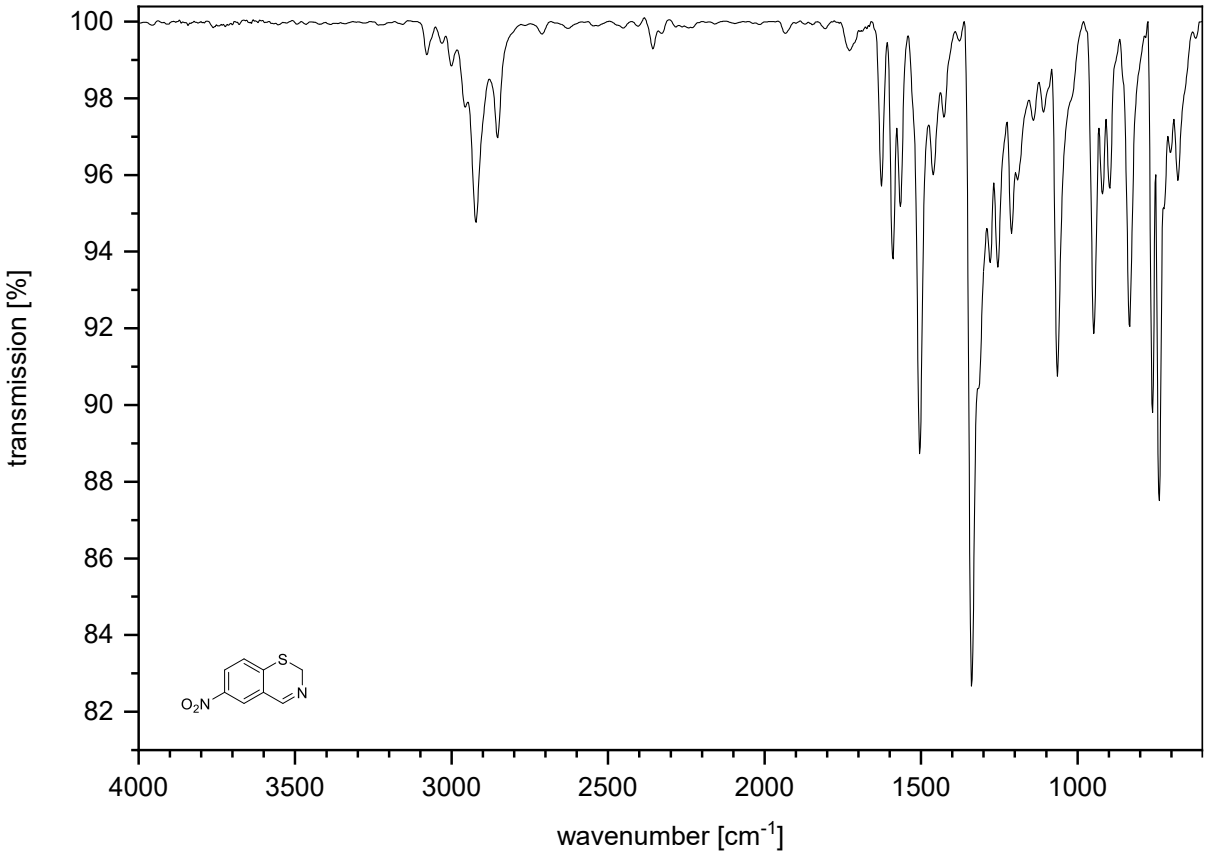


Figure G.28. FT-IR spectrum of compound **113a** (ATR, ZnSe).

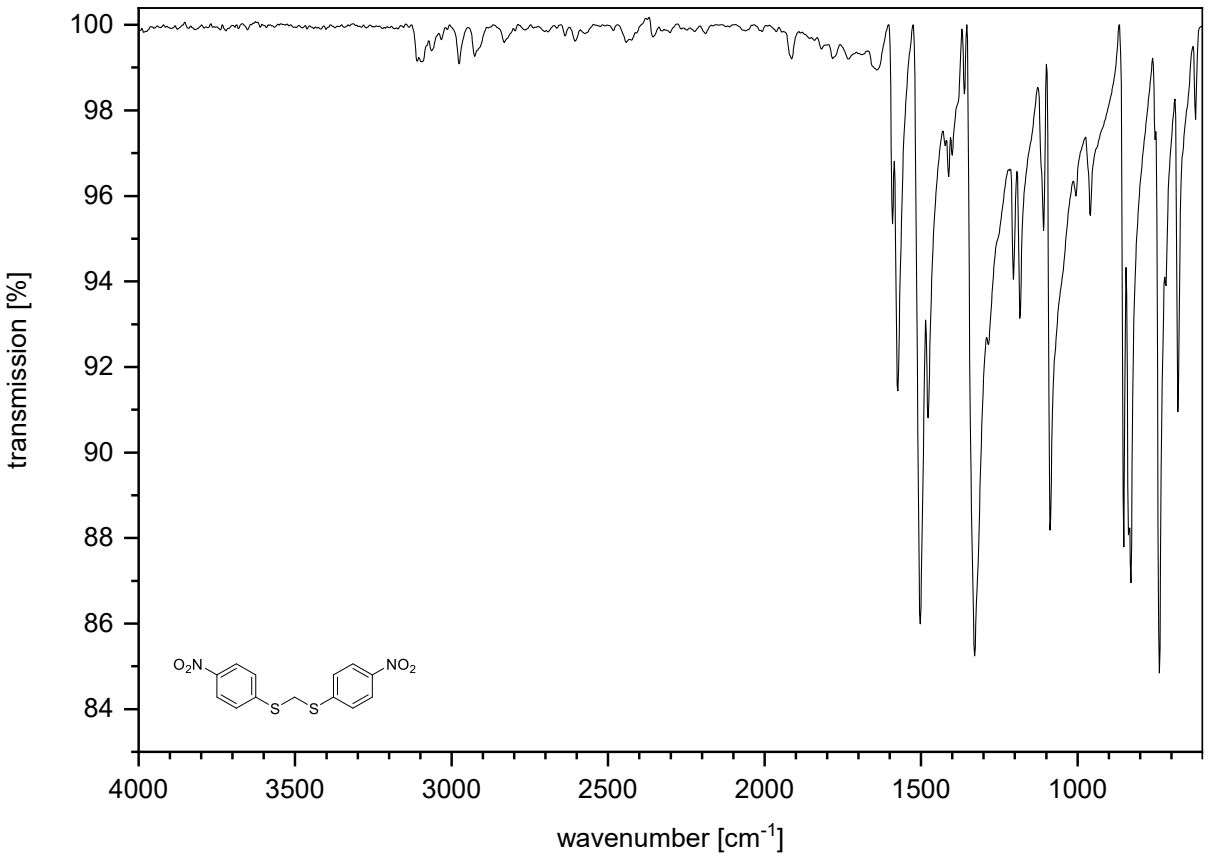


Figure G.29. FT-IR spectrum of compound **113b** (ATR, ZnSe).

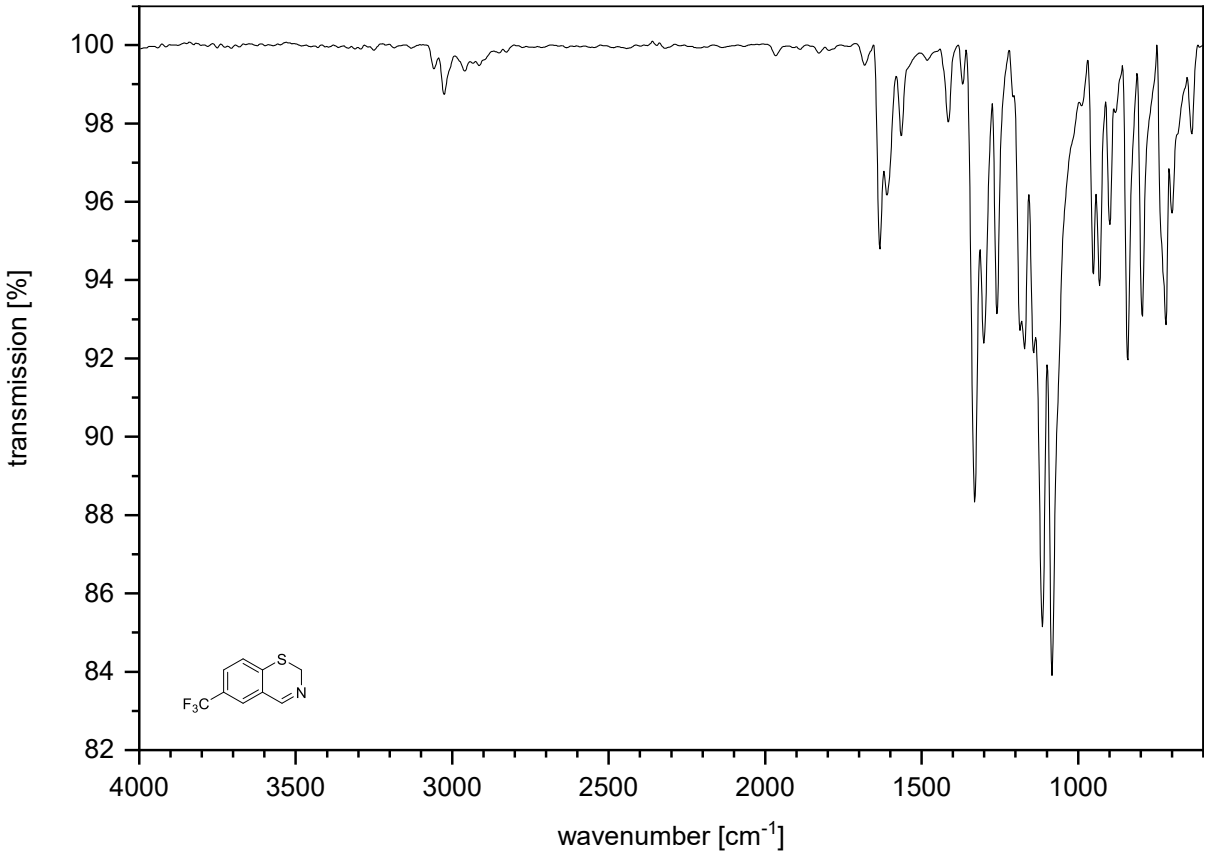


Figure G.30. FT-IR spectrum of compound **114a** (ATR, ZnSe).

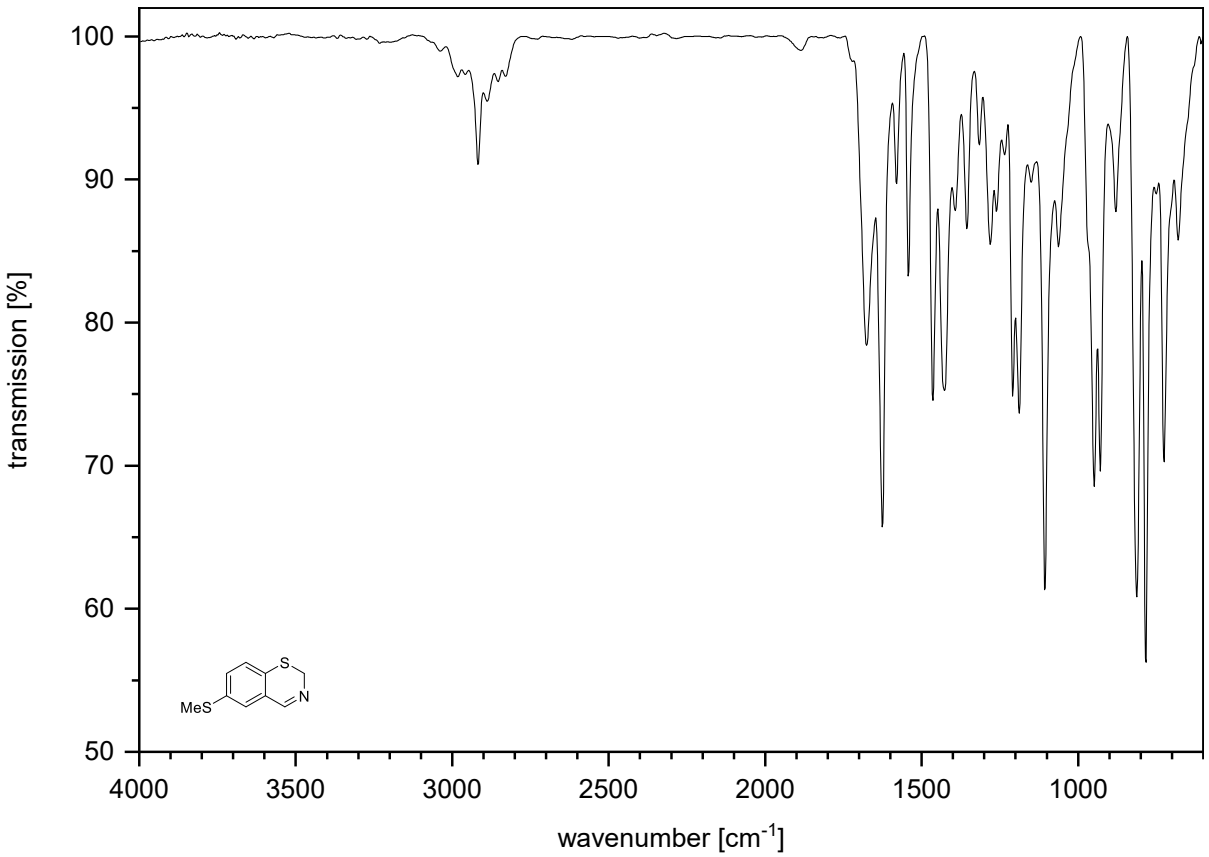


Figure G.31. FT-IR spectrum of compound **115** (ATR, ZnSe).

