

# **Synthese eines 67-gliedrigen [2]Catenans und seines Konstitutionsisomeren als Bausteine für Polymere**

**Dissertation**

Zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Stefan Duda**

geboren in Frankenthal (Pfalz)

Mainz 2002

Dekan:

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen  
Dezember 1999 und April 2002 am  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz angefertigt.

Meinen Eltern

## 0. Inhaltsverzeichnis

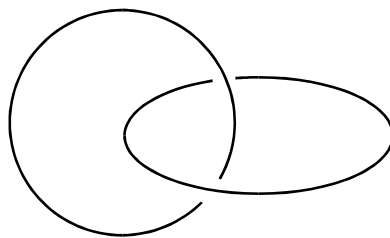
<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2.</b>	<b>Synthese einer langen Kette</b>	<b>13</b>
2.1	Syntheseweg	14
2.2	Warum wird mit einer so teuren Schutzgruppe gearbeitet?	22
<b>3.</b>	<b>Aufbau eines Makrozyklus als Organisationseinheit eines [2]Catenans</b>	<b>25</b>
3.1	Darstellung der starren, formtreuen Einheit	25
3.2	Kupplung der langen Kette an die Terphenyleneinheit	26
3.3	Zyklus	36
<b>4.</b>	<b>Synthese der [2]Catenans</b>	<b>49</b>
4.1	Herstellung eines Moleküls zum Aufbau eines kovalenten Templats	49
4.2	Die Präorganisation der Catenanuntereinheiten	53
4.3	Zyklisierung des Prärotaxans zum Präcatenan	58
4.4	Spaltung der Hilfsbindung	65
4.5	Strukturbeweis des Catenans	68
4.6	Was wissen die Ringe voneinander?	74
4.7	Der Weg zur Optimierung der Catenansynthese	75
4.8	Führen auch andere Strategien zum Catenan?	83
<b>5.</b>	<b>Das Konstitutionsisomere des Catenans</b>	<b>87</b>
5.1	Darstellung eines symmetrischen Carbonats	88
5.2	Zyklisierung	89
5.3	Spaltung der Hilfsbindung	93
5.4	Abschließende Bemerkungen	102
<b>6.</b>	<b>Derivatisierung von Zyklus, Catenan und Dimer</b>	<b>104</b>

---

<b>7.</b>	<b>Modellversuche zur Polymerisation</b>	106
7.1	Lösungsstrategie	107
7.2	Derivatisierung mit einem Alkohol	108
7.3	Alkindimerisierung an Modellverbindungen	115
7.4	Polymerisationsmodelle mit einem Alkoholen	118
7.5	Derivatisierung mit Aminen und Aminolen	126
7.6	Zusammenfassung der Experimente	131
<b>8.</b>	<b>Darstellung der Modellverbindungen</b>	133
8.1	Modellwinkel	133
8.2	Chloroformiatmodell und Modellcarbonat	135
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	138
<b>10.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	140
10.1	Allgemeines	140
10.2	Synthese der langen Kette	143
10.3	Synthese des Makrozyklus	148
10.4	Catenansynthese	158
10.5	Synthese des zyklischen Dimers	165
10.6	Modellreaktionen für die Polymerisation	175
10.7	Synthese von Modellverbindungen	181
<b>11.</b>	<b>Anhang</b>	192
<b>12.</b>	<b>Anmerkungen und Literatur</b>	193

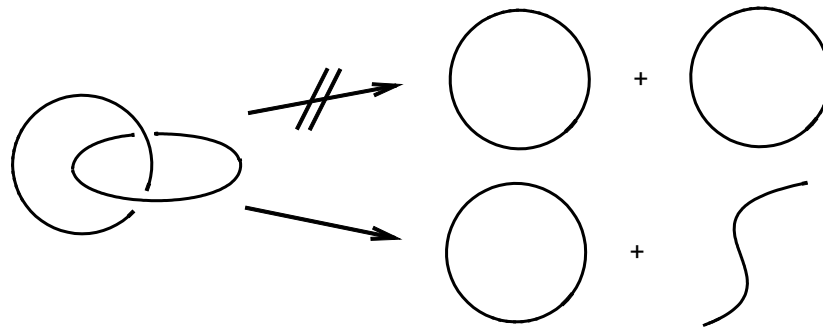
# 1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem an sich ganz alltäglichen Erscheinungsbild, das viele Menschen jeden Tag wahrnehmen und sich hieraus hervorgegangene Konstruktionen zu Nutze machen: Gemeint sind ineinanderhängende Ringe, Bänder, Schlaufen oder Knoten, wie man sie in gewöhnlichen Gliederketten, Schmuck, Kunstwerken oder technischen Konstruktionen findet. Dieses alltägliche Bild aus unserer makroskopischen Welt in die mikroskopische Welt der Atome und Moleküle zu übertragen, ist das Thema dieser Arbeit. Um Erscheinungen in der mikroskopischen Welt zu beschreiben, sucht man oft in der makroskopischen Welt nach bekannten und vergleichbaren Elementen und überträgt damit verbundene Begriffe in die mikroskopische Welt. Im Fall der ineinanderhängenden Ringe hat man es sich einfach gemacht; denn auch in der mikroskopischen Welt spricht man von Gliederketten; allerdings benutzt man hier den entsprechenden lateinischen Ausdruck „catena“ und gelangt somit zum Begriff „Catenan“. Die Einführung dieses Begriffes erfolgte 1960 durch E. Wassermann<sup>[1]</sup>. Unter einem Catenan versteht man ein Molekül, welches aus mindestens zwei sich durchdringenden Ringen besteht (Abbildung 1-1).



**Abbildung 1-1:** Kleinst mögliches Catenan.

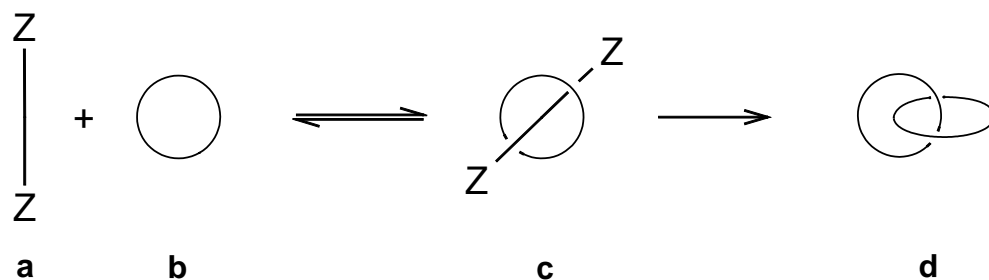
Die Trennung dieser beiden sich durchdringenden Ringe kann nur erfolgen, wenn mindestens ein Ring an einer Stelle durch einen Bindungsbruch geöffnet wird. Demzufolge ist es unmöglich, ein Catenan durch nur einen Reaktionsschritt in seine Untereinheiten zu zerlegen (Schema 1-1)<sup>[2,3]</sup>.



**Schema 1-1:** Überführung des Catenans in seine Untereinheiten.

In besonders beeindruckender Weise ist die Natur in der Lage, Catenane und Knoten zu bilden. Diese Prozesse finden z. B. bei der Replikation und Rekombination von DNA<sup>[4]</sup> oder mit Proteinen<sup>[5]</sup> statt.

Um solche topologischen Bindungen<sup>[6]</sup> studieren zu können, ist es notwendig, sich Architekturen auf molekularer Ebene zu überlegen, die zu topologischen Verknüpfungen befähigt sind. Das Teilgebiet der Chemie, das sich mit der molekularen Erkennung (Schlüssel-Schloss-Prinzip) zum Aufbau von übergeordneten Strukturen beschäftigt, ist die supramolekulare Chemie<sup>[7]</sup>. Die supramolekulare Chemie ist die Chemie jenseits der Moleküle und untersucht die relative Anordnung von Molekülen aufgrund von Wechselwirkungen. Was aber genau ist die molekulare Erkennung im Fall der Catenane und wie gelingt sie? Die Beantwortung dieser Frage ist das Kernproblem beim Aufbau eines Catenanmoleküls.

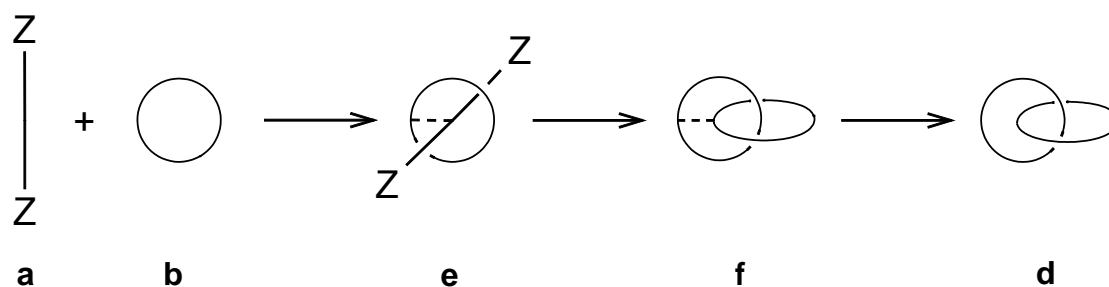


**Schema 1-2:** Statistische Synthese von Catenanen.



In Schema 1-2 ist eine mögliche Route zur Darstellung von Catenanen aufgezeigt. Eine Kette **a** mit funktionellen Endruppen Z, die eine anschließende Ringschlussreaktion zulassen, liegt neben einem Zyklus vor. Die Kette **a** und der Zyklus **b** liegen mit Verbindung **c** im Gleichgewicht. Auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt, hängt von Faktoren wie Ringgröße, Kettenlänge, konformative Aspekte und sterische Hinderung ab. Zum gewünschten Catenan **d** gelangt man nur, wenn die Kette im Moment des Ringschlusses gerade die Position (G. Schill<sup>[8]</sup> bezeichnete sie als intraanular) eingenommen hat, wie sie in Verbindung **c** dargestellt ist. Die Ausbeuten solcher statistischer Catenansynthesen sind sehr gering. Das erste Catenan wurde 1960 auf diesem Weg von E. Wassermann durch die Cyclisierung von 1,32-Tetratriacontandisäurediethylester mit einer Ausbeute von < 1% erhalten<sup>[1]</sup>.

Die in Schema 1-2 beschriebene Reaktionsführung kann nur dann in zufriedenstellender Ausbeute zum Catenan **d** führen, wenn eine Möglichkeit geschaffen wird, das Gleichgewicht zwischen Kette **a**, Zyklus **b** und Verbindung **c** so zu beeinflussen, dass es zu Gunsten von Verbindung **c** verschoben wird. Genau an diesem Punkt setzt die molekulare Erkennung in der Catenansynthese ein. Die Folge der molekularen Erkennung zwischen Kette **a** und Zyklus **b** ist in der gezielten Catenansynthese die Ausbildung einer sogenannten Hilfsbindung, die die Untereinheiten des Catenans geometrisch so fixiert, dass die Ringschlussreaktion zu sich durchdringenden, aber noch miteinander gebundenen Ringen **f** führt (Schema 1-3).



**Schema 1-3:** Direkte Synthese eines Catenans.

Die Eigenschaft der Hilfsbindung sollte deshalb so beschaffen sein, dass sie nach erfolgtem Ringschluss selektiv aufgehoben werden kann und man

dadurch zum Catenanmolekül **d** gelangt. Durch das Hilfsbindungsprinzip der gezielten Synthese sind bereits mehrere Catenane in verschiedenen Arbeitsgruppen entstanden, von denen hier die wichtigsten Vertreter kurz aufgeführt werden sollen.

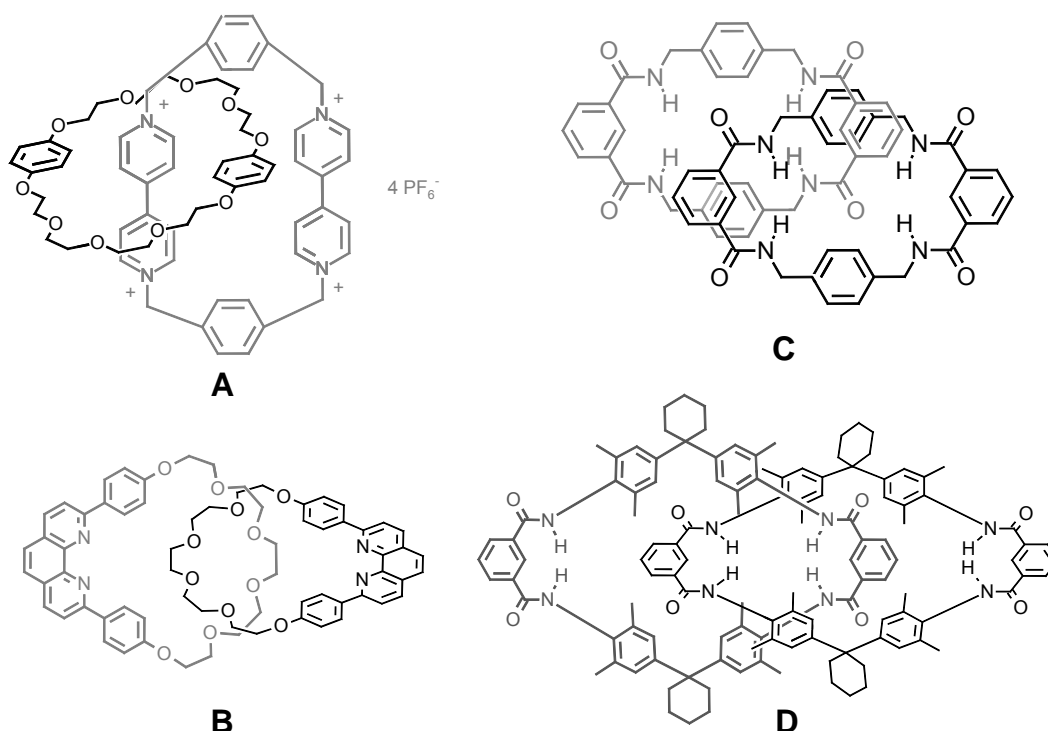
Die Erzeugung der Hilfsbindungen mit  $\pi/\pi$ -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen findet in der Arbeitsgruppe von J. F. Stoddart<sup>[9]</sup> Anwendung. Der Aufbau des Catenans basiert auf der Selbstorganisation der Untereinheiten von komplementären  $\pi$ -Systemen. Ein  $\pi$ -elektronenreicher Wirt bindet einen elektronenarmen Gast durch elektrostatische-, Charge-Transfer- und  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen. Zusätzlich stabilisieren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polyethern und den 4,4'-Bispyridinium-Einheiten das System (**A** in Abbildung 1-2).

Als zweite Möglichkeit, eine Hilfsbindung zu schaffen, dient die Nutzung von hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen für den Auffädungsprozess. Die Arbeitsgruppe von F. Cramer nutzte 1958 diese Möglichkeit, um Zyklodextrine auf langkettige Dithiole aufzufädeln. Durch die Zyklisierung der Dithiole zu Disulfiden sollten Catenane erhalten werden, was allerdings nicht gelang<sup>[10]</sup>. Eine Substanzklasse, zu deren Aufbau diese Methode sehr intensiv genutzt wird, sind Rotaxane<sup>[11]</sup>.

Die Präorganisation von Catenanuntereinheiten durch Übergangmetallkomplexe wird in der Arbeitsgruppe von J. P. Sauvage<sup>[12]</sup> ausgenutzt. In Gegenwart von  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+ \cdot \text{BF}_4^-$  werden zwei 2,9-Bis(p-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin-Liganden an ein Kupferion komplexiert. Anschließend erfolgt eine Zyklisierung mit dem Diiodderivat des Pentaethylenglykols. Man gelangt dadurch zu zwar sich durchdringenden, aber noch chemisch gebundenen Ringen. Die Spaltung der Hilfsbindung bzw. die Dekomplexierung erfolgt mit Hilfe von KCN (**B** in Abbildung 1-2).

Das Syntheseprinzip von F. Vögtle<sup>[13]</sup>, C. A. Hunter<sup>[14]</sup> und D. A. Leigh<sup>[15]</sup> beruht auf der Ausnutzung der schwachen Wechselwirkungen von Wasserstoffbrückenbindungen. So gelang die Synthese eines [2]Catenans mit Hilfe von Isophthalsäuredichlorid und 1,4-Di(aminomethyl)benzol. Aus je zwei Einheiten dieser Verbindungen wird durch Kondensation ein Ring gebildet, in dem ein weiteres Molekül Isophthalsäuredichlorid durch

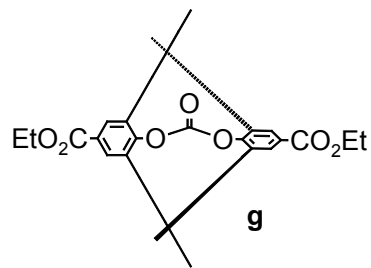
Wasserstoffbrückenbindungen fixiert wird. Durch die fixierte Isophthalsäuredichlorid-Einheit kann mit Hilfe von zwei Einheiten 1,4-Di(aminomethyl)benzol und einer weiteren Einheit Isophthalsäuredichlorid der zweite Ring gebildet werden, der den ersten Ring durchdringt. Der Vorteil dieser Synthese ist die kommerzielle Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien, die direkt zum Catenan umgesetzt werden können (**C** und **D** in Abbildung 1-2).



**Abbildung 1-2:** [2]Catenane von J. F. Stoddart (**A**), J. P. Sauvage (**B**), D. A. Leigh (**C**) und F. Vögtle (**D**).

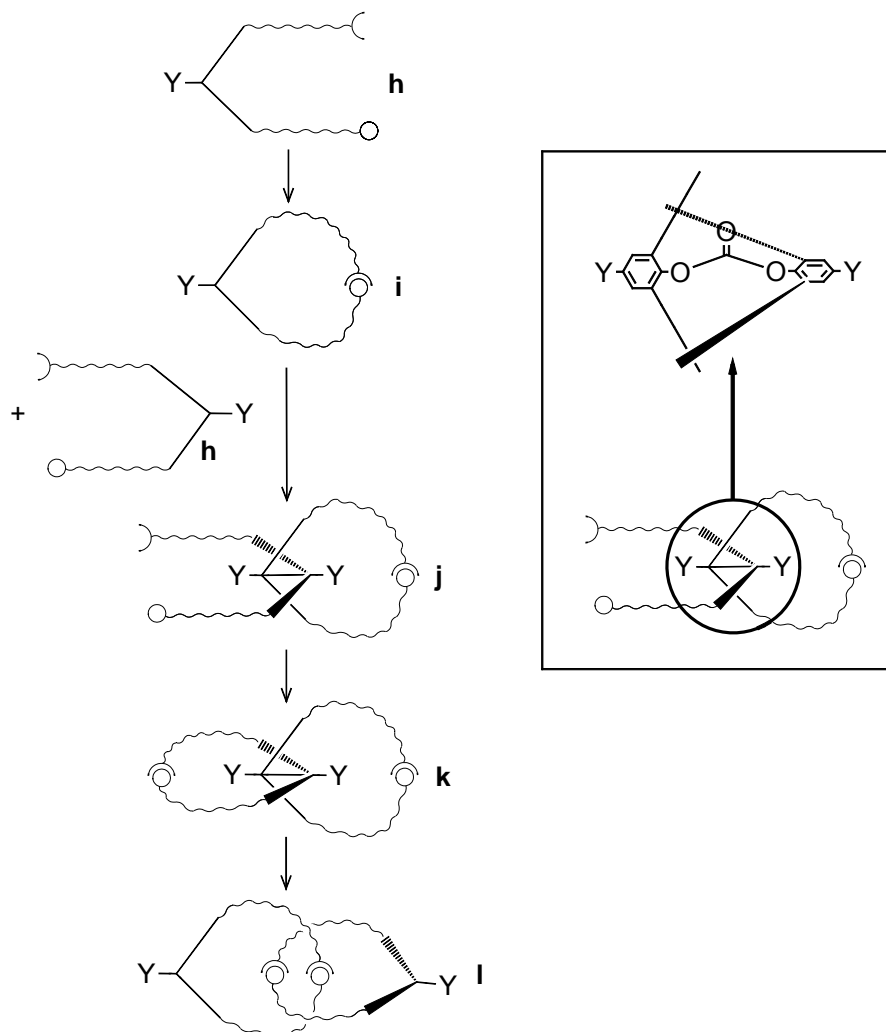
Wie schon in den Catenanen von G. Schill<sup>[16]</sup> wird die Präorganisation der Catenaneinheiten in der Arbeitsgruppe von A. Godt durch ein kovalentes Templat erreicht. G. Schill diente als Hilfsbindung ein Acetal, während in der Gruppe von A. Godt ein Carbonat eingesetzt wird. Wie bereits bei den anderen Catenanen beschrieben, wird von der Hilfsbindung gefordert, dass sie die beiden Untereinheiten in eine Stellung bringt, aus der nach einer erfolgten Ringschlussreaktion sich durchdringende Ringe hervorgehen. Eine Studie lieferte für hochsubstituierte Diphenylcarbonate<sup>[17]</sup> eine verzerrt tetraedrische Anordnung der in 3- und 5-Stellung angebrachten Substituenten, die eine

günstige Ausgangssituation zum Aufbau von ineinanderhängenden Ringen bieten (Abbildung 1-3).



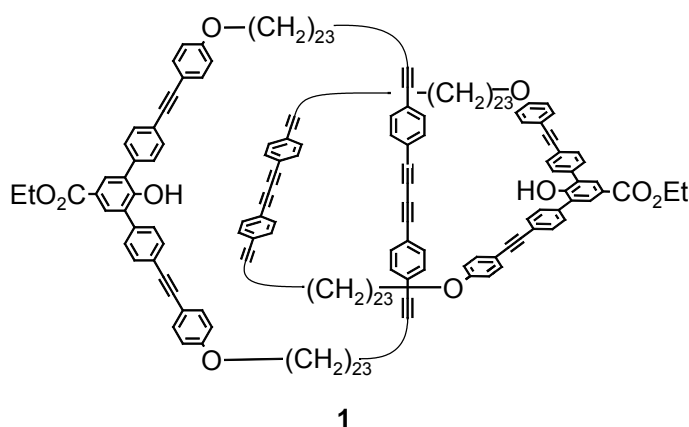
**Abbildung 1-3:** Verzerrt tetraedrische Anordnung der Substituenten.

Die Synthesestrategie zum Aufbau von Catenanen durch das Diphenylcarbonat **g** als Hilfsbindung<sup>[18]</sup> ist in Schema 1-4 skizziert.



**Schema 1-4:** Catenansynthesestrategie von A. Godt.

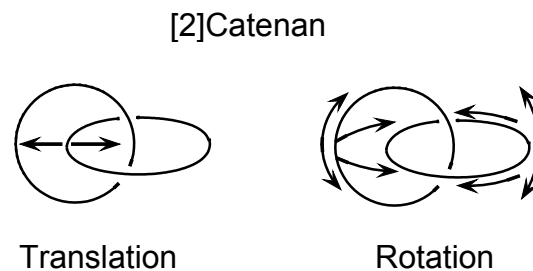
Als Ausgangsmaterial wird eine Zyklusvorstufe **h** eingesetzt, die aus einer starren, formtreuen Winkeleinheit besteht, die mit langen flexiblen Ketten substituiert ist. Die Kettenenden tragen Funktionalitäten, die eine Ringschlussreaktion ermöglichen. An der Winkeleinheit ist eine Funktionalität Y eingebaut, die später als Ausgangspunkt für eine Polymerisation dienen soll. Zur Herstellung der ersten Untereinheit wird eine Zyklus **i** synthetisiert, der anschließend durch den Einsatz des Carbonats als molekulares Erkennungsmerkmal auf eine weitere Zyklusvorstufe aufgefädelt werden kann, wodurch ein „Prärotaxan“ **j** gebildet wird. Nach einem zweiten Zyklisierungsschritt wird ein „Präcatenan“ **k** erhalten. Durch die selektive Spaltung der Carbonatbindung gelangt man zum Catenan **l**, dessen Ringe nun nicht mehr chemisch, sondern rein mechanisch miteinander verknüpft sind. Nach der in Schema 1-4 wiedergegebenen Synthesestrategie wurde bereits ein Catenan (Abbildung 1-5) erfolgreich hergestellt<sup>[18]</sup>.



**Abbildung 1-5:** [2]Catenan mit 87-gliedrigen Ringen.

Das synthetisierte [2]Catenan besteht aus 87-gliedrigen Ringen, deren Kern eine p-Hydroxybenzoesäure darstellt, die in 3- und 5-Stellung mit Tolan-Einheiten substituiert ist und eine starre winkelförmige Einheit bildet, die den Zyklus aufspannt. Die Tolan-Einheiten tragen jeweils lange flexible Ketten mit 23 Methylengruppen, die durch eine Butadieneinheit zum Zyklus verbunden sind. Die an den Zyklen eingebauten Estergruppen sollen als Ausgangspunkt für eine spätere Polymerisation des [2]Catenans zu einem Poly[2]catenan dienen.

Die Überlegung der Gruppe war, ein [2]Catenan<sup>[19]</sup> mit sehr großen Ringen zu synthetisieren. Die Ringe sollten untereinander möglichst keinerlei Wechselwirkungen haben, damit die durch die topologische Verknüpfung der Ringe im Catenan hervorgerufenen Bewegungsmöglichkeiten der Translation und Rotation (Abbildung 1-4) ungehindert ausgeübt werden können.

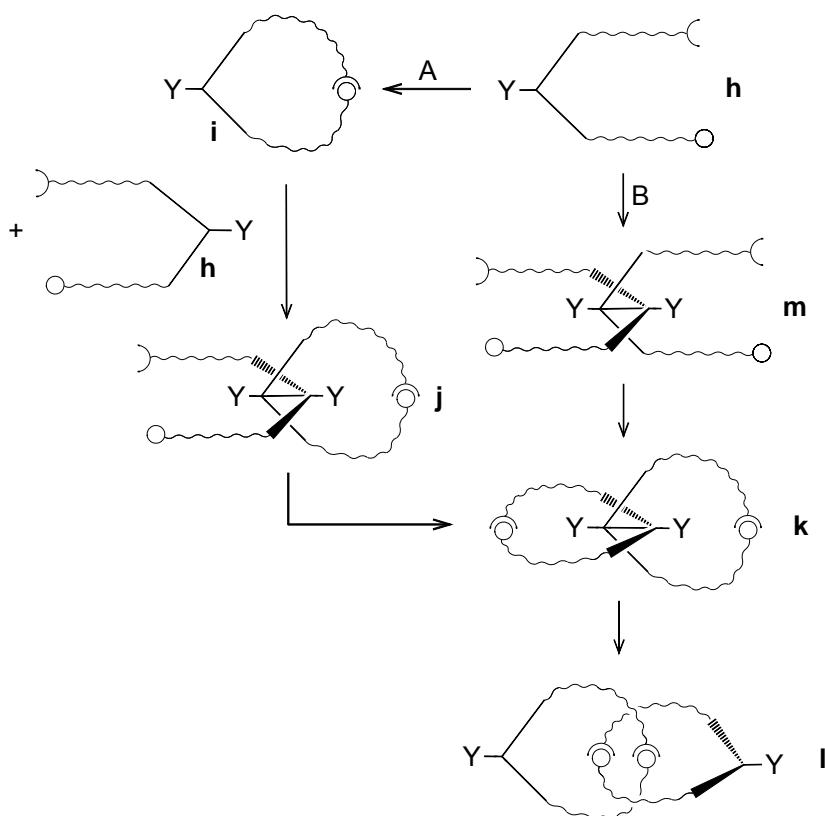


**Abbildung 1-4:** Bewegungsmöglichkeiten der Ringe im Catenan.

Damit die Ringe in ihren Bewegungen nicht behindert werden, war für den entfalteten Ring ein möglichst großer Durchmesser im Verhältnis zur Torusdicke des durchdringenden Ringes zu fordern.

Die angesprochenen translatorischen und rotatorischen Bewegungen der Ringe der in diesem Abschnitt vorgestellten Catenane von J. F. Stoddart, J. P. Sauvage, F. Vögtle und D. A. Leigh weisen diese uneingeschränkten Bewegungsmöglichkeiten nur bedingt auf, da sie durch Wechselwirkungen zwischen den Catenanuntereinheiten eine bestimmte Vorzugsorientierung einnehmen. Weiterführend ist angedacht, das erhaltenen [2]Catenan **1** in eine Polymerhauptkette einzubauen, um somit den Einfluss von topologischen Bindungen auf die mechanisch-dynamischen Eigenschaften eines Polymers im Gegensatz zu einer linearen Polymerkette zu untersuchen. Würde man hierzu Catenane verwenden, deren Ringe eine Vorzugsorientierung einnehmen, hätte man das molekulare Äquivalent einer verrosteten Kette<sup>[20]</sup> und bekäme dadurch auch Beiträge zu den Eigenschaften, die nicht aus den topologischen Verknüpfungen resultieren.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun ein [2]Catenan aufgebaut werden, welches einen wesentlich kleineren Ringdurchmesser besitzt, um vergleichende Experimente bzgl. der dynamisch-mechanischen Eigenschaften am Catenan selbst und an einem entsprechenden Poly[2]catenan in Abhängigkeit von der Ringgröße durchführen zu können. Des weiteren sollte dabei ermittelt werden, inwieweit die in der Gruppe von A. Godt entwickelte Synthesestrategie auf Systeme mit anderen Ringgrößen übertragen werden kann und wie sich die Zyklisierungen bei anderen Ringgrößen verhalten. Dabei war auch zu überlegen, welche Reaktionsschritte sich innerhalb der entwickelten Catenansynthese optimieren lassen.



**Schema 1-5:** Mögliche Vereinfachung der Catenansynthese.

Eine weitere interessante Fragestellung ist die Vereinfachung der Synthesestrategie. Eine Option wäre hierbei, die beiden Zyklisierungsschritte, wie sie bisher in der Catenansynthese erfolgen (Schema 1-5, Weg A), analog zu den Experimenten von Sauvage<sup>[21]</sup> in einem einzigen Schritt durchzuführen

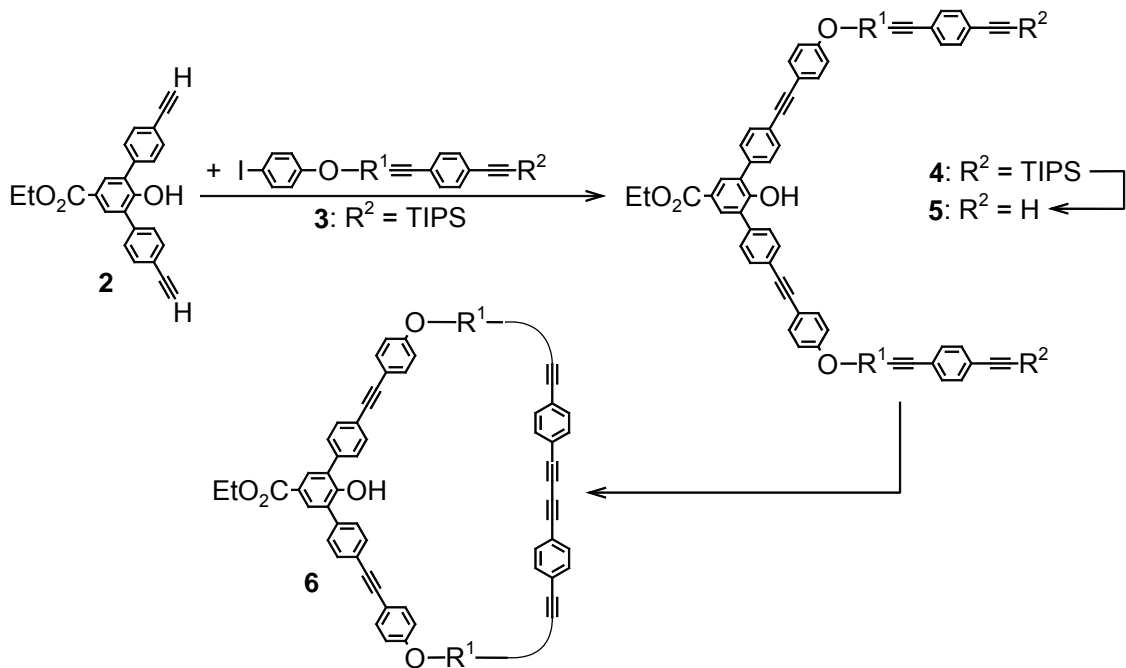
(Schema 1-5, Weg B), wodurch sich die Synthese um eine sehr aufwendige Stufe, die Zyklisierung zu **i**, verkürzen würde.

Neben der Synthese eines neuen [2]Catenans sollten Experimente zur Polymerisation durchgeführt werden. Die in diesem Kapitel vorgestellten Catenane von J. F. Stoddart, J. P. Sauvage und F. Vögtle konnten alle funktionalisiert und polymerisiert werden; allerdings waren die erhaltenen Polymerisationsgrade zwischen 9 und 20 doch eher gering<sup>[22,23,24]</sup>. Zur Polymerisation der Catenane von A. Godt ist es notwendig, vor der eigentlichen Polymerisation geeignete Derivatisierungsmöglichkeiten zu finden, mit denen es möglich ist, eine Polymerisation zu hohen Polymerisationsgraden zu führen. Erste Polymerisationsversuche erfolgten in zwei vorangegangenen Arbeiten von Ö. Ünsal<sup>[25]</sup> und S. Song<sup>[26]</sup>, die leider nicht zum gewünschten Ziel führten.



## 2. Synthese einer langen Kette

Zum Aufbau der Makrozyklen, die als Untereinheit für Catenane verwendet werden, wird neben einer Terphenyleneinheit **2**, die das Kernstück der starren, formtreuen Einheit bildet, eine lange flexible Kette **3** benötigt, die nicht stark mit anderen, später im Catenan vorhandenen Molekülsegmenten intra- und intermolekular wechselwirkt. Die Funktionalitäten der beiden Kettenenden sollen zulassen, die Kette **3** zunächst unter geeigneten Bedingungen an die Terphenyleneinheit **2** zu koppeln (Schema 2-1) und anschließend mit Hilfe der zweiten Kettenfunktionalität am Kupplungsprodukt **5** eine effektive Ringschlussreaktion durchzuführen, um zum gewünschten Makrozyklus **6** zu gelangen.

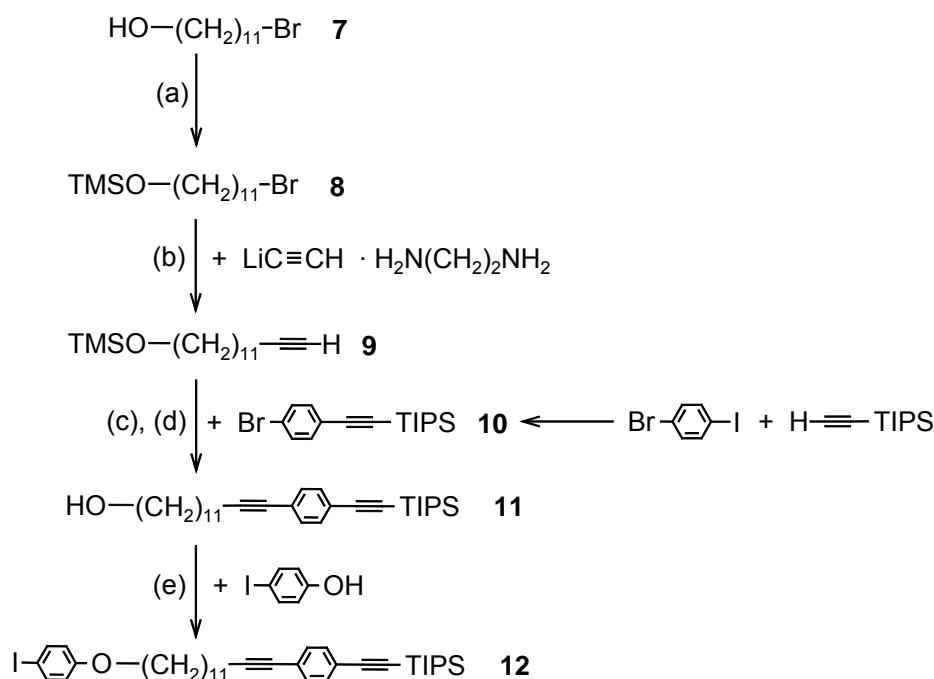


**Schema 2-1:** Reaktionen der Kette mit der Terphenyleneinheit **2** und Zyklusbildung.

Für die Anbindung der Kette **3** an die Terphenyleneinheit **2** wurde die Sonogashira-Kupplung gewählt. Als eine für den Ringschluss geeignet erscheinende Reaktion wurde die oxidative Acetylendimerisierung von terminalen Arylalkinen mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-chlorid in Pyridin unter Pseudohochverdünnung gefunden<sup>[27]</sup>. Beide Reaktionen legen somit die Endgruppen der Kette fest, die zum einen ein Arylalkin, zum anderen einen Jodaromaten fordern.

## 2.1 Syntheseweg

Die Syntheseroute der Kette wurde bereits in der Diplomarbeit<sup>[28]</sup> entwickelt und in der vorliegenden Arbeit optimiert. Der optimierte Syntheseweg ist in Schema 2-2 wiedergegeben.



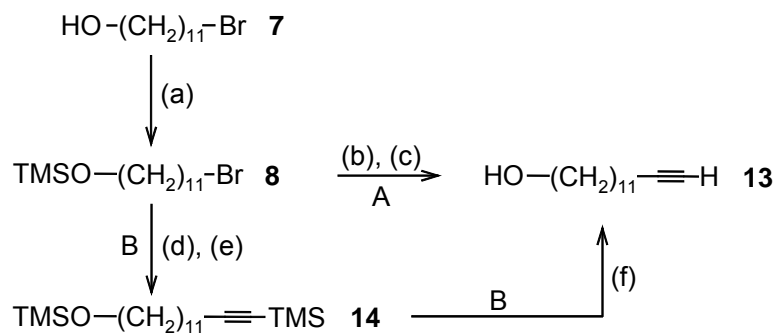
**Schema 2-2:** (a) HMDS, TMSCl, THF, 120 °C, 4h; (b) LiC≡CH · H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan-2-on, THF, 24h; (c) CuI, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Piperidin, 90 °C; (d) 2N HCl, 24 h; (e) 95 %ige DEAD-Lösung in THF, Triphenylphosphin, THF oder 95 %ige DIAD-Lösung in THF, Triphenylphosphin, THF.

Für den Aufbau der Kette bot sich 11-Bromundecanol (**7**) als Ausgangsmaterial an, da es ungefähr die halbe Länge der Kette des bereits bekannten Catenans **1** aufweist und käuflich zu erwerben ist. Ausgehend von dieser Verbindung, die zunächst mit Hilfe von Hexamethyldisilazan und Trimethylsilylchlorid O-silyliert wurde, erhält man durch nukleophile Substitution mit Lithiumacetylid den Tridec-12-ynyltrimethylsilylether (**9**). Als Lösungsmittel wurde bei dieser Reaktion 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan-2-on verwendet, um das normalerweise angewendete<sup>[29]</sup>, besonders giftige und krebserregende HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) zu vermeiden. Zur Reinigung wurde das erhaltene Produkt über eine Bösherz-Kolonnen destilliert. Die schlechte

Ausbeute von 57% bei diesem Reaktionsschritt wird mit der Bildung von O-silyliertem Tetracos-12-in-1,24-diol durch Disubstitution des Acetylen durch das Alkylbromid begründet. Das Nebenprodukt kann bereits im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes durch ein Triplett bei 2.55 ppm ( $J = 7.5$  Hz) für die zur Dreifachbindung benachbarten Methylengruppen nachgewiesen werden und fand sich in erhöhter Konzentration im Destillationsrückstand wieder. Die entstandene Menge lässt sich aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit 4 bis 15% abschätzen.

Die Bildung von Tetracos-12-in-1,24-diol wird vermieden, wenn durch ein lithiiertes Trimethylsilylacetylen zunächst die Darstellung des TMS-geschützten aliphatischen Acetylen **14** (Schema 2-3, Weg B) erfolgt<sup>[30]</sup>. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 80%. Anschließend könnte durch Abspaltung der TMS-Schutzgruppe am Acetylen mit Hilfe von  $^n\text{Bu}_4\text{NF}$  oder auch  $\text{OH}^-$  das gewünschte Zielmolekül **13** erhalten werden.

Für die weitere Vorgehensweise wurde entschieden, die Syntheseroute über Pfad A (Schema 2-3) zu führen, da sie trotz der geringeren Ausbeute die preiswertere und weniger arbeitsintensive Variante darstellt.

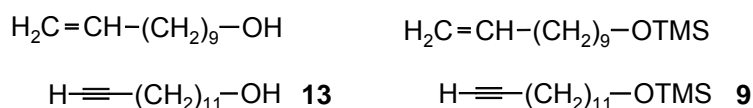


**Schema 2-3:** (a) HMDS, TMSCl, THF, 120°C, 4h; (b)  $\text{LiC}\equiv\text{CH} \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ , 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan-2-on, THF, 24h; (c) 2N HCl; (d)  $\text{TMS-C}\equiv\text{C-H}$ , THF, BuLi, -78°C; (e) 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan-2-on,  $\text{TMSO}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{Br}$ , -30 bis -10°C, 16h; (f) z. B.:  $^n\text{Bu}_4\text{NF}$ , THF.

Ein weiteres Nebenprodukt entstand durch  $\beta$ -Eliminierung am Alkylbromid. Das entsprechende Olefin,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{OTMS}$ , kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch Signale im Bereich zwischen 4.8 und 5.9 ppm nachgewiesen werden. Die Menge der entstandenen Olefine kann auf 5 bis 9% bestimmt werden.

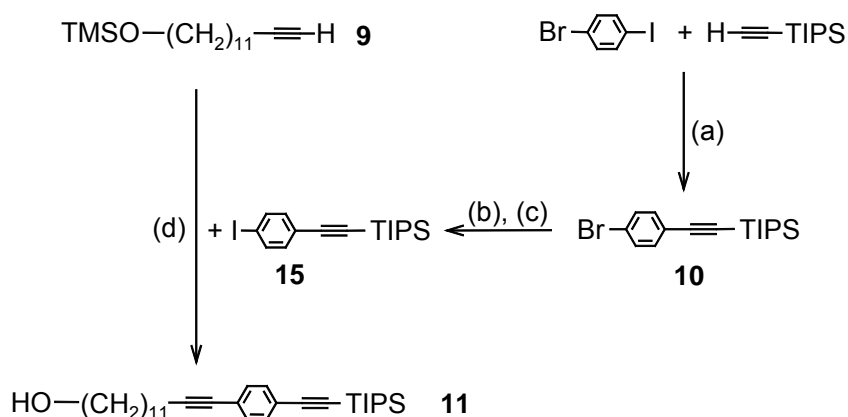
Sowohl die Olefine als auch das entstandene Disubstitutionsprodukt ließen sich durch Destillation vom gewünschten aliphatischen, terminalen Alkin **9** abtrennen. Die olefinischen Bestandteile fanden sich im Destillationsvorlauf wieder, das Tetracos-12-in-1,24-diol verblieb im Destillationsrückstand.

Durch die wässrig-saure Aufarbeitung bei der Substitution des Bromsubstituenten durch das Acetylen wird bereits im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes ein geringes Ausmaß der Abspaltung der TMS-Schutzgruppe an der Alkoholfunktion mit bis zu 3% festgestellt. Zwar ist eine nachträgliche Silylierung der Verbindung unter den Bedingungen der ersten Stufe (HMDS, TMSCl, 120 °C) problemlos möglich, jedoch für die nächste Stufe nicht unbedingt notwendig. Ein Experiment unter den Bedingungen der folgenden Stufe mit der ungeschützten Alkoholfunktionalität von **9** zeigte keine Beeinträchtigung des Reaktionsverlaufes im Hinblick auf das gewünschte Produkt. Ist das Ausmaß der Desilylierung von **9** allerdings größer, ist es zwingend erforderlich, das Rohprodukt erneut zu silylieren, da sich sonst die erfolgreiche Abtrennung der Olefine über Bösherz-Destillation aus dem Vier-Komponenten-Gemisch (Abbildung 2-1) aufgrund der sehr ähnlichen Siedepunkte der einzelnen Verbindungen nicht mehr bewerkstelligen lässt.



**Abbildung 2-1:** Komponenten im Rohprodukt von **9**.

Zur Einführung der terminalen Arylacetylen-Einheit in die Kette diene zunächst der Iodaromat **15** (Schema 2-4). Dieser wurde durch Sonogashira-Kupplung<sup>[31]</sup> mit dem Tridec-12-ynyltrimethylsilyether (**9**) in Piperidin in Gegenwart von Kupfer(I)iodid und Bis(triphenylphosphin)-palladium(II) chlorid umgesetzt. Die Kupplung verläuft in Ausbeuten bis zu 85%. Nach beendeter Reaktionszeit wurde der Reaktionsmischung 2N HCl zugegeben, um die Desilylierung der Alkoholfunktion zu erreichen.

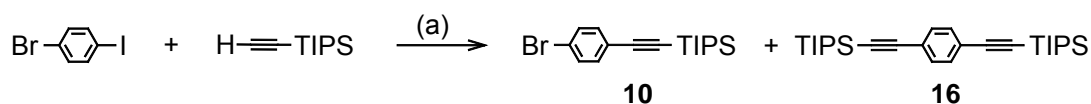


**Schema 2-4:** (a) CuI, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Diethylamin, 4h; (b) BuLi, -78 °C, THF; (c) Diiodethan; (d) CuI, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Piperidin.

Der Iodaromat **15** wurde im Überschuß (1.2 Äqu.) eingesetzt, um den vollständigen Umsatz aller aliphatischen Acetyleneinheiten von **9** zu erreichen. Auf diesem Wege wird die Voraussetzung für die Bildung von Verbindungen geschaffen, deren Polaritätsunterschiede ausreichend groß sind, damit das Produkt durch Flash-Chromatographie über Kieselgel gereinigt werden kann. Würde hingegen der Tridec-12-ynyltrimethylsilyether (**9**) im Überschuss eingesetzt werden, wäre eine Trennung zwischen nicht umgesetztem **9** und Kupplungsprodukt **11** aufgrund sehr ähnlichen Laufverhaltens auf der Kieselgelsäule schwierig oder sogar unmöglich.

Als mögliches Nebenprodukt kann bei der Kupplung in Gegenwart von Sauerstoff das Dimerisierungsprodukt des aliphatischen Acetylen **9** entstehen, da Kupfer (I) und Sauerstoff hervorragende Bedingungen für eine oxidative Acetylendimerisierung nach Glaser<sup>[32]</sup> darstellen. Ebenso kann eine palladiumkatalysierte oxidative Homokupplung von **9** ablaufen, in der Pd<sup>2+</sup> zu Pd<sup>0</sup> reduziert wird<sup>[33]</sup>. Das für das Dimerisierungsprodukt zu erwartende Triplett wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 2.22 ppm mit einem Anteil von ca. 3% gefunden. Die Zuordnung des Signals erfolgte durch Vergleich mit den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten aus der gezielten Dimerisierung von 24-Pentacosinol<sup>[34]</sup>. Durch die Chromatographie ließ sich das aus **9** entstandene Dimerisierungsprodukt vollständig abtrennen.

Die Darstellung der Vorstufe des Iodaromaten **15**, das 1-Brom-4-triisopropylsilylethynylbenzol (**10**), erfolgte durch Sonogashira-Kupplung von 1-Brom-4-iodbenzol mit Triisopropylsilylacetylen unter Ausnutzung der Brom-Iod-Selektivität<sup>[31]</sup> (Schema 2-5).



**Schema 2-5:** (a) CuI, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Piperidin.

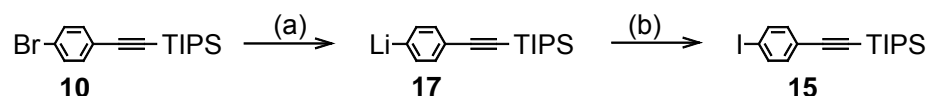
Dazu wurde 1-Brom-4-iodbenzol unter Eiskühlung in Piperidin / THF gelöst, Triisopropylsilylacetylen zugegeben und die Reaktionsmischung sorgfältig entgast. Nach dem Auftauen der Lösung wurden die Katalysatoren zugesetzt. Die Kupplung zeigte einen stark exothermen Verlauf, der besonders bei großen Ansätzen schwer zu kontrollieren war, zumal die Reaktionsmischung außerdem viskos wurde und somit eine gute Durchmischung nicht gewährleistet werden konnte. Neben dem gewünschten Reaktionsprodukt entstand das Disubstitutionsprodukt **16**. Die Bildung von **16** wird durch Temperaturerhöhung gefördert und konnte auf bis zu 24% bei einem Ansatz mit 100 g 1-Brom-4-iodbenzol aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (**16**: Singulett bei 7.38 ppm) bestimmt werden.

Um das Temperaturproblem zu umgehen, wurde neben der Reduzierung der Ansatzgröße die Reaktionsführung dahingehend geändert, dass das Acetylen langsam in die entgaste und mit Eis gekühlte Lösung aus 1-Brom-4-iodbenzol, CuI und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Piperidin und THF getropft wurde. Nach beendeter Zugabe ließ man die Reaktionsmischung im Eisbad auftauen<sup>[35]</sup>.

Durch die Entstehung des Disubstitutionsproduktes **16**, wie auch durch die oxidative Dimersierung des Triisopropylsilylacetylens zu 1.4-Bis-Triisopropylbutadiin war es in wenigen Fällen notwendig, nach der eigentlichen Reaktionszeit nochmals Triisopropylsilylacetylen nachzudosieren, um die Reaktion zu einem vollständigen Umsatz zu führen. Sowohl das Disubstitutionsprodukt **16** wie auch das 1.4-Bis-Triisopropylbutadiin ließen sich später durch Destillation teilweise vom Rohprodukt abtrennen, wobei die

Präsenz von beiden Verbindungen in den nächsten Stufen zum Aufbau der Kette nicht stören, da sie sich nicht an den Reaktionen beteiligen.

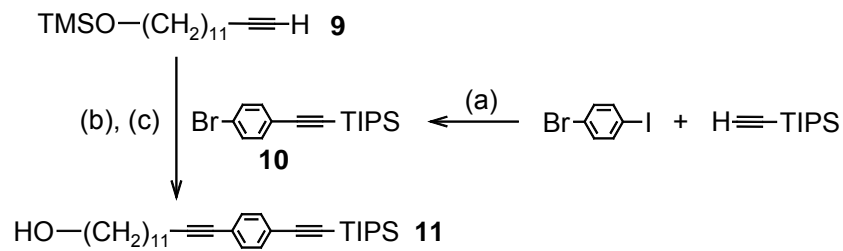
Durch anschließenden Brom-Iod-Austausch (Schema 2-6) an 1-Brom-4-(triisopropylsilylethynylbenzol) (**10**) mit Butyllithium und Diiodethan wurde 1-Iod-4-(triisopropylsilylethynylbenzol) (**15**) erhalten.



**Schema 2-6:** (a) BuLi,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , THF; (b) Diiodethan, THF, RT.

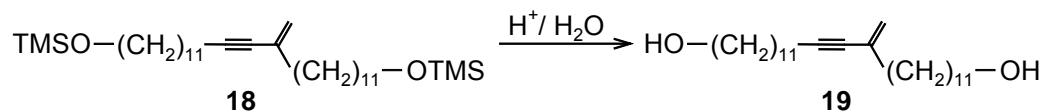
Bei dieser Reaktion war es wesentlich, bei Temperaturen unter  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu arbeiten und den Ausschluss von Sauerstoff zu gewährleisten, da man sonst die unerwünschte Butylierung des Aromaten bzw. die Bildung des Phenols aus der lithiierten Verbindung **17** hervorruft. In Gegenwart von Wasser findet die Substitution des Lithiumsubstituenten in **17** durch Wasserstoff unter der Bildung von Buten und LiBr statt, was bei unseren Experimenten auch beobachtet wurde. Alle drei Verbindungen konnten destillativ vom Rohprodukt abgetrennt werden, wobei Spuren ( $< 0.5\%$ ) von den Spezies im Produkt noch vorhanden waren, die allerdings nicht stören, weil sie in der nächsten Stufe nicht an der Reaktion partizipieren.

Um eine Stufe bei der Kettendarstellung einzusparen, wurde versucht, die Alkinyl-Aryl-Kupplung direkt mit dem Bromaromaten **10** anstatt mit dem Jodaromaten **15** auszuführen. Zwar ist die Reaktivität eines Bromaromaten bzgl. der Sonogashira-Kupplung geringer als die der entsprechenden Iodverbindung, jedoch sollte ein zufriedenstellender Umsatz durch erhöhte Reaktionstemperatur erreicht werden<sup>[36]</sup>. Es wurde entschieden, sowohl das Lösungsmittel, Piperidin, als auch die Katalysatoren,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und Kupfer(I)-iodid, beizubehalten, die Bromverbindung **10** einzusetzen (Schema 2-7) und zwei Ansätze parallel durchzuführen: Einen bei Raumtemperatur, den anderen bei  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Schema 2-7:** (a) CuI, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Piperidin; (b) CuI, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Piperidin; 90 °C; (c) 2N HCl, 24 h.

Anhand der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen wurde ermittelt, inwiefern eine Carbometallierung als Nebenreaktion bei höheren Temperaturen stattfindet<sup>[37]</sup> und inwieweit die Stabilität des Palladium-Katalysators bei 90 °C gewährleistet ist.



**Schema 2-8:** Produkt der Carbometallierung.

Das Ergebnis einer Carbometallierungsreaktion wäre Verbindung **18** (Schema 2-8), die durch palladiumkatalysierte Addition eines Alkins **9** an ein weiteres Alkin **9** gebildet wird. Durch die wässrig-saure Aufarbeitung werden die Hydroxylgruppen entschützt und Molekül **19** erhalten.

Der Reaktionsverlauf beider Experimente wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Für das Experiment bei Raumtemperatur ergab sich erst nach 119 Stunden ein vollständiger Umsatz. Im Vergleich dazu war die Reaktion bei 90 °C bereits nach weniger als 15 Stunden beendet. Bei beiden Reaktionsführungen entstand **19**, was im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch zwei Multipletts bei 5.18 ppm und 5.09 ppm zu erkennen ist<sup>[38]</sup>. Der Anteil des Nebenproduktes in dem bei Raumtemperatur erhaltenen Kupplungsprodukt **11** konnte zu ca. 2% bestimmt werden, bei 90 °C entstand es mit ca. 4 - 5% (aus den Integralen des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ermittelt).



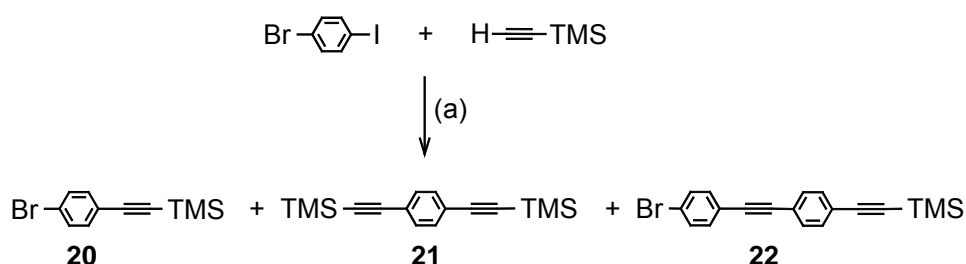
Für das weitere Vorgehen wurde entschieden, die Reaktion bei 90 °C durchzuführen. Gegen eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur spricht die äußerst lange Reaktionszeit. Der wichtigste Aspekt, der für die Anwendung der neuen Bedingungen spricht, ist die Reduzierung der Syntheseroute der Kette um eine Stufe. Zwar wurde bei 90 °C die Carbometallierungsreaktion begünstigt, jedoch entstand das entsprechende Produkt **19** in so geringem Maße, dass kein merklicher Ausbeuteverlust zu verzeichnen war. Die vollständige Abtrennung aller Nebenprodukte (Carbometallierungsprodukt **19**, Dimerisierungsprodukt und überschüssiges 1-Brom-4-trisopropylsilylethynylbenzol (**10**)) konnte durch Flash-Chromatographie erreicht werden. Die isolierten Ausbeuten lagen bei bis zu 83%.

Um die zweite geforderte Funktionalität der Kette, den Iodaromaten, einzuführen, wurde im letzten Syntheseschritt eine Veretherung nach Mitsunobu<sup>[39]</sup> mit Iodphenol in Gegenwart von Diazodicarbonsäurediethylester (DEAD) und Triphenylphosphin durchgeführt (Schema 2-2). Die Mitsunobu-Reaktion verlief mit Ausbeuten um 80%. Um so unerfreulicher war es, als wir erfuhren, dass DEAD zukünftig unter das Sprengstoffgesetz fallen wird und deswegen nicht mehr vertrieben werden darf. Als Alternative zum Diethylester wurde der Diazodicarbonsäurediisopropylester (DIAD) gefunden. DIAD wird in der Literatur als ausreichend stabil beschrieben<sup>[40]</sup>, was der Grund für den uneingeschränkte Vertrieb sein dürfte. Die Reaktion zeigte keine Verringerung der Ausbeute, auch eventuelle Nebenprodukte, die auf die Verwendung von DIAD zurückzuführen wären, wurden nicht gefunden.

Eine weitere Änderung in diesem Reaktionsschritt gegenüber der ursprünglichen Durchführung mit DEAD war das Weglassen der wässrig-sauren Aufarbeitung: Von der Reaktionsmischung wurde das Lösungsmittel einfach abdestilliert und das so erhaltene Produkt säulenchromatographisch gereinigt. Diese Art der Aufarbeitung lieferte gleich gute Ergebnisse.

## 2.2 Warum wird mit einer so teuren Schutzgruppe gearbeitet?

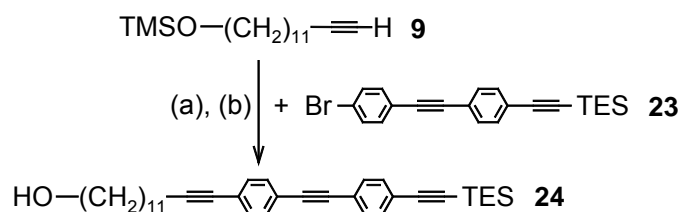
Ein Problem, das beim Aufbau des Syntheseweges der Kette in der eigenen Diplomarbeit auftrat, war die Labilität der damals eingesetzten Trimethylsilylschutzgruppe für die Darstellung des 1-Brom-4-trimethylsilylethynylbenzol (**20**) (Schema 2-9)<sup>[28]</sup>. Der Bromaromat **20** wurde analog zur TIPS-geschützte Verbindung **10** durch Sonogashira-Kupplung von 1-Brom-4-iodbenzol mit Trimethylsilylacetylen hergestellt. Neben dem Disubstitutionsprodukt **21** enthielt das Rohprodukt der Kupplung ebenfalls die kettenverlängerte Verbindung **22**. Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen entsteht **22** wahrscheinlich durch Desilylierung des 1-Brom-4-trimethylsilylethynylbenzol (**20**) mit einer sich anschließenden Aryl-Alkynyl-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen. Der Nachweis der dadurch verursachten Kettenverlängerung erfolgte an der Kette nach der Mitsunobu-Reaktion durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie<sup>[28]</sup>.



**Schema 2-9:** (a) CuI, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Diethylamin, 4h.

Es gelang nicht, das kettenverlängerte Molekül **22** vom gewünschten Produkt **20** abzutrennen. Darum musste ein Ausweg gesucht werden, die durch die Labilität der TMS-Schutzgruppe verursachte Nebenreaktion zu umgehen. Eine mögliche Alternative stellt die Verwendung der Triethylsilylschutzgruppe dar, die eine höhere Stabilität gegenüber Basen aufweist. Durch deren Verwendung war es zunächst auch möglich, die Bildung der kettenverlängerten Spezies zu vermeiden. Im Zeitraum der Arbeit wurden folglich zahlreiche Experimente zur Darstellung des 1-Brom-4-triethylsilylethynylbenzols in der Arbeitsgruppe durchgeführt. Leider zeigte aber ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach einer der Kupplungen des aliphatischen Alkins **9** mit dem TES-geschützten Bromaromaten ein Singulett bei 7.42 ppm im Aromatenbereich, das bereits aus

den Versuchen mit der TMS-Schutzgruppe bekannt war und einen Hinweis auf die Entstehung der kettenverlängerten Spezies **24** gab (Schema 2-10)<sup>[41]</sup>.



**Schema 2-10:** (a) CuI, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Diethylamin, 4h; (b) 2N HCl, 24 h.

Die Strukturaufklärung bestätigte die Vermutung, dass trotz der Verwendung der bis dahin bei der Herstellung des 1-Brom-4-triethylsilylethynylbenzols stabil geglaubten TES-Schutzgruppe die Kettenverlängerung analog zu den Beobachtungen bei der Verwendung der TMS-Schutzgruppe entstanden war. Dieses Resultat führte dazu, die Synthese der Kette neu zu überdenken. Im Hinblick auf spätere Untersuchungen zu den Eigenschaften am Polymer war es zwingend erforderlich, für die Herstellung des Catenans nur wohl definierte Verbindungen zu verwenden. Als Lösung wurde letztendlich der Einsatz einer Triisopropylsilyl-Schutzgruppe in Erwägung gezogen. Diese Entscheidung war nicht ganz ohne Folgen für die spätere Catenansynthese zu treffen, da die TIPS-Gruppe nur mit <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NF zu spalten ist. In einer Stufe der Catenansynthese wird es erforderlich, diesen Desilylierungsschritt der Kette in Gegenwart einer Carbonatbindung zu führen, die unter diesen Bedingungen nicht stabil ist. Darauf soll aber erst in Kapitel 4 eingegangen werden.

Der optimierte Syntheseweg zur Darstellung der Kette **12** (Schema 2-1) stellt eine zwar nicht kurze, aber gute Möglichkeit dar, die zum Aufbau eines Makrozyklus geforderte Kette herzustellen. Alle Reaktionsschritte, mit Ausnahme der Einführung des terminalen aliphatischen Acetyls, verlaufen in guten bis sehr guten Ausbeuten oberhalb von 80%. In allen Stufen gelang es, die entstandenen Nebenprodukte zu charakterisieren, dadurch die Abtrennmethode im Einzelnen auf die gefundenen Spezies abzustimmen und ein Zielmolekül mit guter Reinheit zu erhalten. Auf jeder Stufe ist die Reinigung

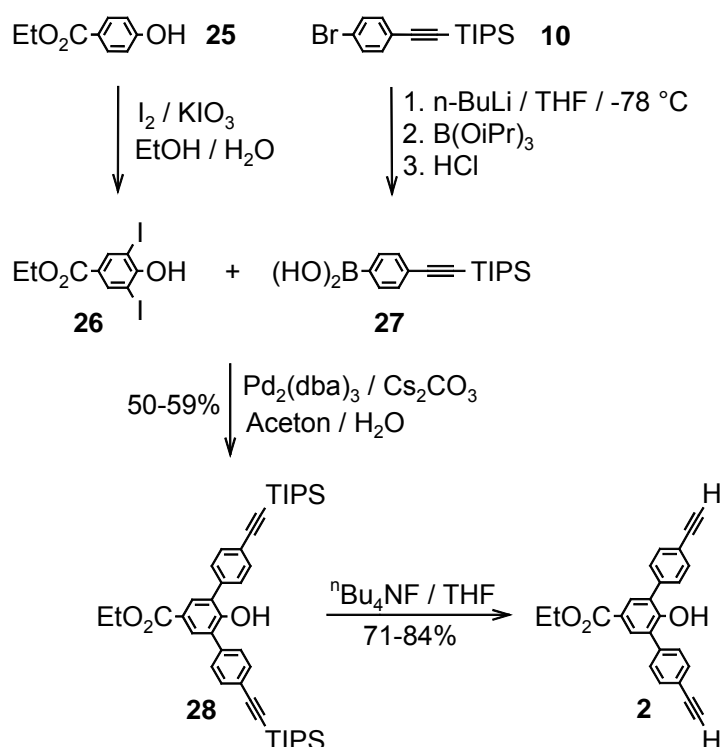
der Produkte problemlos mit allgemein üblichen Methoden möglich. Die einzige Reinigung, die nicht immer beim ersten Mal zur vollsten Zufriedenheit verlief, war die Destillation über die Bösherz-Kolonnen zur Abtrennung der olefinischen Bestandteile bei Verbindung **9**, was mit der Desilylierung der Alkoholfunktion während der Aufarbeitung oder auch während der Destillation zusammenhängt. Mit der beschriebenen Syntheseroute ist der Zugang zur Kette in Gramm-Mengen geschaffen. In einem Durchgang wurden bis zu 15 g TES-geschützter Kette bzw. bis zu 30 g TIPS-geschützter Kette erhalten.

### 3. Aufbau eines Makrozyklus als Untereinheit eines [2]Catenans

Da nun die für den Aufbau eines Makrozyklus notwendige Kette mit den geforderten Eigenschaften in Gramm-Mengen zugänglich wurde, konnte der Makrozyklus durch die Kupplung der Kette an die Winkeleinheit aufgebaut werden.

#### 3.1 Darstellung eines Winkelmoleküls

Die von der Arbeitsgruppe entwickelte Winkeleinheit, die zum Aufbau der starren, formtreuen Einheit im Zyklus dient, besteht aus einem Terphenylen-Molekül, dessen Enden mit Acetylenen substituiert sind<sup>[42]</sup>.



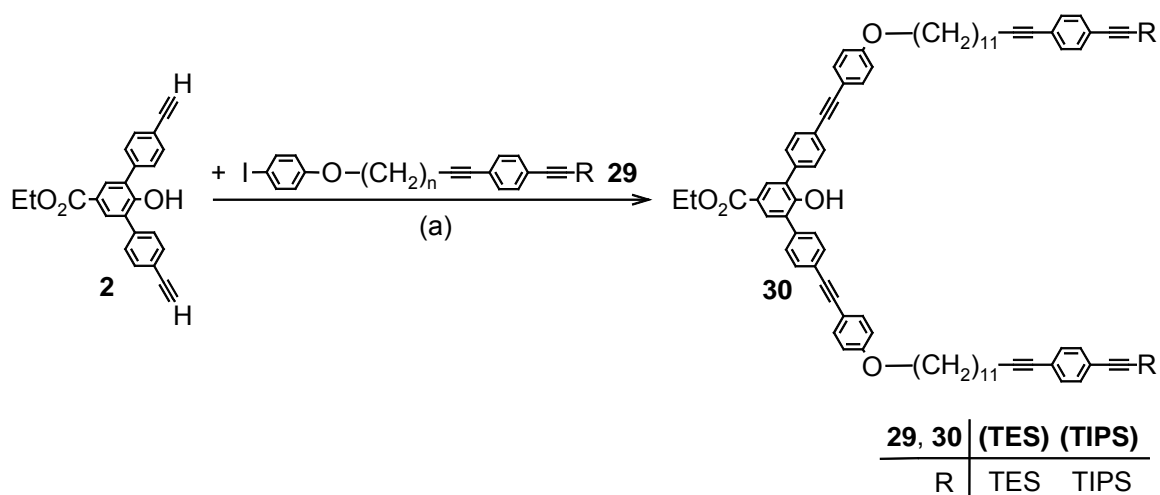
**Schema 3-1:** Darstellung der Terphenyleneinheit.

Zur Darstellung von **2** wurde zunächst die Diiodverbindung **26** durch eine Iodierung<sup>[43]</sup> von p-Hydroxybenzoesäure **25** mit Kaliumiodat und Jod hergestellt. Die benötigte Boronsäure **27** resultierte aus der Umsetzung von 1-Brom-4-

triisopropylsilylethynylbenzol (**10**) mit Butyllithium und anschließend mit Triisopropylborat. Durch eine Suzuki-Kupplung<sup>[44]</sup> der Komponenten **26** und **27** mit Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und CsCO<sub>3</sub> wurde die TIPS-geschützte Terphenyleneinheit **28** erhalten. Die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe gelang mit <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NF in THF<sup>[45,46]</sup> und führte zur Terphenyleneinheit **2**.

### 3.2. Kupplung der langen Kette an die Terphenyleneinheit

Durch den an der Kette vorhandenen Iodaromaten war es möglich, durch eine Alkynyl-Aryl-Kupplung die Kette **29** an die Terphenyleneinheit **2** zu koppeln (Schema 3-2).

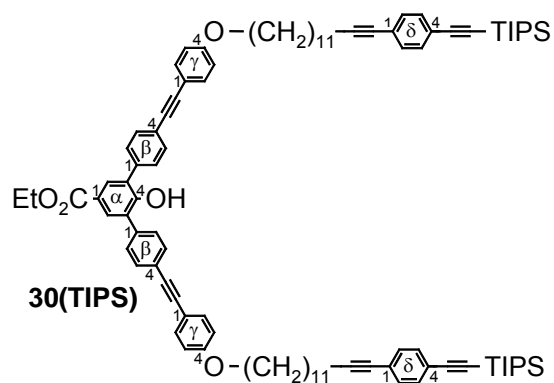
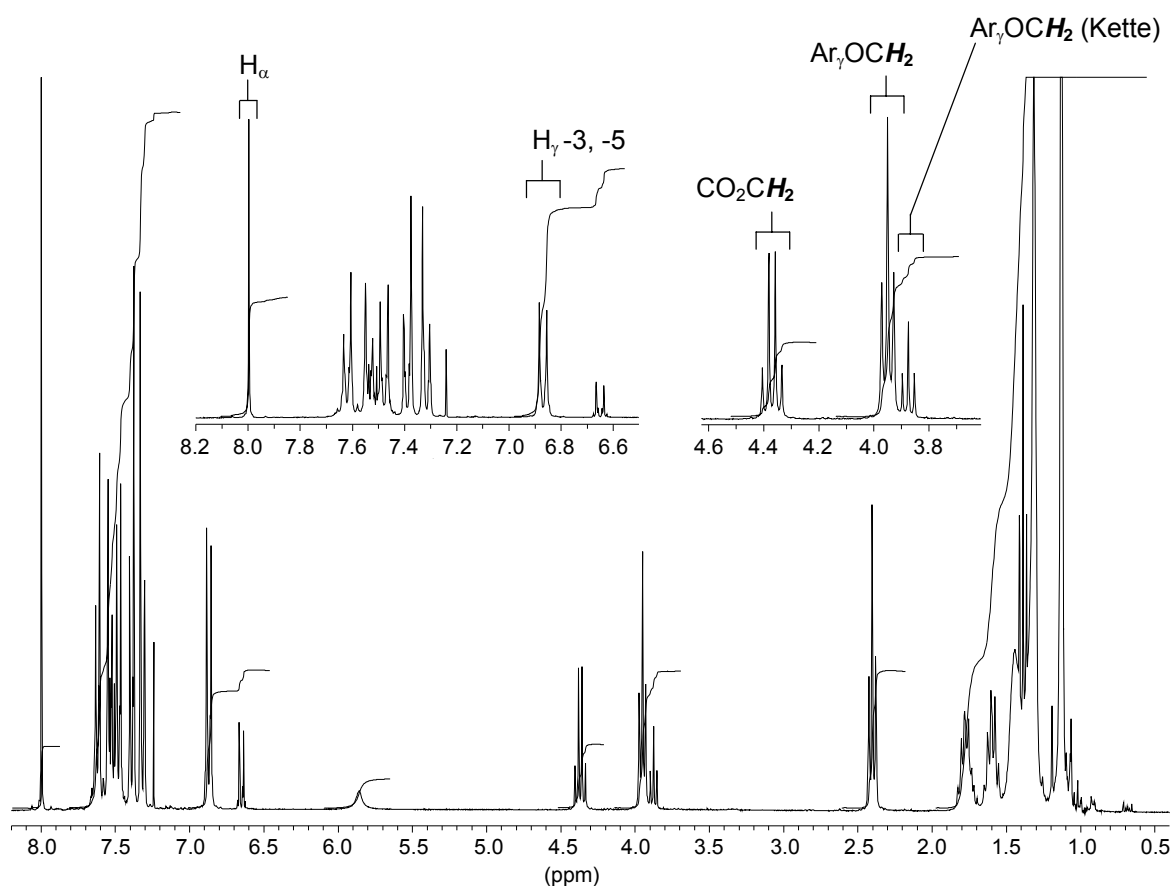


**Schema 3-2:** CuI, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Piperidin.

Die Kupplung der Kette erfolgte in Piperidin. Als Katalysatoren fanden CuI und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Verwendung. Die Reaktion wurde zunächst mit einer TES-geschützten Kette **29(TES)** und später mit einer TIPS-geschützten Kette **29(TIPS)** durchgeführt. Bei der Reaktionsführung wurde die Kette **29** stets im Überschuss (2.4 Äqu. Kette bezogen auf **2**) eingesetzt, damit beide Acetylenfunktionalitäten der Terphenyleneinheit **2** vollständig mit der Kette **29** reagierten und die Bildung von Produkten, an denen die Kupplungsreaktion mit nur einem Äquivalent Kette stattgefunden hat, vermieden werden konnte. Der Verlauf des Umsatzes konnte dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Die Entwicklung des Dünnschichtchromatogramms erfolgte in Petrolether /

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 v/v. In diesem Lösungsmittelsystem zeigten sowohl die beiden Ausgangsmaterialien ( $R_f(\mathbf{2}) = 0.42$ ,  $R_f(\mathbf{29}) = 0.90$ ) als auch das erhaltene Produkt ( $R_f(\mathbf{30}) = 0.72$ ) ausreichend unterschiedliches Laufverhalten. Der Wegfall des Spots für **2** auf dem DC signalisierte den vollständigen Umsatz aller Acetylene der Terphenyleneinheit **2**. Neben dem Spot für das Produkt **30** war noch ein Fleck für die im Überschuss eingesetzte Kette **29** zu detektieren.

Zusätzlich diente die Kernresonanzspektroskopie als Indikator für den Umsatz: Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum geht der vollständige Umsatz der Terphenyleneinheit **2** mit dem Verschwinden des Singuletts für das Acetylenproton bei 3.13 ppm einher. Die Detektion dieses Signals gestaltete sich oft schwierig, da trotz intensiven Waschens der organischen Phase während der Aufarbeitung immer noch Piperidin im Rohprodukt vorhanden war, dessen Signal im gleichen Bereich erscheint und es somit unmöglich machte, restliche Acetylenprotonen im Spektrum zu erkennen. Ein einigermaßen sicherer Beweis konnte im Rahmen der Integrationsgenauigkeit durch Vergleich der Intensitäten der Signale für die aromatischen Protonen bzw. die Esterprotonen und die Ar<sub>γ</sub>OCH<sub>2</sub>-Einheit geführt werden. Alle im folgenden diskutierten Verhältnisse sowie die Nomenklatur der einzelnen Protonen sind in Abbildung 3-1 veranschaulicht. Durch die Kupplung der Kette **29** an die Terphenyleneinheit **2** erfahren die H<sub>γ-3,-5</sub>-Protonen einen Tieffeldshift von 6.65 ppm auf 6.87 ppm. Vergleicht man das Integral des Singuletts der α-Protonen (2 H) bei 7.99 ppm mit dem des halben AA'XX'-Systems der H<sub>γ-3,-5</sub>-Protonen (4 H) von **30** bei 6.87 ppm, so ergibt sich bei vollständigem Umsatz ein Integrationsverhältnis I(H<sub>α</sub>) : I(H<sub>γ-3,-5</sub>) von 1 : 2. Auch die Ar<sub>γ</sub>OCH<sub>2</sub>-Gruppe, die als Triplett im Spektrum erscheint, erfährt durch die Kupplung einen Tieffeldshift von 3.88 ppm auf 3.95 ppm. Vergleicht man nun noch das Integral der Ar<sub>γ</sub>OCH<sub>2</sub>-Gruppe des Produkts **30** mit dem des Quartetts der Methylengruppe der Esterfunktionalität bei 4.37 ppm, erwartet man bei komplettem Umsatz für die Ar<sub>γ</sub>OCH<sub>2</sub>-Gruppe die doppelte Intensität gegenüber dem Quartett der Esterprotonen. Diese Integrationsverhältnisse ließen sich in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohprodukte finden, was auf den vollständigen Umsatz von **2** hinwies.



