

Stimulus-responsive Fluorophore und Berechnungen einer Tristriazolotriazin-Umlagerung

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor
der Naturwissenschaften"
im Promotionsfach Chemie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Matthias Jochem

geb. in Frankfurt am Main

Mainz, 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 27.03.2023

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, gemäß § 10 Abs. 3d der Promotionsordnung vom 24.07.2007:

Ich habe die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit selbst angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel (Literatur, Apparaturen, Material) in der Arbeit angegeben.

Wörtlich oder sinngemäß entnommenes Gedankengut sind als solches kenntlich gemacht.

Ich hatte weder die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit noch Teile davon bei einer anderen Fakultät bzw. einem anderen Fachbereich als Dissertation eingereicht.

Datum

Unterschrift

“A library is not a luxury but one of the necessities of life.”

-Henry Ward Beecher

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	9
Abkürzungsverzeichnis:.....	10
Motivation.....	11
Einleitung.....	12
Kryptanden.....	12
Acridinfarbstoffe.....	14
Bekannte Acridinfarbstoffe.....	16
Bekannte Farbstoffkonjugate.....	16
Fluoreszenz.....	19
Dextrane als Trägermaterial.....	20
Trisriazolotriazin-Umlagerung.....	21
Dichtefunktionaltheorie.....	23
Vorgehensweise.....	25
Acridinfarbstoffe.....	26
BODIPY-Farbstoff.....	29
Ergebnisse.....	30
Kryptandsynthesen.....	30
Synthese des Pyrrolkörpers.....	36
Synthese des TAK-BODIPY-Konjugates.....	37
Spektroskopische Untersuchung TAK-BODIPY 87.....	39
<i>meso</i> -H BODIPY Farbstoff.....	42
Diaminoacridinfarbstoff.....	45
UV-Vis und Fluoreszenzmessungen Diaminoacridinfarbstoff.....	50
DFT-Modellierung.....	52
Bindungsmodus des Kryptanden.....	58
ACRIDONROUTE.....	60
Diethylaminophenyl-Acridinsulfonamid-Diethylentriaminodextran.....	64
Chinoxalinsynthesen.....	68
Dextran-Synthesen.....	71
4-(4'-Dimethylaminostyryl)benzoesäure-Dextranamid.....	76
Fluoreszenzmessung als Beschichtung.....	77
TTT-Umlagerung.....	79
QTAIM-Analyse.....	86
Diskussion:.....	89

Kryptandsynthese.....	89
Dextrane mit Fluoreszenzfunktion	89
Zusammenfassung und Ausblick	91
Experimentalteil	93
Geräte und Materialien.....	93
Lösungen für UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie	94
Versuche zur Kryptandsynthese.....	95
31 2-Chlorethylmethylether.....	95
71 <i>O</i> -(2'-Methoxyethyl)-2-nitrophenol.....	96
33 2-(2'-Methoxyethoxy)-anilin	96
36 <i>O</i> -(2'-Bromethyl)-5-methyl-2-nitrophenol.....	98
65 <i>O</i> -(2-Bromethyl)- <i>O</i> '-Ethylcarbonat V1	98
65 <i>O</i> -(2-Bromethyl)- <i>O</i> '-Ethylcarbonat V2	99
66 <i>O</i> -(2'-(Ethylloxycarbonyloxy)ethyl)-5-methyl-2-nitrophenol.....	99
67 <i>O</i> -(2'-Hydroxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol	100
67 <i>O</i> -(2'-Hydroxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol: teleskopierte Synthese	101
68 <i>O</i> -(2'- <i>para</i> -Tosyloxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol.....	101
69 <i>O</i> -(2'-Mesyloxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol.....	102
72 Präkursor Nitro-Stufe:	
2-(2'-Methoxyethoxy)- <i>N,N</i> -bis(2''(7''-methyl-4''-nitro-phenoxy)ethyl)anilin	103
37 Präkursor, Anilin-Stufe	
2-(2'-Methoxyethoxy)- <i>N,N</i> -bis(2''(4''-amino-7''-methylphenoxy)ethyl)anilin 37	104
39 Triazakryptand V1	
6-(2'-(3''-Oxabutyloxy)phenyl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1,2)(4-methylbenzena)-10(1,2)(5-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan	106
39 V2—V4.....	107
39 Triazakryptand V5	
6-(2'-(3''-Oxabutyloxy)phenyl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1,2)(4-methylbenzena)-10(1,2)(5-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan	107
58 Triazakryptand-Aldehyd	
6-(4''-Formyl-2''(3'''-oxabutyloxy)phen-1''-yl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1',2')(7'-methylbenzena)-10(8',9')(14'-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan	109
Synthesen der Chromophor-Bausteine.....	110
75 Acetessigsäurebenzylester	110
79 4-Acetyl-5oxohexansäuremethylester	110
59 3,5-Dimethyl-4-(2'(O-Methylcarboxy)ethyl)pyrrol-2-carbonsäurebenzylester.....	111
85 3,5-Dimethyl-4-(2'(O-Methylcarboxy)ethyl)pyrrol-2-carbonsäure.....	112
86: 1,3-Dimethyl-2-(2'(O-Methylcarboxy)ethyl)pyrrol	112

87 Triazakryptand-BODIPY	
6-(4''-(4''''',4'''''-difluoro-1''''',3''''',5''''',7'''''-tetramethyl-2''''',6'''''-bis(3''''''-oxo-4'''''-oxapentyl)-4''-bora-3''''',4''''',a,4''''',a-diaza-s-indazen-8'''''-yl)-2''-(3''''-Oxabutyloxy)phenyl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1',2')(4'-methylbenzena)-10(8',9')(14'-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan.....	113
92 3(6'-(2''-Methoxycarbonyl-ethyl)-1',3',5',7'-tetramethyl-4',4'-difluor-4'-bora-3a',4a'-diaza-s-indaceny)propionsäuremethylester.....	115
94 <i>N,N</i> -Dimethyl-3-bromanilin.....	116
94 <i>N,N</i> -Dimethyl-3-bromanilin 2. Variante.....	116
95 Bis(4,4'-Bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan.....	117
96 <i>N,N</i> -Dimethyl-3-nitroanilin.....	118
97 <i>N,N</i> -Dimethylphenylendiamin.....	118
102: 3-(<i>N,N</i> -Dimethyl)aminophenylboronsäurepinakolester.....	119
104: 3-(<i>N,N</i> -Dimethyl)aminophenylboronsäure.....	120
99 4-(3'-Nitrophenylamino)methylbenzoesäuremethylester.....	120
100 4-(3'-Aminophenylamino)methylbenzoesäuremethylester.....	121
103 4-(3'-(3''-(Dimethylamino)phenyl)aminophenyl)aminomethylbenzoesäuremethylester... ..	122
106 V1 TAK-Diaminoacridin	
4''(8''''-Dimethylamino-2''''((18''''-methyloxycarbonyl-13''''-phenyl)methylen)amino)acridin-5''''-yl)-2''-(9''-Oxabutyloxy)phenyl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1',2')(4'-methylbenzena)-10(8',9')(14'-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan.....	123
106 V2.....	125
109 9(10 <i>H</i>)-Acridon-2-sulfonsäure.....	126
110 9-(<i>N,N</i> -Diethylanilin-4-yl)acridin-2-sulfonsäurechlorid.....	126
115 2-Methyl-1 <i>H</i> -benzimidazol-5-carbonsäure.....	128
118 <i>N,N'</i> -Diacetylphenylen-1,2-diamin.....	128
119 <i>N,N'</i> -Diacetyl-4-nitrophenylen-1,2-diamin.....	129
120 4-Nitrophenylen-1,2-diamin.....	129
122 2-Methyl-5-Nitrobenzimidazol V1.....	130
122 2-Methyl-5-Nitrobenzimidazol V1.....	130
130 4-(4'- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenyl)ethen-2-ylbenzoesäure.....	131
Dextran-Modifikationen.....	132
Generelle Synthesevorschrift.....	132
131 DETA-Dextrane:.....	135
Diethylentriaminodextran via Oxidation/Borch-Aminierung.....	137
124 Dextranaldehyd.....	137
125 Dextranoligo-diethylentriamin.....	138
132 DETA-Dextran-4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino-2-styryl)benzoesäureamid.....	139

112 DETA-Dextran-(9-(4'-Dimethylamino)phenylacridin-2-sulfonsäureamid).....	140
Quellen und Literaturverzeichnis	141
DFT-Berechnungen	149
Berechnete IR-Spektren	149
Koordinaten der berechneten Strukturen.....	161
TTT-Umlagerung Koordinaten und Energien.....	167
Koordinaten via ORCA 4.2.1 B3LYP/def2-SVP	178
Parameter der Kristallstrukturen	186
Spektrenanhang	202
Verzeichnis der Abbildungen, Diagramme, Schemata und Tabellen	244