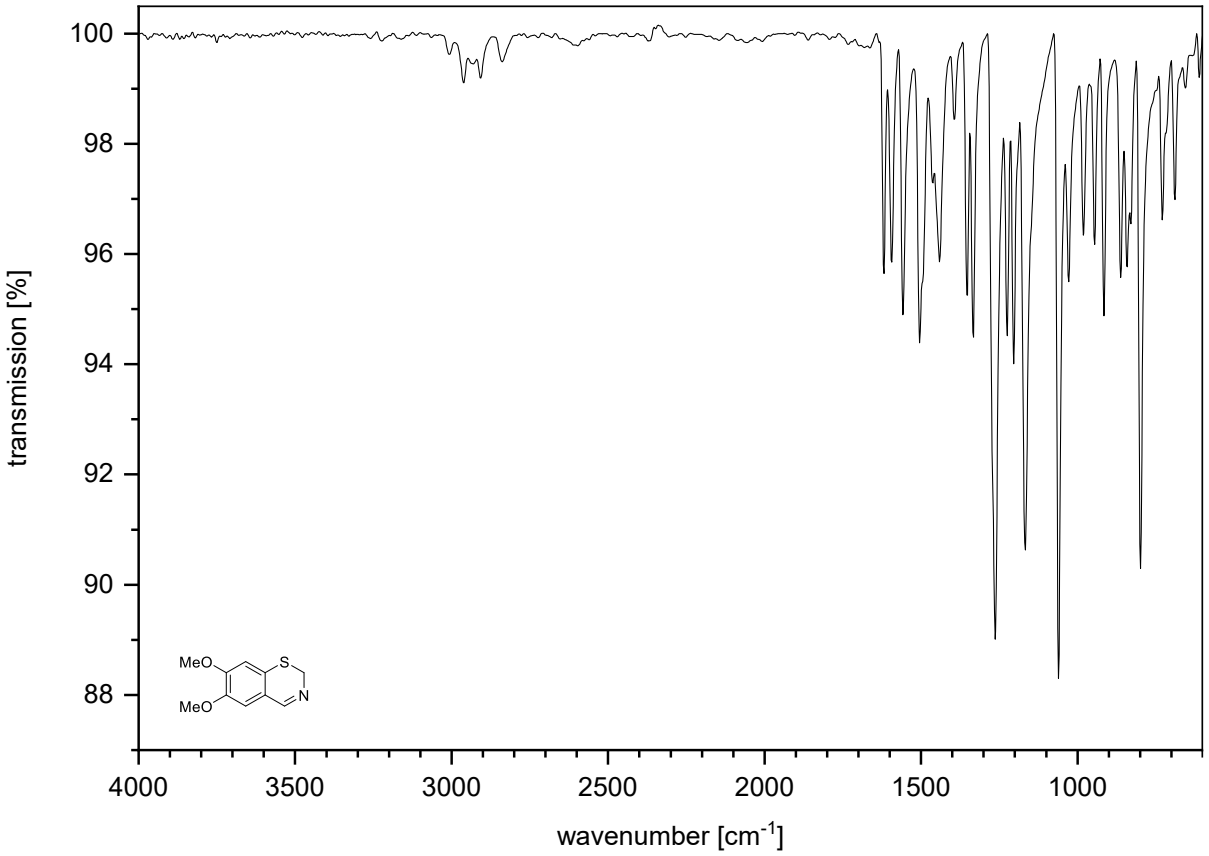


Figure G.32. FT-IR spectrum of compound **92** (ATR, ZnSe).

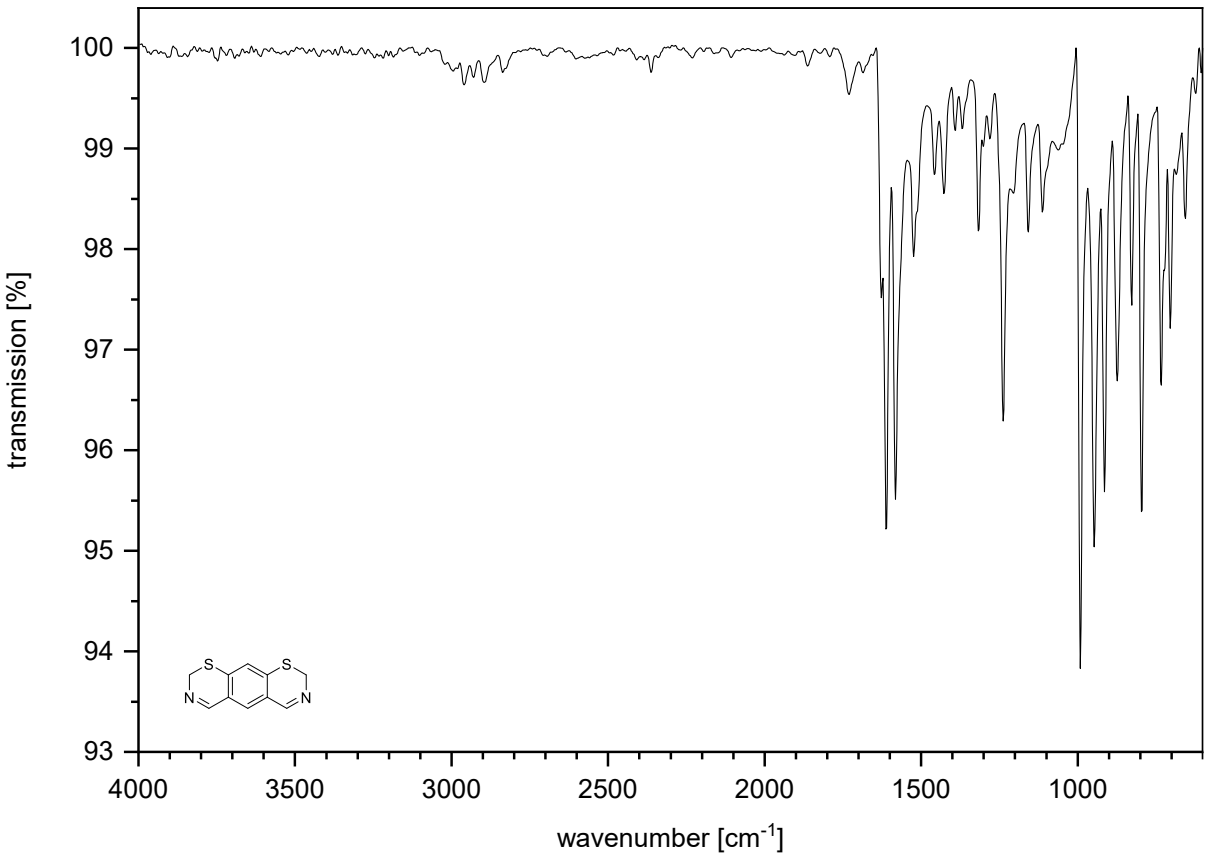


Figure G.33. FT-IR spectrum of compound **116** (ATR, ZnSe).

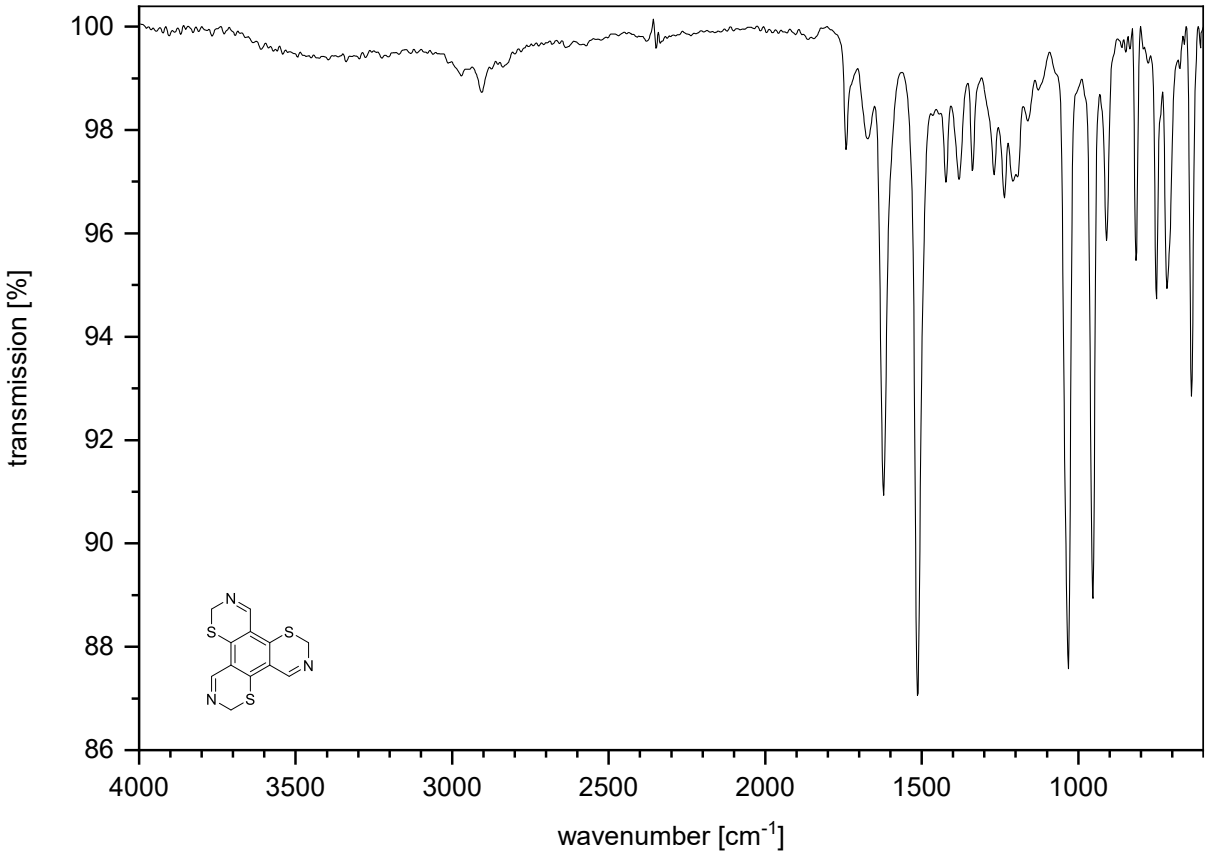


Figure G.34. FT-IR spectrum of compound **117** (ATR, ZnSe).

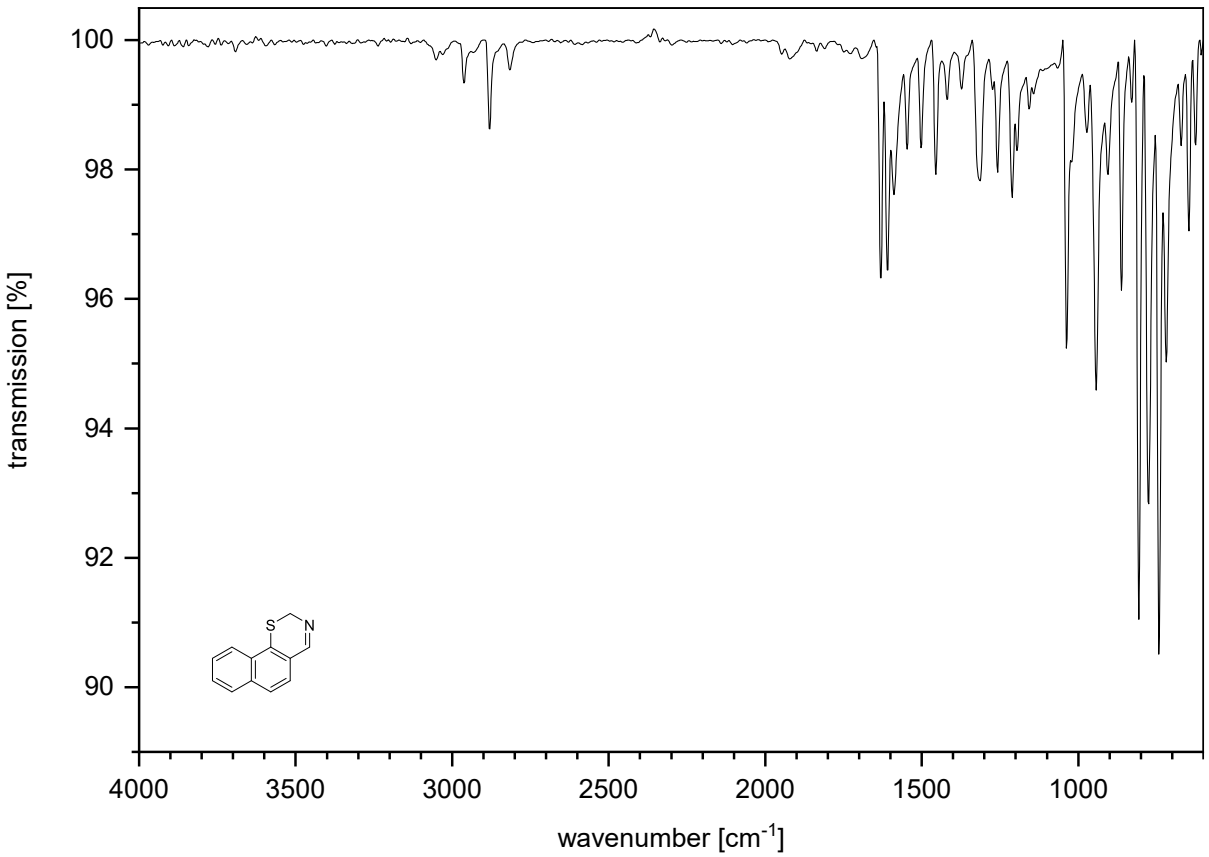


Figure G.35. FT-IR spectrum of compound **118** (ATR, ZnSe).