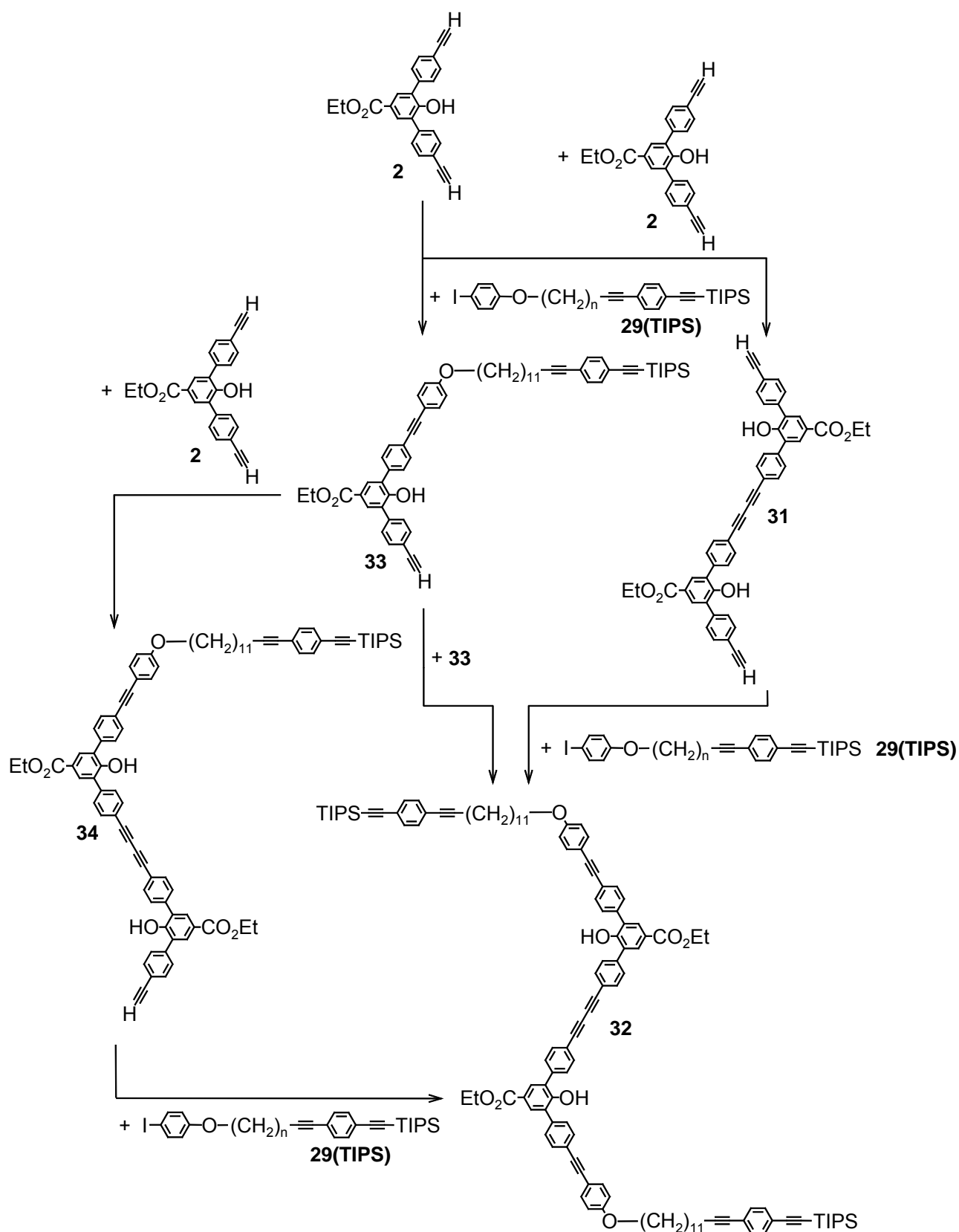
**Abbildung 3-1:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der Sonogashira-Kupplung ( $\text{CDCl}_3$ , RT, 300 MHz).

Anschließend wurde das Produkt **30** durch Flash-Chromatographie über Kieselgel gereinigt. Das Eluieren der Kette **29** erfolgte in einem weniger polaren Laufmittel als das Produkt. Ein Laufverhalten, bei dem die Kette schnell von der Säule kommt und das Produkt fast am Start liegen bleibt, wurde mit



Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2:1 v/v gefunden ( $R_f(\mathbf{29}) = 0.66$ ,  $R_f(\mathbf{30}) = 0.05$ ). Die Kette konnte dadurch komplett eluiert werden. Anschließend wurde das Laufmittel auf Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:2 v/v umgestellt, um das Produkt zu eluieren ( $R_f(\mathbf{30}) = 0.62$ ). Bei zuvor durchgeführten Experimenten wurde als Laufmittel Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 v/v verwendet, womit allerdings bei großen Ansätzen keine ausreichende Trennung zwischen Kette **29** und Produkt **30** erreicht wurde. Der TIPS- bzw. TES geschützte Zyklusvorläufer war somit in Ausbeuten bis zu 86% zugänglich.

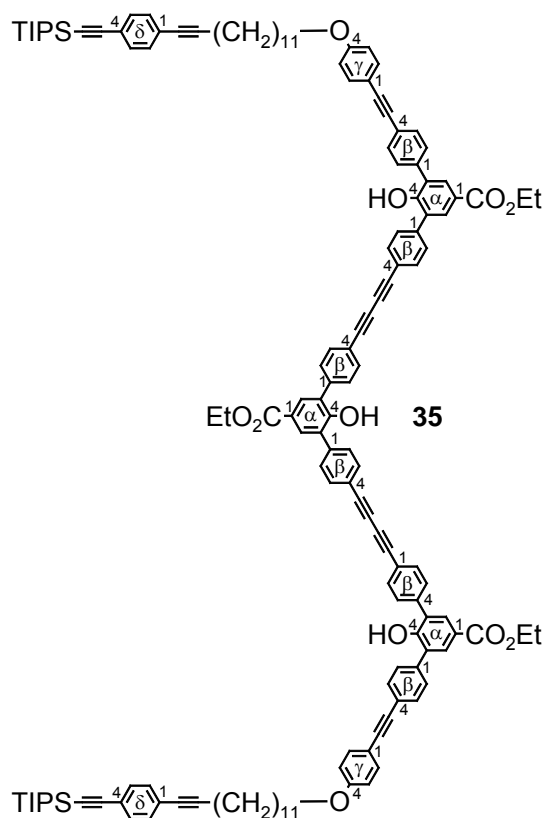
Bei genauerer Betrachtung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohprodukte **30** fiel auf, dass der Anteil der gefundenen Kette **29** im Rohprodukt nicht dem eingesetzten Überschuss entsprach, sondern in allen durchgeführten Experimenten, unabhängig von der Wahl der Schutzgruppe an der Kette, stets zwischen 6 und 18% höher als erwartet lag. Zusätzlich zeigte das Dünnschichtchromatogramm des Rohproduktes der Kupplung einen weiteren, dritten Fleck, der bei der Verwendung von Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:2 v/v einen  $R_f$ -Wert von 0.33 und bei Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:1 v/v einen  $R_f$ -Wert von 0.35 aufwies. Außerdem war im letzteren Fall bei einigen Experimenten noch ein intensitätsschwacher Fleck mit einem  $R_f$ -Wert von 0.06 zu erkennen. Der beobachtete zu hohe Anteil an Kette wird durch die Dimerisierung der Acetylene der Terphenyleneinheit **2** begründet. Nach dem in Schema 3-3 aufgezeigten Reaktionsverlauf wird die Terphenyleneinheit **2** entweder mit einer weiteren Terphenyleneinheit **2** zum Winkeldimer **31** kuppeln, das anschließend durch Reaktion mit der Kette **29(TIPS)** zu Verbindung **32** umgesetzt wird oder aber **2** reagiert zunächst nach der Kupplung mit einem Äquivalent Kette **29(TIPS)** zu Verbindung **33**, diese wiederum mit sich selbst zu **32** dimerisieren kann. Eine dritte Möglichkeit der Entstehung von **32** ist die Anbindung eines zweiten Terphenylens **2** an **34** woraus nach der Alkynyl-Aryl-Kupplung mit einem Äquivalent Kette **32** gebildet wird. Die in Schema 3-3 aufgezeigte Route stellt lediglich den Pfad zur Entstehung eines der möglichen Nebenprodukte dar, die auf dieser Reaktionsfolge basieren. Denkbar wären auch Reaktionsprodukte, die Winkeltrimere, -tetramere oder höhere Oligomere enthalten.



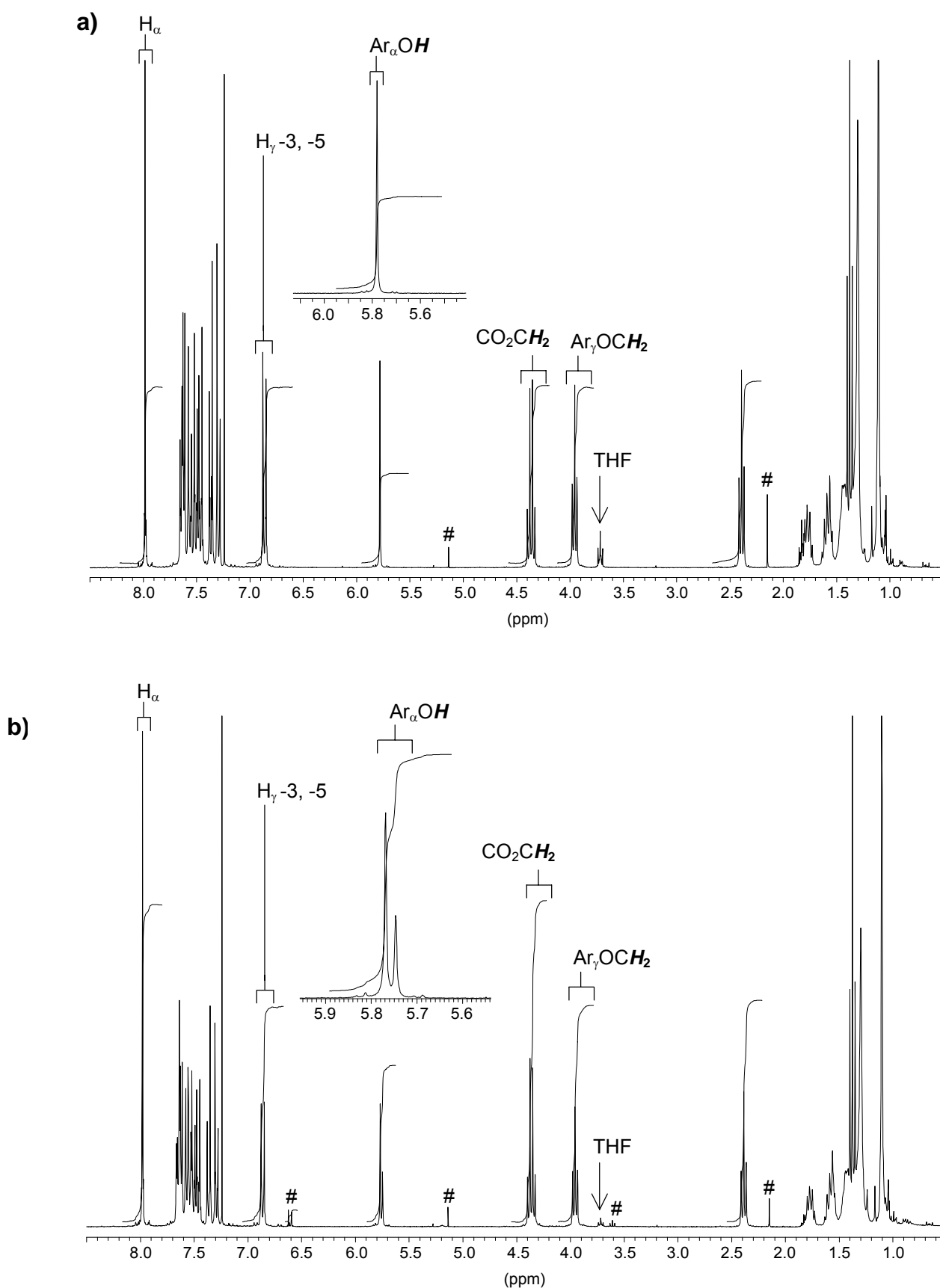
**Schema 3-3:** Nebenreaktion bei der Darstellung von **30**.

Tatsächlich konnte der Nachweis für eine solche Nebenreaktion erbracht werden. Bei einem Experiment zum Aufbau des TIPS-geschützten

Zyklusvorläufers **30(TIPS)** wurde das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aufgenommen, um die Vollständigkeit der Reaktion zu prüfen. Das Spektrum zeigt keine freien Acetylene mehr (das Piperidin wurde herausgewaschen). Allerdings prophezeite es ein schlechtes Ausbeuteergebnis, da die Intensitäten der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Protonen nicht das gewünschte Verhältnis von 1 : 2 aufwiesen und die Methylengruppe der aromatischen Esterfunktion eine zu hohe Intensität im Verhältnis zu den  $\text{Ar}_\gamma\text{OCH}_2$ -Gruppen zeigten. Zur geplanten Reinigung über Flash-Chromatographie wurde ein Dünnschichtchromatogramm in Petrolether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 2$  aufgenommen. Neben dem Fleck für das erwartete Produkt **30(TIPS)** und die überschüssige Kette **29(TIPS)** trat auch der bereits erwähnte dritte Fleck auf. Das Ergebnis der säulenchromatographischen Reinigung lieferte eine Ausbeute für das gewünschte Produkt **30(TIPS)** von lediglich 40%. Daneben wurden eine Fraktion mit Kette **29(TIPS)** und mehrere Fraktionen mit Nebenprodukten isoliert. In den Fraktionen der Nebenprodukte fanden sich Verbindung **32**, also das Kupplungsprodukt von Kette **29(TIPS)** und einem Winkeltrimer **31** und **35**, das entsprechende Produkt mit einem Winkeltrimer (Abbildung 3-2).



**Abbildung 3-2:** Nebenprodukt **35** mit einem Winkeltrimer.

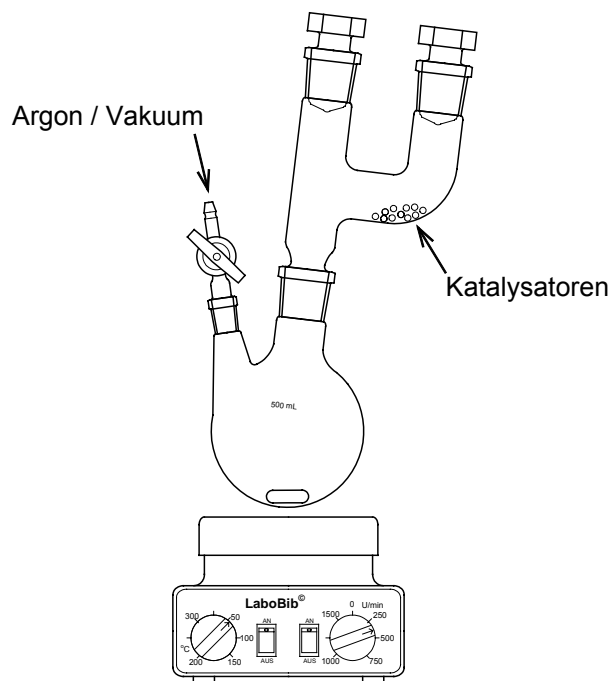


**Abbildung 3-2:** a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten Nebenproduktes **32** aus Winkeldimer ( $\text{CDCl}_3$ , RT, 300 MHz); b)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten Nebenproduktes **35** aus Winkeltrimer; (#) Verunreinigungen aus der Säule. ( $\text{CDCl}_3$ , RT, 300 MHz).

Der Nachweis der Moleküle **32** und **35** gelang durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die anderen Nebenproduktfraktionen waren Mischungen aus beiden genannten Molekülen oder aus höheren Dimerisierungsprodukten und Oligomeren. Wie aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **a** in Abbildung 3-2 ersichtlich ist, verhalten sich die charakteristischen Signale für die  $\alpha$ -Protonen und das Signal für  $\text{H}_{\gamma-3,-5}$  im Verhältnis 1:1. Des Weiteren stimmt die Anzahl der Protonen der Methylengruppe des Esters mit der der  $\text{Ar}_{\gamma}\text{OCH}_2$ -Gruppe überein. Die OH-Gruppe zeigt ebenso nur ein Signal, das ein Verhältnis zum Singulett der  $\alpha$ -Protonen von 2:1 aufweist und demzufolge zwei Protonen repräsentiert, die die selbe Umgebung haben. Im Gegensatz dazu zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **b** in Abbildung 3-2 für die OH-Funktionalität zwei Singuletts bei 5.77 und 5.75 ppm, die zueinander das Integrationsverhältnis von 2 : 1 haben. Verständlich wird die Aufspaltung für die OH-Funktion aus der Überlegung, dass die OH-Gruppe des Winkels, der mit zwei weiteren Winkeleinheiten verbunden ist, eine andere elektronische Umgebung sieht als jene, deren Winkel auf einer Seite an die Kette gekuppelt ist. Das Singulett für die  $\alpha$ -Protonen liefert zu dem Halbspektrum der  $\gamma$ -Protonen ein Verhältnis von 6 : 4, was man für Verbindung **35** aus dem Winkeltrimer auch erwartet. Im Einklang mit den Integrationsverhältnissen der bisher betrachteten Signale in Spektrum **b** steht auch jenes der Methylengruppe im Ester und der  $\text{Ar}_{\gamma}\text{OCH}_2$ -Gruppe, welches auf 6 : 4 bestimmt wurde.

Voraussetzung für den Ablauf der Dimerisierung der Winkeleinheiten **2** als Nebenreaktion bei der Sonogashira-Kupplung ist die Anwesenheit von Sauerstoff. Natürlich kann auch eine Pd-katalysierte Dimerisierung unter der Reduktion des  $\text{Pd}^{2+}$  zu  $\text{Pd}^0$  stattfinden, die aber in diesem Fall wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle spielt, da die Mengen an eingesetztem Pd hierfür zu klein sind. Daher wurde die Reaktionsführung so gestaltet, dass die Terphenyleneinheit **2** und Kette **29** in frisch destilliertem Piperidin gelöst wurden und anschließend der Sauerstoff durch Entgasen der Lösung entfernt wurde. Zu dieser entgasten Lösung wurden die Katalysatoren ( $\text{CuI}$  und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ) gegeben. Wie das oben beschriebene Experiment zeigte, kann es trotz sorgfältigen Entgasens in starkem Maße zur Dimerisierung der freien Acetylene kommen. Als mögliche Ursache wurde der Sauerstoff vermutet, der durch das

Öffnen des Reaktionsgefäßes während der Zugabe der Katalysatoren zur entgasten Lösung mit in die Reaktionsmischung eindringt. Infolgedessen wurde in der Arbeitsgruppe für weitere Experimente eine Apparatur entwickelt, die es erlaubt, die Katalysatoren der Reaktionslösung zuzugeben, ohne den Kolben zu öffnen (Abbildung 3-3).

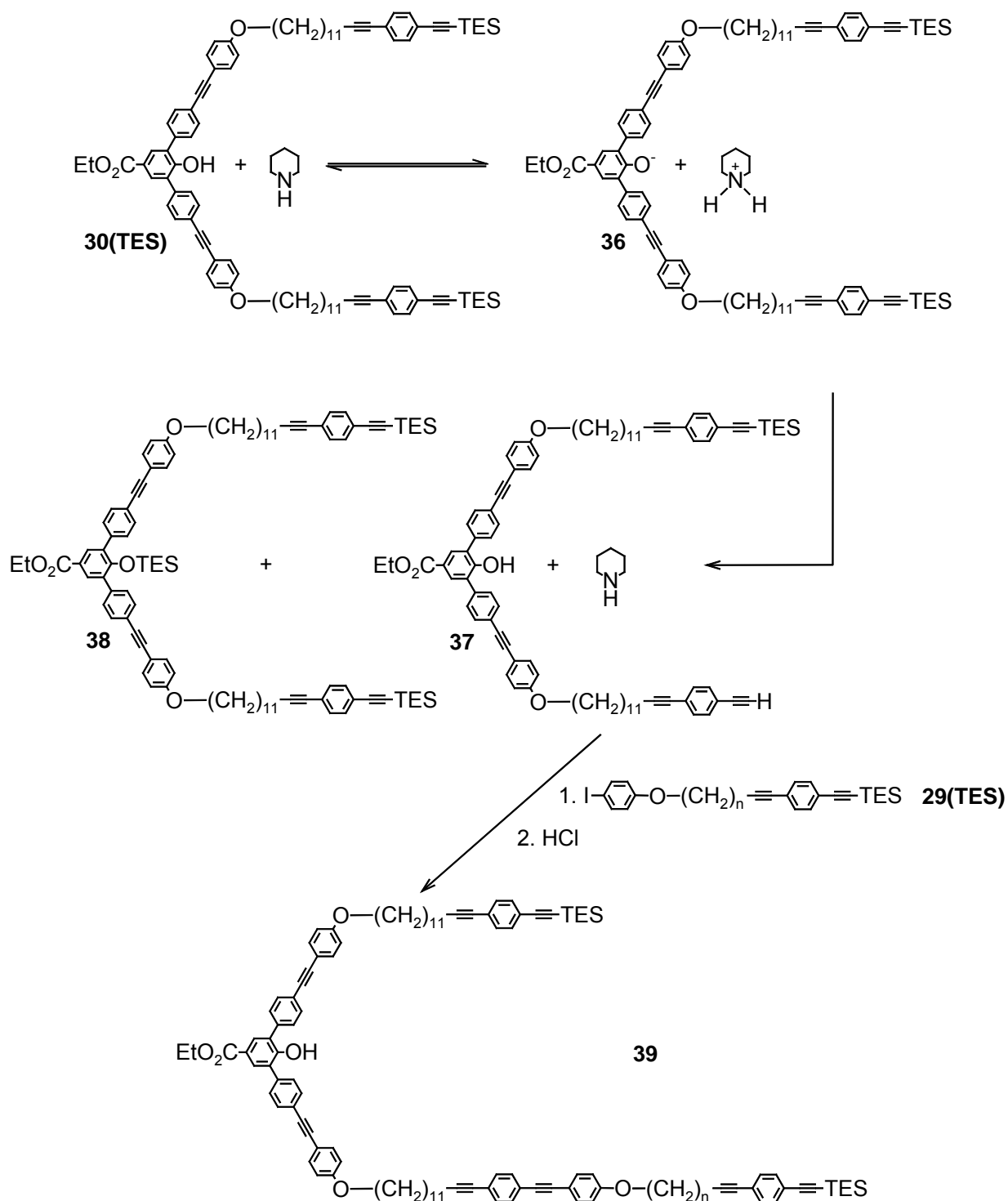


**Abbildung 3-3:** Versuchsaufbau für die Sonogashira-Kupplung.

Dafür wurde auf den verwendeten Zweihals- oder Schlenckkolben ein Y-Stück aufgesetzt, in das die Katalysatoren eingewogen wurden. Während die Piperidin-Lösung mit den darin gelösten Reaktanden entgast wurde, verblieben die Katalysatoren im Y-Stück. Die Zugabe der Katalysatoren erfolgte anschließend durch leichtes Kippen der Apparatur.

Ein weiterer Prozess, der möglicherweise während der Reaktion stattfindet, ist die teilweise Deprotonierung der phenolischen OH-Gruppe durch das Piperidin. Das so entstandene Phenolat **36** (Schema 3-4) wäre in der Lage, die geschützten Acteylene durch intermolekulare Reaktion bei der Verwendung der TES-Schutzgruppe zu desilylieren, so dass anschließend eine Alkynyl-Aryl-Kupplung von **37** mit einem weiteren Mol Kette **29(TES)** zu **39** erfolgen kann. Diese Nebenreaktion ließ sich erfolgreich durch die Wahl kurzer Reaktionszeiten (3 – 4 Stunden) unterdrücken, wie es auch schon im Fall der

TMS-Schutzgruppe gezeigt wurde<sup>[28]</sup>. Beim Einsatz der TIPS-Gruppe spielte diese Reaktion keine Rolle mehr, da offensichtlich die Nucleophilie des Phenolats zur Desilylierung der Acetylene nicht ausreicht. Auch Reaktionszeiten von bis zu 24 Stunden führten zu keinerlei Kettenverlängerung im Produkt, was durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte.

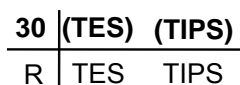
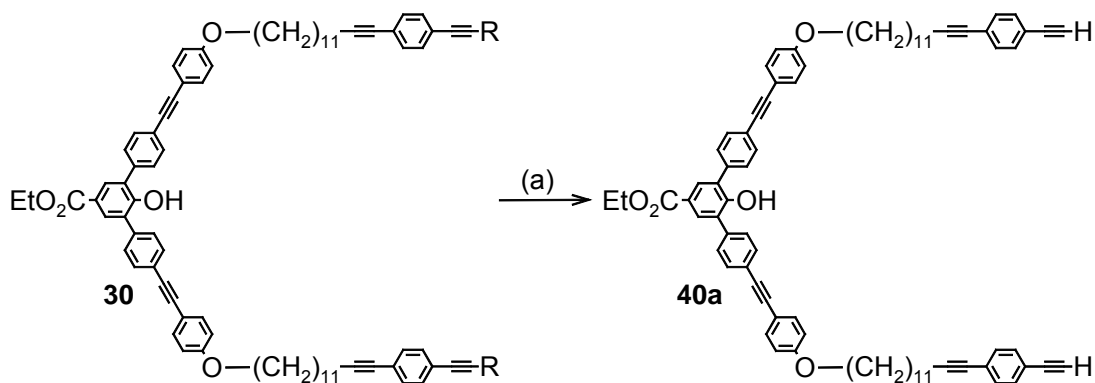


**Schema 3-4:** Vermuteter Ablauf der Kettenverlängerung.

### 3.3 Zyklus

#### 3.3.1 Zyklusvorstufe

Für die Darstellung des Zyklus, war es nun notwendig, die noch geschützten Funktionalitäten für die geplante Ringschlussreaktion, die Alkindimerisierung, freizusetzen.



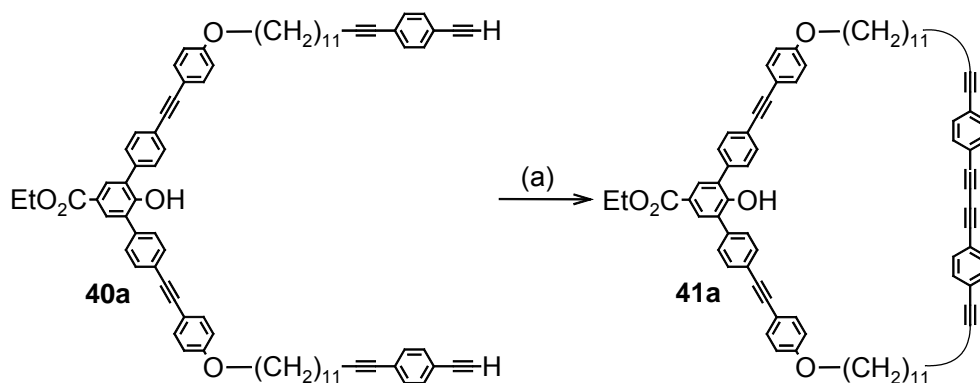
**Schema 3-5** : (a)  $n\text{Bu}_4\text{NF}$ , THF.

Zur Abspaltung der TES- oder TIPS-Gruppe wurde die Zyklusvorstufe in THF gelöst und bei Raumtemperatur  $n\text{Bu}_4\text{NF}$  zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden war die Reaktion vollständig und wurde wässrig-sauer aufgearbeitet. Um die Verfahrensweise weiter zu vereinfachen, wurde bei zukünftigen Experimenten die wässrig-saure Aufarbeitung durch das direkte Ausfällen von **40a** aus der Reaktionslösung substituiert. Hierzu wurde nach beendeter Abspaltung der Reaktionsmischung Salzsäure zur Neutralisation zugesetzt. Der Neutralisationspunkt ließ sich sehr einfach am Farbumschlag der Lösung erkennen. War die Farbe der alkalische Lösung durch die Bildung des Phenolats gelb-grün fluoreszierend, änderte sie sich durch die Zugabe der HCl auf farblos. Anschließend erfolgte das Ausfällen des Produktes durch Zugabe von Ethanol. Die Ausbeuten der Schutzgruppenabspaltung lagen zwischen 90 und 96%.



### 3.3.2 Zyklusdarstellung

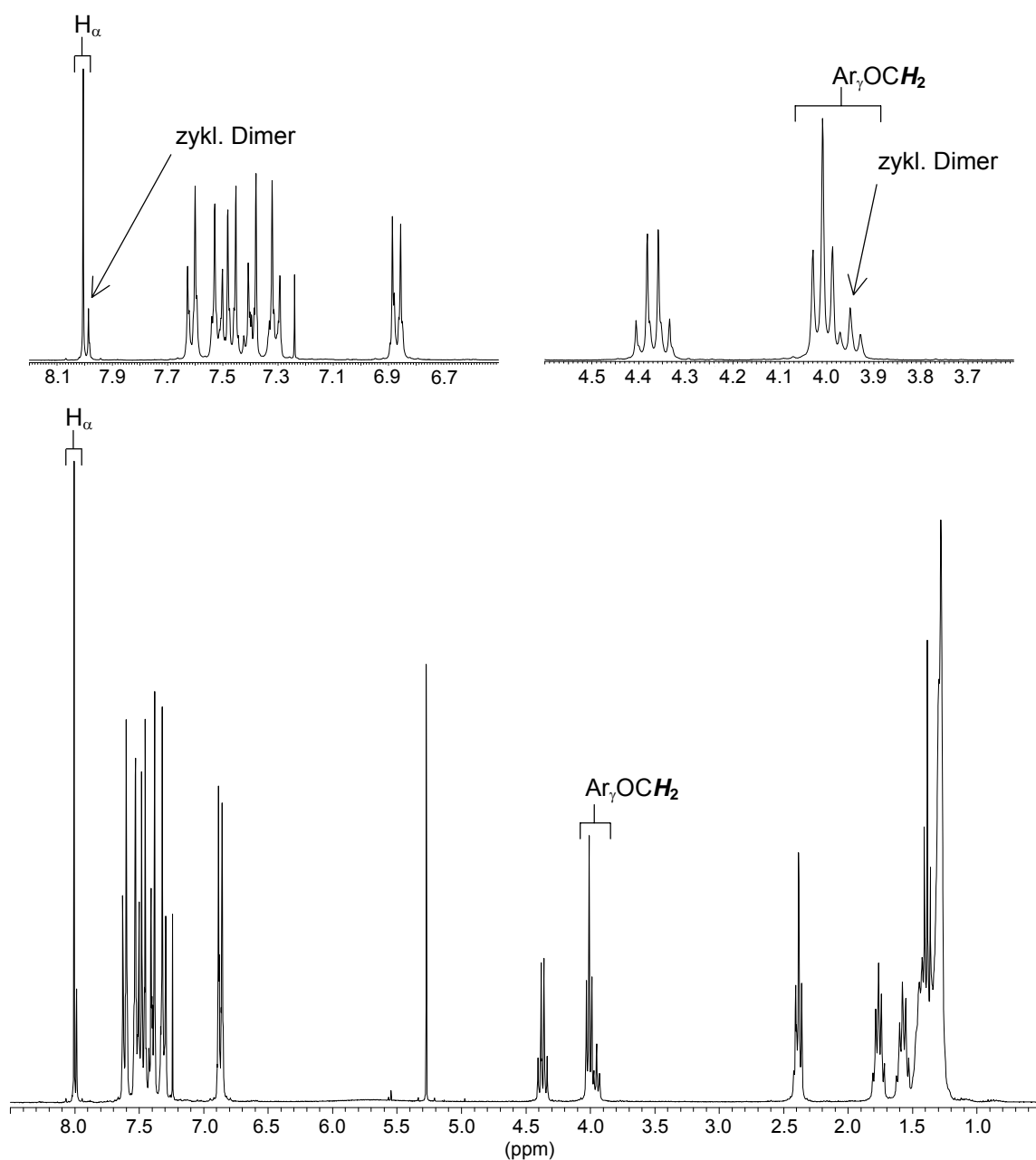
Zur Darstellung des Makrozyklus, der als Untereinheit eines [2]Catenans dienen soll, wurde die oxidative Alkindimersierung nach Breslow<sup>[47]</sup> angewendet. Als geeignete Bedingungen für den Ringschluss unserer Systeme hatte sich eine Lösung in Pyridin mit Cu(I)- und Cu(II)-chlorid bewährt.



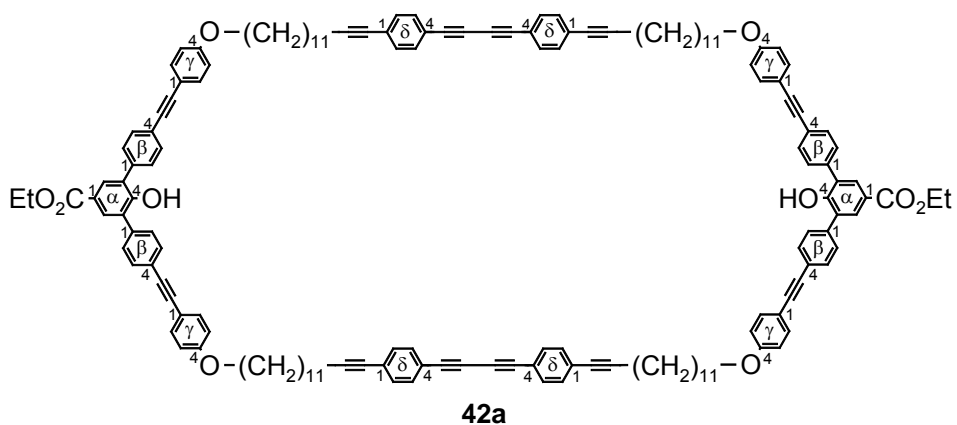
**Schema 3-6:** (a) CuCl, CuCl<sub>2</sub>, Pyridin.

Damit die intramolekulare Dimerisierung gegenüber der intermolekularen und der Polymerisation bevorzugt abläuft, wurde die Reaktion unter dem Ruggli-Zieglerische Verdünnungsprinzip<sup>[48]</sup> durchgeführt. Hierzu wurde eine Lösung von Zyklusvorstufe **40a** in Pyridin über einen sehr langen Zeitraum mit Hilfe einer Spritzenpumpe zu einem großen Volumen an Cu(I)-/Cu(II)-Suspension in Pyridin getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 24 Stunden gerührt, damit alle freien Acetylene vollständig abreagierten bzw. die Bildung möglichst langer oligomerer Anteile stattfand, um diese später einfacher vom gewünschten Makrozyklus **41a** abtrennen zu können.

Im Vergleich zum 87-gliedrigen Zyklus, dessen Zyklisierung bereits erfolgreich durchgeführt werden konnte<sup>[18,25]</sup>, wurde für den 67-gliedrigen Ring **41a** bei der Durchführung des Zyklisierungsexperimentes nach Schema 3-6 mehr Nebenprodukte erhalten. Die Analyse der Rohprodukte erfolgte sowohl durch NMR-Spektroskopie als auch durch Gel-Permeation-Chromatographie (GPC), auch Größenausschlusschromatographie genannt. Mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kann allerdings lediglich das Abreagieren der Acetylene erkannt werden, da die Ringbildung auf die Änderung der chemischen Verschiebung der anderen Protonen mit Ausnahme des  $\alpha$ -Protons und der Ar<sub>γ</sub>OCH<sub>2</sub>-Gruppe



**Abbildung 3-4:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der Zyklisierung ( $\text{CDCl}_3$ , RT, 300 MHz).



**Abbildung 3-5:** Zyklisches Dimer **42a**.

einen nicht detektierbaren bzw. keinen Einfluss hat. Auch bei den  $\alpha$ -Protonen, die in der Regel sehr empfindlich auf Änderungen im Molekül reagieren, ist die chemische Verschiebung so gering ( $< 0.02$  ppm), dass sich eine eindeutige Feststellung des Umsatzes sehr schwierig gestaltet. Was allerdings im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes (Abbildung 3-4) auffällt, ist ein zusätzliches Signal im Aromatenbereich bei 7.99 ppm neben dem Signal für die  $\alpha$ -Protonen des Zyklus **41a** (8.00 ppm) und ein weiteres Triplett bei 3.95 ppm neben dem der  $\text{Ar}_7\text{OCH}_2$ -Gruppe des Zyklus **41a** (4.01 ppm). Des weiteren scheint unter fast allen anderen Signalen im Spektrum ein zweiter Signalsatz von geringerer Intensität zu liegen. Das zusätzliche aromatische Signal bei 7.99 ppm ist weder der Zyklusvorstufe **40a** noch dem Zyklus **41a** zuzuordnen. Anders sieht dies bei dem zweiten Signal, dem Triplett, aus, das exakt auf das Triplett der  $\text{Ar}_7\text{OCH}_2$ -Gruppe der Zyklusvorstufe **40a** passt. Da aber sonst keinerlei Signale für die  $\alpha$ -Protonen bzw. die Acetylene der Zyklusvorstufe **40a** auftreten, kann dieses Signal nicht von der Zyklusvorstufe **40a** hervorgerufen werden. Die restlichen Signale sind aufgrund der geringen Intensität und der nur sehr kleinen Verschiebung relativ zu den entsprechenden Signalen des Zyklus **41a** nicht zu detektieren. Eine Möglichkeit, die die Präsenz dieser Signale erklären könnte, wäre die Bildung von oligomeren Anteilen bzw. die Bildung des kleinsten „Oligomeren“, des zyklischen Dimers **42a** (Abbildung 3-5). Wie später (vgl. Kap. 3.3.3) gezeigt werden konnte, repräsentieren diese Signale, sowohl das Singulett bei 7.99 ppm als auch das Triplett bei 4.01 ppm, in der Tat das zyklische Dimer **42a**.

Eine Methode, die sehr zuverlässig Auskunft über die Zusammensetzung des entstandenen Reaktionsproduktes erteilt, ist die GPC (Gel-Permeations-Chromatographie). Durch die GPC ist es möglich, ein Gemisch aus verschiedenen Verbindungen entsprechend der hydrodynamischen Volumina der einzelnen Komponenten aufzutrennen. Hierbei wird das Substanzgemisch über eine Säule geschickt, die es den einzelnen Molekülen ermöglicht, in die Poren des Säulenmaterials (stationäre Phase) einzudringen. Die Verweildauer „kleiner“ Moleküle auf dem Säulenmaterial ist länger, da ihnen entsprechend ihrer Größe mehr Poren zur Verfügung stehen als den „größeren“ Molekülen. Dadurch werden „kleine“ Moleküle später eluiert als die „größeren“

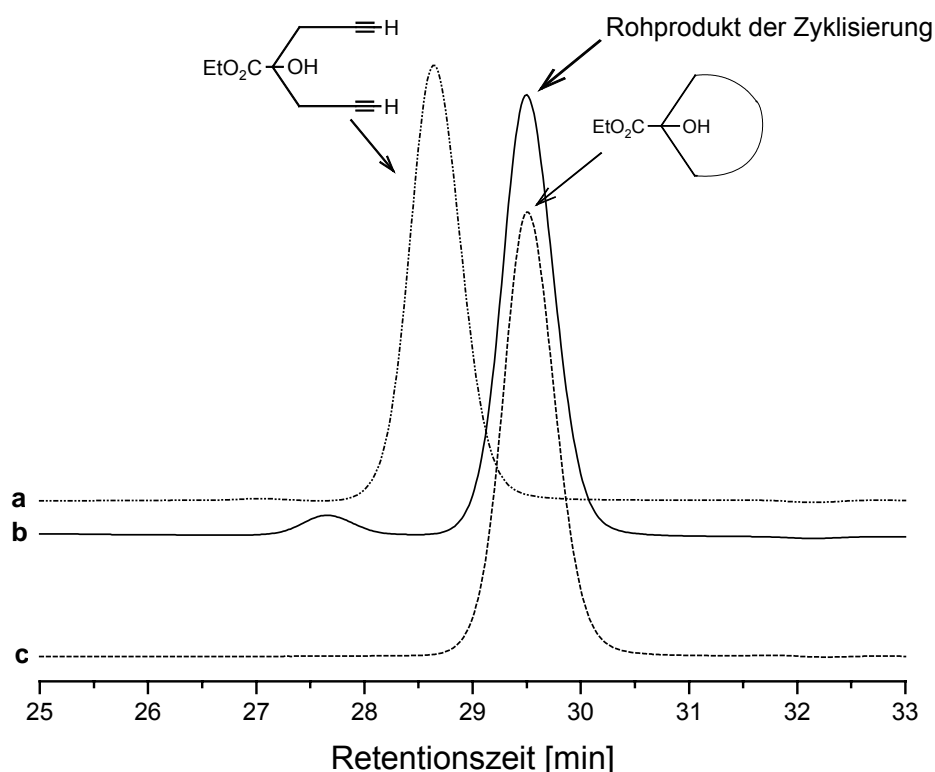
Komponenten. Bei der Zyklisierung wird eine Abnahme des hydrodynamischen Volumens des Produktes gegenüber der Ausgangsverbindung, der Zyklusvorstufe **40a**, erwartet. Demzufolge sollte sich für den Zyklus **41a** eine längere Elutionszeit (auch Retentionszeit genant) ergeben als für die Zyklusvorstufe **40a**. Kürzere Elutionszeiten als für die Zyklusvorstufe **40a** werden für zyklische oder nicht zyklische Oligomere erwartet.

Um der Frage nachzugehen, welche Kupfer-Konzentrationen, Zutropfzeiten und Verdünnungen für den Ringschluss am geeignetsten sind, wurden mehrere Experimente unter verschiedenen Konditionen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Versuche ergab zwei Reaktionsvorschriften (Exp. 1 und 2 in Tabelle 3-1), die jeweils einen extrem geringen Anteil an Oligomeren lieferten; auch die Menge des entstandenen zyklischen Dimers **42a** konnte auf weniger als 7% bestimmt werden ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt). Entsprechend Tabelle 3-1 wurde jeweils 1 g der Zyklusvorstufe in 100 bzw. 198 ml Pyridin gelöst und über 70 (Exp. 1) bzw. 56 Stunden (Exp. 2) durch eine Spritzenpumpe in die Suspension von Cu(I)- und Cu(II)-chlorid in Pyridin (1500 bzw. 500 ml) getropft. Zur besseren Lösung der Kupfersalze in Pyridin wurde die Suspension vor dem Zutropfen des Zyklusvorläufers 20 Minuten im Wasserbad auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach der wässrig-sauren Aufarbeitung zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes keine Signale für Acetylenprotonen mehr.

#	Zyklusvorstufe <b>40</b>			Kupfersuspension			Zutropfzeit [mmol/h]	Ausb.
	Menge [g]	mmol	Pyridin [mL]	Cu(I) [mmol]	Cu(II) [mmol]	Pyridin [mL]		
1	1.000	0.90	100	90	11	1500	0.013	813 mg (81%)
2	1.037	0.93	193	65	8	500	0.017	835 mg (81%)
3	2.074	1.87	386	130	17	1000	0.017	1.40 g (67%)
4	2.074	1.87	386	130	17	1000	0.017	1.36 g (66%)
5	3.000	2.71	558	181	23	1000	0.017	1.55 g (52%)

**Tabelle 3-1:** Experimente zur Zyklisierung.

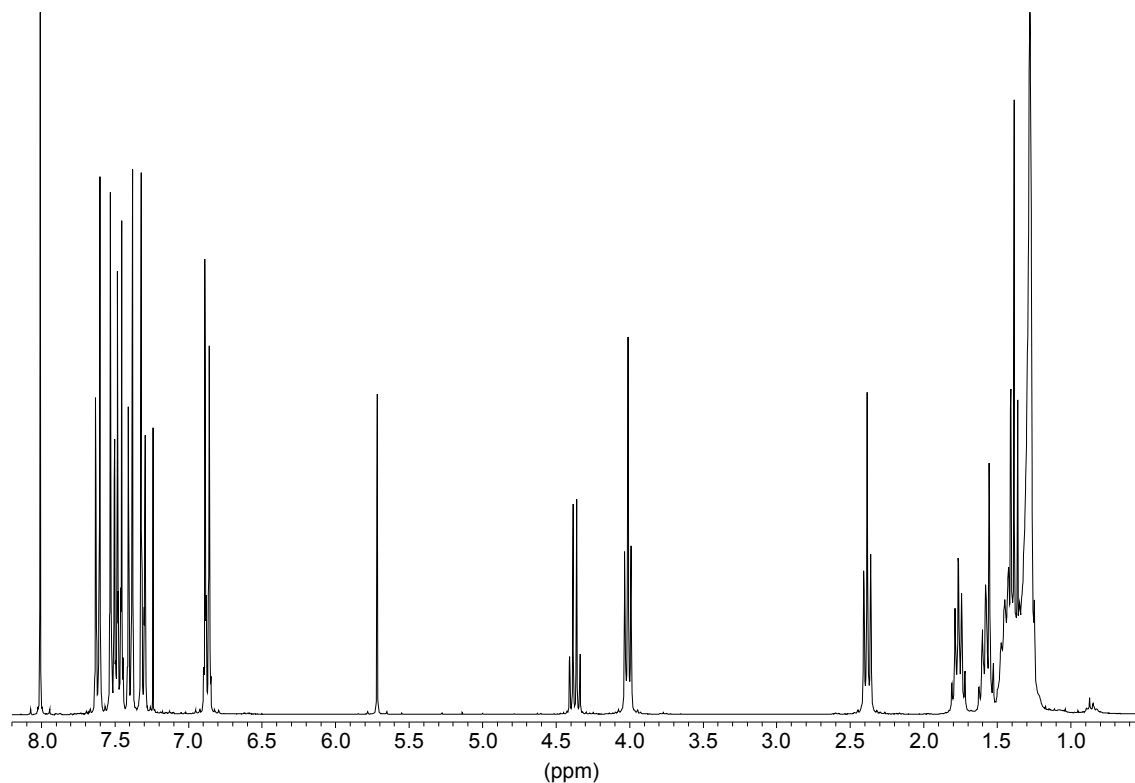
Die nur sehr geringe Bildung von Oligomeren und Dimer **42a** in den Experimenten 1 und 2 wurde durch GPC ermittelt.



**Abbildung 3-6:** GPC-Eluogramm der Zyklisierung (Exp. 2). (a) Zyklusvorstufe **40a**, (b) Rohprodukt der Zyklisierung, (c) isolierter Zyklus **41a**.

In Abbildung 3-6 sind die Eluogramme von Experiment 2 aufgetragen. In Kurve (b) ist ein dominierendes Signal zwischen 29 und 30 Minuten erkennbar, welches dem entstandenen Zyklus **41a** zuzuordnen ist. Wie erwartet, erhält man für den Zyklus **41a** eine längere Elutionszeit aufgrund des kleineren hydrodynamischen Volumens im Vergleich zur Zyklusvorstufe **40a**. Im Bereich zwischen 25 und 28 Minuten findet man die Elutionszeit der oligomeren Anteile, die während der Reaktion entstanden sind. Das signifikante Signal zwischen 27 und 28 Minuten stellt ein Molekül dar, welches ein größeres hydrodynamisches Volumen besitzt als Zyklus **41a** und Zyklusvorstufe **40a**. Wie durch spätere Experimente gezeigt werden konnte, handelt es sich hierbei um das zyklische Dimer **42a**. Kurve (c) zeigt das Eluogramm des isolierten Produktes **41a**. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Flash-Chromatographie über Kieselgel. Auf Grund des unterschiedlichen Laufverhaltens von Zyklus **41a**, Dimer **42a**

und Oligomeren, was höchstwahrscheinlich durch die unterschiedliche Anzahl der in den Molekülen vorhandenen OH-Gruppen determiniert wird, war es möglich, das gewünschte Produkt zu isolieren.

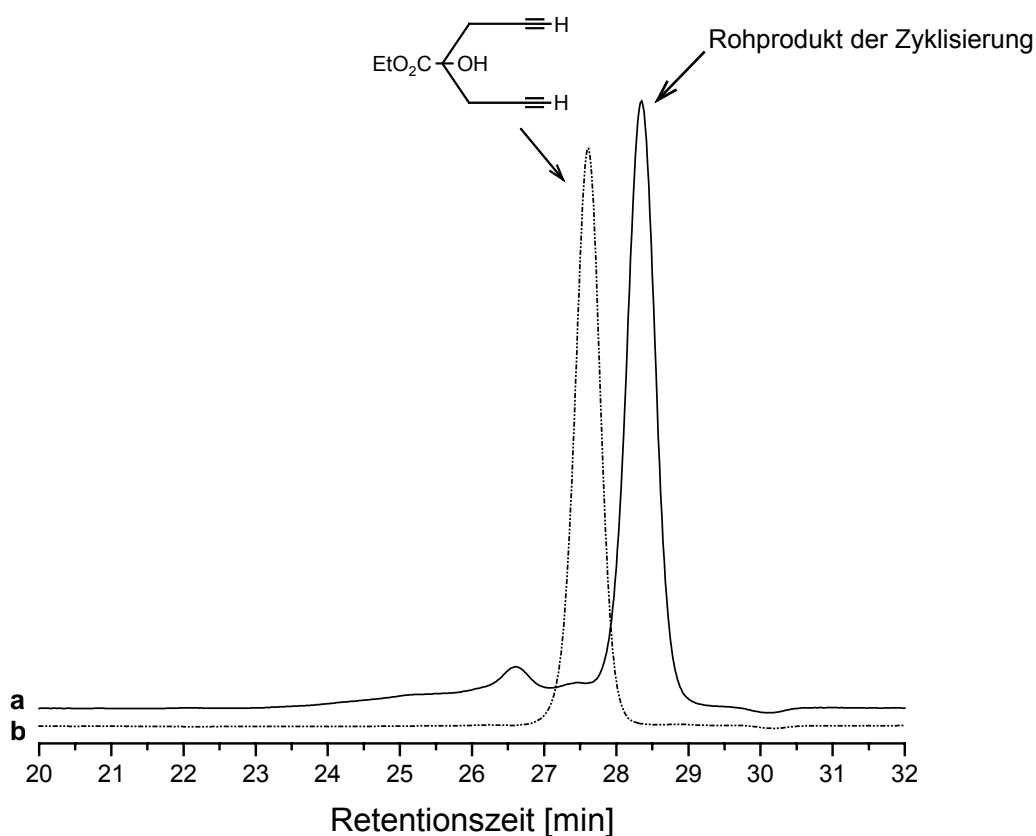


**Abbildung 3-7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten Zyklus **41a** nach der Chromatographie. ( $\text{CDCl}_3$ , RT, 300 MHz).

In Abbildung 3-7 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten Zyklus **41a** dargestellt. Das Spektrum zeigt eindrucksvoll, in welcher Reinheit der Zyklus **41a** dargestellt werden kann. Das Spektrum wurde aus der Produktfraktion des Zyklus **41a** nach der Chromatographie von Experiment 2 aufgenommen. Die detaillierte Zuordnung der Signale ist im experimentellen Teil erfolgt.

Im nächsten Schritt (Exp. 3 und 4 in Tabelle 3-1) wurde versucht, anhand der gefundenen Ergebnisse aus den Experimenten 1 und 2 die Menge des zu zyklisierenden Materials zu erhöhen. Dazu wurden die Zutropfzeit und die Lösungsmittelmenge für die Ausgangssubstanz entsprechend der größeren eingesetzten Menge (2.074 g) nach Experiment 2 hochgerechnet. Ebenso wurde mit der Cu(I)/Cu(II)-Suspension in Pyridin verfahren. Ziel war es, im

Idealfall genau so viel Ausgangsmaterial zuzutropfen wie abreagiert<sup>[49]</sup>. Da nicht bekannt ist, wie schnell die Zyklisierung erfolgt, konnte nur vermutet werden, dass es sich bei den gefundenen Zutropfzeiten aufgrund der hohen Ausbeuten um eine Einstellung handelt, die diese Bedingung sehr gut erfüllt. Das größere Reaktionsvolumen sollte dem Reaktionsverlauf nicht entgegenwirken, im Gegenteil sollte eine höhere Verdünnung die Bildung von Oligomeren unterdrücken. Die beiden Zyklisierungen lieferten leider lediglich eine Ausbeute von 67% bzw. 66%. Das GPC von beiden Experimenten (Abbildung 3-8) zeigt einen erheblichen Anteil an Oligomeren, was bei den halb so großen Ansätzen 1 und 2 nicht der Fall war.



**Abbildung 3-8:** GPC-Eluogramm der Zyklisierung (Exp. 4). (a) Zyklusvorstufe **40a**, (b) Rohprodukt der Zyklisierung.

Die Mengen an zyklischem Dimer **42a** ließen sich durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie auf 9% berechnen. Ursache für das hohe Maß der Oligomerenbildung könnte die lange Reaktionszeit sein. Wahrscheinlich konnte dadurch mehr Sauerstoff in die Reaktionsmischung eindiffundieren. Aus Experimenten, bei denen nicht unter Inertgasatmosphäre gearbeitet wurde, war bekannt, dass es zu einer

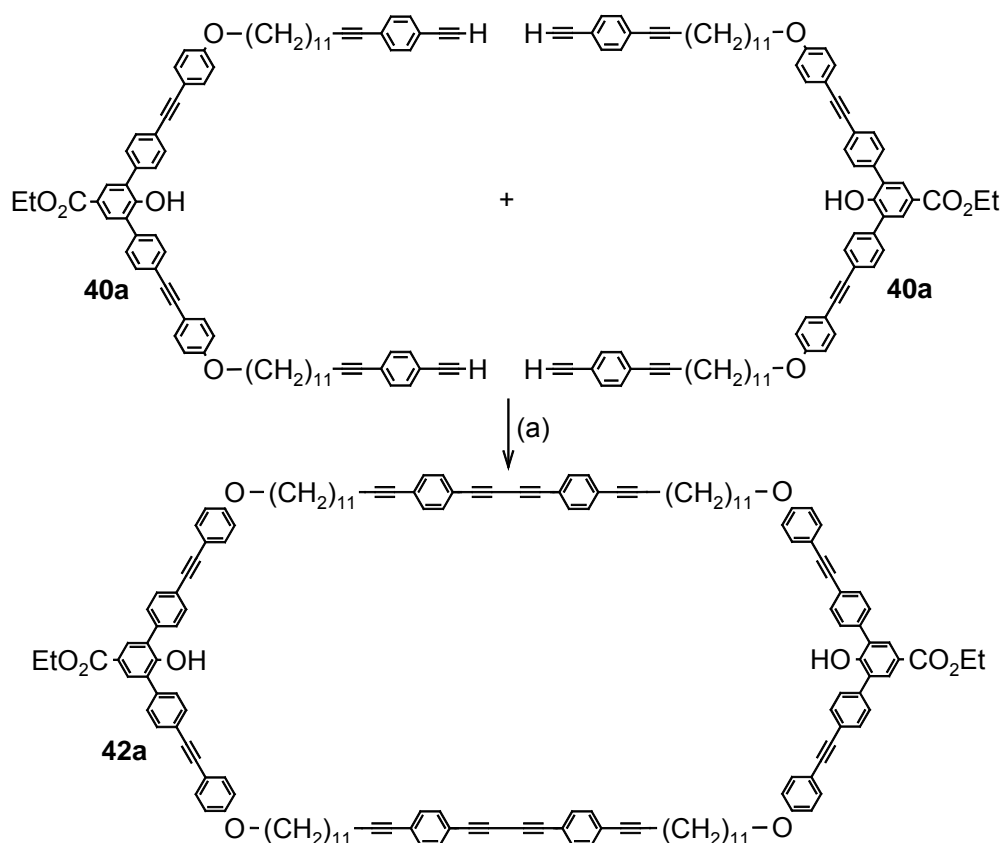
verstärkten Bildung von Oligomeren und nicht des Zyklus kommt. Wahrscheinlich führt die Präsenz von Sauerstoff zu einer Verlangsamung der Reaktion, wodurch die intermolekulare gegenüber der intramolekularen Dimerisierung in den Vordergrund rückt. Die mögliche Ursache für die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit könnte in der Störung der Cu(I)-Konzentration durch Sauerstoff liegen ( $\text{Cu}^+ \Rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ), die vermutlich wesentlich verantwortlich für die Initiierung der Reaktion ist<sup>[50]</sup>. Andererseits wurden in der Arbeitsgruppe bei Experimenten zur Darstellung des 87-gliedrigen Zyklus Beobachtungen gemacht, die eine konträre Aussage des eben beschriebenen Sachverhaltes lieferten. Aus zwei unabhängig voneinander ausgeführten Ansätzen resultierten trotz sorgfältigen Entgasens der Reaktionsmischungen hierbei Rohprodukte, bei denen nur sehr wenig Zyklus entstanden war, einige Oligomere und noch ein erheblicher Teil an Ausgangsmaterial aber vorhanden war. Dabei wurde die Ansatzgröße jeweils auf 1 g gewählt<sup>[51]</sup>. Das gleiche unerfreuliche Ergebnis wie bei Experiment 3 und 4 ergab auch Experiment 5 in Tabelle 3.1, das mit noch größeren Mengen an Ausgangsmaterial (3 g) durchgeführt wurde, wobei hier zusätzlich getestet wurde, inwiefern die Menge an Lösungsmittel verringert werden kann. Alle anderen Komponenten wurden entsprechend der größeren Menge an Ausgangsmaterial hochgerechnet. Auch für diese Ansatzgröße gibt es vergleichbare Experimente am 87-gliedrigen System. So wird in der Dissertationsschrift von Ö. Ünsal eine Zyklisierung von 3 g Zyklusvorstufe beschrieben, die mit einer Ausbeute von 87% zum Zyklus führte. Ein ähnliches Ergebnis erhielt M. R. Shah, dem es gelang, aus einer Zyklisierungsreaktion mit 3.1 g Zyklusvorstufe das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 80% zu isolieren.

Als Konsequenz aus diesen „großen“ Ansätzen für den 67-gliedrigen Zyklus **41a** wurden zukünftig für dessen Darstellung lediglich Mengen von maximal bis zu einem Gramm nach den Vorschriften der Experimente 1 und 2 eingesetzt. Die Ausbeuten dieser Experimente bewegten sich zwischen 72 und 84%, wobei teilweise auch aus diesen Experimenten Rohprodukte mit erheblichen Anteilen an Oligomeren resultierten, die die Ausbeute auf 66 – 67% drückten, was verdeutlicht, dass noch nicht alle die Reaktion beeinflussenden Parameter verstanden worden sind.



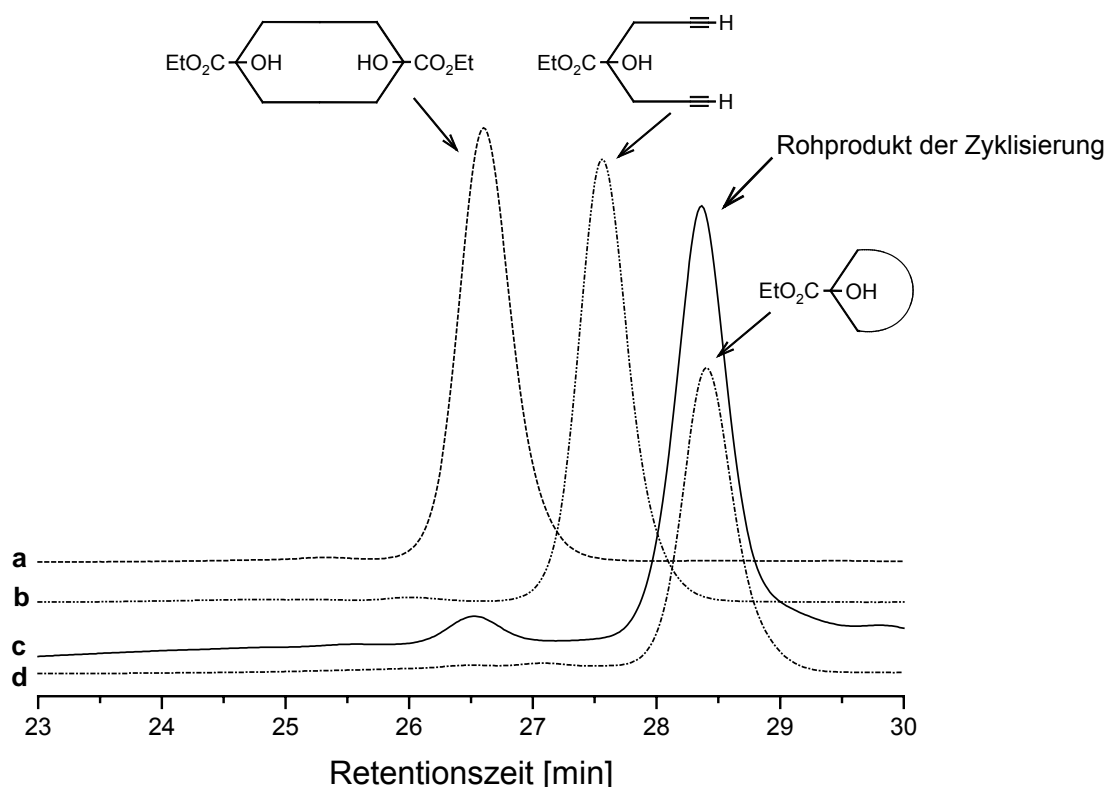
### 3.3.3 Isolierung des zyklischen Dimers

Mehrere Male wurde im Diskussionsverlauf über die Zyklisierungsreaktion die Bildung eines zyklischen Dimers **42a** angesprochen, also des kleinst möglichen Oligomers, was durch die intermolekulare Reaktion von zwei Zyklusvorstufen **40a** entsteht (Schema 3-7).



**Schema 3-7:** (a)  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ , Pyridin, Pseudohochverdünnung.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der Zyklisierung tauchten die bereits angesprochenen zusätzlichen Signale auf (vgl. Abb. 3-4). Es lag die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um das zyklische Dimer **42a** handelt. Um eine Charakterisierung dieser Verbindung vorzunehmen wurde versucht, aus einem der zahlreichen Zyklisierungsexperimente das Dimer zu isolieren. Hierzu war das Rohprodukt des 3 g großen Ansatzes eine hervorragende Ausgangssituation, da einerseits viel Material vorhanden war, andererseits aber auch nach Aussage des GPC's sehr viel Dimer **42a** entstanden war.

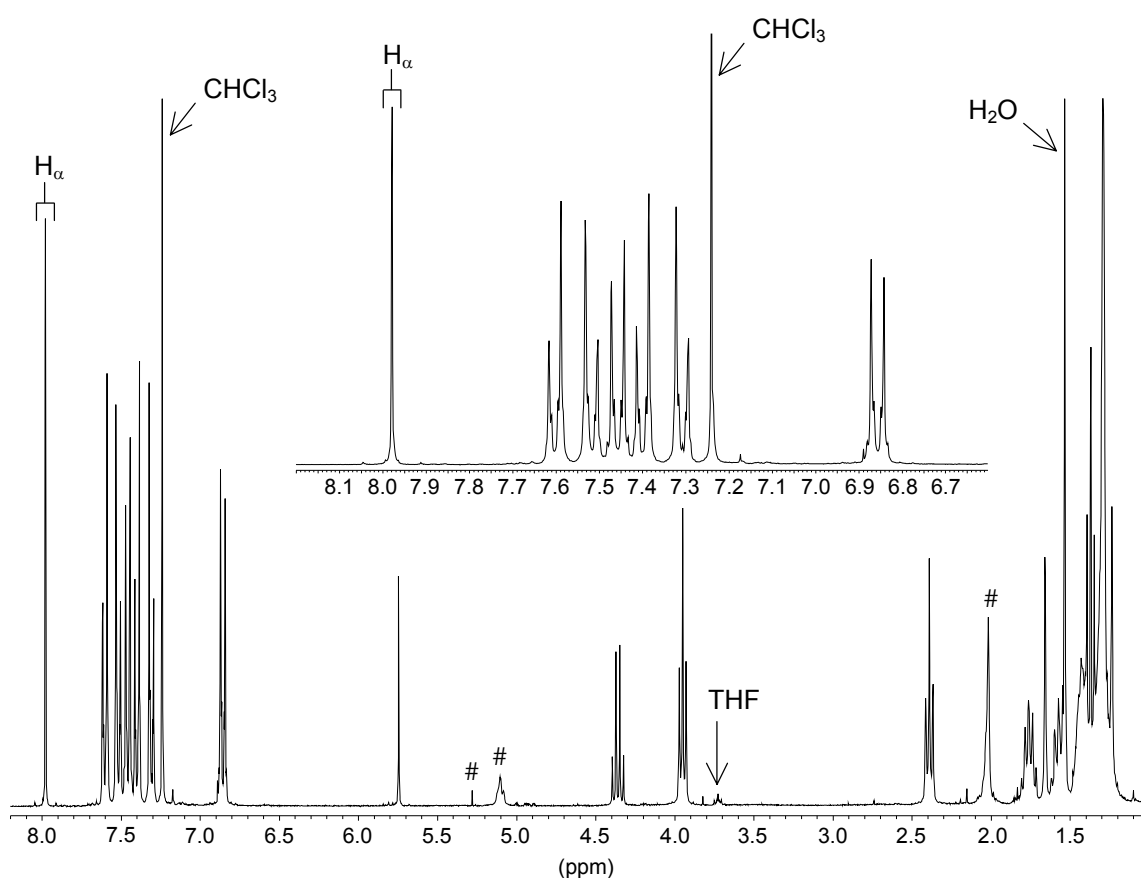


**Abbildung 3-9:** GPC-Elugramm der Zyklisierung (Exp. 5). (a) Isoliertes Dimer **42a**; (b) Zyklusvorstufe **40a**; (c) Rohprodukt der Zyklisierung; (d) Isolierter Zyklus **41a**.

Die im GPC-Elugramm in Abbildung 3-9 aufgetragene Kurve (c) zeigt die Produktzusammensetzung des Rohproduktes der Zyklisierung. Im Elutionszeitraum zwischen 23 und 27.5 Minuten lassen sich die Anteile an Oligomeren finden. Das Signal bei 26.5 min scheint dem zyklischen Dimer **42a** zuzuordnen zu sein. Daneben sind zum Vergleich das Elugramm der Zyklusvorstufe (Kurve b) und die Elugramme der durch Flasch-Chromatographie aus dem Rohprodukt isolierten Komponenten, das Dimer **42a** (Kurve a) und der Zyklus **41a** (Kurve d), aufgetragen. Kurve (a) lässt eindeutig erkennen, dass das Dimer **42a** aus dem Zyklisierungsprodukt isoliert werden konnte, wobei sich auch die oligomeren Anteile aus der Dimerfraktion weitestgehend abtrennen ließen.

Die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Dimerfraktion (Abb. 3-10) offenbarte allerdings die Kontamination des Produktes mit Verunreinigungen

(#), die höchstwahrscheinlich aus dem Petrolether stammten. Ein Umfällen, mit dem normalerweise die Entfernung solcher Kontaminationen möglich ist, schien wegen der geringen Substanzmenge nicht sinnvoll zu sein. An Hand des Aromatenbereiches, der in Abbildung 3-10 noch einmal gespreizt wurde, lässt sich eindeutig nachweisen, dass das Produkt keinen Zyklus **41a** mehr enthält. Für die sensitiven  $\alpha$ -Protonen kann nur ein Signal gefunden werden, welches eine andere chemische Verschiebung als das  $\alpha$ -Signal des Zyklus **41a** aufweist. Ein Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zwischen zyklischem Dimer **42a** und Zyklus **41a** wird in Kapitel 5 diskutiert.



**Abbildung 3-10:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aus der Zyklisierung isolierten Dimers **42a**; (#) Verunreinigungen aus dem Petrolether; ( $\text{CDCl}_3$ , RT, 300 MHz).

Allerdings sei schon an dieser Stelle bemerkt, dass die NMR-Spektren des aus der Zyklisierung isolierten Dimers vollständig mit denen des Dimers übereinstimmen, was aus der in Kapitel 5 beschriebene gezielte Synthese erhalten wurde.

Die Aufnahme eines FD-Massenspektrums der isolierten vermuteten Dimerverbindung **42a** untermauerte die Annahme der Struktur (Tabelle 3-2). Im FD-Massenspektrum der isolierten Verbindung können Signale für die einfach bis vierfach geladenen Massen des zyklischen Dimers **42a** gefunden werden.

Ion	m/z (ber.)	m/z (exp.)	Intensität I
M <sup>+</sup>	2210.933	2210.3	2.0·10 <sup>6</sup>
M <sup>2+</sup>	1105.467	1104.7	1.28·10 <sup>6</sup>
M <sup>3+</sup>	736.988	736.4	3.06·10 <sup>5</sup>
M <sup>4+</sup>	552.733	552.3	3.04·10 <sup>6</sup>

**Tabelle 3-2:** Ergebnisse der FD-MS an der isolierten Verbindung

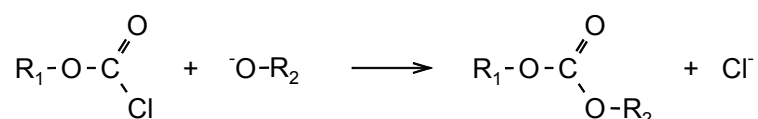
Vergleicht man die Massenspektren zwischen Dimer **42a** und Zyklus **41a**, lassen sich die beiden Verbindungen nur durch das Signal für die dreifach geladene Masse des Dimers **42a** ( $m/z = 736.988$  g/mol) unterscheiden, was im Massenspektrum des Zyklus **41a** nicht auftritt. Das Signal im FD-Massenspektrum des Zyklus **41a** bei  $m/z = 2210$ , entspricht im Zyklus  $2(M^+)$  und lässt sich durch Aggregatbildung erklären.

## 4. Synthese des [2]Catenans

### 4.1 Herstellung eines Moleküls zum Aufbau eines kovalenten Templats

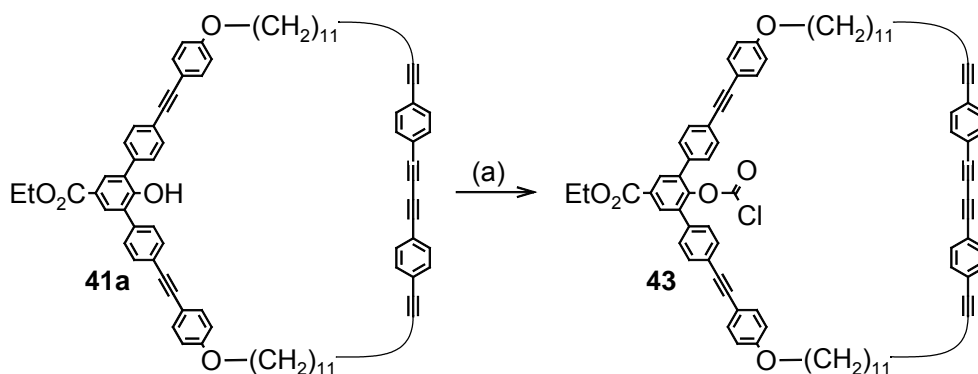
Der wesentliche Schritt auf dem Weg zum [2]Catenan ist die Präorganisation der beiden Catenanuntereinheiten, die so erfolgen muss, dass beide Einheiten in einem Zustand geometrisch fixiert werden, aus dem heraus es möglich wird, ineinanderhängende Ringe zu bilden. Die Folge, die sich daraus auf molekularer Ebene ergibt, ist die intraanulare Konformation der Kette **a** relativ zum Zyklus **b** (vgl. Schema 1-3).

In der Arbeitsgruppe von A. Godt wurde zur Lösung dieses Problems ein kovalentes Templat in Form eines Carbonats entwickelt<sup>[17]</sup>. Als Voraussetzung, ein solches Templat bilden zu können, war es notwendig, den Zyklus **41a** zu derivatisieren, um eine Hilfsbindung für die Anordnung der Catenanuntereinheiten mit einer weiteren Untereinheit für das Catenan, in unserem Fall einer Zyklusvorstufe **40a**, zu erhalten. Ein wesentliches Kriterium dieser Hilfsbindung musste sein, dass sie später selektiv zu spalten ist, ohne weitere Funktionalitäten innerhalb des Catenan-Moleküls dabei zu beeinflussen. Die Reaktion eines Chlorameisensäureesters mit einem Phenolat erschien geeignet, um das Carbonat zu erhalten (Schema 4-1).



**Schema 4-1:** Bildung eines Carbonats.

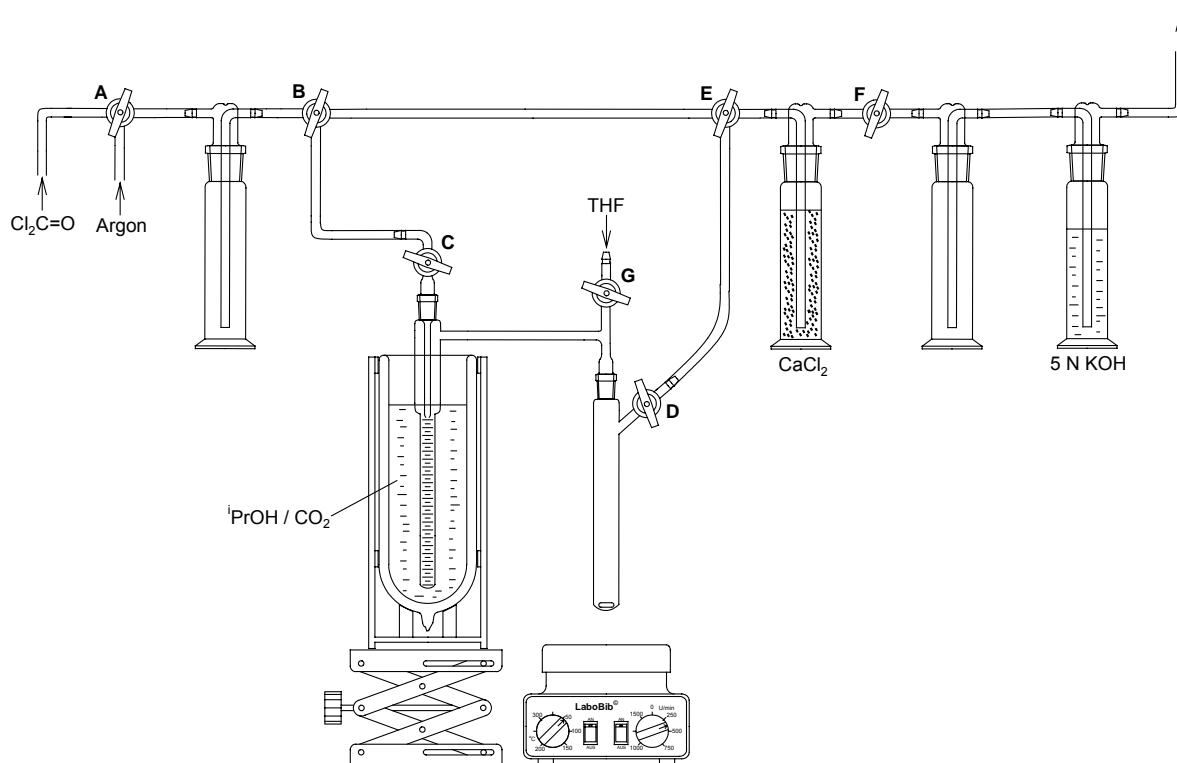
Dazu wurde die phenolische OH-Gruppe des Zyklus **41a** mit Phosgen in THF in Gegenwart von Diisopropylethylamin (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NEt) als Base in den Chlorameisensäureester **43** überführt (Schema 4-2). Da die Reaktion aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des Phosgens und des Chlorameisensäureesters **43** unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden musste und Phosgen bei Raumtemperatur gasförmig ist, wurde für die Reaktionsführung eine spezielle Apparatur entwickelt, die insbesondere der extremen Giftigkeit des Phosgens<sup>[52,53]</sup> Rechnung trägt.



**Schema 4-2:** (a) Phosgen,  $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ , THF.

Die Apparatur sollte für das Phosgen möglichst kurze Wege aufweisen, damit der Verbrauch gering gehalten werden konnte und dadurch später weniger vernichtet werden musste. Des weiteren war die Anlage so zu gestalten, dass ein Spülen der gesamten mit Phosgen kontaminierten Teilstücke möglich war, ohne die Spüleinrichtung erst durch großen Aufwand und möglicherweise Öffnen der Apparatur an die Anlage anschließen zu müssen. Der daraus entstandene Aufbau ist in Abbildung 4-1 dargestellt: Das Kernstück der Anlage stellt eine graduiertes Gefäß dar, an dessen oberem Ende ein Einleitungsrohr mit einem Absperrhahn (C) angebracht ist, was zum Einkondensieren des Phosgens dient. Über eine Brücke ist das Gefäß mit einem Schlenckrohr verbunden, das als Reaktionsgefäß dient. Oberhalb des Schliffes des Schlenckrohres ist ein Glasrohr mit Absperrhahn (G) installiert, das die Zugabe von Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß erlaubt. Vor das Kondensationsgefäß ist eine Sicherheitswaschflasche geschaltet, die ein mögliches Zurückfließen von bereits flüssigem Phosgen bei zu hohem Flüssigkeitsstand im graduierten Glasrohr in die Phosgenvorratsflasche verhindert. An den Ausgang des Schlenckrohres (D) schließt sich unmittelbar eine Folge von Waschflaschen zur Vernichtung von nicht abreagiertem Phosgen an. Die erste Waschflasche ist mit Calciumchlorid gefüllt, das das Eindringen von Feuchtigkeit in die Apparatur aus der Vernichtungslösung unterbindet. Als nächstes wird eine Sicherheitswaschflasche durchlaufen, die eventuell zurückgezogene Vernichtungslösung auffängt. Die letzte Waschflasche ist mit 5N KOH Lösung gefüllt, die zur Vernichtung des eintretenden Phosgengases diente. Das Verbindungsrohr zwischen den Hähnen **B** und **E** ermöglicht das Abkoppeln der

Reaktionsapparat nach der Phosgeneinleitung und das sofortige Spülen der restlichen Anlagenteile mit Argon. Der zwischen den Waschflaschen eingefügte Hahn **F** wird nach beendeter Reaktionsdurchführung geschlossen. Er koppelt die wässrige Vernichtungslösung von der restlichen Apparatur ab und verhindert das Eindringen von Feuchtigkeit sowie den schnellen Verbrauch des Calciumchlorids.