Zusammenfassung

Die Vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Stimulus-responsiven Fluorophoren, sowie der computerchemischen Untersuchung einer Umlagerungsreaktion von Tristriazolotriazinen. Im ersten Teil der Arbeit wurden dabei Kalium, Protonen und Wasser als Stimuli untersucht. Zur Komplexierung von Kalium wurde die Synthese eines bekannten Kryptanden optimiert hinsichtlich Ausbeute und Syntheseaufwand, sowie Verbrauch halogenierter Lösemittel. Es wurden zwei Kalium-sensitive Fluorophore hergestellt und deren optische Eigenschaften untersucht. Darunter ist ein bislang unbekanntes Acridinfluorophor mit Linker-Einheit zur Polymeranbindung. Die Verbindungen zeigen dabei vergleichbare, sehr gute optische Antworten auf Kaliumionen in methanolischer Lösung. Aus Dextran wurden durch Aktivierung und Aminierung erstmals Diethylen-triaminodextrane hergestellt. Es wurde ein reaktiv-fluoreszenzfarbstoff hergestellt, der nach Anbindung an ein Aminodextranpolymer als pH-Fluoreszenz-Indikator eingesetzt werden kann. Aus 4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-styrylbenzoesäure wurde durch Kopplung an ein Aminodextranpolymer ein Polymer gewonnen, dessen Fluoreszenz in fester Phase mit steigendem Wassergehalt einer umgebenden Lösung zunimmt. Die Verbindung eignet sich als stationäre Phase zur Quantifizierung von Wasser in Ethanol und Acetonitril. Die computerchemische Untersuchung wurde für das tangentiale 3,6,9-Tri-(4-Methoxyphenyl)tristriazolotriazin als Modell durchgeführt. Es wurden Übergangszustände gesucht für die Umlagerung vom tangential zum radial substituierten 2,5,8-Tri-(4-Methoxyphenyl)tristriazolotriazin. Mittels iterativen Verfahrens über semiempirische Näherung in MO-G/AM1, DFT-Berechnungen in dgauss BLYP/6-31G(d,p) und Verfeinerung der Ergebnisse in ORCA B3LYP/def2-DZV wurde eine Kaskade aus Reaktionsschritten für die Umlagerung gefunden. Die Energiebarriere nimmt nach jedem Reaktionsschritt zu, die Gibbs'sche Energie nimmt ab. Die Ergebnisse entsprechen den experimentellen Beobachtungen vorangegangener Arbeiten.

Abkürzungsverzeichnis:

ACN	Acetonitril
Abs	Absorption
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionisation</i>
BODIPY	Bordipyrromethen
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
d	Distanz, Abstand
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanochinon
DETA	Diethylentriamin
DETAD	Diethylentriaminodextran
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-aminopyridin
DMASTB	Dimethylaminostyrylbenzoesäure
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPE	Diphenylether
ESI	Elektronenspray Ionisation
EtOH	Ethanol
Ext	Extinktion
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (-n für energetisch darunter liegende)
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
HPLC	<i>High-Pressure Liquid Chromatography</i>
HA	Säure
HOAc	Essigsäure
IR	Infrarot
LC	<i>Liquid Chromatography</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (+n für energetisch darüber liegende)
MALDI	Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NAD(P)H	Nicotinamidadenindinucleotid(phosphat)
NIR	Nahinfrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
QTAIM	<i>Quantum-Theory of Atoms in Molecules</i>
RP	Reverse Phase
S _b	Substitutionsgrad
TAK	Triazakryptand
TOF	<i>time-of-flight</i>
Tol	Toluol
TTT	Tristriazolotriazin
UV	Ultraviolettes Licht
UV-Vis	Licht des ultravioletten und sichtbaren Spektrums

Motivation

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit zwei getrennten Themen, der Synthese Stimulus-responsiver Fluorophore und der theoretischen Untersuchung einer Umlagerungsreaktion am Trisriazolotriazin.

Der erste Themenkomplex befasst sich zunächst mit der Synthese eines Kryptand-Farbstoffkonjugaten als Stimulus-responsive Einheit mit Kalium als Stimulus. Kalium ist von herausstechender Bedeutung für die Landwirtschaft unserer Zeit, da zunehmende Mengen an Düngemitteln produziert und ausgebracht werden müssen. [1] Eine Überdüngung, die in einer Verschwendung kostbarer Ressourcen mündet, ist generell zu vermeiden. Dabei spielen nicht nur wirtschaftliche Interessen der Agrarproduzenten eine entscheidende Rolle. Auch für die Pflanzenzucht generell ist ein Überschuss an Dünger auf längere Sicht schädlich, da hierdurch massiv in die Qualität der Böden eingegriffen wird.[2] Im Extremfall führt dies zum Absterben der Aussaat und Ernteauffällen einerseits, andererseits müssen Felder unter Umständen brach liegen und renaturiert werden. Die Veränderung von Kaliumkonzentration in Pflanzen ist ein indirekter Indikator für Stress. Dieser kann nicht nur durch falschen Nährstoffgehalt des Bodens, sondern auch durch Temperaturschwankungen oder Dürren ausgelöst werden. [3a-e]

Doch nicht nur aus Sicht der Agrarwirtschaft ist Kalium ein wichtiges Element: Auch in der Humanmedizin spielt es eine wichtige Rolle. Niereninsuffizienz und Herzinfarkt sind zwei typischerweise verstärkt auftretende Krankheitsbilder einer zunehmend alternden Gesellschaft. [4a,b] Beide sind dabei notwendigerweise mit einem erhöhten Kaliumspiegel im Blut verbunden. [5a,b] Eine einfache, kostengünstige Analytik über Teststreifen oder ähnliche simple, schnelle und robuste Analysen ist daher erstrebenswert.

Eine Festphasenanalytik bedingt eine Anbindung an unlösliche Trägermaterialien, die Nasschemie erfordert lösliche Verbindungen. Daher ist Teil dieser Arbeit auch die Synthese entsprechender Trägerpolymere für wässrige Medien, um nasschemische, *in vitro* oder sogar *in vivo* Untersuchungen zu ermöglichen.

Für die Ausgabe eines Signals durch die Komplexbildung von Kalium durch einen Kryptanden ist ein entsprechendes Antwortsystem notwendig. Besonders einfach zu interpretieren sind dabei optische Signale, die unter Mikroskop oder mit bloßem Auge erkennbar sind. Da Fluoreszenzdetektion üblicherweise in deutlich geringeren Konzentrationen möglich ist, oft im unteren mikromolaren Bereich, fiel die Wahl in dieser Arbeit auf Chromophore mit Emissionsgenerierung oder -verstärkung bei Bindung von Kalium. Dies bedeutet, dass Fluorophore herzustellen waren, die in Abwesenheit von Kaliumionen möglichst keine Emission zeigen, in Anwesenheit von Kaliumionen je nach Konzentration messbar unterschiedliche Emission zeigen. Insgesamt war also ein mehrteiliges System aus wasserlöslicher Einheit, Chelator und Chromophor herzustellen.

Der zweite Teil dieser Arbeit entstand im Rahmen der pandemischen Situation zu Beginn von 2020. In einer Umlagerungsreaktion, die über mehrere Abschlussarbeiten in dieser Forschungsgruppe untersucht wurde, konnten Trisriazolotriazine erfolgreich isomerisiert werden. [6] Der zugrunde liegende Mechanismus wurde dabei nasschemisch untersucht, eine quantenmechanische Betrachtung des Systems zur Erklärung der Arbeitshypothese war noch nicht gegeben.

Unter diesen Voraussetzungen wurden semiempirische computerchemische Methoden und die Dichtefunktionaltheorie verwendet, um Einblicke in den molekularen Ablauf der Reaktion zu gewinnen.

Einleitung

Mit dem ersten synthetischen Farbstoff Mauvein wurde ein ganzer Industriezweig begründet, dessen Applikationen zunächst von rein modischem Interesse waren. [7] Doch mit den ersten biologisch-medizinisch genutzten Farbstoffen, wie der Gram-Färbung mit Kristallviolett, wurde die Nutzbarkeit in den analytischen Bereich erweitert. [8] Minimalinvasive Eingriffe in biologische Systeme erfordern jedoch sanfte Methoden, um einen unverfälschten Blick in das untersuchte System zu gewähren. Als besonders sensitiv zeigen sich dabei Fluoreszenz-Farbstoffe, die unter Lichteinstrahlung und Absorption langwellig verschobenes Licht emittieren. Dies bietet den Vorteil, dass die applizierte Energie zumeist als harmloses Licht wieder abgegeben wird, unter Minimierung schädlicher Einflüsse. Vorteilhaft sind dabei vor allem langwellig absorbierende Farbstoffe, die nur geringe Lichtenergien erfordern und keine große Überlappung mit dem Absorptionsspektrum der untersuchten Probe aufweisen.

Eine besonders große Spezifität weisen dabei Fluoreszenz-Farbstoffe auf. Eine Möglichkeit ist ein Molekül, welches unter bestimmten Stimuli eine batho- oder hypsochrome Verschiebung aufweist, und so die Detektion von Stimuli ermöglichen. Eine andere Möglichkeit ist ein Molekül, das eine stimulierbare Gruppe besitzt, und nur bei Anwesenheit anderer funktioneller Gruppen oder Ionen eine bestimmte Emission aufweist. Dies ist allgemein als *turn-on-fluorescence* bekannt, wobei vorherige intramolekulare Vorgänge, die eine Emission blockieren, abgeschaltet werden. Ohne den Stimulus findet dann nur strahlungsfreier Abgabe der Anregungsenergie statt. Dies sind gemeinhin Schwingungen, Rotationen oder Bildung von Isomeren oder Tautomeren.

Typische Stimuli, deren Detektion von Interesse ist, sind beispielsweise Protonen oder Hydroxidionen, entsprechend dem pH-Wert wässriger Lösungen, oder eine Vielzahl von Metallionen. Des Weiteren sind besonders für biologische Untersuchungen Sauerstoffspezies (Reactive Oxygen Species), reduktive Spezies wie NAD(P)H oder schädliche Agentien wie Chlor von Interesse. Gerade bei Metallen hat im Laufe der letzten Jahrzehnte eine große Bandbreite sehr selektiv und spezifisch bindender Chelatoren Eingang in die Literatur gefunden. [9] Die Verknüpfung „schaltbarer“ Einheiten wie *Brønsted*-Basen, respektive -Säuren, oder Chelatoren mit Fluoreszenz-Farbstoffen, oft auch allgemeiner Marker genannt, unter Erzeugung eines responsiven Gesamtmoleküls, ist dabei die Herausforderung.