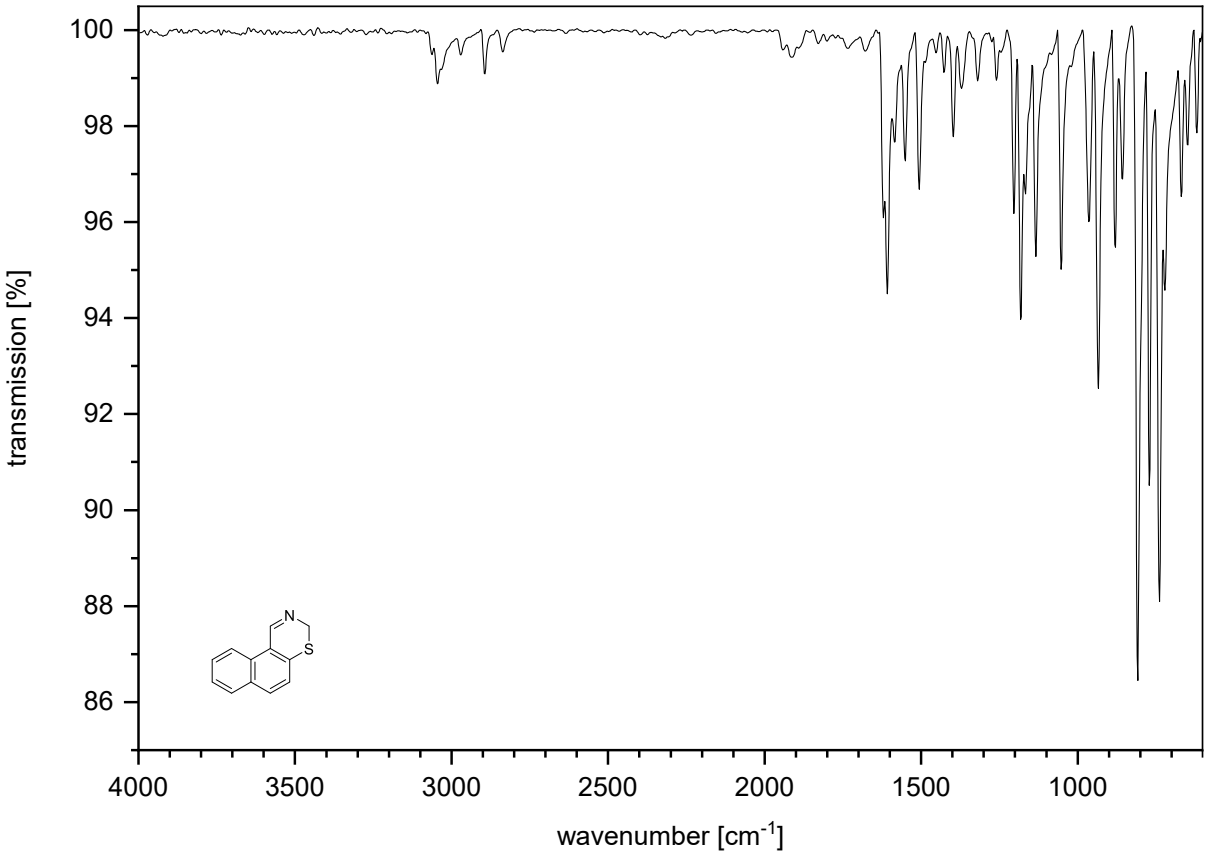


Figure G.36. FT-IR spectrum of compound **119** (ATR, ZnSe).

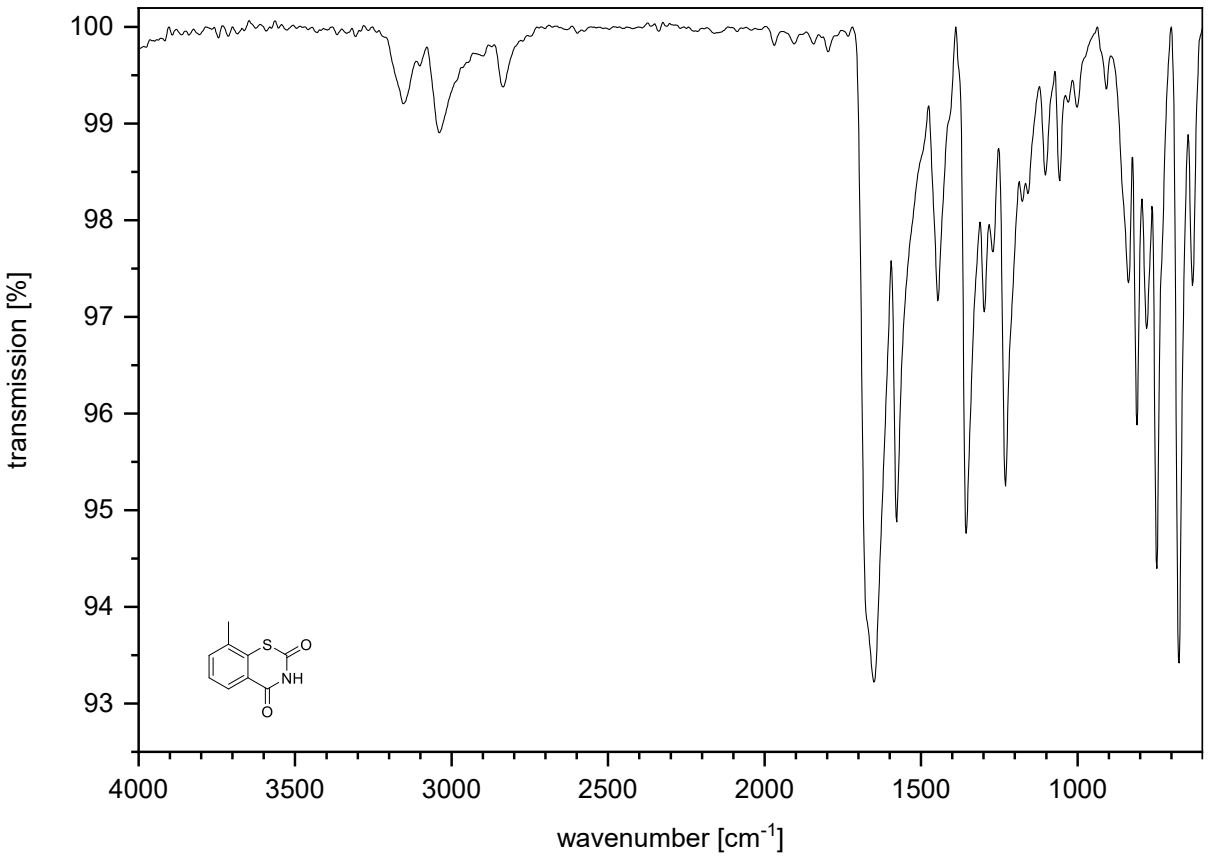


Figure G.37. FT-IR spectrum of compound **133** (ATR, ZnSe).

H UV/VIS Spectra

UV/VIS spectra of compounds **60**, **60-d$_{156}$**, **61**, **61-d$_{156}$**, **62**, **62-d$_{156}$**, **63** and **63-d$_{156}$** are available in reference [98].

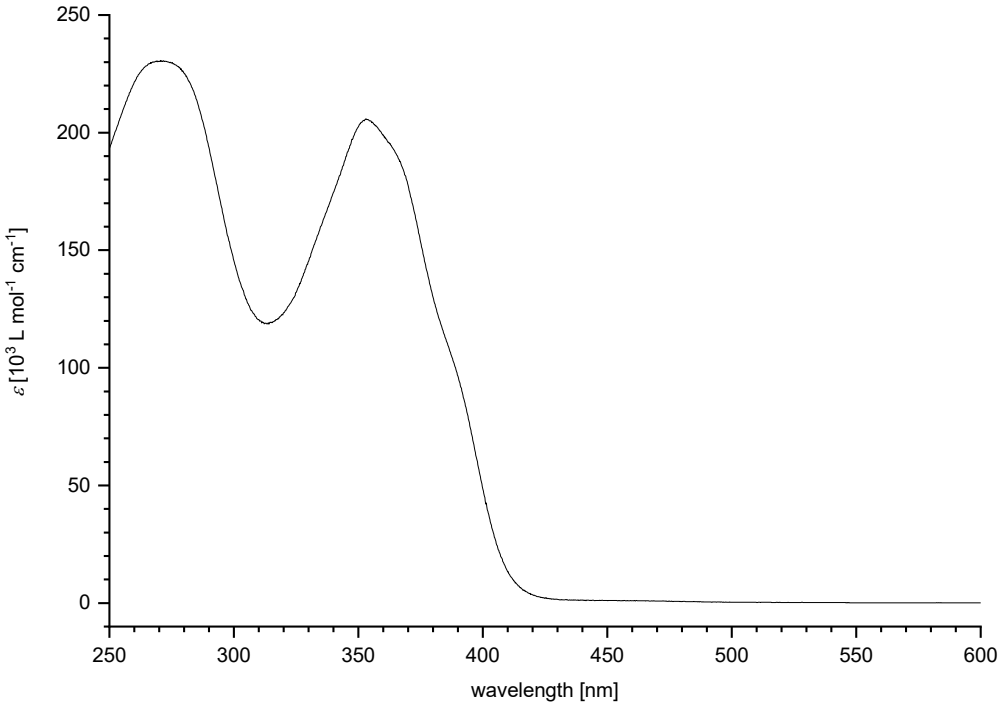


Figure H.1. UV/VIS spectrum of cage **64** in tetrahydrofuran.

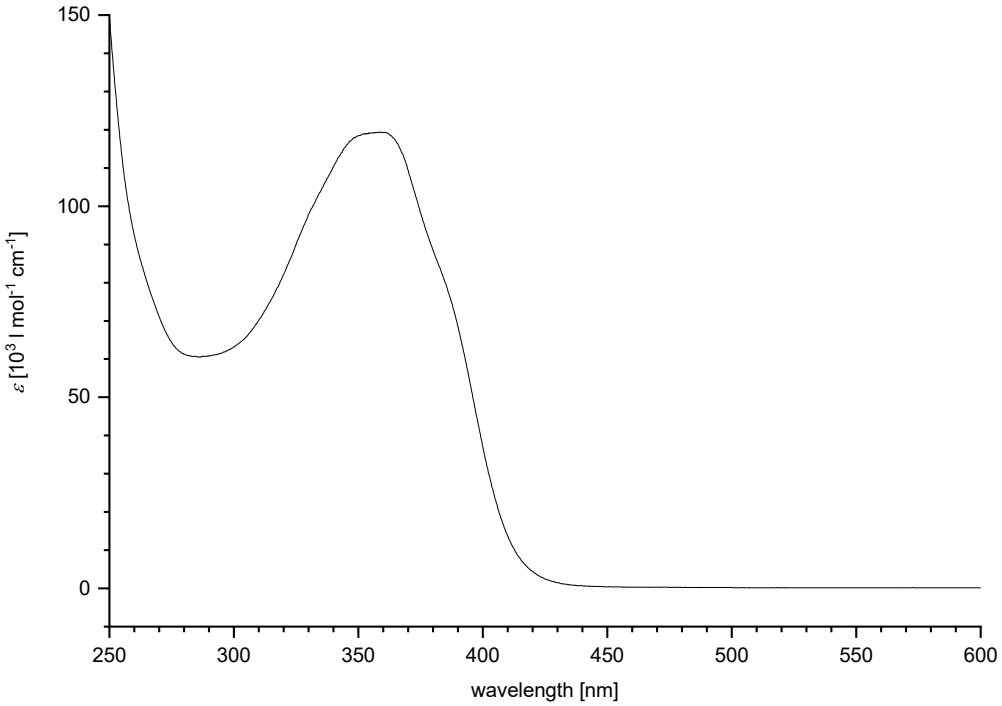


Figure H.2. UV/VIS spectrum of cage **65** in tetrahydrofuran.