**Abbildung 4-1:** Entwickelte Apparatur zur Phosgenierung.

Zu Beginn des ersten Experimentes wurden das zur Phosgenkondensation vorgesehene Glasrohr und das Schlenckrohr unter Argonstrom ausgeheizt. Zur Detektion eventuell austretenden Phosgens aus der Apparatur wurden Filterpapiere mit einer Lösung aus Diphenylamin und 4-Dimethylaminobenzaldehyd in Ethanol als Indikator<sup>[54]</sup> getränkt und an der Apparatur angebracht. Tritt Phosgen aus, dann verfärben sich die präparierten Filterpapiere bereits bei sehr kleinen Phosgenkonzentrationen intensiv gelb. Für die Reaktionsführung wurde zunächst das benötigte Phosgen in dem graduierten Glasrohr einkondensiert. Phosgen hat einen Siedepunkt von 8 °C, weshalb eine Kühlung mit Isopropanol / Trockeneis gewählt wurde. Dazu wurde Hahn **C** geöffnet und die Hähne **A** und **B** für die Phosgeneinleitung in das

graduierte Gefäß eingestellt. Während der Einleitung blieb Hahn **G** geschlossen, Hahn **D** musste geöffnet sein, um eventuellen Überdruck entweichen zu lassen. Ebenso musste Hahn **E** geöffnet werden und Hahn **F** so eingestellt sein, dass der Überdruck durch die Vernichtungslösung aus der Anlage entweichen konnte. Das beginnende Einkondensieren des Phosgengases konnte man anhand der geringer werdenden Blasenbildung in der KOH-Waschflasche erkennen. War die gewünschte Menge Phosgen im Glasrohr kondensiert, wurde zuerst das Ventil der Phosgenvorratsflasche geschlossen und unmittelbar danach auch Hahn **C** und **D**. Anschließend konnte damit begonnen werden, das in den Schläuchen zurückgebliebene Phosgen mit Argon herauszuspülen. Dazu wurde Hahn **A** auf die Einleitung von Argon umgestellt und die Hähne **E** und **F** auf Direktdurchleitung, so dass das Argon die Strecke A-B-E-F reinigen konnte.

Zur Überführung des Phosgens in das Schlenckrohr wurde der Dewar mit der Kühlflüssigkeit nun unter dieses gestellt und das Phosgen durch leichtes Anföhnen des graduierten Gefäßes quantitativ in das Schlenckrohr überführt (Die Hähne **C**, **G** und **D** sind während dieses Vorganges geschlossen zu halten!). War das gesamte Phosgen im Schlenckrohr kondensiert, wurde der Dreiwegehahn **E** für alle drei Richtungen sowie auch Hahn **D** geöffnet. Durch die zuvor begonnene Spülung der Apparatur konnte jetzt Argon in das Reaktionsgefäß strömen. Im nächsten Schritt wurde dem Phosgen THF zugesetzt, indem man Hahn **G** öffnete und im Argon-Gegenstrom durch eine Spritze mit Kanüle die entsprechende Menge THF in das Reaktionsgefäß einbrachte. Nach ca. 1 Minute wurde das Kühlbad entfernt, und man ließ die THF-Phosgen-Lösung auftauen. Dabei wurde Hahn **D** offen gelassen. War die Lösung auf Raumtemperatur gekommen, konnte das Abkoppeln des Schlenckrohres von der Anlage erfolgen, indem man Hahn **B** auf Durchgang für alle drei Richtungen stellte und Hahn **C** öffnete. So war gewährleistet, dass aus beiden entstehenden Öffnungen ein Argonstrom entwich und keine Feuchtigkeit in die Anlage eindringen konnte. Das Schlenckrohr wurde nach dem Abhängen mit einem Stopfen geschlossen, und die Phosgenbrücke erhielt ein neues, ausgeheiztes Schlenckrohr. Damit die Anlagenspülung fortgesetzt werden konnte, wurden das Reaktionsgefäß mit der THF-Phosgen-Lösung an eine

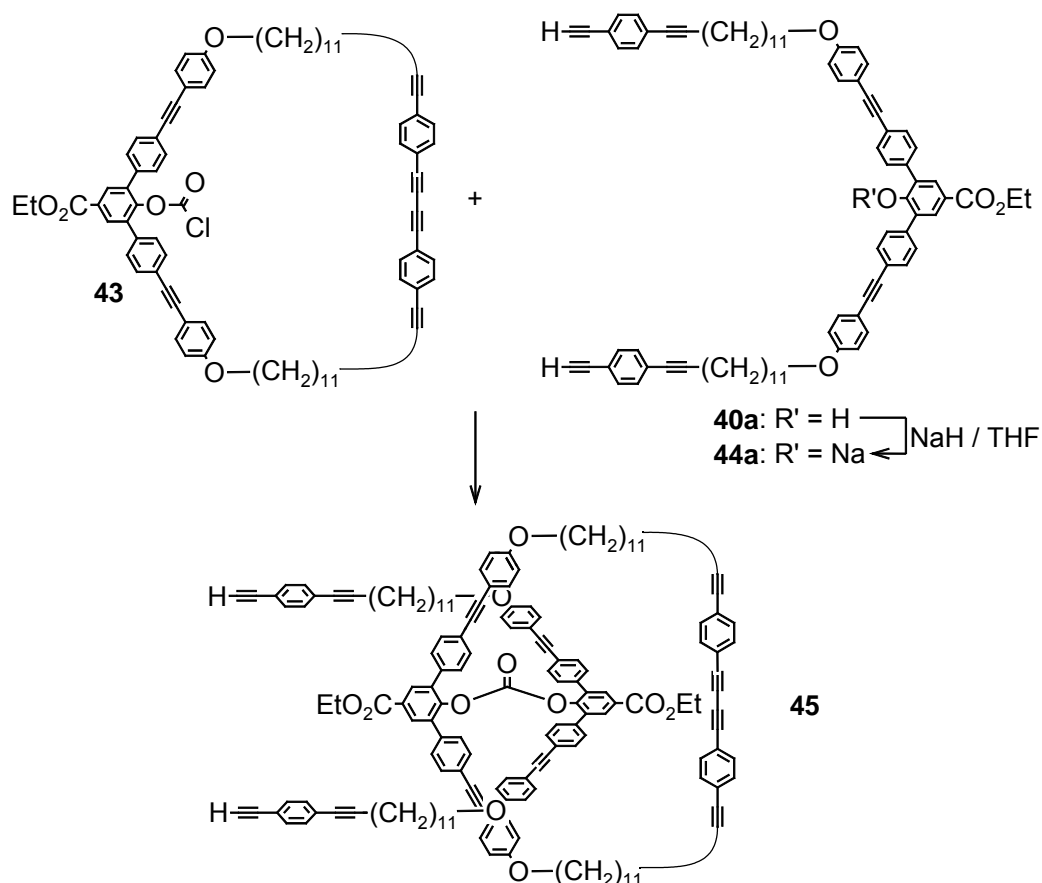


herkömmliche Wechselhahnanlage sowie der Schlauch zum Hahn **E** an das neue Schlenckrohr angeschlossen.

Der Reaktionslösung wurden anschließend der ungelöste Zyklus und das Diisopropylethylamin zugesetzt. Nach ca. 5 bis 10 Minuten entstand ein weißer Niederschlag. Nach weiteren drei Stunden wurde wässrig-sauer aufgearbeitet. Einige Experimente wurden auch über Nacht gerührt, was jedoch weder einen negativen noch einen positiven Einfluss auf die Produktbildung hatte. Bei der Aufarbeitung war zu beachten, dass vor dem Zusatz der HCl der Reaktionsmischung ausreichend Diethylether zugefügt wurde, damit das hydrolyseempfindliche Zielmolekül **43** durch die etherische Phase ausreichend vor Wasser geschützt wurde. Das gewünschte Produkt **43** wurde fast quantitativ erhalten (97%). In einigen Fällen waren im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in den Bereichen zwischen 4.4 und 4.2 sowie zwischen 3.4 und 3.2 noch Signale zu erkennen, die vermutlich Restbestandteilen des Amins zuzuordnen waren. Zur weiteren Verarbeitung musste das erhaltene Produkt **43** nicht weiter gereinigt werden.

#### 4.2 Präorganisation der Catenanuntereinheiten

Nach dem oben beschriebenen Verfahren war es möglich, die zur Herstellung der Hilfsbindung notwendige Chlorocarbonat-Funktion in das Zyklusmolekül **41a** einzuführen. Im kommenden Schritt musste versucht werden, den nach Schema 4-1 beschriebenen Syntheseweg zu realisieren und die Hilfsbindung aufzubauen. Ein ähnliches Experiment wurde bereits zum Aufbau des 87-gliedrigen Catenans **1** mit der entsprechenden geschützten Zyklusvorstufe **40a** durchgeführt<sup>[18]</sup>. Jetzt sollte versucht werden, die ungeschützte Zyklusvorstufe in den Zyklus **41a** einzufädeln (Schema 4-3), da aufgrund der Einführung der TIPS-Schutzgruppe eine selektive Abspaltung dieser am Prärotaxan **45** ohne die gleichzeitige Spaltung der Carbonatbindung nicht möglich wäre und die Abspaltung der TES-Schutzgruppe ebenfalls stets in geringem Maße von der Carbonatspaltung begleitet wurde. Um den nukleophilen Angriff des Phenols der Zyklusvorstufe **40a** am Carbonylkohlenstoff des Chlorocarbonats **43** zu erleichtern, wurde die OH-Gruppe durch den Einsatz von Natriumhydrid in das Natriumphenolat **44** überführt<sup>[17]</sup>.



**Schema 4-3:** (a) THF.

Als Natriumhydrid wurde eine 60%ige Suspension in Mineralöl gewählt. Das Einwiegen der Suspension in das Reaktionsgefäß musste sehr schnell erfolgen, um die Hydrolyse des Natriumhydrids durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Anschließend wurde THF zugesetzt und das eingewogene Natriumhydrid suspendiert. Während bzw. nach der Zugabe des THF zur NaH-Suspension durfte keine Gasentwicklung (Wasserstoff) erkennbar sein, was die Folge einer Hydrolyse des Natriumhydrids bedeutet hätte. Der Einsatz des Natriumhydrids erfolgte in einem 5%igen Überschuss, da sich bei den kleinen Mengen (z.B. 60 mg) die vollständige Unterbindung der Hydrolyse nur schwer realisieren ließ. Gerade deshalb war bei der Verwendung der ungeschützten Zyklusvorstufe **40a** sorgfältig darauf zu achten, inwiefern bei zusätzlicher Deprotonierung der freien Acetylene parallel zur Natriumphenolatbildung die entstandenen Acetylide mit dem Phenolat in Konkurrenz um das Chlorocarbonat treten. Da jedoch die Acidität der phenolischen OH-Gruppe

gegenüber der terminalen Acetylene wesentlich höher ist, sollte die Phenolatbildung gegenüber der Bildung der Acetylide bevorzugt ablaufen. Zwar werden bei diesem Überschuss an NaH zusätzlich immer noch maximal 5% der Acetylene deprotoniert, jedoch konnte das entsprechende Reaktionsprodukt des nukleophilen Angriffes eines Acetylids an das Chlorocarbonat in keinem Experiment nachgewiesen werden, wobei die Ausbeuten des Rohproduktes stets unter 100% lagen.

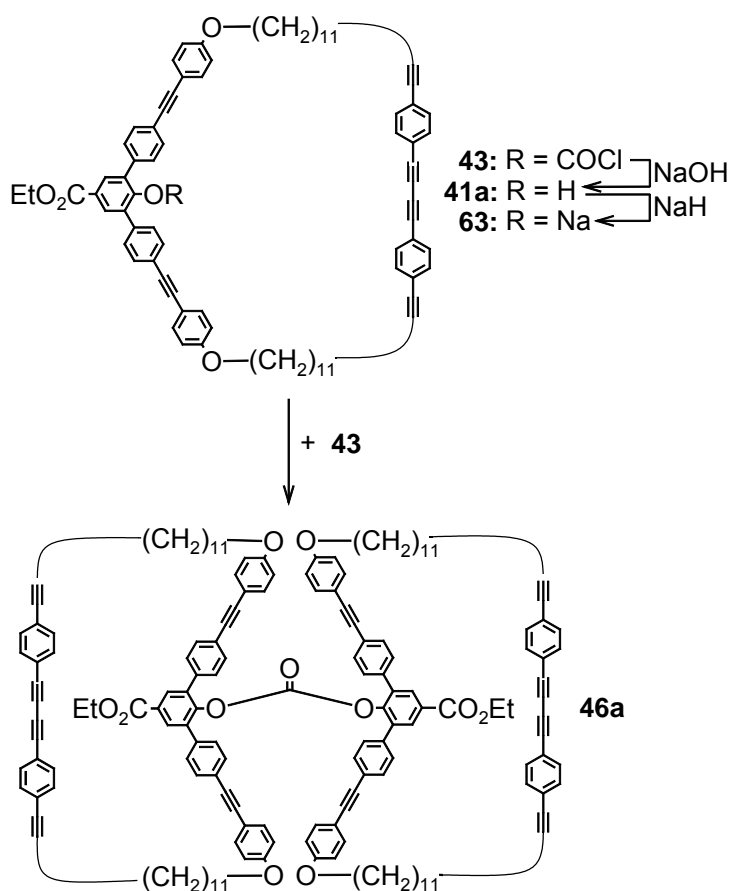
Nachdem das Natriumhydrid suspendiert war, wurde die Zyklusvorstufe **40a** der Reaktionslösung in fester Form zugegeben. Während des Lösungsvorganges von **40** änderte sich die Farbe der Lösung von schwach gelb auf gelb-grün fluoreszierend, was ein Indiz für die Bildung des Phenolats war. Nach 15 Minuten wurde der Chlorameisensäureester **43** zugesetzt und über Nacht gerührt. Nach der wässrig-sauren Aufarbeitung wurde ein Gemisch aus drei Produkten (Zyklus **41a**, Zyklusvorstufe **40a** und unsymmetrisches Carbonat **45**) erhalten, dessen Zusammensetzung sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmen ließ. Die gefundenen Signale zur Identifizierung der Produkte sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt:

	Zyklus <b>41a</b>	Zyklusvorstufe <b>40a</b>	Unsymm. Carbonat <b>45</b>
NMR	8.00 ppm (s, 2 H, H <sub>α</sub> )	7.98 ppm (s, 2 H, H <sub>α</sub> )	7.90 und 7.85 (s, je 2 H, H <sub>α</sub> )
Anteil	0-3%	0-6%	91-97%

**Tabelle 4-1:** Charakteristische Signale zur Identifizierung der Verbindungen.

Bei den Anteilen der jeweiligen Komponenten im Rohprodukt fiel auf, dass trotz des eingesetzten äquimolaren Verhältnisses von Zykluschlorocarbonat **43** und Zyklusvorstufe **40a** sich nach der Aufarbeitung im Rohprodukt mehr Zyklusvorstufe **40a** als Zyklus **41a** finden ließ. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die Bildung des symmetrischen Carbonats **46a**. Durch partielle Hydrolyse des Chlorameisensäureesters **43** während der Reaktion konkurriert das dadurch entstandene Phenol des Zyklus **41a**, welches durch überschüssiges NaH in das Phenolat überführt wird, mit der Zyklusvorstufe **40a**

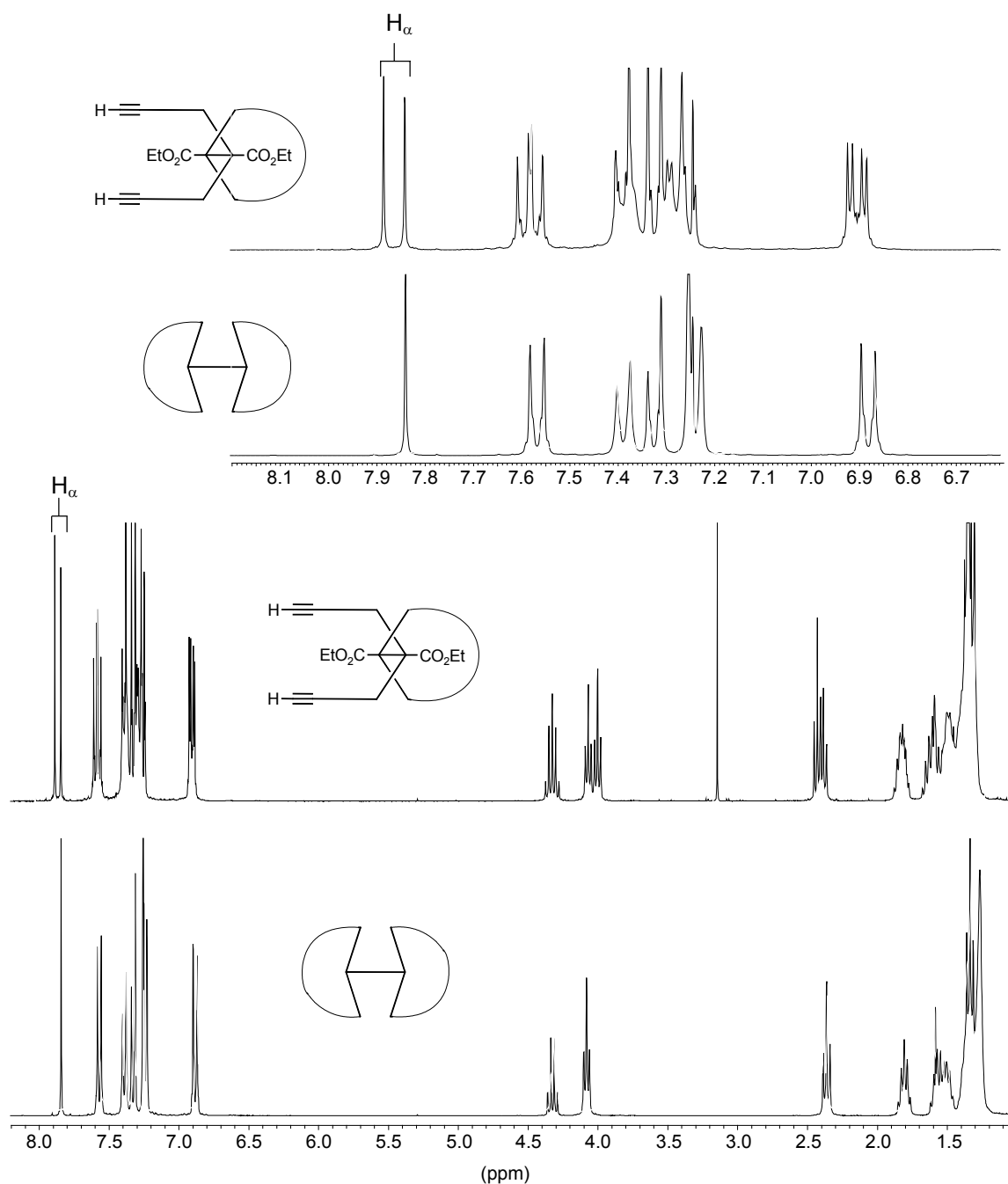
um das Chlorocarbonat **43**, wodurch sich das symmetrische Carbonat **46a** (auch als „Hantel“ bezeichnet) bildet (Schema 4-4).



**Schema 4-4:** Bildung des Hantel-Moleküls **46a** als Nebenprodukt.

Durch gezielte Darstellung des Hantelmoleküls **46a** konnten dessen NMR-Daten ermittelt werden. Hiermit war zu erkennen, dass im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal der  $\alpha$ -Protonen der Hantel **46a** ( $\delta = 7.84$  ppm) die gleiche chemische Verschiebung aufweist wie eines der zwei Signale für die  $\alpha$ -Protonen des Prärotaxans **45** ( $\delta_1 = 7.90$ ,  $\delta_2 = 7.84$ ). Deshalb gelang die Analyse des während der Einfädung entstandenen Hantelmoleküls **46a** aus den Integrationsverhältnissen der beiden  $\alpha$ -Signale des Prärotaxans **45**, die nicht das Verhältnis 1:1 aufwiesen, was man eigentlich erwarten würde. Die daraus ermittelte Menge an entstandener Hantel **46a** stimmte mit dem Wert des „fehlenden“ Zyklus **41a** überein. Der Grund, weshalb sich kein Chlorameisensäureester **43** mehr, sondern die entsprechende OH-Verbindung

**41a** im Rohprodukt finden ließ, ist die Hydrolyse von **43** während der wässrig-sauren Aufarbeitung.



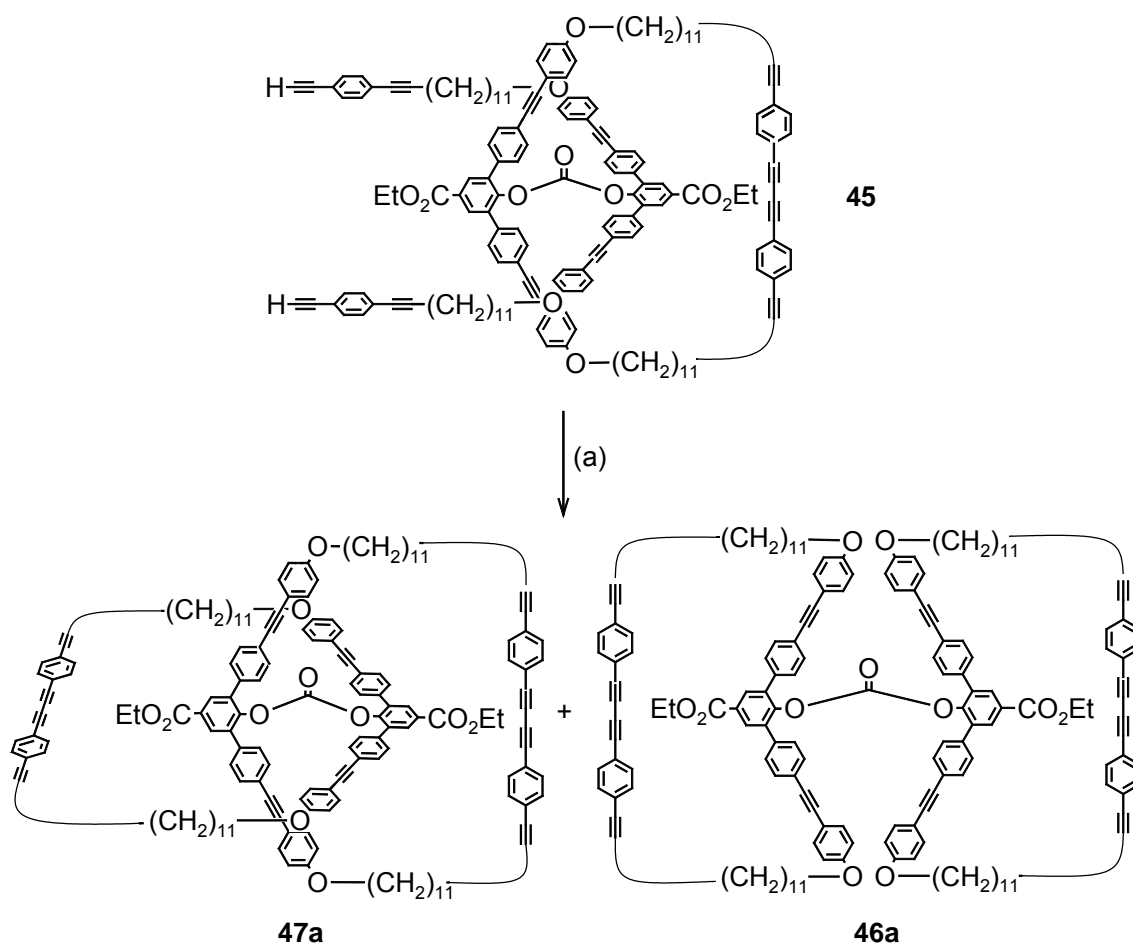
**Abbildung. 4-2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Hantel **46a** und Prärotaxan **45** ( $\text{CDCl}_3$ , RT, 300 MHz).

Die Auftrennung des Rohproduktes erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel. Die Unterschiede der Polaritäten des unsymmetrischen Carbonats **45** gegenüber der der Zyklusvorstufe **40a** und des Zyklus **41a** sind ausreichend groß. Das Carbonat **45** zeigt einen kleinen  $R_f$  - Wert. Er lässt sich in

Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 v/v zu 0.05 ermitteln, wohingegen Zyklus **41a** und Zyklusvorstufe **40a** trotz der freien, sehr polaren OH-Gruppe einen  $R_f$ -Wert von 0.54 bzw. 0.62 aufweisen. Nachdem die beiden Ausgangsmaterialien eluiert waren, konnte das Produkt mit reinem Methylenechlorid ( $R_f = 0.89$ ) von der Säule eluiert werden. Die Reaktion verlief im allgemeinen sehr gut und lieferte isolierte Ausbeuten von bis zu 87%. Inwiefern das erhaltene Produkt noch Hantel **46a** enthielt, war durch die Kernresonanzspektroskopie der durch Flash-Chromatographie gereinigten Verbindung nicht zu ermitteln, wobei eine Kontamination des Produktes durch die Hantel **46a** nicht weiter tragisch wäre, da sie in der nächsten Stufe ohnehin entsteht.

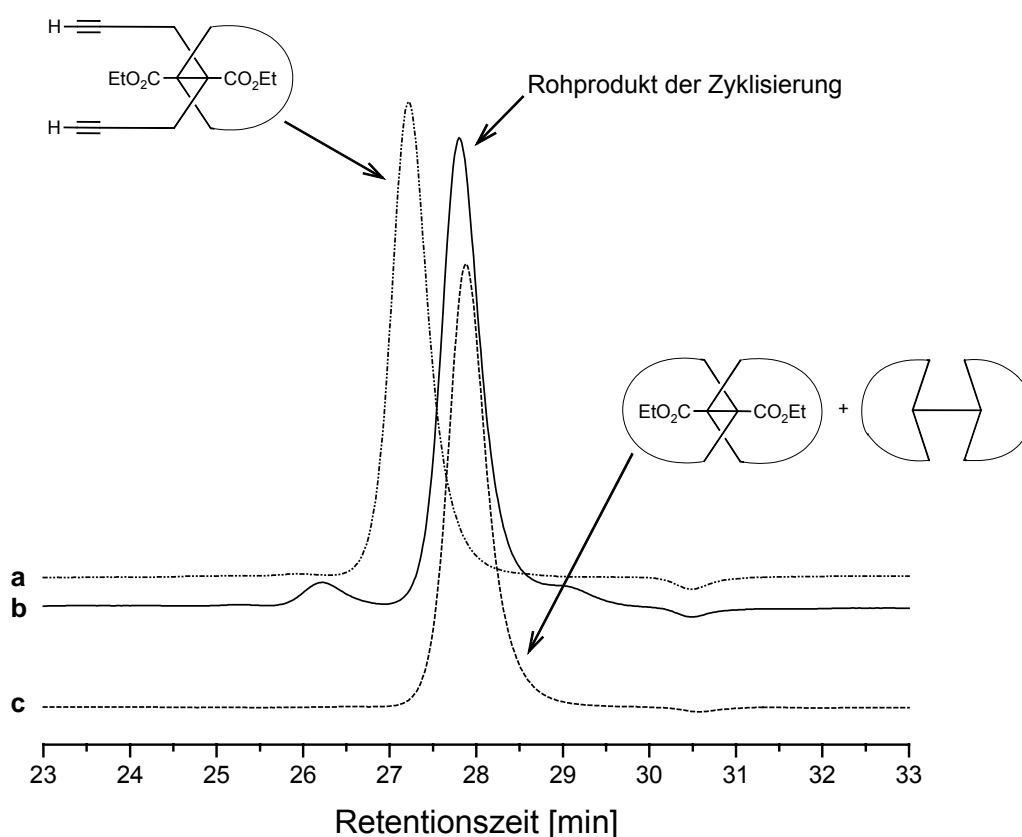
### 4.3 Zyklisierung des Prärotaxans zum Präcatenan

Der Präorganisation der beiden Catenanuntereinheiten folgt der Ringschluss der zweiten Untereinheit des zu bildenden [2]Catenans (Schema 4-5).



**Schema 4-5:** (a) CuCl, CuCl<sub>2</sub>, Pyridin.

Analog zu den gefundenen Ergebnissen bei der Ringschlussreaktion zum Makrozyklus **41a** wurde auch bei dieser Stufe eine Cu(I) - / Cu(II) - Suspension in Pyridin vorgelegt und das zu zyklisierende Material **45** über einen sehr langen Zeitraum zu einem großen Lösungsvolumen zugetropft. Anfänglich war es bei dieser Reaktion nicht klar, ob ein zweiter Ringschluss aufgrund der kürzeren Ketten möglich sein würde. Wie aber das GPC-Eluogramm zeigt (Abbildung 4-3), bildeten sich vorwiegend die durch intramolekulare Reaktion gewünschten Produkte **47a** und **46a**.

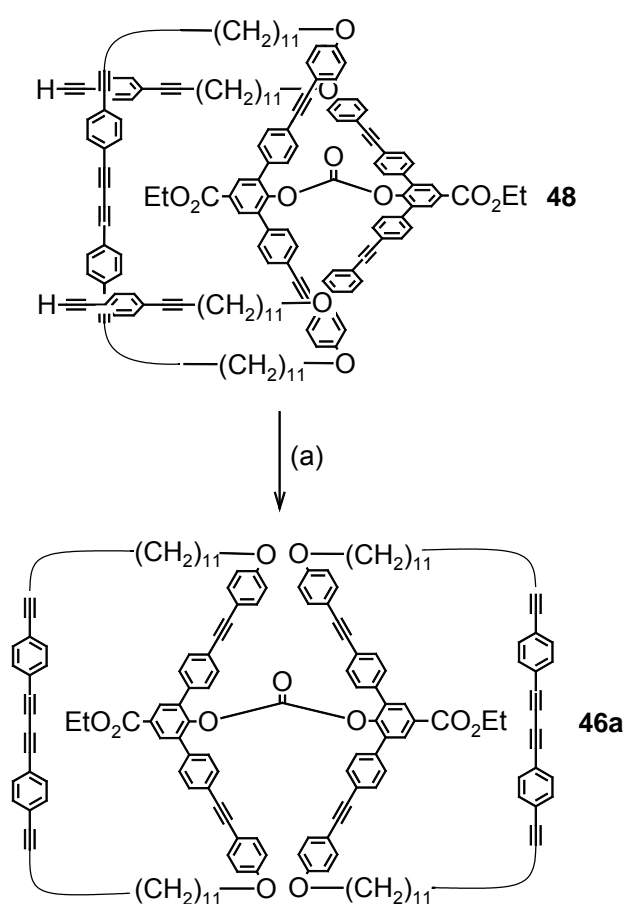


**Abbildung 4-3:** GPC-Eluogramm der Zyklisierung zum Präcatenan **47a**. (a) Prärotaxan **45**; (b) Rohprodukt der Zyklisierung; (c) isoliertes Material (Mischung aus **47a** und **46a**).

Am Kurvenverlauf des Rohproduktes (b) wird deutlich, dass das entstandene Produkt ein kleineres hydrodynamisches Volumen aufweist als die entsprechende Zyklusvorstufe, das Prärotaxan **45**, und deshalb bei längeren Retentionszeiten eluiert wurde. Im Bereich zwischen 25 und 27 Minuten lässt

sich der Umfang der gebildeten Oligomere erkennen. Der Kurvenverlauf (c) des nach der Reinigung durch Flash-Chromatographie isolierten Materials führte die gelungene Abtrennung aller oligomeren Bestandteile vor Augen.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der Zyklisierung enthält extrem breite Signale, was eine genaue Auswertung bzgl. sonstiger entstandener Nebenprodukte schwierig gestaltet. Trotzdem lassen sich für die charakteristischen und sehr empfindlichen  $\alpha$ -Protonen drei Signale bei 7.90, 7.87 und 7.85 ppm erkennen.

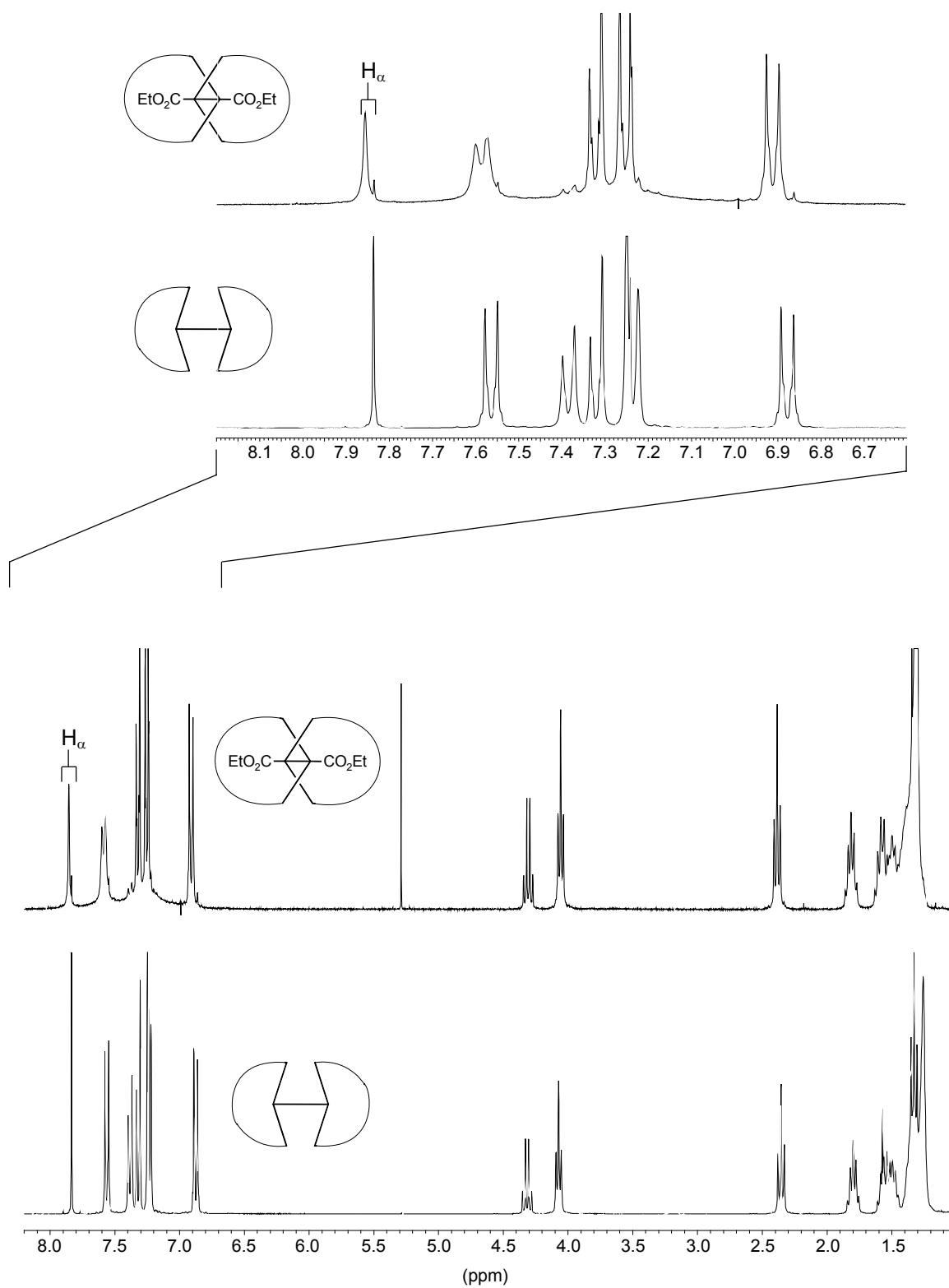


**Schema 4-6:** (a) CuCl, CuCl<sub>2</sub>, Pyridin.

Das intensitätsschwächste der drei gefundenen Singulettts bei 7.90 ppm repräsentiert offensichtlich die oligomeren Anteile des Rohproduktes, da es nach der Reinigung des Rohproduktes durch Flash-Chromatographie nicht mehr auftauchte. Dem Präcatenan **47a** wird das intensivitätsstärkste Signal bei 7.87 ppm zugeordnet. Das Singulett bei 7.85 ppm ist dem isomeren Carbonat, dem Hantel-Molekül **46a**, zuzuordnen, wie der Vergleich mit den NMR-Daten von Hantel **46a** belegt. Die Entstehung des Hantel-Moleküls ließ sich auf dieser



Stufe durch eine mögliche Konformationsänderung des Zyklus im Moment des Ringschlusses erklären(Schema 4-6)<sup>[18]</sup>.

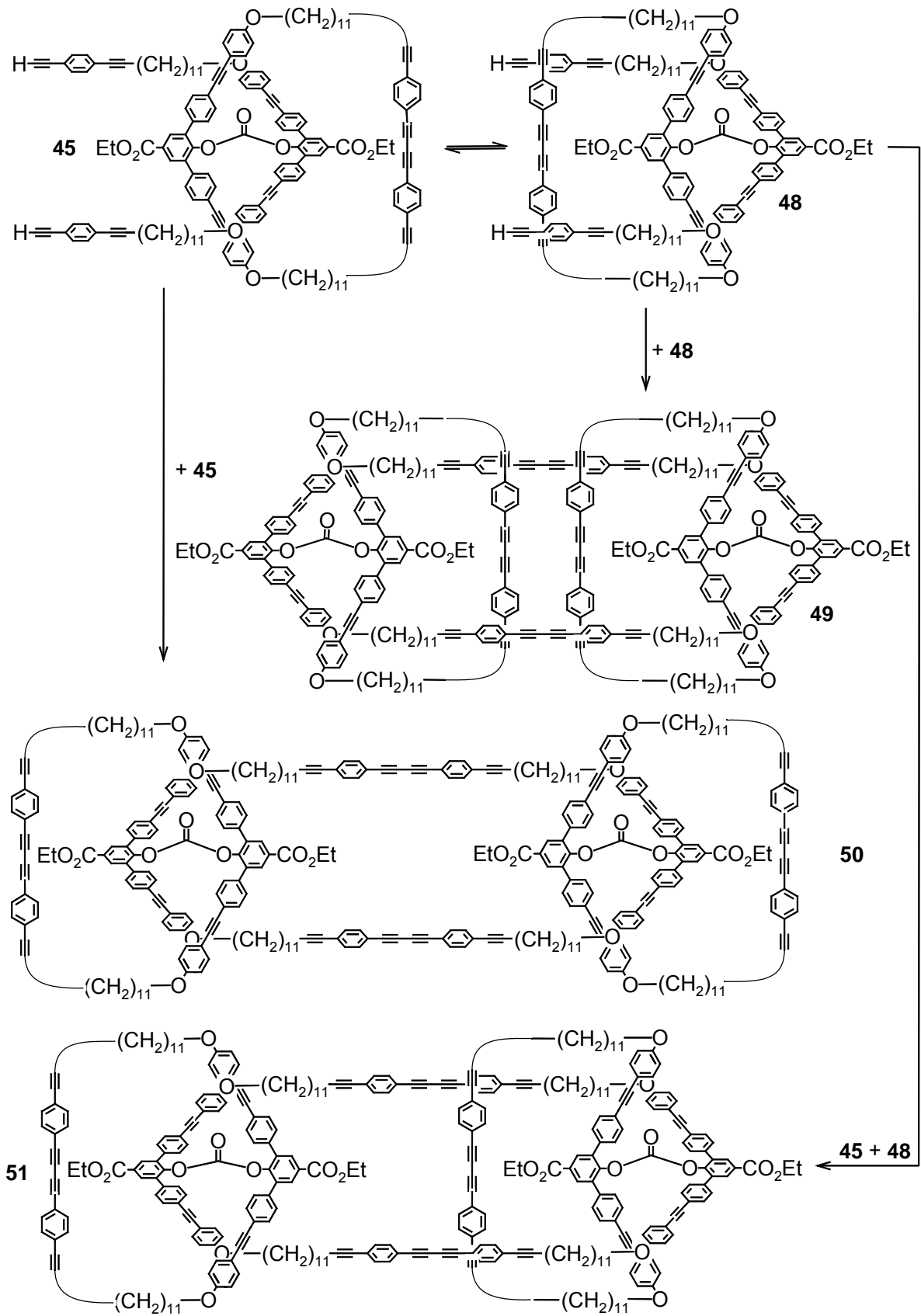


**Abbildung 4-4:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Hantel **46** und Präcatenan **47** (RT, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

Diese Konformationsänderung hätte zur Folge, dass die Catenanuntereinheiten sich nicht mehr durchdringen, sondern nebeneinander vorliegen. Der Anteil des Hantel-Moleküls **46a** im Rohprodukt ließ sich auf ca. 17% (in anderen Experimenten bis zu 25%) aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermitteln. Im Vergleich dazu wurde bei der Zyklisierungsreaktion für die Darstellung des 87-gliedrigen Catenans **1** ein Anteil an Hantel von ca. 25% im Rohprodukt gefunden.

Die Reinigung des Rohproduktes der Zyklisierung erfolgte durch Flash-Chromatographie über Kieselgel. Als Laufmittel wurde reines Methylenchlorid (in anderen Experimenten auch Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:4 v/v) verwendet, da auch das nach dem Ringschluss erhaltene Carbonat **47a** bzw. **46a** in unpolaren Lösungsmittelgemischen sehr schlecht läuft. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte einen Startfleck, der auf Oligomere oder eventuelle Zersetzungsprodukte zurückgeführt wird. Die Flash-Chromatographie über Kieselgel lieferte zwei Fraktionen, in deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lediglich noch Signale für das Präcatenan **47a** bzw. das isomere Carbonat **46a** auftreten. Die erste Fraktion enthielt noch ca. 6% Hantel **46a** und die zweite Fraktion 48 mol% Hantel **46a**. Die Ausbeute konnte, wenn man beide Fraktionen zugrunde legte, mit 85% berechnet werden.

Wie bereits bei der Bildung des Makrozyklus **41a** die intermolekulare Reaktion von zwei Zyklusvorstufen **40a** (Schema 3-7) diskutiert wurde, können bei der Zyklisierung zum Präcatenan **47a** ebenfalls intermolekulare Reaktionen zwischen den Zyklusvorstufen **45** ablaufen (Schema 4-7). Aufgrund der möglichen Konformationsänderung von **45**, die zu Verbindung **48** führt, ist die Bildung von drei verschiedenen Produkten (**49**, **50** und **51**) möglich. Nach einer Carbonatspaltung würden sich aus **49** das zyklische Dimer **42a** und zwei Zyklen **41a** bilden, Verbindung **50** ergäbe ein [3]Catenan und aus der Spaltung von **51** würde ein [2]Catenan mit unterschiedlich großen Ringen und ein Zyklus **41a** resultieren. Eine chromatographische Trennung dieser Carbonatspaltungsprodukte wäre sicherlich äußerst schwierig oder sogar unmöglich. Durch die beschriebene Syntheseführung kann das Problem der Abtrennung umgangen werden. Die auf dieser Stufe notwendige Flash-Chromatographie über Kieselgel, die zur vollständigen Abtrennung der nach der Aufarbeitung noch vorhandenen Kupfersalze und der entstandenen Oligomere dient, ermöglicht ebenfalls die Separation der Moleküle **49**, **50** und **51**, da das



**Schema 4-7:** Mögliche intermolekulare Nebenreaktionen.

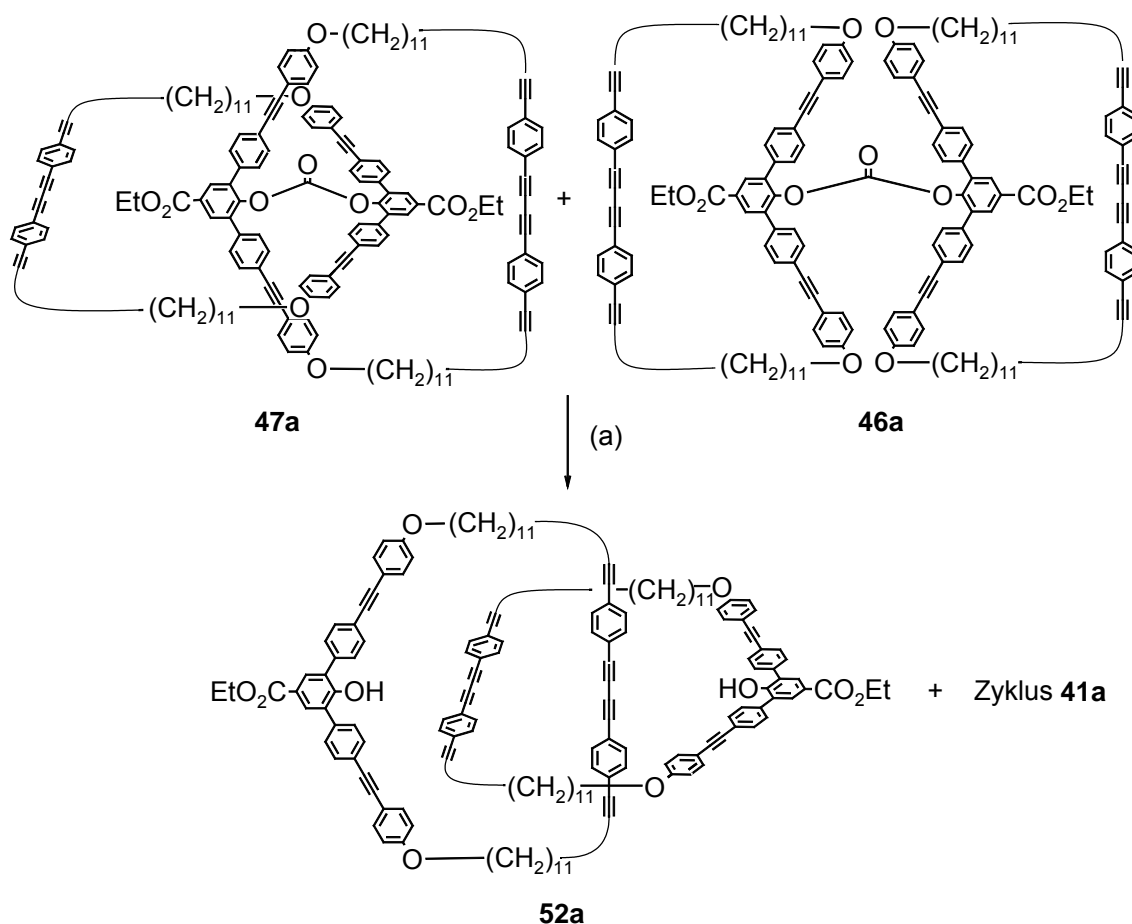
Laufverhalten der unterschiedlichen Produkte im wesentlichen durch die Carbonatfunktionen bestimmt wird. Im Gegensatz zum gewünschten Präcatenan **47a** enthalten **49**, **50** und **51** zwei Carbonatgruppen, die ein unmittelbares Mitlaufen mit dem Präcatenan **47a** verhindern. Das Ergebnis der säulenchromatographischen Reinigung ist folglich eine Mischung aus Präcatenan **47a** und Hantel-Molekül **46a**, die nach der Carbonatspaltung lediglich Zyklus **41a** und Catenan liefern und sich beide aufgrund der unterschiedlichen Anzahl der OH-Gruppen einfach chromatographisch trennen lassen.

Der in Schema 4-7 beschriebene Reaktionsablauf wäre eine mögliche Erklärung für das Auftreten des bei 7.90 ppm gefundenen Singulets. Carbonatspaltungsexperimente, die mit Zyklisierungsmaterial durchgeführt wurden, in dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Chromatographie noch alle drei beschriebene  $\alpha$ -Signale gefunden werden konnten, zeigen in ihren Protonenspektren neben den  $\alpha$ -Signalen für das 67-gliedrige [2]Catenan und Zyklus **41a** eindeutig auch das entsprechende Signal für das Dimer **42a**. Daneben wird noch ein zusätzliches Singulett bei 7.96 ppm gefunden, was möglicherweise dem aus **50** entstehenden [3]Catenan bzw. dem aus **51** entstehenden [2]Catenan mit unterschiedlichen Ringen zugeordnet werden kann. Der Anteil des bei 7.90 ppm aufgetretenen Signals nach der Zyklisierung kann auf 7% berechnet werden (in anderen Experimenten bis zu 12%).

Das für die Zyklisierung des Prärotaxans eingesetzte Pyridin (Bezugsquelle: Fisher Scientific) konnte ohne vorherige Reinigung und Trocknung verwendet werden. Da im Zeitraum dieser Arbeit der Anbieter für das Pyridin gewechselt wurde, erfolgte die Durchführung einer solchen Zyklisierung mit Pyridin der Firma Acros. Das Resultat der kernresonanzspektroskopischen Aufnahme zeigte allerdings neben dem gewünschten Ringschluss die Spaltung der Carbonatbindung im erheblichen Maße, was sich durch Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die  $\alpha$ -Protonen des Zyklusmoleküls **41a** und der Zyklusvorstufe **40a** erklären lässt. Die Durchführung von Experimenten, in denen Modellcarbonate in Pyridin gerührt wurden, bestätigten diese Beobachtung leider, weshalb wieder auf Fisher-Pyridin umgestiegen werden musste.

#### 4.4 Spaltung der Hilfsbindung

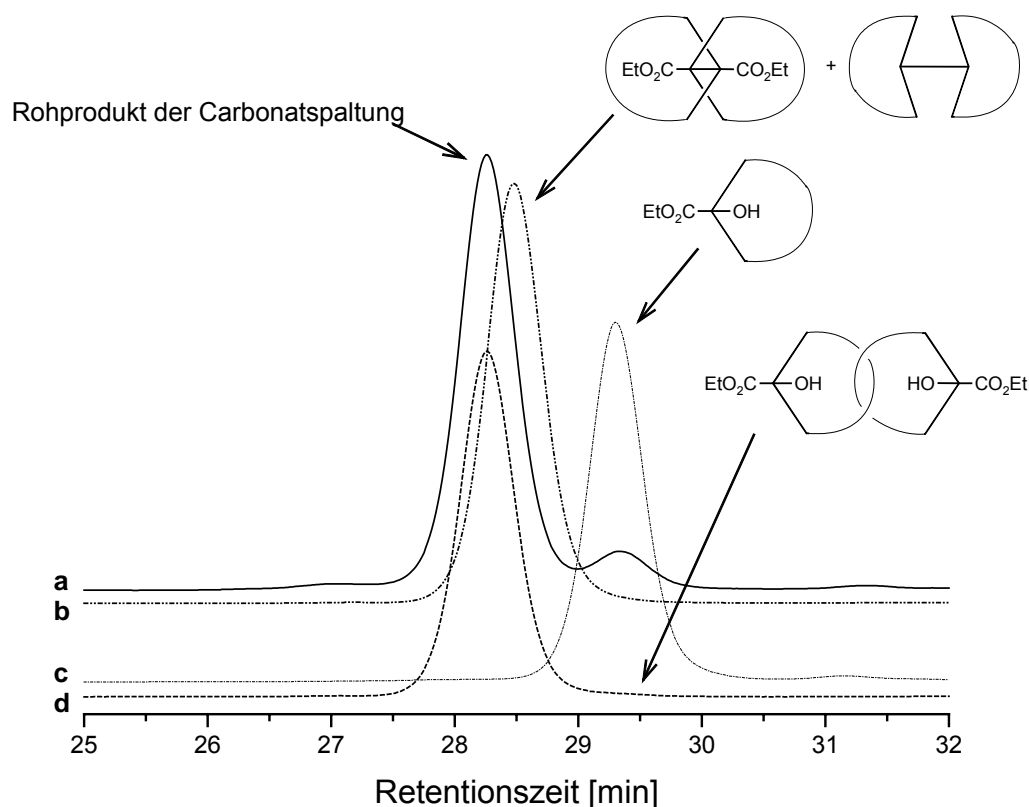
Nach der erfolgreichen Darstellung eines Moleküls aus zwei sich durchdringenden Ringen, muss im letzte Schritt lediglich noch die Spaltung der Hilfsbindung, des Carbonats, erfolgen. Wie bereits beim 87-gliedrigen Catenan fand  ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$  Anwendung (Schema 4-8).



**Schema 4-8:** (a)  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ , THF.

Wie Schema 4-8 verdeutlicht, erwartet man bei der Spaltung der Hilfsbindung als Produkt nicht nur Catenan **52**, sondern auch den aus dem isomeren Carbonat, der Hantel **46**, resultierenden Zyklus **41**. Zur Spaltung der Hilfsbindung wurde das Präcatenan **47** in THF gelöst und anschließend  ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und wässrig aufgearbeitet.

Das Rohprodukt wurde sowohl NMR-spektroskopisch als auch durch GPC analysiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich für die  $\alpha$ -Protonen zwei Signale. Das erste Signal bei 8.00 ppm ist eindeutig dem Zyklus **41a** zuzuordnen und das zweite, wesentlich intensivere Singulett bei 7.98 ppm dem Catenan-Molekül **52a**. Durch Vergleich der jeweiligen Integrale der beiden Verbindungen lässt sich ein Anteil von 14% an Zyklus **41a** im Rohprodukt errechnen.



**Abbildung 4-5:** GPC-Kurven. (a) Rohprodukt der Carbonatspaltung; (b) Präcatenan **47a**; (c) 1. Fraktion der Chromatographie: Zyklus **41a**; (d) isoliertes [2]Catenan **52a**.

Zusätzlich zum repräsentativen Singulett für die  $\alpha$ -Protonen geben auch die  $\beta$ -Protonen Aufschluss über das entstandene Nebenprodukt, den Zyklus **41a**; denn aufgrund der Verschiebung der  $\beta$ -Protonen des Catenans **52a** um ca. 0.05 ppm ins Hochfeld gegenüber der des Zyklus **41a** können klar die AA'XX'-Halbsysteme der  $\beta$ -Protonen des Zyklusmoleküls **41a** im erwarteten Verhältnis zum  $\text{H}_\alpha$ -Signal gefunden werden.

Die GPC-Analyse des Rohproduktes der Carbonatspaltung in Abbildung 4-5 liefert zunächst den Hinweis auf eine Vergrößerung des hydrodynamischen Volumens des Catenan-Moleküls **52a** gegenüber dem Präcatenan **47a**, da die Kurve des Rohproduktes der Spaltung (Kurve a) gegenüber der des Präcatenans **47a** (Kurve b) zu einer kleineren Elutionszeit verschoben ist. Des Weiteren zeigt das Elugramm des Rohproduktes zwischen 29 und 30 Minuten ein Signal, welches auf den Zyklus **41a**, der durch die Spaltung des isomeren Carbonats **46a** entsteht, zurückzuführen ist. Das Elugramm des durch Säulenchromatographie gereinigten Catenans **52a** (Kurve d) veranschaulicht den Erfolg der Abtrennung des Zyklus **41a**. Die Chromatographie wurde zunächst mit Petrolether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:2 v/v durchgeführt, um Zyklus **41a** zu eluieren. Das Catenan **52a** wurde anschließend mit reinem Methylenchlorid eluiert und in einer Ausbeute von 78% erhalten. Da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch Verunreinigungen im Catenan **52a** detektiert wurden, die, wie sich viel später herausstellte, aus dem Petrolether stammten, wurde erneut mit Methylenchlorid chromatographiert und somit das Catenan **52a** rein in einer Ausbeute von 70 % erhalten.

Der Beweis für die Zuordnung des Signals aus Elugramm (a) für den Zyklus **41a** konnte durch die Auftragung der ersten Fraktion aus der Chromatographie (Kurve c) geführt werden, die eindeutig das Zyklusmolekül **41a** enthielt.

Spätere Experimente zeigten, dass die Spaltung der Carbonatbindung nach der Reaktionszeit über Nacht bei Raumtemperatur nicht vollständig war. Oft musste die Spaltung bis zu drei Mal wiederholt werden, um das Präcatenan **47a** vollständig in das Catenan **52a** zu überführen. Bei dieser Reaktion schien die Konzentration der Fluoridionen in der Reaktionsmischung einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu haben. Deshalb wurde bei weiteren Experimenten das Präcatenan **47a** in möglichst wenig THF gelöst, um die Konzentration der 5 Äquivalente an zugesetztem <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NF möglichst hoch zu gestalten. Da sich aber auch durch diese Reaktionsführung nicht alles Carbonat spalten ließ, wurde ein Ansatz bei erhöhter Temperatur (50 °C) durchgeführt, was bislang vermieden wurde, weil die Verseifung der Estergruppen befürchtet worden war. Wie sich herausstellte, konnte die Reaktionsgeschwindigkeit

ausreichend erhöht werden und somit das Problem der unvollständigen Spaltung gelöst werden, ohne gleichzeitig Esterspaltung zu bekommen.

Mit der beschriebenen Syntheseroute steht ab der Kupplung der Kette **29** an die Terphenyleneinheit **2** eine Reihe von Reaktionen zur Verfügung, deren Verlauf gute bis sehr gute Ausbeuten (meist > 80%) liefern. Obwohl die effektive Anzahl der einzelnen Stufen für die Darstellung der Catenanuntereinheiten und des Catenans selbst sicherlich nicht gering sind, hat man es mit wohldefinierten Produkten zu tun, deren Bildung eindeutig verläuft. Die detektierten Nebenprodukte konnten charakterisiert und deren Mengen ermittelt werden. Dadurch war es möglich, diese entweder durch die richtige Wahl der Reinigungsmethode abzutrennen oder sie aufgrund der Nichtteilnahme an den Umsetzungen in den nächsten Reaktionsschritten im Produkt zu belassen. Alle einzelnen Reaktionsschritte wurden zunächst mit kleinen, dann mit größeren Mengen an Material durchgeführt. Es zeigte sich hierbei, dass ein Hochskalieren der Ansatzgrößen in allen Fällen (bis auf die beiden Zyklisierungsschritte und die Darstellung von 1-Brom-4-triisopropylsilylethynylbenzol (**10**)) problemlos möglich ist. Die sich an die einzelnen Stufen anschließende Aufreinigung der Rohprodukte ist ebenfalls noch sehr gut mit größeren Mengen an Material zu handhaben. Damit war eine für die Arbeitsgruppe wichtige Forderung an die Syntheseroute des Catenans erfüllt, nämlich das Zielmolekül in Grammmengen herstellen zu können.

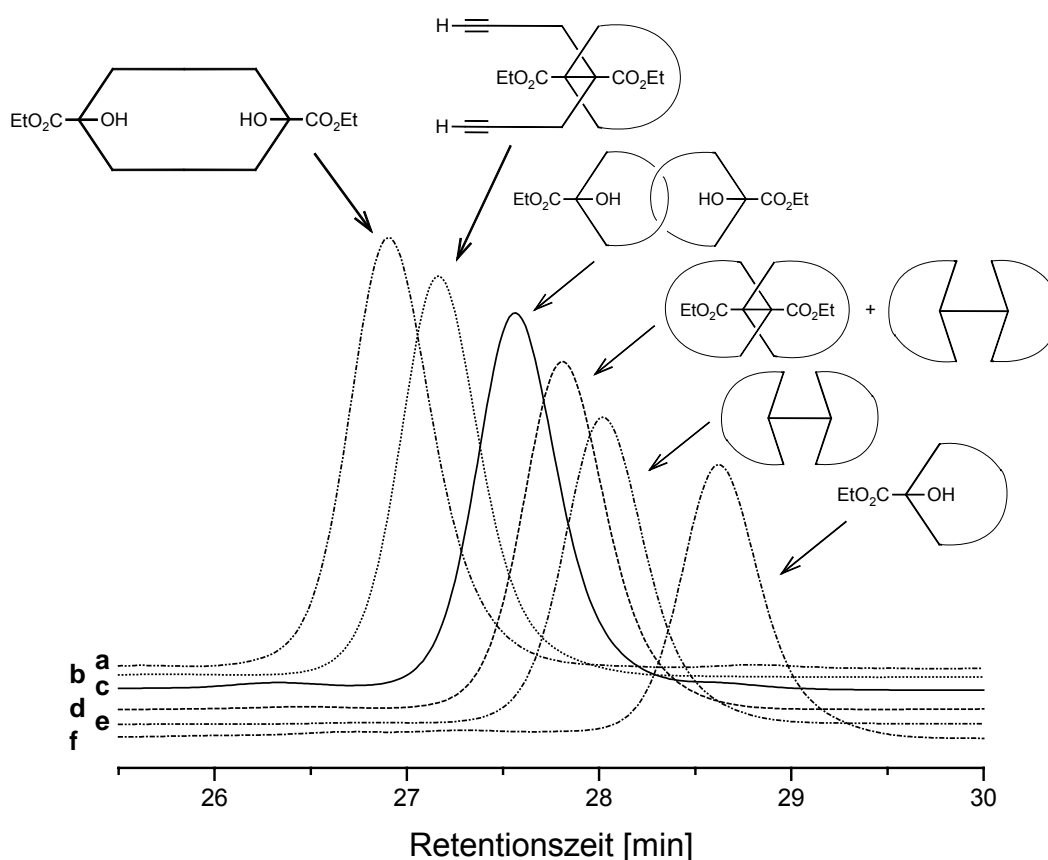
#### 4.5 Strukturbeweis des Catenans

Um die Struktur des Catenans zu beweisen, wurde, wie beim 87-giedrigen Catenan-System eine Kombination aus Kernresonanzspektroskopie, GPC und FD-Massenspektrometrie angewendet<sup>[18]</sup>. Es ging vor allem darum, sicherzustellen, dass tatsächlich die Struktur des Catenans und nicht die eines Zyklus **41a** oder des zyklischen Dimers **42a** vorliegt. Der Grund, weshalb sich die Beweisführung auf die Abgrenzung der Catenan- gegenüber der Zyklus- und Dimerstruktur reduzieren lässt, hängt mit der durch die GPC erhaltene Information über das hydrodynamische Volumen des Produktes der



Zyklisierung des Prärotaxans **45** zusammen und soll im folgenden erläutert werden.

Im GPC-Elugramm der Abbildung 4-6 sind alle Catenan-Vorstufen sowie das Catenan **52a** und das zyklische Dimer **42a** dargestellt. Bei den aufgetragenen Kurven handelte es sich jeweils um die Messung der durch Säulenchromatographie gereinigten Produkte. Den deutlich unterschiedlichen Elutionszeiten der einzelnen Messungen lässt sich entnehmen, dass es sich jeweils um verschiedene Produkte handelte.



**Abbildung 4-6:** Vergleich der GPC-Elugramme der Catenan-Vorstufen. (a) Dimer **42a**; (b) Prärotaxan **45**; (c) Catenan **52a**; (d) Mischung aus Präcatenan **47a** und Hantel **46a**; (e) Hantel **46a**; (f) Zyklus **41a**.

Wie bereits bei den Ringschlussreaktionen erläutert, erwartet man durch einen Zyklisierungsschritt stets eine Volumenabnahme für das zu zyklisierende Molekül, was sich im GPC-Elugramm durch eine Verlängerung der Elutionszeit ausdrückt. Ein für die Beweisführung wesentliches Ergebnis aus Abbildung 4-6

ist deshalb die Messung einer längeren Elutionszeit für die Mischung von Präcatenan **47a** und Hantel **46a** (Kurve d) gegenüber dem Prärotaxan **45** (Kurve b). Hierdurch lässt sich eindeutig die Entstehung eines zyklisierten Moleküls aus **45** erkennen. Gleichzeitig ist aber auch auszuschließen, dass im vermessenen Material noch Produkte vorhanden sind, die aus mehr als zwei Ringen bestehen, was sich durch das Fehlen von Signalen in Kurve (d) im Bereich der kürzeren Elutionszeiten als die der Zyklusvorstufe, dem Prärotaxan **45**, begründen lässt. Alle möglichen Produkte, die aus der Zyklisierung von **45** mit mehr als zwei Ringen hervorgehen (Schema 4-7), weisen eine kürzere Elutionszeit als das Ausgangsmaterial **45** auf. Aus diesem Grund ist es in der weiteren Beweisführung gestattet, Moleküle wie ein [3]Catenan bzw. ein [2]Catenan aus zwei unterschiedlichen Ringen außer Acht zu lassen.

Das bei der zweiten Zyklisierung zum Präcatenan **47a** gebildete Hantel-Molekül **46a** ist ebenfalls mit aufgetragen und zeigt ein ähnliches Laufverhalten wie das Präcatenan **47a** selbst. Völlig unterschiedliches Verhalten zeigt der Zyklus **41a** zum Catenan **52a**. Das wesentlich höhere hydrodynamische Volumen des Catenans **52a** sollte eine Verringerung der Elutionszeit bewirken, was in der GPC zu beobachten ist. Einen ganz wichtigen Vergleich liefert das GPC bezüglich der Unterscheidung zwischen Catenan **52a** und zyklischem Dimer **42a**. Das Konstitutionsisomere **42a** zum Catenan **52a** besitzt offensichtlich ein größeres hydrodynamisches Volumen und hat deshalb eine kürzere Verweildauer auf der Säule als das Catenan **52a**. Dieses Ergebnis ist ein eindeutiges Indiz für die Existenz der Catenan-Struktur **52a** und schließt die Struktur des Dimers **42a** für die angenommene Catenan-Verbindung **52a** aus. Eine weitere Beobachtung im GPC-Elugramm, die die Catenan-Struktur **52a** bestätigt, ist die Volumenzunahme des Catenans **52a** nach der Carbonatspaltung, wie sie auch schon für das 87-gliedrige Catenan beobachtet wurde. Aus den GPC-Messungen lässt sich deshalb eindeutig feststellen, dass die gebildete Verbindung, die Eigenschaften aufweist, die man für das Catenan-Molekül **52a** bzgl. dessen hydrodynamischen Volumens erwarten würde.

Als eine weitere Möglichkeit, die Struktur des Catenans **52a** gegenüber der des zyklischen Dimers **42a** und des Zyklus **41a** abzugrenzen, bietet sich die Dünnschichtchromatographie an, die für ein Lösungsmittelsystem aus

Petrolether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:2 v/v für die drei verschiedenen Verbindungen drei verschiedene R<sub>f</sub>-Werte liefert (Tabelle 4-2):

Verbindung	Zyklus <b>41a</b>	Dimer <b>42a</b>	Catenan <b>52a</b>
R <sub>f</sub> -Wert	0.57	0.37	0.21

**Tabelle 4-2:** R<sub>f</sub>-Werte für Petrolether / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:2 v/v.

Als weitere Methode zum Beweis des Catenans **52a** wurde die FD-Massenspektrometrie herangezogen. Auf diesem Weg ist eine Unterscheidung der Struktur zwischen Dimer **42a** und Catenan **52a** zwar aufgrund des gleichen Molekulargewichtes der beiden Konstitutionsisomere nicht möglich, jedoch lässt sich die Struktur des Zyklus **41a** und des Catenans **52a** durch diese Methode differenzieren. In Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung zusammen mit den erwarteten m/z-Werten aufgelistet.

m/z (ber.)	Ion	m/z (exp.)	Intensität I
2210.93	2(M <sup>+</sup> )( <b>41</b> )	2210.0	4.30 · 10 <sup>6</sup>
	M <sup>+</sup> ( <b>52</b> )	2210.9	8.46 · 10 <sup>5</sup>
1105.47	M <sup>+</sup> ( <b>41</b> )	1105.3	1.80 · 10 <sup>7</sup>
	M <sup>2+</sup> ( <b>52</b> )	1106.5	5.10 · 10 <sup>6</sup>
736.98	---	---	---
	M <sup>3+</sup> ( <b>52</b> )	736.6	3.00 · 10 <sup>5</sup>
552.73	M <sup>2+</sup> ( <b>41</b> )	552.9	1.05 · 10 <sup>6</sup>
	M <sup>4+</sup> ( <b>52</b> )	552.7	2.90 · 10 <sup>5</sup>

**Tabelle 4-3 :** Ergebnisse der FD-MS an Zyklus **41** und Catenan **52**.

Daraus ergibt sich für die Massenspektrometrie lediglich ein einziges Signal, welches erlaubt, Catenan **52a** und Zyklus **42a** voneinander zu unterscheiden, nämlich die dreifach geladenen Masse des Catenans **52a**, da man für den Zyklus **41a** in den meisten Fällen durch Aggregatbildung noch (2M)<sup>+</sup> erhält. Für

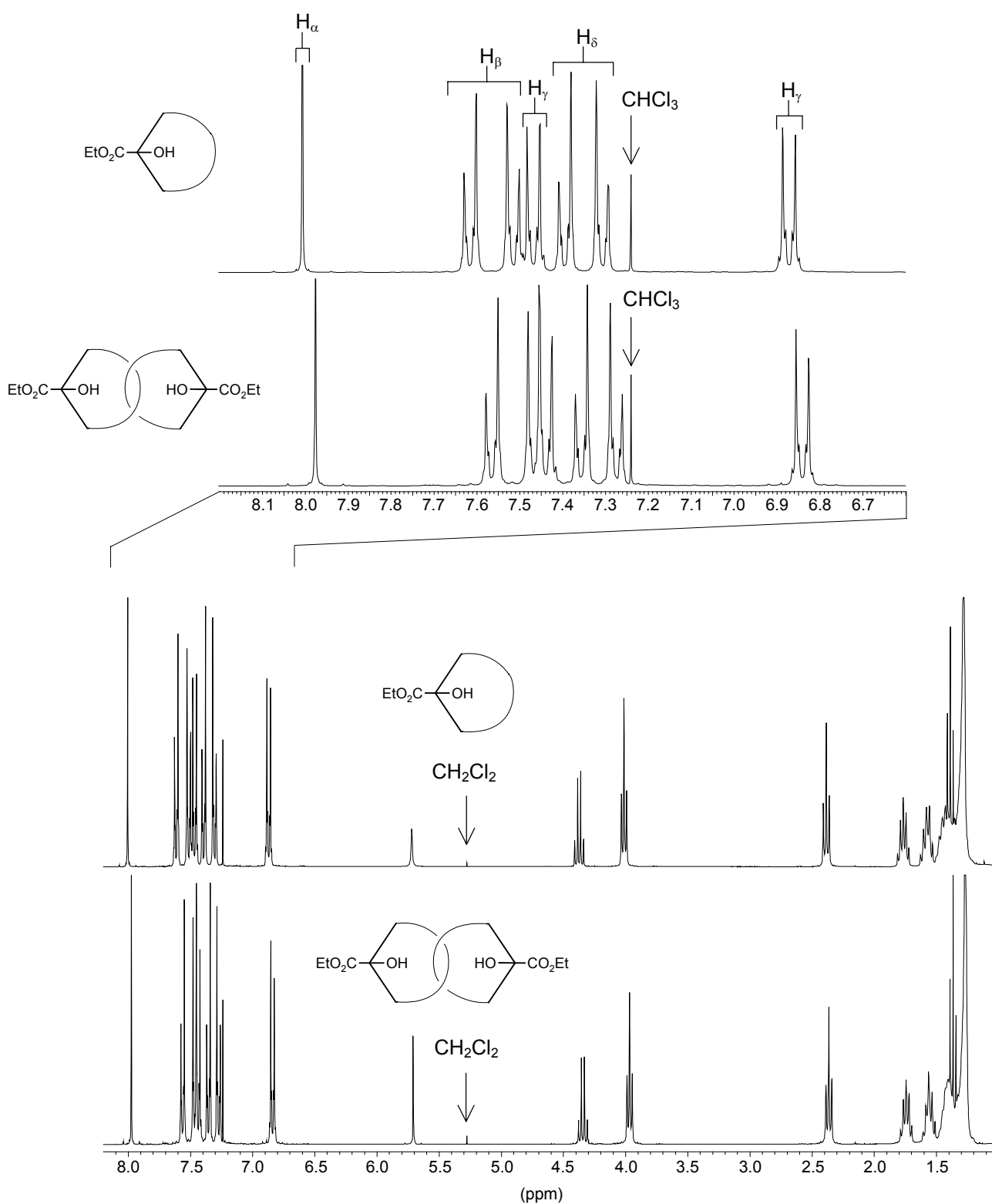
den Zyklus **41a** wurden im Spektrum drei Signale erhalten, die der Masse eines einfach und zweifach geladenen Moleküls zugeordnet werden, sowie ein Signal für  $(2M)^+$ . Aus der analogen Messung des Catenans **52a** resultierten vier Signale, die zu den einfach bis vierfach geladenen Massen des Moleküls korrespondieren. Besondere Aufmerksamkeit ist im Massenspektrum des Catenans **52a** auf das Signal für das dreifach geladenen Molekül zu legen, das beim Zyklus **41a** nicht auftaucht und somit die Existenz des Catenans **52a** bestätigt.

In Abbildung 4-7 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Zyklus **41a** und Catenan **52a** zum Vergleich übereinander gelegt. Betrachtet man das Spektrum über den gesamten Bereich fällt die Unterscheidung zwischen Zyklus **41a** und Catenan **52a** schwer, da die Signallagen sehr ähnlich bzw. identisch sind. Erst bei der Vergrößerung einzelner Bereiche, lassen sich teilweise unterschiedliche chemische Verschiebungen für die Signale gleicher Molekülsegmente erkennen.

	$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\beta$	$\text{H}_\beta$	$\text{H}_\gamma$	$\text{H}_\delta$	$\text{H}_\delta$	$\text{H}_\gamma$
$\delta(\mathbf{41a})$	8.00	7.61	7.51	7.47	7.39	7.31	6.86
$\delta(\mathbf{52a})$	7.98	7.56	7.47	7.44	7.36	7.27	6.84
$\delta(\mathbf{41a}) - \delta(\mathbf{52a})$	0.02	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04	0.02

**Tabelle 4-4:** Chemische Verschiebungen von Catenan **52a** und Zyklus **41a** sowie die Verschiebungsdifferenzen im Aromatenbereich.

Hierbei wird für die aromatischen Signale des Catenans **52a** eine Verschiebung zu höherem Feld im Vergleich zum Zyklus **41a** deutlich. In Tabelle 4-4 sind die einzelnen  $\delta$ -Werte der aromatischen Signale von Catenan **52a** und Zyklus **41a** im Vergleich aufgeführt und daraus die Hochfeldverschiebung für das Catenan **52a** gegenüber dem Zyklus **41a** errechnet. Die ermittelten Verschiebungsdifferenzen des Catenans **52a** zu höherem Feld liegen im Bereich zwischen 0.02 und 0.05 ppm. Den größten Unterschied weisen die sensitiven  $\alpha$ -Protonen auf, wodurch es relativ einfach ist, Catenan **52a** und Zyklus **41a** durch Kernresonanzspektroskopie zu unterscheiden.



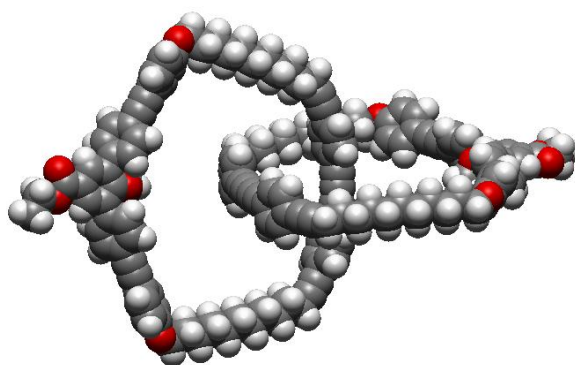
**Abbildung 4-7:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Zyklus **41a** und Catenan **52a** (CDCl<sub>3</sub>, RT, 300 MHz).

Ebenso wie durch GPC gelingt es, durch NMR-Spektroskopie das Catenan **52a** vom zyklischen Dimer **42a** zu unterscheiden. Ein Vergleich der Protonenspektren der beiden Moleküle liefert zwar keine wahrnehmbaren Differenzen mehr für die empfindlichen  $\alpha$ -Protonen, jedoch gelingt es, durch die Betrachtung des restlichen Aromatenbereiches (vor allem der  $\beta$ -Protonen), eindeutige Unterschiede zu erkennen. Die Diskussion dieses NMR-Vergleiches soll in Kapitel 5 erfolgen. Die Kernresonanzspektroskopie liefert damit insgesamt einen eindeutigen Hinweis auf die Struktur des Catenans **52a** und grenzt diese sehr gut gegen die des zyklischen Dimers **42a** oder des Zyklus **41a** ab.

Durch die Kombination der drei verschiedenen Analysemethoden, deren Verfahren auf unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften der zu untersuchenden Spezies abzielten, konnte die Existenz des Catenans **52a** eindeutig bewiesen werden.