Für die fluoreszierenden Bestandteile ist ebenso wie für klassische Farbstoffe und Pigmente eine gute Resistenz gegen Sauerstoff und eine hohe Lichtechtheit bzw. geringe Reaktivität durch Bestrahlung – das *Photobleaching* – von Bedeutung. [10] Des Weiteren sind ein hoher Extinktionskoeffizient und eine geringe Basisemission wichtig, sodass bereits wenig Farbstoff für effiziente Detektionen ausreicht.

Für Chelatoren oder andere Sonden ist eine möglichst geringe Wechselwirkung mit anderen Spezies von Bedeutung, so zum Beispiel die differenzierte Bindung von diversen Alkaliionen. [11]

Im Sinne biologischer Analytik sind zwei grundsätzlich verschiedene Fälle von Bedeutung: *In-vivo* oder *in-vitro*, also lebender Matrices, gegenüber der Messung entnommener, „toter“ Proben. Während letzteres als simples, polymer- oder glasgebundenes System in Form von Teststreifen möglich ist, beispielsweise für Blutzuckermessungen, erfordert eine lebende Matrix eine Vermeidung von Toxizität und eine gute Wasserlöslichkeit neben einer Resistenz gegen physiologische Bedingungen. [12] Der schnelle Abbau einer Sonde durch Enzyme ist wenig wünschenswert.

Kryptanden

Nach der Entwicklung der ersten Kronenether **1** und der Bestimmung ihrer chelatisierenden Eigenschaften, eröffnete sich ein neues Feld von Liganden sowohl für Kationen als auch Anionen. [13]

Pedersen erhielt hierfür den mit Lehn und Cram geteilten Nobelpreis. [14,15,16] Werden Ionen in Kronenethern als zweidimensional komplexierte Moleküle gebunden, oder zwischen zwei Kronenether-Gruppen desselben Moleküls komplexiert, zeigen dreidimensionale Kryptanden dagegen, dass Ionen regelrecht eingepfercht werden können, in weitaus selektiverer Bindung als zuvor. [17,18] Die Entwicklung des ersten Kryptanden **2** bescherte Lehn die Beteiligung am entsprechenden Nobelpreis. Die Komplexierung eines Ions in einem solchen, sehr rigiden „Käfig“, sorgt für ein weiteres Erstarren der Struktur durch einen zentralen Vernetzungspunkt für lose Ketten. [15] Die Kryptanden haben daher zum einen deutlich niedrigere Neigung zur Dissoziation. [17] Zum anderen bietet der vorgebaute Käfig eine größere Selektivität für bestimmte Ionengrößen, bestimmt durch die Abstände der chelatisierenden Atome bei Anordnung um ein Ion mit bevorzugter Geometrie (Oktaederfeld etc.). [17] Des Weiteren spielen die eingebetteten Heteroatome eine wichtige Rolle für die Art des gebundenen Ions. So sind überwiegend über Sauerstoff bindende Chelatoren nach HSAB besser für die ersten beiden Hauptgruppen geeignet, Stickstoff, Phosphor und Schwefel erhöhen die Affinität zu Übergangs- und Schwermetallen. [19]

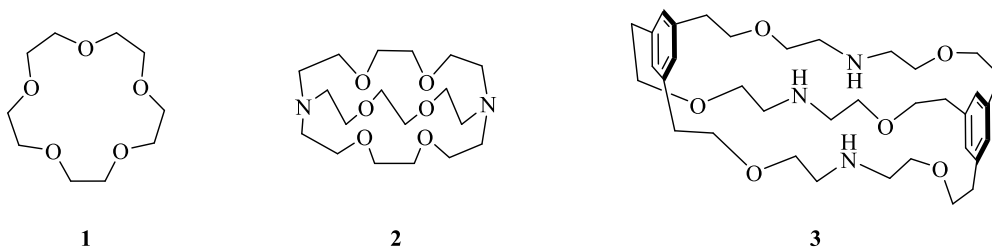


Abbildung 1: Entwicklung der Kronenether von Pedersen 1, über aliphatische Cycloether nach Lehn 2 zu funktionalisierbaren Cyclophanen 3. [20a]

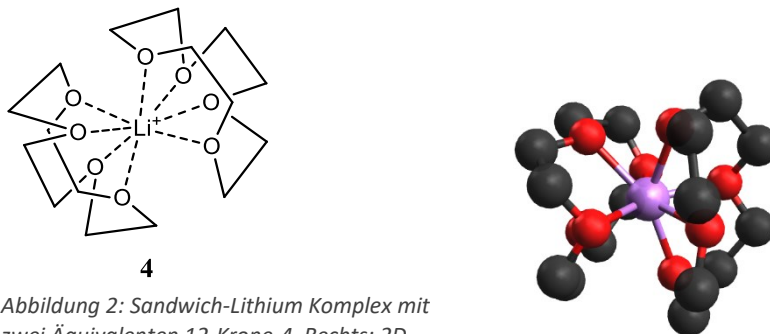


Abbildung 2: Sandwich-Lithium Komplex mit zwei Äquivalenten 12-Krone-4. Rechts: 2D-Ansicht, rechts: 3D-Ansicht des Kraftfeld-Optimierten Moleküls. [17]

Zur Generierung eines Kryptanden sind verschiedene Verknüpfungen von Ethylenoxidketten (respektive andere Heteroatome) möglich, die eine dreidimensionale Struktur erzwingen. Die einfachste Variante der Verbindung über Benzol zum bicyclischen Phan-System wurde zuerst von Krakowiak *et al.* vorgeschlagen. [20a,b] Aber auch Calixarene sind als alternatives Gerüst eingesetzt worden. [21] Der in dieser Arbeit eingesetzte Kryptand beinhaltet einen Diaza-18-Krone-6 Ring, zwischen dessen Stickstoffen über eine weitere Oligoethylen-Brücke ein dritter Azakronenether-Ring

geschlossen ist.[22] In der weiteren Erforschung der Chelatoren wurden von Dix und Vögtle Azofarbstoffe an Kronenether gebunden, und deren Ionochromie untersucht. [23] Infolge dieser Arbeit sind etliche weitere Studien zu Verbindungen mit Kronenethern und Chromophoren erschienen, die diese für die unterschiedlichsten Zwecke ausnutzten. [24a-c]

Für den materialwissenschaftlichen Aspekt des Einsatzes dieser Systeme sind unterschiedliche Möglichkeiten der Inkorporation in polymere Trägersysteme berichtet worden, von der Copolymerisation von Acrylatderivaten der Kronenether bis zu biologisch verdaubaren Polymeren verschiedenster Art. [25]

Acridinfarbstoffe

Seit den frühen Studien von Fritz Ullmann zu 9-Phenylacridinen ist dieser Substanzklasse erstaunlich wenig Beachtung in der chemischen Forschung geschenkt worden. [26] Dabei zeigt die große strukturelle Nähe zu Acridinorange **5** und den ersten Carboniumfarbstoffen, sowie Rhodaminen **6** bereits, dass mit dieser Substanzklasse Farbstoffe mit hohen Extinktionen herstellbar sind.[27] Von Rhodaminen ist bekannt, dass der Austausch des verbrückenden Atoms im mittleren Ring zur Dialkylsilizumgruppe eine intensive Rotverschiebung der Spektren zur Folge hat. [28] Da hier die Konjugation im Vergleich zum Sauerstoff verringert wird, ist durch den Austausch zum Stickstoff eine Blauverschiebung zu erwarten. So sollten Acridine bei entsprechender Substitution im blaugrünen Bereich Absorptionsmaxima aufweisen und im grünen Spektralbereich fluoreszieren.[29a,b]

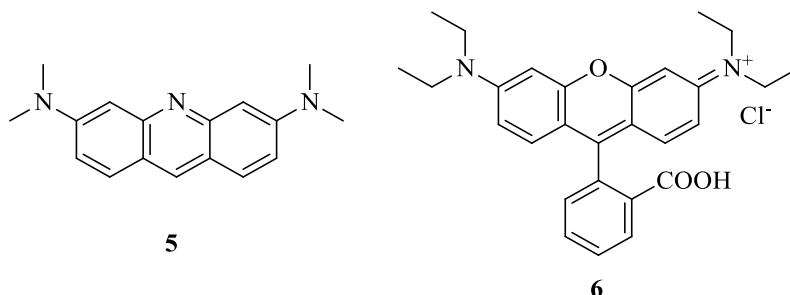
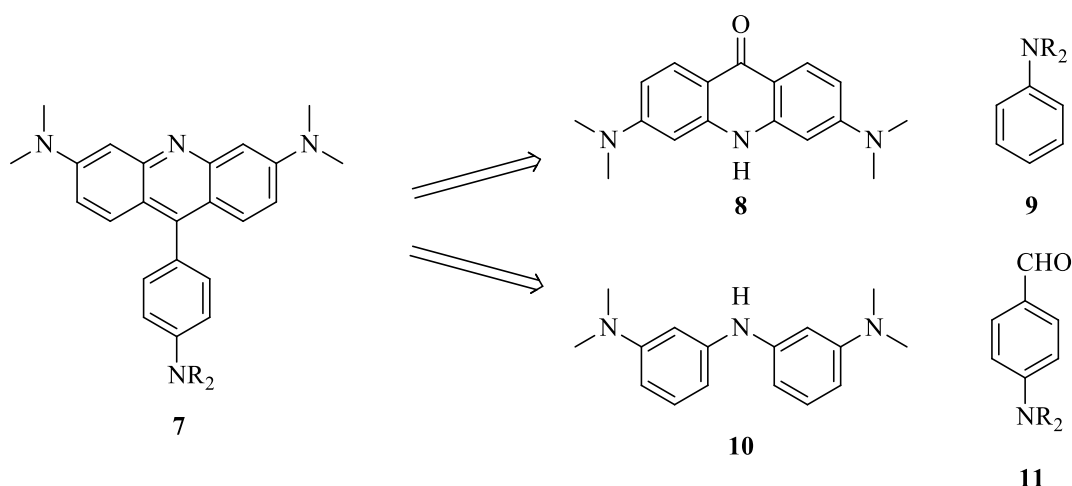


Abbildung 3: Acridinorange **5** und Rhodamin **B**, **6**.