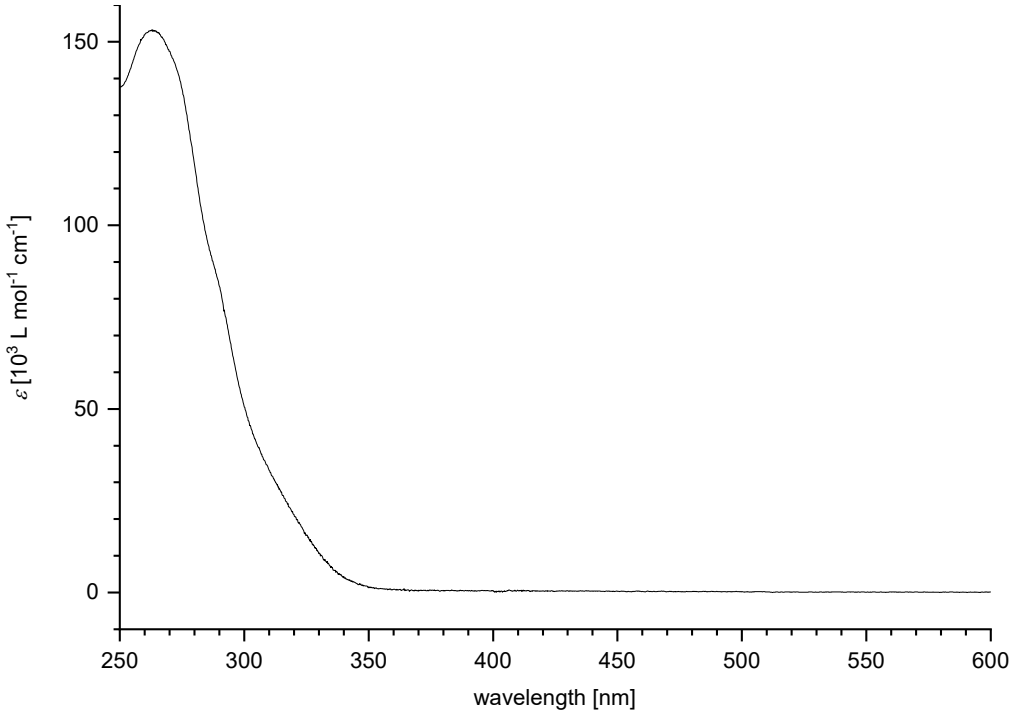


Figure H.3. UV/VIS spectrum of [4+6]-*endo* cage **66** in tetrahydrofuran.

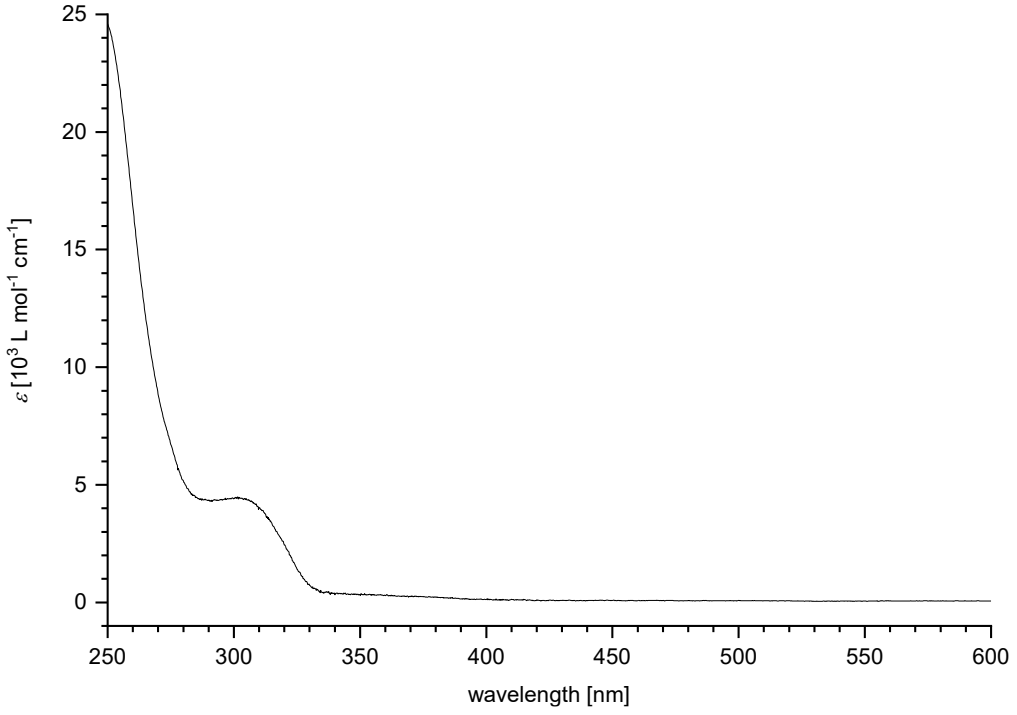


Figure H.4. UV/VIS spectrum of pyridine-zinc-model complex **68** in tetrahydrofuran.

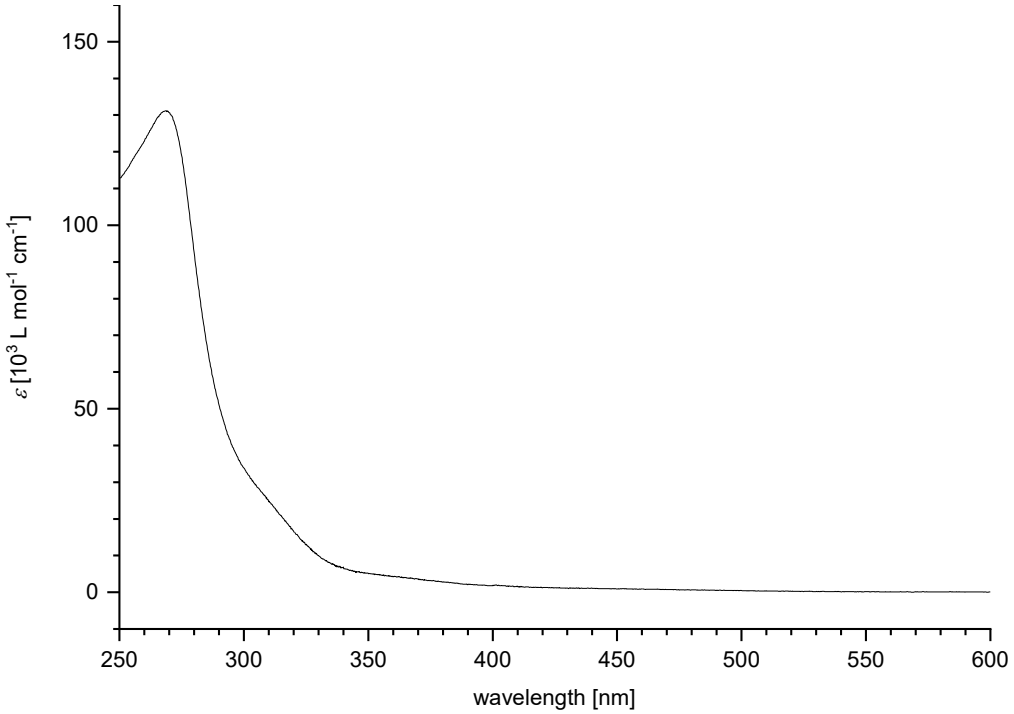


Figure H.5. UV/VIS spectrum of [4+6]-*endo* cage complex **69** in tetrahydrofuran.

I Gel-Permeation Chromatograms

Gel-permeation chromatograms of compounds **60**, **61**, **62**, and **63** are available in reference [98].

J Single-Crystal X-Ray Characterisation

Single-crystal X-ray data of compounds $\mathbf{10}_{kr}$, $\mathbf{11}_{kr1}$, and $\mathbf{12}_{kr}$ (α and β modification) is available in reference [88].

Single-crystal X-ray data of compounds **54**, **60**, **62** and **63** is available in reference [98].

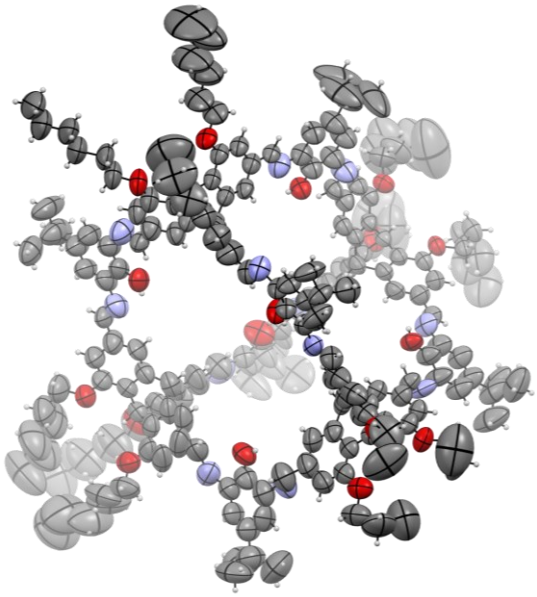


Figure J.1. Single-crystal X-ray structure of [4+6]-*endo* cage **61**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, red: oxygen, blue: nitrogen. Crystals were obtained via gas phase diffusion of acetone into a tetrahydrofuran solution of **61**.

Empirical formula	$C_{209}H_{227}N_{12}O_{18}$	Crystal shape	column
Formula weight	3195.01	Crystal size [mm^3]	0.370 x 0.236 x 0.225
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	orange
$\lambda(Cu_{K\alpha})$ [Å]	1.54178	θ range for data collection [°]	2.3 to 47.8
Crystal system	monoclinic	Index ranges	-21 ≤ h ≤ 14, -38 ≤ k ≤ 37, -33 ≤ l ≤ 32
Space group	$P2_1/n$	Reflections collected	116219
Z	4	Independent reflections	28301 (R_{int} = 0.0432)
a [Å]	22.1300(4)	Observed reflections	18093 (I > 2σ(I))
b [Å]	40.1777(8)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	34.5314(7)	Max. and min. transmission	1.00 and 0.52
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	92.756(2)	Data/restraints/parameters	28301 / 10479 / 2458
γ [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	3.11
Volume [Å^3]	30667.5(10)	Final R indices (I > 2σ(I))	R_1 = 0.173, wR_2 = 0.443
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	0.69	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.66 and -0.40
μ [mm^{-1}]	0.34	Resolution [Å]	1.04

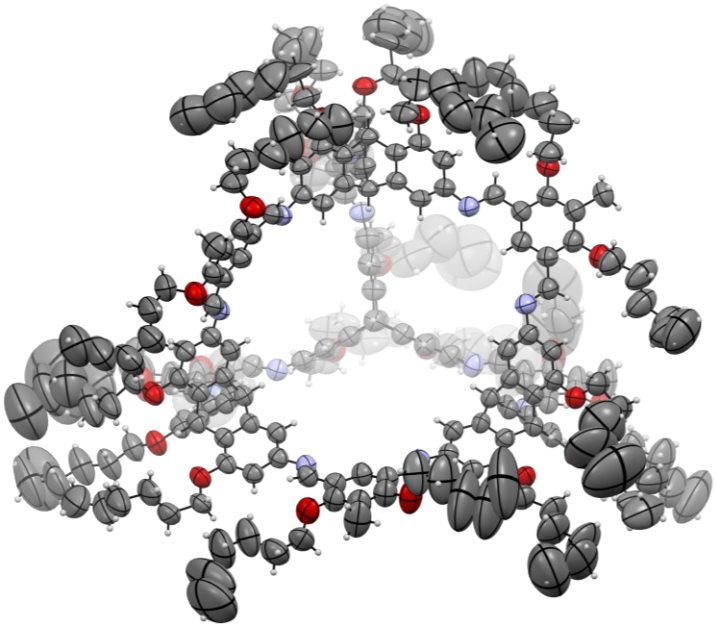


Figure J.2. Single-crystal X-ray structure of hex-5-en-1-yl substituted [4+6]-*exo*-cage **64**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, red: oxygen, blue: nitrogen. Crystals were obtained addition of a threefold excess of *n*-hexane into a 40 °C warm concentrated solution of **64** in tetrahydrofuran.

Empirical formula	$C_{278}H_{356}N_{12}O_{24}$	Crystal shape	column
Formula weight	4249.73	Crystal size [mm^3]	0.460 x 0.081 x 0.075 mm^3
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	orange
$\lambda(Cu_{K\alpha})$ [Å]	1.54178	θ range for data collection [°]	4.1 to 49.7
Crystal system	trigonal	Index ranges	-29 ≤ h ≤ 29, -29 ≤ k ≤ 27, -23 ≤ l ≤ 12
Space group	$P\bar{3}$	Reflections collected	49315
Z	2	Independent reflections	12565 (R_{int} = 0.0570)
a [Å]	30.1415(5)	Observed reflections	7476 ($I > 2\sigma(I)$)
b [Å]	30.1415(5)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	23.8947(5)	Max. and min. transmission	0.98 and 0.57
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	90	Data/restraints/parameters	12565 / 2478 / 1103
γ [°]	120	Goodness-of-fit on F^2	1.24
Volume [Å^3]	18800.2(7)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R_1 = 0.104, wR_2 = 0.302
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	0.751	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.26 and -0.31
μ [mm^{-1}]	0.368	Resolution [Å]	1.01

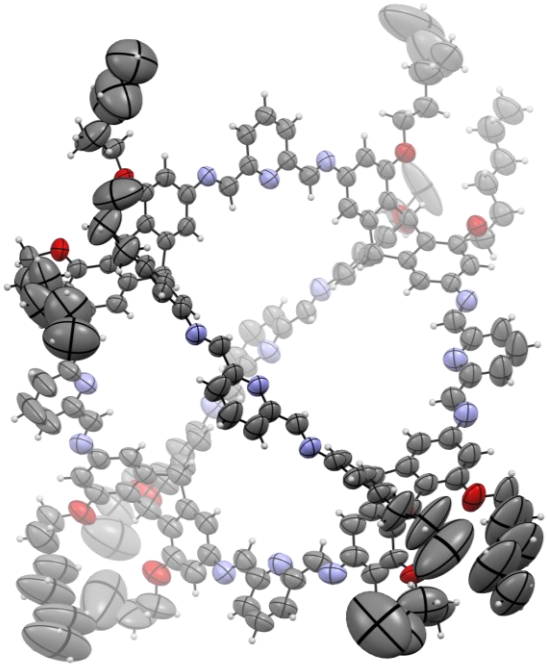


Figure J.3. Single-crystal X-ray structure of [4+6]-*endo* cage **65**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, red: oxygen, blue: nitrogen. Crystals were obtained via gas phase diffusion of methanol into a solution of **65** in 1,4-dioxane at room temperature.