#### 4.6 Was wissen die Ringe voneinander?

Ein weiterer Schluss, der sich aus der Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ziehen lässt, war die Annahme, dass die Ringe tatsächlich wenig voneinander wissen; denn sonst sollten sich die Spektren von Catenan **52a** und Zyklus **41a** oder von Catenan **52a** und Dimer **42a** wesentlich stärker unterscheiden. Zum gleichen Ergebnis gelangte man auch bei Tieftemperatur-NMR-Messungen von Zyklus **41a** und Catenan **52a**. Durch die Messungen bei tiefen Temperaturen wird eine Verbreiterung der Signale im Spektrum festgestellt, die man sowohl für das Catenan **52a** wie auch für den Zyklus **41a** erhält, so dass keine Signalveränderungen aufgrund des Einfrierens irgendwelcher Bewegungen ermittelt werden konnten. Somit schien eines der wesentlichen Forderungen der Arbeitsgruppe realisiert worden zu sein, nämlich ein Catenan-Molekül zu synthetisieren, welches das Äquivalent zu einer frei beweglichen Kette und nicht zu einer angerosteten bzw. verrosteten Kette darstellt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4-8 ein Modell des Catenans **52a** abgebildet.



**Abbildung 4-8:** Van der Waals-Darstellung des [2]Catenans **52a**. Die Energie der Struktur wurde nicht minimiert.

Die Illustration des [2]Catenans erfolgte mit den van der Waals-Radien. Hierdurch lässt sich die zu Beginn geforderte Eigenschaft für das Catenan bzgl. des großen Ringdurchmessers im Verhältnis zur kleinen Torusdicke des durchdringenden Ringes veranschaulichen.

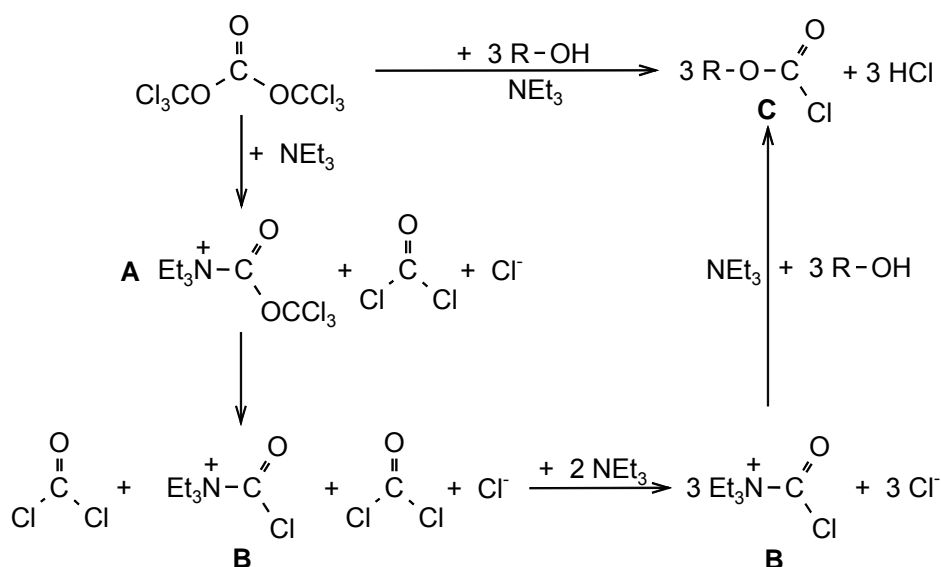
#### 4.7 Der Weg zur Optimierung der Catenansynthese

Im folgenden soll erläutert werden, welche Schritte zur Optimierung der Catenansynthese durchgeführt worden sind, um zur endgültigen Vorschrift zu gelangen, die in den vorhergehenden Kapiteln präsentiert wurde.

##### 4.7.1 Chlorocarbonatsynthese

Bevor die Darstellung des Chlorameisensäureesters **43**, wie sie in Kapitel 4.1 beschrieben wurde, mit Phosgen erfolgte, wurde mit Bis(trichlormethyl)-carbonat, was auch einfach Triphosgen<sup>[55]</sup> genannt wird, gearbeitet. Das Molekül setzt sich formal aus drei Phosgeneinheiten zusammen und reagiert entsprechend, hat aber gegenüber Phosgen den Vorteil, dass es bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt. Ein Reaktionsmechanismus zur Umsetzung von Triphosgen mit einem Alkohol, der von Eckert<sup>[56]</sup> vorgeschlagen wurde, ist in Schema 4-2 dargestellt. Der Angriff einer Base erfolgt am Carbonylkohlenstoff des Triphosgens, wodurch neben dem Reaktionsprodukt **A** ein Mol Phosgen entsteht. Im nächsten Schritt entsteht durch die Bildung von **B**

ein zweites Mol Phosgen. Beide Phosgenmoleküle werden durch die Base nukleophil angegriffen und es entstehen 3 Mol der reaktiven Zwischenstufe **B**, aus der mit Hilfe des Alkohols das Chlorocarbonat entsteht.



**Schema 4-8:** Reaktion des Triphosgens mit einem Nukleophil.

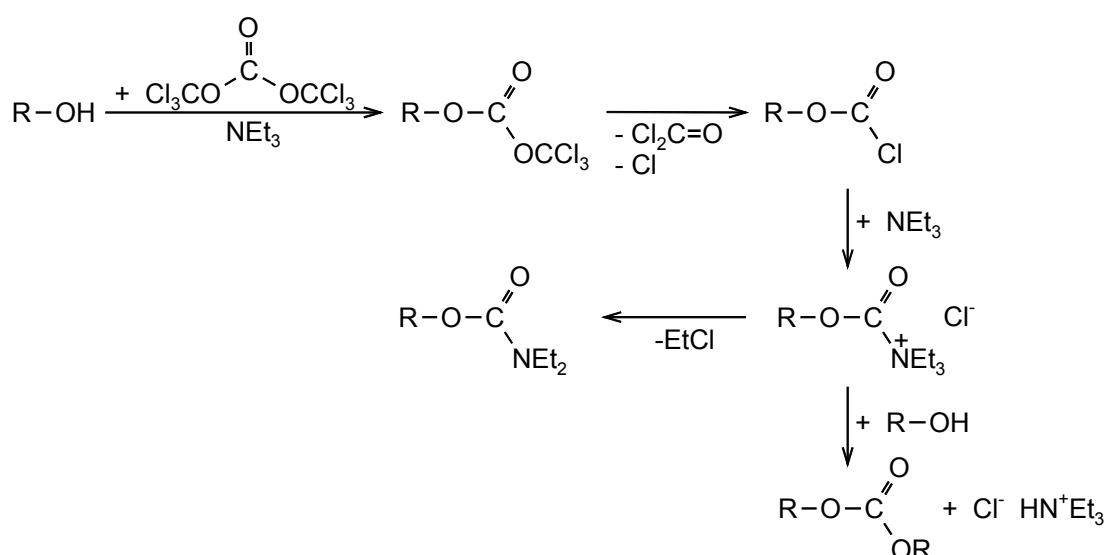
Auch ist ein Mechanismus denkbar, bei dem Triphosgen direkt mit dem Alkohol reagiert (direkter Weg zu **C**), vorausgesetzt die Nukleophilie des Alkohols ist ausreichend hoch. Ein tertiäres Amin findet deshalb Anwendung, weil es mit dem Triphosgen nur eine reversible Zwischenstufe bildet und nicht zu einem stabilen Endprodukt reagiert, während sekundäre oder primäre Amine mit Triphosgen Isocyanate oder Harnstoffderivate bilden.

Zur Umsetzung mit Triphosgen wurde der Zyklus **41a** in THF gelöst, Triethylamin zugesetzt und anschließend 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Triphosgen zugesetzt. Triphosgen wurde im 20%igen Überschuss (bezogen auf den Zyklus **41a**) eingesetzt. Da ein mol Triphosgen drei Mol Phosgen freisetzt, berechnet sich der verwendete Überschuss zu 60%. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurde wässrig-sauer aufgearbeitet. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde durch Protonen-NMR spektroskopisch untersucht. Durch die Phosgenierung erfährt das Singulett für die  $\alpha$ -Protonen einen Tieffeldshift von 8.00 ppm (Edukt **41a**) nach 8.14 ppm und das AA'XX'-Halbsystem für die  $\beta$ -Protonen eine Verschiebung zu höherem Feld von 7.51 ppm nach 7.48 ppm. Zusätzlich zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im



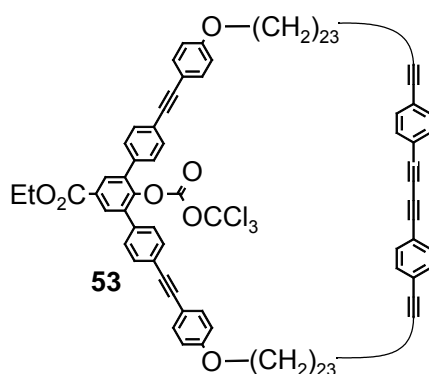
Aromatenbereich noch weitere Signale für  $\alpha$ -Protonen. So wurde bei 7.83 ppm ein Singulett erkannt, welches sich dem symmetrischen Carbonat **46a** zuordnen lässt. Die Intensität dieses Signals schwankt stark und lässt sich mit 0 bis 55% abschätzen. Daneben war stets noch Ausgangsmaterial nachzuweisen (zwischen 6 und 20%). Eine mögliche Erklärung für die Präsenz des nicht phosgenierten Zyklus könnte in der wässrigen Aufarbeitung liegen, die die Hydrolyse des Chlorameisensäureesters einleiten kann.

Neben den beschriebenen Signalen fallen in den Protonen-Spektren Signale sowohl zwischen 3.4 und 3.2 ppm wie zwischen 3.0 und 2.0 auf. Zusätzlich findet man im Bereich um 4.4 ein Multiplett. Diese Signale wurden mit einer ähnlichen Verschiebung auch bei der Phosgenierung des 87-gliedrigen Zyklus beobachtet<sup>[57]</sup>. Das Ergebnis der massenspektrometrische Untersuchungen am 87-gliedrigen Zyklus<sup>[46]</sup> liefert zur Erklärung der im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefundenen Signale ein Carbamat. Die Bildung des Carbamats (Schema 4-9) erfolgt durch den nukleophilen Angriff des überschüssigen Triethylamins am Carbonylkohlenstoff des Chlorameisensäureesters. Daraus bildet sich eine ionische Zwischenstufe, die entweder durch die Abspaltung von Ethylchlorid in das Carbamat oder aber durch die Substitution mit Alkohol in das symmetrische Carbonat übergehen kann.



**Schema 4-9:** Möglicher Reaktionsmechanismus zur Entstehung des Carbamats.

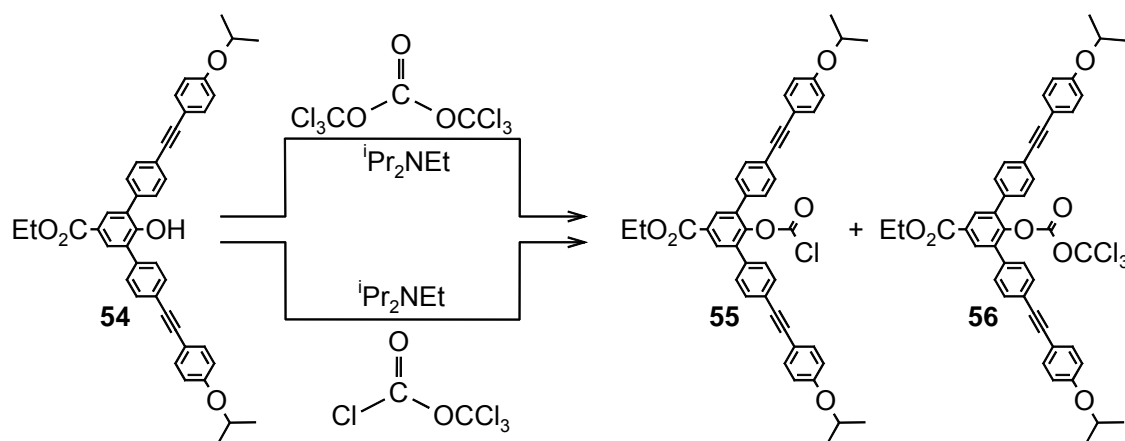
Wie experimentell belegt werden konnte, ist die Bildung des Carbamats abhängig von der Menge an eingesetztem Triethylamin<sup>[46]</sup>. Bei äquimolarem Einsatz des Amins kann sie vollständig unterdrückt werden. Da es experimentell schwierig ist, die Stöchiometrie bei den benötigten, sehr kleinen Mengen (ca. 0.16 ml  $\text{NEt}_3$  für 1.20 g 67-gliedrigen Zyklus **41a**) exakt einzuhalten, wurde das Triethylamin durch ein sperrigeres Amin, wie Diisopropylethylamin ersetzt. Die durchgeführten Experimente führten sowohl am 87- als auch am 67-gliedrigen Zyklus trotz eingesetztem Überschuss an Amin zum Erfolg. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden keine Signale mehr für das Carbamat detektiert. Außerdem gelang es, durch diese Reaktionsführung, die Bildung des symmetrischen Carbonats in fast allen Fällen vollständig zu unterdrücken. Allerdings wurde im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der Phosgenierung von **41a** ein neues Signal im Bereich des AA'XX'-Systems der  $\beta$ -Protonen bei 7.56 ppm und ein zusätzliches Signal im Fuß des Singulett der  $\alpha$ -Protonen bei ungefähr 8.13 ppm gefunden. Die massenspektrometrischen Aufnahmen für das gleiche Experiment am 87-gliedrigen Zyklus<sup>[46]</sup>, in dessen Protonen-Spektrum die gleichen Signale gefunden wurden, verweisen diesmal nicht auf die Entstehung des dem Diisopropylethylamin entsprechenden Carbamats, sondern auf das Trichlormethylcarbonat **53**.



**Abbildung 4-9:** In der FD-MS detektiertes Trichlormethylcarbonat **53**.

Im nächsten Schritt wurden zwei Parallelansätze zur Darstellung von Chloroformiat **55** durchgeführt (zur Synthese der Modellverbindung **54** vgl. Kap. 8). Hintergrund dieser Experimente war die Überlegung, die Bildung des Trichlormethylcarbonats durch den Einsatz von Diphosgen zu vermeiden, da

Diphosgen eventuell in der Lage wäre, gleich im ersten Reaktionsschritt die  $\text{OCCl}_3$ -Gruppe abzuspalten. Diphosgen ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit und deswegen immer noch einfacher zu handhaben als das gasförmige Phosgen. Die Reaktion erfolgte in THF mit Diisopropylethylamin. Im ersten Experiment wurde als Phosgenierungsreagenz Triphosgen, im zweiten Diphosgen verwendet (Schema 4-10).



**Schema 4-10:** Chloroformiatbildung mit Tri- bzw. Diphosgen im Vergleich.

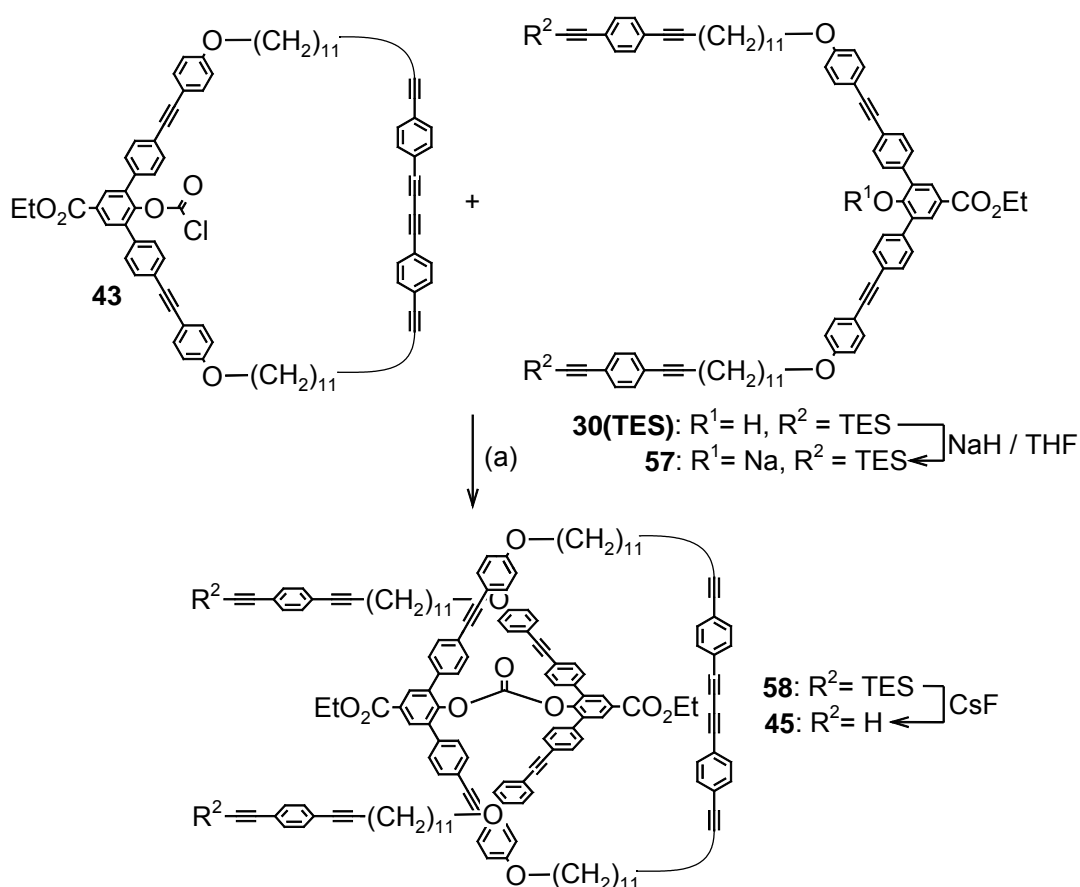
Triphosgen wurde mit 0.6 Äquivalenten und Diphosgen mit 1 Äquivalent bzgl. des Modellwinkels eingesetzt, damit von vornherein vermieden wurde, dass ein zu hoher Überschuss an Phosgenierungsreagenz die Ursache für die Bildung des Trichlormethylcarbonats **56** sein könnte. Leider lieferten beide Modellreaktionen unabhängig von dem eingesetzten Phosgenierungsreagenz nicht nur **55**, sondern auch, wenn auch nur in geringem Maße, das Trichlormethylcarbonat **56**. Die charakteristischen Signale sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei ca. 8.01 und 7.57 ppm zu finden.

Nachdem durch den Einsatz von Diisopropylethylamin die Bildung des Carbamats ganz vermieden wurde und sogar die Entstehung des symmetrischen Carbonats auf ein Minimum reduziert werden konnte, musste noch die offensichtlich sehr stabile Zwischenstufe des Trichlormethylcarbonats während der Reaktionsführung vermieden werden. Als möglicher Ausweg kam letztendlich doch nur noch die Verwendung von Phosgen in Frage, was aufgrund der extremen Giftigkeit und der ungünstigen Handhabung durch den gasförmigen Zustand bei Raumtemperatur versucht wurde, zu vermeiden.

Durch den Einsatz von Phosgen gelang es, nicht nur die Bildung des Trichlormethylcarbonats zu unterbinden, sondern auch gleichermaßen die des symmetrischen Carbonats **46a**.

#### 4.7.2 Präorganisation der Catenanuntereinheiten

Bevor die Präorganisation der Catenanuntereinheiten mit der ungeschützten Zyklusvorstufe erfolgte, wurde das mit einer TES-Gruppe geschützte Molekül **30(TES)** verwendet, da befürchtet wurde, durch Natriumhydrid nicht nur das Phenol, sondern auch die Acetylene zu deprotonieren, wodurch eine Konkurrenz zwischen dem Phenolat und den Acteyliden um das Chlorocarbonat **43** entstehen würde. Das Einfädeln erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie im Fall der TMS-geschützten Spezies. Der geschützte Zyklusvorläufer **30(TES)** wurde im Überschuss eingesetzt (Schema 4-11). Die Chromatographie über Kieselgel lieferte das gewünschte Prärotaxan **58** in einer Ausbeute von 73% als gelbes, sehr viskoses Öl.

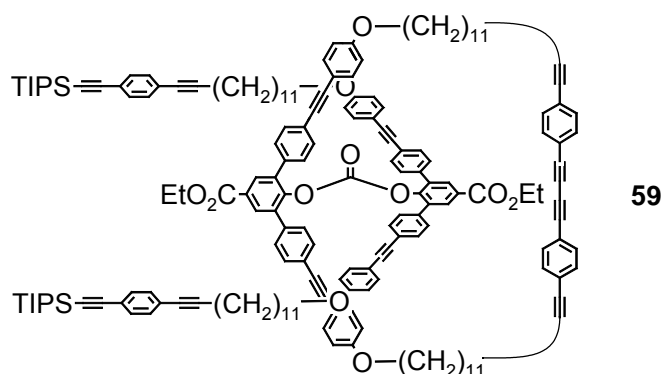


Schema 4-11: (a) THF.

Die geplante Abspaltung zur Freisetzung der Acetylene am Prärotaxan **58** gestaltete sich als äußerst schwierig. Als Modellreaktion wurde die TES-Schutzgruppe an einer geschützten Zyklusvorstufe **30(TES)** mit einer Natriumethanolat-Lösung abgespalten. Die Reaktion verlief unvollständig. Es konnten nur 82% der Acetyleneinheiten freigesetzt werden. Trotz des unbefriedigenden Resultats der Desilylierung an der Zyklusvorstufe **30(TES)** wurden die Bedingungen in einem nächsten Schritt auf das Prärotaxan **58** übertragen, um zu überprüfen, inwiefern die Stabilität der Carbonatgruppe unter diesen Abspaltungsbedingungen gewährleistet war. Nach einer Reaktionszeit von 3.5 Stunden konnten nur 32% der Acetylene entschützt werden, was eindeutig ein viel zu schlechtes Ergebnis darstellte. Das Protonen-Spektrum lieferte keinen Hinweis auf Carbonatspaltung.

Als nächste Möglichkeit zur Desilylierung wurde nach besonders „nackten“ Anionen gesucht, deren Nukleophilie ausreichend hoch erschien, die TES-Gruppe abzuspalten. Deshalb wurde ein System aus Kaliumfluorid und einem Kronenether angewendet. Das geschützte Prärotaxan **58** wurde in THF gelöst und zu dieser Lösung KF und 18-Krone-6 gegeben. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurde auf 40 °C erwärmt und die Lösung weitere 22 Stunden gerührt, da die Abspaltung noch nicht vollständig war. Nach der wässrig-sauren Aufarbeitung waren nur 66% freie Acetylene vorhanden. Daneben war 10% Carbonatspaltung zu erkennen. Ein weiteres Experiment mit KF und Kronenether, das von Beginn an bei 40 °C durchgeführt wurde, lieferte nach einer Reaktionszeit von 50 Stunden nur 40% TES-Abspaltung. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind zusätzlich zu den Signalen im Aromatenbereich von Zyklus **41a** und Zyklusvorstufe **40a** bzw. **30(TES)**, die aus der Carbonatspaltung resultieren, weitere Signale zu erkennen, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können. Ein letztes Experiment zur Abspaltung der Schutzgruppe wurde mit Cäsiumfluorid unternommen. Das Prärotaxan **58** wurde in THF und Ethanol gelöst, dieser Lösung CsF zugesetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 5 Stunden wurde wässrig-sauer aufgearbeitet und eine komplette Abspaltung der TES-Schutzgruppe erhalten. Die nach dieser Reaktion gefundene Carbonatspaltung wurde auf weniger als 0.5% aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum abgeschätzt.

Durch die zuletzt beschriebene Bedingung ist es nun möglich, die TES-Schutzgruppe ohne großen Verlust der Carbonatbindung abzuspalten. Wie bereits in Kapitel 2 diskutiert wurde, erwies sich die TES-Gruppe bei der Darstellung des 1-Brom-4-triethylsilylethynylbenzol nicht in allen durchgeführten Experimenten als stabil, weshalb auf die TIPS-Schutzgruppe ausgewichen werden musste. Als Folge dieser Änderung ist es jetzt notwendig, nicht mehr die TES-, sondern die TIPS-Gruppe am Prärotaxan **59** selektiv abzuspalten.



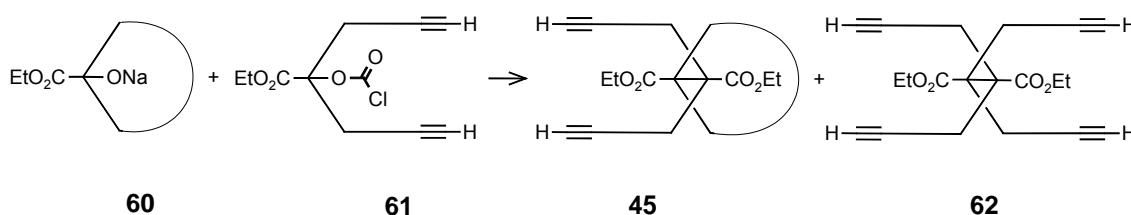
**Abbildung 4-10:** TIPS-geschütztes Prärotaxan **59**.

Zur Abspaltung der TIPS-Gruppe ist <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NF als Reagenz unumgänglich, wodurch auch, wenn auch in einer langsamen Reaktion, die Spaltung der Carbonatbindung erfolgen würde. Der Ausweg aus dieser Sackgasse war daher, zu versuchen, die ungeschützte Zyklusvorstufe **40a** einzufädeln.

#### 4.8 Führen auch andere Strategien zum Catenan?

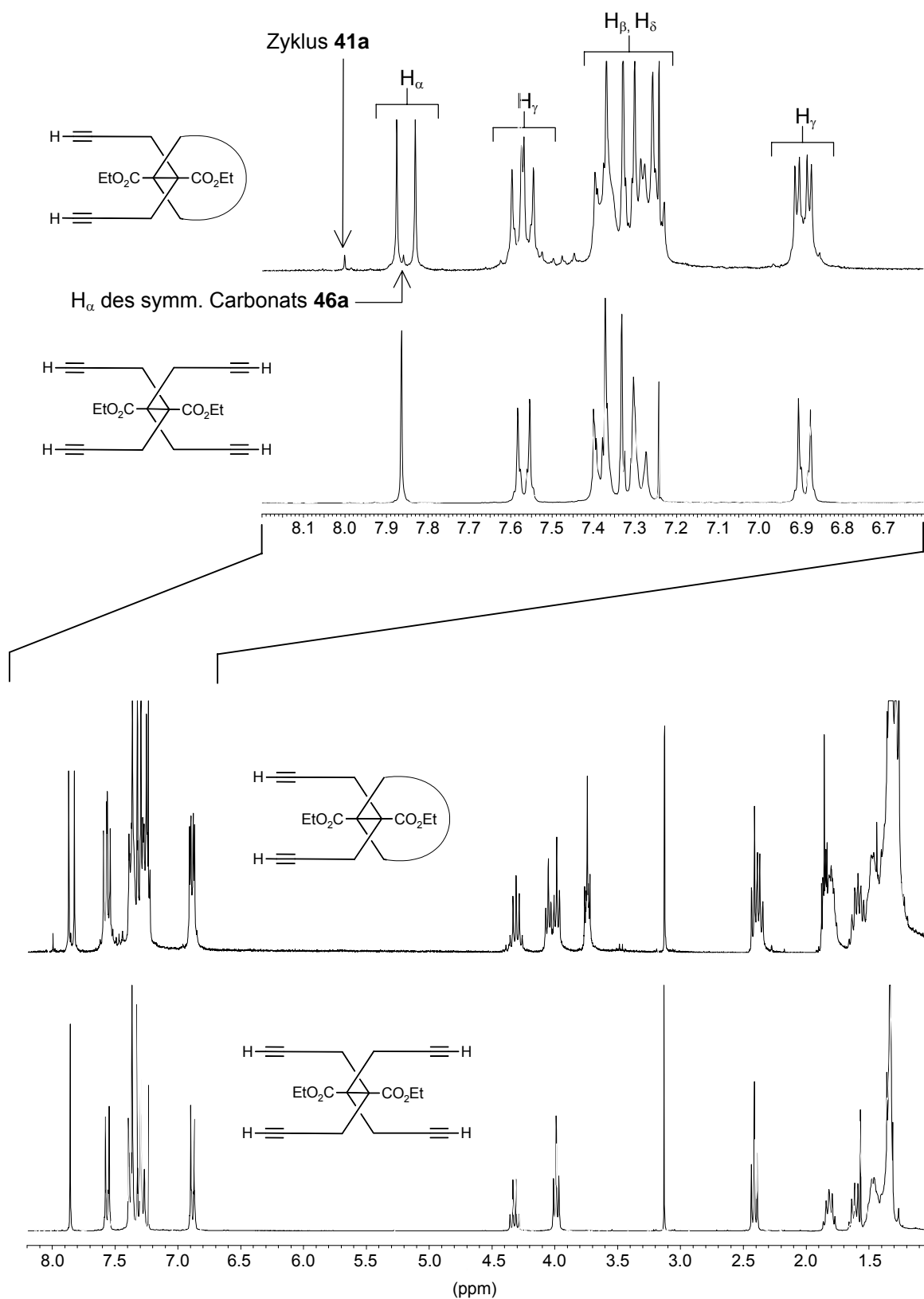
Der oben beschriebene Syntheseweg stellt eine effiziente Route zum Catenan dar. Die Frage, ob es nicht an einigen Stellen in der Synthese andere oder einfachere Möglichkeiten gibt, die zum gewünschten Ziel führen, soll in diesem Kapitel erörtert werden.

Die Organisation der beiden Catenanuntereinheiten in das Catenan erfolgte durch das Einfädeln des Natriumsalzes **44a** der Zyklusvorstufe in das Chlorocarbonat **43** des Ringes. Ein molekülökonomischerer Weg, da die Phosgenierung auf einer früheren Stufe erfolgen könnte und dafür nicht das wertvolle Material aus der Zyklisierung eingesetzt werden müsste, wäre jedoch der umgekehrte Fall, nämlich die Verwendung eines Chlorocarbonats **61** der Zyklusvorstufe und des Natriumsalzes **60** des Zyklus (Schema 4-12).



**Schema 4-12:** Alternative zum Aufbau der Carbonatbindung.

Gegen die Durchführung dieser alternativen Route spricht die Entstehung des symmetrischen Carbonats **62**. Festgestellt werden konnte die Bildung von **62** durch ein Experiment, das analog zu den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Bedingungen entsprechend der Route in Schema 4-12 durchgeführt wurde. In Abbildung 4-11 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes im Vergleich zum Protonen-Spektrum des symmetrischen Carbonats **62** abgebildet. Im Aromatenbereich lassen sich im Spektrum des Rohproduktes vier Signale für die α-Protonen erkennen. Die beiden intensivsten Signale können dem Prärotaxan **45a** zugeschrieben werden, das Singulett im tieferen Feld dem Zyklus **41a**. Das noch verbleibende, zwischen den Signalen des Prärotaxans **45** liegende Singulett verweist auf die Entstehung des symmetrischen Carbonats **62a**.



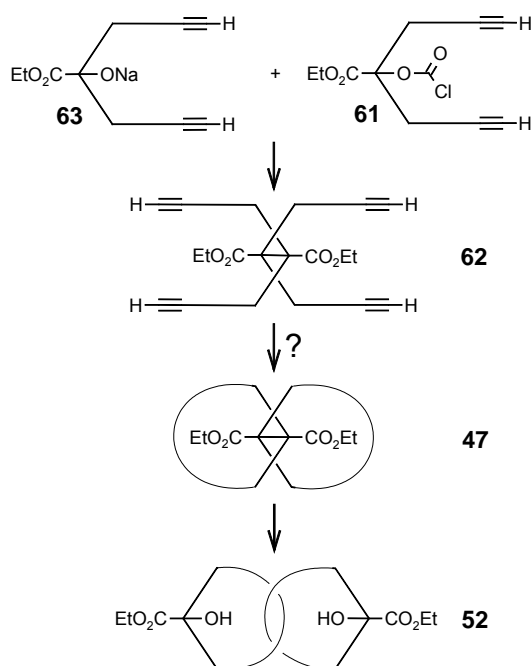
**Abbildung 4-11:** Vergleich der Einfädung nach Schema 4-12 mit dem symmetrischen Carbonat **62a** aus der Zyklusvorstufe. (CDCl<sub>3</sub>, RT, 300 MHz).



Im folgenden Reaktionsschritt, der Zyklisierung, entsteht aus dem symmetrischen Carbonat **62a** im wesentlichen das zyklische Dimer **42a** (vgl. Kap. 5). Somit wäre das nach der Carbonatspaltung erhaltene Catenan **52a** mit Dimer **42a** verunreinigt. Die chromatographische Trennung zwischen Dimer **42a** und Catenan **52a** ist zwar möglich, jedoch aufgrund des geringen Laufunterschiedes der beiden Komponenten und der schlechten Löslichkeit des Dimers **42a** nicht einfach durchzuführen. Deshalb wird der in Kap. 4.2 beschriebene Syntheseweg bevorzugt, der die Trennung zwischen Catenan **52a** und Dimer **42a** umgeht.

## 5. Ein Konstitutionsisomer des Catenans

Wie bereits am Ende des vorangegangenen Kapitels diskutiert, sind Variationen der gewählten Catenansynthese denkbar, die auf den ersten Blick einen schnelleren Durchgang durch die Syntheseroute versprechen, jedoch aus oben aufgeführten Gründen nicht gewählt wurden. Eine verlockende Route wäre die Kombination der beiden Zyklisierungsschritte in einem einzigen Schritt, um so zum Catenan zu gelangen. Dazu wäre es notwendig, ein symmetrisches Carbonat **62** aus der Zyklusvorstufe **40** aufzubauen, um die beiden Untereinheiten des zukünftigen Catenans **52** zu präorganisieren.



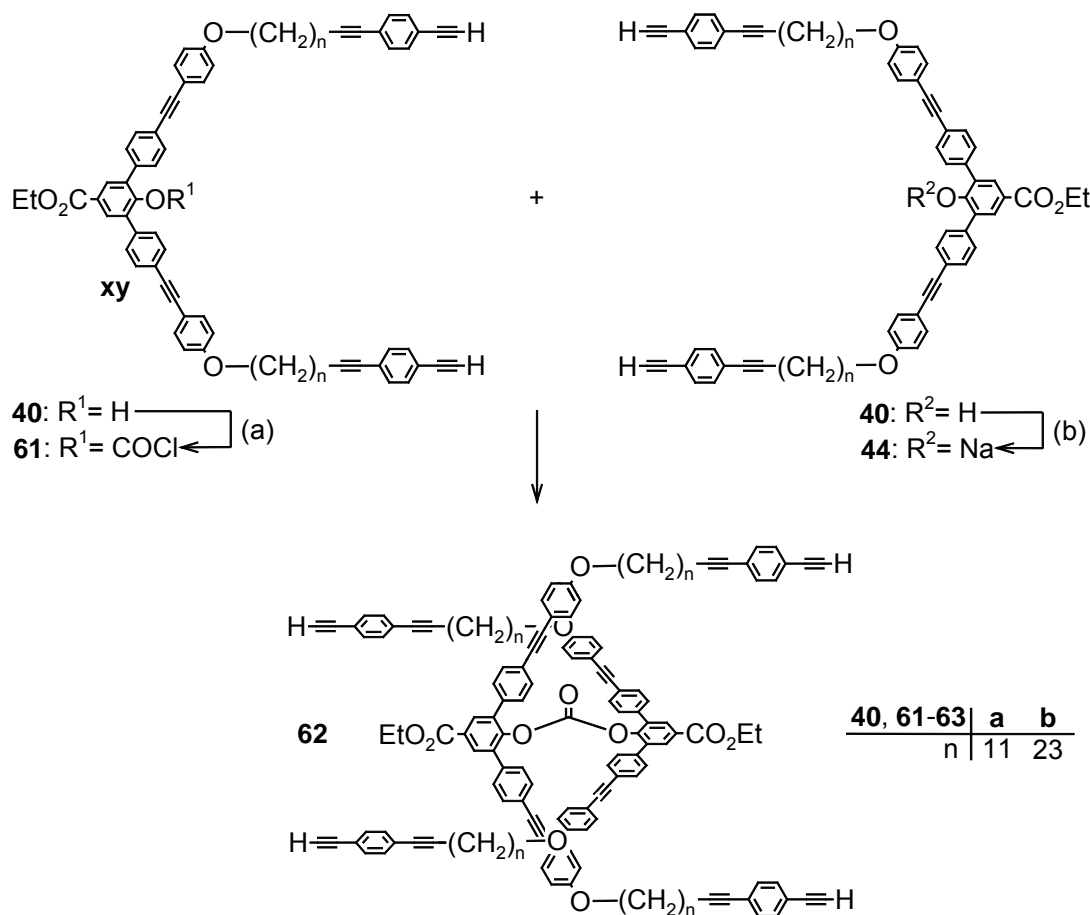
**Schema 5-1:** Möglicher Weg zur Verkürzung der Catenansynthese.

Die Zyklisierung der beiden Zyklusvorstufen könnte wie gewohnt in einer Cu(I)-/Cu(II)-Suspension in Pyridin unter Pseudohochverdünnung erfolgen. Die Frage war, inwiefern es möglich sein würde, die tetrafunktionelle Spezies **62** zu zyklisieren, ohne dass hierbei in hohem Maße Oligomere oder Polymere gebildet werden. Da für diese Syntheseroute auch gleichzeitig der Einfluss der Ringgröße auf die Produktverhältnisse der einzelnen Reaktionsschritte untersucht werden sollte, wurde die im folgenden beschriebene Synthese

sowohl mit der 67-gliedrigen Zyklusvorstufe **40a** als auch mit der 87-gliedrigen Zyklusvorstufe **40b** durchgeführt.

### 5.1 Darstellung eines symmetrischen Carbonats

Zunächst wurde das für die Zyklisierung benötigte, symmetrische Carbonat **62** aus den jeweiligen Zyklusvorstufen **40** hergestellt. Es fanden zwei Reaktionsführungen Verwendung. Die erste verlief analog zu der Darstellung des Prärotaxans **45**, indem das Chloroformiat **61** der Zyklusvorstufe mit dem Natriumsalz **63** der Zyklusvorstufe umgesetzt wurde (Schema 5-2).

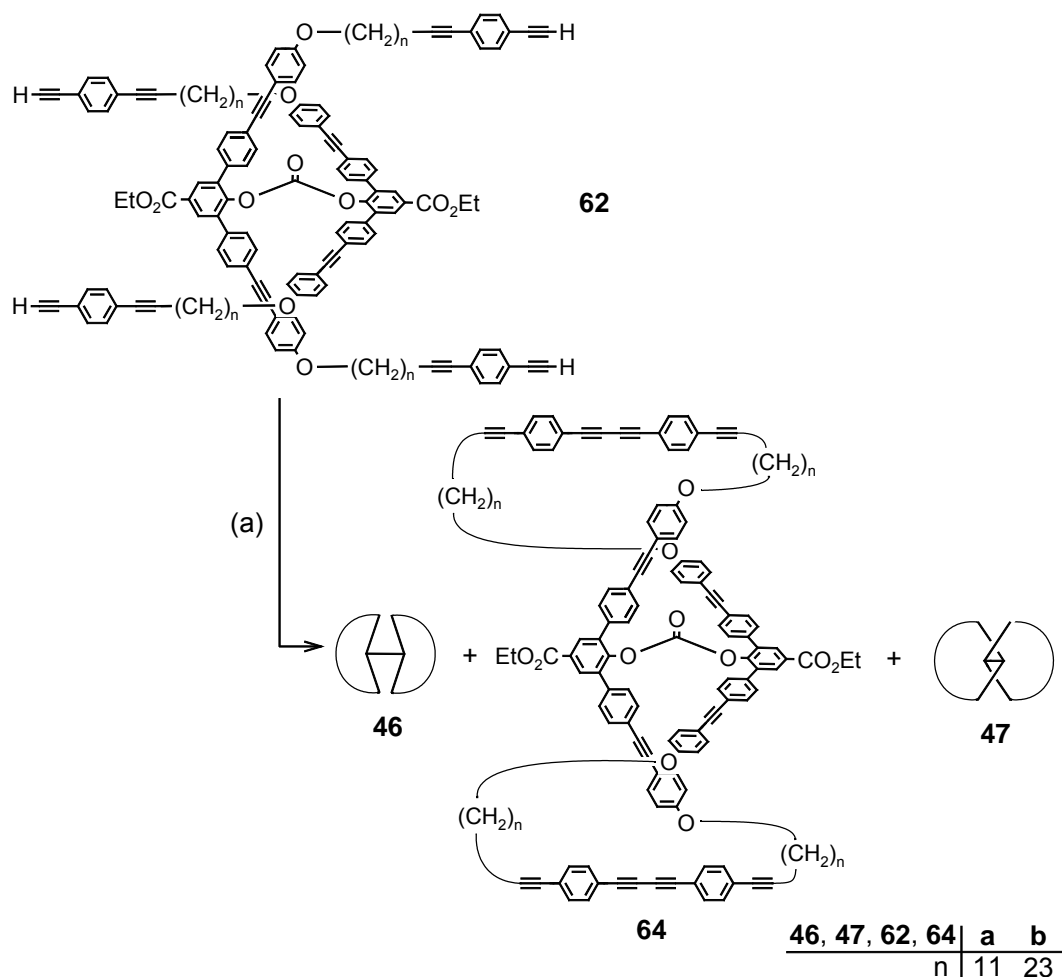


**Schema 5-2:** (a)  $Cl_2CO$ ,  $iPr_2NEt$ , THF; (b) NaH, THF.

Die zweite Herstellung<sup>[58]</sup> des Carbonats **62** erfolgte durch Zugabe von 6 Äquivalenten Zyklusvorstufe **40** zu einer Suspension aus 6 Äquivalenten NaH in THF. Kurze Zeit später wurde der Lösung ein Äquivalent Triphosgen zugesetzt.

## 5.2 Zyklisierung

Die Zyklisierung wurde wie üblich durch oxidative Alkindimerisierung in einer Suspension aus CuCl und CuCl<sub>2</sub> in Pyridin unter Pseudohochverdünnung durchgeführt (Schema 5-3).



**Schema 5-3:** (a) CuCl, CuCl<sub>2</sub>, Pyridin.

Die Auftrennung des Rohproduktes erfolgte durch Flash-Chromatographie über Kieselgel. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Das Ergebnis der Zyklisierungen war überraschend: Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohprodukte zeigten keine besonders breiten Signale, was auf die Bildung von Polymeren hingewiesen hätte. Auch wurde für die so empfindlichen α-Protonen im Fall von Experiment 1 nur ein Signal, bei Experiment 3 zwei Signale im Verhältnis von 1 : 0.06 gefunden. Die Signalstruktur des restlichen

#	Menge Zyklusvorstufe	mmol	Pyridin [mL]	Zutropfzeit [mmol/h]	isolierte Ausbeute	Flash- Chromatographie
1	<b>62a</b> : 133 mg	0.059	25	0.0042	124 mg (94 %)	Isolierung des Produktes
2	<b>62a</b> : 600 mg	0.268	113	0.0043	525 mg (88 %)	Nur Abtrennung der Oligomere <sup>b</sup>
3	<b>62b</b> : 300 mg	0.103	44	0.0041	217 mg (73 %)	Isolierung des Produktes
4	<b>62b</b> : 387 mg <sup>a</sup>	0.133	88	0.0027	323 mg (84 %)	Nur Abtrennung der Oligomere <sup>b</sup>

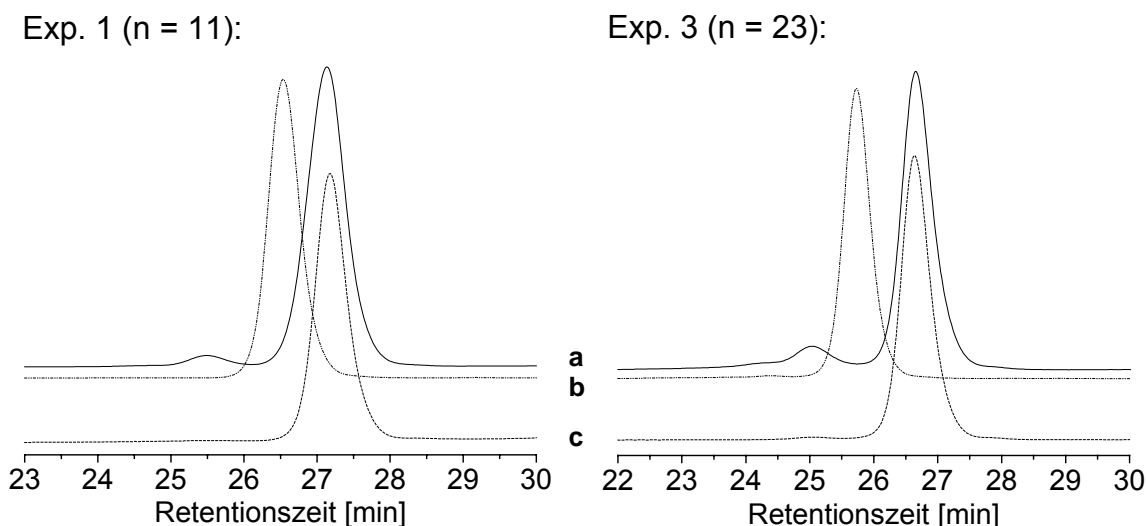
<sup>a</sup> Während des Zutropfens war ein Teil des Eduktes **62b** aus der Pyridinlösung ausgefallen. Die Menge des Niederschlages konnte auf 213 mg ermittelt werden, so dass letztendlich nicht 600 mg, sondern lediglich 387 mg **62b** zugetropft wurden. Die Ausbeuteberechnung bezieht sich auf diese Menge.

<sup>b</sup> Die Abtrennung der Oligomere ist nur unvollständig gelungen.

**Tabelle 5-1:** Experimentelle Daten: Bei allen Versuchen wurde eine Kupfersalzsuspension in Pyridin verwendet (6.44 g Cu(I) und 1.11 g Cu(II) in 700 mL Pyridin).

Aromatenbereichs weist ebenso auf die Entstehung einer definierten Verbindung hin. Der Vergleich der Protonen-Spektren von Experiment 1 und 3 mit denen von Präcatenan **47** und Hantelmolekül **46** liefert bzgl. der  $\alpha$ -Protonen keine Übereinstimmung. Lediglich für das intensitätsschwache  $\alpha$ -Signal von Experiment 3 scheint die Zuordnung zu einer der beiden Moleküle möglich zu sein, kann aber nicht eindeutig erfolgen. Der Nachweis, der das Auftreten von Präcatenan **47** und Hantel **46** im entsprechenden Maße bzgl. des Anteiles des zweiten  $\alpha$ -Signals bestätigte, konnte durch die Carbonatspaltung erbracht werden, die unter anderem auch Zyklus **41** und Catenan **52** ergab.

Um die Möglichkeit einer erfolgten Oligomer- bzw. Polymerbildung auszuschließen, wurden GPC-Analysen an den Rohprodukten durchgeführt.



**Abbildung 5-1:** GPC-Eluogramme. (a) Rohprodukt der Zyklisierung; (b) symm. Carbonat **62**; (c) isoliertes Material.

Aus dem Erscheinungsbild der Kurven der Rohprodukte (a) lässt sich die Bildung von Oligomeren oder gar Polymeren als Hauptprodukt ausschließen. Wenn überhaupt, kann nur der Bereich zwischen 22 und 26 Minuten als Nachweis für eine Oligomerenbildung herangezogen werden. Im Wesentlichen treten in den Kurven (a) jeweils ein Signal mit einer engen Verteilung auf, wie man es für eine definierte Verbindung erwarten würde. Das intensitätsschwache Signal, das in Experiment 1 zwischen 25 und 26 Minuten und in Experiment 3 zwischen 24.5 und 25.5 Minuten auftritt, könnte kurz-kettige Oligomere repräsentieren.

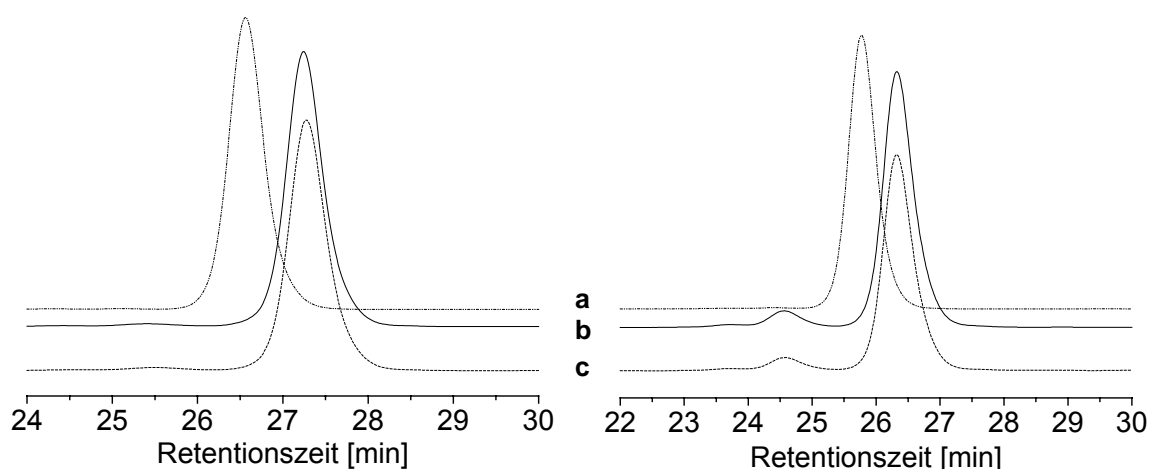
Da die Ergebnisse der Kernresonanzspektroskopie weder auf die Entstehung der Hantel **46** noch auf die des Präcatenans **47** als Hauptprodukt hindeuten und offensichtlich eine niedermolekulare Verbindung vorliegt, wie GPC und NMR zeigen, wurde angenommen, dass es sich um die Dimervorstufe **64** handelt, was später durch das Carbonatspaltungsexperiment bestätigt werden konnte.

Um die Reproduzierbarkeit der Dimervorstufenbildung zu überprüfen, wurden zwei weitere Experimente durchgeführt (Experimente 2 und 4 aus Tabelle 5-1).

Bei der Chromatographie dieser beiden Versuche sollten lediglich die Kupfersalze und die oligomeren Anteile abgetrennt werden, damit die Bestimmung der einzelnen Anteile an Zyklus **41**, Catenan **52** und zyklischem Dimer **42** nach der Carbonatspaltung erfolgen kann und somit Rückschlüsse auf die Bildungsverhältnisse von Hantel **46**, Präcatenan **47** und Dimervorstufe **64** während der Zyklisierung gezogen werden können. Die GPC-Kurven von Experiment 2 und 4 sind in Abbildung 5-2 wiedergegeben.

Exp. 2 (n = 11):

Exp. 4 (n = 23):

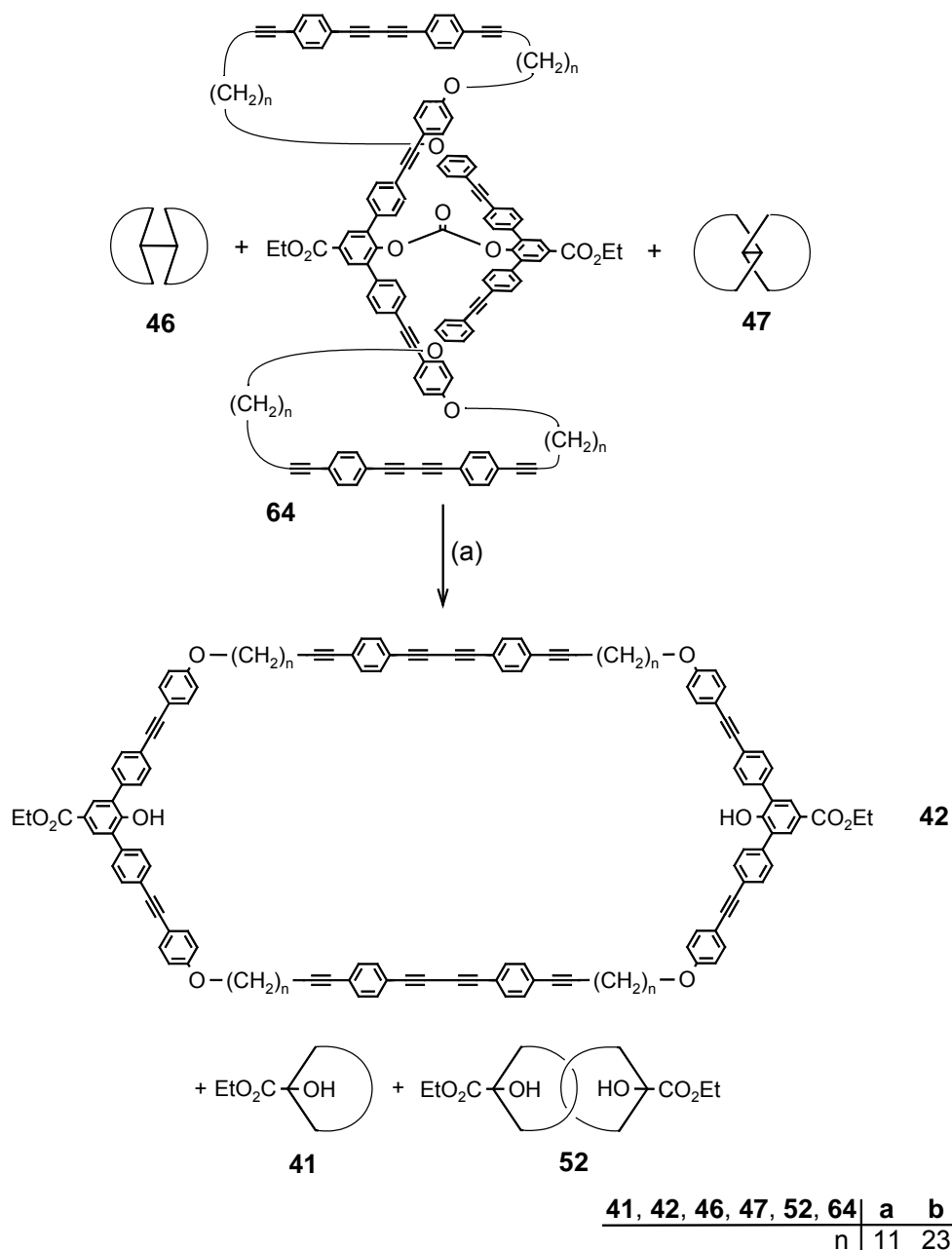


**Abbildung 5-2:** GPC-Elugramme. (a) Rohprodukt der Zyklisierung; (b) symm. Carbonat **62**; (c) isoliertes Material.

Wie die GPC-Elugramme zeigen, ist die Abtrennung der oligomeren Anteile nicht vollständig gelungen. Die Chromatographie wurde nicht wiederholt, eine eventuelle Separation der Nebenprodukte (Hantel **46**, Präcatenan **47**) zu vermeiden. Ein Vergleich von Abbildung 5-1 und 5-2 vermittelt den Eindruck, dass die Zyklisierung am 67-gliedrigen System (n = 11) von wesentlich weniger Oligomerenbildung begleitet wird als die am 87-gliedrigen System (n = 23).

### 5.3 Spaltung der Hilfsbindung

Die Spaltung der Carbonatbindung sollte die Arbeitshypothese über die Bildung der Dimervorstufe **64** als Hauptprodukt bei der Zyklisierung beweisen. (Schema 5-4).

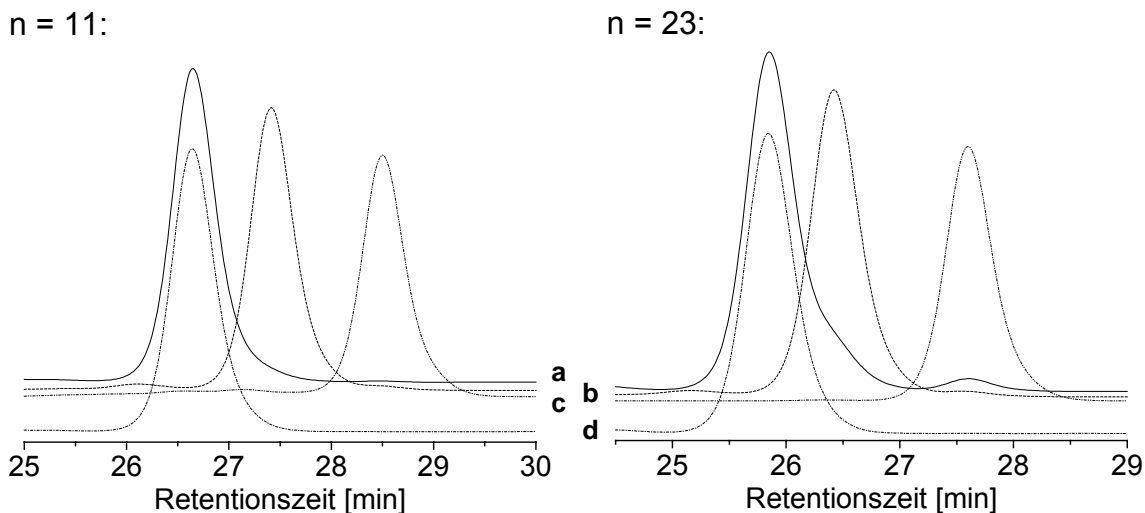


**Schema 5-4:** (a)  ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$ , THF.

Da als Nebenprodukte aus der Zyklisierung sowohl Hantel **46** als auch Präcatenan **47** vermutet wurden, erwartete man nach der Carbonatspaltung neben dem Dimer **42** auch Zyklus **41** und Catenan **52**. Die Analyse der Rohprodukte der Spaltung mit  ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$  in THF bestätigte die Entstehung der

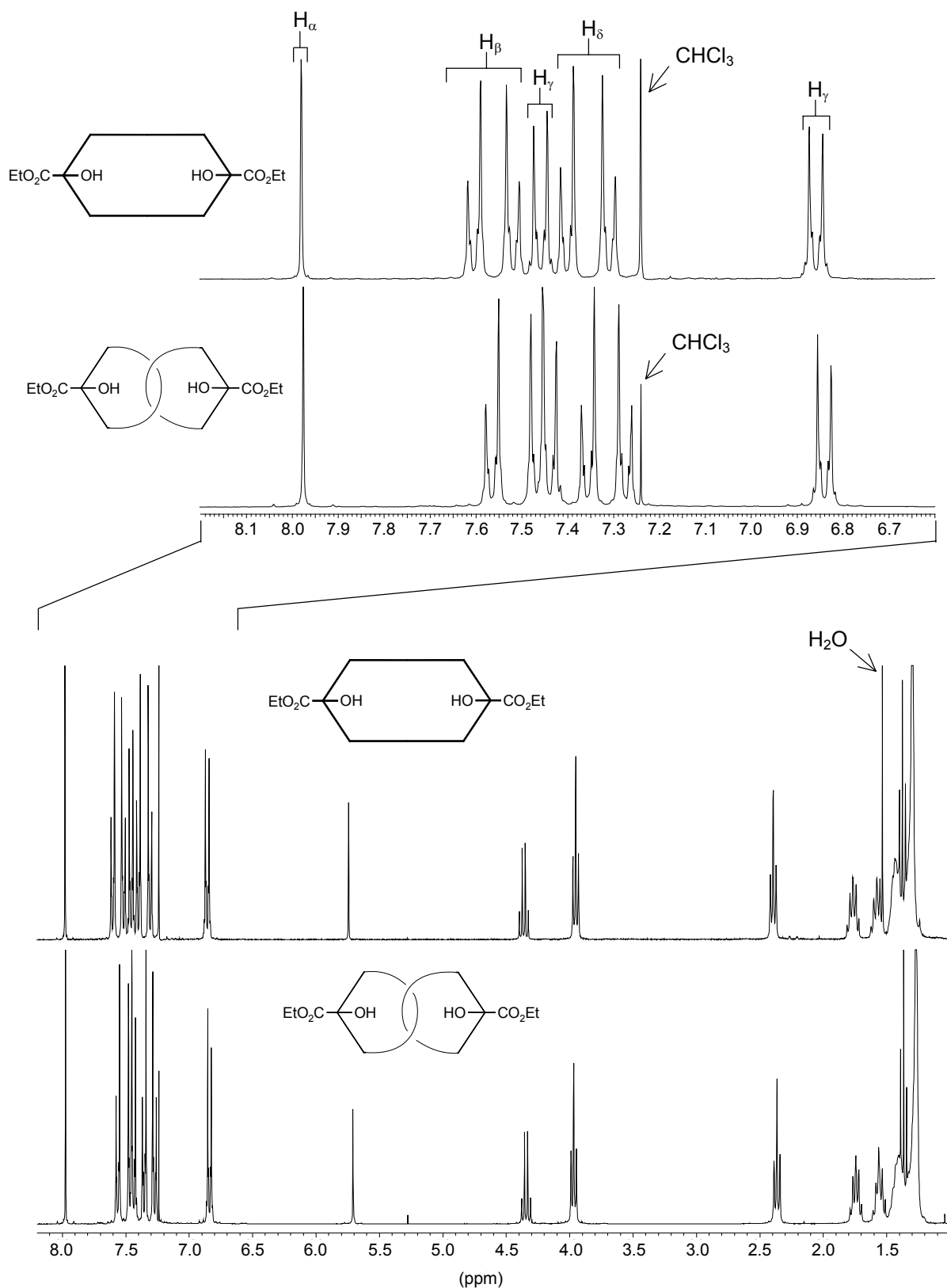


Folgeprodukte aus Dimervorstufe **64**, Präcatenan **47** und Hantel **46**. Neben den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in denen Signale für das zyklische Dimer **42**, das Catenan **52** und den Zyklus **41** gefunden werden, unterstützt die GPC den Nachweis dieser Komponenten (Abbildung 5-3).

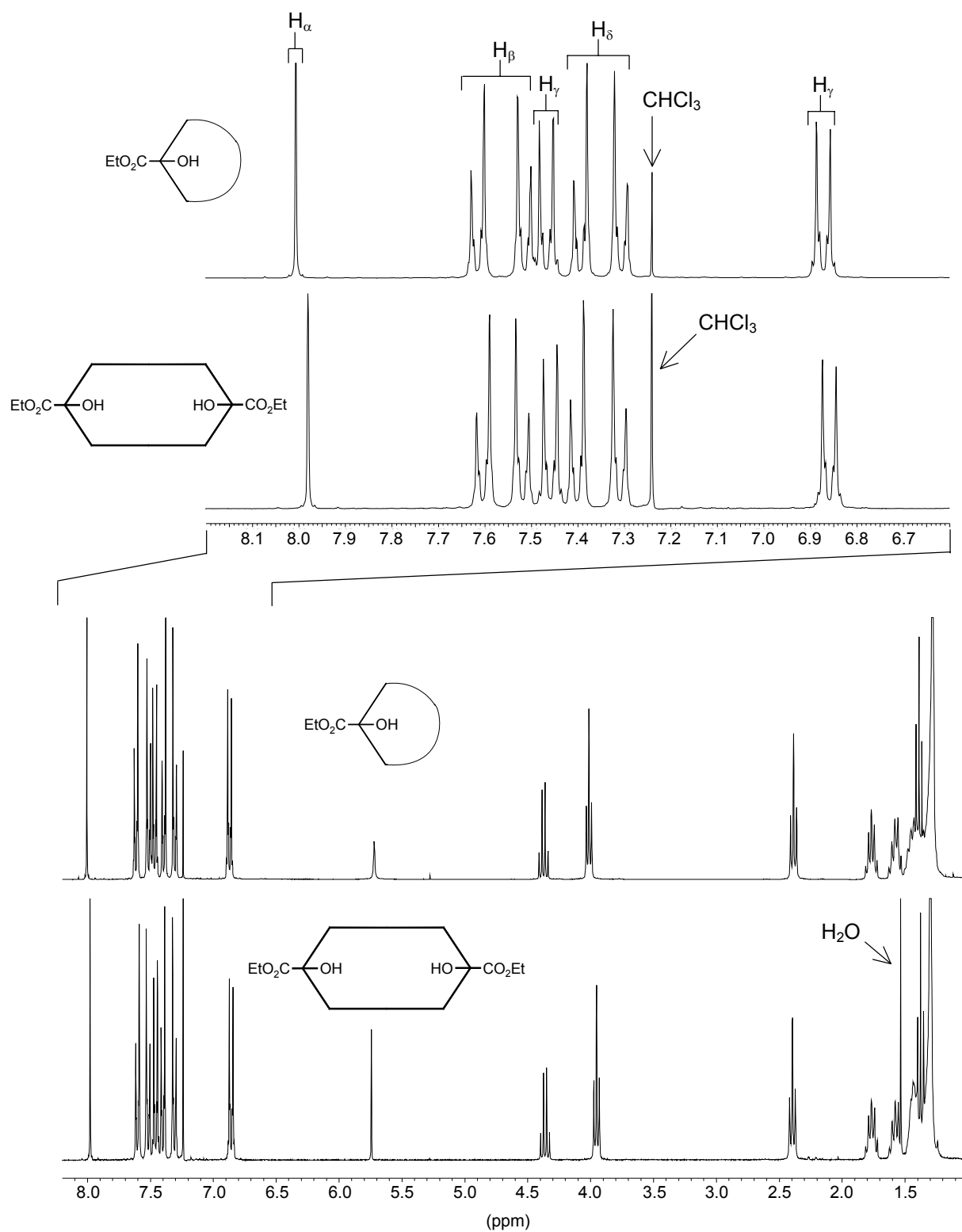


**Abbildung 5-3:** GPC-Kurven. (a) Rohprodukt der Carbonatspaltung; (b) Catenan **52**; (c) Zyklus **41**; (d) isoliertes Dimer **42**.

Das Hauptsignal in den Elugrammen (a) weist ein intensitätsstarkes Signal auf, in dessen Flanke zu längeren Elutionszeiten noch ein weiteres, allerdings wesentlich intensitätsschwächeres Signal verborgen ist. Ein anderes Signal ist bei einer 2 bzw. 1,5 Minuten längeren Elutionszeiten gegenüber des Hauptsignals zu finden. Durch den Vergleich mit den Elugrammen von Catenan **52** (Kurve b) und Zyklus **41** (Kurve c), können diese Signale den beiden Molekülen zugeordnet werden. Damit ist der Beweis erbracht, dass es sich bei dem als Hauptprodukt gefundenen Molekül nicht um das Catenan **52** oder den Zyklus **42** handeln kann. Die Elugramme (d) bestätigen die erfolgreiche Abtrennung des Catenans **52** und der Zyklus **41** vom gewünschten Dimermolekül **42**. Sowohl die NMR-Spektroskopie als auch die GPC des Rohproduktes (Elugramme a) lassen für beide Experimente hohe Ausbeuten erwarten. Doch leider betrogen die isolierten Ausbeuten für Dimer **42a** und für Dimer **42b** lediglich 62 bzw. 57%. Die mäßigen Ausbeuten werden auf die schlechte Löslichkeit des Dimers **42a** und **42b** zurückgeführt. Durch das Ausfallen des Dimers **42a** und **42b** auf der Säule, gab es beim Chromatographieren erhebliche Schwierigkeiten.



**Abbildung 5-4 :** Vergleich der NMR-Spektren von Catenan **52a** und Dimer **42a** ( $CDCl_3$ , RT, 300 MHz).



**Abbildung 5-5** : Vergleich der NMR-Spektren von Zyklus **41a** und Dimer **42a** (CDCl<sub>3</sub>, RT, 300 MHz).

Zwar konnten Zyklus **41** und Catenan **52** erfolgreich abgetrennt werden, jedoch musste anschließend das Kielsegel mit Chloroform extrahiert werden, um das restliche Produkt (Dimer **42**) von der Säule zu bekommen. Dabei ist wahrscheinlich nicht das gesamte Material zurückgewonnen worden. Eine Alternative zur Aufreinigung der Rohprodukte wäre auf dieser Stufe ein Umkristallisieren aus Methylenchlorid oder Chloroform, in denen sich das Dimer **42** nur unter Erwärmen löst. Im kalten Lösungsmittel fällt es wieder aus, wobei Zyklus **41** und Catenan **52** in Lösung verbleiben.

Aus dem Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von zyklischem Dimer **42a** und 67-gliedrigem Catenan **52a** (Abbildungen 5-4) wurde ein Hochfeldshift der aromatischen Signale des Catenans gegenüber denen des Dimers gefunden. Die Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Dimer **42a** und Zyklus **41a** (Abbildung 5-5) liefert sowohl Hoch- als auch Tieffeldshifts für das Dimer **42a** im Vergleich zum Zyklus **41a**. In Tabelle 5-2 sind die chemischen Verschiebungen im einzelnen aufgeführt.

n = 11	H $_{\alpha}$	H $_{\beta}$	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$	H $_{\delta}$	H $_{\delta}$	H $_{\gamma}$
$\delta$ ( <b>42a</b> )	7.98	7.60	7.52	7.46	7.40	7.31	6.86
$\delta$ ( <b>52a</b> )	7.98	7.56	7.47	7.44	7.36	7.27	6.84
$\delta$ ( <b>41a</b> )	8.00	7.61	7.51	7.47	7.39	7.31	6.86
$\delta$ ( <b>42a</b> ) - $\delta$ ( <b>52a</b> )	0.00	0.04	0.05	0.02	0.04	0.04	0.02
$\delta$ ( <b>41a</b> ) - $\delta$ ( <b>42a</b> )	0.02	0.01	-0.01	0.01	-0.01	0.00	0.00

**Tabelle 5-2:** Chemische Verschiebungen von Dimer **42a**, Catenan **52a** und Zyklus **41a** mit Verschiebungsdifferenzen im Aromatenbereich.

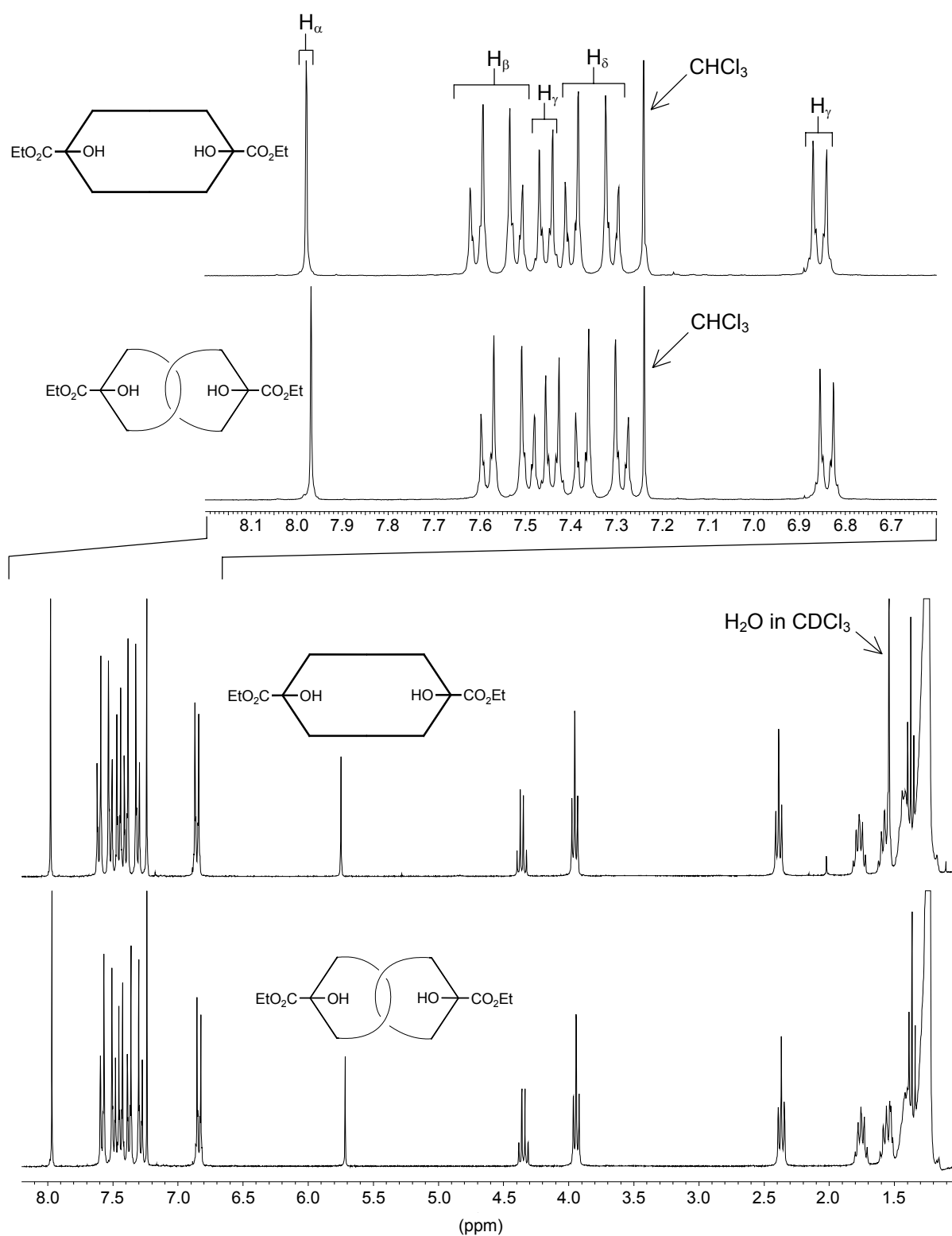
Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, lässt sich der Hochfeldshift des Catenans **52a** zu den Verschiebungen der aromatischen Signale des Dimers **42a** zwischen 0.02 und 0.05 ppm errechnen. Lediglich die  $\alpha$ -Protonen zeigen für **52a** und **42a** die gleiche chemische Verschiebung. Bei sehr genauer Betrachtung der Protonen-Spektren ist es möglich, einen minimalen Unterschied der chemischen Verschiebung der  $\alpha$ -Protonen von Catenan **52a**

und Dimer **42a** (0.004 ppm) festzustellen. Der identische Wert kommt hier durch das Auf- bzw. Abrunden zustande, so dass eine Unterscheidung zwischen Dimer **42a** und Catenan **52a** auch unter Zuhilfenahme dieses Singulettts möglich ist, allerdings nur, wenn beide Substanzen in einer Mischung vorliegen und beide Signal im gleichen Spektrum zu sehen sind. Die Schlussfolgerung, die sich aus den gefundenen, unterschiedlichen Verschiebungen ableiten lässt, ist die Existenz einer neuen Struktur. Die NMR-Spektroskopie belegt eindeutig die Bildung des Dimers **42a** als Hauptprodukt und schließt die Entstehung des Catenans **52a** als Hauptprodukt aus.