Um von einer möglichst modularen Synthese auszugehen, ist die 9-Phenylgruppe prädestiniert, eine Stimulus-responsive Einheit zu tragen. Grundlegend sind dabei zwei verschiedene Strategien möglich: Die Kondensation von Carbonsäuren oder Aldehyden mit Diarylaminen vergleichbar zu Rhodaminsynthesen oder nach Ullmann die Kondensation von Acridonen mit elektronenreichen Aromaten in *para*-Positionen zu Donatoren.[26,30]



Schema 1: Mögliche Wege zu 9-(4'-Dialkylamino)arylacridinen.

Die erste Strategie erfordert dabei die Synthese asymmetrisch funktionalisierter Diarylamine einerseits und einer Sensoreinheit mit Arylaldehyd-Funktion andererseits. Die Synthese von Diarylaminen ist über diverse Prozesse möglich, darunter S_NAr Reaktion, Buchwald-Hartwig-, Chan-Lam- oder Ullmann-Kondensationen. [31,32,33,34] Dabei ist zu beachten, dass besonders elektronendonierende Substituenten am späteren Chromophor zu bevorzugen sind, um die Kondensation mit der Aldehydgruppe schonend durchführen zu können. Aus der Chemie der analogen Rhodamine ist dies ableitbar, da diese nur für elektronenreiche Substitutionen durchgeführt werden können.[35] Auch für die späteren optischen Eigenschaften sind vor allem Donatoren zu bevorzugen, da Chromophore mit Donor-Akzeptor-Donor-Muster aufgebaut werden können. In Abbildung 4 ist schematisch dargestellt, wie die Struktur des Acridins durch einen Stimulus (LA) von einer DDD-Substitution in ein Donor-Akzeptor-Donor-System übergeht. Durch die Sensoreinheit und ein Stimulans wird dadurch eine Fluoreszenz ermöglicht oder verstärkt.

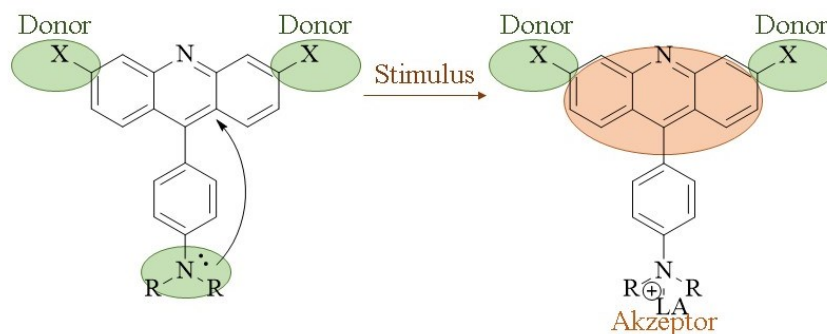


Abbildung 4: Schematische molekulare Veränderung durch Einfluss eines Stimulus (LA).

Diese Erwartungen entsprechen durch Beobachtungen von Lehmstedt gestützt, der bei den Dimethylphenyl-substituierten Acridinen in mineralisaurem wässrigen Medium grüne Fluoreszenz beobachtete, jedoch nicht in neutraler oder alkoholischer Lösung.[29]

Beim Syntheseweg über Diarylamin **10** und Aldehyd **11** ist das Spektrum an Substitutionsmuster auf Diarylamine begrenzt, die in jeweils zwei gegenüberliegenden *ortho*-Positionen unsubstituiert sind, und deren stärkste Donor-Substituenten in den *meta*-Positionen sind, um einen möglichst selektiven Ringschluss zu erreichen. Die Oxidation der 9-Position zum dreikernigen Aromaten ist dabei einfach durch Oxidation mit Luftsauerstoff möglich (zum Teil an Kupferkatalysator), sodass eine recht hohe Beständigkeit der Chromophore gegenüber milden oxidativen Bedingungen zu erwarten ist, dies begünstigt hohe Lagerbeständigkeit und geringes Ausbleichen. [36]

Alternative Substitutionsmuster sind ausgehend vom Acridon-Grundkörper möglich. Die Synthese geht hier von einem vorab aufgebauten Acridon **8** aus, das durch Phosphoroxchlorid elektrophil an elektronenreiche Aniline **9** gekuppelt werden kann. Vorteil hiervon ist, dass bei der Synthese theoretisch sämtliche Positionen funktionalisiert werden können. Initial wird dabei eine Anthranilsäure mit einem Chlorbenzol in einer Ullmann-Kupplung umgesetzt und die Carbonsäure anschließend elektrophil zum dreikernigen System kondensiert.[37] Diese Umsetzung geschieht oft in konzentrierter Schwefelsäure.[ebd.] Auch die Derivatisierung des reinen Acridons ist bekannt, so die einfache und zweifache Nitrierung in unterschiedlichen Positionen, sowie die ebenso einfache bis zweifache Sulfonierung.[38] Beide Reaktionen eröffnen über Phenolverkochung oder Reduktion ein breiteres Spektrum an funktionellen Gruppen. Weitere Möglichkeiten bietet die Variation des Chloraromaten aus dem ersten Schritt, sofern stark saure Bedingungen toleriert werden. Diese Synthese von Ullmann ist dabei in der Literatur äußerst selten zu finden, findet jedoch in einer prinzipiell ähnlichen Reaktion, der Vilsmeier-Haack-Formylierung ihr Pendant im Mechanismus.[39]

Bekannte Acridinfarbstoffe

In der Reihe der Acridiniumsalze sind dagegen einige Farbstoffe berichtet worden. Heijdenrijk *et al.* haben hier unter anderem 10-Methyl- und 10-Arylacridinium **12** untersucht und Chromophore mit guten Fluoreszenz-Eigenschaften gefunden.[40] Dabei wurden auch Silber(I)-ionen responsive Kronenetherkonjugate **13** hergestellt, und massive bathochrome Verschiebung durch die Ionenchelation gefunden.[41]

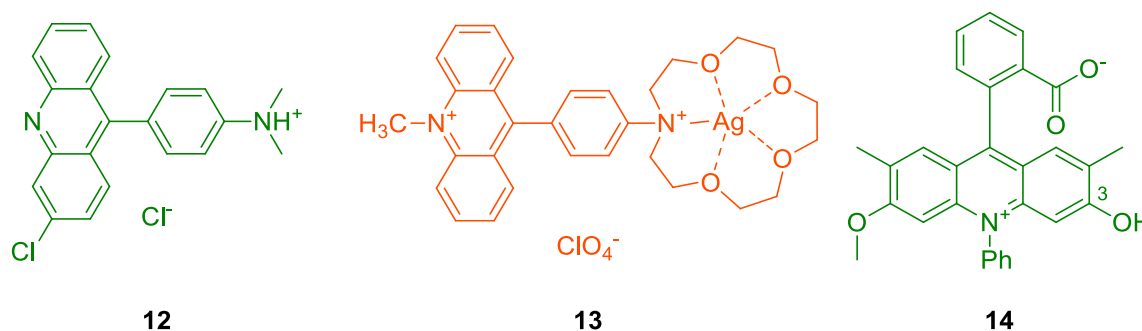


Abbildung 5: Acridiniumfarbstoffe, links: Syntheseprodukt von Ullmann, mitte: Silbersensor von Heijdenrijk, rechts: Methyltransferase-Sensor in der aktiven, demethylierten Form. Die Farben entsprechen dabei den Wellenlängen der Fluoreszenzmaxima.

In neueren Arbeiten von Sparr sind diverse Acridinderivate als Photokatalysatoren zu finden, die er als besonders gute Reduktionskatalysatoren beschreibt.[42a,b] In diesen Arbeiten sind außerdem die HOMO-LUMO Abstände von einigen Strukturen ermittelt worden, die als Referenz für diese Arbeit herangezogen werden konnten. Des Weiteren wurde auch über eine Variante der Acridiniumfarbstoffe berichtet, die analog des Fluoresceins aufgebaut ist.[43] Bei dieser Verbindung wurde über die Demethylierung am phenolischen Ether (**14**, Position 3) bathochrome Fluoreszenzverschiebung beobachtet. In geringer Zahl kommen damit auch die Acridine, ergänzend zu den Cyaninen, (Silica-)Rhodaminen, Bordipyromethinen und ähnlicher Borkomplexe, in der neueren Forschung zum Einsatz.