Empirical formula	$C_{194}H_{218}N_{18}O_{12}$	Crystal shape	plank
Formula weight	2993.85	Crystal size [mm^3]	0.346 x 0.145 x 0.035
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	yellow
$\lambda(Cu_{K\alpha})$ [Å]	1.54178	θ range for data collection [°]	3.2 to 50.4
Crystal system	triclinic	Index ranges	-21 ≤ h ≤ 23, -26 ≤ k ≤ 26, -25 ≤ l ≤ 27
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	81203
Z	2	Independent reflections	29614 (R_{int} = 0.0539)
a [Å]	23.7828(6)	Observed reflections	17709 (I > 2σ(I))
b [Å]	26.9564(7)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	27.4519(8)	Max. and min. transmission	0.98 and 0.44
α [°]	109.404(2)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	98.665(2)	Data/restraints/parameters	29614 / 5604 / 1864
γ [°]	112.904(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.84
Volume [Å^3]	14475.4(7)	Final R indices (I > 2σ(I))	R_1 = 0.106, wR_2 = 0.289
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	0.69	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.39 and -0.28
μ [mm^{-1}]	0.34	Resolution [Å]	1.00

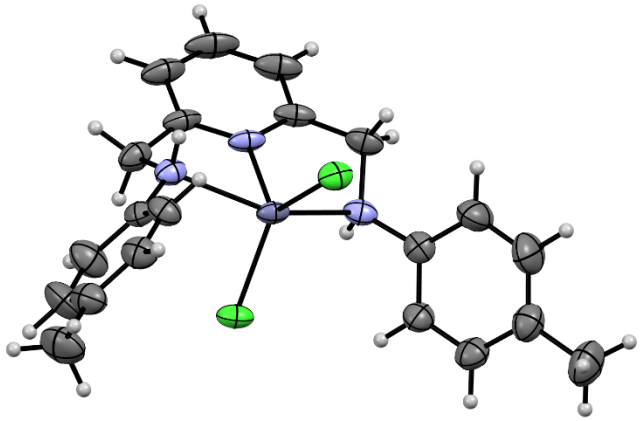


Figure J.4. Single-crystal X-ray structure of compound **68**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, green: chlorine, silver: zinc. Crystals were obtained via layering of dry diethyl ether on an acetonitrile solution of **68** at room temperature.

Empirical formula	$C_{21}H_{23}Cl_2N_3Zn$	Crystal shape	plate
Formula weight	453.69	Crystal size [mm^3]	0.204 x 0.180 x 0.021
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	colourless
$\lambda(Mo_{K\alpha})$ [Å]	0.71073	θ range for data collection [°]	1.9 to 29.3
Crystal system	monoclinic	Index ranges	$-29 \leq h \leq 29$, $-11 \leq k \leq 11$, $-15 \leq l \leq 14$
Space group	C2/c	Reflections collected	11857
Z	4	Independent reflections	2660 ($R_{int} = 0.0617$)
a [Å]	21.677(2)	Observed reflections	1817 ($I > 2\sigma(I)$)
b [Å]	8.7190(9)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	11.1379(11)	Max. and min. transmission	0.97 and 0.85
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
β [°]	91.966(2)	Data/restraints/parameters	2660 / 0 / 128
γ [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	1.01
Volume [Å^3]	2103.8(4)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.040$, $wR_2 = 0.074$
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.432	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.33 and -0.32
μ [mm^{-1}]	1.432	Resolution [Å]	0.73

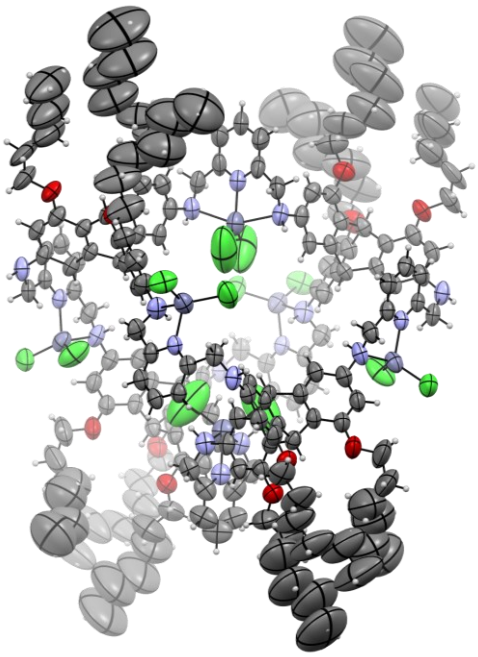


Figure J.5. Single-crystal X-ray structure of compound **69**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, green: chlorine, silver: zinc. Crystals were obtained via gas phase diffusion of methanol into a solution of **69** in tetrahydrofuran at room temperature.

Empirical formula	$C_{194}H_{242}Cl_{12}N_{18}O_{12}Zn_6$	Crystal shape	prism
Formula weight	3835.66	Crystal size [mm^3]	0.064 x 0.038 x 0.030
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	orange
$\lambda(Cu_{K\alpha})$ [Å]	1.54178	θ range for data collection [°]	2.0 to 50.4
Crystal system	tetragonal	Index ranges	-29 ≤ h ≤ 29, -24 ≤ k ≤ 29, -31 ≤ l ≤ 18
Space group	$I4_1/a$	Reflections collected	29725
Z	4	Independent reflections	7274 (R_{int} = 0.0689)
a [Å]	29.5829(5)	Observed reflections	4277 (I > 2σ(I))
b [Å]	29.5829(5)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	31.8256(8)	Max. and min. transmission	0.91 and 0.81
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
β [°]	90	Data/restraints/parameters	7274 / 1140 / 547
γ [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	1.07
Volume [Å^3]	27852.1(12)	Final R indices (I > 2σ(I))	R_1 = 0.114, wR_2 = 0.306
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	0.92	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.49 and -0.53
μ [mm^{-1}]	1.97	Resolution [Å]	1.00

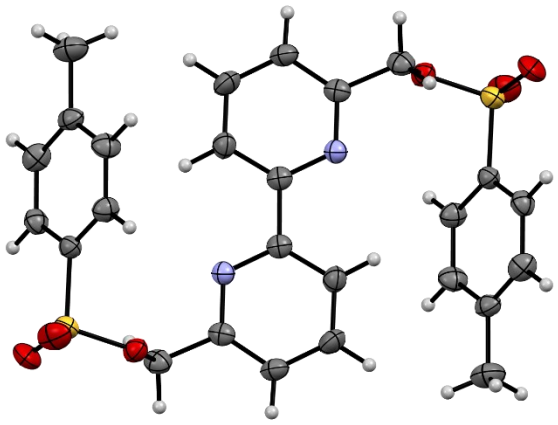


Figure J.6. Single-crystal X-ray structure of compound **72**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, yellow: sulphur, red: oxygen. Crystals were obtained via gas phase diffusion of *n*-pentane into a dichloromethane solution of **72** at room temperature.

Empirical formula	$C_{26}H_{24}N_2O_6S_2$	Crystal shape	irregular
Formula weight	524.59	Crystal size [mm^3]	0.106 x 0.103 x 0.033
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	colourless
λ($Mo_{K\alpha}$) [Å]	0.71073	θ range for data collection [°]	2.1 to 27.2
Crystal system	monoclinic	Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 21
Space group	$P2_1/c$	Reflections collected	12470
Z	2	Independent reflections	2643 (R_{int} = 0.0734)
a [Å]	9.8945(12)	Observed reflections	1717 (I > 2σ(I))
b [Å]	7.3547(9)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	17.291(2)	Max. and min. transmission	0.96 and 0.88
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	105.374(3)	Data/restraints/parameters	2643 / 0 / 164
γ [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	1.04
Volume [Å^3]	1213.2(3)	Final R indices (I > 2σ(I))	R_1 = 0.054, wR_2 = 0.105
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.44	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.28 and -0.33
μ [mm^{-1}]	0.27	Resolution [Å]	0.78

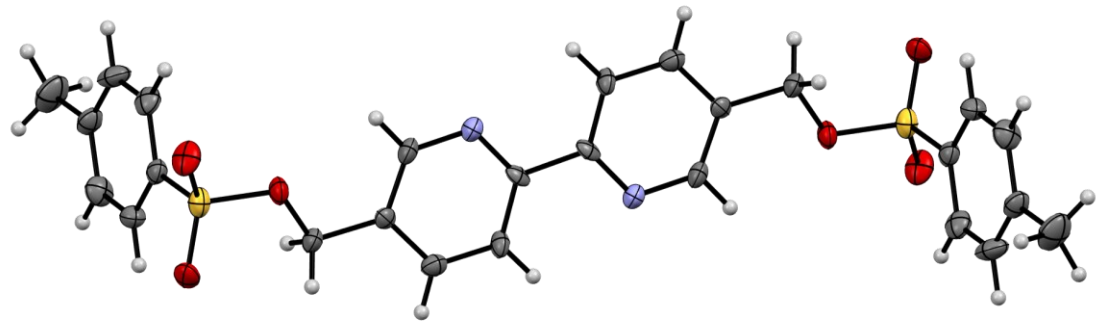


Figure J.7. Single-crystal X-ray structure of compound **73**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, yellow: sulphur, red: oxygen. Crystals were obtained via slow evaporation of a solution of **73** in deuterated chloroform at room temperature.

Empirical formula	$C_{26}H_{24}N_2O_6S_2$	Crystal shape	plate
Formula weight	524.59	Crystal size [mm^3]	0.093 x 0.079 x 0.011
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	colourless
$\lambda(Mo_{K\alpha})$ [Å]	0.71073	θ range for data collection [°]	1.4 to 19.3
Crystal system	triclinic	Index ranges	-4 h 4, -7 k 7, -14 l 13
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	4354
Z	1	Independent reflections	994 (R_{int} = 0.0754)
a [Å]	4.9905(9)	Observed reflections	745 ($I > 2\sigma(I)$)
b [Å]	8.0287(15)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	15.133(3)	Max. and min. transmission	0.74 and 0.66
α [°]	84.004(5)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	82.805(5)	Data/restraints/parameters	994 / 0 / 164
γ [°]	78.434(5)	Goodness-of-fit on F^2	1.04
Volume [Å^3]	587.39(19)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R_1 = 0.046, wR_2 = 0.094
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.48	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.21 and -0.29
μ [mm^{-1}]	0.27	Resolution [Å]	1.07

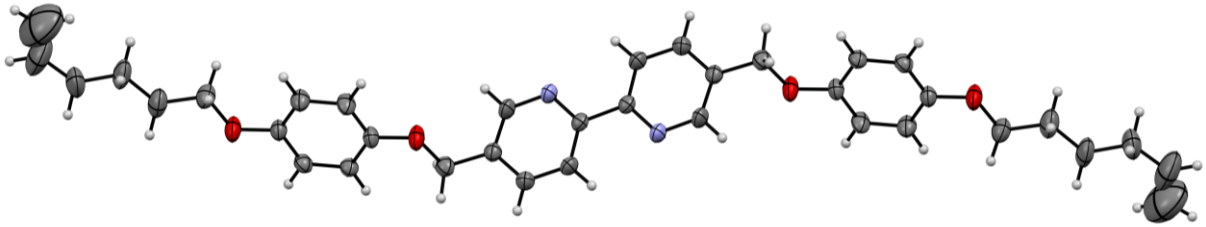


Figure J.8. Single-crystal X-ray structure of compound **77**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, red: oxygen, blue: nitrogen. Crystals were obtained via slow evaporation of a chloroform solution of **77** at room temperature.

Empirical formula	$C_{36}H_{40}N_2O_4$	Crystal shape	plate
Formula weight	564.70	Crystal size [mm^3]	0.106 x 0.070 x 0.012
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	colourless
$\lambda(Mo_{K\alpha})$ [Å]	0.71073	θ range for data collection [°]	1.9 to 25.0
Crystal system	triclinic	Index ranges	$-6 \leq h \leq 6$, $-7 \leq k \leq 7$, $-26 \leq l \leq 26$
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	12166
Z	1	Independent reflections	2710 ($R_{int} = 0.0794$)
a [Å]	5.6767(9)	Observed reflections	1521 ($I > 2\sigma(I)$)
b [Å]	6.6672(11)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	22.012(3)	Max. and min. transmission	0.96 and 0.88
α [°]	83.423(4)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	83.635(4)	Data/restraints/parameters	2710 / 284 / 227
γ [°]	69.291(4)	Goodness-of-fit on F^2	1.02
Volume [Å^3]	771.9(2)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.063$, $wR_2 = 0.156$
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.22	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.34 and -0.20
μ [mm^{-1}]	0.08	Resolution [Å]	0.84

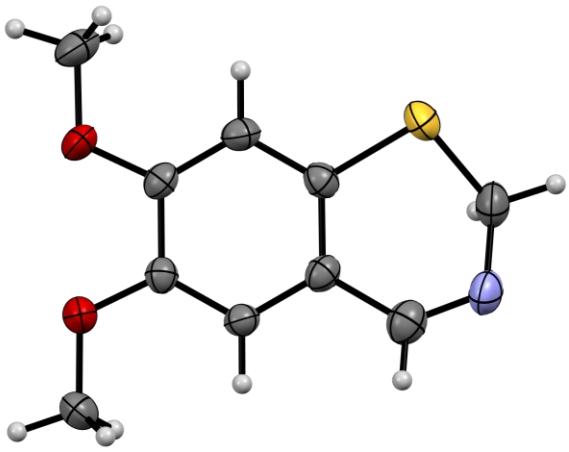


Figure J.9. Single-crystal X-ray structure of compound **92**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, red: oxygen, blue: nitrogen, yellow: sulphur, brown: bromine. Crystals were obtained via solvent evaporation of a solution of **92** in dichloromethane and *n*-hexane at room temperature.