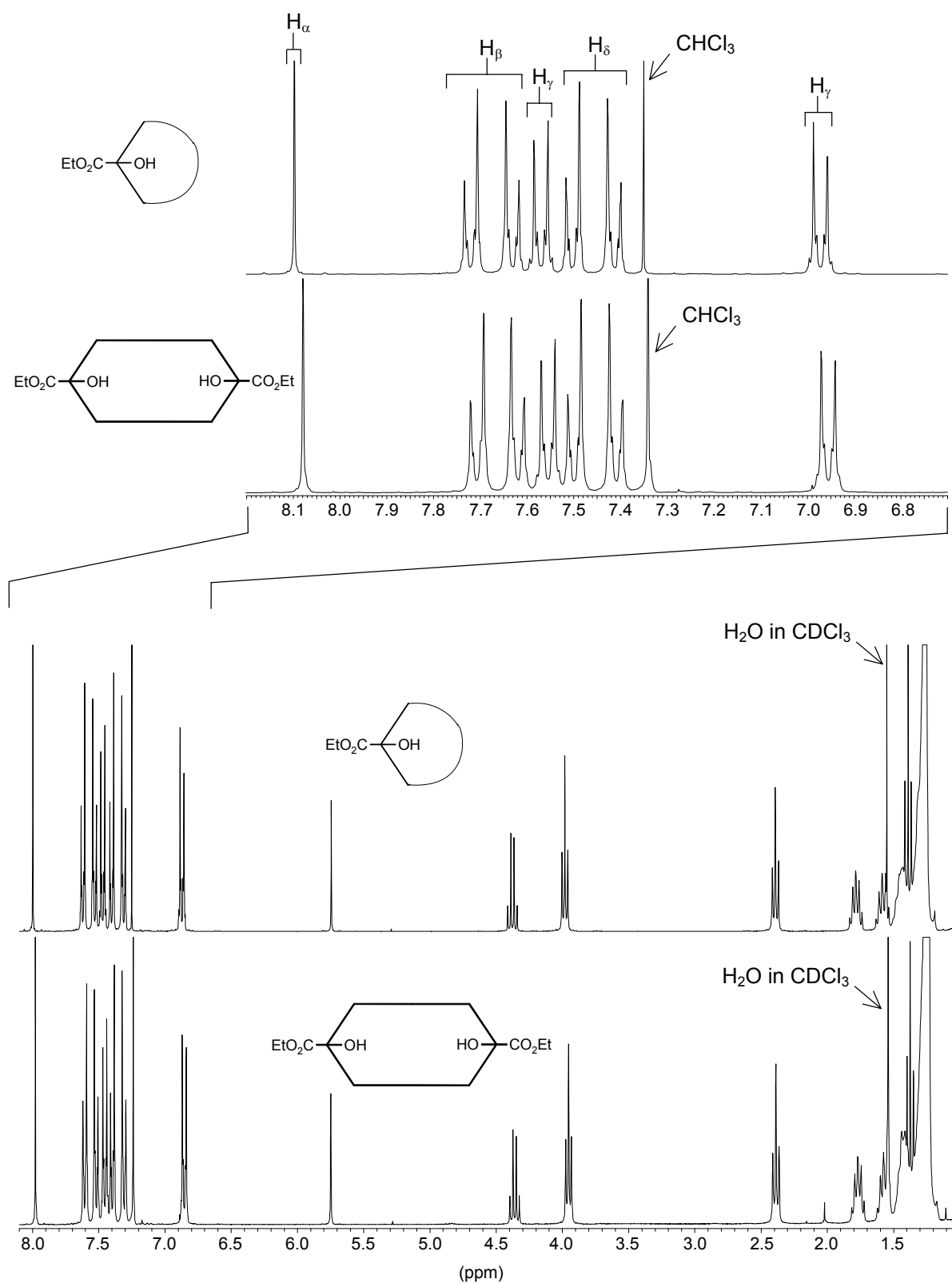
Ein weiteres, für die Entstehung des zyklischen Dimers **42a** sprechendes Indiz ist die Identität der kernresonanzspektroskopischen Daten mit dem Dimer-Molekül **42a**, welches aus dem Rohprodukt der Zyklusdarstellung isoliert worden ist. Trotz des bereits in Kapitel 3.4.2 erfolgten GPC-analytischen Nachweises, der eindeutig den Unterscheid zwischen der Struktur des Dimers **42a** und des Zyklus **41a** belegt, soll der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Komponenten noch kurz angesprochen werden. Wie man den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in Abbildung 5-5 wie auch Tabelle 5-3 entnehmen kann, ist die Signallage von Zyklus **41a** und Dimer **42a** weitestgehend identisch. Die Unterscheidung der beiden Komponenten kann aber sehr einfach anhand der  $\alpha$ -Signale erfolgen, die bereits bei der Darstellung des Zyklus **41a** die Entstehung des Dimers **42a** aufzeigten.

n = 23	H $_{\alpha}$	H $_{\beta}$	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$	H $_{\delta}$	H $_{\delta}$	H $_{\gamma}$
$\delta(\mathbf{42b})$	7.98	7.61	7.52	7.46	7.40	7.31	6.86
$\delta(\mathbf{52b})$	7.97	7.58	7.50	7.46	7.38	7.29	6.84
$\delta(\mathbf{41b})$	7.99	7.61	7.52	7.46	7.39	7.30	6.86
$\delta(\mathbf{42b}) - \delta(\mathbf{52b})$	0.01	0.03	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02
$\delta(\mathbf{41b}) - \delta(\mathbf{42b})$	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00

**Tabelle 5-3:** Chemische Verschiebungen von Dimer **42b**, Catenan **52b** und Zyklus **41b** mit Verschiebungsdifferenzen im Aromatenbereich.



**Abbildung 5-6** : Vergleich der NMR-Spektren von Catenan **52b** und Dimer **42b** (CDCl<sub>3</sub>, RT, 300 MHz).



**Abbildung 5-7 :** Vergleich der NMR-Spektren von Catenan **52b** und Zyklus **41b** (CDCl<sub>3</sub>, RT, 300 MHz).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren-Analyse für das zyklische Dimer **42b** ergab ähnliche Ergebnisse. Auch hier sind die aromatischen Signale des Catenans **52b** gegenüber denen des Dimers **42b** leicht ins Hochfeld verschoben. Die Gegenüberstellung der Spektren von Dimer **42b** und Zyklus **41b** liefern fast identische Signallagen (Tabelle 5-3, Abbildungen 5-6 und 5-7).

Generell lässt sich bei den NMR-spektroskopischen Vergleichen der Moleküle mit den 87-gliedrigen Bausteinen eine kleinere Verschiebungsdifferenz gegenüber dem 67-gliedrigen System ausmachen. Offensichtlich reagieren die größeren Systeme weniger empfindlich auf Änderungen im oder am Molekül. Nichtsdestotrotz gelang es auch bei diesem System durch die gleiche Argumentation die Struktur des zyklischen Dimers **42b** durch NMR und GPC zu beweisen. Da parallel zu der vorliegenden Arbeit von K. Klimke das Dimer **42b** durch eine Templatsynthese hergestellt wurde<sup>[59]</sup>, standen die spektroskopischen Daten des Dimer-Moleküls **42b** für Vergleiche zur Verfügung. Diese decken sich mit denen aus dem durch in Kapitel 5 vorgestellten Synthese erhaltenen Dimer **42b**. Ebenso konnte die Identität der NMR-Daten mit dem von Ö. Ünsal<sup>[60]</sup> aus einer Darstellung des Zyklus **41b** isolierten Dimers **42b** gezeigt werden.

Zusätzlich zu der GPC- und NMR-Analyse wurde die Struktur der zyklischen Dimere **42** auch mit FD-Massenspektrometrie belegt. Die FD-MS ist jedoch nicht in der Lage, das Dimer- vom Catenan-Molekül zu unterscheiden, da das zyklische Dimer **42** ein topologisches Isomer des Catenans **52** darstellt und man somit für Dimer **42** und Catenan **52** das gleiche Massenspektrum erwartet. In den FD-MS-Spektren wurden die einfach bis vierfach geladenen Massen gefunden, die mit dem Dimer **42** im Einklang stehen.

Wie die GPC-Analyse des Rohproduktes der Spaltung ergibt, lassen sich neben dem gewünschten zyklischen Dimer **42** auch die Spaltungsprodukte aus Präcatenan **47**, Catenan **52**, und der Hantel **46**, Zyklus **41**, finden. Das ungefähre Verhältnis der drei Moleküle kann durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Jedes der drei Moleküle zeigt ein charakteristisches  $\alpha$ -Signal, deren Intensitäten aus dem Integral ermittelt werden können, wobei die sehr



kleinen Verschiebungsdifferenzen zwischen den einzelnen  $\alpha$ -Signalen eine genaue Integration schwierig gestaltet. Vergleicht man diese Integrale, gelangt man zu den in Tabelle 5-4 aufgeführten Verhältnissen, die als Anhaltspunkte dienen:

	Dimer	:	Catenan	:	Zyklus
n = 11	44	:	1.3	:	1
n = 23	15	:	1.4	:	1

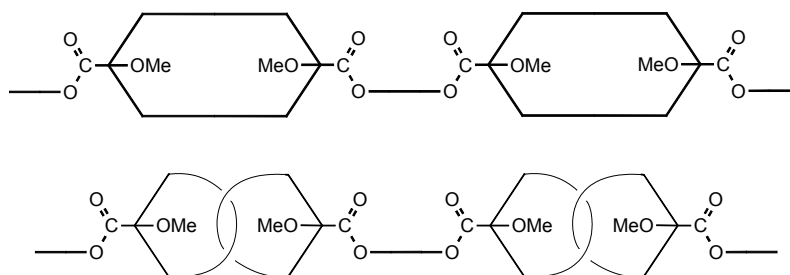
**Tabelle 5-4** : Verhältnisse der nach der Carbonatspaltung gebildeten Produkte.

Die Daten verdeutlichen eindrucksvoll, wie bevorzugt das Dimer **42** gegenüber dem Präcatenan **47** bzw. der Hantel **46** gebildet wird. Eine Begründung für diese Beobachtung wurde mit Hilfe der Betrachtung eines Molekülmodells durch die Entfernung der Kettenenden des symmetrischen Carbonats **62** gesucht. So scheinen die Kettenenden, aus deren Kupplung die Dimervorstufe **64** resultiert wesentlich näher beieinander zu liegen als diese, deren Kupplung zum Präcatenan **47** führt. Ein weiterer Aspekt, der für eine Reaktion der Kettenenden des symmetrischen Carbonats **62** zur Dimervorstufe **64** spricht, ist die Sterik. Damit die Kupplung der Acetylene zum Präcatenan **47** führt, müssen sich die Ketten außen um die Terphenyleneinheit herum positionieren, um zu ihrem Gegenüber zu gelangen. Wahrscheinlich ist diese Konformation nicht sehr bevorzugt, weil hierdurch eine große Nähe der Ketten zu den elektronenreichen  $\pi$ -Systemen der Terphenyleneinheiten bestehen würde. Aus Tabelle 5-4 lässt sich die gezieltere Bildung des Dimers im Fall des kleineren Systems (n = 11) erkennen, denn es werden pro Mol Dimer weniger Catenan und Zyklus als beim größeren System (n = 23) gebildet. Eine Erklärung für diese Beobachtung liegt in den unterschiedlichen Kettenlängen. Durch die längeren Ketten sind die terminalen Acetylene möglicherweise in der Lage, eine ganze Reihe verschiedener Konformationen einzunehmen, die es ihnen erlauben, in die Nähe weiter entfernter Kettenenden zu gelangen. Dadurch würde die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass auch Kettenenden miteinander reagieren, die zunächst nicht unmittelbar in der Nähe liegen. Bei der kürzeren

Kette ist die konformative Beweglichkeit wahrscheinlich mehr eingeschränkt, weshalb in diesem Fall bevorzugt die unmittelbar in der Nachbarschaft liegenden Kettenenden miteinander reagieren.

#### 5.4 Abschließend Bemerkungen zur Dimersynthese

Durch den in diesem Kapitel beschriebenen Syntheseweg war der Nachweis erbracht, dass die Darstellung des Catenans tatsächlich nur auf dem speziellen Weg geschehen kann, wie er in Kapitel 4 beschrieben wurde. Eine Variation der Syntheseroute führt zu verunreinigtem Catenan oder zu einem völlig anderen Molekül, wie die Zyklisierung des symmetrischen Carbonats **62** der Zyklusvorstufe beweist. Erfreulicherweise ist durch die Zyklisierung dieses tetrafunktionellen Teilchens ein Molekül entstanden, das für die weitere Arbeit in diesem Projekt benötigt wird. Eine der zentralen Fragen ist der Einfluss einer topologischen Bindung in einer Polymerhauptkette auf das mechanisch-dynamische Verhalten eines Polymers.



**Schema 5-5:** Polymere aus einem [2]Catenan oder dem zyklischen Dimer.

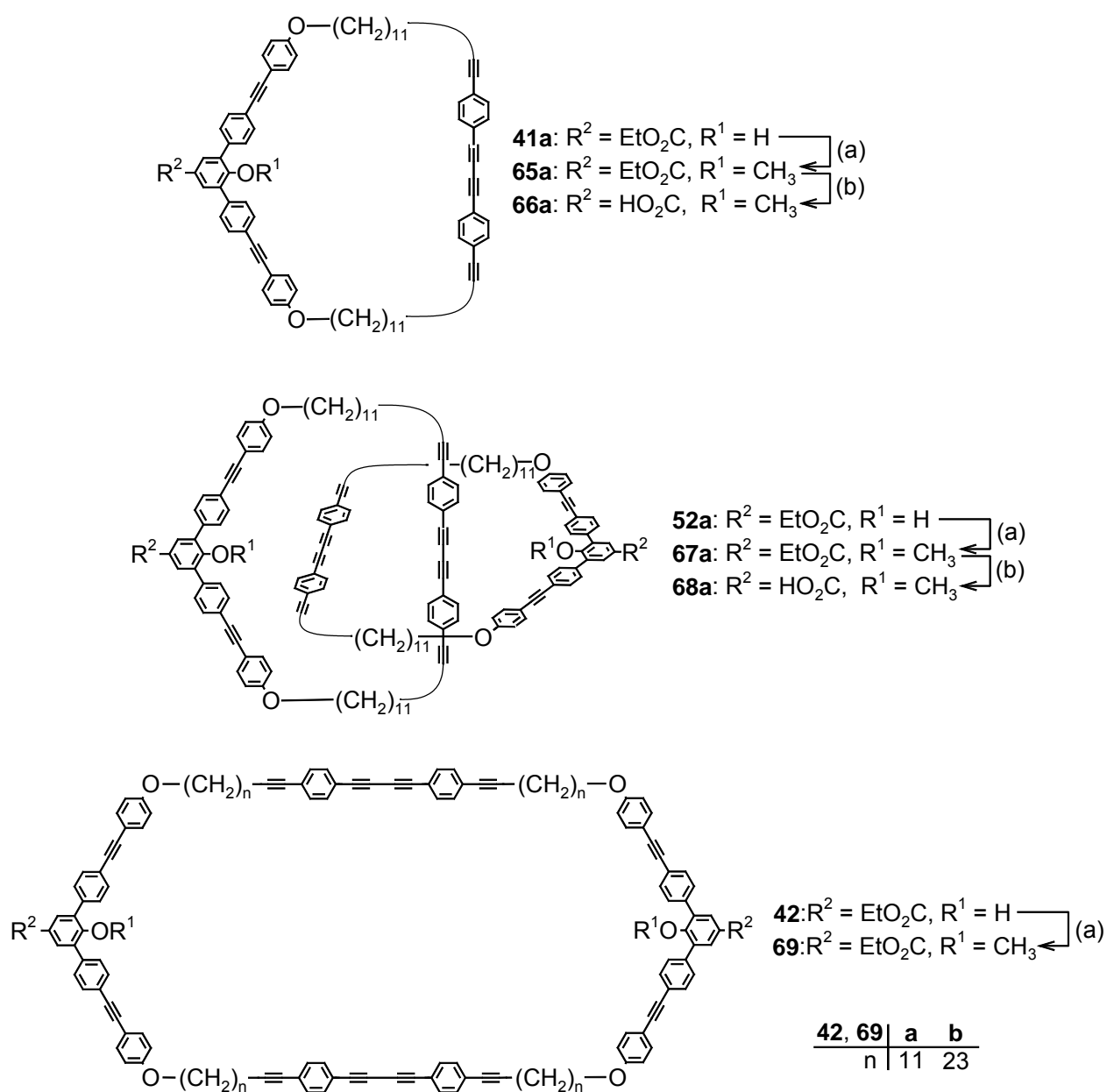
Um den Einfluss der topologischen Verknüpfung gegenüber einer linearen Kette zu studieren, ist der Vergleich mit einer zum Poly[2]catenan sehr ähnlich aufgebauten Polymerkette notwendig. Hierzu eignet sich das zyklische Dimer **52** in hervorragender Weise, da es dem Catenanmolekül von der chemischen Struktur her sehr ähnlich ist und sich lediglich durch die Art der Bindung von ihm unterscheidet. Aus diesem Grund wurde parallel zu dieser Arbeit das zyklische Dimer **42b** gezielt aufgebaut<sup>[59]</sup>. Die Synthese war vielstufig, und leider bereitete auch die Reinigung des erhaltenen Dimers Schwierigkeiten. Daher ist die vorgestellte Dimersynthese durch Zyklisierung des symmetrischen

---

Carbonats **62** aus der Zyklusvorstufe der beste Weg, um Molekül **42** zu erhalten.

## 6. Derivatisierung von Zyklus, Catenan und Dimer

Nachdem das [2]Catenan mit 67-gliedrigen Ringen hergestellt werden konnte, mussten im nächsten Schritt die Funktionalitäten in solche Einheiten überführt werden, die es ermöglichen, eine Polymerisation des Moleküls durchzuführen. Dazu wurde zunächst die phenolische OH-Gruppe methyliert und in einem zweiten Schritt der Ester verseift (Schema 6-1).



**Schema 6-1:** (a)  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF, DMF, 40 °C; (b) NaOH, THF.

Die Methylierung wurde am Zyklus **41a**, am Catenan **52a** und am zyklischen Dimer **42a** durchgeführt. Die Verseifung nur am Zyklus **41a** und am Catenan **52a**. Zur Methylierung wurde die jeweilige Verbindung in THF und DMF gelöst und zur Deprotonierung der phenolischen OH-Gruppe Kaliumcarbonat zugegeben. Anschließend wurden der Lösung 5 Äquivalente Methyljodid pro zu methylierender OH-Gruppe zugesetzt und auf 40 °C erwärmt. Die Reinigung erfolgte durch Flash-Chromatographie. Es wurden Ausbeuten bis zu 92% erhalten.

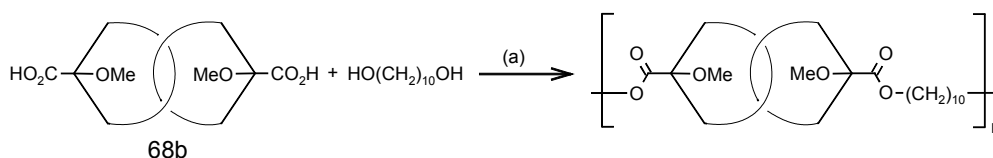
Die Verseifung der Ethylester wurde in THF mit 10N Natronlauge bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach dem Rühren über Nacht konnte die Säure durch Zugabe von 2N Salzsäure ausgefällt werden. Die Verseifungsreaktion lieferte Ausbeuten bis zu 93%. Sowohl die Säure **66a** des Zyklus als auch die Disäure **68a** des Catenans zeigten eine schlechte Löslichkeit in Methylenchlorid, Chloroform, DMSO und THF. Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde die Substanz in Chloroform durch Anföhnen der Lösung weitestgehend gelöst. Ein einigermaßen akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis der NMR-Spektren konnte nur durch sehr lange Pulszeiten erreicht werden.

## 7. Modellversuche zur Polymerisation

Parallel zu dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Polymerisation im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt<sup>[26]</sup>. Ziel war es, eine geeignete Methode zu finden, bei der die am [2]Catenan **52** vorhandene Ester- bzw. Säurefunktionalität zur Polymerisierung eingesetzt werden kann. Als geeignete Methode wurde die Veresterung mit Carbodiimiden unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Moore und Stupp<sup>[61]</sup> gefunden.

In der Regel wird bei der Carbodiimid-Methode 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) verwendet. Als Nachteil von DCC hat sich der während der Reaktion aus dem DCC entstehende schwerlösliche Harnstoff herausgestellt. Er kann zwar durch eine Filtration während der Aufarbeitung entfernt werden, jedoch besteht aufgrund von Teillöslichkeiten immer die Gefahr, dass das Produkt mit Spuren davon kontaminiert ist. Deshalb basiert das Synthesekonzept von Moore und Stupp auf der Anwendung von Diisopropylcarbodiimid (DIPC). Der sich daraus bildende Harnstoff ist in vielen Lösungsmitteln gut löslich und kann durch Umfällen aus dem Produkt entfernt werden<sup>[62]</sup>. Eine noch besser geeignete Variante wurde durch den Einsatz von N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid-Hydrochlorid (EDC) gefunden. Der hierbei entstehende Harnstoff ist bei der wässrig-sauren Aufarbeitung leicht in die wässrige Phase zu überführen, wodurch sich ein Umfällen bzw. Abfiltrieren erübrigt<sup>[63]</sup>.

Die von D. Song durchgeführten Polymerisationsansätze<sup>[26]</sup> des 87-gliedrigen [2]Catenans **52b** mit 1,10-Decandiol, EDC und DPTS, einem Salz aus p-Toluolsulfonsäure und DMAP im Verhältnis 1 : 1, in Methylenchlorid bei Raumtemperatur (Schema 7-1) lieferten leider unbefriedigende Ergebnisse.



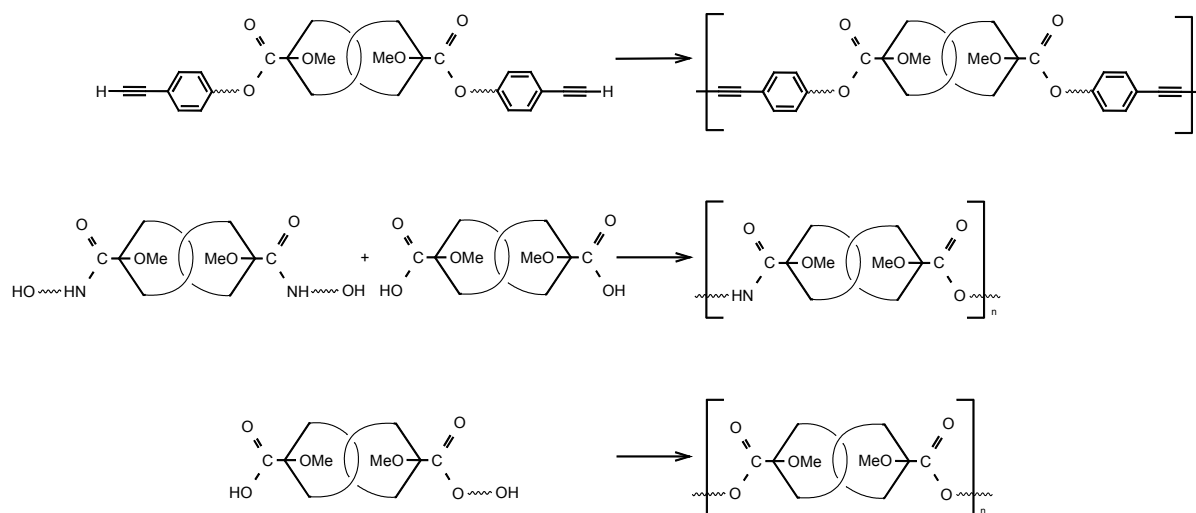
**Schema 7-1:** (a) EDC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT.

Der Polymerisationsgrad konnte mit Hilfe der GPC auf nur 4 bestimmt werden. Während der Reaktion entstanden neben kurzkettigen Oligomeren viele zyklische Reaktionsprodukte. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben dem erwarteten Triplett bei 4.3 ppm für die  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ -Gruppe noch ein weiteres Triplett bei 3.6 ppm, das der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe des Diols zugeordnet werden kann. Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten lässt sich ein Überschuss an Diol von 13% berechnen. Um aber zu hohen Molekulargewichten zu gelangen, ist es notwendig, Catenan und Diol in äquivalenten Mengen einzusetzen. Genau diese Forderung gestaltet sich bei den eingesetzten Molekülen als besonders schwierig, da die Molekulargewichte der beiden Monomere extrem differieren [ $M(\text{Catenan}) = 2856 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{Diol}) = 174 \text{ g/mol}$ ] und somit für eine typische Ansatzgröße von 30 mg Catenan lediglich 1.8 mg Diol benötigt werden, wodurch kleine Einwaagefehler sofort eine erhebliche Störung der richtigen Stöchiometrie verursachen. Wie mittlerweile bekannt ist, kann der angebliche Überschuss des Diols auch durch Nebenreaktionen der Catenandisäure **68b** zustande kommen, die **68b** dem Diol als Reaktionspartner entzieht und somit nicht der gesamte Alkohol abreagieren kann<sup>[64]</sup>. Zu Beginn der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen waren diese Nebenreaktionen noch nicht bekannt, weshalb der Diolüberschuss auf eine falsche Stöchiometrie bei der Einwaage zurückgeführt wurde.

### 7.1 Lösungsstrategie

Die Carbodiimid-Methode beinhaltet alle gewünschten Merkmale, die eine Polymerisationsmethode für die [2]Catenane **52** aufweisen soll. Sie zeigt sich tolerant gegenüber der im Catenan vorhandenen unterschiedlichen Funktionalitäten und verläuft bei Raumtemperatur. Das offensichtlich letzte, noch zu lösende Problem stellt die Stöchiometrie dar, die für die Bildung von nur niedermolekularen Polymeren verantwortlich zu sein scheint. Das extrem genaue Einwiegen der zu polymerisierenden Komponenten war von immenser Wichtigkeit. Deshalb wurde nach einer Möglichkeit gesucht, zwei Monomere mit einigermaßen ähnlichem Molekulargewicht zur Hand zu haben oder aber - im Idealfall - ein mit sich selbst polymerisierbares AB-Typ-Monomer einzusetzen. Die verschiedenen geplanten Möglichkeiten sind in Schema 7-2 aufgelistet. Im

ersten Beispiel ist ein AB-Typ-Monomer (mit  $B = A$ ) aufgeführt. Ein solcher Monomer-Typ kann durch die Veresterung einer Catenandisäure **68** mit einem Alkinol realisiert werden. Eine Möglichkeit für eine Copolymerisation bietet das zweite Beispiel, in dem ein Catenandiol mit einer Catenandisäure umgesetzt wird. Hierbei war die Bildung des Catenandiols aus der Catenandisäure mit einem Aminol geplant.



**Schema 7-2:** Möglichkeiten zur Umgehung des Stöchiometrieproblems.

Die dritte Variante, zu einem Polymer zu gelangen, wäre der Aufbau eines unsymmetrischen Catenans, was durch die flexible Synthesestrategie durchaus realisierbar wäre. Somit stände zur Polymerisation pro Catenan-Molekül jeweils eine Säure- und eine Alkoholfunktion zur Verfügung<sup>[65]</sup>.

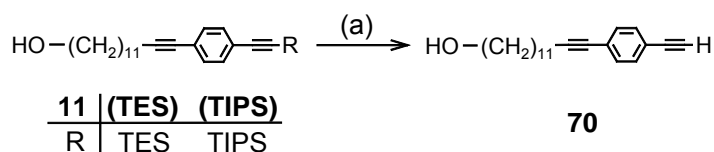
## 7.2 Derivatisierung mit einem Alkinol

Die zunächst scheinbar am schnellsten zum Ziel führende Polymerisationsmethode war die oxidative Alkindimerisierung. Aus den Experimenten zur Zyklusdarstellung war bekannt, dass aromatische Alkine unter den gewählten Bedingungen (Cu(I) / Cu(II) / Pyridin) schneller und eindeutiger dimerisieren als aliphatische<sup>[25]</sup>.

Aus diesem Grund wurde zuerst die Derivatisierung der Säure mit einem Alkinol durchgeführt. Als Alkinol fand eine Zwischenstufe aus der Kettensynthese

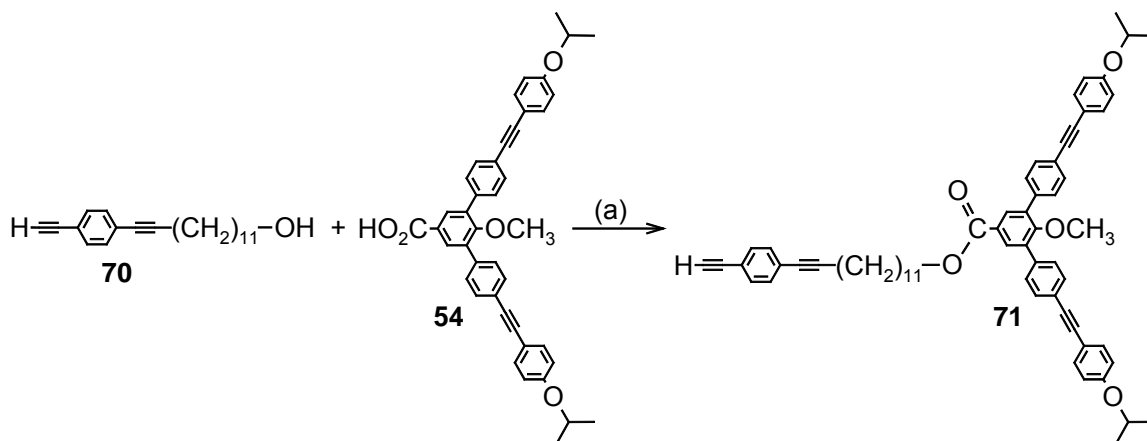


Verwendung, deren terminales Acetylen mit  ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$  freigesetzt wurde (Schema 7-3).



**Schema 7-3:** (a)  ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$ , THF, RT.

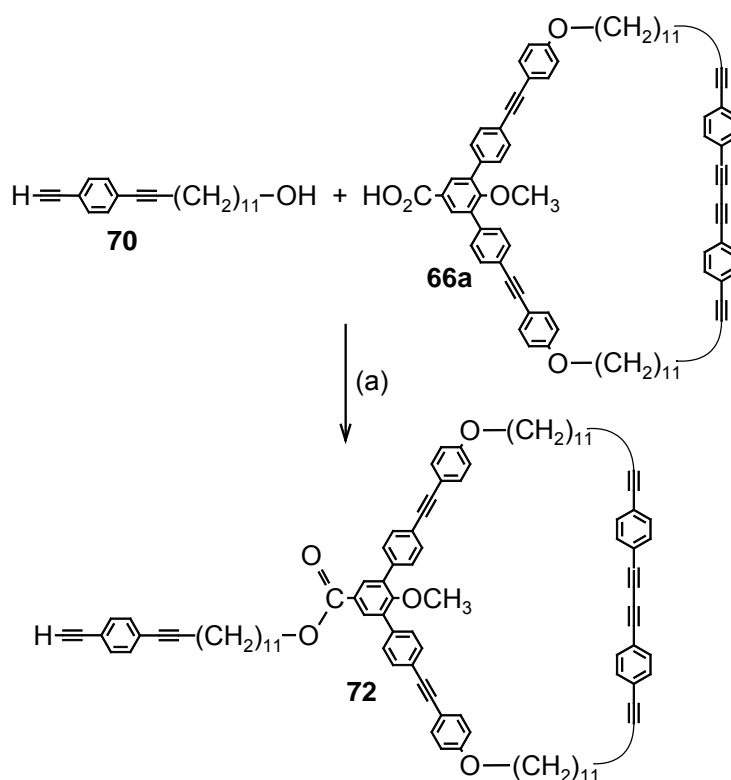
Bevor die Veresterung am Catenan bzw. dem Zyklus durchgeführt wurde, erfolgten Vorversuche an einer dem Zyklus ähnlichen Verbindung (Schema 7-4). Die Synthese der hier verwendeten Modellverbindungen ist in Kapitel 8 beschrieben. Der Modellwinkel **54** wurde zusammen mit dem Alkinol **70** (1.2 Äqu.) und DPTS in Methylenchlorid suspendiert. Durch leichtes Anföhnen konnten die noch ungelösten Komponenten gelöst werden. Zu der nun klaren Mischung wurde EDC zugegeben. Nach 2 Stunden war die Reaktion komplett, und es konnte wässrig-sauer aufgearbeitet werden. Die Reinigung über Flash-Chromatographie lieferte bis zu 75% Ausbeute.



**Schema 7-4:** (a) DPTS, EDC,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2h, RT.

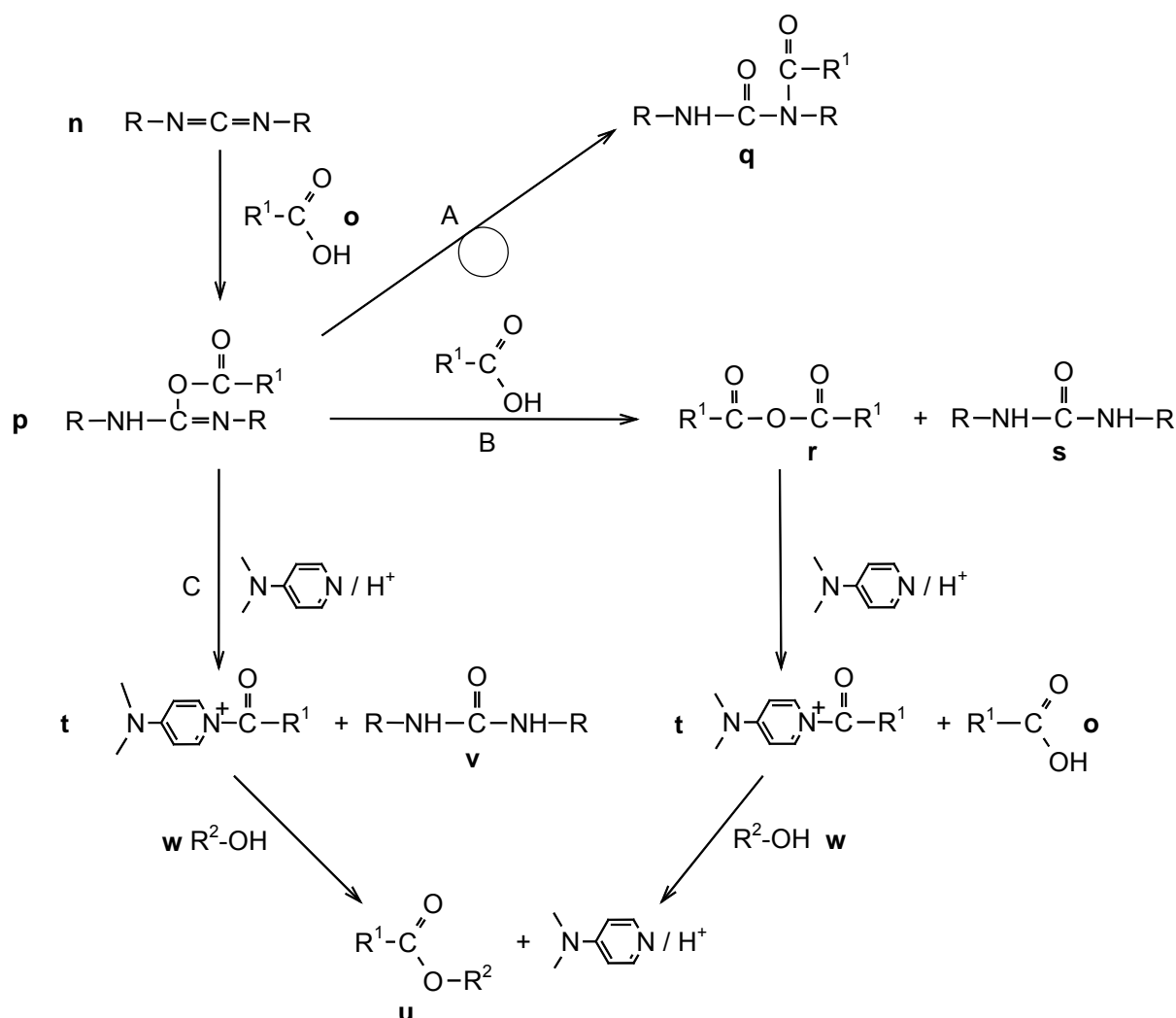
Obwohl die Ausbeute mit 75% niedriger war als erwünscht, wurden die Reaktionsbedingungen auf den Zyklus übertragen, da das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes einen vollständigen Umsatz zeigt und daher vermutet wurde, dass der Ausbeuteverlust mit der Chromatographie zusammenhängt, die zu optimieren sein sollte.

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen auf den Zyklus (Schema 7-5) gestaltete sich schwierig: Das erste Problem war die schlechte Löslichkeit der Zyklussäure **66a** in Methylenechlorid. Deshalb wurde versucht, die Zyklussäure **66a** in THF zu lösen. Da sich jedoch DPTS nicht in THF löst, musste zusätzlich Methylenechlorid eingesetzt und die Lösung angeföhnt werden. Als die Lösung klar war, wurde EDC hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden wurde eine Probe aufgearbeitet und NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gibt keinen Hinweis auf den gewünschten Ester **72**. Die  $\alpha$ -Protonen der Zyklussäure **66a** haben jedoch einen Shift um 0.01 ppm von 8.12 auf 8.13 ppm zu tieferem Feld bekommen. Ebenfalls kann das eingesetzte Alkinol **70** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vollständig wiedergefunden werden.



**Schema 7-5:** (a) DPTS, EDC,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, 3h, RT.

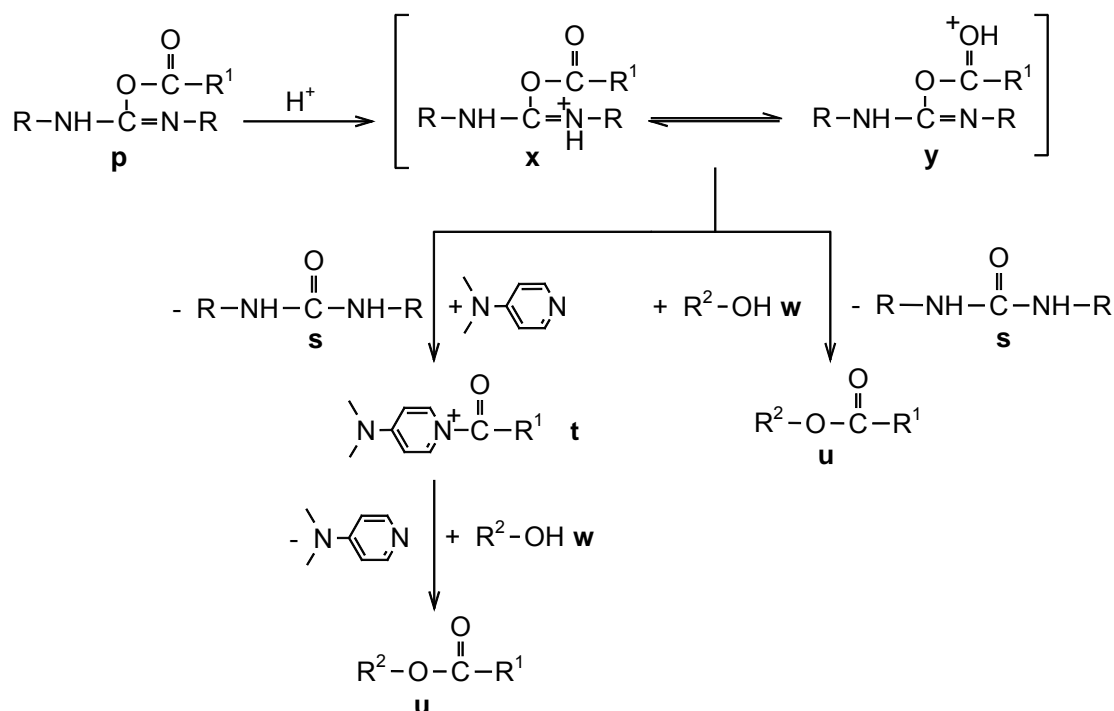
Die Tieffeldverschiebung des  $\alpha$ -Signals wurde unter Zuhilfenahme des für die Carbodiimid-Methode vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus<sup>[66]</sup> (Schema 7-6) zu erklären versucht.



**Schema 7-6:** Mechanismus der Carbodiimid-Methode.

Durch die Carbodiimid-Methode wird eine Säure **o** durch die Bildung eines reaktiven O-Acylharnstoffes **p** mit einem Carbodiimid **n** aktiviert. Der O-Acylharnstoff **p** kann einerseits durch eine intramolekulare Umlagerung (Weg A) zu einem unreaktiven N-Acylharnstoff **q** reagieren, andererseits ist auch die Reaktion des O-Acylharnstoffes **p** mit einem weiteren Säuremolekül **o** zu einem Carbonsäureanhydrid **r** unter Freisetzung eines Harnstoffderivates **s** (Weg B) möglich. Sowohl das aus dem O-Acylharnstoff **p** hervorgegangene Anhydrid **r** als auch der O-Acylharnstoff **p** selbst bildet anschließend mit DMAP ein N-Acylpyridiniumsalz **t**, welches in Gegenwart eines Alkohols **w** zum gewünschten Ester **u** reagiert.

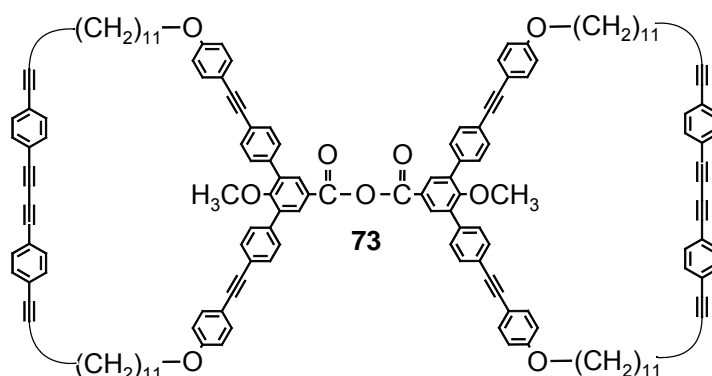
Die intramolekulare Umlagerung des O-Acylharnstoffes zum N-Acylharnstoff lässt sich durch Zusatz einer Säure unterdrücken<sup>[67,68,69]</sup>. In der Literatur fand hierzu DPTS Verwendung<sup>[61,70,71,72]</sup>. Als Ursache für die erfolgreiche Unterbindung dieser Nebenreaktion wird die Protonierung des O-Acylharnstoffes angenommen, die eine Umlagerung zum N-Acylharnstoff verhindert (Schema 7-7).



**Schema 7-7:** Einfluß von Säure auf den O-Acylharnstoff.

Der protonierte O-Acylharnstoff kann entweder mit DMAP zu einem Acylpyridiniumsalz **t** umgesetzt werden, woraus mit dem entsprechenden Alkohol **w** der gewünschte Ester **u** entsteht oder durch direkten Umsatz mit dem Alkohol **w** zum Ester **u** reagieren.

Offensichtlich muss es im Laufe der Veresterung des Zyklus **66a** (Schema 7-5) einen Reaktionsverlauf geben, der das Säuremolekül **66a** so verändert, dass es dem weiteren Reaktionsprozess entzogen wird. Als mögliche Erklärung kommt die Bildung des Anhydrids **r** (nach Schema 7-6) in Frage.



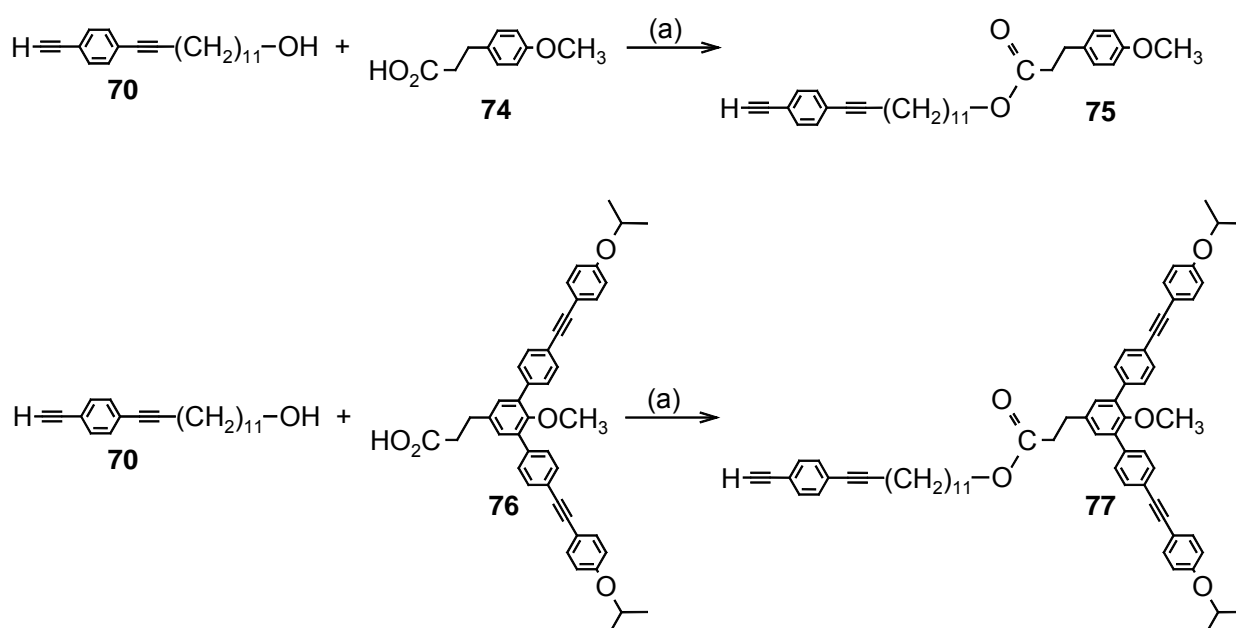
**Abbildung 7-1:** Aus der Zyklussäure **66a** gebildetes Anhydrid **73**.

Um das im Experiment vermutete Anhydrid **73** wieder der Reaktion zuzuführen, wurden der Reaktionsmischung 2 Äquivalente DMAP (bezogen auf die Zyklussäure **66a**) zugesetzt und wiederum über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Ergebnis war eine 86%ige Umsetzung zum gewünschten Ester **72**. Aus diesem Resultat heraus entstand die Frage, ob die Ursache für die irreversiblen Anhydridbildung auf fehlendes DMAP in der Reaktionsmischung zurückzuführen ist. Da das eingesetzte Carbodiimid ohnehin als Hydrochlorid vorliegt, ist das im Carbodiimid vorhandene Proton eventuell schon ausreichend, den O-Acylnharnstoff zu protonieren. Wäre dies der Fall, bliebe das eingesetzte DMAP durch die p-Toluolsulfonsäure weiterhin protoniert und wäre deshalb nicht in der Lage, einen nukloephilen Angriff am gebildeten Anhydrid durchzuführen, damit dieses gespalten und dem Reaktionsverlauf wieder zugeführt werden kann.

Um diese Arbeitshypothese zu überprüfen, wurden zwei Ansätze parallel gestartet. Als Lösungsmittel wurden DMF, THF und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eingesetzt. Im ersten Experiment wurde mit DPTS / EDC gearbeitet, im zweiten mit DMAP / EDC. Nach dem Rühren über Nacht und der wässrig-sauren Aufarbeitung zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im ersten Fall einen Umsatz zum Ester **72** von 17% und weitere Signale für die  $\alpha$ -Protonen des Ausgangsmaterials (Zyklussäure **66a**) und des Anhydrids **73**. Für das zweiten Experiment war 90% Esterbildung zu verzeichnen. Nach Zugabe von 2 Äquivalenten DMAP zum Experiment mit DPTS / EDC wurde nach dem Rühren über Nacht ein Umsatz zum Ester **72** von

67% gefunden. Damit war die Vermutung bestätigt und es war ein geeignetes System zur Veresterung der Carbonsäure gefunden worden.

In späteren, unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Experimenten zur Derivatisierung des Zyklus **66a** durch das Alkinol **70**, zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes ein viel zu kleines  $\alpha$ -Protonen-Signal im Verhältnis zu den restlichen aromatischen Signalen. Obwohl die Derivatisierung der Modellverbindung **54** ursprünglich einen vollständigen Umsatz lieferte, war dies bei einem neuen Experiment nicht mehr gegeben. Ein Versuch, in dem ein Modellwinkel **76** eingesetzt wurde, der eine vom Aromaten elektronisch entkoppelte Säure trägt, sowie ein Parallelexperiment mit einer 3-(4-Methoxyphenyl)propionsäure **74** (Schema 7-8) zeigten hingegen einen vollständigen Umsatz. Die Intensität der  $\alpha$ -Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht voll und ganz den restlichen Signalen. Auch erhält man für die sehr empfindliche Methoxygruppe nur ein Signal, was eindeutig Auskunft über die Entstehung von nur einer Verbindung gibt.

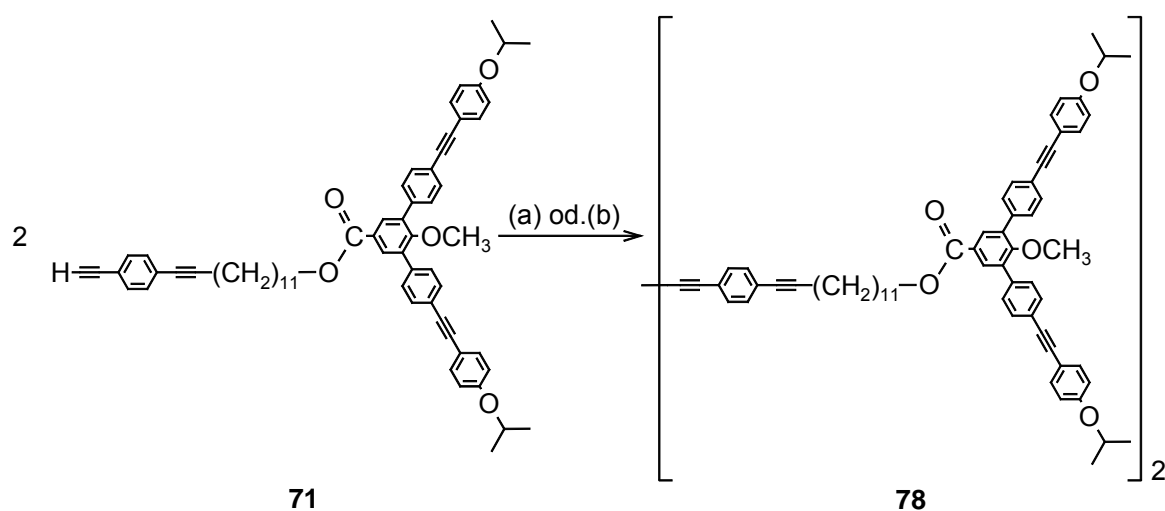


**Schema 7-8:** (a) EDC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT.

Die mit der vom Aromaten elektronisch entkoppelten Säure durchgeführten Experimente weisen deutlich auf die bessere Reaktivität von **76** gegenüber der aromatische Säure **54** für diese Reaktion hin.

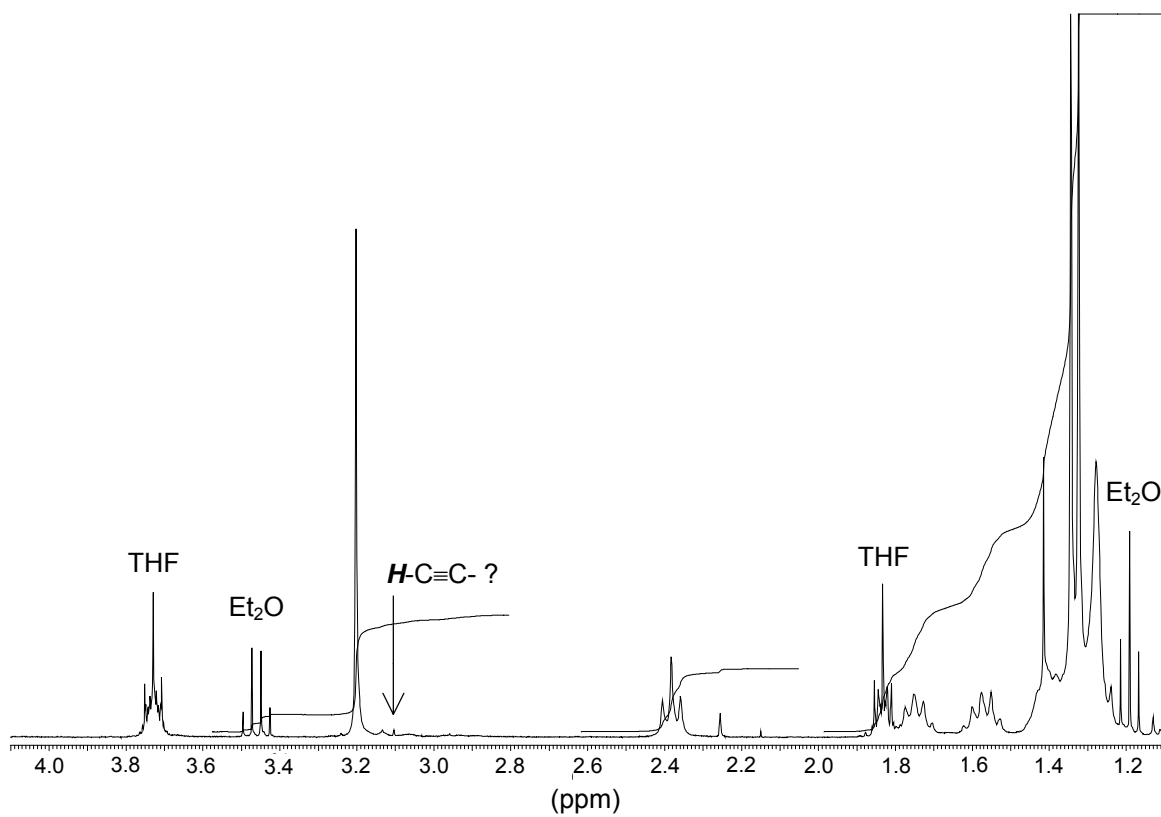
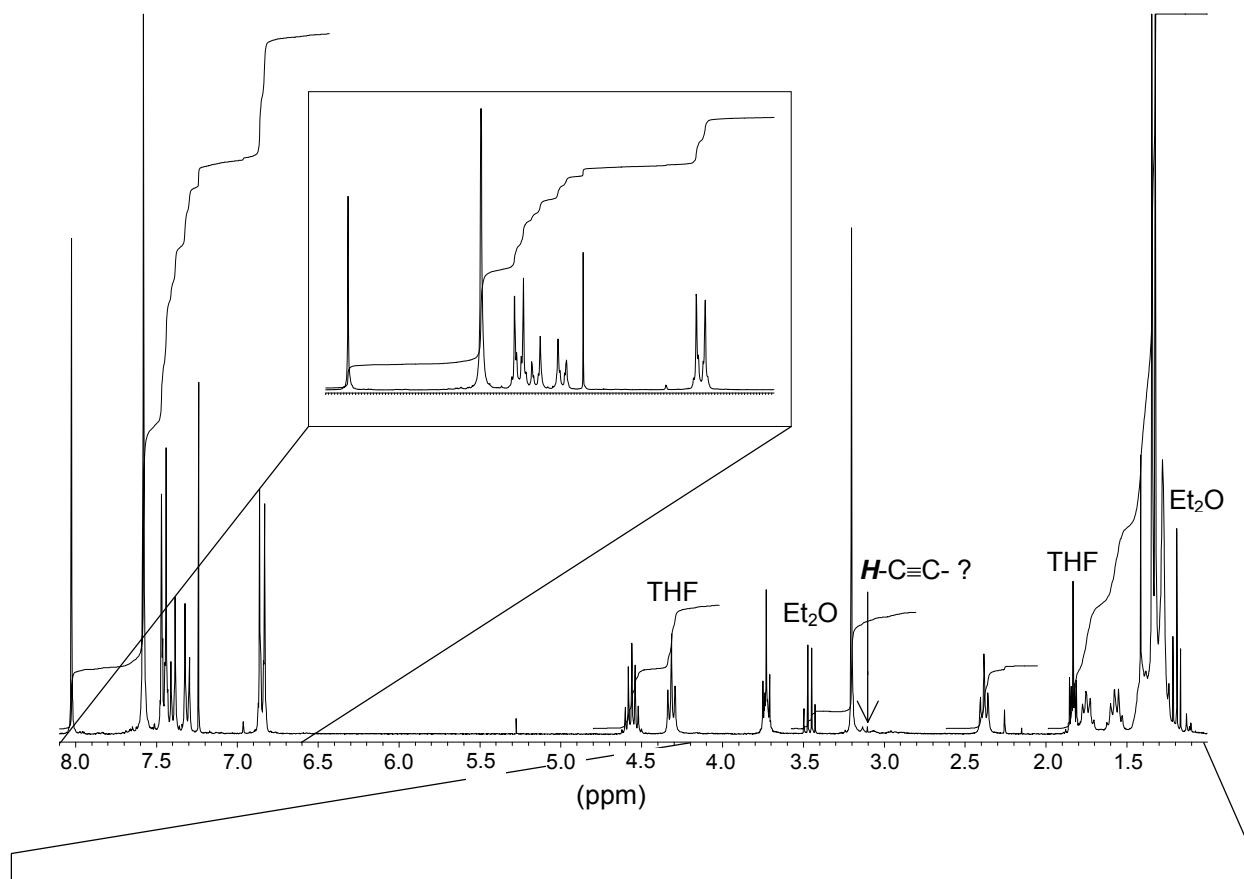
### 7.3 Experimente zur Alkindimerisierung an Modellverbindungen als Polymerisationsmethode für [2]Catenane

Im nächsten Schritt wurde die oxidative Alkindimerisierung als Polymerisationsreaktion in einem Modellversuch getestet. Hierfür standen zwei Methoden zur Verfügung: Die erste Möglichkeit ist die Dimerisierung mit Cu(I)- und Cu(II)-chlorid in Pyridin, was den Bedingungen der Zyklusbildung entspricht. Natürlich wäre hier im Falle einer Polymerisation die Hochverdünnung unerwünscht. Die zweite Methode wäre eine Pd-Cu-katalysierte Polymerisation in Piperidin in Gegenwart von Sauerstoff, welche bereits in einem anderen Projekt der Gruppe erfolgreich angewendet wurde<sup>[33]</sup>. Beide Reaktionsvarianten wurden zunächst am Modell **71** durchgeführt.



**Schema 7-9:** (a)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , CuI, THF, Piperidin RT; (b) CuCl,  $\text{CuCl}_2$ , Pyridin, RT.

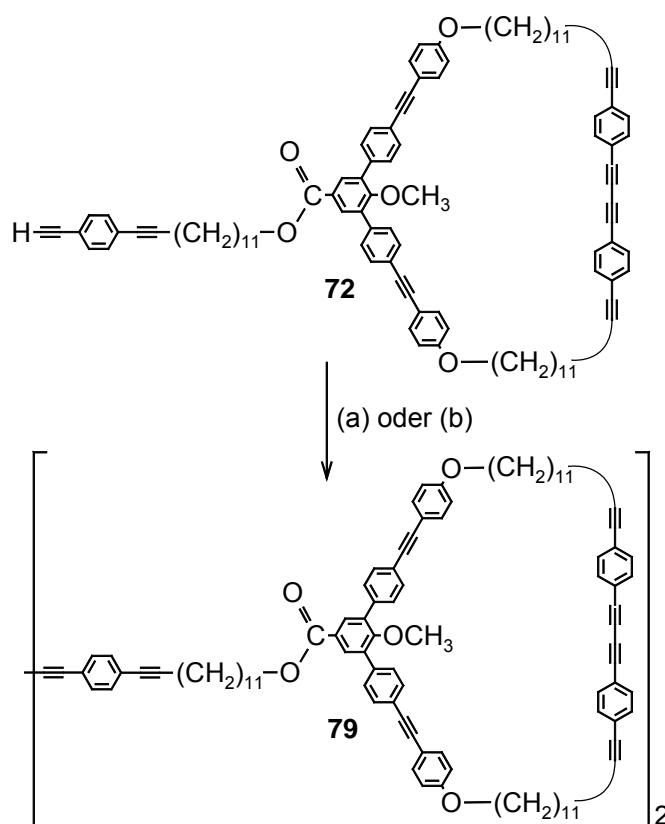
Die Reaktionsführung sah vor, Verbindung **71** in möglichst wenig THF und Piperidin zu lösen, die beiden Katalysatoren ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und CuI) zuzugeben und bei Raumtemperatur zu rühren (a). Im zweiten Fall (b) wurden CuCl und  $\text{CuCl}_2$  in möglichst wenig Pyridin suspendiert, die Mischung zur besseren Löslichkeit der Kupfersalze leicht angeföhnt und Verbindung **71** zugegeben. Die Pd-katalysierte Reaktion war bereits nach einer Stunde fast vollständig, während für die Cu-katalysierte Reaktion in Pyridin erst nach 6 Tagen ein kompletter Umsatz zu verzeichnen war.



**Abbildung 7-2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der Pd-katalysierten Dimerisierung ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, RT).



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich die Bildung des Produktes **78** anhand des nicht mehr zu erkennenden Acetylen-Signals bei 3.1 ppm detektieren. In Abbildung 7-2 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Pd-katalysierten Dimerisierung gezeigt. Betrachtet man den Bereich um das Signal für die Methoxygruppe bei 3.14 ppm genauer, ist ein sehr kleines, aber scharfes Singulett bei ca. 3.11 ppm zu finden, was möglicherweise den restlichen Acetylen-Proton zuzuordnen ist. Die Intensität ließ sich wegen der geringen Signalhöhe über die Integrale nicht bestimmen und wurde deshalb auf ungefähr 1% abgeschätzt.



**Schema 7-10:** (a)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CuI}$ , THF, Piperidin RT; (b)  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ , Pyridin, RT.

Die Anwendung der beiden Dimerisierungsverfahren auf **72** lieferte ähnliche Ergebnisse wie bei den eben beschriebenen Experimenten mit **71**. Die Cu-katalysierte Reaktion war erst nach 4 Tagen beendet, während die Pd-katalysierte Umsetzung bereits nach einer Stunde fast vollständig zu sein schien.

Das aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Pd-katalysierten Dimerisierung hat kein besonders gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, weshalb es schwierig ist, eine sichere Aussage darüber zu treffen, ob noch freie Acetylene im Rohprodukt vorhanden sind. Dennoch ist sicher zu beurteilen, dass es sich um weniger als 0.5% Acetylen-Protonen handeln würde.

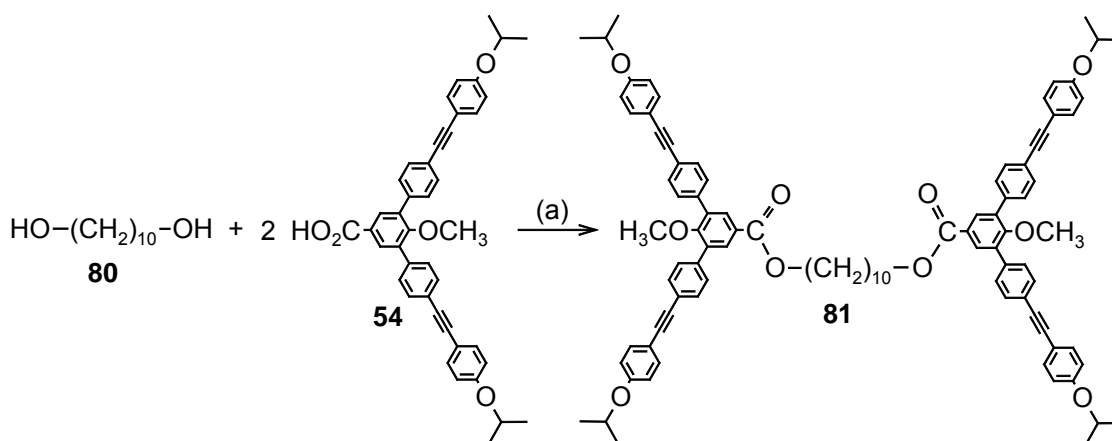
Mit der Pd-katalysierten Acetylendimerisierung stand somit eine geeignete Methode zur Polymerisation der [2]Catenane zur Verfügung. Die Methode erwies sich gegenüber aller im Catenan **52** vertretenen Funktionalitäten als tolerant und lieferte, abgesehen von  $\leq 1\%$  nicht abreagierten Acetylenen am Modellwinkel **78**, zufriedenstellende Ergebnisse. Die Problematik der nicht umgesetzten Acetylene sollte sich während der Überführung der Methode auf das Catenan sicherlich optimieren lassen. Ein Problem, das sich erst bei der endgültigen Polymerisation klären lässt, sind die Modalitäten für die Entfernung des Pd-Katalysators aus dem Polymer.

#### 7.4 Polymerisationsmodelle mit Alkoholen

Die bei der Veresterung des Modellwinkels **54** und des Zyklus **66a** mit dem Alkinol **70** beschriebenen Erfahrungen bzgl. der Bildung des Anhydrids **73** deckten sich mit den Versuchsreihen, die parallel zu dieser Arbeit zur Darstellung des Templats für die Dimersynthese gemacht wurden<sup>[64]</sup>. K. Klimke hat die Veresterung von Modellverbindung **54** mit 1-Hexadecanol unter der Verwendung von verschiedenen Carbodiimiden und unterschiedlichen Basen systematisch untersucht. Diese Studie lieferte die besten Ergebnisse für das System DMAP / EDC und DIPC / DPTS und führte bei der Kombination von DPTS / EDC ebenfalls zur Bildung von Anhydrid, wobei zusätzlich noch Ausgangsmaterial im Rohprodukt zu finden war.

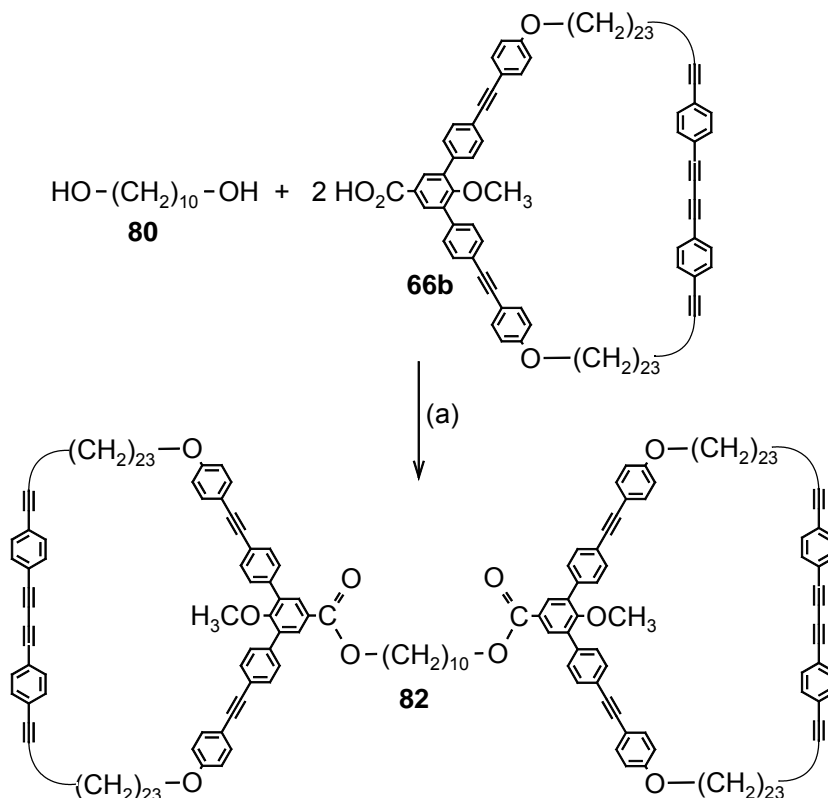
Nachdem nun verifiziert war, dass die Gegenwart von DPTS bei der Verwendung von EDC zu keinem vollständigen Umsatz führt, war es fraglich, inwieweit das Polymerisationsexperiment von D. Song, welches am Anfang dieses Kapitels beschrieben wurde, deshalb nur zu kleinen Molekulargewichten führte und dadurch der gefundene Alkohol übrig geblieben war.

Aus Studienergebnissen von K. Klimke über den Einfluss des Substitutionsgrades der Benzoesäure und der Temperatur auf die Veresterungsgeschwindigkeit wurden neue als optimal erachtete Reaktionsbedingungen für die in Schema 7-11 dargestellte Veresterung gefunden. In diesem Experiment wurde nicht mehr bei Raumtemperatur, sondern bei 50 °C mit EDC und DMAP gearbeitet. Das Ergebnis war ein vollständiger Umsatz zum gewünschten Diester **81** ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestätigt). Ganz analog wurden diese Reaktionsbedingungen auf den 87-gliedrigen Zyklus **66b** übertragen. Auch hier verlief der Umsatz vollständig ( $\geq 99\%$ ).



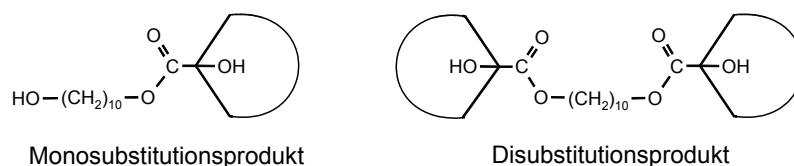
**Schema 7-11:** (a) EDC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 50 °C, 4h.

Zur Übertragung der Ergebnisse auf die eigenen Moleküle wurde zunächst versucht, das Experiment mit Zyklus **66b** und Diol **80** zu wiederholen. Hierzu wurde die Zyklussäure **66b** (1 Äqu.) und das Decandiol (**80**) (0.5 Äqu.) zusammen mit DMAP in Methylenechlorid gelöst (Schema 7-12). Nach anschließender Zugabe von EDC wurde 3 Stunden bei 50 °C reagieren gelassen.

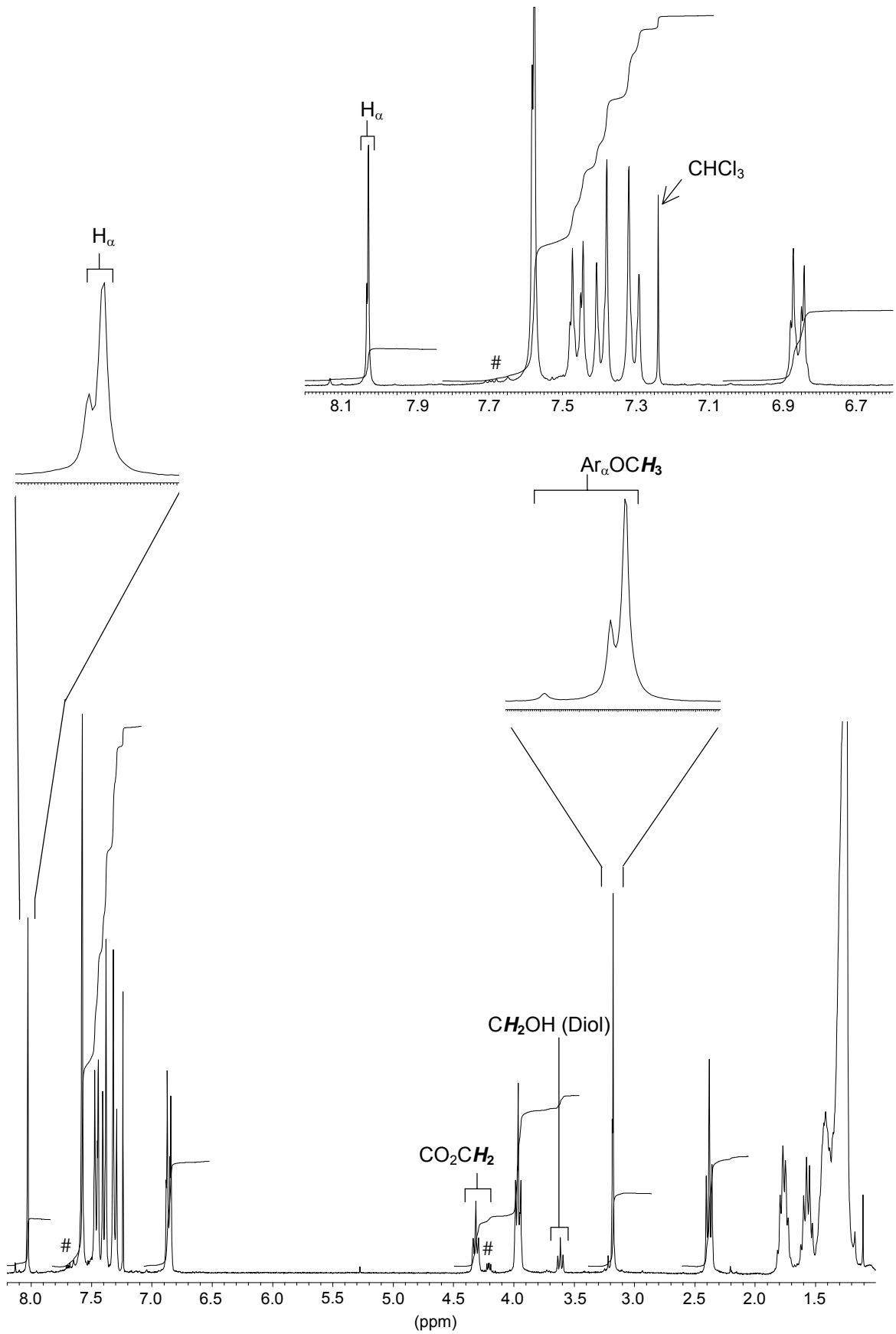


**Schema 7-12:** (a) EDC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 4h.

Nach der wässrig-sauren Aufarbeitung wurde aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 7-4) erkannt, dass nur 84% der Säure **66b** in den Ester **82** überführt wurden. Der Umsatz lässt sich durch Vergleich der Integrale des Quartetts für die gebildete Estergruppe ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) mit der der  $\text{Ar}_\gamma\text{OCH}_2$ -Gruppe des Zyklus **66b** ermitteln. Das  $\alpha$ -Singulett des Zyklus **66b** besteht aus zwei sehr eng nebeneinander liegenden Signalen. Dies weist auf die Bildung von einem Mono- und Disubstitutionsprodukt hin (Abbildung 7-3), was später durch FD-MS bestätigt werden konnte.



**Abbildung 7-3:** Produkte bei der Veresterung mit eine Diol **80**.

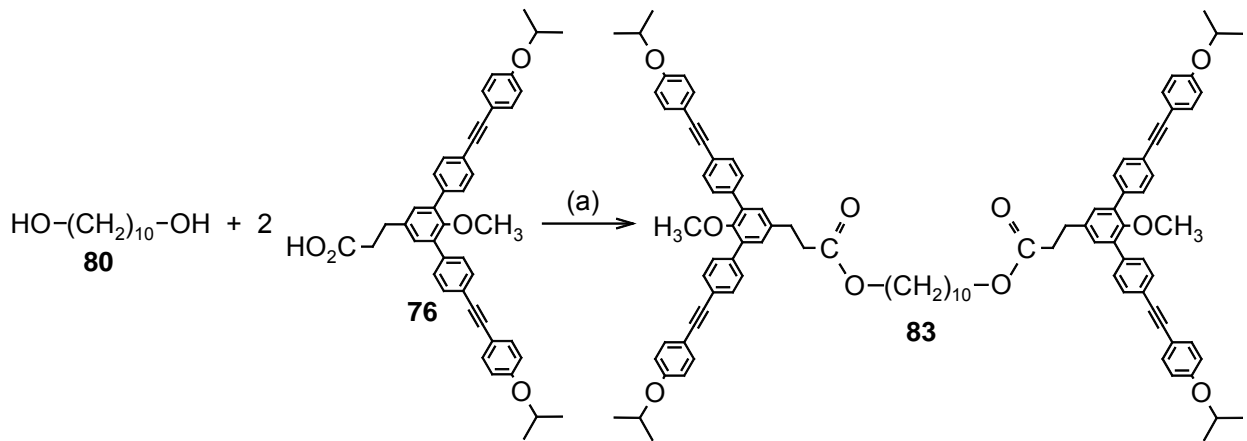


**Abbildung 7-4:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes der Esterbildung aus Zyklus **66b** und Diol **80**; (#) Weichmacher aus dem Schlauch der Wechselhahnanlage; (CDCl<sub>3</sub>, RT, 300 MHz).

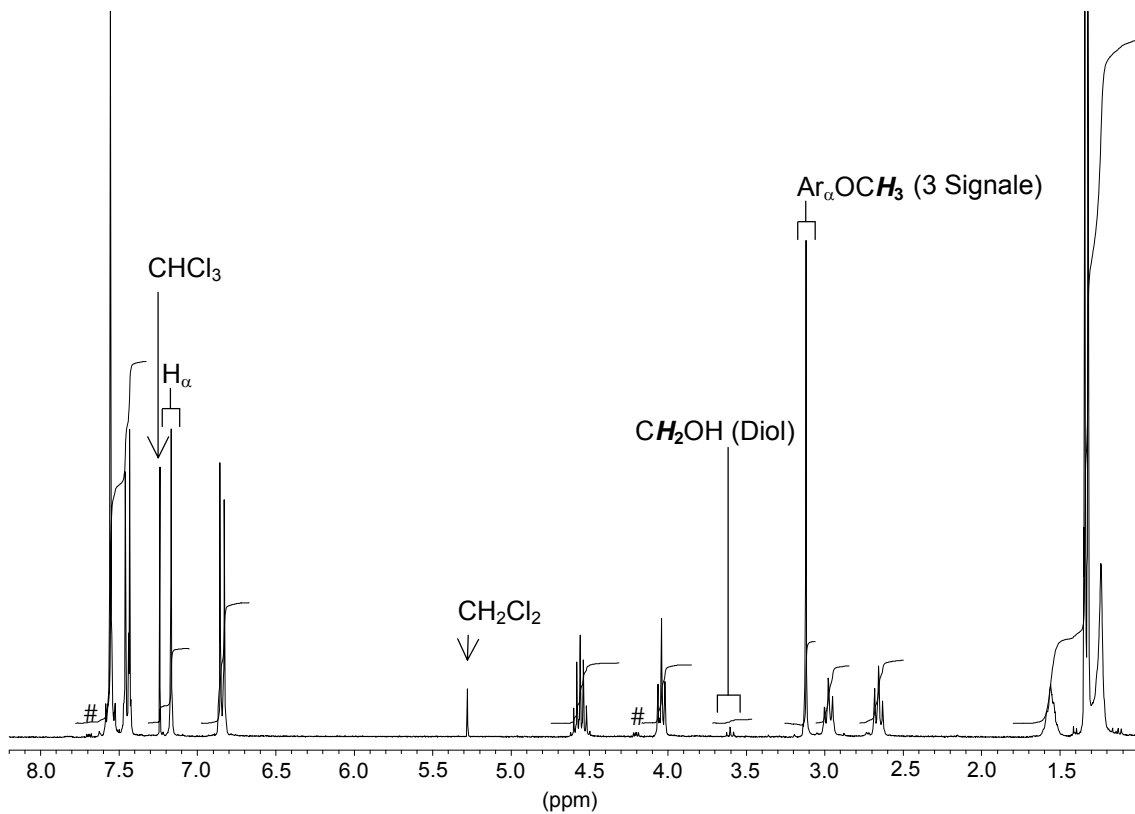
Zusätzlich werden ca. 4% nicht umgesetzter Zyklussäure **66b** gefunden. Ein weiteres Indiz für mehrere Komponenten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes sind die drei Signale für die Methoxygruppe. Die Intensitäten dieser drei Singulets korrelieren in etwa zu den drei gefundenen  $\alpha$ -Signalen. Ein zweites Experiment brachte ebenfalls einen Umsatz zum Ester **82** von 84%. Zwar wird diesmal im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes kein Signal mehr für die Säure **66b** gefunden, jedoch werden zwei Signale für die  $\alpha$ -Protonen und zwei Signale für die Methoxygruppe gefunden. Eine Unstimmigkeit, die zusätzlich im Spektrum auffällt, ist das zu kleine Integrationsverhältnis der beiden  $\alpha$ -Singulets zum Rest der Aromatensignale.