Bekannte Farbstoffkonjugate

In der Reihe der Konjugate aus Kryptand und Farbstoffen sind inzwischen mehrere Beispiele literaturbekannt. Der erste in dieser Reihe ist aus der Publikation von Tusa *et al.*, hier wird

Naphthalindicarbonsäureimid als Fluorophor **16** über eine Buchwald-Hartwig Reaktion eingeführt. [22,44] In der weiteren Entwicklung wurden Dicyanopolyene **15** an den Kryptand gebunden für Nahinfrarot-Spektroskopie.[45] Auch die klassischen Rhodamin-Farbstoffe **17** fanden hier als exzellente Fluorophore Verwendung, allerdings wurden die Konjugate in schlechten bis mäßigen Ausbeuten erhalten, trotz einfacher Reaktionsführung.[46] Des Weiteren mussten sämtliche Produkte über Säulenchromatographie gereinigt werden. Nach der Entwicklung von BODIPY-Farbstoffen wurden auch diese an den Kryptand gebunden.[47,48,49] In der ersten Variante ist dabei der Kryptand über Knoevenagel-Kondensation an ein fertig konstruiertes BODIPY -Gerüst mit PEG-ylisiertem Brenzkatechin als hydrophiler Seitenkette *meso*-substituiert.[50]

Über Styrylbindungen an den Methylgruppen in 3-Position der Bordipyrrromethine , wie z.B. **18&19** wird eine massive bathochrome Verschiebung erreicht. Die eigentlich orangen bis roten Grundbausteine werden in das violette bis blaue Farbspektrum verschoben, über zwei-Photonen-Absorptionen werden dadurch zum Teil Fluoreszenz im roten bis NIR-Bereich erhalten.[48,50]

Von Verkman *et al.* ist im Weiteren der Kryptand als *meso*-Konjugat in ein Dipyrromethin **20** kondensiert worden.[51] In Publikation wird die Zielverbindung in einer Synthese ohne Bortrifluorid erhalten, nachdem mit DDQ oxidiert und aufgereinigt wurde. Als Produktstruktur und Masse ist jedoch die Borverbindung angegeben; im darauffolgenden Schritt mit Bortrifluorid wird als Produkt die freie Säure erhalten. In beiden Stufen ist das Molgewicht als Molekülmasse angegeben.[51]

Die Verbindung ist jedoch als hervorragender Emitter, und auch als schaltbar beschrieben, was sich mit den Beschreibungen anderer stimulierbarer *meso*-substituierter BODIPY deckt. Eine neue Synthese mit verbesserter Vorschrift gegenüber den bekannten 2,2 % Ausbeute war daher benötigt. [51]

Die in Abbildung 6 gezeigten Konjugate aus Kryptand und Farbstoff sind derzeit literaturbekannt, die Verbindungen sind nach ihren Fluoreszenzfarben bei Komplexierung von Kaliumkationen eingefärbt. Dabei hat zuletzt Carpenter *et al.* versucht, die Tolylringe des Kryptanden durch Imidazolringe zu ersetzen (nicht erfolgreich) oder über eine alternative synthetische Herangehensweise die Tolylgruppen durch Benzol zu ersetzen, da diese Ringe rein verknüpfenden Charakter haben.[46,52] Die dabei erzielten Ausbeuten untertreffen dabei jedoch die bekannten Wege zum Kryptand mit Tolylgruppen noch. Eine hohe Selektivität gegenüber Kalium ist allen Molekülen gemein, außerdem sind alle gezeigten Farbstoffe aus dem entsprechenden Aldehyd über Kondensationsreaktionen in meist schlechten bis mäßigen Ausbeuten mit 4–50% hergestellt worden. Die Knoevenagel-Kondensation, die zu den Varianten **18** und **19** führt, ist dabei beachtenswert, da diese an BODIPY-Gerüsten zumeist in guten Ausbeuten verläuft.[48,50] Auch über die Anbindung von Naphthalimid über nucleophile aromatische Substitution wird für zwei verschiedene Polymeranker nur mit 27–30% berichte.[53] Verbindung **20** ohne den Propionsäure-Linker ist dabei mit 57 % Ausbeute erhalten worden, mit der Linker-Einheit ergibt die Synthese jedoch nur 2,3 % (4 Stufen zur Säure), eine Ausbeute des Esters als Intermediat ist nicht angegeben.[49,51]

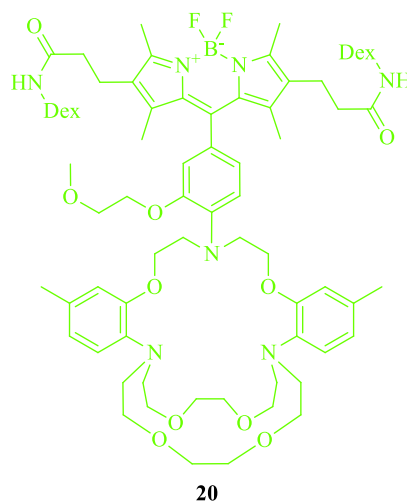
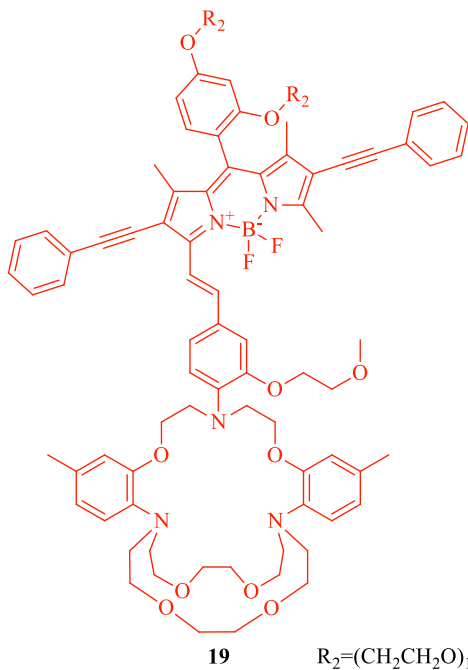
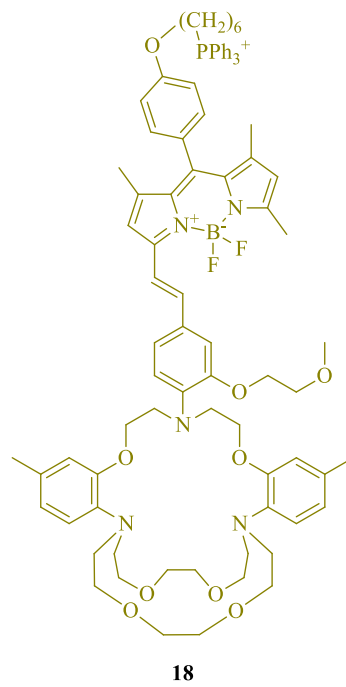
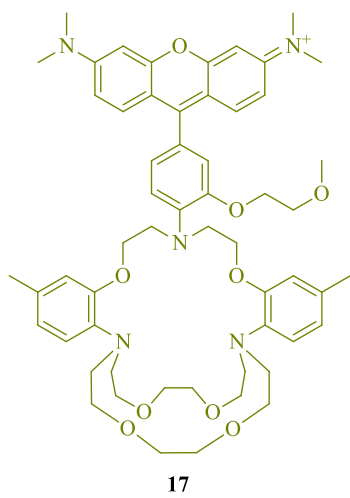
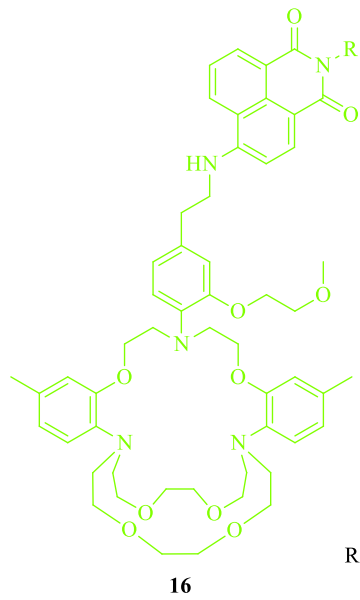
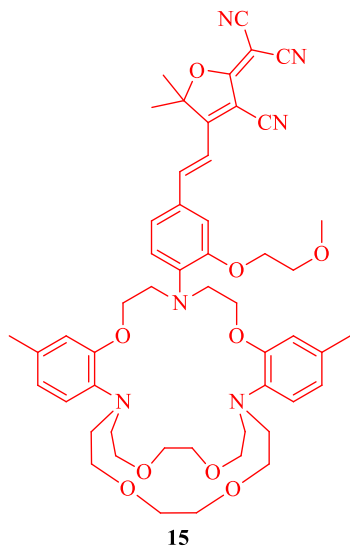
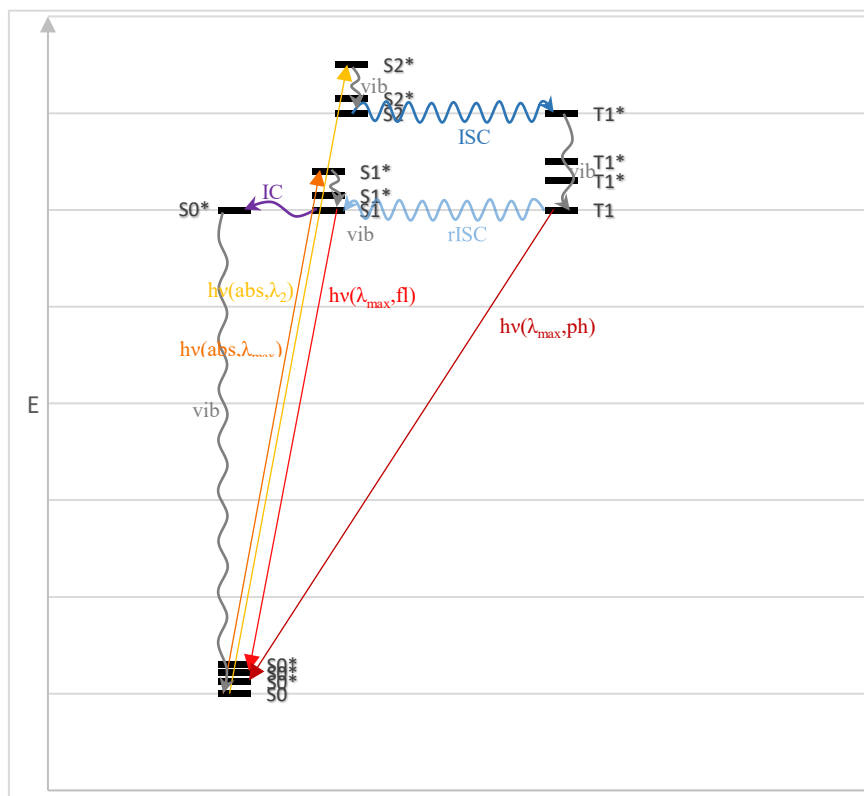


Abbildung 6: Bekannte Farbstoff-Kryptand-Konjugate, gefärbt nach ihren Fluoreszenzfarben. 15: 750 nm, 16: 540 nm bzw. 517 nm, 17: 570 nm, 18: 572 nm und 620 nm, 19: 642 nm, 20: 533 nm.