Empirical formula	$C_{10}H_{11}NO_2S$	Crystal shape	column
Formula weight	209.26	Crystal size [mm^3]	0.104 x 0.074 x 0.053
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	yellow
λ(Mo$_{K\alpha}$) [Å]	0.71073	θ range for data collection [°]	2.6 to 28.3
Crystal system	monoclinic	Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
Space group	$P2_1/n$	Reflections collected	10367
Z	4	Independent reflections	2245 (R_{int} = 0.0858)
a [Å]	7.5429(10)	Observed reflections	1390 (I > 2σ(I))
b [Å]	10.0777(11)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	12.9839(15)	Max. and min. transmission	0.96 and 0.89
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
β [°]	94.733(3)	Data/restraints/parameters	2245 / 87 / 146
γ [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	1.06
Volume [Å^3]	983.6(2)	Final R indices (I > 2σ(I))	R_1 = 0.054, wR_2 = 0.113
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.41	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.20 and -0.26
μ [mm^{-1}]	0.30	Resolution [Å]	0.75

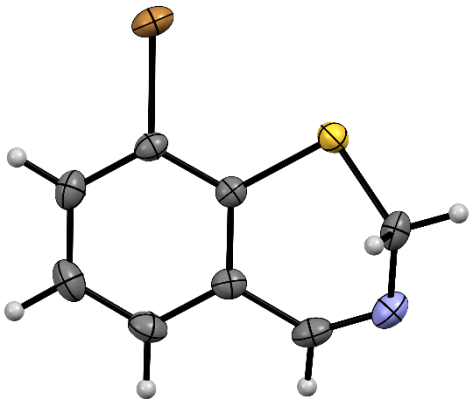


Figure J.10. Single-crystal X-ray structure of compound **100**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, yellow: sulphur, brown: bromine. Crystals were obtained via solvent evaporation of a solution of **100** in dichloromethane at room temperature.

Empirical formula	C_8H_6BrNS	Crystal shape	column
Formula weight	228.11	Crystal size [mm^3]	0.192 x 0.192 x 0.066
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	colourless
$\lambda(Mo_{K\alpha})$ [Å]	0.71073	θ range for data collection [°]	1.4 to 29.6
Crystal system	monoclinic	Index ranges	$-9 \leq h \leq 9$, $-5 \leq k \leq 5$, $-40 \leq l \leq 40$
Space group	$P2_1/c$	Reflections collected	8882
Z	4	Independent reflections	2168 (R_{int} = 0.0298)
a [Å]	6.8755(8)	Observed reflections	1874 ($I > 2\sigma(I)$)
b [Å]	4.0138(4)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	29.408(3)	Max. and min. transmission	0.76 and 0.52
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	92.3366(18)	Data/restraints/parameters	2168 / 0 / 100
γ [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	1.18
Volume [Å^3]	810.89(15)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R_1 = 0.036, wR_2 = 0.072
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.87	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.66 and -0.34
μ [mm^{-1}]	5.25	Resolution [Å]	0.72

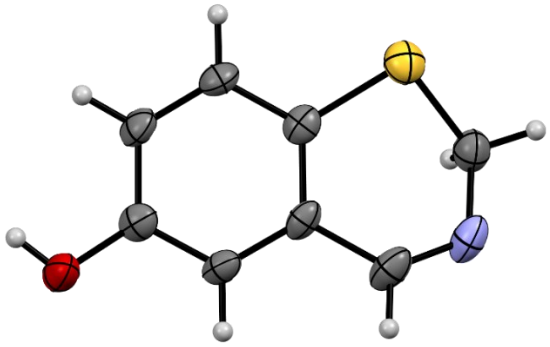


Figure J.11. Single-crystal X-ray structure of compound **112**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, red: oxygen, blue: nitrogen, yellow: sulphur. Crystals were obtained via solvent evaporation of a solution of **112** in dichloromethane at room temperature.

Empirical formula	C_8H_7NOS	Crystal size [mm^3]	0.100 x 0.051 x 0.028
Formula weight	165.21	Crystal colour	yellow
Temperature [K]	200(2)	θ range for data collection [°]	2.7 to 27.4
$\lambda(Mo_{K\alpha})$ [Å]	0.71073	Index ranges	$-10 \leq h \leq 11$, $-18 \leq k \leq 18$, $-5 \leq l \leq 7$
Crystal system	orthorhombic	Reflections collected	5376
Space group	$Pna2_1$	Independent reflections	1549 (R_{int} = 0.0880)
Z	4	Observed reflections	1035 ($I > 2\sigma(I)$)
a [Å]	8.945(2)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
b [Å]	14.665(4)	Max. and min. transmission	0.96 and 0.87
c [Å]	5.8395(15)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
α [°]	90	Data/restraints/parameters	1549 / 1 / 102
β [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	1.04
γ [°]	90	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R_1 = 0.056, wR_2 = 0.084
Volume [$Å^3$]	766.0(3)	Largest diff. peak and hole [e $Å^{-3}$]	0.25 and -0.26
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.43	Flack parameter	0.3(2)
μ [mm^{-1}]	0.35	Resolution [Å]	0.77
Crystal shape	plate		

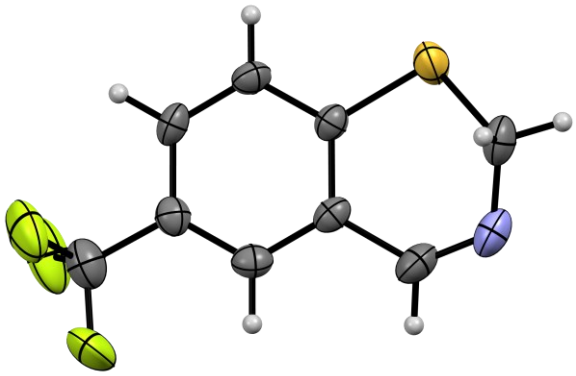


Figure J.12. Single-crystal X-ray structure of compound **114a**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, yellow: sulphur, green-yellow: fluorine. Crystals were obtained via evaporation of an ethyl acetate solution of **114a** and **114b**/**114c** at room temperature.

Empirical formula	$C_9H_6F_3NS$	Crystal shape	column
Formula weight	217.21	Crystal size [mm^3]	0.128 x 0.061 x 0.057
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	colourless
$\lambda(Mo_{K\alpha})$ [Å]	0.71073	θ range for data collection [°]	1.4 to 28.0
Crystal system	monoclinic	Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 10, -9 ≤ l ≤ 9
Space group	$P2_1/c$	Reflections collected	9502
Z	4	Independent reflections	2061 ($R_{int} = 0.0555$)
a [Å]	14.4860(4)	Observed reflections	1409 ($I > 2\sigma(I)$)
b [Å]	8.3953(3)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	7.4620(3)	Max. and min. transmission	0.96 and 0.91
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	93.699(2)	Data/restraints/parameters	2061 / 45 / 140
γ [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	1.04
Volume [Å^3]	905.60(5)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.052$, $wR_2 = 0.107$
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.59	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.32 and -0.24
μ [mm^{-1}]	0.36	Resolution [Å]	0.76

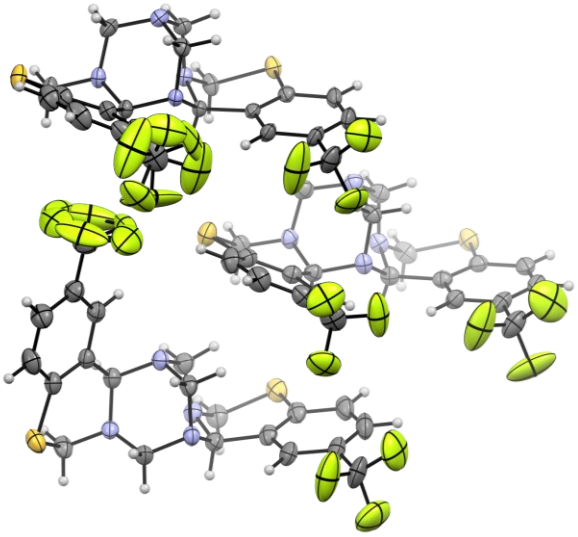


Figure J.13. Single-crystal X-ray structure of compounds **114b** and **114c**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, yellow: sulphur, green-yellow: fluorine. Crystals were obtained as minor fraction via evaporation of an ethyl acetate solution of **114a** and **114b**/**114c** at room temperature.

Empirical formula	$C_{21}H_{18}F_6N_4S_2$	Crystal shape	brick
Formula weight	504.51	Crystal size [mm^3]	0.125 x 0.055 x 0.050
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	colourless
$\lambda(Mo_{K\alpha})$ [Å]	0.71073	θ range for data collection [°]	1.0 to 25.8
Crystal system	triclinic	Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	52392
Z	6	Independent reflections	12060 (R_{int} = 0.0705)
a [Å]	10.5666(6)	Observed reflections	7729 (I > 2σ(I))
b [Å]	15.8007(9)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	20.1713(12)	Max. and min. transmission	0.75 and 0.71
α [°]	77.434(1)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	80.668(1)	Data/restraints/parameters	12060 / 0 / 948
γ [°]	74.999(1)	Goodness-of-fit on F^2	1.03
Volume [Å^3]	3155.0(3)	Final R indices (I > 2σ(I))	R_1 = 0.058, wR_2 = 0.136
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.59	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	1.00 and -0.34
μ [mm^{-1}]	0.32	Resolution [Å]	0.82

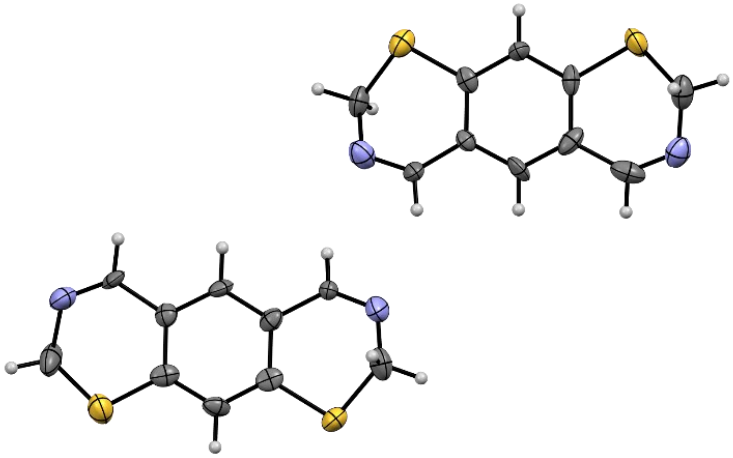


Figure J.14. Single-crystal X-ray structure of compound **116**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, yellow: sulphur. Crystals were obtained via evaporation of an ethyl acetate/methanol solution of **116** *in vacuo* at 45 °C.

Empirical formula	$C_{10}H_8N_2S_2$	Crystal size [mm^3]	0.060 x 0.041 x 0.010
Formula weight	220.30	Crystal colour	colourless
Temperature [K]	200(2)	θ range for data collection [°]	3.9 to 68.7
$\lambda(Cu_{K\alpha})$ [Å]	1.54178	Index ranges	$-22 \leq h \leq 21$, $-17 \leq k \leq 17$, $-8 \leq l \leq 7$
Crystal system	monoclinic	Reflections collected	12810
Space group	Cc	Independent reflections	1728 (R_{int} = 0.1131)
Z	8	Observed reflections	1024 ($I > 2\sigma(I)$)
a [Å]	18.2595(10)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
b [Å]	14.4701(11)	Max. and min. transmission	0.93 and 0.72
c [Å]	7.2351(5)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
α [°]	90	Data/restraints/parameters	12810 / 2 / 254
β [°]	98.587(5)	Goodness-of-fit on F^2	0.77
γ [°]	90	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R_1 = 0.062, wR_2 = 0.077
Volume [Å^3]	1890.2(2)	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.39 and -0.41
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.55	Flack parameter	0.10(6)
μ [mm^{-1}]	4.74	Resolution [Å]	0.83
Crystal shape	plate		

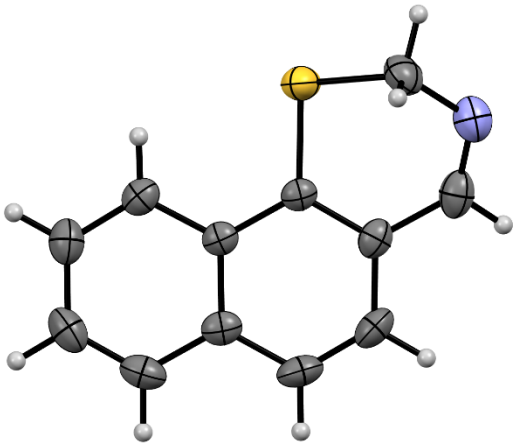


Figure J.15. Single-crystal X-ray structure of compound **118**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, yellow: sulphur. Crystals were obtained via layering water onto a DMSO-d_6 solution of **118** at room temperature.