Um der Ursache für die Beobachtung des zu kleinen  $\alpha$ -Signals nachzugehen, wurde noch einmal ein Experiment mit dem Modellwinkel **54** gemäß Schema 7-11 durchgeführt, da dieses Experiment mehrere Male in der Arbeit von K. Klimke erfolgreich durchgeführt wurde, wohingegen der Versuch am Zyklus **66b** nur ein einziges Mal erfolgt war. Das Ergebnis dieser Esterbildung lieferte ein ähnliches Resultat wie die beiden eben beschriebenen Experimente am Zyklus. Der Umsatz zum Ester **81** lag bei 90% und das  $\alpha$ -Signal war gegenüber den restlichen aromatischen Signal zu klein. Das Singulett der Methoxygruppe bestand aus drei einzelnen Signalen.

Ein unter den gleichen Bedingungen parallel durchgeführtes Experiment mit dem Modellwinkel **76** (Schema 7-11), lieferte einen Umsatz zum Ester **83** von 100%. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum passt das Integrationsverhältnis des  $\alpha$ -Singulets zu den restlichen Aromatensignalen, jedoch ist sowohl im Fuß des  $\alpha$ -Singulets ein weiteres Signal wie auch ein äußerst intensitätsschwaches Singulett bei 7.22 ppm für die  $\alpha$ -Protonen zu erkennen. Das Singulett der Methoxygruppe zeigt drei Signale, deren Intensitäten mit denen der  $\alpha$ -Signale korrelieren. Des weiteren ist noch ein Triplett für den Alkohol bei 3.6 ppm zu erkennen, was damit zusammenhängen könnte, dass als Nebenprodukt auch das Monosubstitutionsprodukt gebildet wurde, was sich mit dem kleinen Signal im Fuß des  $\alpha$ -Singulets decken würde (Abbildung 7-5).



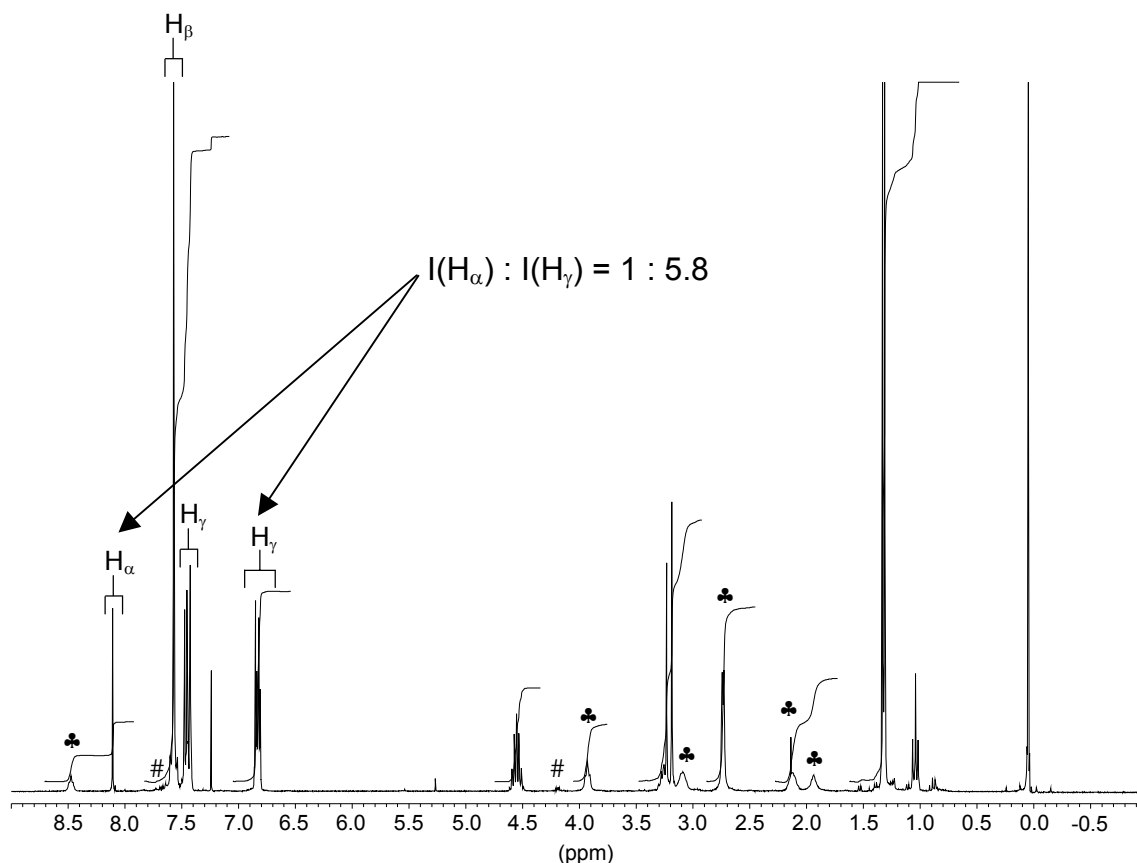
**Schema 7-13:** (a) EDC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50°C, 4h.



**Abbildung 7-5:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes der Umsetzung gemäß Schema 7-13; (#) Weichmacher aus dem Schlauch der Wechselhahnanlage; (CDCl<sub>3</sub>, RT, 300 MHz).

Um einer Klärung der Frage nachzugehen und zu prüfen, inwieweit eine Reaktion des Carbodiimids mit der aromatischen Säure verantwortlich für eine

Nebenreaktion ist, wurde der Modellwinkel **54** in einem ersten Versuch mit EDC / DMAP und in einem zweiten Versuch nur mit EDC in Methylenchlorid über Nacht bei 50 °C umgesetzt.



**Abbildung 7-6:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus der Umsetzung des Winkels mit DMAP und EDC; (♣) unbekanntes Nebenprodukt; ( $\text{CDCl}_3$ , RT 300 MHz); (#) Weichmacher aus dem Schlauch der Wechselhahnanlage.

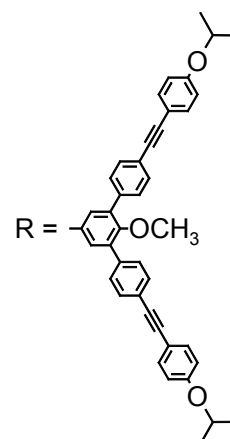
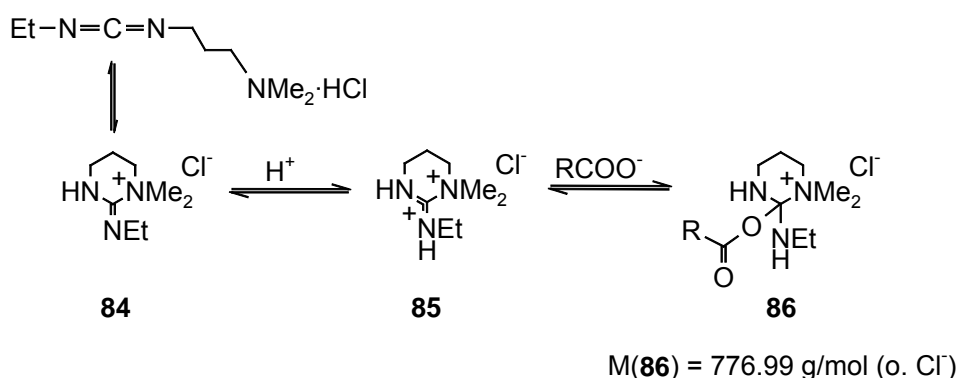
Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung (Abbildung 7-6) ergab in beiden Fällen eine Verschiebung der Signale für einen Teil der  $\gamma$ -Protonen um 0.5 ppm zu höherem Feld gegenüber dem Ausgangsmaterial, der Säure **54**. Das  $\alpha$ -Protonen-Signal ist in beiden Experimenten um ca. 65% gegenüber dem Signal für die  $\gamma$ -Protonen zu klein. Zusätzlich wurden bei 8.47 und 3.92 ppm breite Triplets, bei 2.53 ppm ein Dublett und bei 3.08, 2.11 bzw. 1.94 ppm weitere breite Signale gefunden (alle durch ♣ gekennzeichnet), die vom Integrationsverhältnis her wahrscheinlich zusammengehören.

Wurde das Rohprodukt aus dem Versuch mit EDC und DMAP mit Säure (HCl) gewaschen, verringerten sich die Intensitäten der zusätzlich gefundenen, mit



einem ♣ gekennzeichneten Signale, und das  $\alpha$ -Signal war lediglich noch 48% gegenüber dem  $\gamma$ -Protonen-Signal zu klein. Durch Zusatz von Säure (HCl) kann die Bildung des unbekanntes Produkts offensichtlich wieder rückgängig gemacht werden.

Die massenspektrometrische Untersuchung des Experimentes ohne DMAP ergab einerseits ein Signal für die Säure **54** ( $m/z = 621.2$ ), aber auch ein zusätzliches Signal ( $m/z = 776.4$ ). Die Zuordnung dieses Signals konnte einerseits zum O- bzw. N-Acylharnstoff erfolgen, andererseits aber auch zu Verbindung **86**, die aus der Reaktion der tautomeren zyklischen Struktur **84** und **85** des EDC, die im neutralen oder sauren vorliegt<sup>[73,74]</sup>, mit der Säure **54** hervorgeht (Schema 7-14).

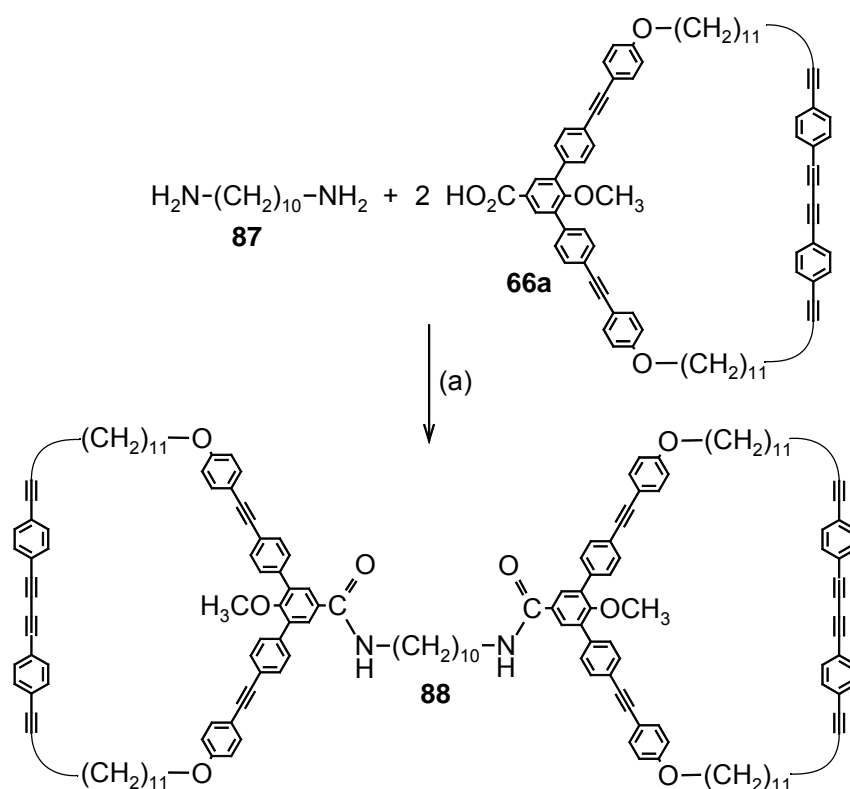


**Schema 7-14:** Reaktion der Säure mit der tautomere Struktur des EDC.

Durch den Angriff von Säure an **84** entsteht das Dikation **85**, das mit einem Säureanion die aktive Spezies **86** bilden kann<sup>[75,76]</sup>.

### 7.5 Derivatisierung mit Aminen und Aminolen

Aus den Ergebnissen der Veresterungsexperimente mit dem Diol waren zwei Konsequenzen für das weitere Vorgehen zu ziehen: Da die Reaktivität der Säure einen ganz entscheidenden Einfluss auf den Ausgang der Reaktion hat und somit die vom Aromaten elektronisch entkoppelte Säure eindeutig die geeignetere ist, war zu klären, ob die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Derivatisierung nicht auch durch das Ersetzen des Diols durch eine reaktivere Spezies, wie zum Beispiel ein Amin, möglich ist. Dabei wäre interessant, ob ein Aminol an eine Säure angebunden werden kann, da man auf diesem Weg selektiv ein Amid bilden könnte und so zu einem Catenandiol gelänge, das mit einem weiteren Catenanmolekül, was vorzugsweise eine vom Aromaten entkoppelte Säurefunktion trägt, polymerisiert werden könnte. Deshalb wurde ein Diamin mit der Zyklussäure **66a** als Modell für eine Polymerisation umgesetzt. Die Reaktion fand unter den gleichen Bedingungen wie die Esterbildung statt (Schema 7-15).

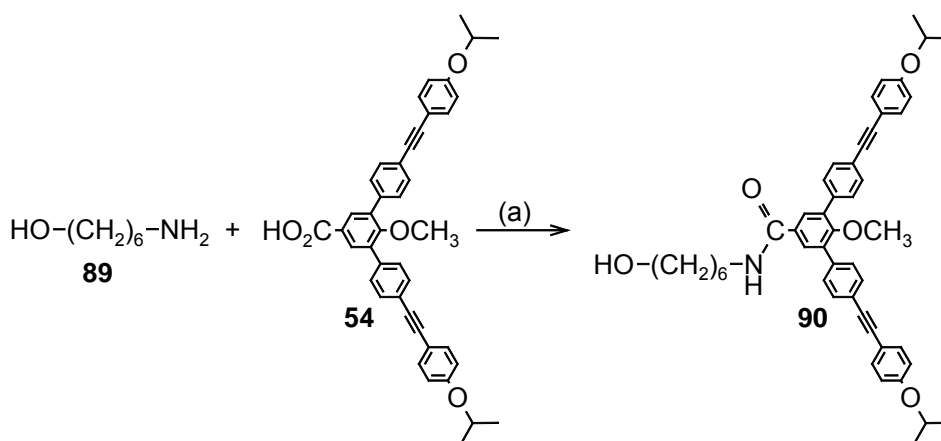


**Schema 7-15:** (a) EDC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 50 °C.

Das Resultat ähnelte stark dem der Esterbildung. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Intensität des  $\alpha$ -Singulets zu klein und der Umsatz zum Amin lässt sich durch

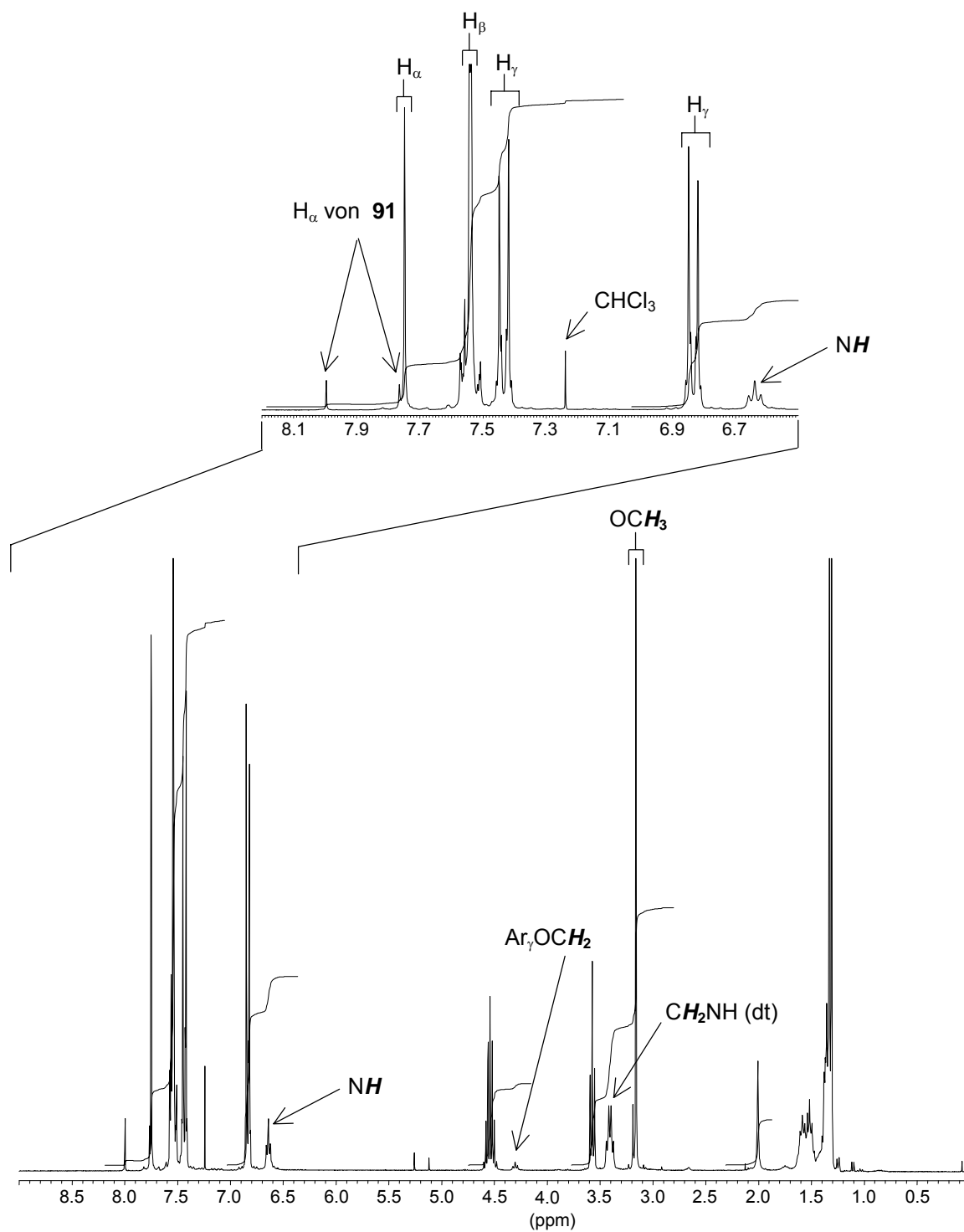
Vergleich des Signals der  $\text{CH}_2\text{NH}$ -Gruppe (Dublett von einem Triplett) mit dem der  $\text{Ar}_6\text{CH}_2$ -Gruppe auf nur 33% bestimmen, obwohl eigentlich davon auszugehen war, dass das Amin im Gegensatz zum Alkohol wesentlich reaktiver ist.

Parallel zum eben beschriebenen Experiment für eine Polymerisation durch Amidbildung, wurde die Umsetzung eines Aminols mit Modellwinkel **54** getestet (Schema 7-16). Hierfür wurde der Modellwinkel **54** zusammen mit Hexanolamin **89** und DMAP in Methylenchlorid gelöst, anschließend EDC zugegeben, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und wässrig-sauer aufgearbeitet. Die Reaktion ergab einen vollständiger Umsatz der Säure. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 7-7) zeigt mehrere  $\alpha$ -Signale, deren Intensitätsverhältnis zum restlichen Aromatensystems passt.

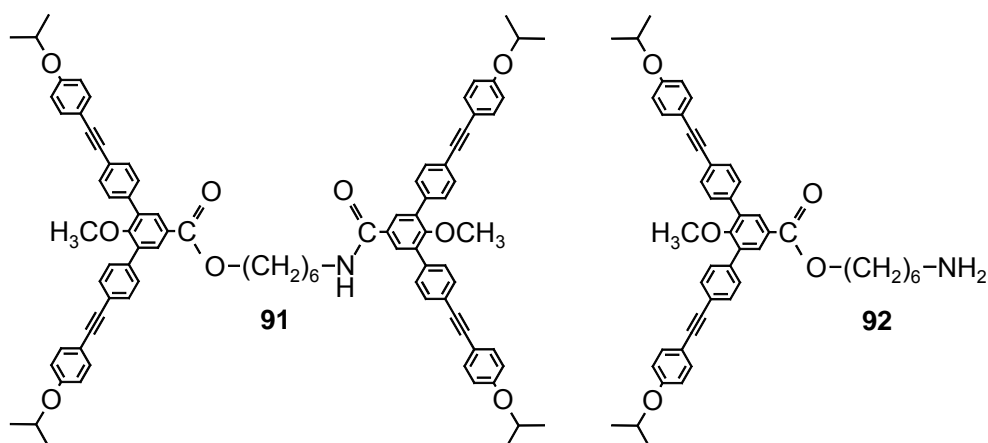


**Schema 7-16:** (a) EDC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT.

Insgesamt sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei  $\alpha$ -Signale zu erkennen. Das intensitätsstärkste Singulett (7.75 ppm) wird dem gewünschten Amid **90** zugeordnet. Die beiden weiteren Signale, die bei 7.76 und 8.00 ppm gefunden werden, zeigen die gleiche Intensität und können wahrscheinlich Verbindung **91** (Abbildung 7-8) zugeordnet werden. Die Annahme dieser Zuordnung basiert auf der sehr ähnlichen Verschiebung der gefundenen  $\alpha$ -Signale mit denen aus einem entsprechenden Ester bzw. einem Amid. Ein Nachweis von Verbindung **92** kann aus dem Spektrum nicht erfolgen.



**Abbildung 7-7:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes der Umsetzung nach Schema 7-16; (CDCl<sub>3</sub>, RT, 300 MHz).

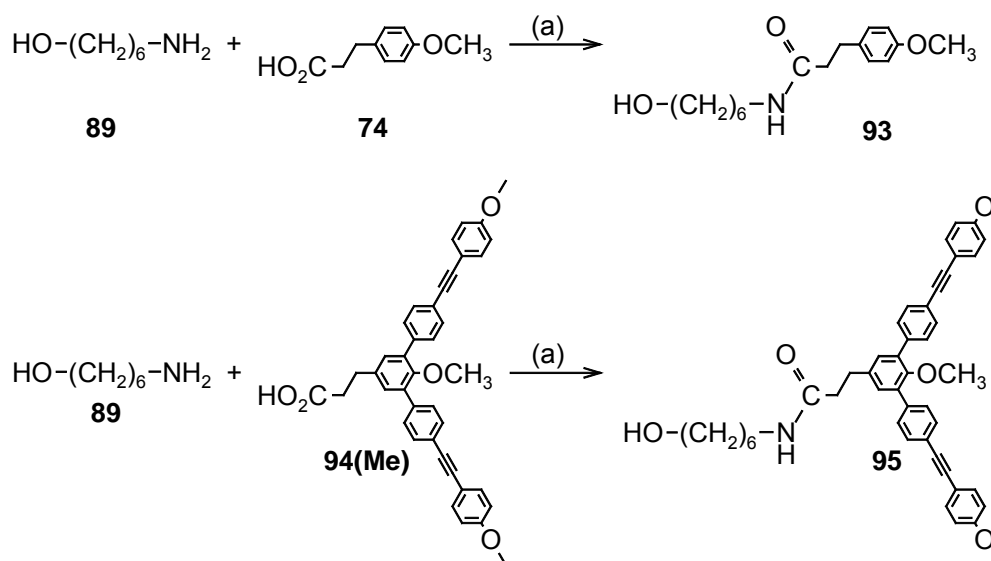


**Abbildung 7-8:** Nebenprodukt bei der Reaktion eines Aminols **89** mit dem Modellwinkel **54**.

Im Aliphatenbereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbildung 7-7) können die zu Verbindung **91** gehörenden Esterprotonen gefunden werden. Das breite Triplet bei 6.65 ppm für die  $\text{NH}$ -Gruppe hat ein halb so großes Integral wie die die  $\alpha$ -Protonen repräsentierenden Singulets bei 7.75 und 7.76 ppm. Verbindung **91** war ungefähr zu 8% entstanden

Die Frage war nun, ob der diesmal unerwünschte Ester durch den Zusatz des Acylierungsmittels DMAP entstanden war und die Reaktivität des Amins nicht ausreicht, um quantitativ das Amid **90** zu bilden. Deshalb wurde der gleiche Ansatz ohne den Zusatz von DMAP wiederholt. Nach der Aufarbeitung zeigte sich, dass die Esterbildung erfolgreich unterdrückt werden konnte, sich das Amid **90** aber nur zu 60% gebildet hatte und die restliche Säure **54** offensichtlich wieder in Verbindung **86** bzw. den N-Acylharnstoff übergegangen war, da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die entsprechenden Signale analog der Versuche bei der Veresterung mit dem Diol gefunden werden konnten. Auch ein weiteres Experiment mit einem Zusatz von 0.1 Äqu. DMAP bezogen auf die Säure **54** ergab nur 67% Amidbildung und erneut die Signale von Verbindung **86** bzw. des N-Acylharnstoffes.

Aus den Erfahrungen aus der Veresterung wurden noch zwei Experimente mit Modellverbindungen durchgeführt, die die vom Aromaten entkoppelte Säure tragen (Schema 7-17). Die erste Umsetzung erfolgte mit einer 3-(4-Methoxyphenyl)propionsäure **74** mit DMAP, EDC in Methylenchlorid.



**Schema 7-17:** (a) EDC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT.

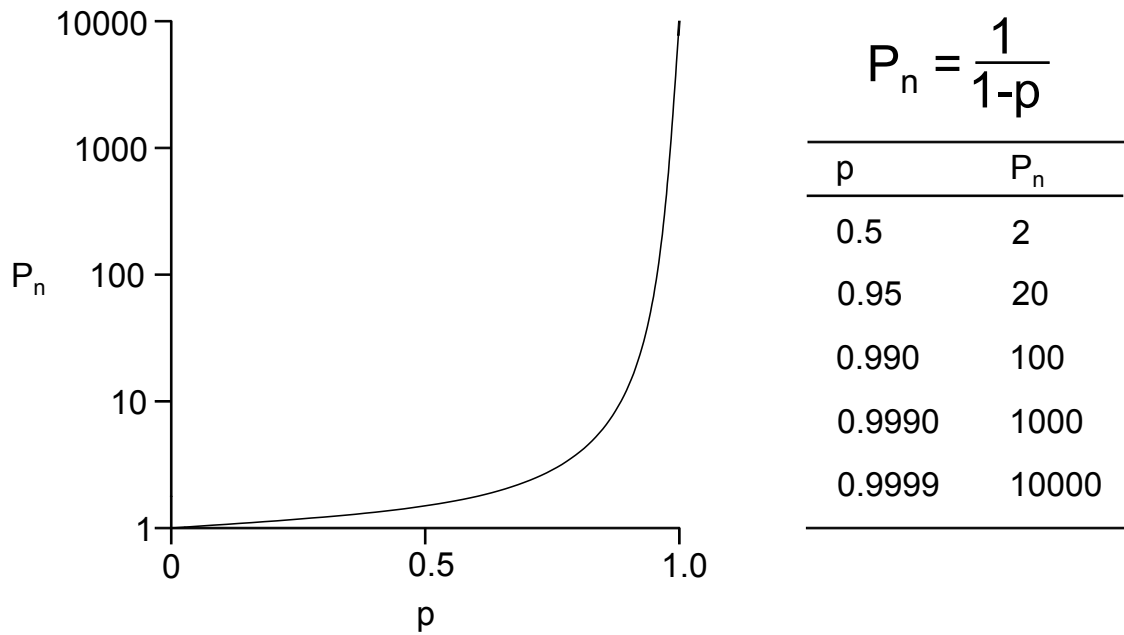
Das erhaltene Produkt war eindeutig die gewünschte Verbindung **93**. Der Umsatz war vollständig, und die Bildung von Nebenprodukten konnte durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Ähnlich verhielt sich der Ansatz mit Modellverbindung **94**. Der Umsatz war komplett. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist lediglich am α-Signal bei 7.21 ppm bei tieferem Feld ein weiteres α-Signal bei 7.214 ppm zu finden, was gegenüber dem Produktsignal 9% ausmacht. Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie liefert die Massenspektrometrie allerdings eindeutig ein Signal bei m/z = 748.8 für den N-Acylharnstoff, den O-Acylharnstoff bzw. Verbindung **86**.

## 7.6 Zusammenfassung der Experimente

Die Erfahrungen aus diesen Experimenten lassen es nicht zu, die Derivatisierungsmethoden sinnvoll auf das Catenan **52** zu übertragen. Die erzielten Ausbeuten der einzelnen Experimente an den Modellverbindungen und am Zyklus differieren zu stark, so dass es unklug wäre, eine so wertvolle Verbindung wie das Catenan hierfür einzusetzen. Bei der Derivatisierung des Catenans zum entsprechenden Monomer sind im Gegensatz zu den Modellsubstanzen zwei Säurefunktionen zu verestern, was die Ausbeute nochmals reduzieren würde. Bei der Esterbildung mit dem Alkinol wurden maximal 75% Ausbeute nach der Chromatographie erhalten. Beim Catenan würde sich die Ausbeute entsprechend den Gesetzen der Statistik somit auf 56% reduzieren. Als möglicher Ausweg wäre zu überlegen, die Carbodiimidchemie auf die vom Aromaten elektronisch entkoppelten Säuren zu übertragen, da für diese Moleküle gute Umsätze erzielt werden konnten.

Für die Polymerisation selbst kommt sicherlich die Polyamidbildung nicht in Frage, da bei den Modellversuchen die Experimente kein reproduzierbares Ergebnis lieferten. Auch der Umsatz am Modell **76** oder **94(Me)** verlief unbefriedigend, und es konnte die Bildung von Verbindung **86** bzw. N- oder O-Acylharnstoff durch die Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Als Resultat aus den beschriebenen Experimenten erscheint die oxidative Alkindimerisierung bzw. die Esterbildung an der entkoppelten Säure als geeignete Methode, da die erzielten Umsätze ausreichend hoch waren, um diese Methoden zur Polymerisation einzusetzen. Lediglich zur Einführung der Alkinfunktion wäre zu überlegen, auf eine andere Funktionalität als die OH-Gruppe in **70** zurückzugreifen. Eine mögliche Alternative wäre die Substitution der OH-Gruppe durch Brom und die anschließende Veresterung mit dem daraus erhaltenen Alkylbromid<sup>[25,77]</sup>.

Solange die Modellreaktionen für die Polymerisation nicht extrem hohe Umsätze liefern, macht die Übertragung auf das Catenan keinen Sinn, da der Polymerisationsgrad  $P_n$  bei fallendem Umsatz rapide sinkt, was die Carothers-Gleichung verdeutlicht, die in Abbildung 7-9 für eine Stufenwachstumsreaktion, wie sie in unserem Fall vorliegt, aufgeführt ist.



**Abbildung 7-9:** Auftragung der Carothers-Gleichung.

Sowohl der Graph wie auch die Tabelle verdeutlichen eindrucksvoll, wie hoch der Umsatz sein muss, um zu einigermaßen vernünftigen Polymerisationsgraden zu gelangen. Selbst ein eigentlich hoher Umsatz von 95% führt lediglich zu einem Polymerisationsgrad von 20!

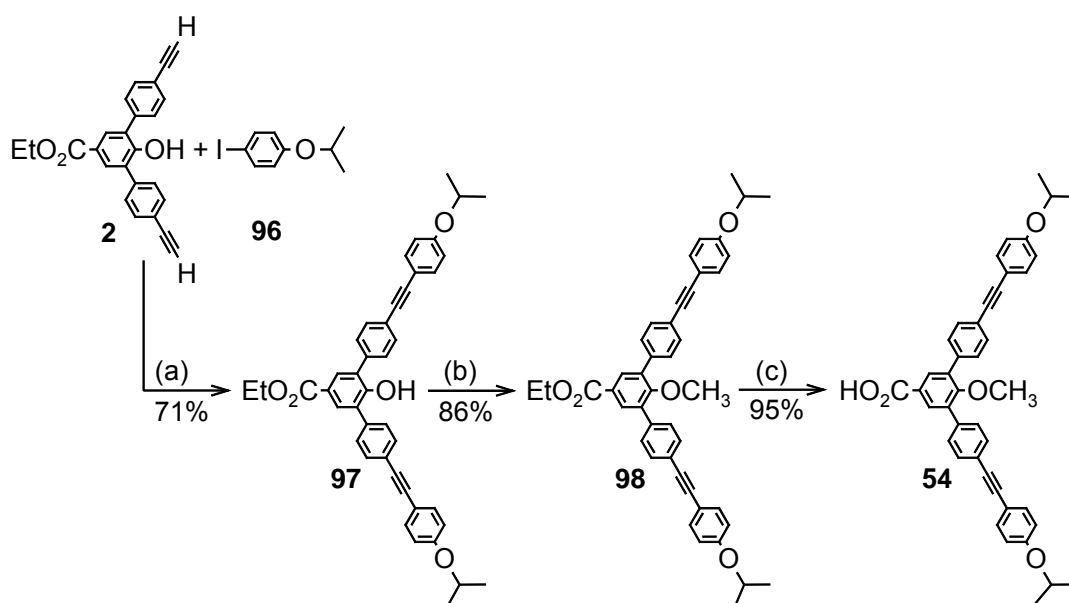
Abschließend bleibt zu bemerken, dass ganz offensichtlich noch nicht alle Prozesse der Carbodiimid-Methode verständlich interpretiert werden können. Auch zeigen die stark schwankenden Ausbeuten der Modellreaktionen, dass es noch nicht erkannte Parameter gibt, die die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beeinflussen.



## 8. Darstellung der Modellverbindungen

### 8.1 Modellwinkel

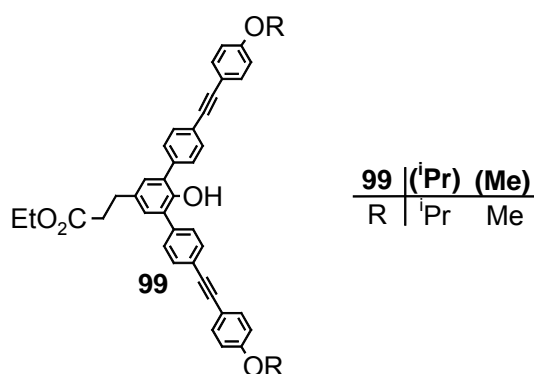
Die in den vorherigen Abschnitten verwendeten Modellverbindungen wurden durch eine sich an die Darstellung der Zyklusvorstufe **30** angelehnte Methode synthetisiert. Die Herstellung des Modells mit der aromatischen Säurefunktion erfolgte ausgehend von der Terphenyleneinheit **2** (Schema 8-1).



**Schema 8-1:** (a)  $\text{CuI}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , Piperidin, RT; (b)  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF, 40 °C; (c)  $\text{NaOH}$ , THF, RT.

Um die analoge Struktur der starren, formtreuen Winkeleinheit, wie sie im Zyklus- bzw. im Catenan-Molekül vorliegt, auch in der Modellverbindung zu erhalten, wurde die Terphenyleneinheit **2** durch Sonogashira-Kupplung mit 1-Iod-4-isopropoxybenzol **96** umgesetzt<sup>[26,79]</sup>. Im nächsten Schritt wurde die Hydroxylgruppe mit Methyljodid verethert und anschließend die Estergruppe verseift.

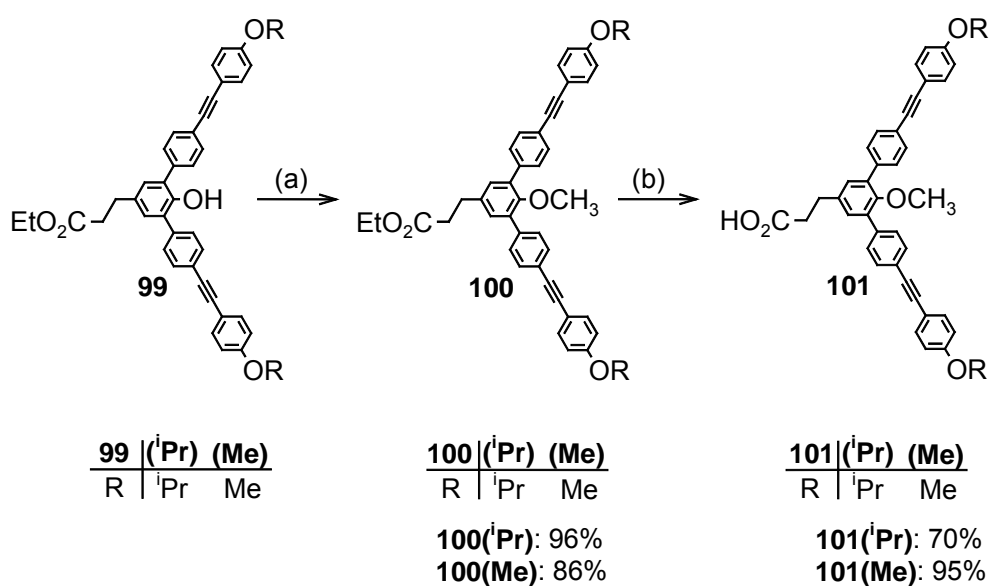
Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, war es wünschenswert eine weitere Modellverbindung zu haben, deren Säurefunktion elektronisch vom Aromaten entkoppelt war. Hierzu wurde ein entsprechendes weiteres Modell in der Gruppe entwickelt<sup>[80]</sup> und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 8-1:** Modellverbindung mit einer elektronisch entkoppelten Esterfunktion.

Für die Modellreaktionen zur Derivatisierung bzw. zur Polymerisation wurden die beiden zur Verfügung gestellten Moleküle **99** in die Säure überführt. Dies geschah wie üblich, indem zuerst die Methylierung der phenolischen OH-Gruppe zu Verbindung **100** erfolgte. Durch Verseifung von **100** wurde die Säure **94** erhalten (Schema 8-2).

Der Grund für die Verwendung von zwei unterschiedlichen Resten an den Tolansubstituenten war die Möglichkeit, sie als NMR-Sonden beim Aufbau von unsymmetrischen Carbonaten oder auch für den geplanten Aufbau von Polymerisationsmodellen über die Aminole zu nutzen.



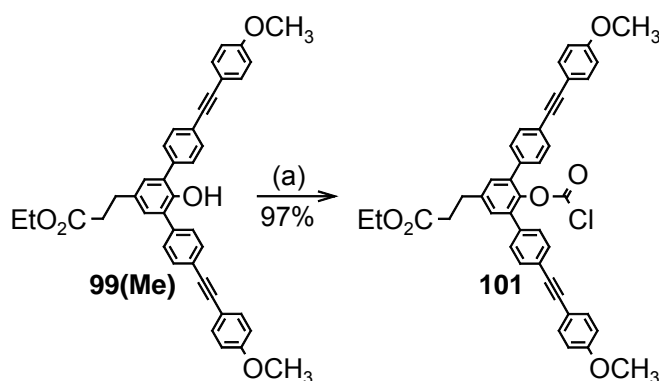
**Schema 8-2:** (a) CH<sub>3</sub>I, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, 40 °C; (b) NaOH, THF, RT.

Die geringe Ausbeute bei der Verseifung der isopropoxysubstituierten Verbindung ist auf Schwierigkeiten beim Ausfällen zurückzuführen, da die Lösung nicht ausreichend sauer war. Spätere Versuche zeigten Ausbeuten, die mit denen der analogen Reaktion bei der methoxysubstituierten Verbindung übereinstimmen<sup>[81]</sup>.

## 8.2 Chloroformiatmodell und Modellcarbonat

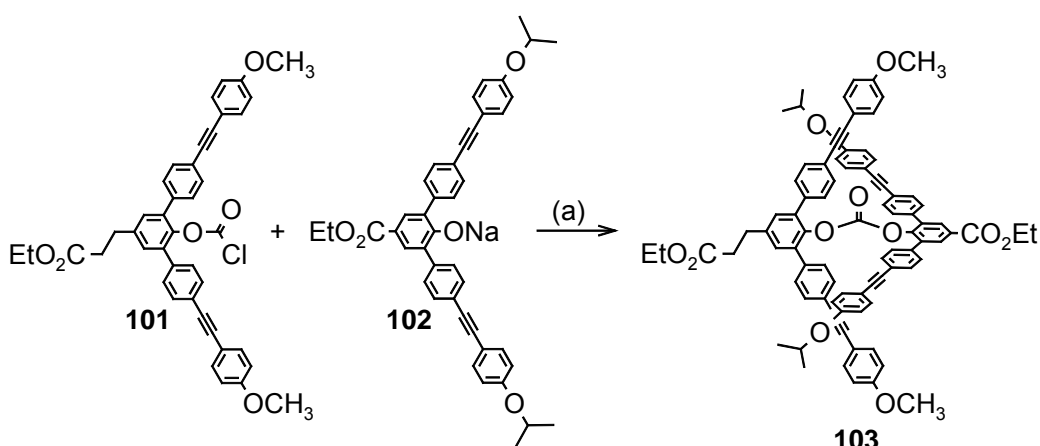
Da sich während den Experimenten zu den Polymerisationen die Modellverbindungen mit der elektronisch entkoppelten Säure als die geeigneteren, weil reaktiveren Komponenten für die Carbodiimidmethode herausstellten, wurde untersucht, inwiefern sich die Einführung der zwei Methylengruppen zwischen dem aromatischen Kern und der Säurefunktion auf die Synthese eines entsprechend funktionalisierten [2]Catenans auswirken würde. Aus den Erfahrungen, die aus der Darstellung der Modellverbindung **99** gewonnen werden konnten, wurden für den Aufbau der Terphenyleneinheit mit der elektronisch entkoppelten Säure und auch für die Kupplung der Kette an diese keine Probleme erwartet. Ein Schlüsselschritt zur Darstellung der Catenane ist die Einführung und Spaltung der Hilfsbindung. Deshalb war es wichtig zu studieren, wie sich das Molekül bei der Einführung des Chlorocarbonats, bei der Knüpfung der Hilfsbindung wie auch bei deren Spaltung verhalten würde.

Die Einführung des Chlorocarbonats an der Modellverbindung **99(Me)** erfolgte nach der gleichen Verfahrensweise wie die am Zyklus **41** oder an der Zyklusvorstufe **40**.



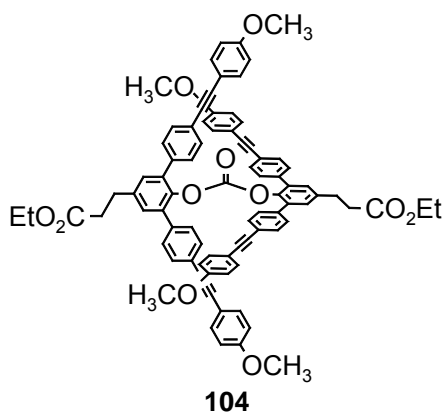
**Schema 8-3:** (a) Cl<sub>2</sub>CO, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NEt, THF, RT.

Für den Aufbau der Carbonat-Hilfsbindung interessierte besonders, wie sich die Moleküle bei der Herstellung eines unsymmetrischen Carbonats verhalten würden. Dadurch würde man die Möglichkeit erhalten, eine unterschiedlich funktionalisiertes [2]Catenan aufzubauen. Deshalb sollte die Modellverbindung **102** als Phenolat eingesetzt werden (Schema 8-5).



**Schema 8-4:** (a) THF, RT.

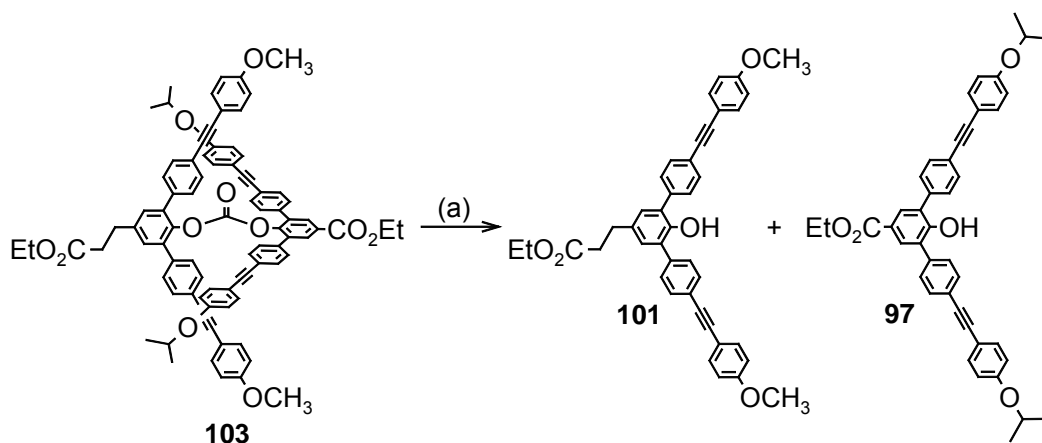
Das Phenol wurde in THF gelöst und durch Zusatz von Natriumhydrid deprotoniert. Die Bildung des Phenolats **102** war an der gelb-grün fluoreszierenden Farbe der Lösung zu erkennen. Nach Zugabe des Chloroformiats wurde die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und wässrig-sauer aufgearbeitet. Die Reaktion verlief völlig unauffällig und mit sehr guter Ausbeute. Eine Reinigung des Rohproduktes durch Flash-Chromatographie war in diesem Experiment nicht mehr nötig, da nach Aussage des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden war.



**Abbildung 8-2:** Symmetrisches Carbonat des Chloroformiats.

Entsprechend den Beobachtungen und den bereits diskutierten Ergebnissen zur Variation der Catenan-Synthese bzgl. der Carbonatbildung (Kap. 4.7.1) zeigte auch dieses Experiment wieder als Nebenprodukt das symmetrische Carbonat **104** aus dem Chloroformiat **101**, was durch FD-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Das charakteristische Signal war neben den Produktsignalen für **103** bei  $m/z = 1268.6$  (100%,  $M^+$ ) und  $633.7$  (18%,  $M^{2+}$ ) für **104** bei  $m/z = 1239.5$  (7%) zu finden.

Die Spaltung des unsymmetrischen Carbonats **103** wurde zunächst unter den gleichen Bedingungen wie beim Catenan durchgeführt. Das Molekül wurde in THF gelöst, eine 1M Lösung von  ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$  in THF zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt (Schema 8-6).



**Schema 8-5:** (a)  ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$ , THF.

Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt  ${}^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und lediglich eine Carbonatspaltung 75% festgestellt. Das nächsten Experiment wurde deswegen bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht gerührt. Die  ${}^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte diesmal die fast vollständige Spaltung. Etwa 1% Carbonat **103** war im Spektrum noch zu erkennen.

## 9. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Synthese eines neuen, funktionalisierten [2]Catenans mit 67-gliedrigen Ringen gelungen. Zum Aufbau der dafür benötigten Catenanuntereinheiten wurde die Synthese einer langen Kette entwickelt, die zu einer neuen Zyklusvorstufe führte. Die an der Zyklusvorstufe gelungene Ringschlussreaktion öffnete den Weg zu einem 67-gliedrigen Makrozyklus. Sowohl das Catenan als auch der Makrozyklus konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die beiden im Catenan eingebauten Ester-Funktionalitäten erlaubten, das Molekül in eine Säure zu überführen, die entweder direkt oder auch nach einer nochmaligen Derivatisierung zur Einführung anderer Funktionalitäten in einer Polymerisationsreaktion eingesetzt werden könnte. Durch die Darstellung des neuen [2]Catenans wurde gezeigt, dass die in der Arbeitsgruppe von A. Godt entwickelte Catenan-Synthesestrategie auf ein Molekül mit kleineren Ringgrößen übertragen werden kann. Bemerkenswerter Unterschied ist die vermehrte Bildung des zyklischen Dimers während der Ringschlussreaktion im Vergleich zum 87-gliedrigen System. Die Bildung von Oligomeren konnte nur in Zyklisierungsreaktionen gefunden werden, bei denen mehr als 1 Gramm zu zyklisierendes Material eingesetzt wurde. Die Ausbeuten an rein isolierten Zyklen und Präcatenan waren trotzdem sehr hoch (75 – 81 % für die Zyklusdarstellung, 76 – 86 % für die Zyklisierung zum Präcatenan). Während der Catenan-Darstellung gelang es, im Vergleich zu der bei Beginn dieser Arbeit bekannten Route zur Darstellung des 87-gliedrigen Catenans, mehrere Reaktionsschritte zu vereinfachen und die Syntheseroute um eine Stufe durch das Einfädeln der ungeschützten Zyklusvorstufe zu reduzieren. Zusätzlich konnte belegt werden, dass sowohl das Vertauschen der Funktionalitäten beim Einfädeln als auch die Zusammenfassung der beiden Zyklisierungsschritte in einer Stufe entweder nur zu verunreinigtem Catenan oder zu einem anderen Molekül, dem zyklischen Dimer, führt. In diesem Zusammenhang gelang die gezielte Synthese des zyklischen Dimers. Dieses Konstitutionsisomere des Catenans wird später für vergleichende Untersuchungen der Eigenschaften von Catenan und Poly[2]catenan benötigt werden. Das Dimer konnte zusätzlich aus den Zyklisierungsansätzen für den Makrozyklus isoliert werden. Die neu gefundene

Syntheseroute für das Dimer lieferte das Zielmolekül, ausgehend von der Zyklusvorstufe, in nur drei Stufen, und löst die sehr aufwendige Templatsynthese, die von K. Klimke entwickelt wurde, ab. Durch die gute Zugänglichkeit des zyklischen Dimers konnte die Beweisführung zur Catenanstruktur ergänzt werden und die Unterscheidbarkeit zwischen den topologischen Isomeren, Catenan und Dimer, herausgearbeitet werden.

Sowohl die Modellexperimente zur Derivatisierung der Catenandisäure mit einem Alkinol, Diol, Diamin oder Aminol wie auch die Modell-Experimente zur Polymerisation mit oxidativer Alkindimerisierung führten nicht zu voll befriedigenden Ergebnissen, jedoch erweist sich die Methode der oxidativen Alkindimerisierung in den Modellversuchen als eine explizit geeignete Variante, ein [2]Catenan zu einem Polymer umzusetzen. Die Carbodiimid-Methode konnte im Verlauf der Arbeit durch die Ergebnisse aus der Diplomarbeit von K. Klimke verbessert werden und ein Verständnis in Ansätzen für den Reaktionsmechanismus und die ablaufenden Nebenreaktionen entwickelt werden, das in näherer Zukunft zu einer geeigneten Methode zur Polymerisation führen mag.

## 10. Experimenteller Teil

### 10.1 Allgemeines

#### 10.1.1 Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel

Käufliche Ausgangsmaterialien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle eingesetzten Lösungsmittel besaßen p.a.-Qualität. THF und Ether wurden über Natrium / Benzophenon getrocknet. Für die Trocknung von Piperidin, Triethylamin und N,N'-Dimethylpropylenurethan (DMPU) wurde  $\text{CaH}_2$  eingesetzt. Anschließend erfolgte Destillation unter Inertgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff). Der eingesetzte Petrolether besaß einen Siedebereich zwischen 30 – 40 °C. Das für die Zyklisierungen verwendete Pyridin wurde ohne vorherige Trocknung eingesetzt.

Einige Ausgangsmaterialien, die in der Arbeitsgruppe von A. Godt routinemäßig synthetisiert werden, wurden hier nicht beschrieben, da ihre Darstellung schon bekannt war und die Produkte eindeutig charakterisiert sind. Die Verbindungen wurden für diese Arbeit wie in der Literatur beschrieben hergestellt. Hierbei handelt es sich um:

- 4-Hydroxy-3,5-di-(4-ethinylphenyl)benzoesäureethylester (**2**)<sup>[79]</sup>
- 1-Brom-4-(triisopropylsilylethinylbenzol) (**10**)<sup>[27]</sup>
- 1-Iod-4-(triisopropylsilylethinylbenzol) (**15**)<sup>[27]</sup>
- 1-Brom-4-(triethylsilylethinylbenzol)
- 1-Iod-4-(triethylsilylethinylbenzol)
- 3,5-Di[4-(4-isopropoxyphenylethinyl)phenyl]-4-hydroxybenzoat (**97**)<sup>[26,79]</sup>

Wie bereits im Diskussionsteil erwähnt, wurden die Modellverbindungen **99**(<sup>i</sup>Pr) und **99**(Me) sowie das symmetrische Carbonat **62b** nicht selbst hergestellt, sondern für die weitere Derivatisierung bzw. die beschriebenen Experimente zur Verfügung gestellt. Das symmetrische Carbonat **62a** wurde für Experiment 1 in Tabelle 5-1 selbst hergestellt, für Experiment 2 wurde es zur Verfügung gestellt.



### 10.1.2 Reaktionsführung

In der Regel wurden die Reaktionen unter Inertgasatmosphäre (Argon) mit Hilfe der Schlenck-Technik durchgeführt. Reaktionen, die nicht unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wurden, waren die Verseifungsreaktionen. Die Trocknung des Argon-Gases erfolgte mittels Durchleitung durch  $\text{CaCl}_2$ .

Für Reaktionen, die unter sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt werden mussten, wurde die Reaktionsmischung zu Beginn entgast. Die Prozedur der Entgasung verlief nach dem folgenden Schema: Einfrieren der Reaktionsmischung mit flüssigem Stickstoff oder einer Mischung aus Isopropanol / Trockeneis unter Inertgasatmosphäre => Evakuieren => Auftauen unter Inertgasatmosphäre. In der Regel wurde dieser Zyklus dreimal durchlaufen.

### 10.1.3 Analytik

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte mit einem FT-Spektrometer des Typs AMX 300 der Firma Bruker. Als Lösungsmittel diente, wenn keine anderen Angaben erfolgen, deuteriertes Chloroform. Die Zuordnung der Signale konnte mit Hilfe von DEPT-135-Messungen und Daten der jeweiligen Ausgangsverbindungen erfolgen. Die Aufnahmen der verschiedenen Spektren erfolgten bei Raumtemperatur.

Die Messung der Massenspektren erfolgte mit einem ZAB2-SE-FPD-Massenspektrometer.

Zur Kontrolle der Oligomeregehalte der Produkte, fand die analytische Gelpermeationschromatographie (GPC) Anwendung. Die Messungen wurden mit einer Waters-Anlage an Styroldivinylbenzol-Säulen von der Firma PSS mit THF als mobiler Phase bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch einen RI-Detektor.

Die Elementaranalysen wurden von der Analytikabteilung des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz gemessen.

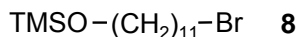
Zur Schmelzpunktbestimmung diente ein Gerät der Firma Büchi des Typs Melting-Point B – 545. Die Messungen erfolgten manuell und es fanden offene Kapillaren Anwendung.

Bei der präparativen Säulenchromatographie fand als stationäre Phase Kieselgel der Firma Merck (Geduran Si 60) der Korngröße 70 – 230 mesh Anwendung.

Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Kieselgel beschichteten Aluminiumplatten 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion der einzelnen Fraktionen erfolgte mit Licht der Wellenlänge 254 bzw. 366 nm für aromatische Systeme. Aliphatische Moleküle wurden unter Zuhilfenahme des 8-Anilinonaphthalin-1-sulfonsäure-Ammoniumsalz (ANS)-Reagenzes<sup>[82]</sup> sichtbar gemacht.

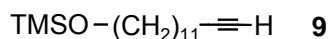
## 10.2 Synthesis of the long chain:

### 10.2.1 11-Bromundecyltrimethylsilylether (**8**)



A solution of 11-bromoundecanol (50.0 g, 199 mmol) in hexamethyldisilazane (100 mL) and trimethylsilylchloride (2 mL) was kept at 120 °C for 5.5 h. Excess of the reagents was distilled off at 9 mbar. The residue was dissolved in diethyl ether (200 mL) and water (200 mL). The aqueous phase was extracted with diethyl ether (200 mL). The combined organic phases were washed with water (3 x 200 mL), dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and the solvent was removed in vacuo. Fractional distillation (120-122 °C, 0.01 mbar) using a Böhsherz distillation column gave **8** (67 g, 88%) as a slightly yellow liquid. The other distillation fractions (70-119 °C, 0.01 mbar) contained olefinic material, most probably H<sub>2</sub>C=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-OTMS. <sup>1</sup>H NMR: δ = 3.43 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.24 (t, J = 6.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>Br), 1.71 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50–1.10 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 0.04 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR: δ = 62.3 (OCH<sub>2</sub>), 33.1, 32.7, 32.5, 29.4-28.0 (5 signals) and 25.6 (CH<sub>2</sub>), -0.7 (SiCH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>BrOSi (323.397): C 51.99, H 9.66; found C 51.65, H 9.02.

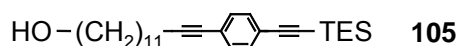
### 10.2.2 Tridec-12-ynyltrimethylsilylether (**9**)



Lithium acetylide ethylenediamine complex (15.7 g, 171 mmol) was added in portions to THF (50 mL) at -30 °C. The suspension was cooled to -20 °C and 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (125 mL) was added. At a temperature of -20 to -10 °C **8** (50.0 g, 155 mmol) was added dropwise. After complete addition the cooling bath was removed and the reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. To the cooled (ice bath) reaction mixture saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl (300 mL) and water (600 mL) were added and the mixture was extracted with diethyl ether (4 x 300 mL). The combined organic

phases were washed with water (3 x 200 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). Fractional distillation (90 °C – 105 °C / 10<sup>-2</sup> mbar) using a Bösherz distillation column gave **9** (23.7 g, 57%) as a colourless liquid containing ca. 5% of **13** [determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy; characteristic signal:  $\delta = 3.58$  (t,  $J = 6$  Hz, 2H, HOCH<sub>2</sub>)]. <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 3.46$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 2.06 (dt, <sup>3</sup> $J = 6.9$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.81 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1 H, C≡CH), 1.42 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.4–1.1 (m, 14 H, CH<sub>2</sub>), 0.00 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR:  $\delta = 84.3$  and 68.0 (C≡C), 62.5 (OCH<sub>2</sub>), 32.7, 29.5–28.4 (7 signals), 25.7 and 18.2 (CH<sub>2</sub>), -0.6 (SiCH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>OSi (268.517): C 71.56, H 12.01; found C 71.13, H 11.90.

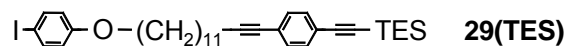
### 10.2.3 Chain 105



To a solution of **9** (13.0 g, 48.4 mmol) and 1-Iodo-4-(triethylsilylethynyl)benzene (18.3 g, 53.5 mmol) in piperidine (160 mL) were added CuI (0.17, 0.88 mmol) and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.31 g, 0.45 mmol). The colour of the solution changed to brown and a precipitate was formed. After stirring the reaction mixture for 18 h at room temperature the solvent was removed in vacuo and the residue was dissolved in diethyl ether (100 mL). 2N HCl (100 mL) was added and the reaction mixture was stirred overnight. The aqueous phase was extracted with diethyl ether (3 x 100 mL). The combined organic phases were washed with 2N HCl (3 x 100 mL) and dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 v/v;  $R_f = 0.26$ ) gave **105** (15.2 g, 76%) as an orange oil. <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 7.35$  and 7.28 (AA'XX', 2 H each, ArH), 3.58 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 2.37 (t,  $J = 7$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.82 (s, 1 H, OH), 1.54 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.5–1.2 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.02 (t,  $J = 8$  Hz, 9 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.64 (q,  $J = 7.9$  Hz, 6 H, SiCH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR:  $\delta = 131.7$  and 131.2 (ArH), 124.2 and 122.3 (C<sub>8</sub>-1, C<sub>8</sub>-4), 106.1 (C≡C-Si), 93.0 (CH<sub>2</sub>-C≡C), 92.5 (C≡C-Si), 80.3 (CH<sub>2</sub>C≡C), 62.9 (HOCH<sub>2</sub>), 32.7, 29.5–29.3 (4 signals), 29.1, 28.9, 28.6, 25.7 and 19.4 (CH<sub>2</sub>), 7.4 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.4 (SiCH<sub>2</sub>). - Elemental

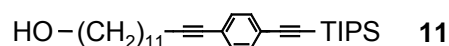
analysis (%) calcd for  $C_{27}H_{42}OSi$  (410.718): C 78.96, H 10.31; found C 79.00, H 10.22. - FD-MS:  $m/z = 410.4$  (100%,  $M^+$ ).

### 10.2.4 Chain 29(TES)



To a solution of **105** (12.74 g, 31.02 mmol), 4-iodophenol (8.19 g, 37.2 mmol) and  $\text{PPh}_3$  (9.76 g, 37.2 mmol) in THF (185 mL) was added diethyl azodicarboxylate (6.1 mL, 37.2 mmol). The reaction was slightly exothermic. After 3h at room temperature, 2N HCl (200 mL) and diethyl ether (150 mL) were added. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 100 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (3 x 100 mL). The combined organic phases were dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 v/v;  $R_f = 0.9$ ) gave **29(TES)** (14.9 g, 79%) as a viscous brown oil. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 7.55$  (half of AA'XX', 2 H,  $\text{H}_{\gamma-2,-6}$ ), 7.38 and 7.31 (AA'XX', 2 H each,  $\text{H}_{\delta}$ ), 6.65 (half of AA'XX', 2 H,  $\text{H}_{\gamma-3,-5}$ ), 3.88 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.40 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.75 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.59 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.5-1.2 (m, 14 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.04 (t,  $J = 8$  Hz, 9 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.67 (q,  $J = 8$  Hz, 6H,  $\text{SiCH}_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 159.0$  ( $\text{C}_{\delta-4}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{\gamma-2,-6}$ ), 131.8 and 131.3 ( $\text{CH}_{\delta}$ ), 124.2 and 122.3 ( $\text{C}_{\delta-1}$ ,  $\text{C}_{\delta-4}$ ), 116.9 ( $\text{C}_{\gamma-3,-5}$ ), 106.1 ( $\text{C}\equiv\text{CSi}$ ), 93.1 ( $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 92.5 ( $\text{C}\equiv\text{CSi}$ ), 82.4 ( $\text{C}_{\gamma-1}$ ), 80.4 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 68.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 29.5–28.7 (7 signals), 26.0 and 19.5 ( $\text{CH}_2$ ), 7.5 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.4 ( $\text{SiCH}_2$ ).

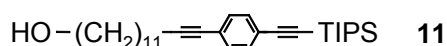
### 10.2.5a Chain 11



To a degassed solution of **9** (10.19 g, 37.94 mmol) and **15** (17.50 g, 45.53 mmol) in piperidine (133 mL) were added  $\text{CuI}$  (145 mg, 0.76 mmol) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (266 mg, 0.38 mmol). The colour of the solution changed to brown

and a precipitate was formed. After stirring the reaction mixture for 2.5 h at room temperature, the solvent was removed in vacuo and the residue was dissolved in diethyl ether (100 mL). 2N HCl (100 mL) was added and the reaction mixture was stirred overnight. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 100 mL). The combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (3 x 100 mL) and the combined organic phases were dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 v/v;  $R_f = 0.12$ ) gave **11** (14.5 g, 85%) as a yellow oil. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 7.36$  and  $7.28$  (AA'XX', 2 H each, ArH),  $3.56$  (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ),  $2.56$  (s, 1 H, OH),  $2.37$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $1.54$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $1.5$ - $1.2$  (m, 14 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.10$  (s, 21 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 131.6$  and  $131.2$  (ArH),  $124.1$  and  $122.4$  ( $\text{C}_{\delta-4}$ ,  $\text{C}_{\delta-1}$ ),  $106.8$  ( $\text{C}\equiv\text{C-Si}$ ),  $92.3$  ( $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$ ),  $91.8$  ( $\text{C}\equiv\text{C-Si}$ ),  $80.3$  ( $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$ ),  $62.6$  ( $\text{HOCH}_2$ ),  $32.6$ ,  $29.5$ - $28.6$  (7 signals),  $25.7$ , and  $19.4$  ( $\text{CH}_2$ ),  $18.5$  ( $\text{CH}_3$ ),  $11.2$  ( $\text{CH}$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{OSi}$  (452.799): C 79.58, H 10.68; found C 79.59, H 10.60. - FD-MS:  $m/z = 452.3$  (100%,  $\text{M}^+$ ),  $904.4$  (8%,  $[2 \text{ M}]^+$ ),  $1356.9$  (5%,  $[3 \text{ M}]^+$ ).

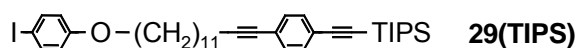
### 10.2.5b Chain 11



To a degassed solution of **9** (24.00 g, 89.38 mmol) and **10** (36.18 g, 107.24 mmol) in piperidine (312 mL) were added CuI (340 mg, 1.79 mmol) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (627 mg, 0.89 mmol). The colour of the solution changed to brown and a precipitate was formed. After stirring the reaction mixture overnight at  $90^\circ\text{C}$ , the solvent was removed in vacuo and the residue was dissolved in diethyl ether (200 mL). 2N HCl (300 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 3 h. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 100 mL). The combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (3 x 100 mL) and the combined organic phases were dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 v/v;  $R_f = 0.14$ ) gave **11** (30.6 g, 83%) as a yellow oil. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 7.35$  and  $7.28$  (AA'XX', 2 H

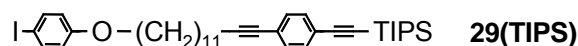
each, ArH), 3.57 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 2.37 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 2.07 (s, 1 H, OH), 1.55 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.5-1.2 (m, 14 H, CH<sub>2</sub>), 1.10 (s, 21 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 131.7$  and  $131.2$  (ArH), 124.1 and 122.4 (C<sub>8</sub>-4, C<sub>8</sub>-1), 106.8 (C≡C-Si), 92.4 (CH<sub>2</sub>-C≡C), 91.9 (C≡C-Si), 80.3 (CH<sub>2</sub>-C≡C), 62.8 (HOCH<sub>2</sub>), 32.7, 29.5-28.6 (7 signals), 25.7, and 19.4 (CH<sub>2</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), 11.3 (CH). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>OSi (452.799): C 79.58, H 10.68; found C 79.25, H 10.76. - FD-MS:  $m/z = 452.2$  (100%, M<sup>+</sup>), 904.4 (8%, [2 M]<sup>+</sup>), 1364.0 (15%, [3 M]<sup>+</sup>), 1812.7 (16%, [4 M]<sup>+</sup>), 2263.1 (17%, [5 M]<sup>+</sup>).

### 10.2.6a Chain 29(TIPS)



To a solution of **11** (12.0 g, 26.5 mmol), 4-iodophenol (7.00 g, 31.8 mmol) and PPh<sub>3</sub> (8.34 g, 31.8 mmol) in THF (170 mL) was added diethyl azodicarboxylate (5.20 mL, 31.8 mmol) (exothermic reaction!). After stirring the reaction mixture for 3 h at room temperature, 2N HCl (200 mL) and diethyl ether (150 mL) were added successively. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 100 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (3 x 100 mL). The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 v/v;  $R_f = 0.95$ ) gave **29(TIPS)** (14.8 g, 85%) as a brown oil which slowly solidified. Recrystallization from ethanol gave **29(TIPS)** (12.7, 73%) as a colourless solid. M.p.: 40 °C. - <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 7.52$  (half of AA'XX', 2 H, H<sub>γ</sub>-2,-6), 7.37 and 7.30 (AA'XX', 2 H each, H<sub>δ</sub>), 6.65 (half of AA'XX', 2 H, H<sub>γ</sub>-3,-5), 3.88 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 2.39 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.74 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.5-1.2 (m, 14 H, CH<sub>2</sub>), 1.12 (s, 21 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR:  $\delta = 159.0$  (C<sub>γ</sub>-4), 138.1 (C<sub>γ</sub>-2,-6), 131.8 and 131.3 (CH<sub>δ</sub>), 124.1 and 122.5 (C<sub>8</sub>-1,-4), 117.0 (C<sub>γ</sub>-3,-5), 106.8 (C≡CSi), 92.5 (CH<sub>2</sub>-C≡C), 92.0 (C≡CSi), 82.4 (C<sub>γ</sub>-1), 80.4 (CH<sub>2</sub>C≡C), 68.1 (OCH<sub>2</sub>), 29.5-28.7 (7 signals), 26.0 and 19.5 (CH<sub>2</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), 11.3 (CH). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>36</sub>H<sub>51</sub>IOSi (654.794): C 66.04, H 7.85; found C 66.13, H 7.89. - FD-MS:  $m/z = 655.0$  (100%, M<sup>+</sup>), 327.6 (9%, M<sup>2+</sup>).

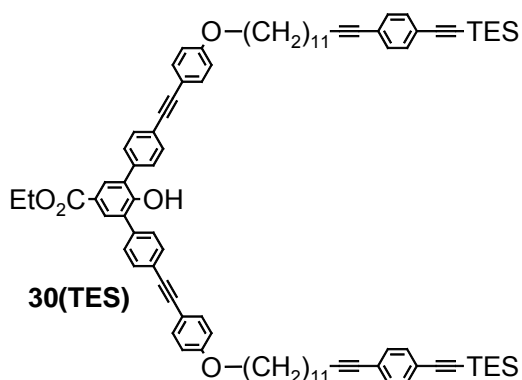
### 10.2.6b Chain 29(TIPS)



To a solution of **11** (27.62 g, 61.00 mmol), 4-iodophenol (17.76 g, 80.70 mmol) and PPh<sub>3</sub> (21.17 g, 80.70 mmol) in THF (400 mL) was added diisopropyl azodicarboxylate (15.90 mL, 80.70 mmol) (exothermic reaction!). After stirring the reaction mixture for 3 h at room temperature the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 v/v; *R<sub>f</sub>* = 0.89) gave **29(TIPS)** as a brown oil which slowly solidified. Recrystallization from ethanol gave **29(TIPS)** (29.4 g, 73%) as a colourless solid. M.p.: 39.1-39.9 °C. - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>36</sub>H<sub>51</sub>IOSi (654.794): C 66.04, H 7.85; found C 66.11, H 7.88. - FD-MS: *m/z* = 654.0 (100%, M<sup>+</sup>), 327.0 (5%, M<sup>2+</sup>).

## 10.3 Formation of the macrocycle

### 10.3.1 TES protected cycle precursor 30(TES)

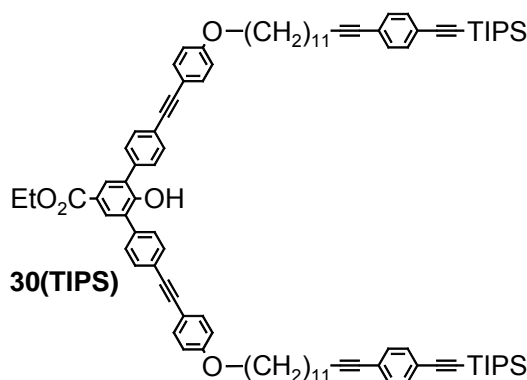


To a degassed solution of **2** (1.99 g, 5.40 mmol) and **29(TES)** (8.00 g, 13.06 mmol) in piperidine (100 mL) were added CuI (21.0 mg, 0.11 mmol) and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (38.0 mg, 0.05 mmol). After stirring the reaction mixture 3 h at room temperature the piperidine was removed in vacuo and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) and 2N HCl (100 mL). The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 100 mL) and the combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 mL). The combined organic phases were dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography [petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1 v/v; *R<sub>f</sub>*(**29(TES)**) = 0.92, *R<sub>f</sub>*(**30(TES)**) = 0.23] gave



**29(TES)** as a highly viscous brown oil. Then the solvent system was changed to petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 v/v; [*R<sub>f</sub>*(**30(TES)**) = 0.63] and gave **30(TES)** (6.3 g, 86%) as a brown viscous oil. - <sup>1</sup>H NMR: δ = 8.00 (s, 2 H, H<sub>α</sub>), 7.61 and 7.53 (AA'XX', 4 H each, H<sub>β</sub>), 7.49 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.40 and 7.33 (AA'XX', 4 H each, H<sub>δ</sub>), 6.87 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 5.93 (s, 1 H, OH), 4.36 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.93 (t, *J* = 6.4 Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.41 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.78 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61 (m, 4 H, C≡CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.5-1.2 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>), 1.39 (t, *J* = 7.1 Hz, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.06 (t, *J* = 7.7 Hz, 18 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.69 (q, *J* = 8.0 Hz, 12 H, SiCH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 166.0 (CO<sub>2</sub>), 159.3 (C<sub>γ-4</sub>), 153.2 (C<sub>α-4</sub>), 135.9 (C<sub>β-1</sub>), 133.0 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 131.8 (C<sub>β-3,-5</sub>), 131.7 (C<sub>δ-2,-6</sub> or C<sub>δ-3,-5</sub>), 131.5 (C<sub>α-2,-6</sub>), 131.2 (C<sub>δ-3,-5</sub> or C<sub>δ-2,-6</sub>), 129.2 (C<sub>β-2,-6</sub>), 128.3 (C<sub>α-3,-5</sub>), 124.2 (C<sub>δ-1</sub> or C<sub>δ-4</sub>), 123.5, 123.2 (C<sub>α-1</sub>, C<sub>β-4</sub>), 122.2 (C<sub>δ-4</sub> or C<sub>δ-1</sub>), 114.9 (C<sub>γ-1</sub>), 114.5 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 106.1 (C≡C-Si), 93.0 (CH<sub>2</sub>C≡C), 92.5 (C≡C-Si), 90.6 (C≡C-Ar<sub>γ</sub>), 87.6 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 80.3 (CH<sub>2</sub>C≡C), 68.0 (ArOCH<sub>2</sub>), 60.8 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.5-28.6 (7 signals), 26.0 and 19.4 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 7.4 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.4 (SiCH<sub>2</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>91</sub>H<sub>106</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> (1336.016): C 81.81, H 8.00; found C 81.85, H 7.93. - FD-MS: *m/z* = 2671.7 (3.5%, [2 M]<sup>+</sup>), 1335.2 (100%, M<sup>+</sup>), 667.6 (37%, M<sup>2+</sup>), 445.1 (2%, M<sup>3+</sup>).

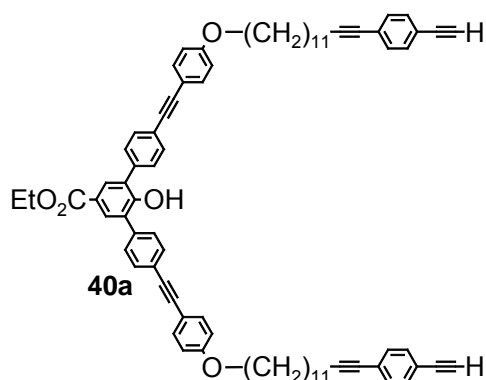
### 10.3.2 TIPS protected cycle precursor 30(TIPS)



To a degassed solution of **2** (3.0 g, 8.19 mmol) and chain **29(TIPS)** (11.79 g, 18.01 mmol) in piperidine (150 mL) were added CuI (30 mg, 0.16 mmol) and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (57 mg, 0.08 mmol). After stirring the reaction mixture for 3 h at room temperature the piperidine was removed in vacuo and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL) and 2N HCl (200 mL). The organic phase was

washed with 2N HCl (3 x 100 mL) and the combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 mL). The combined organic phases were dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 v/v; [*R<sub>f</sub>* (**29(TIPS)**) = 0.92, *R<sub>f</sub>* (**30(TIPS)**) = 0.70] gave **30(TIPS)** (9.7 g, 83%) as a highly viscous, slightly brown oil. - <sup>1</sup>H NMR: δ = 7.99 (s, 2 H, H<sub>α</sub>), 7.62 and 7.53 (AA'XX', 4 H each, H<sub>β</sub>), 7.47 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.38 and 7.31 (AA'XX', 4 H each, H<sub>δ</sub>), 6.87 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 5.82 (s, 1 H, OH), 4.37 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.4 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.78 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57 (m, 4 H, C≡CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.5-1.2 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>), 1.12 (s, 42 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR: δ = 166.1 (CO<sub>2</sub>), 159.4 (C<sub>γ-4</sub>), 153.2 (C<sub>α-4</sub>), 135.9 (C<sub>β-1</sub>), 133.1 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 131.9 (C<sub>β-3,-5</sub>), 131.8 (C<sub>δ-2,-6</sub> or C<sub>δ-3,-5</sub>), 131.5 (C<sub>α-2,-6</sub>), 131.3 (C<sub>δ-3,-5</sub> or C<sub>δ-2,-6</sub>), 129.2 (C<sub>β-2,-6</sub>), 128.3 (C<sub>α-3,-5</sub>), 124.1 (C<sub>δ-1</sub> or C<sub>δ-4</sub>), 123.6 (C<sub>β-4</sub>), 123.3 (C<sub>α-1</sub>), 122.5 (C<sub>δ-4</sub> or C<sub>δ-1</sub>), 114.9 (C<sub>γ-1</sub>), 114.6 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 106.8 (C≡C-Si), 92.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 92.0 (C≡C-Si), 90.6 (C≡C-Ar<sub>γ</sub>), 87.6 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 80.4 (CH<sub>2</sub>C≡C), 68.1 (ArOCH<sub>2</sub>), 60.9 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.5-28.7 (7 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 19.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 18.6 (CHCH<sub>3</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>), 11.3 (SiCH). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>97</sub>H<sub>118</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> (1420.167): C 82.04, H 8.37; found C 81.99, H 8.29. - FD-MS: *m/z* = 1419.3 (100%, M<sup>+</sup>), 709.3 (26%, M<sup>2+</sup>).