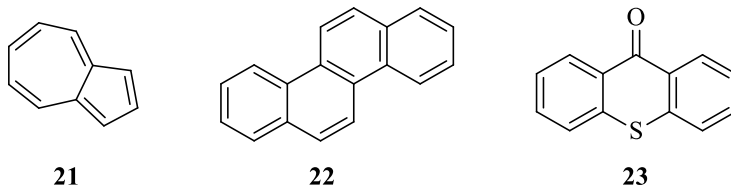
Fluoreszenz

Organische Farbstoffe oder Chromophore sind Moleküle oder Molekülgruppen, die ihre Farbigkeit in der Regel ausgedehnten π -Systemen zu verdanken haben. Der Farbbereich resultiert dabei aus der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Die Farbtonung resultiert aus der Form der Absorptionsbande; breite Banden, Schultern oder mehrfache Absorptionsbanden erzeugen komplexe und gedeckte Farben. Sehr schmale, einzelne (diskrete) Banden erzeugen Farben mit großer Brillanz. [54] Wird Licht verschiedener Wellenlängen absorbiert, geht ein Molekül in einen angeregten Zustand über. Dabei geht aus dem Grundzustand $S_{0,0}$ ein Elektron von einem niedrigerenergetischen, besetzten Molekülorbital – bindend (π oder seltener σ) oder nichtbindend (n) – in ein unbesetztes, zumeist antibindendes Orbital über (in der Regel π - π^* oder n - π^*). Diese Absorption kann jedoch in verschiedene, vibronisch angeregte Zustände der angeregten Form $S_{1,x}$ (auch als S_1^* geschrieben) führen. Diese relaxieren in der Regel spontan in den Grundzustand des angeregten Zustandes $S_{1,0}$. Nun muss in mehrere Fälle unterschieden werden: Die ersten, bei denen der Rückfall in den Grundzustand $S_{0,0}$ über interne Konversion und anschließende vibronisch Relaxation (aus $S_{0,x}$) stattfindet, zeigen keine Fluoreszenz. Der zweite Fall sind Moleküle, bei denen die Rückkehr in den Grundzustand durch Emission direkt aus dem Singulett-Zustand stattfindet, genannt Fluorophore. Der Vorgang der Fluoreszenz, also der Photonen-strahlenden Energieabgabe, führt dabei entsprechend der Kasha-Regel aus dem niedrigsten Schwingungszustand des angeregten Zustandes ($S_{1,0}$) in einen vibronisch angeregten Zustand des Grundzustandes ($S_{0,x}$) zurück.[55]

Es gibt einige wenige Ausnahmen hiervon, darunter Azulen **21**, Thioxanthon **22** oder Chrysen.[56] Die Halbwertszeit des angeregten Zustandes ist bei fluoreszierenden Stoffen äußerst gering, sodass eine schnelle Antwort auf die Anregung stattfindet bei kurzer „Nachleuchtzeit“. Dieser Vorgang und die folgenden sind im Jablonski-Diagramm (Schema 2) veranschaulicht.



Schema 2: Jablonski-Schema. S_0 : Grundzustand, *: angeregter Zustand, S_1 : erster angeregter Zustand, S_2 : zweiter angeregter Zustand, T_1 : erster Triplett-Zustand. $h\nu$: Lichtquantenemission (fl, ph) oder Absorptionen (abs). Die Farbe repräsentiert Wellenlängen unterschiedlicher Energien. Gewellte Pfeile: strahlungsfreie Übergänge.



Im Gegensatz hierzu gibt es Moleküle, bei denen der Rückfall in den Grundzustand über einen angeregten Triplett-Zustand $T_{1,x}$ führt. Dieser kann über Interkonversion (*Inter System Crossing, ISC*) erreicht werden, wenn ein angeregter Singulettzustand $S_{y,x}$ strahlungslos und ohne Energieverlust in einen angeregten Triplettzustand $T_{1,x}$ übergeht.[63] Dieser kann nun zum einen wieder in einen Singulettzustand übergehen, was unter verzögerte Fluoreszenz, der Vorgang als reverse Interkonversion (*reverse Inter System Crossing, rISC*) bekannt ist.[57]

Findet der Rückfall in $S_{0,x}$ aber nun direkt aus dem Triplettzustand $T_{1,0}$ statt, spricht man von Phosphoreszenz. Diese hat um Größenordnungen längere Halbwertszeiten (und „Nachleuchtzeiten“), hat aber den Nachteil, dass angeregte Zustände sehr lang existieren. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist bei phosphoreszierenden Chromophoren im Vergleich zu fluoreszierenden deutlich geringer. Die kann den Vorteil haben, dass eine Phosphoreszenz lang zu beobachten ist.[58]

In seltenen Fällen sind Zwei-Photonen-Absorptionen möglich, bei denen der angeregte Zustand durch eine zweite, simultane Absorption energetisch noch höher liegt. Die Quantenausbeute solcher Systeme ist naturgemäß schlechter als die der anderen, da die Population des angeregten Zustandes quadratisch mit der Lichtintensität (Photonendichte) skaliert.[59]

Dextrane als Trägermaterial

Analytische Applikationen von Farbstoffen im medizinischen Bereich machen zumeist eine gute Wasserlöslichkeit zur Voraussetzung; Grundverschieden dazu sind auch die Möglichkeiten der Teststreifen, die eine Anbindung an unlösliche Polymere voraussetzt. Für diverse Substrate sind dabei Dextrane **24** (siehe Abbildung 7) als Trägersysteme literaturbekannt. [60,61,62] Diese - abhängig vom Erzeugerorganismus- wenig verzweigten Zuckerpolymeren bieten die immensen Vorteile geringster Toxizität und guter Bioverfügbarkeit bei sehr leichter Zugänglichkeit in der Produktion.[63,64,65] Als hauptsächlich 1,6-glykosidisch verknüpfte polymere Glucose zeigen sich Dextrane als relativ widerstandsfähig gegenüber Abbaumechanismen, die Depolymerisation *in vitro* erfordert dabei stark saure Bedingungen. In der medizinischen Praxis werden sie unter anderem als Thrombozytenaggregationshemmer oder in künstlichen Tränen eingesetzt, das BfArM verzeichnet 120 Zulassungen für Formulierungen mit Dextran.[66]

In pflanzlichen Systemen bieten Dextrane als Nährstoff-ähnliche Substrate eine gute Zellaufnahme, die die der synthetischen Systeme, wie Polypropylenglycol, weit übertrifft.[67] Das in Abbildung 7 gezeigte Dextran aus *Leuconostoc spp.*, welches in dieser Arbeit als Grundsubstanz verwendet wurde, zeigt eine geringe Massenverteilung. Die Zahl der Glucoseeinheiten beträgt durchschnittlich 36. Pro Glucosepolymer findet sich etwa eine $\alpha(1-3)$ -glycosidische Bindung.

Neben der Trägerfunktion von Wirkstoffen sind dabei auch weitaus mehr Anwendungsgebiete möglich: In letzter Zeit sind dabei auch kommerzielle Farbstoff-Dextran-Konjugate zum Markieren spezifischer Aminosäuren auf dem Markt erschienen.[68]

Generelle Methoden zur Funktionalisierung von Zuckerpolymeren sind seit langem bekannt, über die Übertragung auf Dextrane verschiedener Größen ist ebenso schon berichtet worden.[69,70,71] Dabei

zeigte sich in verschiedenen Arbeiten, dass ein sehr hohes Verhältnis an Reagentien zur Funktionalisierung notwendig ist, wobei, soweit ersichtlich, nur höhergradig funktionalisierte (sulfatierte, alkylierte, aminierte,...) Dextrane mit großen Molekularmassen erzeugt wurden.[77] Zu selektiv oder diskret beladenen Polymeren mit Substitutionsverhältnissen (DS) von nur ein bis zwei Substitutionen pro Polymer wurden bisher keine Systeme berichtet.