Empirical formula	$C_{12}H_9NS$	Crystal shape	plate
Formula weight	199.26	Crystal size [mm^3]	0.102 x 0.055 x 0.017
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	yellow
$\lambda(Mo_{K\alpha})$ [Å]	0.71073	θ range for data collection [°]	2.3 to 24.7
Crystal system	monoclinic	Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$, $-12 \leq k \leq 12$, $-12 \leq l \leq 12$
Space group	$P2_1/c$	Reflections collected	8412
Z	4	Independent reflections	1596 ($R_{int} = 0.0768$)
a [Å]	8.9183(12)	Observed reflections	1069 ($I > 2\sigma(I)$)
b [Å]	10.3436(14)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	10.3024(14)	Max. and min. transmission	0.96 and 0.88
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	96.009(4)	Data/restraints/parameters	1596 / 0 / 127
γ [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	1.03
Volume [$Å^3$]	945.1(2)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.043$, $wR_2 = 0.080$
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.40	Largest diff. peak and hole [e $Å^{-3}$]	0.20 and -0.22
μ [mm^{-1}]	0.29	Resolution [Å]	0.85

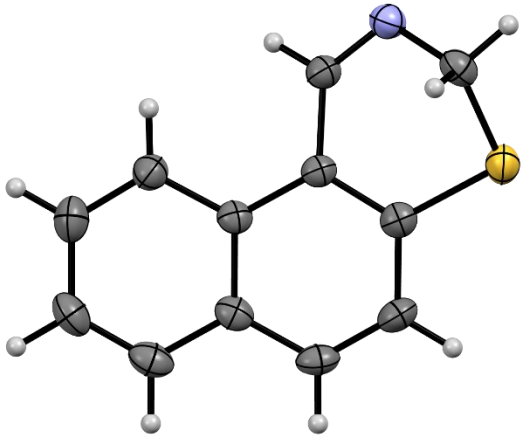


Figure J.16. Single-crystal X-ray structure of compound **119**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, yellow: sulphur. Crystals were obtained via evaporation of an ethyl acetate solution of **119** *in vacuo* at 45 °C.

Empirical formula	$C_{12}H_9NS$	Crystal shape	column
Formula weight	199.26	Crystal size [mm^3]	0.200 x 0.032 x 0.028
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	colourless
$\lambda(Cu_{K\alpha})$ [Å]	1.54178	θ range for data collection [°]	4.3 to 68.3
Crystal system	monoclinic	Index ranges	$-2 \leq h \leq 4$, $-22 \leq k \leq 18$, $-14 \leq l \leq 14$
Space group	$P2_1/n$	Reflections collected	8219
Z	4	Independent reflections	1663 ($R_{int} = 0.0445$)
a [Å]	4.0050(2)	Observed reflections	1152 ($I > 2\sigma(I)$)
b [Å]	18.5660(9)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	12.4894(6)	Max. and min. transmission	0.93 and 0.88
α [°]	90	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	92.889(4)	Data/restraints/parameters	1633 / 0 / 127
γ [°]	90	Goodness-of-fit on F^2	0.92
Volume [Å^3]	927.49(8)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.032$, $wR_2 = 0.069$
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.43	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.18 and -0.19
μ [mm^{-1}]	2.69	Resolution [Å]	0.83

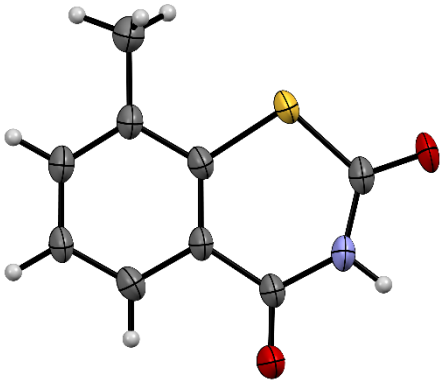


Figure J.17. Single-crystal X-ray structure of compound **133**. Atoms are illustrated as thermal ellipsoids with 50% probability. Grey: carbon, white: hydrogen, blue: nitrogen, yellow: sulphur, red: oxygen. Crystals were obtained via thermal recrystallization of **133** in EtOH.

Empirical formula	$C_9H_7NO_2S$	Crystal shape	brick
Formula weight	193.22	Crystal size [mm^3]	0.113 x 0.073 x 0.030
Temperature [K]	200(2)	Crystal colour	colourless
$\lambda(Cu_{K\alpha})$ [Å]	1.54178	θ range for data collection [°]	5.5 to 61.5
Crystal system	triclinic	Index ranges	$-7 \leq h \leq 7$, $-8 \leq k \leq 8$, $-8 \leq l \leq 10$
Space group	$P\,\overline{1}$	Reflections collected	2763
Z	2	Independent reflections	1222 ($R_{int} = 0.0373$)
a [Å]	6.9540(9)	Observed reflections	1014 ($I > 2\sigma(I)$)
b [Å]	7.3721(11)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
c [Å]	9.2583(13)	Max. and min. transmission	0.91 and 0.29
α [°]	111.793(11)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β [°]	106.566(11)	Data/restraints/parameters	1222 / 0 / 119
γ [°]	95.717(11)	Goodness-of-fit on F^2	1.05
Volume [Å^3]	411.01(11)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.061$, $wR_2 = 0.166$
ρ (calculated) [g cm^{-3}]	1.56	Largest diff. peak and hole [e Å^{-3}]	0.49 and -0.31
μ [mm^{-1}]	3.19	Resolution [Å]	0.88

K Powder-X-Ray-Diffraction Data

Powder-X-ray-diffraction data of compounds $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ and $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ is available in reference [88].

L Scanning-Electron-Microscopy Images

Scanning-electron-microscopy images of compounds $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ and $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ before and after drying *in vacuo* are available in reference [88].

M Thermogravimetric Data

Thermogravimetric data of compounds $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ and $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ before and after activation are available in reference [88].

N Gas-Sorption Data

Gas sorption and selectivity data of compounds $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ and $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ and IAST selectivity parameters of $\mathbf{12}_{\mathbf{am}}$ are available in reference [88].

O Reproduction of Gas-Sorption Data

Gas sorption and selectivity data of reproduction measurements of compounds $\mathbf{10}_{\mathbf{kr}}$, $\mathbf{10}_{\mathbf{am}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr1}}$, $\mathbf{11}_{\mathbf{kr2}}$, $\mathbf{12}_{\mathbf{kr}}$ and $\mathbf{12}_{\mathbf{kr/am}}$ is available in reference [88].

P Process of Crystallizing Cages **10**-**12**

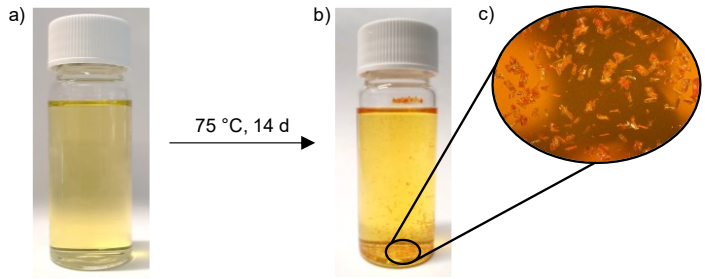


Figure P.1. Process of crystallization of [4+6]-*endo* cage **10**. a) Reaction mixture after dissolving the starting materials in dry tetrahydrofuran. b) Reaction mixture after 14 d on a hot plate with 75 °C set temperature. c) Microscopic image of crystals formed from the reaction mixture. The figure was adapted from reference [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116). Adapted with permission from Wiley-VCH GmbH (license number: 5706030031909).

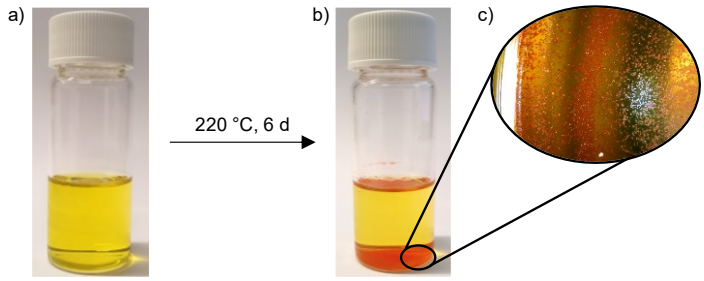


Figure P.2. Process of crystallization of [4+6]-*exo* cage **11**. a) Reaction mixture after dissolving the starting materials in dry *N*,*N*-dimethylacetamide. b) Reaction mixture after 7 d on a hot plate with 220 °C set temperature. c) Microscopic image of crystals formed from the reaction mixture. The figure was adapted from reference [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116). Adapted with permission from Wiley-VCH GmbH (license number: 5706030031909).

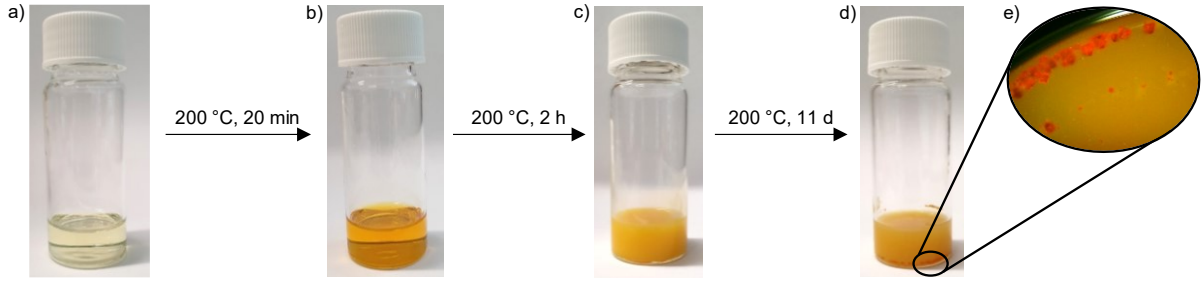


Figure P.3. Process of crystallization of [4+4] cube **12**. a) Reaction mixture after dissolving the starting materials in dry *N*,*N*-dimethylformamide. Reaction mixture after 20 min (b), 2 h (c) and 11 d (d) on a hot plate with 200 °C set temperature. e) Microscopic image of crystals formed from the reaction mixture. The figure was adapted from reference [88] (M. Holsten, S. M. Elbert, F. Rominger, W.-S. Zhang, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302116. https://doi.org/10.1002/chem.202302116). Adapted with permission from Wiley-VCH GmbH (license number: 5706030031909).

Q Exchange Experiments

Results of building-block-exchange experiments of compounds **61/61-d$_{156}$** (in tetrahydrofuran), **62/62-d$_{156}$** (in *N,N*-dimethylformamide) and **63/63-d$_{156}$** (in *N,N*-dimethylformamide) are available in reference [98].

Building-Block-Exchange-Experiment of 61/61-d$_{156}$ in *N,N*-Dimethylformamide

In an 8 mL screw-capped vial cage **61** (1.0 mg, 0.3 µmol, 1 equiv.) and **61-d$_{156}$** (1.0 mg, 0.3 µmol, 1 equiv.), were combined under an argon atmosphere with *N,N*-dimethylformamide (0.35 mL). Afterwards, trifluoroacetic acid, *p*-toluidine or water (**61/61-d$_{156}$**, each 4.68 µL, 0.01 mol L^{-1} in dry *N,N*-dimethylformamide, 0.16 equiv) were added. The orange solutions were stirred at 120 °C. After 3 and 7 days, aliquots were analysed by mass spectrometry.