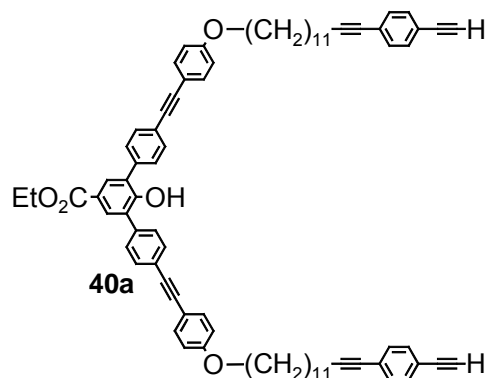
### 10.3.3a Deprotection of the TES protected cycle precursor



To a solution of **30(TES)** (5.38 g, 4.00 mmol) in THF (50 mL) 1M *n*-Bu<sub>4</sub>NF in THF (9 mL, 8.9 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature. 2N HCL (6.0 mL) was added and the reaction was stirred again for 30 minutes. The product was precipitated with ethanol (200 mL). It

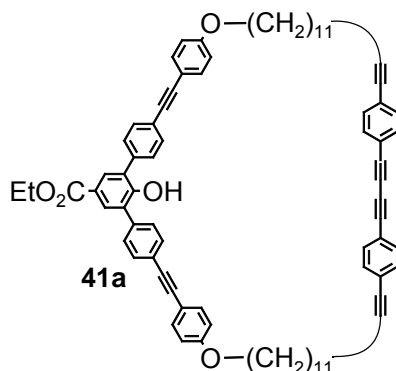
was isolated and dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 mL). Addition of ethanol (600 mL) gave **40** (4.2 g, 94%) as a colourless solid. M.p.: 132.4-134.1 °C. - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{79}\text{H}_{78}\text{O}_5$  (1107.488): C 85.68, H 7.10; found C 85.66, H 7.89. - FD-MS:  $m/z = 1107.8$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 553.7 (61%,  $\text{M}^{2+}$ ).

### 10.3.3b Deprotection of the TIPS protected cycle precursor



To a solution of **30(TIPS)** (2.37 g, 1.67 mmol) in THF (20 mL) was added 1M *n*-Bu<sub>4</sub>NF in THF (3.7 mL, 3.7 mmol). The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature. 2N HCL (2.5 mL) was added and the reaction was stirred again for 30 minutes. Addition of ethanol (25 mL) gave **40** (1.8 g, 96%) as a colourless solid. M.p.: 132.2-132.5 °C. - <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 7.98$  (s, 2 H, H <sub>$\alpha$</sub> ), 7.61 and 7.53 (AA'XX', 4 H each, H <sub>$\beta$</sub> ), 7.46 (half of AA'XX', 4 H, H <sub>$\gamma$</sub> -2,-6), 7.38 and 7.31 (AA'XX', 4 H each, H <sub>$\delta$</sub> ), 6.86 (half of AA'XX', 4 H, H <sub>$\gamma$</sub> -3,-5), 5.81 (s, 1 H, OH), 4.36 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.12 (s, 2 H, C≡CH), 2.39 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.75 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.37 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.5-1.2 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR:  $\delta = 166.1$  (CO<sub>2</sub>), 159.4 (C <sub>$\gamma$</sub> -4), 153.2 (C <sub>$\alpha$</sub> -4), 135.9 (C <sub>$\beta$</sub> -1), 133.1 (C <sub>$\gamma$</sub> -2,-6), 132.0 (C <sub>$\beta$</sub> -3,-5), 131.9 (C <sub>$\delta$</sub> -2,-6 or C <sub>$\delta$</sub> -3,-5), 131.6 (C <sub>$\alpha$</sub> -2,-6), 131.4 (C <sub>$\delta$</sub> -3,-5 or C <sub>$\delta$</sub> -2,-6), 129.3 (C <sub>$\beta$</sub> -2,-6), 128.3 (C <sub>$\alpha$</sub> -3,-5), 124.7 (C <sub>$\delta$</sub> -1 or C <sub>$\delta$</sub> -4), 123.6, 123.3 (C <sub>$\alpha$</sub> -1, C <sub>$\beta$</sub> -4), 121.1 (C <sub>$\delta$</sub> -4 or C <sub>$\delta$</sub> -1), 115.0 (C <sub>$\gamma$</sub> -1), 114.6 (C <sub>$\gamma$</sub> -3,-5), 92.8 (CH<sub>2</sub>C≡C), 90.6 (C≡CAr <sub>$\gamma$</sub> ), 87.6 (Ar <sub>$\beta$</sub> C≡C), 83.4 (C≡CH), 80.2 (CH<sub>2</sub>C≡C), 78.4 (C≡CH), 68.1 (ArOCH<sub>2</sub>), 60.9 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.5-28.6 (7 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C) 19.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.4 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{79}\text{H}_{78}\text{O}_5$  (1107.488): C 85.68, H 7.10; found C 84.22, H 7.89. - FD-MS:  $m/z = 1106.9$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 553.4 (66%,  $\text{M}^{2+}$ ).

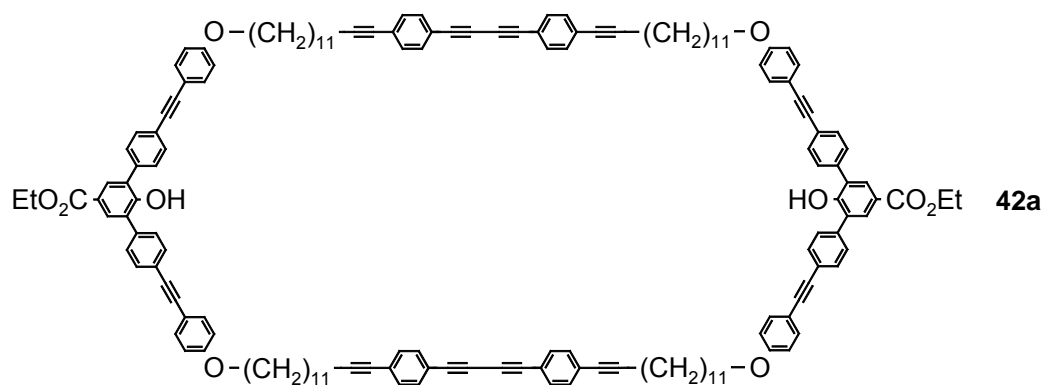
## 10.3.4 Macrocyclic 41a



A mixture of CuCl (8.94 g, 90.3 mmol) and CuCl<sub>2</sub> (1.46 g, 10.8 mmol) was gently heated in vacuo until the cupric salts had slightly changed their colour. Pyridine (1.5 L) was added and the mixture was heated for 20 minutes at 20 °C to dissolve most of the cupric salts. After the solution had cooled to room temperature a solution of **40a** (1.00 g, 0.90 mmol) in pyridine (100 mL) was added over 70 h via a syringe pump. After complete addition the reaction mixture was stirred for an additional 24 h at room temperature. Pyridine was removed in vacuo and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (400 mL) and washed with 2 N HCl (3 x 200 mL). The combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 x 200 mL). The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 v/v; *R<sub>f</sub>* = 0.47) gave **41a** (813 mg, 82%) as a slightly yellow solid. M.p.: 200 °C. - <sup>1</sup>H NMR: δ = 8.00 (s, 2 H, H<sub>α</sub>), 7.61 and 7.51 (AA'XX', 4 H each, H<sub>β</sub>), 7.47 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.39 and 7.31 (AA'XX', 4 H each, H<sub>δ</sub>), 6.87 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 5.72 (s, 1H, OH), 4.37 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, *J* = 6.3 Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.38 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.76 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.5-1.2 (m, 28H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 166.2 (CO<sub>2</sub>), 159.3 (C<sub>γ-4</sub>), 153.3 (C<sub>α-4</sub>), 135.8 (C<sub>β-1</sub>), 133.1 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 132.2 (C<sub>δ-2,-6</sub> or C<sub>δ-3,-5</sub>), 132.0 (C<sub>β-3,-5</sub>), 131.5 (C<sub>δ-3,-5</sub> or C<sub>δ-2,-6</sub>), 131.3 (C<sub>α-2,-6</sub>), 129.3 (C<sub>β-2,-6</sub>), 128.3 (C<sub>α-3,-5</sub>), 125.2 (C<sub>δ-1</sub> or C<sub>δ-4</sub>), 123.6, 123.3 (C<sub>α-1</sub>, C<sub>β-4</sub>), 120.6 (C<sub>δ-4</sub> or C<sub>δ-1</sub>), 115.0 (C<sub>γ-1</sub>), 114.8 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 93.6 (CH<sub>2</sub>C≡C), 90.7 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 87.7 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 82.0 (C≡C-C≡C), 80.2 (CH<sub>2</sub>C≡C), 75.2 (C≡C-C≡C), 67.9 (ArOCH<sub>2</sub>), 60.9 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.2-28.6 (7 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 25.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C) 19.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.4 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>79</sub>H<sub>76</sub>O<sub>5</sub> (1105.472): C 85.83,

H 6.93; found C 85.47, H 6.76. - FD-MS:  $m/z = 2210.0$  (24%,  $[2 M]^+$ ), 1105.3 (100%,  $M^+$ ), 552.9 (8%,  $M^{2+}$ ).

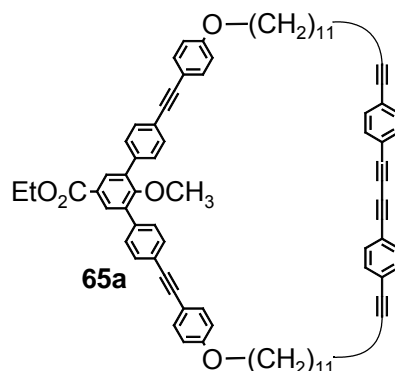
### 10.3.5 Isolation of the cyclic dimer from the crude product of cyclization



Flash chromatography (petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1/1 v/v; [ $R_f$  (**41a**) = 0.70,  $R_f$  (**42a**) = 0.07]) of the crude product of the cyclization experiment with 3 g cycle precursor **40a** gave cycle **41a** (1.55 g, 52%) as a slightly yellow solid. After eluted **41a** the solvent system was changed to  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , [ $R_f$  (**41a**) = 0.92,  $R_f$  (**42a**) = 0.41] and a mixture of **42a** and **41a** (235 mg) was obtained as a yellow solid. A second flash chromatography (petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1/2 v/v; [ $R_f$  (**41a**) = 0.62,  $R_f$  (**42a**) = 0.41]) gave **41a** (112 mg) as a slightly yellow solid and **42a** (122 mg) as a yellow solid. The  $^1\text{H}$  NMR-spectrum of **42a** showed only 1% of **41a** in the cyclic dimer **42a**. SEC analysis showed still little parts of oligomers in the isolated dimer **42a**. A third flash chromatography (petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1/2 v/v) gave the pure dimer **42a** as a slightly yellow solid.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 7.98$  (s, 4 H,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.60 and 7.52 (AA'XX', 8 H each,  $\text{H}_\beta$ ), 7.46 (half of AA'XX', 8 H,  $\text{H}_\gamma$ -2,-6), 7.40 and 7.31 (AA'XX', 8 H each,  $\text{H}_\delta$ ), 6.86 (half of AA'XX', 8 H,  $\text{H}_\gamma$ -3,-5), 5.74 (s, 2H, OH), 4.36 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 3.95 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 2.39 (t,  $J = 6.9$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.76 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.57 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.37 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5-1.2 (m, 56 H,  $\text{CH}_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 166.1$  ( $\text{CO}_2$ ), 159.4 ( $\text{C}_\gamma$ -4), 153.2 ( $\text{C}_\alpha$ -4), 135.9 ( $\text{C}_\beta$ -1), 133.1 ( $\text{C}_\gamma$ -2,-6), 132.3 ( $\text{C}_\delta$ -2,-6 or  $\text{C}_\delta$ -3,-5), 132.0 ( $\text{C}_\beta$ -3,-5), 131.5 ( $\text{C}_\delta$ -3,-5 or  $\text{C}_\delta$ -2,-6 and  $\text{C}_\alpha$ -2,-6), 129.3 ( $\text{C}_\beta$ -2,-6), 128.3 ( $\text{C}_\alpha$ -3,-5), 125.2 ( $\text{C}_\delta$ -1 or  $\text{C}_\delta$ -4), 123.6, 123.3 ( $\text{C}_\alpha$ -1,  $\text{C}_\beta$ -4), 120.6 ( $\text{C}_\delta$ -4 or  $\text{C}_\delta$ -1), 114.9 ( $\text{C}_\gamma$ -3,-5), 114.6 ( $\text{C}_\gamma$ -1), 93.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 90.6 ( $\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 87.6 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{C}$ ), 82.0 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.3 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ),

75.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 68.1 ( $\text{ArOCH}_2$ ), 60.9 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 29.4-28.5 (7 signals,  $(\text{CH}_2)_7$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ) 19.5 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ). - FD-MS:  $m/z = 2210.3$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 1104.7 (65%,  $\text{M}^{2+}$ ), 736.4 (19%,  $\text{M}^{3+}$ ), 552.3 (18%,  $\text{M}^{4+}$ ).

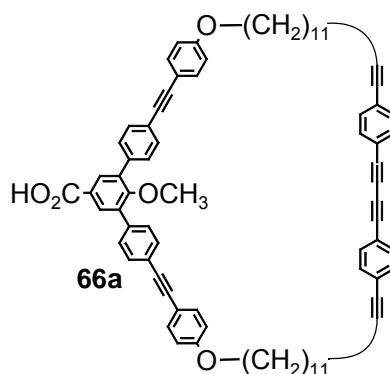
### 10.3.6 Methylether 65a of the macrocycle



Methyl iodide (0.34 mL, 5.43 mmol) was added to a suspension of **41a** (1.13g, 1.09 mmol) and potassium carbonate (750 mg, 5.43 mmol) in THF (25 mL) and DMF (30 mL). The reaction mixture was stirred at 40 °C overnight.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) was added and the organic phase was washed with water (3 x 50 mL). The combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 v/v;  $R_f = 0.51$ ) gave **65a** (1.05 g, 92%) as a yellow solid. M.p.: 194.7 – 196.7 °C. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 8.06$  (s, 2 H,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.58 (apparent s, AA'XX', 8 H,  $\text{H}_\beta$ ), 7.46 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_\gamma$ -2,-6), 7.42 and 7.31 (AA'XX', 4 H each,  $\text{H}_\delta$ ), 6.87 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_\gamma$ -3,-5), 4.39 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 4.01 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3.14 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.38 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.76 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.57 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.39 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5-1.2 (m, 28 H,  $\text{CH}_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 166.0$  ( $\text{CO}_2$ ), 159.3 ( $\text{C}_\gamma$ -4), 158.9 ( $\text{C}_\alpha$ -4), 137.2, 135.3 ( $\text{C}_\alpha$ -3,-5,  $\text{C}_\beta$ -1), 133.1 ( $\text{C}_\gamma$ -2,-6), 132.2 ( $\text{C}_\delta$ -2,-6 or  $\text{C}_\delta$ -3,-5), 131.54 ( $\text{C}_\alpha$ -2,-6), 131.45 ( $\text{C}_\delta$ -3,-5 or  $\text{C}_\delta$ -2,-6), 131.4 ( $\text{C}_\beta$ -3,-5), 129.3 ( $\text{C}_\beta$ -2,-6), 125.2 ( $\text{C}_\delta$ -1 or  $\text{C}_\delta$ -4), 126.5 ( $\text{C}_\alpha$ -1), 123.0 ( $\text{C}_\beta$ -4), 120.6 ( $\text{C}_\delta$ -4 or  $\text{C}_\delta$ -1), 115.2 ( $\text{C}_\gamma$ -1), 114.8 ( $\text{C}_\gamma$ -3,-5), 93.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 90.3 ( $\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 88.0 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{C}$ ), 82.0 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.2 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 75.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 67.9 ( $\text{ArOCH}_2$ ), 61.1 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 60.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 29.2-28.6 (7 signals,  $(\text{CH}_2)_7$ ), 25.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ). -

Elemental analysis (%) calcd for  $C_{80}H_{78}O_5$  (1119.493): C 85.83, H 7.02; found C 86.01, H 7.10. - FD-MS:  $m/z = 1119.1$  (100%,  $M^+$ ), 559.0 (86%,  $M^{2+}$ ).

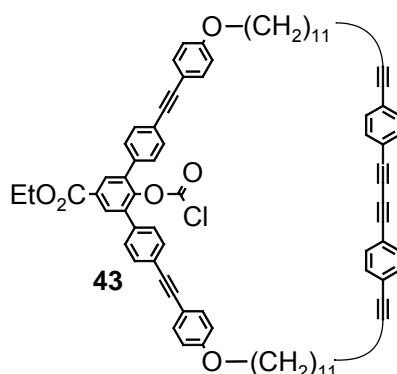
### 10.3.7 Acid **66a** of the macrocycle



To a solution of **65a** (0.52 g, 0.47 mmol) in THF (23 mL) and ethanol (4.5 mL) a aqueous solution of 10N NaOH (1.0 mL, 100 mmol) was added. After stirring the reaction mixture overnight, 2N HCl (50 mL) was added and the precipitate was filtered off and washed with water. Drying over  $P_4O_{10}$  in vacuo gave **66a** (480 mg, 93%) as a white solid. M.p.: 290 °C (decomposition). -  $^1H$  NMR:  $\delta = 8.12$  (s, 2 H,  $H_\alpha$ ), 7.58 (apparent s, AA'XX', 8 H,  $H_\beta$ ), 7.46 (half of AA'XX', 4 H,  $H_\gamma$ -2,-6), 7.39 and 7.30 (AA'XX', 4 H each,  $H_\delta$ ), 6.87 (half of AA'XX', 4 H,  $H_\gamma$ -3,-5), 4.01 (t,  $J = 6.3$  Hz, 4 H,  $ArOCH_2$ ), 3.15 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 2.38 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4 H,  $CH_2C\equiv C$ ), 1.76 (m, 4 H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.57 (m, 4 H,  $CH_2CH_2C\equiv C$ ), 1.5-1.2 (m, 28 H,  $CH_2$ ). -  $^{13}C$  NMR:  $\delta = 169.3$  ( $CO_2$ ), 159.7 ( $C_\alpha$ -4), 159.3 ( $C_\gamma$ -4), 137.0, 135.6 ( $C_\alpha$ -3,-5,  $C_\beta$ -1), 133.1 ( $C_\gamma$ -2,-6), 132.3 ( $C_\alpha$ -2,-6), 132.1 ( $C_\delta$ -2,-6 or  $C_\delta$ -3,-5), 131.6 ( $C_\delta$ -3,-5 or  $C_\delta$ -2,-6), 131.4 ( $C_\beta$ -3,-5), 129.3 ( $C_\beta$ -2,-6), 125.2 ( $C_\delta$ -1 or  $C_\delta$ -4), 125.0, 123.1 ( $C_\alpha$ -1,  $C_\beta$ -4), 120.6 ( $C_\delta$ -4 or  $C_\delta$ -1), 115.2 ( $C_\gamma$ -1), 114.8 ( $C_\gamma$ -3,-5), 93.6 ( $CH_2C\equiv C$ ), 90.4 ( $C\equiv CAr_\gamma$ ), 88.0 ( $Ar_\beta C\equiv C$ ), 82.0 ( $C\equiv C-C\equiv C$ ), 80.2 ( $CH_2C\equiv C$ ), 75.2 ( $C\equiv C-C\equiv C$ ), 67.9 ( $ArOCH_2$ ), 60.6 ( $OCH_3$ ), 29.7-28.7 (8 signals,  $(CH_2)_7$ ), 25.6 ( $CH_2CH_2C\equiv C$ ), 19.6 ( $CH_2C\equiv C$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $C_{78}H_{74}O_5$  (1091.440): C 85.84, H 6.83; found C 85.71, H 6.81. - FD-MS:  $m/z = 1091.4$  (100%,  $M^+$ ), 545.9 (16%,  $M^{2+}$ ), 363.6 (9%,  $M^{3+}$ ).

## 10.4 Synthesis of the catenane

### 10.4.1 Chloroformiate (43):

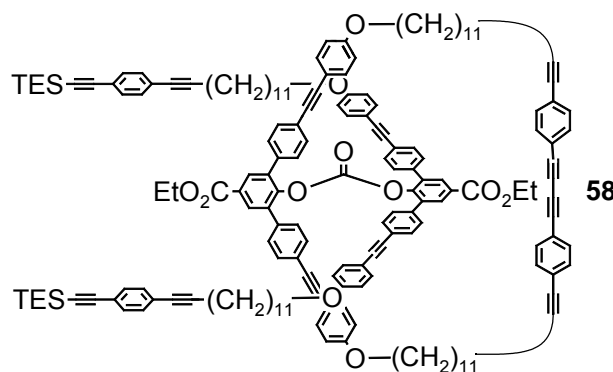


Phosgene (0.25 mL, 3.62 mmol) was trapped in a flask, cooled with isopropanol / CO<sub>2</sub> and dissolved in THF (20 mL). At room temperature **41a** (2.00 g, 1.81 mmol) and N, N'-diisopropylethylamine (0.45 mL, 2.57 mmol) were added. A colourless precipitate formed immediately. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. After the addition of diethyl ether (200 mL) and 2N HCl (200 mL), the organic phase was washed with 2N HCl (3 x 100 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (3 x 100 mL). The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuo to give **43** (1.9 g, 89%) as a slightly yellow solid. Another experiment gave 880 mg (97%) of **43**. M.p.: 191.0 – 191.5 °C. - <sup>1</sup>H NMR: δ = 8.14 (s, 2 H, H<sub>α</sub>), 7.62 and 7.48 (AA'XX', 4 H each, H<sub>β</sub>), 7.46 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.41 and 7.32 (AA'XX', 4 H each, H<sub>δ</sub>), 6.88 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 4.42 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, *J* = 6.3 Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.39 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.77 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.41 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.5-1.2 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 165.1 (CO<sub>2</sub>), 159.3 (C<sub>γ-4</sub>), 148.8 (OCOCl), 148.2 (C<sub>α-4</sub>), 135.2 (C<sub>β-1</sub>), 134.8 (C<sub>α-3,-5</sub>), 133.1 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 132.2 (C<sub>β-3,-5</sub>), 131.7 (C<sub>δ-2,-6</sub> or C<sub>δ-3,-5</sub>), 131.5 (C<sub>α-2,-6</sub>), 131.3 (C<sub>δ-3,-5</sub> or C<sub>δ-2,-6</sub>), 130.2 (C<sub>α-1</sub>), 128.9 (C<sub>β-2,-6</sub>), 125.2 (C<sub>δ-1</sub> or C<sub>δ-4</sub>), 124.1 (C<sub>β-4</sub>), 120.6 (C<sub>δ-4</sub> or C<sub>δ-1</sub>), 114.9 (C<sub>γ-1</sub>), 114.8 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 93.6 (CH<sub>2</sub>C≡C), 91.0 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 87.6 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 81.9 (C≡C-C≡C), 80.2 (CH<sub>2</sub>C≡C), 75.2 (C≡C-C≡C), 67.8 (ArOCH<sub>2</sub>), 61.5 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.6-28.6 (8 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 25.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C) 19.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.3 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for



$C_{80}H_{75}O_6Cl$  (1167.922): C 82.27, H 6.47; found C 82.21, H 6.51. - FD-MS:  $m/z$  = 1167.0 (100%,  $M^+$ ), 583.5 (7%,  $M^{2+}$ ).

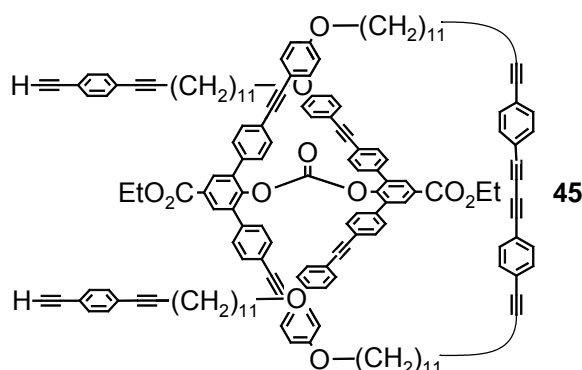
#### 10.4.2 Prerotaxane 58



Sodium hydride (60% suspension in mineral oil, 16 mg, 0.41 mmol) was suspended in THF (10 mL). After the sodium hydride had precipitated the solution of THF with mineral oil was removed via a pipette. The residue was suspended in THF (17.1 mL) and a solution of cycle precursor **40a** (541 mg, 0.41 mmol) in THF (5 mL) was added. The colour of the mixture changed to green-yellow caused by the formation of the phenolate and development of a gas was observed. Then the chloroformate **43** (430 mg, 0.37 mmol) in THF (40 mL) was added. After stirring the reaction mixture at room temperature overnight,  $CH_2Cl_2$  (150 mL) and 1N HCl (200 mL) were added. The organic phase was washed with 1N HCl (3 x 100 mL) and the combined aqueous phases were extracted with  $CH_2Cl_2$  (100 mL). The combined organic phases were dried ( $MgSO_4$ ) and the solvent was removed in vacuo. By flash chromatography [petroleum ether/ $CH_2Cl_2$  1/1 v/v;  $R_f$  (**30(TEs)**) = 0.59,  $R_f$  (**41a**) = 0.25,  $R_f$  (**58**) = 0.06] **30(TEs)** was eluted. Using petroleum ether/ $CH_2Cl_2$  1/2 v/v [ $R_f$  (**41a**) = 0.63,  $R_f$  (**58**) = 0.12] **41a** was eluted. Flash chromatography [ $CH_2Cl_2$ ;  $R_f$  (**58**) = 0.93] gave **58** (660 mg, 73%) as a yellow viscous oil. -  $^1H$  NMR:  $\delta$  = 7.87 and 7.09 (s, 2 H each,  $H_\alpha$ ), 7.58 and 7.56 (half of AA'XX', 4 H each,  $H_{\gamma-2,-6}$ ), 7.4-7.2 (m, 32 H,  $H_\beta$ ,  $H_\delta$ ), 6.89 and 6.88 (half of AA'XX', 4 H each,  $H_{\gamma-3,-5}$ ), 4.31 and 4.28 (q,  $J$  = 7.6 Hz, 4 H each,  $CO_2CH_2$ ), 4.04 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 4 H,  $ArOCH_2$ ), 3.97 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 4 H,  $ArOCH_2$ ), 2.38 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 4 H,  $CH_2C\equiv C$ ), 2.35 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 4 H,  $CH_2C\equiv C$ ), 1.78 (m, 8 H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.56 (m,

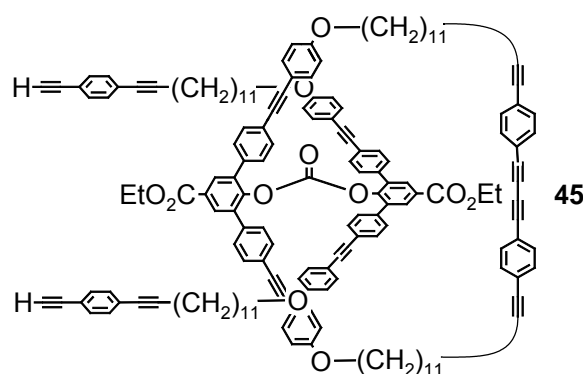
8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.4-1.2 (m, 56 H,  $\text{CH}_2$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.02 (t,  $J = 8.0$  Hz, 18 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.65 (q,  $J = 8.0$  Hz, 12 H,  $\text{SiCH}_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 165.36$ , 165.31 ( $\text{CO}_2$ ), 159.3, 159.2 ( $\text{C}_\gamma$ -4), 147.5 ( $\text{CO}_3$ ), 147.2, 147.1 ( $\text{C}_\alpha$ -4), 135.6, 135.5, 135.35, 135.32 ( $\text{C}_\alpha$ -3,-5,  $\text{C}_\beta$ -1), 133.2 ( $\text{C}_\gamma$ -2,-6), 131.6 ( $\text{C}_\beta$ -3,-5), 132.2, 131.8, 131.5, 131.3 ( $\text{C}_\alpha$ -2,-6,  $\text{C}_\delta$ -2,-6,  $\text{C}_\delta$ -3,-5), 129.21, 129.18 ( $\text{C}_\alpha$ -1), 128.6 ( $\text{C}_\beta$ -2,-6), 125.1, 124.2 ( $\text{C}_\delta$ -1), 123.22, 123.21 ( $\text{C}_\beta$ -4), 122.3, 120.5 ( $\text{C}_\delta$ -4), 115.33, 115.31 ( $\text{C}_\gamma$ -1), 114.9, 114.6 ( $\text{C}_\gamma$ -3,-5), 106.0 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$ ), 93.6, 92.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}_\delta$ ), 93.1 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$ ), 90.8, 90.7 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}_\gamma$ ), 88.4, 88.3 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}_\gamma$ ), 81.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.3, 80.1 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}_\delta$ ), 75.1 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 68.1, 67.8 ( $\text{ArOCH}_2$ ), 61.3 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 29.6-28.7 (10 signals,  $(\text{CH}_2)_7$ ), 26.0, 25.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 19.56, 19.51 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 7.5 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.4 ( $\text{SiCH}_2$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{171}\text{H}_{180}\text{O}_{11}\text{Si}_2$  (2467.468): C 83.24, H 7.35; found C 82.72, H 8.25 (A correct elemental analysis was not obtained).

#### 10.4.3 Deprotection of prerotaxane 58



Prerotaxane **58** (0.49 g, 0.20 mmol) was added to a solution of CsF (0.54 g, 3.57 mmol) in THF (50 mL) and ethanol (10 mL). After stirring the reaction mixture at 50 °C for 4 h,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL) and 1N HCl (100 mL) were added. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 50 mL) and the combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL). The combined organic phases were dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and the solvent was removed in vacuo. Drying gave **45** (270 mg, 61%) as an orange coloured viscous liquid.

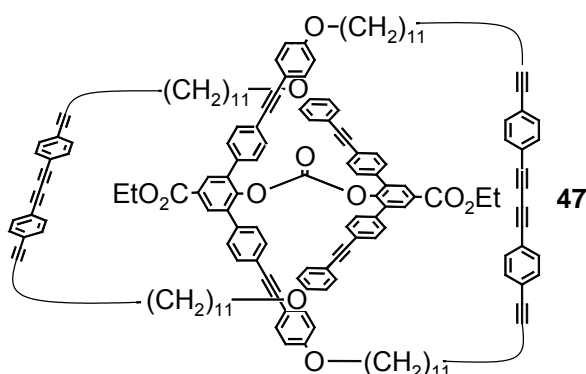
## 10.4.4 Prerotaxane 45



To a suspension of sodium hydride (60% suspension in mineral oil, 60 mg, 1.44 mmol) in THF (160 mL) cycle precursor **40a** (1.52 g, 1.37 mmol) was added. The colour of the mixture changed to green-yellow caused by the formation of the phenolate and development of a gas was observed. Then the chloroformiate **43** (1.60 g, 1.37 mmol) was added. After stirring the reaction mixture at room temperature overnight, 2N HCl (200 mL) and diethyl ether (200 mL) were added. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 100 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (3 x 100 mL). The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography [petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1 v/v; *R<sub>f</sub>* (**41a**) = 0.54, *R<sub>f</sub>* (**40a**) = 0.62, *R<sub>f</sub>* (**45**) = 0.05] gave **41a** and **40a** (153 mg) as a slightly yellow solid. Using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*R<sub>f</sub>* (**45**) = 0.89) **45** was eluted (2.7 g, 87%) as a slightly yellow solid. M.p.: 87 °C (product got soft and did not melt). - <sup>1</sup>H NMR: δ = 7.90 and 7.85 (s, 2 H each, H<sub>α</sub>), 7.60 and 7.58 (half of AA'XX', 4 H each, H<sub>γ</sub>-2,-6), 7.4-7.2 (m, 32 H, H<sub>β</sub>, H<sub>δ</sub>), 6.91 and 6.90 (half of AA'XX', 4 H each, H<sub>γ</sub>-3,-5), 4.33 and 4.30 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H each, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.05 (t, *J* = 6.3 Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.13 (s, 2 H, C≡CH), 2.39 (2t, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.79 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.6-1.5 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.5-1.2 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 165.31, 165.26 (CO<sub>2</sub>), 159.28, 159.20 (C<sub>γ</sub>-4), 147.5 (CO<sub>3</sub>), 147.2, 147.1 (C<sub>α</sub>-4), 135.6, 135.5, 135.34, 135.28 (C<sub>α</sub>-3,-5, C<sub>β</sub>-1), 133.2 (C<sub>γ</sub>-2,-6), 131.6 (C<sub>β</sub>-3,-5), 132.2, 131.9, 131.5, 131.4 (C<sub>α</sub>-2,-6, C<sub>δ</sub>-2,-6, C<sub>δ</sub>-3,-5), 129.2, 129.1 (C<sub>α</sub>-1), 128.6 (C<sub>β</sub>-2,-6), 125.1, 124.7 (C<sub>δ</sub>-1), 123.22, 123.18 (C<sub>β</sub>-4), 121.0, 120.5 (C<sub>δ</sub>-4), 115.29, 115.28 (C<sub>γ</sub>-1), 114.9, 114.6 (C<sub>γ</sub>-3,-5), 93.6, 92.7 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub>), 90.8, 90.7 (Ar<sub>β</sub>C≡CAr<sub>γ</sub>), 88.4, 88.3 (Ar<sub>β</sub>C≡CAr<sub>γ</sub>), 83.3 (C≡CH or C≡CH), 81.9 (C≡C-C≡C), 80.2 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub>), 78.4, (C≡CH or C≡CH), 75.1

(C≡C-C≡C), 68.1, 67.8 (ArOCH<sub>2</sub>), 61.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.7-28.6 (13 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 26.0, 25.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 19.5, 19.4 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.3 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>159</sub>H<sub>152</sub>O<sub>11</sub> (2238.943): C 85.30, H 6.84; found C 85.13, H 7.03. - FD-MS: *m/z* = 2238.9 (3%, M<sup>+</sup>), 1118.6 (100%, M<sup>2+</sup>), 745.4 (26%, M<sup>3+</sup>).

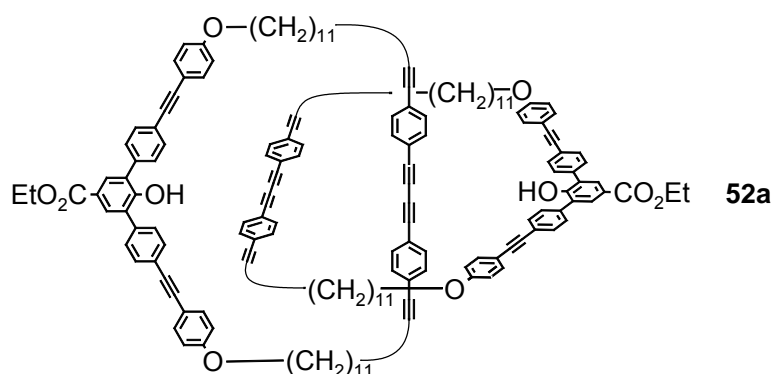
#### 10.4.5 Precatenane 47



A mixture of CuCl (6.44 g, 65.05 mmol) and CuCl<sub>2</sub> (1.11 g, 8.26 mmol) was gently heated in vacuo until the cupric salts had slightly changed their colour. Pyridine (500 mL) was added and the mixture was heated for 20 minutes at 50 °C to dissolve most of the cupric salts. After the solution had cooled to room temperature a solution of prerotaxane **45** (1.00 g, 0.45 mmol) in pyridine (92.0 mL) was added over 53 h via a syringe pump. After complete addition the reaction mixture was stirred for an additional 24 h at room temperature. Pyridine was removed in vacuo and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL) and washed with 2N HCl (3 x 150 mL). The combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 x 150 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *R<sub>f</sub>* = 0.74) gave a mixture of **47** and **46** (883 mg, 88%; **47**:**46** ≅ 9.2:1) in two fractions as a slightly yellow solid. First fraction (754 mg; **47**:**46** ≅ 15.7:1); second fraction (129 mg; **47**:**46** ≅ 2.1:1). <sup>1</sup>H NMR: δ = 7.87 (broad s, 4 H of **47**, H<sub>α</sub> of **45**), 7.85 (s, 4 H of **46**, H<sub>α</sub> of **46**), 7.60 (2 half of AA'XX', 4 H each, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.40 (half of AA'XX', 8 H of **46**, H<sub>β</sub> or H<sub>δ</sub> of **46**), 7.35 - 7.25 (m, 32 H, H<sub>β</sub>, H<sub>δ</sub>), 6.92 (2 half of AA'XX', 8 H each, H<sub>γ-3,-5</sub>), 4.31 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.05 (t, *J* = 6.2 Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.37 (t, *J* = 7.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.80 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57 (m, 8 H,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.12 - 1.20 (m, 56 H,  $\text{CH}_2$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  = 165.3 ( $\text{CO}_2$ ), 159.3 ( $\text{C}_\gamma$ -4), 159.1 ( $\text{C}_\gamma$ -4 of **46**), 147.4 ( $\text{CO}_3$ ), 147.2 ( $\text{C}_\alpha$ -4), 135.52, 135.45 (broad) ( $\text{C}_\alpha$ -3,-5,  $\text{C}_\beta$ -1), 133.2 ( $\text{C}_\gamma$ -2,-6), 132.2 ( $\text{C}_\alpha$ -2,-6, or  $\text{C}_\delta$ -2,-6), 131.6 ( $\text{C}_\beta$ -3,-5), 131.5 ( $\text{C}_\delta$ -3,-5), 129.2 ( $\text{C}_\alpha$ -1), 128.6 (broad) ( $\text{C}_\beta$ -2,-6), 125.2 ( $\text{C}_\delta$ -1), 123.2 ( $\text{C}_\beta$ -4), 120.6 ( $\text{C}_\delta$ -4), 115.4 ( $\text{C}_\gamma$ -1), 114.9 ( $\text{C}_\gamma$ -3,-5), 93.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ), 90.8 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 88.5 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 81.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.2 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ), 75.1 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 67.9 ( $\text{ArOCH}_2$ ), 67.7 ( $\text{ArOCH}_2$  of **46**), 61.2 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 29.2 - 28.2 (7 signals,  $(\text{CH}_2)_7$ ), 25.7, 25.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{159}\text{H}_{150}\text{O}_{11}$  (2236.927): C 85.37, H 6.76; found C 84.91, H 6.69; (A correct elemental analysis was not obtained). - FD-MS:  $m/z$  = 2238.2 (100%,  $\text{M}^+$ ), 1119.4 (100%,  $\text{M}^{2+}$ ), 747.1 (7%,  $\text{M}^{3+}$ ).

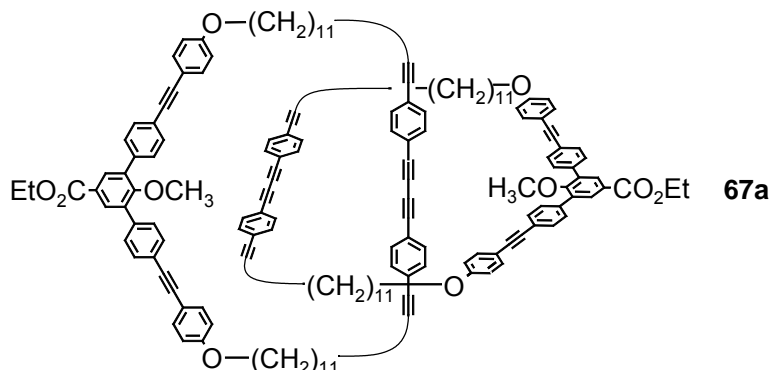
#### 10.4.6. Catenane **52a**



To a solution of mixture of **47** and **46** (547 mg, 0.24 mmol; **47**:**46**  $\cong$  15.7:1) in THF (12 mL) was added 1M *n*-Bu<sub>4</sub>NF (1.23 mL, 1.23 mmol). After stirring the reaction mixture for 18 h at room temperature, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) was added. The organic phase was washed with water (3 x 50 mL). The combined organic phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography [petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:2 v/v;  $R_f$  (**41a**) = 0.68,  $R_f$  (**52a**) = 0.31] gave **41a** (37 mg; 7%) as a slightly yellow solid and **52a** (423 mg, 78%) as a slightly yellow solid. This product was contaminated with residue of petroleum ether. Flash chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $R_f$  (**52a**) = 0.87) gave **52a** (376 mg, 70%) as a slightly yellow solid. M.p.: 172 °C. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  = 7.98 (s, 4 H,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.56, 7.47 (AA'XX', 8 H each,  $\text{H}_\beta$ ), 7.44 (half of AA'XX', 8 H,  $\text{H}_\gamma$ -2,-6), 7.36, 7.27 (AA'XX', 8 H each,  $\text{H}_\delta$ ), 6.84 (half of AA'XX',

8 H, H<sub>γ</sub>-3,-5), 5.71 (s, 2H, OH), 4.34 (q, *J* = 7.2 Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, *J* = 6.3 Hz, 8H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.36 (t, *J* = 7.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.74 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.50 - 1.20 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 166.1 (CO<sub>2</sub>), 159.3 (C<sub>γ</sub>-4), 153.4 (C<sub>α</sub>-4), 135.8 (C<sub>β</sub>-1), 133.1 (C<sub>γ</sub>-2,-6), 132.2 (C<sub>δ</sub>-2,-6 or C<sub>δ</sub>-3,-5), 131.9 (C<sub>β</sub>-3,-5), 131.5 (C<sub>δ</sub>-3,-5 or C<sub>δ</sub>-2,-6), 131.2 (C<sub>α</sub>-2,-6), 129.3 (C<sub>β</sub>-2,-6), 128.3 (C<sub>α</sub>-3,-5), 125.1 (C<sub>δ</sub>-1 or C<sub>δ</sub>-4), 123.5, 123.2 (C<sub>α</sub>-1, C<sub>β</sub>-4), 120.6 (C<sub>δ</sub>-4 or C<sub>δ</sub>-1), 115.0 (C<sub>γ</sub>-1), 114.7 (C<sub>γ</sub>-3,-5), 93.6 (CH<sub>2</sub>C≡C), 90.7 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 87.8 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 82.0 (C≡C-C≡C), 80.2 (CH<sub>2</sub>C≡C), 75.2 (C≡C-C≡C), 67.9 (ArOCH<sub>2</sub>), 60.9 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.3 - 28.7 (5 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 19.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.4 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>158</sub>H<sub>152</sub>O<sub>10</sub> (2210.933): C 85.83, H 6.93; found C 85.00, H 6.85; (A correct elemental analysis was not obtained). - FD-MS: *m/z* = 2210.9 (15.5%, M<sup>+</sup>), 1106.5 (100%, M<sup>2+</sup>), 736.6 (6%, M<sup>3+</sup>), 552.7 (6%, M<sup>4+</sup>).

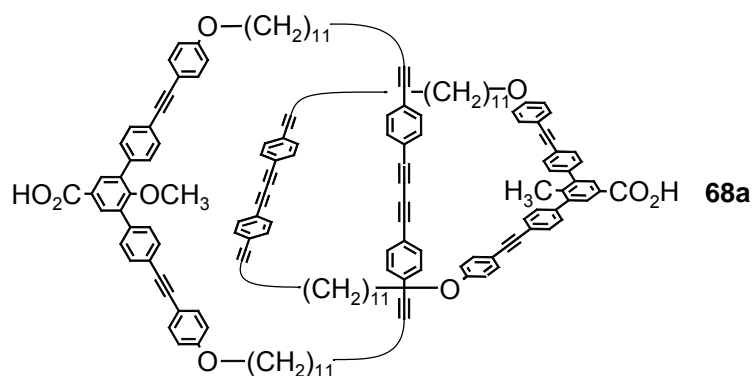
#### 10.4.7 Methyleneether **67a** of the catenane



Methyl iodide (0.30 mL, 0.45 mmol) was added to a suspension of [2]catenane **52a** (200 mg, 0.09 mmol) and potassium carbonate (63 mg, 0.45 mmol) in THF (2.3 mL) and N,N-Dimethylformamide (2 mL). The reaction mixture was stirred at 40 °C overnight. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) was added and the organic phase was washed with water (3 x 20 mL). The combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:2 v/v; *R<sub>f</sub>* = 0.67) gave **67a** (173 mg, 86%) as a yellow solid. The <sup>1</sup>H-NMR-spectrum showed residue of petroleum ether in the product. Recrystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / EtOH gave **67a** (109 mg, 54%) as a yellow solid. M.p.: 150.5-152.0 °C. - <sup>1</sup>H NMR: δ = 8.04 (s, 4 H, H<sub>α</sub>),

7.54 (apparent s, AA'XX', 16 H, H<sub>β</sub>), 7.43 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.35, 7.27 (AA'XX', 8 H each, H<sub>δ</sub>), 6.83 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 4.37 (q, *J* = 7.2 Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, *J* = 6.3 Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.07 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.73 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.50 - 1.20 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 166.0 (CO<sub>2</sub>), 159.3 (C<sub>γ-4</sub>), 153.9 (C<sub>α-4</sub>), 137.1, 135.3 (C<sub>α-3,-5</sub>, C<sub>β-1</sub>), 133.1 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 132.2 (C<sub>δ-2,-6</sub> or C<sub>δ-3,-5</sub>), 131.5 (C<sub>β-3,-5</sub>), 131.3 (C<sub>δ-3,-5</sub> or C<sub>δ-2,-6</sub>, C<sub>α-2,-6</sub>), 129.3 (C<sub>β-2,-6</sub>), 126.5 (C<sub>α-1</sub>), 125.2 (C<sub>δ-1</sub> or C<sub>δ-4</sub>), 123.0 (C<sub>β-4</sub>), 120.6 (C<sub>δ-4</sub> or C<sub>δ-1</sub>), 115.1 (C<sub>γ-1</sub>), 114.7 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 93.6 (CH<sub>2</sub>C≡C), 90.4 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 88.0 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 82.0 (C≡C-C≡C), 80.2 (CH<sub>2</sub>C≡C), 75.3 (C≡C-C≡C), 67.9 (ArOCH<sub>2</sub>), 61.1 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 60.4 (OCH<sub>3</sub>), 29.4 - 28.7 (5 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 19.6 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.4 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>160</sub>H<sub>156</sub>O<sub>10</sub> (2238.986): C 85.83, H 7.02; found C 84.38, H 7.21; (A correct elemental analysis was not obtained). - FD-MS: *m/z* = 2239.1 (100%, M<sup>+</sup>), 1119.0 (75%, M<sup>2+</sup>), 746.7 (25%, M<sup>3+</sup>), 559.8 (10%, M<sup>4+</sup>).

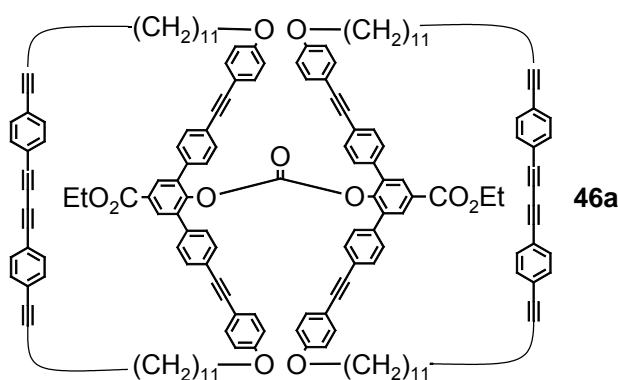
#### 10.4.8 Acid of the catenane



To a solution of **67a** (91 mg, 0.041 mmol) in THF (18 mL) and ethanol (10 mL) an aqueous solution of 10N NaOH (8 mL, 32 mmol) was added. After stirring the reaction mixture overnight at 50 °C, 2N HCl (50 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) were added and the organic phase was washed with 2N HCl (3 x 20 mL). The combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo. Drying gave **68a** (79 mg, 89%) as a white solid. M.p.: 250 °C (compound gets brown), 320 °C (decomposition). - <sup>1</sup>H NMR: δ = 8.04 (s, 4 H, H<sub>α</sub>), 7.52 (apparent d, AA'XX', 16 H, H<sub>β</sub>), 7.42 (half

of AA'XX', 8 H,  $H_{\gamma-2,-6}$ ), 7.35 and 7.27 (AA'XX', 8 H each,  $H_{\delta}$ ), 6.82 (half of AA'XX', 8 H,  $H_{\gamma-3,-5}$ ), 3.95 (t,  $J = 6.3$  Hz, 8 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3.04 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.36 (t,  $J = 7.0$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.73 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.55 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.5-1.2 (m, 56 H,  $\text{CH}_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR: The signal to noise ratio was too bad caused of the bad solubility of **68a**. - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{156}\text{H}_{148}\text{O}_{10}$  (2182.879): C 85.84, H 6.83; found C 86.36, H 6.73; (A correct elemental analysis was not obtained). - FD-MS:  $m/z = 2180.6$  (64%,  $\text{M}^+$ ), 1090.0 (100%,  $\text{M}^{2+}$ ), 544.9 (27%,  $\text{M}^{4+}$ ).

#### 10.4.9 Dumbbell-shaped molecule 46a



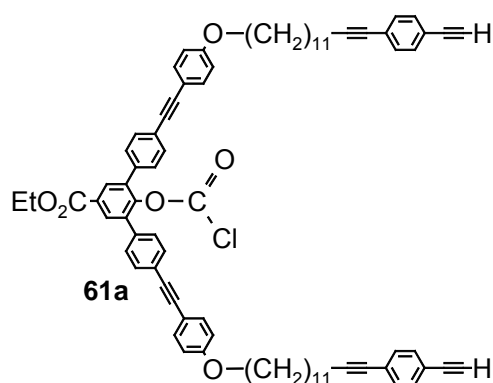
Sodium hydride (60% suspension in mineral oil, 5.0 mg, 0.13 mmol) was suspended in THF (50 mL) and **41a** (0.14 g, 0.13 mmol) was added. The colour of the mixture changed to green-yellow caused by the formation of the phenolate and development of a gas was observed. Then the chloroformiate **43** (0.15 g, 0.13 mmol) was added. After stirring the reaction mixture at room temperature overnight,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) and 2N HCl (50 mL) were added. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 50 mL) and the combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL). The combined organic phases were dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography [petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1/1 v/v;  $R_f$  (**41a**) = 0.19,  $R_f$  (**46**) = 0.0] gave **41a** (29 mg, 10%) as a slightly yellow solid. Using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [ $R_f$  (**41a**) = 0.87,  $R_f$  (**46**) = 0.71] **46** was eluted (219 mg, 76%) as a slightly yellow solid. M.p.: 120 °C (compound gets viscous). -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 7.84$  (s, 4 H,  $H_{\alpha}$ ), 7.75 (half of AA'XX', 8 H each,  $H_{\gamma-2,-6}$ ), 7.4-7.2 (m, 32 H,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\delta}$ ), 6.87 (half of AA'XX', 8 H,  $H_{\gamma-3,-5}$ ), 4.30 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 4.06 (t,  $J = 6.1$  Hz, 8 H,  $\text{ArOCH}_2$ ),



2.33 (t,  $J = 7.3$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.77 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.6-1.4 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.4-1.2 (m, 56 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.30 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 165.3$  ( $\text{CO}_2$ ), 159.1 ( $\text{C}_\gamma\text{-4}$ ), 147.8 ( $\text{CO}_3$ ), 147.2, ( $\text{C}_\alpha\text{-4}$ ), 135.5, 135.4 ( $\text{C}_\alpha\text{-3,-5}$ ,  $\text{C}_\beta\text{-1}$ ), 133.2 ( $\text{C}_\gamma\text{-2,-6}$ ), 132.2 ( $\text{C}_\delta\text{-2,-6}$  or  $\text{C}_\delta\text{-3,-5}$ ), 131.7 ( $\text{C}_\beta\text{-3,-5}$ ), 131.6 ( $\text{C}_\delta\text{-3,-5}$  or  $\text{C}_\delta\text{-2,-6}$ ), 131.5 ( $\text{C}_\alpha\text{-2,-6}$ ) 129.1 ( $\text{C}_\alpha\text{-1}$ ), 128.6 ( $\text{C}_\beta\text{-2,-6}$ ), 125.1 ( $\text{C}_\delta\text{-1}$ ), 123.2 ( $\text{C}_\beta\text{-4}$ ), 120.5 ( $\text{C}_\delta\text{-4}$ ), 115.4 ( $\text{C}_\gamma\text{-1}$ ), 114.9 ( $\text{C}_\gamma\text{-3,-5}$ ), 93.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ), 90.8 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 88.5 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 81.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.1 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ), 75.3 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 67.7 ( $\text{ArOCH}_2$ ), 61.2 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 29.1-28.2 (8 signals,  $(\text{CH}_2)_7$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 19.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{159}\text{H}_{150}\text{O}_{11}$  (2236.9274): C 85.37, H 6.76; found C 85.20, H 6.81. - FD-MS:  $m/z = 2239.1$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 1119.4 (95%,  $\text{M}^{2+}$ ).

## 10.5 Synthesis of the cyclic dimer

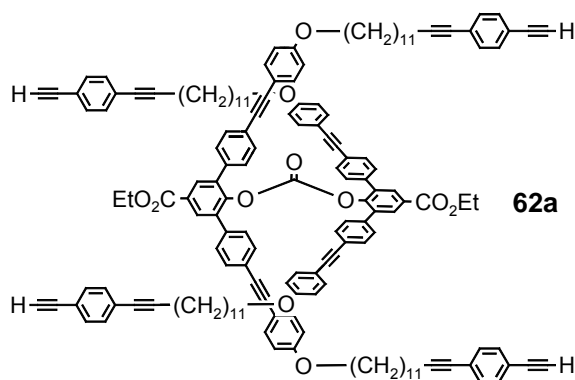
### 10.5.1 Chloroformiate 61a of the cycle precursor



Phosgene (0.1 mL, 1.1 mmol) was trapped in a flask, cooled with isopropanol /  $\text{CO}_2$  and dissolved in THF (5 mL). At room temperature **40a** (0.50 g, 0.45 mmol) and *N,N*'-diisopropylethylamine (0.11 mL, 0.64 mmol) were added. A colourless precipitate formed immediately. The reaction mixture was stirred 3 h at room temperature. After the addition of diethyl ether (75 mL) and 2N HCl (50 mL), the organic phase was washed with 2N HCl (3 x 50 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (3 x 50 mL). The combined organic phases were dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and the solvent was removed in vacuo. The experiment gave **61a** (493 mg, 93%) as a slightly yellow solid. M.p.: 113.5 °C. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 8.12$  (s, 2 H,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.62 and 7.48 (AA'XX', 4 H each,  $\text{H}_\beta$ ), 7.48 (half

of AA'XX', 4 H, H<sub>γ</sub>-2,-6), 7.39 and 7.33 (AA'XX', 4 H each, H<sub>δ</sub>), 6.87 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ</sub>-3,-5), 4.42 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.13 (s, 2 H, C≡CH), 2.40 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.78 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.5-1.2 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 165.1 (CO<sub>2</sub>), 159.4 (C<sub>γ</sub>-4), 148.6 (OCOCl), 148.2 (C<sub>α</sub>-4), 135.1 (C<sub>β</sub>-1), 134.9 (C<sub>α</sub>-3,-5), 133.1 (C<sub>γ</sub>-2,-6), 131.9 (C<sub>β</sub>-3,-5), 131.7 (C<sub>δ</sub>-2,-6 or C<sub>δ</sub>-3,-5), 131.5 (C<sub>α</sub>-2,-6), 131.4 (C<sub>δ</sub>-3,-5 or C<sub>δ</sub>-2,-6), 130.2 (C<sub>α</sub>-1), 128.9 (C<sub>β</sub>-2,-6), 124.7 (C<sub>δ</sub>-1 or C<sub>δ</sub>-4), 124.1 (C<sub>β</sub>-4), 121.0 (C<sub>δ</sub>-4 or C<sub>δ</sub>-1), 114.8 (C<sub>γ</sub>-1), 114.6 (C<sub>γ</sub>-3,-5), 92.7 (CH<sub>2</sub>C≡C), 90.9 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 87.5 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 83.3 (C≡CH), 80.2 (CH<sub>2</sub>C≡C), 78.4 (C≡CH), 68.0 (ArOCH<sub>2</sub>), 61.5 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.5-28.6 (7 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C) 19.4 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.3 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>80</sub>H<sub>77</sub>O<sub>6</sub>Cl (1169.937): C 82.13, H 6.63; found C 81.17, H 7.30; (A correct elemental analysis was not obtained). - FD-MS: *m/z* = 1170.0 (100%, M<sup>+</sup>), 584.9 (38%, M<sup>2+</sup>).

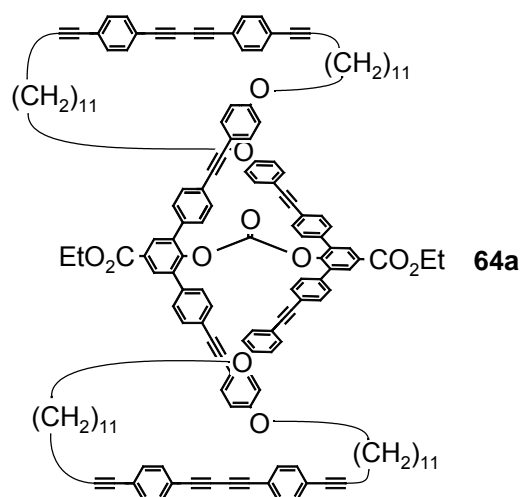
### 10.5.2 Carbonate **62a**



To a suspension of sodium hydride (60% suspension in mineral oil, 7.9 mg, 0.19 mmol) in THF (20 mL) **40a** (190 mg, 0.17 mmol) was added. The colour of the mixture changed to green-yellow caused by the formation of the phenolate and development of a gas was observed. Then the chloroformiate **61a** (0.20 g, 0.17 mmol) was added. After stirring the reaction mixture at room temperature overnight, diethyl ether (50 mL) and 2N HCl (50 mL) were added. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 50 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (1 x 50 mL). The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuo. The conversion

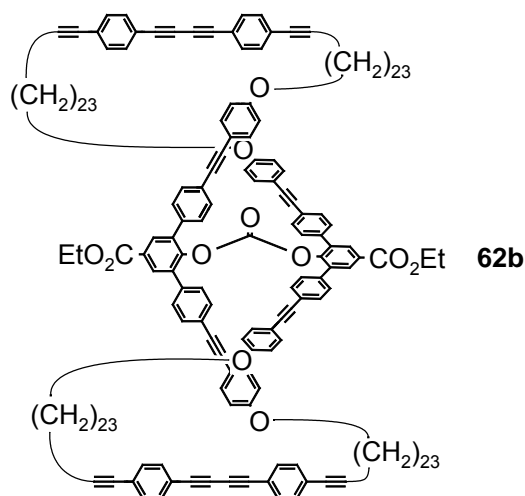
was 93%. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/2 v/v; *R<sub>f</sub>* = 0.54) gave **40a** (20 mg, 5%) as a slightly yellow solid and **62a** (189 mg, 49%) as a colourless solid. M.p.: 52 °C (determined by DSC). - <sup>1</sup>H NMR: δ = 7.86 (s, 4 H, H<sub>α</sub>), 7.57 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.4-7.2 (m, 32 H, H<sub>β</sub>, H<sub>δ</sub>), 6.89 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 4.31 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, *J* = 6.5 Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.11 (s, 4 H, C≡CH), 2.39 (t, *J* = 7.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.80 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.5-1.2 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 165.33 (CO<sub>2</sub>), 159.31 (C<sub>γ-4</sub>), 147.6 (CO<sub>3</sub>), 147.1 (C<sub>α-4</sub>), 135.6, 135.3 (C<sub>α-3,-5</sub>, C<sub>β-1</sub>), 133.2 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 131.9 (C<sub>β-3,-5</sub>), 131.72 (C<sub>δ-2,-6</sub> or C<sub>δ-3,-5</sub>), 131.66 (C<sub>α-2,-6</sub>), 131.4 (C<sub>δ-3,-5</sub> or C<sub>δ-2,-6</sub>), 129.2 (C<sub>α-1</sub>), 128.6 (C<sub>β-2,-6</sub>), 124.7 (C<sub>δ-1</sub>), 123.3, (C<sub>β-4</sub>), 121.0, (C<sub>δ-4</sub>), 115.3 (C<sub>γ-1</sub>), 114.6 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 92.8 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub>), 90.7 (Ar<sub>β</sub>C≡CAr<sub>γ</sub>), 88.2 (Ar<sub>β</sub>C≡CAr<sub>γ</sub>), 83.4 (C≡CH or C≡CH), 80.2 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub>), 78.4, (C≡CH or C≡CH), 68.1, 67.8 (ArOCH<sub>2</sub>), 61.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.5-28.6 (7 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 19.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.3 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>159</sub>H<sub>154</sub>O<sub>11</sub> (2240.959): C 85.22, H 6.93; found C 85.34, H 7.07. - FD-MS: *m/z* = 2241.6 (87%, M<sup>+</sup>), 1120.5 (100%, M<sup>2+</sup>), 747.2 (17%, M<sup>3+</sup>).

### 10.5.3a Cyclization of carbonate 62a



A mixture of CuCl (6.44 g, 65.05 mmol) and CuCl<sub>2</sub> (1.11 g, 8.26 mmol) was gently heated in vacuo until the cupric salts had slightly changed their colour. Pyridine (700 mL) was added and the mixture was heated for 20 minutes at 50 °C in a water bath to dissolve most of the cupric salts. After the solution had

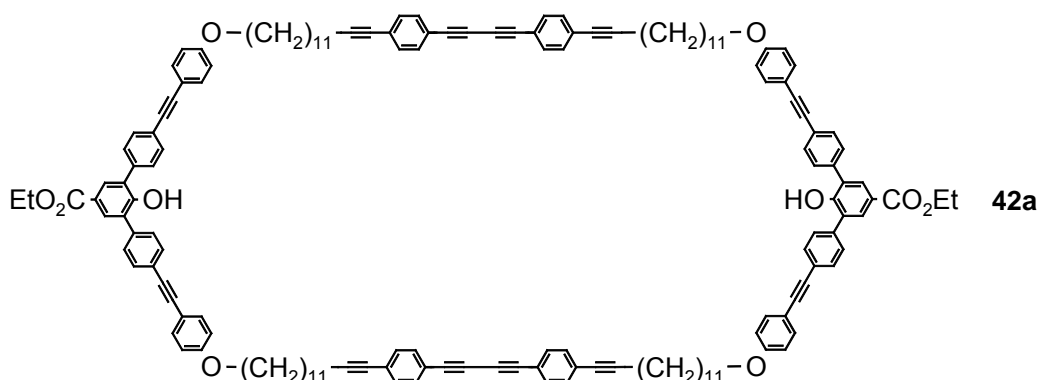
cooled to room temperature a solution of carbonate<sup>[83]</sup> **62a** (600 mg, 0.27 mmol) in pyridine (113 mL) was added over 63 h via a syringe pump. After complete addition the reaction mixture was stirred an additional 24 h at room temperature. Pyridine was removed in vacuo and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 mL) and 5N HCl (300 ml) and washed with 2 N HCl (3 x 100 mL). The combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 x 100 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/4 v/v; *R<sub>f</sub>* = 0.73) gave a mixture of **64a**, **46a** and **47a** (525 mg, 88%) as a slightly yellow solid. <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 7.98 (very small s, 4 H, H <sub>$\alpha$</sub>  of catenane **52a**), 7.87 (s, 4 H, H <sub>$\alpha$</sub> ), 7.56 (half of AA'XX', 8 H, H <sub>$\gamma$ -2,-6</sub>), 7.40 - 7.25 (m, 32 H, H <sub>$\beta$</sub> , H <sub>$\delta$</sub> ), 6.90 (half of AA'XX', 8 H, H <sub>$\gamma$ -3,-5</sub>), 4.31 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.04 (very small t, *J* = 6.3 Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub> of **46a** or **47a**), 3.99 (t, *J* = 6.5 Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.41 (t, *J* = 6.1 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 2.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C of **46a** or **47a**), 1.77 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.5 - 1.2 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 165.3 (CO<sub>2</sub>), 159.4 (C <sub>$\gamma$ -4</sub>), 147.2 (CO<sub>3</sub>), 147.0 (C <sub>$\alpha$ -4</sub>), 135.7, 135.3 (broad) (C <sub>$\alpha$ -3,-5</sub>, C <sub>$\beta$ -1</sub>), 133.2 (C <sub>$\gamma$ -2,-6</sub>), 132.3 (C <sub>$\delta$ -2,-6</sub>, or C <sub>$\delta$ -3,-5</sub>), 131.7 (C <sub>$\beta$ -3,-5</sub>), 131.6 (C <sub>$\delta$ -3,-5</sub> or C <sub>$\delta$ -2,-6</sub>), 131.5 (C <sub>$\alpha$ -2,-6</sub>), 129.2 (C <sub>$\alpha$ -1</sub>), 128.7 (broad) (C <sub>$\beta$ -2,-6</sub>), 125.2 (C <sub>$\delta$ -1</sub>), 123.2 (C <sub>$\beta$ -4</sub>), 120.6 (C <sub>$\delta$ -4</sub>), 115.3 (C <sub>$\gamma$ -1</sub>), 114.8 (C <sub>$\gamma$ -3,-5</sub>), 93.7 (CH<sub>2</sub>C≡CAr <sub>$\delta$</sub> ), 90.7 (Ar <sub>$\beta$</sub> C≡CAr <sub>$\gamma$</sub> ), 88.2 (Ar <sub>$\beta$</sub> C≡CAr <sub>$\gamma$</sub> ), 82.1 (C≡C-C≡C), 80.7 (CH<sub>2</sub>C≡CAr <sub>$\delta$</sub> ), 75.3 (C≡C-C≡C), 68.1 (ArOCH<sub>2</sub>), 61.3 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.4-28.0 (8 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 19.4 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.3 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>159</sub>H<sub>150</sub>O<sub>11</sub> (2236.927): C 85.37, H 6.76; found C 85.42, H 6.81. - FD-MS: *m/z* = 2239.4 (94%, M<sup>+</sup>), 1117.9 (100%, M<sup>2+</sup>).

10.5.3b Cyclization of carbonate **62b**

A mixture of CuCl (6.44 g, 65.1 mmol) and CuCl<sub>2</sub> (1.11 g, 8.26 mmol) was gently heated in vacuo until the cupric salts had slightly changed their colour. Pyridine (700 mL) was added and the mixture was heated for 20 minutes at 50 °C in a water bath to dissolve the most of the cupric salts. After the solution had cooled to room temperature a solution of carbonate<sup>[84]</sup> **62b** (387 mg, 0.13 mmol) in pyridine (88 mL) was added over 50 h via a syringe pump. After complete addition the reaction mixture was stirred additional 24 h at room temperature. Pyridine was removed in vacuo and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 mL) and 5N HCl (300 mL) and washed with 2 N HCl (3 x 100 mL). The combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 x 100 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/4 v/v; *R<sub>f</sub>* = 0.86) gave a mixture of **64b**, **46b** and **47b** (323 mg, 84%) as a slightly yellow solid. <sup>1</sup>H NMR: δ = 7.86 (s, 4 H, H<sub>α</sub>), 7.56 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.60 - 7.24 (m, 32 H, H<sub>β</sub>, H<sub>δ</sub>), 6.88 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 4.31 (q, *J* = 7.2 Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.40 (t, *J* = 6.5 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 2.34 (t, *J* = 5.7 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C of **46b** or **47b**), 1.79 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.5 - 1.1 (m, 152 H, CH<sub>2</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR: δ = 165.3 (CO<sub>2</sub>), 159.3 (C<sub>γ-4</sub>), 147.2 (CO<sub>3</sub> and C<sub>α-4</sub>), 135.6, 135.4 (C<sub>α-3,-5</sub>, C<sub>β-1</sub>), 133.2 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 132.3 (C<sub>δ-2,-6</sub>, or C<sub>δ-3,-5</sub>), 131.7 (C<sub>β-3,-5</sub>), 131.5 (C<sub>δ-3,-5</sub> or C<sub>δ-2,-6</sub> and C<sub>α-2,-6</sub>), 29.2 (C<sub>α-1</sub>), 128.6 (broad) (C<sub>β-2,-6</sub>), 125.2 (C<sub>δ-1</sub>), 123.2 (C<sub>β-4</sub>), 120.6 (C<sub>δ-4</sub>), 115.3 (C<sub>γ-1</sub>), 114.7 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 93.6 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub>), 90.8 (Ar<sub>β</sub>C≡CAr<sub>γ</sub>), 88.3 (Ar<sub>β</sub>C≡CAr<sub>γ</sub>), 82.0

( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.4 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ), 75.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 68.1 ( $\text{ArOCH}_2$ ), 61.3 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 29.6-28.3 (8 signals,  $(\text{CH}_2)_{19}$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{207}\text{H}_{246}\text{O}_{11}$  (2910.214): C 85.43, H 8.52; found C 85.38, H 8.47. - FD-MS:  $m/z = 2912.5$  (9%,  $\text{M}^+$ ), 1455.7 (100%,  $\text{M}^{2+}$ ), 970.5 (6%,  $\text{M}^{3+}$ ), 727.5 (3%,  $\text{M}^{4+}$ ).

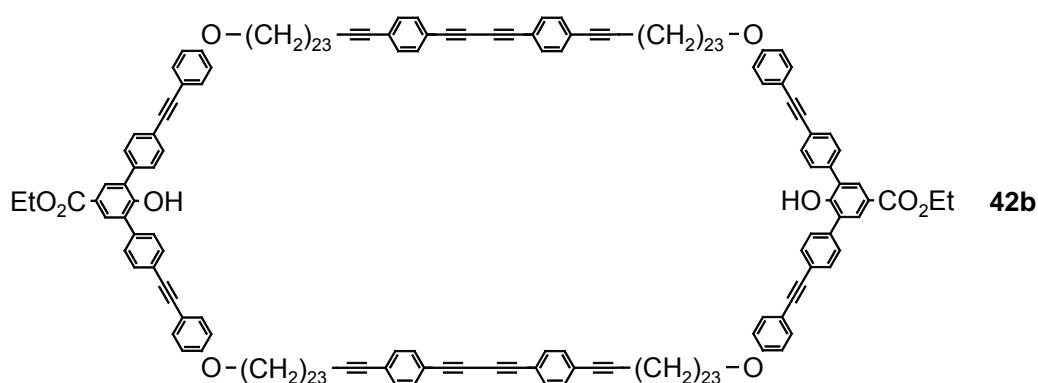
### 10.5.4a Dimer 42a



To a solution of mixture of **64a**, **46a** and **47a** (476 mg, 0.21 mmol) in THF (5 mL) was added 1M *n*-Bu<sub>4</sub>NF (2.15 mL, 2.15 mmol). After stirring the reaction mixture at 50 °C overnight, 2N HCl (1.30 mL, 2.13 mmol) was added and a white precipitate formed. After adding ethanol (50 mL) and stirring the reaction mixture strongly, the precipitate was separated via a Büchner funnel, washed with ethanol and dried over P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> in vacuo to give a mixture of cyclic dimer **42a**, catenane **52a** and cycle **41a** (450 mg) as a white solid. 381 mg of this mixture were purified by flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/2 v/v;  $R_f = 0.37$ ). Only 100 mg of pure dimer **42a** were eluted. The other part of the product precipitated on the column. Therefore it was extracted from the silica gel with CHCl<sub>3</sub> after having eluted cycle **41a** and catenane **52a** (two fractions with 57 mg which still contain dimer **42a**) to obtain an additional 192 mg of the dimer. The whole yield of 292 mg (74%) was a slightly yellow, nearly white solid. M.p.: 280 °C (decomposition). - <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 7.98$  (s, 4 H, H <sub>$\alpha$</sub> ), 7.60 and 7.52 (AA'XX', 8 H each, H <sub>$\beta$</sub> ), 7.46 (half of AA'XX', 8 H, H <sub>$\gamma$</sub> -2,-6), 7.40 and 7.31 (AA'XX', 8 H each, H <sub>$\delta$</sub> ), 6.86 (half of AA'XX', 8 H, H <sub>$\gamma$</sub> -3,-5), 5.74 (s, 2H, OH), 4.36 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.39 (t,

$J = 6.8$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.76 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.57 (m, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.37 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5-1.2 (m, 56 H,  $\text{CH}_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 166.1$  ( $\text{CO}_2$ ), 159.4 ( $\text{C}_{\gamma-4}$ ), 153.2 ( $\text{C}_{\alpha-4}$ ), 135.9 ( $\text{C}_{\beta-1}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\gamma-2,-6}$ ), 132.3 ( $\text{C}_{\delta-2,-6}$  or  $\text{C}_{\delta-3,-5}$ ), 132.0 ( $\text{C}_{\beta-3,-5}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\delta-3,-5}$  or  $\text{C}_{\delta-2,-6}$  and  $\text{C}_{\alpha-2,-6}$ ), 129.3 ( $\text{C}_{\beta-2,-6}$ ), 128.3 ( $\text{C}_{\alpha-3,-5}$ ), 125.2 ( $\text{C}_{\delta-1}$  or  $\text{C}_{\delta-4}$ ), 123.6, 123.3 ( $\text{C}_{\alpha-1}$ ,  $\text{C}_{\beta-4}$ ), 120.6 ( $\text{C}_{\delta-4}$  or  $\text{C}_{\delta-1}$ ), 114.9 ( $\text{C}_{\gamma-3,-5}$ ), 114.6 ( $\text{C}_{\gamma-1}$ ), 93.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 90.6 ( $\text{C}\equiv\text{CAr}_{\gamma}$ ), 87.6 ( $\text{Ar}_{\beta}\text{C}\equiv\text{C}$ ), 82.0 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.3 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 75.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 68.1 ( $\text{ArOCH}_2$ ), 60.9 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 29.4-28.5 (7 signals,  $(\text{CH}_2)_7$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{158}\text{H}_{152}\text{O}_{10}$  (2210.933): C 85.83, H 6.93; found C 85.98, H 6.94. - FD-MS:  $m/z = 2211.9$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 1105.9 (67%,  $\text{M}^{2+}$ ), 736.9 (42%,  $\text{M}^{3+}$ ).