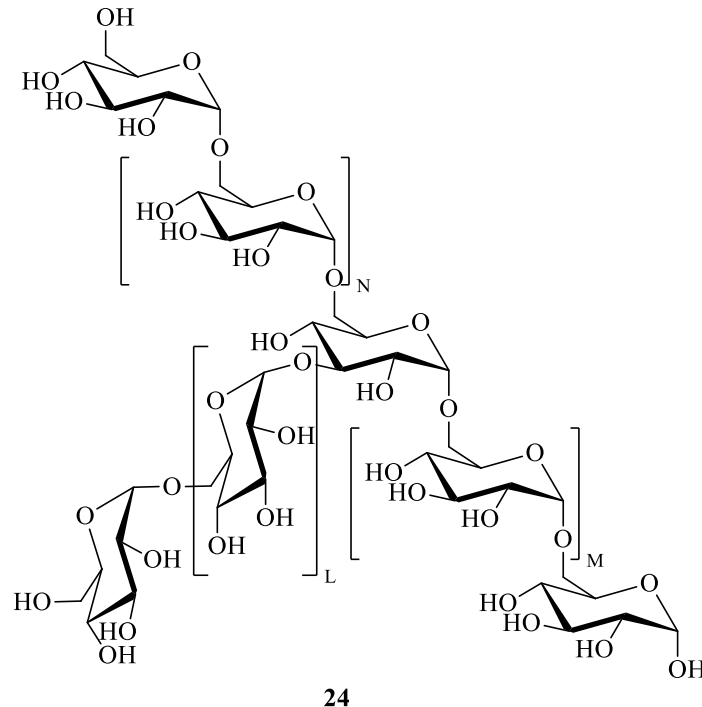
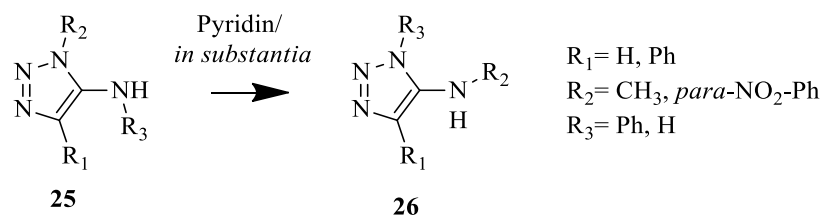


Abbildung 7: Dextran 6000 aus *Leuconostoc* spp. $M+N+L=33$, $L,N>0$

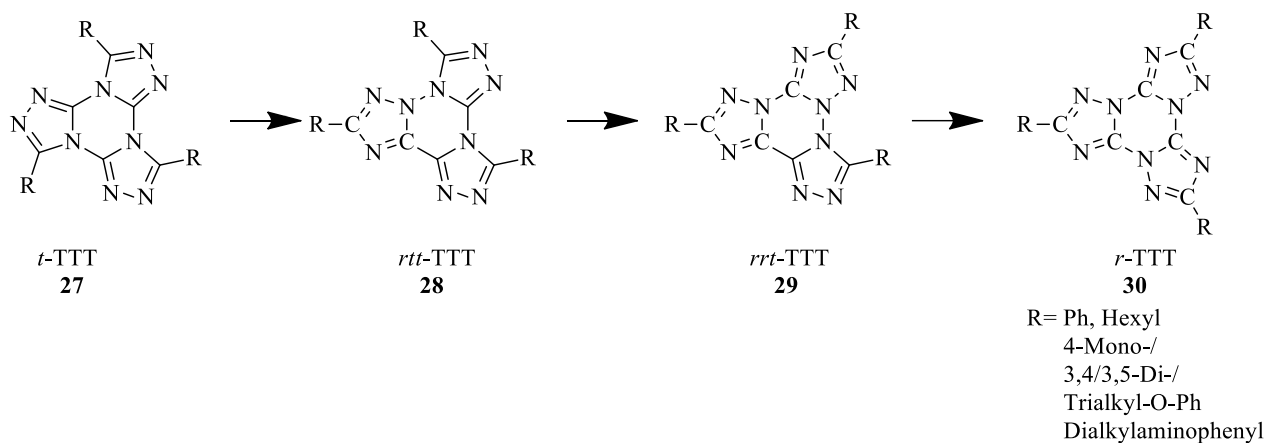
Aufgrund ihrer hervorragenden Löslichkeitseigenschaften und der Unbedenklichkeit für Gesundheit und Umwelt haben Dextrane als Träger für Fluoreszenzfarbstoffe Verbreitung in der Industrie gefunden. So vertreiben diverse Anbieter Konjugate mit Rhodaminfarbstoffen für Fluoreszenzmikroskopie Anwendungen wie Durchflusszytometrie (FACS) und *Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierungen* (FISH).[72,73]

Tristriazolotriazin-Umlagerung

In einer vorangegangenen Promotionsarbeit wurde bei der Untersuchung der thermotropen Eigenschaften von diskotischen Tristriazolotriazinen (TTTs) eine Veränderung der Eigenschaften nach dem Aufheizen festgestellt.[74,75] Davon ausgehend wurden Experimente durchgeführt, um diese Änderungen über andere Analysemethoden zu verfolgen. Dabei zeigten sich im NMR diskrete Signale, welche sich mit der Reaktionsdauer verschoben.[75,76] So konnte nach einer längeren Heizdauer schlussendlich eine neue Verbindung isoliert werden. Aus den Eigenschaften wurde die Umlagerung von tangentialen Triazolringen (t) zu radial substituierten Triazolen (r) festgestellt.[74-76] Die Reaktion wird wahrscheinlich über einen Mechanismus analog der Dimroth-Umlagerung, Schema 3, stattfinden.[77]



Schema 3: Umlagerung nach Dimroth, die sowohl *in substantia* als auch in Pyridin stattfanden. Dimroth geht hier von einer Ringöffnung unter Bildung von Diazomethyl aus. [77]



Schema 4: Umlagerung des tangentialen zum radialen Trisiazolotriazin über zwei Intermediate.

Der Reaktionsverlauf konnte dabei sehr gut NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Dabei konnten die neuen Signale, welche intermediär auftraten, zwei diskreten Zwischenprodukten, *rtt* **28** und *rrt*-TTT **29** zugeordnet werden.[75,76] Die hier gezeigt Umlagerung wurde bei 235 °C in Octadecan durchgeführt.

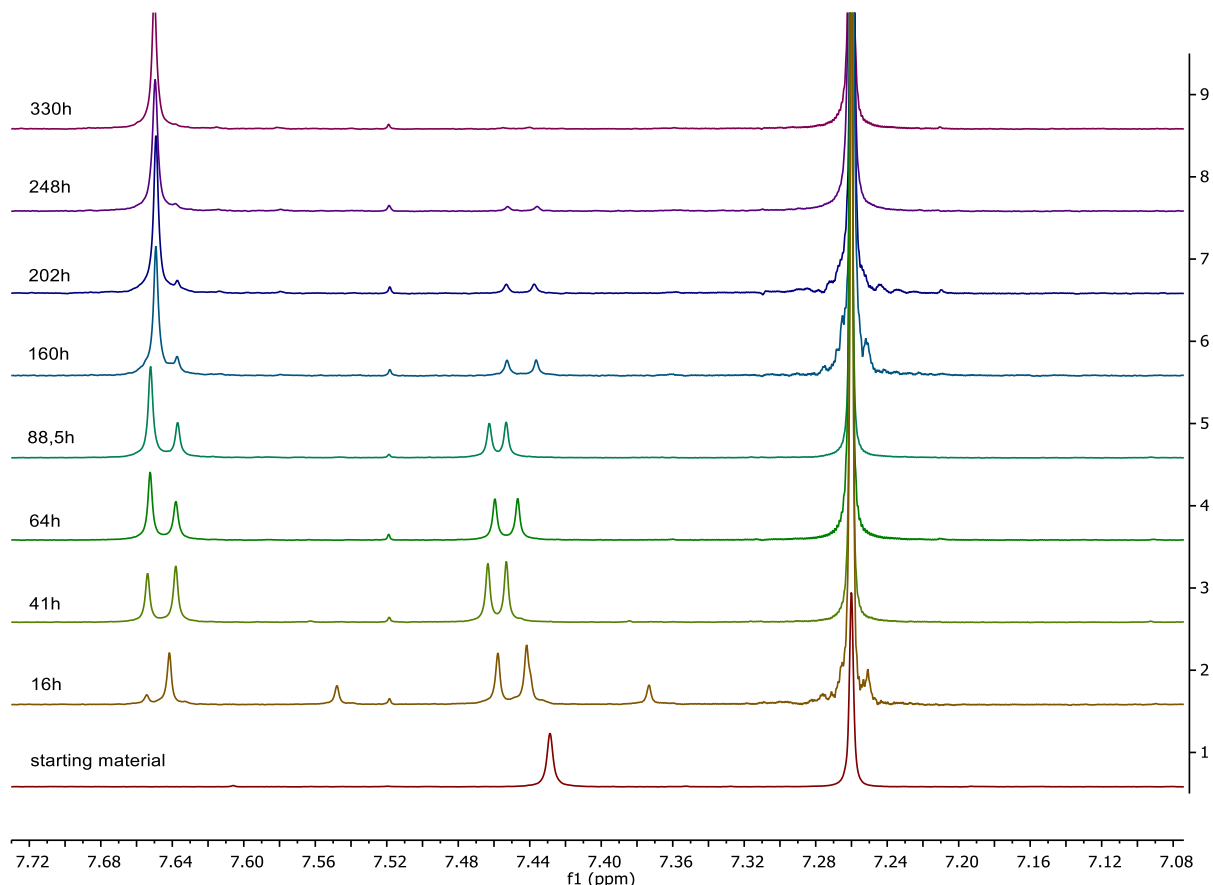


Abbildung 8: Verlauf der Umlagerung von Tris-3,6,9-(4'-hexyloxyphenyl)tristriazolotriazin **27** zu **28**, Messung bei 25°C im 400 MHz NMR, Ausschnitt von 7,08 bis 7,72 ppm. [6b,76]

In weiteren Arbeiten wurde der Einfluss von Additiven auf den Reaktionsverlauf untersucht.[6b,76] Dabei zeigten Säuren bei elektronenreichen Phenoether-Seitenketten Beschleunigung der Reaktion. Für Seitenketten mit tertiären Anilinen verlangsamten Säuren die Reaktion. Für Hydrochinon wurde das gleiche Verhalten festgestellt, nicht jedoch für Triphenylmethan. Da Triphenylmethan als Radikalfänger keinen Einfluss hatte, muss ein ionischer Mechanismus mit Heterolyse der Triazinbindungen in der Reaktion vorliegen. Basische Additive zeigten ebenso keinen merklichen Einfluss, sodass eine Stabilisierung des kationischen Teils irrelevant für den Mechanismus sein muss.[76,78]

Dichtefunktionaltheorie

Die Computerchemie ist in den letzten Jahrzehnten zu einem leistungsstarken Werkzeug für Chemiker geworden. Sie ergänzt den chemischen Sachverstand um abseits der Reaktionsgefäße Synthesen planen zu können auf der einen Seite, und Syntheserergebnisse zu analysieren auf der anderen Seite.