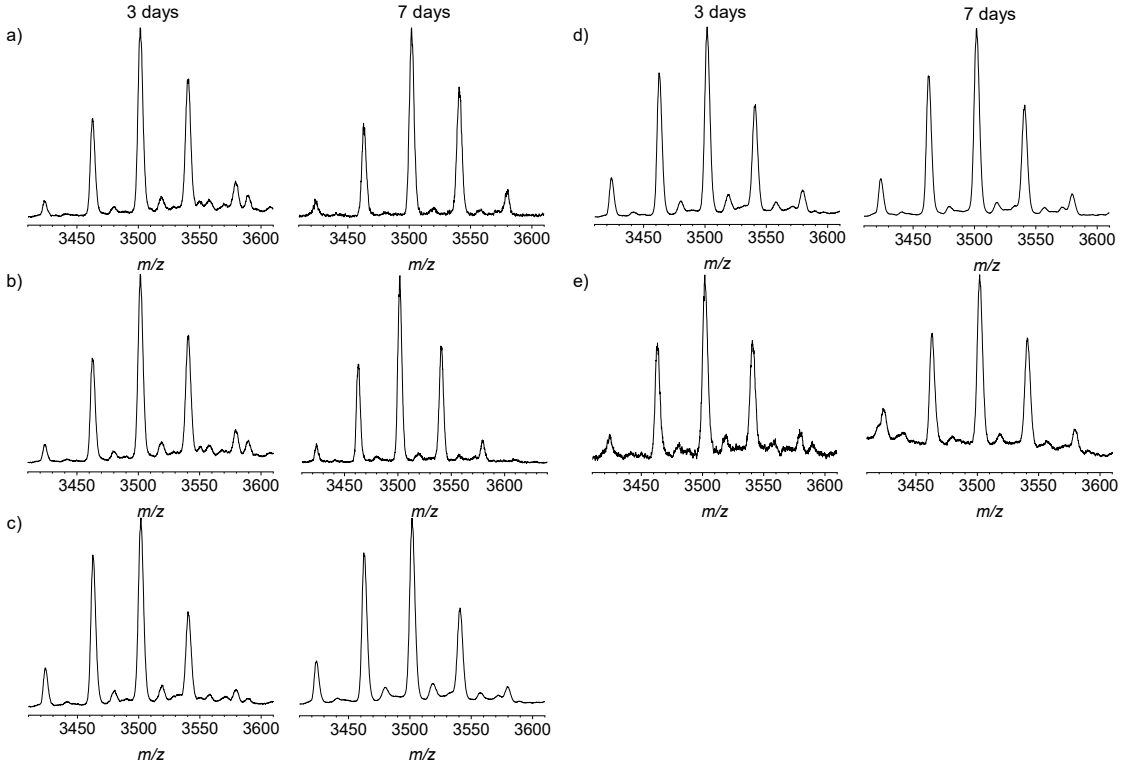


Figure Q.1. MALDI-TOF mass spectra of building block exchange between *tert*-butyl-substituted [4+6]-*endo* cages **61** and **61-d$_{156}$** after 3 and 7 days (DCTB matrix, linear mode, positive polarisation) in *N,N*-dimethylformamide at 120 °C using a) trifluoroacetic acid (0.16 equiv.), b) trifluoroacetic acid and water (0.16 equiv. each), c) trifluoroacetic acid and *p*-toluidine (0.16 equiv. each), d) *p*-toluidine and water (0.16 equiv. each), e) *p*-toluidine (0.16 equiv.) as additives.

R Monitoring of Cage Formation by rGPC and ^{1}H NMR Spectroscopy

Cage formation data (recycling-gel-permeation chromatograms and ^{1}H NMR spectra of taken aliquots during cage formation) of compounds **60**, **61**, **62** and **63** is available in reference [98].

Determination of Yields by Using an Internal Standard

Calculation of the yields of compounds **60**, **61**, **62** and **63** for time-dependent screening is available in reference [98].

S Screening of Reaction Conditions for the Synthesis of Cages **60**, **61**, **62** and **63**

Results of the reaction optimisation of the syntheses of compounds **60**, **61**, **62** and **63** are available in reference [98].

T Abkürzungen und Symbole

am	amorph
APCI	chemische Ionisation unter Atmosphärendruck (engl.: *atmospheric pressure chemical ionisation*)
Äq.	Äquivalente
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl.: *attenuated total reflection*)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
B_2Pin_2	Bis(pinacolat)dibor
BPin	4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl-Substituent
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
$CDCl_3$	deuteriummarkiertes Chloroform
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	Korrelationsspektroskopie (engl.: *correlation spectroscopy*)
cstm	Cystamin
d	Tage (engl. *days*)
D	Diffusionskoeffizient
DCC	dynamisch kovalente Chemie (engl.: *dynamic covalent chemistry*)
DCM	Dichlormethan
DCM-d_2	zweifach deuteriummarkiertes Dichlormethan
δ	Chemische Verschiebung
Δ	Differenz
$\Delta G^\ddagger$	Freie Aktivierungsenthalpie
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
DMF-d_7	siebenfach deuteriummarkiertes *N*,*N*-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d_6	sechsfach deuteriummarkiertes Dimethylsulfoxid
DOSY	Diffusionsspektroskopie (engl.: *diffusion ordered spectroscopy*)
dtbpy	4,4′-Di-*tert*-butyl-2,2′-dipyridin
EI	Elektronenionisation (engl.: *electron ionisation*)
ε	molarer Extinktionskoeffizient
equiv.	Äquivalente (engl.: *equivalents*)
ESI	Elektrospray-Ionisation (engl.: *electrospray ionisation*)
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
EtOAc	Ethylacetat
η	Viskosität
h	Stunde (engl.: *hour*)
h	Plank'sches Wirkungsquantum
hda	1,6-Diaminohexan (engl.: *hexane-1,6-diamine*)
HMBC	engl.: *heteronuclear multiple bond correlation*
HMTA	Hexamethylentetramin (engl.: *hexamethylenetetramine*)
HOP	*p*-(hex-5-en-1-oxy)phenyl
HOSA	Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure

HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: *high resolution mass spectrometry*)
HSQC	Heteronukleare Einzel-Quanten-Kohärenz (engl.: *heteronuclear single quantum coherence*)
IAST	Theorie der ideal adsorbierten Lösung (engl.: *ideal adsorbed solution theory)*
Inc.	eingetragen (engl.: *incorporated*)
IR	Infrarot (engl.: *infrared*)
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*)
K	Affinitätskonstante
K_{H}	Henry-Konstante
k_{B}	Boltzmann-Konstante
k_{c}	Austauschrate
kr	kristallin
kr/am	gemischt kristallin und amorph
λ	Wellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
m	Monate (engl. *months*)
m	Masse
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MALDI	Matrix-assistierte-Laser-Desorptions-Ionisation (engl.: *matrix-assisted-laser-desorption ionization*)
Me	Methyl
MeCN-d_3	dreifach deuteriertes Acetronitril
min	Minute
MS	Massenspektrometrie (engl.: *mass spectrometry*)
n. b.	nicht bestimmt
n/a	nicht angegeben (engl.: *not available*)
NLDFT	nichtlokale Dichtefunktionaltheorie (engl.: *non-local density functional theory*)
NMR	Kernspinresonanz (engl.: *nuclear magnetic resonance*)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (engl.: *nuclear-overhauser effect*)
NOESY	Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie (engl.: *nuclear-overhauser-effect spectroscopy*)
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
OAc	Acetat
oda	1,8-Diaminooctan (engl.: *octane-1,8-diamine*)
OTf	Trifluormethansulfonat
OTs	*p*-Toluolsulfonat
p	Druck (engl.: *pressure*)
p. a.	analysenrein (lat.: *pro analysi*)

ppm	Millionstel (engl.: *parts per million*)
Puriss.	Stoffreinheitsklasse reinst (lat.: *purissimum*)
Py	Pyridin
q_{max}	maximale Adsorption
QSDFT	engl.: *quenched solid density functional theory*
Q_{st}	Isostere Adsorptionswärme (engl.: *isosteric heat of adsorption*)
$Q_{st,0}$	Isostere Adsorptionswärme bei keiner Belegung (engl.: isosteric heat of adsorption at zero coverage)
R	Universelle Gaskonstante
rf	Rückfluss (engl.: *reflux*)
ρ	Dichte
rGPC	Recycling-Gel-Permeations-Chromatographie (engl.: *recycling-gel-permeation chromatography*)
RT	Raumtemperatur (engl.: *room temperature*, r.t.)
SA_{BET}	Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche (engl.: *Brunauer-Emmett-Teller-surface area*)
S_H	Henry-Selektivität
S_{IAST}	IAST-Selektivität
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: *scanning electron microscopy*)
T	Temperatur
T_c	Koaleszenztemperatur
tBu	*tert*-Butyl
tert	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure (engl.: *trifluoroacetic acid*)
θ	Streuwinkel
THF	Tetrahydrofuran
THF-d_8	achtfach deuteriummarkiertes Tetrahydrofuran
TOF	Flugzeitanalyse (engl.: *time of flight*)
UV	ultraviolett (engl.: *ultraviolet*)
VIS	sichtbares Licht (engl.: *visable light*)
VT-NMR	temperaturabhängige NMR-Messungen (engl.: *variable temperature NMR*)
w	Wochen (engl. *weeks*)
WD	Arbeitsabstand (engl.: *working distance*)
z	Ladung
Z	Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle

U Verfügbarkeit der Originaldaten

Unbearbeitete Originaldaten sind über heiDATA verfügbar:
https://doi.org/10.11588/data/0AMOD6



V Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Menschen, die mich während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit begleitet und unterstützten haben, erwähnen und ihnen danken.

Zu Anfang ist Herr Prof. Dr. Michael Mastalerz zu nennen, der mich als Doktorvater in seine Arbeitsgruppe aufnahm und während dieser Zeit mit seiner Expertise unterstützte. Der regelmäßige Austausch mit ihm verhalf mir dazu das Ziel nie aus den Augen zu verlieren und aus chemischen Sackgassen herauszufinden.

Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. Eva Blasco für die Übernahme des Zweitgutachtens und das freundliche Miteinander bei dem Kooperationsprojekt zum 3D-Druck von Imin-Käfigen.

Dem Exzellenzcluster „3D Matter Made to Order" möchte ich für die finanzielle Unterstützung während meiner Arbeit danken. Die Förderung fand durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Exzellenzstrategie des Bundes und der Länder – 2082/1 – 390761711 – statt. Ebenso bedanke ich mich bei den Mitarbeitenden und Mitgliedern des Exzellenzclusters für interessante Begegnungen und die Möglichkeit mich inner- und außerhalb der Naturwissenschaften weiterzubilden.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitenden des Organisch-Chemischen Instituts für die Hilfe bei der Analyse meiner synthetisierten Verbindungen. Zu erwähnen sind dabei Dr. Frank Rominger, Margit Brückner und Dr. Thomas Oeser, die Einkristall-Röntgenstruktur-Messungen unternahmen und die Kristallstrukturen lösten. Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Jürgen Graf, Christian Henke, Tanja Coelho und Julia Weber für das Messen unzähliger NMR-Spektren und die fachliche Beratung bei Spezialmessungen. Dr. Jürgen Gross, Doris Lang, Matthias Hoyer und Iris Mitsch danke ich für das Messen einer Vielzahl von Massenspektren und die Beratung bei der Auswahl der richtigen Messmethode. Den Mitarbeitenden der Mikroanalyseabteilung danke ich für das Durchführen der Elementaranalysen.

Außerdem möchte ich mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Mastalerz für ein angenehmes und wertschätzendes Arbeitsklima bedanken. Im Speziellen danke ich Dr. Sven M. Elbert für seine fachliche Hilfe bei Problemen während meiner Arbeit sowie für die Forschungskooperation, sei es durch Messungen von Röntgenpulverdiffraktogrammen oder Unterstützung beim Publizieren von Forschungsergebnissen. Ebenfalls bedanke ich mich für seine ansteckende Motivation. Weiterhin möchte ich mich bei Simone F. Ebel, Anika Haidisch, Lisa Roß, Dr. Avinash Bhat, Alexandra Rowse, Dr. Alexander P. Galow, Dr. Jochen C. Lauer, Dr. Tobias Kirschbaum, Dennis Popp, Dr. Philippe Wagner und Dr. Dennis Reinhard für eine Vielzahl an Momente in der Arbeitsgruppe bedanken, an die ich mich gern zurückerinnern werde. Ebenso ist hier Ute Gärtner zu nennen, ohne deren freundlicher Umgang und Engagement der Laboralltag nicht so gut zu meistern gewesen wäre. Für die Hilfe in

administrativen Fragen und den freundlichen Umgang möchte ich Janine Tornow-Gaisbauer und Nicole Rast danken.

Ebenso bedanke ich mich bei fachlichen Kooperationspartnerinnen und -partnern für die wertschätzende Zusammenarbeit. Zu erwähnen sind hier Dr. Wen-Shan Zhang aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Rasmus R. Schröder, die mit Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zum besseren Verständnis der synthetisierten Käfigverbindungen beitrug. Weiterhin ist Dr. Joël Monti aus der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Eva Blasco zu nennen, der den 3D-Druck von Käfigverbindungen durchgeführt hat.

Zusätzlich bedanke ich mich bei Laura Naumann, Dennis Schönemann und Anna Bornemann, die mich als Forschungspraktikantin bzw. -praktikant und mit der Anfertigung einer Bachelorarbeit unterstützt haben. Insbesondere möchte ich mich bei Laura Naumann für die Unterstützung bei der Synthese der 2*H*-Benzo[e][1,3]thiazine, die lustigen Gespräche und gemeinsame Forschungszeit bedanken. Ebenso danke ich den Studierenden, die ich als Saalassistent im Grundpraktikum der organischen Chemie betreuen durfte, für ihr Interesse an der Laborarbeit und die angenehme Atmosphäre.

Für das Lektorat von Teilen der vorliegenden Arbeit möchte ich mich bei Cornelius Daiber, Simone F. Ebel, Dr. Alexander P. Galow, Anika Haidisch, Christoph C. Keck, Dennis Popp und Lisa Roß danken.

Für die Unterstützung während meines gesamten Studiums inklusive der Promotion möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, ohne deren Hilfe die letzten zehn Jahre nicht möglich gewesen wären.

Ganz besonders gilt mein Dank meinem Partner Daniel Freudenreich, der mir täglich zur Seite stand und mich in schweren Stunden stets aufgefangen hat. Er hat mir die nötige Kraft gegeben, das Studium zu meistern und die vorliegende Arbeit fertigzustellen.

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Löslichkeitsmodifizierte poröse organische Käfigverbindungen“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder 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.

Heidelberg, 21.01.2024

Ort, Datum



Unterschrift