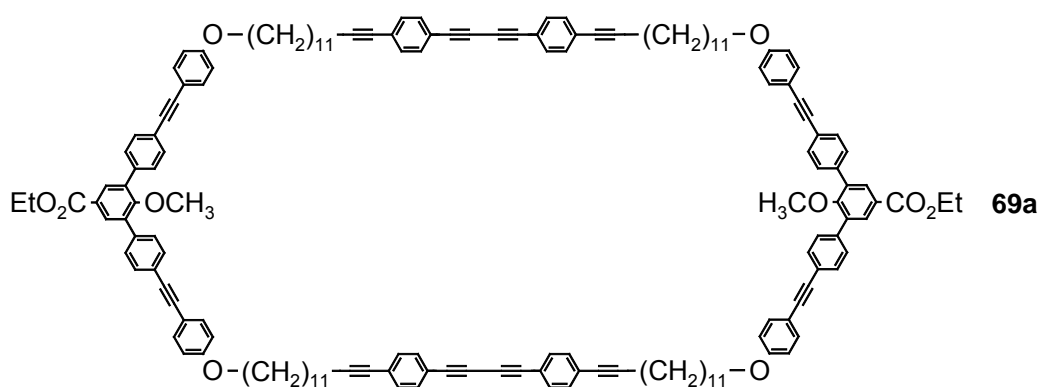
#### 10.5.4b Dimer 42b



To a solution of mixture of **64b**, **46b** and **47b** (279 mg, 0.1 mmol) in THF (4.4 mL) was added 1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NF (0.1 mL, 0.1 mmol). After stirring the reaction mixture overnight at 50 °C, 2N HCl (1.50 mL, 0.96 mmol) was added and a white precipitate formed. After stirring the reaction mixture strongly and after adding ethanol (50 mL), the precipitate was separated via a Büchner funnel, washed with ethanol and dried over P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> in vacuo to give a mixture of cyclic dimer **42b**, catenane **52b** and cycle **41b** (257 mg) as a white solid. 224 mg of this mixture were purified by flash chromatography (first petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1 v/v;  $R_f(\mathbf{41b}) = 0.62$ ,  $R_f(\mathbf{42b}) = 0.31$ ,  $R_f(\mathbf{52b}) = 0.18$ ; then petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/2 v/v;  $R_f(\mathbf{41b}) = 0.80$ ,  $R_f(\mathbf{42b}) = 0.61$ ,  $R_f(\mathbf{52b}) = 0.33$ ). Only 52 mg of a pure dimer **42b** were eluted. The other part of the product precipitated on the column. Therefore it was extracted from the silica gel with

CHCl<sub>3</sub> after eluted all cycle **41b** (11 mg) and catenane **52b** with dimer **42b** (51 mg) to obtain an additional 105 mg of the dimer **42b**. The whole yield of 157 mg (65%) was a slightly yellow, nearly white solid. M.p.: 202-204 °C (determined by DSC). - <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 7.97 (s, 4 H, H <sub>$\alpha$</sub> ), 7.61 and 7.52 (AA'XX', 8 H each, H <sub>$\beta$</sub> ), 7.45 (half of AA'XX', 8 H, H <sub>$\gamma$</sub> -2,-6), 7.40 and 7.31 (AA'XX', 8 H each, H <sub>$\delta$</sub> ), 6.85 (half of AA'XX', 8 H, H <sub>$\gamma$</sub> -3,-5), 5.75 (s, 2H, OH), 4.36 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 2.38 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C $\equiv$ C), 1.77 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C $\equiv$ C), 1.37 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.5-1.2 (m, 152 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 166.1 (CO<sub>2</sub>), 159.4 (C <sub>$\gamma$</sub> -4), 153.2 (C <sub>$\alpha$</sub> -4), 135.9 (C <sub>$\beta$</sub> -1), 133.1 (C <sub>$\gamma$</sub> -2,-6), 132.3 (C <sub>$\delta$</sub> -2,-6 or C <sub>$\delta$</sub> -3,-5), 132.0 (C <sub>$\beta$</sub> -3,-5), 131.5 (C <sub>$\delta$</sub> -3,-5 or C <sub>$\delta$</sub> -2,-6 and C <sub>$\alpha$</sub> -2,-6), 129.3 (C <sub>$\beta$</sub> -2,-6), 128.3 (C <sub>$\alpha$</sub> -3,-5), 125.2 (C <sub>$\delta$</sub> -1 or C <sub>$\delta$</sub> -4), 123.6, 123.3 (C <sub>$\alpha$</sub> -1, C <sub>$\beta$</sub> -4), 120.6 (C <sub>$\delta$</sub> -4 or C <sub>$\delta$</sub> -1), 114.9 (C <sub>$\gamma$</sub> -1), 114.6 (C <sub>$\gamma$</sub> -3,-5), 93.6 (CH<sub>2</sub>C $\equiv$ C), 90.6 (C $\equiv$ CAr <sub>$\gamma$</sub> ), 87.6 (Ar <sub>$\beta$</sub> C $\equiv$ C), 82.0 (C $\equiv$ C-C $\equiv$ C), 80.3 (CH<sub>2</sub>C $\equiv$ C), 75.2 (C $\equiv$ C-C $\equiv$ C), 68.1 (ArOCH<sub>2</sub>), 60.9 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.6-28.6 (9 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C $\equiv$ C) 19.5 (CH<sub>2</sub>C $\equiv$ C), 14.4 (CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>206</sub>H<sub>248</sub>O<sub>10</sub> (2884.219): C 85.79, H 8.67; found C 85.72, H 8.68. - FD-MS:  $m/z$  = 2881.2 (6%, M<sup>+</sup>), 1439.8 (32%, M<sup>2+</sup>), 960.4 (8%, M<sup>3+</sup>).

### 10.5.5a Methylether **69a** of the cyclic dimer

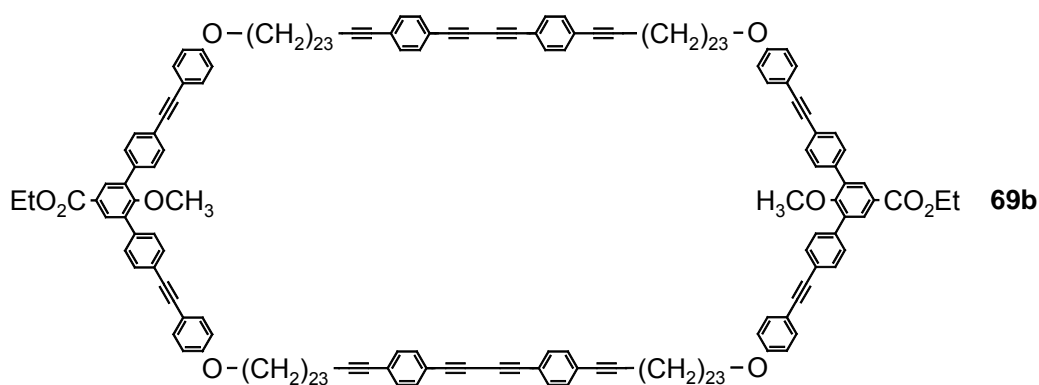


Methyl iodide (0.02 mL, 0.21 mmol) was added to a suspension of cyclic dimer **42a** (47 mg, 0.02 mmol) and potassium carbonate (30 mg, 0.21 mmol) in THF (5 mL) and N,N-dimethylformamide (2 mL). The reaction mixture was stirred at 40 °C overnight. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) was added and the organic phase was washed with 2 N HCl (3 x 50 mL). The combined aqueous phases were extracted with



CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) as the solvent was removed in vacuo to give **69a** (48 mg, 98%) as a slightly yellow solid. <sup>1</sup>H NMR: δ = 8.03 (s, 4 H, H<sub>α</sub>), 7.58 (apparent s, AA'XX', 16 H, H<sub>β</sub>), 7.47 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.41 and 7.32 (AA'XX', 8 H each, H<sub>δ</sub>), 6.86 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 4.38 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, *J* = 6.4 Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.20 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.40 (t, *J* = 6.8 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.77 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.5-1.2 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 166.0 (CO<sub>2</sub>), 159.3 (C<sub>γ-4</sub>), 158.8 (C<sub>α-4</sub>), 137.2, 135.2 (C<sub>α-3,-5</sub>, C<sub>β-1</sub>), 133.1 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 132.3 (C<sub>δ-2,-6</sub> or C<sub>δ-3,-5</sub>), 131.7 (C<sub>α-2,-6</sub>), 131.5 (C<sub>δ-3,-5</sub> or C<sub>δ-2,-6</sub>), 131.4 (C<sub>β-3,-5</sub>), 129.2 (C<sub>β-2,-6</sub>), 126.5 (C<sub>δ-1</sub> or C<sub>δ-4</sub>), 125.2 (C<sub>α-1</sub>), 122.9 (C<sub>β-4</sub>), 120.6 (C<sub>δ-4</sub> or C<sub>δ-1</sub>), 115.0 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 114.6 (C<sub>γ-1</sub>), 93.6 (CH<sub>2</sub>C≡C), 90.3 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 87.8 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 82.0 (C≡C-C≡C), 80.3 (CH<sub>2</sub>C≡C), 75.2 (C≡C-C≡C), 68.0 (ArOCH<sub>2</sub>), 61.1 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 60.6 (OCH<sub>3</sub>), 29.7-28.4 (8 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 19.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.4 (CH<sub>3</sub>). - FD-MS: *m/z* = 2243.8 (4%, M<sup>+</sup>), 1120.7 (100%, M<sup>2+</sup>).

### 10.5.5b Methylether of the cyclic dimer



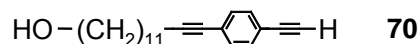
Methyl iodide (0.01 mL, 0.17 mmol) was added to a suspension of cyclic Dimer **42b** (48 mg, 0.017 mmol) and potassium carbonate (0.023 g, 0.166 mmol) in THF (5 mL) and N,N-dimethylformamide (2 mL). The reaction mixture was stirred at 40 °C overnight. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) was added and the organic phase was washed with 2 N HCl (3 x 50 mL) and water (3 x 50 mL). The combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:2 v/v; *R<sub>f</sub>* = 0.47) gave **69b** (44 mg, 91%) as a white solid. <sup>1</sup>H NMR: δ = 8.03 (s, 4 H,

H<sub>α</sub>), 7.58 (apparent s, AA'XX', 16 H, H<sub>β</sub>), 7.46 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.43 and 7.31 (AA'XX', 8 H each, H<sub>δ</sub>), 6.86 (half of AA'XX', 8 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 4.38 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.96 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.20 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.38 (t,  $J = 6.9$  Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.77 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.38 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.5-1.2 (m, 152 H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR:  $\delta = 166.0$  (CO<sub>2</sub>), 159.3 (C<sub>γ-4</sub>), 158.8 (C<sub>α-4</sub>), 137.2, 135.3 (C<sub>α-3,-5</sub>, C<sub>β-1</sub>), 133.1 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 132.3 (C<sub>δ-2,-6</sub> or C<sub>δ-3,-5</sub>), 131.7 (C<sub>α-2,-6</sub>), 131.5 (C<sub>δ-3,-5</sub> or C<sub>δ-2,-6</sub>), 131.4 (C<sub>β-3,-5</sub>), 129.2 (C<sub>β-2,-6</sub>), 126.5 (C<sub>δ-1</sub> or C<sub>δ-4</sub>), 125.2 (C<sub>α-1</sub>), 123.0 (C<sub>β-4</sub>), 120.6 (C<sub>δ-4</sub> or C<sub>δ-1</sub>), 115.0 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 114.6 (C<sub>γ-1</sub>), 93.6 (CH<sub>2</sub>C≡C), 90.3 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 87.8 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 82.0 (C≡C-C≡C), 80.3 (CH<sub>2</sub>C≡C), 75.2 (C≡C-C≡C), 68.0 (ArOCH<sub>2</sub>), 61.1 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 60.6 (OCH<sub>3</sub>), 29.6-28.6 (9 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 19.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.4 (CH<sub>3</sub>). - FD-MS:  $m/z = 2916.7$  (94%, M<sup>+</sup>), 1458.0 (79%, M<sup>2+</sup>), 971.8 (81%, M<sup>3+</sup>), 728.3 (100%, M<sup>4+</sup>).

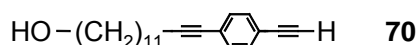
## 10.6 Modellreactions for polymerization

### 10.6.1a Chain 70



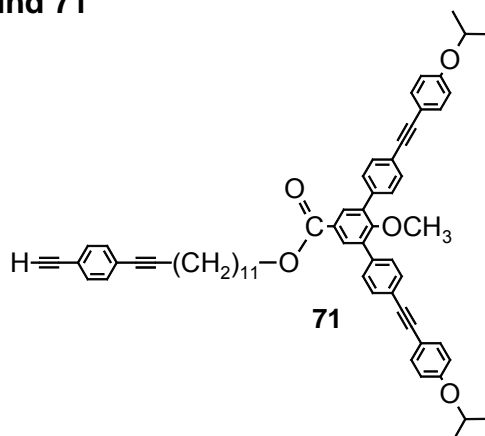
1M *n*-Bu<sub>4</sub>NF in THF (10.7 mL, 10.71 mmol,) was added to a mixture of chain **105** (2.0 g, 4.87 mmol) in THF (22 mL). After stirring the reaction mixture 2 h at room temperature, 2N HCl (20 mL) and diethyl ether (50 mL) were added. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 50 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (50 mL). The combined organic phases were dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuo. The crude product (1.53 g) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) and petroleum ether was added until the solution got turbid. Cooling the solution (isopropanol / CO<sub>2</sub>) induced precipitation and gave **70** (1.2 g, 83%) as a slightly yellow solid. M.p.: 45 °C. - <sup>1</sup>H NMR: δ = 7.37 and 7.30 (AA'XX', 2 H each, ArH), 3.60 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 3.11 (s, 1 H, C≡CH), 2.37 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.74 (s, 1 H, OH), 1.6-1.2 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 131.8 and 131.4 (ArH), 124.7 and 121.1 (C<sub>δ-4</sub>, C<sub>δ-1</sub>), 92.7 (CH<sub>2</sub>-C≡C), 83.4 (C≡CH), 80.2 (CH<sub>2</sub>-C≡C), 78.3 (C≡CH), 63.0 (HOCH<sub>2</sub>), 32.6, 29.5-28.6 (7 signals), 25.7, and 19.4 (CH<sub>2</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O (296.452): C 85.08, H 9.52; found C 84.51, H 9.78; (A correct elemental analysis was not obtained). - FD-MS: *m/z* = 296.4 (100%, M).

### 10.6.1b Chain 70

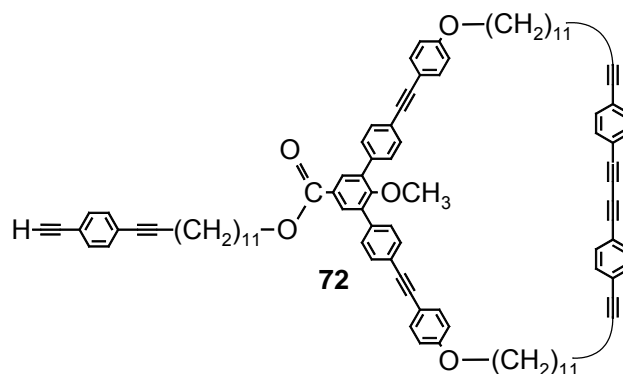


1M *n*-Bu<sub>4</sub>NF in THF (12.3 mL, 12.27 mmol) was added to a mixture of chain **11** (2.53 g, 5.58 mmol) in THF (20 mL). After stirring the reaction mixture 2 h at room temperature, 2N HCl (9 mL) were added and a precipitate was formed. The precipitate was filtered off and dried to give **70** (1.77 g) as a yellow solid.

## 10.6.2 Model compound 71



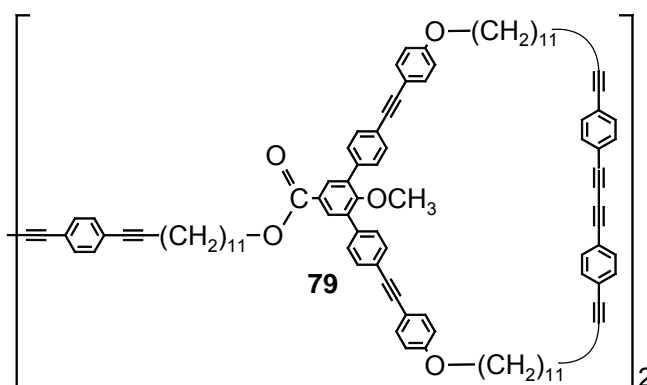
Model acid **54** (250 mg, 0.64 mmol), alkynol **70** (143 mg, 0.77 mmol) and 4-Dimethylaminopyridine (100 mg, 1.29 mmol) were dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) and 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) (150 mg, 1.29 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After the addition of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) the organic phase was washed with 2N HCl (3 x 100 mL) and the combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL). The combined organic phases were dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1/1 v/v;  $R_f = 0.70$ ) gave **71** (218 mg, 60%) as a highly viscous colourless oil. An other experiment gave **71** (542 mg, 75%) as a highly viscous colourless oil. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 8.04$  (s, 2 H,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.59 (apparent s, AA'XX', 8 H,  $\text{H}_\beta$ ), 7.47 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_\gamma$ -2,-6), 7.38 and 7.31 (AA'XX', 2 H each,  $\text{H}_\delta$ ), 6.85 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_\gamma$ -3,-5), 4.56 (sept,  $J = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.32 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 3.21 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.11 (s, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.38 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.76 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.58 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.5-1.2 (m, 14 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (d,  $J = 6.1$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 165.9$  ( $\text{CO}_2$ ), 158.7 ( $\text{C}_\gamma$ -4), 158.0 ( $\text{C}_\alpha$ -4), 137.2, 135.1 ( $\text{C}_\alpha$ -3,-5,  $\text{C}_\beta$ -1), 133.0 ( $\text{C}_\gamma$ -2,-6), 131.8, 131.6 ( $\text{C}_\alpha$ -2,-6,  $\text{C}_\delta$ -2,-6 and  $\text{C}_\delta$ -3,-5), 131.3 ( $\text{C}_\beta$ -3,-5), 129.1 ( $\text{C}_\beta$ -2,-6), 126.5 ( $\text{C}_\alpha$ -1), 124.6 ( $\text{C}_\delta$ -1 or  $\text{C}_\delta$ -4), 122.9 ( $\text{C}_\beta$ -4), 121.0 ( $\text{C}_\delta$ -4 or  $\text{C}_\delta$ -1), 115.0 ( $\text{C}_\gamma$ -3,-5), 114.9 ( $\text{C}_\gamma$ -1), 92.7 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ), 90.3 ( $\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 87.7 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{C}$ ), 83.3 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ), 80.1 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ), 78.4 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 69.8 ( $\text{OCH}$ ), 65.2 ( $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ), 60.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 29.6-28.6 (7 signals,  $(\text{CH}_2)_7$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ), 21.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{O}_5$  (899.180): C 84.15, H 6.95; found C 84.03, H 6.92. - FD-MS:  $m/z = 899.1$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 449.6 (26%,  $\text{M}^{2+}$ ).

10.6.3 Model compound **72**

Acid **66a** (200 mg, 0.19 mmol), alkynol **70** (60 mg, 0.20 mmol) and 4-Dimethylaminopyridine (50 mg, 0.34 mmol) were dissolved in THF (9 mL), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) and N, N-Dimethylformamide (9 mL) and 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) (70 mg, 0.37 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After the addition of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) the organic phase was washed with 2N HCl (3 x 50 mL) and water (3 x 50 mL) and the combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/2 v/v; *R<sub>f</sub>* = 0.92) gave **72** (150 mg, 60%) a slightly yellow solid. M.p.: 110 °C. - <sup>1</sup>H NMR: δ = 8.06 (s, 2 H, H<sub>α</sub>), 7.59 (apparent s, AA'XX', 8 H, H<sub>β</sub>), 7.48 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.4–7.3 (2 AA'XX', 12 H, H<sub>δ</sub> and H<sub>δ'</sub>), 6.88 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 4.33 (t, *J* = 6.7 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, *J* = 6.2 Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.14 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.12 (s, 1 H, C≡CH), 2.38 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.77 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.5–1.2 (m, 42 H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 166.0 (CO<sub>2</sub>), 159.1 (C<sub>α-4</sub>), 158.8 (C<sub>γ-4</sub>), 137.1, 135.2 (C<sub>α-3,-5</sub>, C<sub>β-1</sub>), 133.0 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 132.2 (C<sub>α-2,-6</sub>), 131.9, 131.5, 131.4 (C<sub>δ-2,-6</sub> and C<sub>δ-3,-5</sub> and C<sub>δ'-2,-6</sub> and C<sub>δ'-3,-5</sub>), 131.3 (C<sub>β-3,-5</sub>), 129.2 (C<sub>β-2,-6</sub>), 126.5 (C<sub>α-1</sub>), 125.1 (C<sub>δ-1</sub> or C<sub>δ-4</sub>), 124.7 (C<sub>δ-1</sub> or C<sub>δ-4</sub>), 122.9 (C<sub>β-4</sub>), 121.0 (C<sub>δ-4</sub> or C<sub>δ-1</sub>), 120.5 (C<sub>δ-4</sub> or C<sub>δ-1</sub>), 115.0 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 114.7 (C<sub>γ-1</sub>), 93.6 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub>), 92.8 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ'</sub>), 90.3 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 88.0 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 83.3 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub>), 81.9 (C≡C-C≡C), 80.2 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub> and CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ'</sub>), 78.4 (C≡CH), 75.2 (C≡C-C≡C), 67.9 (ArOCH<sub>2</sub>), 65.3 (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C), 60.5 (OCH<sub>3</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 29.7–28.6 (11 signals, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 26.0, 25.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub> and CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ'</sub>), 19.5, 19.4 (CH<sub>2</sub>C≡CAr<sub>δ</sub> and

$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{99}\text{H}_{100}\text{O}_5$  (1369.876): C 86.80, H 7.36; found C 86.64, H 7.42. - FD-MS:  $m/z = 1369.1$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 684.5 (14%,  $\text{M}^{2+}$ ).

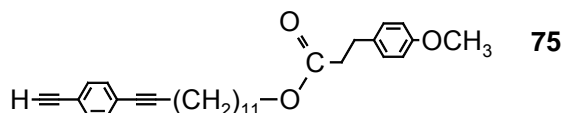
#### 10.6.4 Model compound 79



To a solution of **72** (50 mg, 0.04 mmol) in THF (1 mL) and piperidine (0.25 mL)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.41 mg,  $5.84 \cdot 10^{-4}$  mmol) and  $\text{CuI}$  (0.23 mg, 0.0012 mmol) were added. After stirring the reaction mixture 1 h at room temperature  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) and 2N HCl (5 mL) were added. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 50 mL) and the combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL). The combined organic phases were dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and the solvent was removed in vacuo. Flash chromatography ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $R_f = 0.95$ ) gave **79** (34 mg, 68%) as a high viscous yellow oil.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 8.04$  (s, 4 H,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.57 (apparent s, AA'XX', 16 H,  $\text{H}_\beta$ ), 7.46 (half of AA'XX', 8 H,  $\text{H}_{\gamma-2,-6}$ ), 7.4–7.3 (2 AA'XX', 24 H,  $\text{H}_\delta$  and  $\text{H}_\delta'$ ), 6.86 (half of AA'XX', 8 H,  $\text{H}_{\gamma-3,-5}$ ), 4.32 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 4.01 (t,  $J = 6.2$  Hz, 8 H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3.13 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.38 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.76 (m, 12 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.58 (m, 12 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.5–1.2 (m, 84 H,  $\text{CH}_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 166.1$  ( $\text{CO}_2$ ), 159.3 ( $\text{C}_\alpha-4$ ), 158.9 ( $\text{C}_\gamma-4$ ), 137.2, 135.3 ( $\text{C}_\alpha-3,-5$ ,  $\text{C}_\beta-1$ ), 133.1 ( $\text{C}_\gamma-2,-6$ ), 132.3 ( $\text{C}_\alpha-2,-6$ ), 131.6–131.4 ((2 signals),  $\text{C}_\delta-2,-6$  and  $\text{C}_\delta-3,-5$  and  $\text{C}_\delta'-2,-6$  and  $\text{C}_\delta'-3,-5$ ), 131.37 ( $\text{C}_\beta-3,-5$ ), 129.3 ( $\text{C}_\beta-2,-6$ ), 126.6 ( $\text{C}_\alpha-1$ ), 125.2 ( $\text{C}_\delta-1$  or  $\text{C}_\delta-4$  and  $\text{C}_\delta'-1$  or  $\text{C}_\delta'-4$ ), 123.0 ( $\text{C}_\beta-4$ ), 120.6 ( $\text{C}_\delta-4$  or  $\text{C}_\delta-1$  and  $\text{C}_\delta'-4$  or  $\text{C}_\delta'-1$ ), 115.2 ( $\text{C}_\gamma-3,-5$ ), 114.8 ( $\text{C}_\gamma-1$ ), 93.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$  and  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta'$ ), 90.4 ( $\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 88.0 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{C}$ ), 82.0 ( $\text{Ar}_\delta\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$  and  $\text{Ar}_\delta'\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta'$ ), 80.2 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta$  and  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_\delta'$ ), 75.2

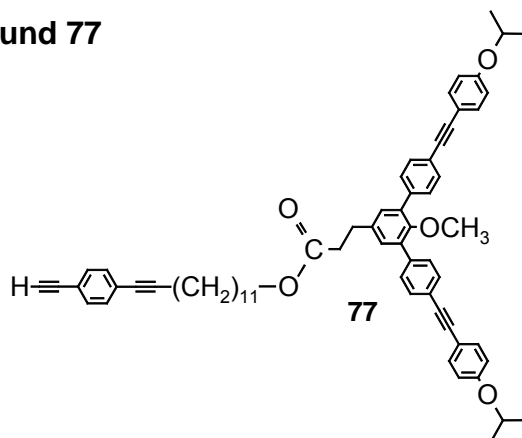
( $\text{Ar}_8\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CAr}_8$  and  $\text{Ar}_8'\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CAr}_8'$ ), 67.9 ( $\text{ArOCH}_2$ ), 65.3 ( $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ), 60.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 29.7-28.6 (11 signals,  $(\text{CH}_2)_7$ ), 26.0, 25.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_8$  and  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_8'$ ), 19.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_8$  and  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}_8'$ ). - FD-MS:  $m/z = 2735.3$  (68%,  $\text{M}^+$ ), 1368.8 (41%,  $\text{M}^{2+}$ ).

### 10.6.5 Model compound 75



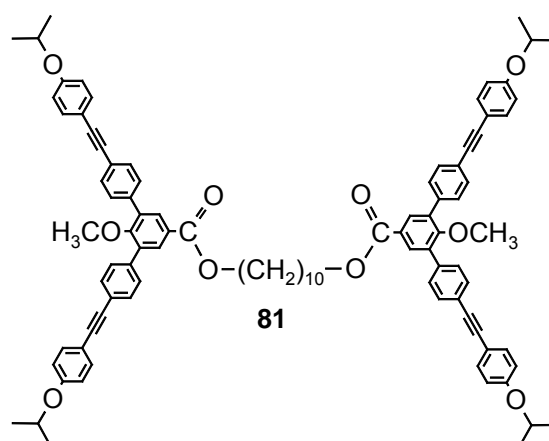
To a solution of 3-(4-Methoxyphenyl)propionic acid (**74**) (67 mg, 1.11 mmol), alkyne **70** (121 mg, 1.22 mmol) and DMAP (59 mg, 1.44 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.7 mL) EDC (0.086 g, 1.443 mmol) were added. The reaction mixture was stirred overnight.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) and 2N HCl (20 mL) were added and the organic phase was washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 40 mL). The combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) and dried ( $\text{MgSO}_4$ ). The solvent was removed in vacuo to give **75** (161 mg) as a white solid.

### 10.6.6 Model compound 77



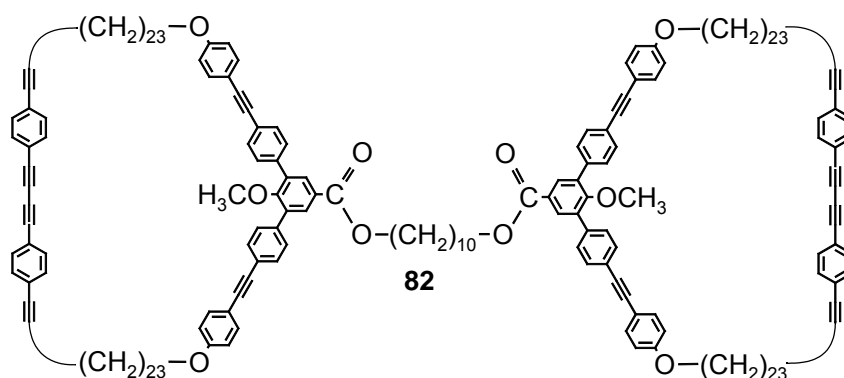
To a solution of model compound **76** (50 mg, 0.08 mmol), alkyne **70** (25 mg, 0.089 mmol) and DMAP (12 mg, 0.10 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) EDC (18 mg, 0.10 mmol) was added. The reaction mixture was stirred overnight.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) and 2N HCl (20 mL) were added and the organic phase was washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 40 mL). The combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) and dried ( $\text{MgSO}_4$ ). The solvent was removed in vacuo to give **77** (68 mg) as a white solid.

### 10.6.7 Model compound 81



To a solution of model compound **54** (50 mg, 0.08 mmol), decandiol (7 mg, 0.04 mmol) and DMAP (12 mg, 0.1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) EDC (22 mg, 0.12 mmol) was added. The reaction mixture was stirred overnight at 50 °C.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) and 2N HCl (20 mL) were added and the organic phase was washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 40 mL). The combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) and dried ( $\text{MgSO}_4$ ). The solvent was removed in vacuo to give **81** (48 mg) as a white solid.

### 10.6.8 Model compound 82

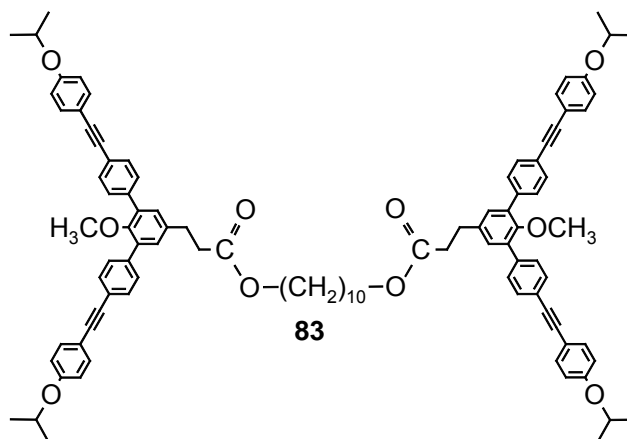


To a solution of acid **66b** (50 mg, 0.04 mmol), decandiol (3 mg, 0.02 mmol) and DMAP (5 mg, 0.04 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) EDC (9 mg, 0.05 mmol) was added. The reaction mixture was stirred overnight at 50 °C.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) and 2N HCl (20 mL) were added and the organic phase was washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 40 mL). The combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



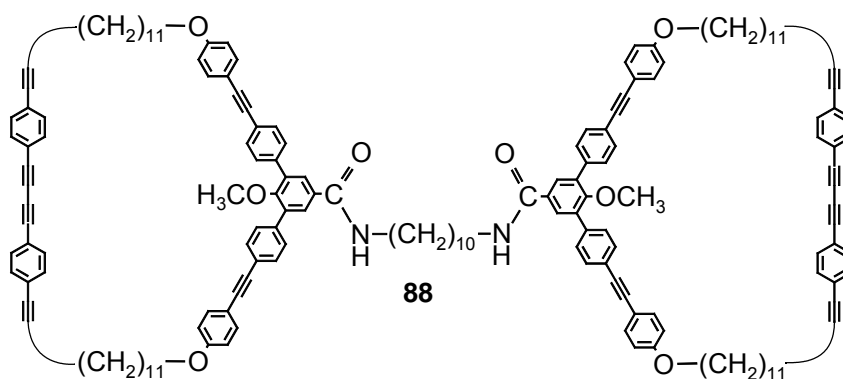
(40 mL) and dried ( $\text{MgSO}_4$ ). The solvent was removed in vacuo to give **82** (56 mg) as a slightly yellow solid.

### 10.6.9 Model compound **83**



To a solution of model compound **76** (50 mg, 0.08 mmol), decandiol (7 mg, 0.04 mmol) and DMAP (11 mg, 0.09 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) EDC (21 mg, 0.12 mmol) was added. The reaction mixture was stirred overnight at 50 °C.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) and 2N HCl (20 mL) were added and the organic phase was washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 40 mL). The combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) and dried ( $\text{MgSO}_4$ ). The solvent was removed in vacuo to give **83** (53 mg) as a viscous liquid.

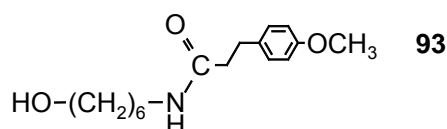
### 10.6.10 Model compound **88**



To a solution of acid **66a** (50 mg, 0.05 mmol), 1,10-Diaminododecan (4 mg, 0.02 mmol) and DMAP (6.7 g, 0.05 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL), DMF (1.5 mL) and

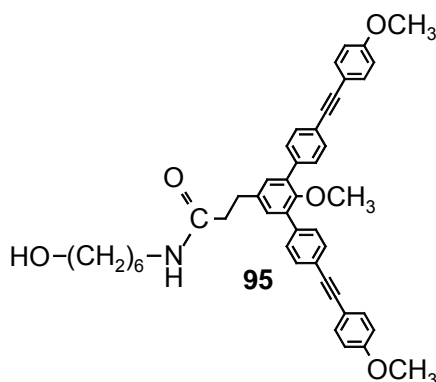
THF (3 mL) EDC (12.3 g, 0.08 mmol) was added. The reaction mixture was stirred overnight at 50 °C. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) and 2N HCl (25 mL) were added and the organic phase was washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL). The combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo to give **88** (63 mg) as a white solid.

#### 10.6.11 Model compound 93



To a solution of 3-(4-Methoxyphenyl)propionic acid (**74**) (200 mg, 1.11 mmol), Hexanolamin **87** (260 mg, 2.22 mmol) and DMAP (14 mg, 0.11 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) EDC (259 mg, 1.44 mmol) was added. The reaction mixture was stirred overnight. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) and 2N HCl (20 mL) were added and the organic phase was washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 40 mL). The combined aqueous phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo to give **93** (244 mg) as a white solid.

#### 10.6.12 Model compound 95

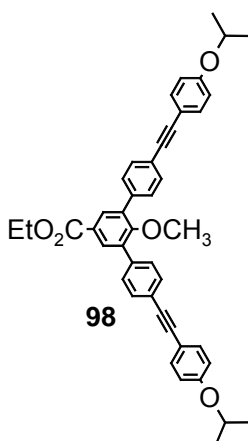


A solution of model compound **94** (20 mg, 0.03 mmol), Hexanolamin **89** (8 mg, 0.07 mmol) and DMAP (9 mg, 0.007 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) was prepared. For dissolving all components, the solution was heated a little. To the clear solution EDC (8 mg, 0.04 mmol) was added. The reaction mixture was stirred overnight

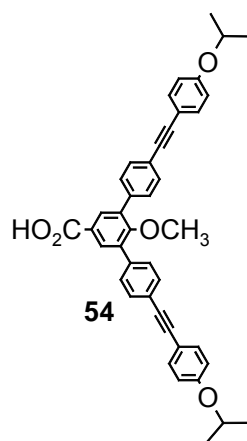
at room temperature.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) and 2N HCl (20 mL) were added and the organic phase was washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 40 mL). The combined aqueous phases were extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) and dried ( $\text{MgSO}_4$ ). The solvent was removed in vacuo to give (22 mg) as a white solid.

## 10.7 Synthesis of model compounds

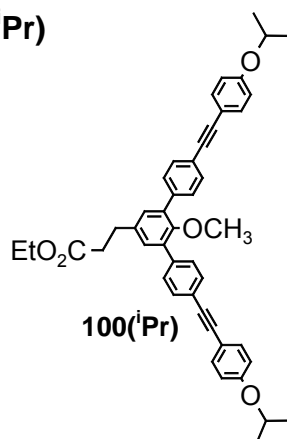
### 10.7.1 Model compound 98



Methyl iodide (0.10 mL, 1.58 mmol) was added to a suspension of **97** (500 mg, 0.79 mmol) and potassium carbonate (218 mg, 1.58 mmol) in N,N-dimethylformamide (13.6 mL). The reaction mixture was stirred at 40 °C overnight. The product was precipitated via the addition of water (100 ml). The precipitate was filtered off and washed with water. Drying over  $\text{P}_2\text{O}_5$  in vacuo gave **98** (440 mg, 86%) as a white solid. M.p.: 180.1 – 180.7 °C. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  = 8.04 (s, 2 H,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.59 (apparent s, AA'XX', 8 H,  $\text{H}_\beta$ ), 7.46 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_{\gamma-2,-6}$ ), 6.85 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_{\gamma-3,-5}$ ), 4.57 (sept,  $J$  = 6.0 Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.39 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 3.21 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.39 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.34 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  = 166.0 ( $\text{CO}_2$ ), 158.7 ( $\text{C}_{\gamma-4}$ ), 158.1 ( $\text{C}_{\alpha-4}$ ), 132.2, 135.2 ( $\text{C}_{\alpha-3,-5}$ ,  $\text{C}_{\beta-1}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\gamma-2,-6}$ ), 131.7 ( $\text{C}_{\alpha-2,-6}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\beta-3,-5}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\beta-2,-6}$ ), 126.5 ( $\text{C}_{\alpha-1}$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\beta-4}$ ), 115.7 ( $\text{C}_{\gamma-3,-5}$ ), 114.9 ( $\text{C}_{\gamma-1}$ ), 90.3 ( $\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 87.8 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{C}$ ), 69.9 ( $\text{OCH}$ ), 61.1 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 60.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 22.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 14.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{O}_5$  (648.797): C 81.46, H 6.21; found C 81.51, H 6.31. - FD-MS:  $m/z$  = 648.1 (100%,  $\text{M}^+$ ).

10.7.2 Model acid **54**

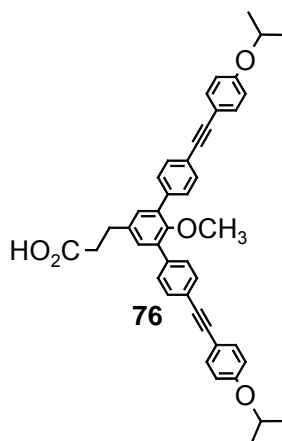
To a solution of **98** (2.20 g, 3.39 mmol) in THF (22.0 L) and Ethanol (32.0 mL) was added an aqueous 10N NaOH (7.30 mL). Upon the addition of NaOH, a white precipitate formed. The suspension was stirred for 3 h while the precipitate disappeared. 2N HCl (30 mL) was added and the precipitate was filtered off and washed with water. Drying over P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> in vacuo gave **54** (2.0 g, 95%) as a white solid. M.p.: 229.0 °C. - <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 8.12 (s, 2 H, H <sub>$\alpha$</sub> ), 7.60 (apparent s, AA'XX', 8 H, H <sub>$\beta$</sub> ), 7.47 (half of AA'XX', 4 H, H <sub>$\gamma$</sub> -2,-6), 6.86 (half of AA'XX', 4 H, H <sub>$\gamma$</sub> -3,-5), 4.57 (sept,  $J$  = 6.1 Hz, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.23 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 1.34 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 171.3 (CO<sub>2</sub>), 159.7 (C <sub>$\alpha$</sub> -4), 158.1 (C <sub>$\gamma$</sub> -4), 137.0, 135.4 (C <sub>$\alpha$</sub> -3,-5, C <sub>$\beta$</sub> -1), 133.1 (C <sub>$\gamma$</sub> -2,-6), 132.4 (C <sub>$\alpha$</sub> -2,-6), 131.4 (C <sub>$\beta$</sub> -3,-5), 129.2 (C <sub>$\beta$</sub> -2,-6), 125.2 (C <sub>$\alpha$</sub> -1), 123.1 (C <sub>$\beta$</sub> -4), 115.8 (C <sub>$\gamma$</sub> -3,-5), 115.0 (C <sub>$\gamma$</sub> -1), 90.4 (C≡C-Ar <sub>$\gamma$</sub> ), 87.8 (Ar <sub>$\beta$</sub> -C≡C), 70.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 60.7 (OCH<sub>3</sub>), 22.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> (620.743): C 81.27, H 5.85; found C 80.86, H 5.90. - FD-MS:  $m/z$  = 620.5 (100%, M<sup>+</sup>), 310.7 (5%, M<sup>2+</sup>).

10.7.3 Model compound **100**(<sup>i</sup>Pr)

Methyl iodide (0.46 mL, 7.54 mmol) was added to a suspension of **99**(<sup>i</sup>Pr) (1.00 g, 1.51 mmol) and potassium carbonate (1.04 g, 7.54 mmol) in N,N-

dimethylformamide (18 mL). The reaction mixture was stirred at 40 °C overnight. The product was precipitated via the addition of water (100 ml). The precipitate was filtered off and washed with water. Drying over P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in vacuo gave **100**(<sup>i</sup>Pr) (979 mg, 96%) as a beige coloured solid. M.p.: 146.5 – 174.1 °C. - <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 7.57 (apparent s, AA'XX', 8 H, H <sub>$\beta$</sub> ), 7.46 (half of AA'XX', 4 H, H <sub>$\gamma$ -2,-6</sub>), 7.18 (s, 2 H, H <sub>$\alpha$</sub> ), 6.85 (half of AA'XX', 4 H, H <sub>$\gamma$ -3,-5</sub>), 4.57 (sept,  $J$  = 6.1 Hz, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.13 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.13 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.99 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar <sub>$\alpha$</sub> ), 2.67 (t,  $J$  = 8.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar <sub>$\alpha$</sub> ), 1.34 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 172.7 (CO<sub>2</sub>), 158.0 (C <sub>$\gamma$ -4</sub>), 153.3 (C <sub>$\alpha$ -4</sub>), 138.1 (C <sub>$\alpha$ -3,-5</sub>), 136.6, 135.1 (C <sub>$\alpha$ -1</sub>, C <sub>$\beta$ -1</sub>), 133.1 (C <sub>$\gamma$ -2,-6</sub>), 131.2, 130.1 (C <sub>$\alpha$ -2,-6</sub>, C <sub>$\beta$ -3,-5</sub>), 129.2 (C <sub>$\beta$ -2,-6</sub>), 122.5 (C <sub>$\beta$ -4</sub>), 115.7 (C <sub>$\gamma$ -3,-5</sub>), 115.0 (C <sub>$\gamma$ -1</sub>), 90.0 (C $\equiv$ CAr <sub>$\gamma$</sub> ), 87.9 (Ar <sub>$\beta$</sub> C $\equiv$ C), 69.9 (OCH), 60.5 (Ar <sub>$\alpha$</sub> OCH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) (Seen from dept 135 spectra), 35.9 (Ar <sub>$\alpha$</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.4 (Ar <sub>$\alpha$</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub> (676.851): C 81.63, H 6.55; found C 80.95, H 7.02; (A correct elemental analysis was not obtained). - FD-MS:  $m/z$  = 676.1 (100%, M<sup>+</sup>), 338.1 (2%, M<sup>2+</sup>).

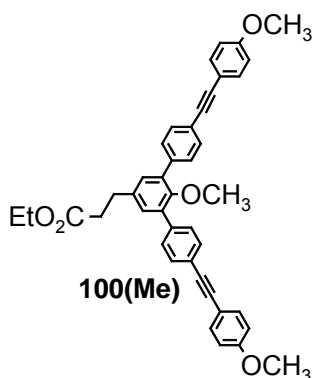
#### 10.7.4 Model acid 76



To a solution of **100**(<sup>i</sup>Pr) (767 mg, 1.13 mmol) in THF (20 mL) and ethanol (4 mL) an aqueous solution of 10N NaOH (2.41 mL) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. Through the addition of 2N HCl (100 mL) the product precipitated. The precipitate was filtered off and washed with water. Drying over P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in vacuo gave **76** (512 mg,

70%) of a beige coloured solid. M.p.: 188.0 – 189.1 °C. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  = 7.56 (apparent s, AA'XX', 8 H,  $\text{H}_\beta$ ), 7.45 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_{\gamma-2,-6}$ ), 7.19 (s, 2 H,  $\text{H}_\alpha$ ), 6.85 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_{\gamma-3,-5}$ ), 4.57 (sept,  $J$  = 6.1 Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.13 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.00 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}_\alpha$ ), 2.74 (t,  $J$  = 8.1 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}_\alpha$ ), 1.34 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  = 178.3 ( $\text{CO}_2$ ), 158.0 ( $\text{C}_{\gamma-4}$ ), 153.5 ( $\text{C}_\alpha-4$ ), 138.0 ( $\text{C}_\alpha-3,-5$ ), 136.1, 135.2 ( $\text{C}_\alpha-1$ ,  $\text{C}_\beta-1$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\gamma-2,-6}$ ), 131.3, 130.1 ( $\text{C}_\alpha-2,-6$ ,  $\text{C}_\beta-3,-5$ ), 129.2 ( $\text{C}_\beta-2,-6$ ), 122.5 ( $\text{C}_\beta-4$ ), 115.7 ( $\text{C}_{\gamma-3,-5}$ ), 115.0 ( $\text{C}_{\gamma-1}$ ), 90.1 ( $\text{C}\equiv\text{CAr}_\gamma$ ), 87.9 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{C}$ ), 70.0 ( $\text{OCH}$ ), 60.5 ( $\text{Ar}_\alpha\text{OCH}_3$ ), 35.5 ( $\text{Ar}_\alpha\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{Ar}_\alpha\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 22.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{O}_5$  (648.797): C 81.46, H 6.21; found C 81.56, H 6.23. - FD-MS:  $m/z$  = 648.2 (100%,  $\text{M}^+$ ), 324.0 (7%,  $\text{M}^{2+}$ ).

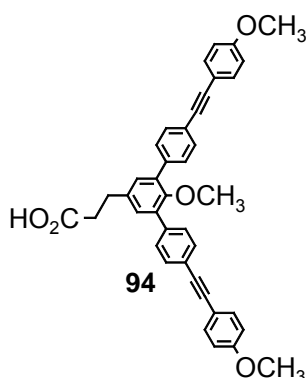
### 10.7.5 Model compound 100(Me)



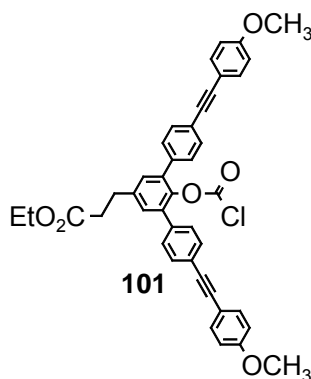
Methyl iodide (0.43 mL, 6.83 mmol) was added to a solution of **99(Me)** (829 mg, 1.37 mmol) and potassium carbonate (940 mg, 6.83 mmol) in THF (15 mL) and N,N-dimethylformamide (15 mL). The reaction mixture was stirred at 40 °C overnight. Through the addition of water (70 mL) the product precipitated. The precipitate was filtered off and washed with water. Drying over  $\text{P}_2\text{O}_5$  in vacuo gave **100(Me)** (728 mg, 86%) as a white solid. M.p.: 164.5 – 165.3 °C. -  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  = 7.57 (apparent s, AA'XX', 8 H,  $\text{H}_\beta$ ), 7.48 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_{\gamma-2,-6}$ ), 7.18 (s, 2 H,  $\text{H}_\alpha$ ), 6.88 (half of AA'XX', 4 H,  $\text{H}_{\gamma-3,-5}$ ), 4.13 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 3.82 (s, 6 H,  $\text{Ar}_\gamma\text{OCH}_3$ ), 3.13 (s, 3 H,  $\text{Ar}_\alpha\text{OCH}_3$ ), 2.99 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}_\alpha$ ), 2.67 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}_\alpha$ ), 1.22 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  = 172.8 ( $\text{CO}_2$ ), 159.6 ( $\text{C}_{\gamma-4}$ ), 153.3 ( $\text{C}_\alpha-4$ ), 138.1

(C $_{\alpha}$ -3,-5), 136.6, 135.1 (C $_{\alpha}$ -1, C $_{\beta}$ -1), 133.0 (C $_{\gamma}$ -2,-6), 131.3, 130.2 (C $_{\alpha}$ -2,-6, C $_{\beta}$ -3,-5), 129.2 (C $_{\beta}$ -2,-6), 122.4 (C $_{\beta}$ -4), 115.4 (C $_{\gamma}$ -1), 114.0 (C $_{\gamma}$ -3,-5), 89.9 (C $\equiv$ CAr $_{\gamma}$ ), 88.1 (Ar $_{\beta}$ C $\equiv$ C), 60.5 (Ar $_{\alpha}$ OCH $_3$ , CO $_2$ CH $_2$ ) (Seen from dept 135 spectra), 55.3 (Ar $_{\gamma}$ OCH $_3$ ), 35.9 (Ar $_{\alpha}$ CH $_2$ CH $_2$ ), 30.4 (Ar $_{\alpha}$ CH $_2$ CH $_2$ ), 14.2 (CH $_2$ CH $_3$ ). - Elemental analysis (%) calcd for C $_{42}$ H $_{36}$ O $_5$  (620.743): C 81.27, H 5.84; found C 81.21, H 5.87. - FD-MS:  $m/z$  = 620.1 (100%, M $^+$ ).

### 10.7.6 Model acid 94



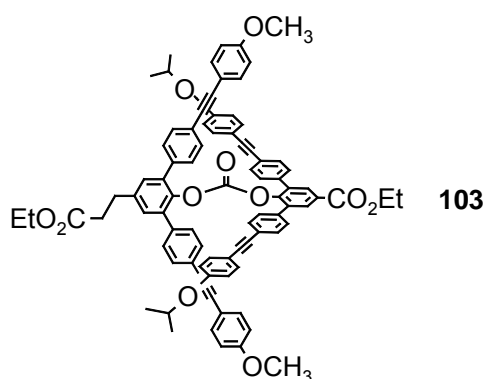
To a solution of **100(Me)** (637 mg, 1.08 mmol) in THF (16 mL) and ethanol (4 mL) a aqueous solution of 10N NaOH (2 mL) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. Through the addition of 2N HCl (50 mL) the product precipitated. The precipitate was filtered off and washed with water. Drying over P $_2$ O $_5$  in vacuo gave **94** (577 mg, 95%) as a colourless solid. M.p.: 248.1 – 249.2 °C. -  $^1$ H NMR:  $\delta$  = 7.56 (apparent s, AA'XX', 8 H, H $_{\beta}$ ), 7.47 (half of AA'XX', 4 H, H $_{\gamma}$ -2,-6), 7.19 (s, 2 H, H $_{\alpha}$ ), 6.87 (half of AA'XX', 4 H, H $_{\gamma}$ -3,-5), 3.82 (s, 6 H, Ar $_{\gamma}$ OCH $_3$ ), 3.13 (s, 3 H, Ar $_{\alpha}$ OCH $_3$ ), 2.00 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, CH $_2$ CH $_2$ Ar $_{\alpha}$ ), 2.73 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 2 H, CH $_2$ CH $_2$ Ar $_{\alpha}$ ). -  $^{13}$ C NMR:  $\delta$  = 176.4 (CO $_2$ ), 159.7 (C $_{\gamma}$ -4), 153.5 (C $_{\alpha}$ -4), 138.1 (C $_{\alpha}$ -3,-5), 136.2, 135.2 (C $_{\alpha}$ -1, C $_{\beta}$ -1), 133.1 (C $_{\gamma}$ -2,-6), 131.3, 130.1 (C $_{\alpha}$ -2,-6, C $_{\beta}$ -3,-5), 129.2 (C $_{\beta}$ -2,-6), 122.5 (C $_{\beta}$ -4), 115.4 (C $_{\gamma}$ -1), 114.0 (C $_{\gamma}$ -3,-5), 89.9 (C $\equiv$ CAr $_{\gamma}$ ), 88.1 (Ar $_{\beta}$ C $\equiv$ C), 60.5 (Ar $_{\alpha}$ OCH $_3$ ), 55.3 (Ar $_{\gamma}$ OCH $_3$ ), 35.2 (Ar $_{\alpha}$ CH $_2$ CH $_2$ ), 30.2 (Ar $_{\alpha}$ CH $_2$ CH $_2$ ). - Elemental analysis (%) calcd for C $_{40}$ H $_{32}$ O $_5$  (592.690): C 81.06, H 5.44; found C 80.92, H 5.48. - FD-MS:  $m/z$  = 592.1 (100%, M $^+$ ), 296.6 (3%, M $^{2+}$ ).

10.7.7 Chloroformiate **101**

Phosgen (0.15 mL, 2.17 mmol) was trapped in a flask, cooled with isopropanol / CO<sub>2</sub> and dissolved in THF (2 mL). At room temperature **99(Me)** (200 mg, 0.33 mmol) and N, N'-diisopropylethylamine (0.1 mL, 0.47 mmol) were added and a white precipitate formed. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After the addition of diethyl ether (40 mL) and 2N HCl (40 mL), the organic phase was washed with 2N HCl (3 x 25 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (25 mL). The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuo. The product was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and washed with water (3 x 50 mL) for remaining residual amine. The experiment gave **101** (213 mg, 97%) of a colourless solid. M.p.: 101 °C. - <sup>1</sup>H NMR: δ = 7.58 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ</sub>-2,-6), 7.48 and 7.43 (AA'XX', 4 H each, H<sub>β</sub>), 7.26 (s, 2 H, H<sub>α</sub>), 6.88 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ</sub>-3,-5), 4.13 (q, J = 7.2 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.82 (s, 6 H, Ar<sub>γ</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.00 (t, J = 7.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar<sub>α</sub>), 2.68 (t, J = 7.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar<sub>α</sub>), 1.22 (t, J = 7.0 Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 172.4 (CO<sub>2</sub>), 159.8 (C<sub>γ</sub>-4), 148.9 (OCOCl), 144.2 (C<sub>α</sub>-4), 140.5 (C<sub>α</sub>-1), 135.7, 134.7 (C<sub>α</sub>-3,-5, C<sub>β</sub>-1), 133.1 (C<sub>γ</sub>-2,-6), 131.7, 130.3 (C<sub>α</sub>-2,-6, C<sub>β</sub>-3,-5), 128.9 (C<sub>β</sub>-2,-6), 123.5 (C<sub>β</sub>-4), 115.2 (C<sub>γ</sub>-1), 114.0 (C<sub>γ</sub>-3,-5), 90.5 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 87.7 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 60.6 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.3 (Ar<sub>γ</sub>OCH<sub>3</sub>), 35.6 (Ar<sub>α</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.4 (Ar<sub>α</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>42</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>Cl (683.199): C 75.39, H 4.97; found C 74.74, H 5.54. (A correct elemental analysis was not obtained causes by the residual amine in the product.) - FD-MS: m/z = 668.6 (100%, M<sup>+</sup>), 334.4 (24%. M<sup>2+</sup>), 606.7 (38% M<sup>+</sup> of **99(Me)**), 303.3 (1% M<sup>2+</sup> of **99(Me)**).



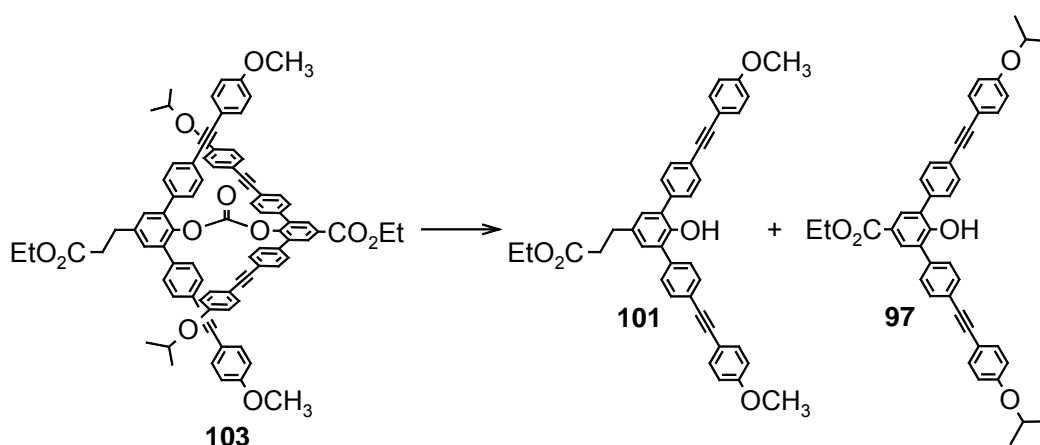
## 10.7.8 Model carbonate 103



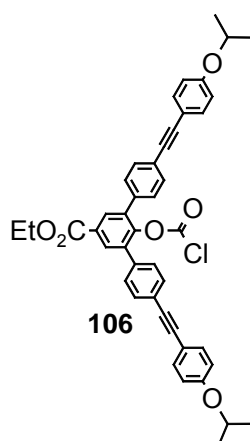
To a suspension of sodium hydride (60% suspension in mineral oil, 3.9 mg, 0.16 mmol) in THF (25 mL) **97** (0.095 g, 0.149 mmol) was added. The colour of the mixture changed to green-yellow caused by the formation of the phenolate and development of a gas was observed. Then the chloroformate (100 mg, 0.15 mmol) was added. After stirring the reaction mixture at room temperature overnight, diethyl ether (75 mL) and 2N HCl (50 mL) were added. The organic phase was washed with 2N HCl (3 x 50 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (1 x 50 mL). The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuo to give **103** (199 mg) as a slightly yellow solid. <sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  = 7.87 (s, 2 H, H <sub>$\alpha$</sub>  of unspaced ester), 7.58 and 7.57 (2 half of AA'XX', each 4 H, H <sub>$\gamma$</sub> -2,-6), 7.4-7.2 (m, 32 H, H <sub>$\beta$</sub> , H <sub>$\delta$</sub> ), 7.02 (s, 2 H, H <sub>$\alpha$</sub>  of spaced ester), 6.90 and 6.88 (2 half of AA'XX', each 4 H, H <sub>$\gamma$</sub> -3,-5), 4.59 (sept. 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.32 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> of unspaced ester), 4.07 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> of spaced ester), 3.84 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.82 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub> of symmetrical carbonate **104**), 2.89 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar <sub>$\alpha$</sub> ), 2.57 (t,  $J$  = 8.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar <sub>$\alpha$</sub> ), 1.37 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, Ar <sub>$\alpha$</sub> CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.16 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, Ar <sub>$\alpha$</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  = 172.5 (Ar <sub>$\alpha$</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 165.4 (Ar <sub>$\alpha$</sub> CO<sub>2</sub>), 159.6 (C <sub>$\gamma$</sub> -4 of Ar <sub>$\gamma$</sub> OCH<sub>3</sub>), 158.1 (C <sub>$\gamma$</sub> -4 of Ar <sub>$\gamma$</sub> OiPr), 148.2 (CO<sub>3</sub>), 147.3 (C <sub>$\alpha$</sub> -4 of Ar <sub>$\alpha$</sub> CO<sub>2</sub>), 142.4 (C <sub>$\alpha$</sub> -1 of Ar <sub>$\alpha$</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 139.3 (C <sub>$\alpha$</sub> -4 of Ar <sub>$\alpha$</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 135.5, 135.7, 135.4, 134.9 (C <sub>$\alpha$</sub> -3,-5, C <sub>$\beta$</sub> -1), 133.20, 133.17 (C <sub>$\gamma$</sub> -2,-6), 131.7, 131.6 (C <sub>$\beta$</sub> -3,-5), 131.6 (C <sub>$\alpha$</sub> -2,-6 of Ar <sub>$\alpha$</sub> CO<sub>2</sub>), 130.5 (C <sub>$\alpha$</sub> -2,-6 of Ar <sub>$\alpha$</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 129.1 (C <sub>$\alpha$</sub> -1 of Ar <sub>$\alpha$</sub> CO<sub>2</sub>), 128.6 (C <sub>$\beta$</sub> -2,-6), 123.2, 122.7 (C <sub>$\beta$</sub> -4), 115.8 (C <sub>$\gamma$</sub> -3,-5 of Ar <sub>$\gamma$</sub> OiPr), 115.6, 115.2 (C <sub>$\gamma$</sub> -1), 114.0 (C <sub>$\gamma$</sub> -3,-5 of Ar <sub>$\gamma$</sub> OCH<sub>3</sub>), 90.6, 90.3 (C $\equiv$ CAr <sub>$\gamma$</sub> ),

88.5, 88.3 ( $\text{Ar}_\beta\text{C}\equiv\text{C}$ ), 70.0 ( $\text{OCH}$ ), 61.2, 60.5 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 55.3 ( $\text{Ar}_\gamma\text{OCH}_3$ ), 35.5 ( $\text{Ar}_\alpha\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{Ar}_\alpha\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 22.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 14.3 ( $\text{Ar}_\alpha\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). - Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{85}\text{H}_{70}\text{O}_{11}$  (1267.481): C 80.55, H 5.57; found C 80.16, H 5.86. - FD-MS:  $m/z = 1268.6$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 633.7 (19%,  $\text{M}^{2+}$ ), 1239.5 (8%,  $\text{M}^+$  of the symmetrical carbonate **104**), 620.1 (1%  $\text{M}^{2+}$  of the symmetrical carbonate **104**).

### 10.7.9 Cleaving the model carbonate **103**



To a solution of unsymmetrical carbonate **103** (21 mg, 0.02 mmol) in THF (1 mL) 1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NF (0.2 mL, 0.2 mmol) was added. After stirring the reaction mixture overnight at 50 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) was added. The organic phase was washed with water (3 x 40 mL). The combined organic phases were extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed in vacuo to give a mixture of **101** and **97** (22 mg).

10.7.10 Chloroformiate **106** of the model compound

Phosgene (0.05 mL, 0.8 mmol) was trapped in a flask, cooled with isopropanol / CO<sub>2</sub> and dissolved in THF (1 mL). At room temperature **97** (100 mg, 0.16 mmol) and N, N'-diisopropylethylamine (0.04 mL, 0.23 mmol) were added and a white precipitate was formed. The reaction mixture was stirred 3 h at room temperature. After the addition of diethyl ether (75 mL) and 2N HCl (50 mL), the organic phase was washed with 2N HCl (3 x 50 mL) and water (3 x 50 mL) and the combined aqueous phases were extracted with diethyl ether (3 x 50 mL). The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuo. The experiment gave **106** (110 mg, 98%) as a slightly yellow solid. M.p.: 164.5 – 166.0 °C. - <sup>1</sup>H NMR: δ = 8.11 (s, 2 H, H<sub>α</sub>), 7.99 (s, 2 H, H<sub>α</sub>, of **97**), 7.61 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-2,-6</sub>), 7.46 (AA'XX', 8 H, H<sub>β</sub>), 6.85 (half of AA'XX', 4 H, H<sub>γ-3,-5</sub>), 5.78 (s, 1 H, Ar<sub>α</sub>OH, of **97**), 4.57 (sept., J = 6.1 Hz, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.41 (q, J = 7.2 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40 (t, J = 7.3 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (d, J = 6.1 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C NMR: δ = 165.2 (CO<sub>2</sub>), 158.2 (C<sub>γ-4</sub>), 148.7 (OCOCl), 148.3 (C<sub>α-4</sub>), 135.2 (C<sub>β-1</sub>), 134.9 (C<sub>α-3,-5</sub>), 133.1 (C<sub>γ-2,-6</sub>), 131.8 (C<sub>β-3,-5</sub>), 131.6 (C<sub>α-2,-6</sub>), 130.2 (C<sub>α-1</sub>), 128.9 (C<sub>β-2,-6</sub>), 124.1 (C<sub>β-4</sub>), 115.8 (C<sub>γ-3,-5</sub>), 114.7 (C<sub>γ-1</sub>), 90.9 (C≡CAr<sub>γ</sub>), 87.5 (Ar<sub>β</sub>C≡C), 70.0 (OCH), 61.6 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). - Elemental analysis (%) calcd for C<sub>44</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>Cl (697.225): C 75.80, H 5.35; found C 75.07, H 5.96 (A correct elemental analysis was not obtained because of the hydrolyzed compound **97** in the product). - FD-MS: m/z = 689.7 (100%, M<sup>+</sup>), 348.3 (5%, M<sup>2+</sup>), 634.7 (12%, M<sup>+</sup> **97**),

## 11. Anhang

Die Bezeichnung der H- und C-Atome der Benzolringe in den hergestellten Moleküle erfolgt ausgehend von der Benzoesäureeinheit mit den griechischen Buchstaben  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ . Die Nummerierung der C-Atome wird so vorgenommen, dass das erste C-Atom das der Benzoesäureeinheit am nächsten liegende ist.

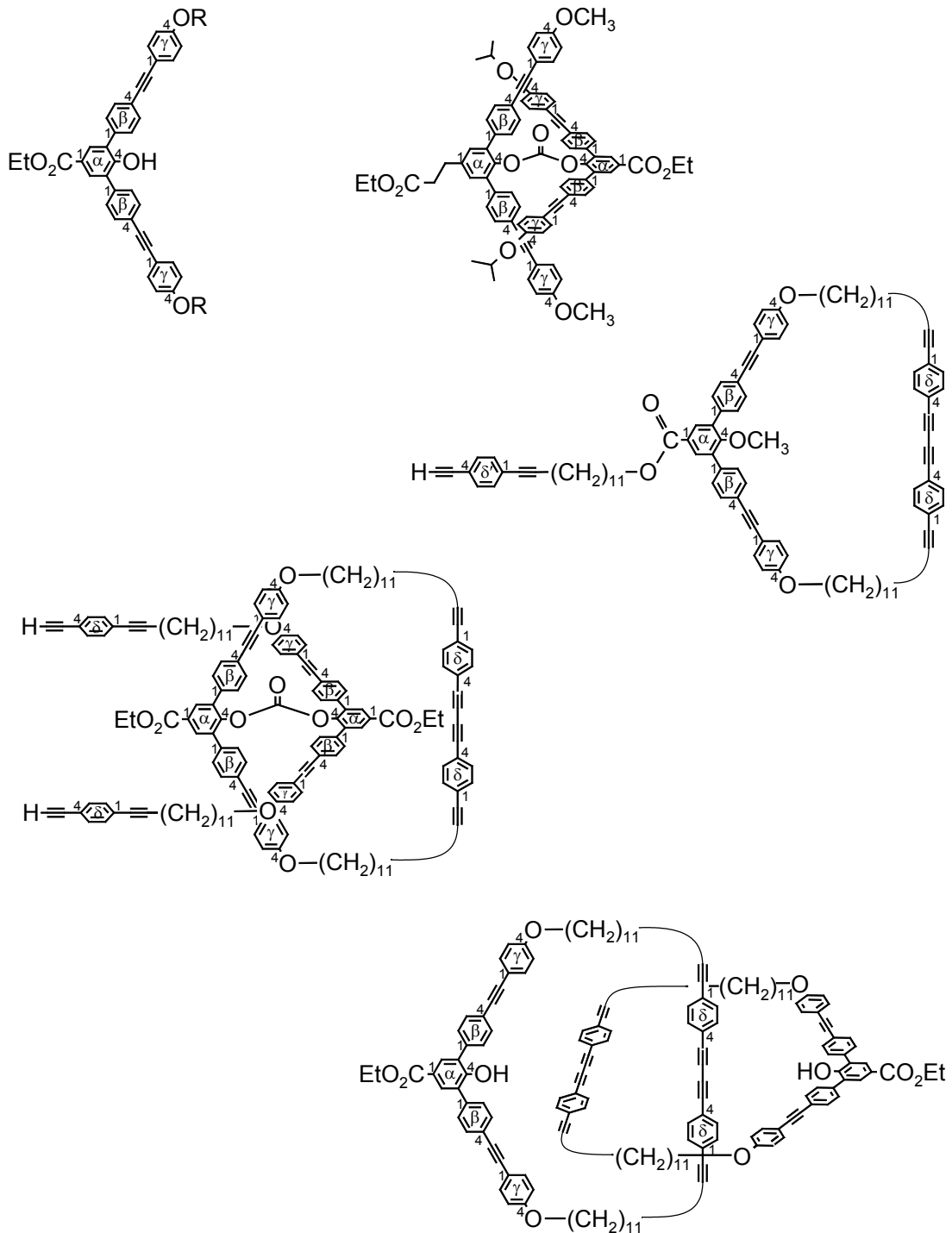


Abbildung 11-1: Nomenklatur der H- und C-Atome

## 12. Literatur und Anmerkungen

- [1] E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4433.
- [2] N. J. Turro, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 872.
- [3] H. L. Frisch, E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789.
- [4] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.
- [5] W. R. Wikoff, L. Liljas, R. L. Duda, H. Tsuruta, W. R. Hendrix, J. E. Johnson, *Science* **2000**, *289*, 2129.
- [6] G. Schill, *Academic Press, New York* **1971**.
- [7] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1374 – 1362.
- [8] G. Schill, *Academic Press, New York* **1971**.
- [9] (a) R. P. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404; (b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242; (c) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725; (d) P. R. Ashton, V. Baldoni, V. Balzani, C. G. Claessens, A. Credi, H. D. A. Hoffmann, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1121 ; (e) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Cordova, L. A. Godinez, T. T. Goodnow, A. E. Kailer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Specer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am Chem, Soc.* **1995**, *117*, 1271.
- [10] A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzenbach, F. M. Henglein, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *613*, 185.
- [11] (a) R. S. Wylie, D. H. Macartney, *J. Am Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3136; (b) G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner, S. Kubik, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 729; (c) H. Ogino, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 683; (d) G. Schill, N. Schweickert, H. Fritz, W. Vetter, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 961; (e) J. S. Manka, D. S. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2440.
- [12] (a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795; (b) C. O. Dietrich-Buchecker, C. Hemmert, A. K. Khemiss, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8002; (c) C. O. Dietrich-Buckecker, J. P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503; (d) J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319; (e) J. M. Kern, J. P. Sauvage, J. L. Weinmann, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10921.

- [13] (a) R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 966; (b) F. Vögtle, T. Dünwald, T. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 451; (c) S. Baumann, R. Jäger, F. Ahuis, B. Kray, F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 761.
- [14] C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303.
- [15] (a) A.G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1324; (b) A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J.P. Smart, M.D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1327.
- [16] (a) G. Schill, C. Zürcher, *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 40; (b) G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 67.
- [17] A. Godt, Ö. Ünsal, V. Enkelmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3522.
- [18] Ö. Ünsal, A. Godt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1728.
- [19] Die Zahl in den eckigen Klammern repräsentiert die Anzahl der topologisch verknüpften Ringe im Catenan.
- [20] Zitat von A. Godt.
- [21] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795.
- [22] (a) D. Muscat, A. Witte, W. Köhler, K. Müllen, Y. Geerts, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *32*, 1737; (b) D. Muscat, W. Kähler, H. J. Räder, K. Martin, B. Müller, K. Müllen, Y. Geerts, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1737.
- [23] (a) J. L. Weidmann, J. M. Kern, J. P. Sauvage, Y. Geerts, D. Muscat, K. Müllen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1243; (b) J. L- Weidmann, J. M. Kern, J. P. Sauvage, D. Muscat, D. Mullins, W. Köhler, C. Rosenauer, H. J. Räder, K. Martin, Y. Geerts, *Chem. Eur. J.* **1999**, 1841.
- [24] S. Menzer, A. J. P. White, D. J. Williams, M. Belohradsky, C. Hamers, F. M. Raymo, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Macromolecules* **1998**, *31*, 295.
- [25] Ö. Ünsal, *Dissertationsschrift*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1999**.
- [26] D. Song, *Diplomarbeit*, Freie Universität Berlin, **2000**.
- [27] A. Godt, Ö. Ünsal, S. Duda, J. Thiel, M. Roos, *Chem. Eur. J.* angenommen.
- [28] S. Duda, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **1999**.
- [29] (a) A. Sharma, S. Chattopadhyay, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6128; (b) K. Mori, H. Tomioka, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1011; (c) P. Dussault, I. Q. Lee, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 218.

- [30] Dazu wurde Trimethylsilylacetylen in THF vorgelegt und bei einer Temperatur von  $-60^{\circ}\text{C}$  langsam Butyllithium zugegeben. Während des Auftauens der Reaktionsmischung wurde bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  DMPU und das O-silylierte Bromundecanol zugegeben. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht erfolgte die Aufarbeitung mit einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und Wasser analog zu der Reaktionsführung mit Lithiumacetylid.
- [31] (a) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagiwara, *Synthesis* **1980**, 672; (b) K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Vol. 3, 521; (c) P. Fitton, A. E. Rick, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 287; (d) G. W. Gray, M. Hird, D. Lacey, K. J. Toyne, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 2041; (e) T. C. Bedard, J. S. Moore. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10662; (f) S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2917.
- [32] (a) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2632; (b) K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, 3, 521.
- [33] H. Kukula, S. Veit, A. Godt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 277.
- [34] Unveröffentlichtes Ergebnis von J. Thiel und A. Godt (Dimersierung von  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{23}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ )
- [35] Unveröffentlichtes Ergebnis von A. Godt und J. Thiel.
- [36] (a) R. Singh, G. Just, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4453; (b) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, K. Öfele, C. Broßmer, M. Beller, H. Fischer, *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical* **1996**, 108, 51; (c) H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259; (d) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253.
- [37] (a) B. M. Trost, M. T. Sorum, C. Chan, A. E. Harms, G. Rührter, *J. Am. Chem. Soc.* 1007, 119, 698; (b) H. Kukula, S. Veit, A. Godt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 277.
- [38] *Tetrahedron* **1996**, 52, 5511.
- [39] (a) O. Mitsunobu, M. Yamada, *Bull Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 2380; (b) M. S. Manhas, W. H. Hoffman, B. Lal, A. K. Bose, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 461.

- [40] Lancaster-Katalog **2000 – 2001**, 720 und darin enthaltene Literatur: Z. B.:  
(a) A: B. Smith, R. A. Rivero, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1272; (b) D. A: Hughes, R. A. Reamer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2967; (c) A. O. Stewart, D. W. Brooks, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5020.
- [41] Mündliche Mitteilung von I. Bientinesi.
- [42] A. Godt, Ö. Ünsal, M. Roos, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2837.
- [43] M. H. Sheahan, *Biochem. J.* **1951**, *48*, 188.
- [44] (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; (b) D. W. Knight, in *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed.: B.M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, *3*, 481; (c) R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 221.
- [45] Zur vollständigen Entfernung der aus der Schutzgruppenabspaltung erhaltenen Siliziumverbindungen aus dem Produkt wurde das Rohmaterial nach der Aufarbeitung in Methylenchlorid aufgenommen und mit Petrolether wieder ausgefällt. Dadurch wurde ein weißer Niederschlag erhalten, der abfiltriert werden konnte.
- [46] Unveröffentlichtes Ergebnis von A. Godt.
- [47] D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M.Y. Chiang, M. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544 – 5545.
- [48] E. Weber, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem*, Springer-Verlag **1991**, *161*, 2.
- [49] K.Ziegler, *Houben-Weyl*, Bd. IV/2, 732 – 741.
- [50] G. Eglinton, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 225 – 228.
- [51] Mündliche Mitteilung von M. R. Shah und A. Härter.
- [52] Die Exposition für ein bis zwei Minuten in 20 ppm Phosgen kann bereits schwere Lungeschäden verursachen. 570 ppm Phosgen verursachen innerhalb einer Minute den Tod. Phosgen hat einen sehr charakteristischen Geruch und riecht wie frisches oder auch faules Heu. Die Geruchsschwelle liegt bei 0.5 ppm, was weit unterhalb der tödlichen Dosis liegt<sup>[52]</sup>.
- [53] (a) G. Hommel, *Handbuch gefährlicher Güter*, Springer Verlag, *fünfte Auflage*, **1993**, *1*, Merkblatt 157; (b) Merck Index S. 7221.
- [54] E. Negeshi, T. Takahashi, A. O. King, *OS* **1988**, *66*, 557.
- [55] L. Cotarca, P. Delogu, A. Nardelli, V. Šunjić, *Synthesis* **1996**, 553.



- [56] H. Eckert, B. Forster, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 894.
- [57] Mündliche Mitteilung von A. Godt
- [58] Das auf diese Weise von A. Godt hergestellte Material wurde zur Verfügung gestellt.
- [59] K. Klimke, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2001**.
- [60] Unveröffentlichtes Ergebnis von Ö. Ünsal.
- [61] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1990**, 23, 65.
- [62] A. Tartar, J. C. Gesquiere, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 5000.
- [63] J. C. Sheehan, J. Preston, P. A. Cruickshank, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2492.
- [64] (a) K. Klimke, *Diplomarbeit*, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, **2001**;  
(b) eigene Ergebnisse.
- [65] Ein Catenan mit je einer Ester- bzw. Säurefunktionalität ist nach dem Abschluss dieser Arbeit von M. R. Shah realisiert worden.
- [66] (a) D. F. DeTar, R. Silverstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1013; (b) D. F. DeTar, R. Silverstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1020; (c) D. F. DeTar, R. Silverstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1024.
- [67] K. Holmberg, B. Hansen, *Acta Chem. Scand. B* **1979**, 33, 410.
- [68] E. Boden, E. Keck, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2394.
- [69] I. M. Panayotov, N. Belcheva, C. Tsvetanov, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 2821.
- [70] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1990**, 23, 65.
- [71] B. Vanhaecht, M. N. Teerenstra, D. R. Suwier, C. E. Koning, *Pure Appl. Chem.* **2000**, A37, 633.
- [72] C. J. Hawker, M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8405.
- [73] C. J. Hawker, M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1992**, 114, 2459.
- [74] J. C. Sheehan, P. A. Cruickshank, G. L. Boshart, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2525.
- [75] T. Terforde, R. A. Fawwaz, N. K. Freeman, *J. Org. Chem.* **1972**, 21, 3372.
- [76] I. T. Ibrahim, A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7420.
- [77] I. T. Ibrahim, A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7090.
- [78] Unveröffentlichte Ergebnisse von R. Shah.

- 
- [79] A. Godt, Ö. Ünsal, M. Roos, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2837.
- [80] Unveröffentlichte Ergebnisse von A. Härter, J. Thiel und A. Godt.
- [81] Ergebnisse von A. Godt.
- [82] H. Jork, W. Funk, W. Fischer, H. Wimmer, *Dünnschicht-Chromatographie*, VCH - Verlag, **1989**, Bd. 1a, 191.
- [83] Das in diesem Ansatz verwendete Carbonat **62a** wurde von A. Godt wie in Kapitel 5.1 beschrieben synthetisiert und zur Verfügung gestellt.
- [84] Das in diesem Ansatz verwendete Carbonat **62b** wurde von A. Godt wie in Kapitel 5.1 beschrieben synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