Die Dichtefunktionaltheorie ist dabei als semiempirisches Mittel von praktischen Untersuchungen aus der physikalischen Chemie geprägt. [79-82] Sie bietet dadurch den Vorteil gegenüber der Wellenfunktionstheorie, dass Rechenzeit eingespart werden kann durch Analyse des vorhandenen Datenraumes der chemischen Literatur und „Training“ der Funktionale und Basissätze auf bestimmte Problemstellungen. So ist beispielsweise M06-HF für TDDFT optimiert, während TPSS für Atomisationsenergien und Metallgrenzflächen optimiert ist.[83-85] Es gibt aber auch einige sehr

leistungsstarke, generell anwendbare Funktionale, die ihre Robustheit in vielen Vergleichen unter Beweis gestellt haben, wie B3LYP und M06-2X.[80,86-88] Dabei skaliert die Genauigkeit der Ergebnisse nicht unbedingt mit dem erzeugten Rechenaufwand. Bei DFT Rechnungen wird die Elektronendichte als ortsabhängiges Funktional iterativ angenähert und die Koordinaten der Atome optimiert. Dazu wird der Gradient der Energien (erste Ableitung) minimiert, um auf der Hyperfläche der potentiellen Energie ein globales Minimum zu erreichen. Über die zweite Ableitung der Energie, die Hessesche Matrix, werden die Molekülschwingungen berechnet. Sie entsprechen den Eigenwerten der Matrix.[89]

Die Anwendungsbereiche umfassen das gesamte Spektrum der Chemie, von der Abschätzung von Gentoxizität von Vinylverbindungen bis zur Berechnung von Fluoreszenz- und Emissionsspektren. Die Rechenarbeit kann die zielgerichtete Synthese von Derivaten und Substitutionsmustern anhand vorhergesagter Eigenschaften verbessern.[90-91] So kann, nach Überprüfung der Kapazität der Methodik, die Größe von Substanzbibliotheken verringert werden. Für die Überprüfung der Vorhersagen und das Training der Funktionale und Basissätze sind jedoch nasschemische Synthesen und physikalische Messungen unerlässlich.

Ein anderes Einsatzgebiet ist die Ermittlung von Reaktionsmechanismen. Dabei kann sowohl der mechanistische Ablauf untersucht werden, als auch Kinetik und Reaktionsenthalpien. Dafür ist zuerst entscheidend, für die Reaktion einen passenden Übergangszustand zu finden. Dieser unterscheidet sich von Edukt und Produkt charakteristisch in seiner Hesseschen Matrix. Analog zum zweidimensionalen Phänomen aus der Geometrie bedeutet dies, dass für die Energiehyperfläche aller möglichen Zustände des Moleküls oder der am Übergangszustand beteiligten Moleküle ein Sattelpunkt vorliegen muss. Dieser kennzeichnet sich dadurch, dass die Energie in exakt zwei Richtungen mit größtem Gefälle abnimmt. Die Hessesche Matrix ist dann indefinit und weist einen einzigen imaginären Eigenwert auf. Dieser äußert sich in einer singulären negativen Schwingungsfrequenz in der numerischen Frequenzanalyse. Am Ende des zugehörigen Vektors finden sich jeweils Produkt und Edukt eines Schrittes des Mechanismus. Eine Reaktion kann dabei mehrere Schritte beinhalten, beispielsweise die S_N1 -Reaktion, die entsprechend auch zwei Übergangszustände aufweist. Die Differenz aus der freien Gibbschen Energie von Edukt zu Übergangszustand entspricht dabei der Aktivierungsenergie, die Differenz aus den Edukt- und Produkt-Energien der Reaktionsenthalpie.

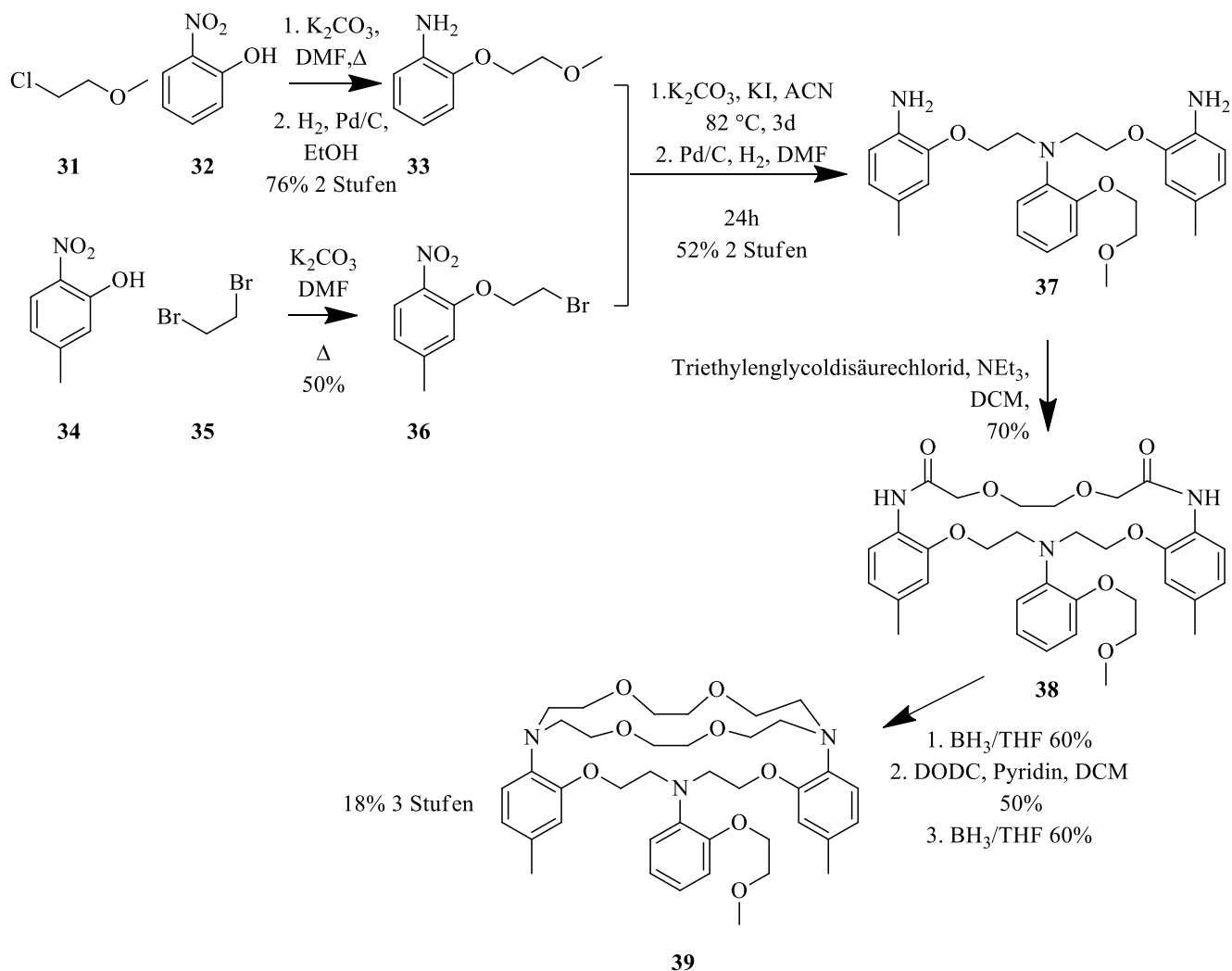
Für die Optimierung eines potentiellen Sattelpunktes ist es vorteilhaft, eine möglichst nah am tatsächlichen Übergangszustand liegende Geometrie zu verwenden. Die Berechnung erfordert zu Beginn schon eine numerische Frequenzrechnung, um dem Vektor der kleinsten Gradientenänderung zu folgen. Dabei werden nach und nach alle anderen imaginären Werte aus der Matrix eliminiert, wenn die Struktur sich dem tatsächlichen Sattelpunkt nähert. Liegt der Startpunkt zu weit entfernt, oder auf einem anders gekrümmten Bereich der potentiellen Energiehyperfläche, kann die Optimierung kaum mit sinnvollem Rechenaufwand konvergieren.

Nicht immer ist es möglich, Übergangszustände für Reaktionen zu finden, ein mit quantenchemischen Methoden berechenbarer Reaktionspfad ist jedoch ein wertvoller Einblick in den Mechanismus und kann theoretische Annahmen bestätigen, wenn diese mit experimentellen Daten übereinstimmen.

Vorgehensweise

Die Synthese des Kryptanden **39**, der wichtigsten Zwischenverbindung dieser Arbeit, beginnt von einfachen Nitrophenolen. Über mehrere Alkylierungen und Reduktionen wird der Vorläufer **37** aufgebaut.[46]

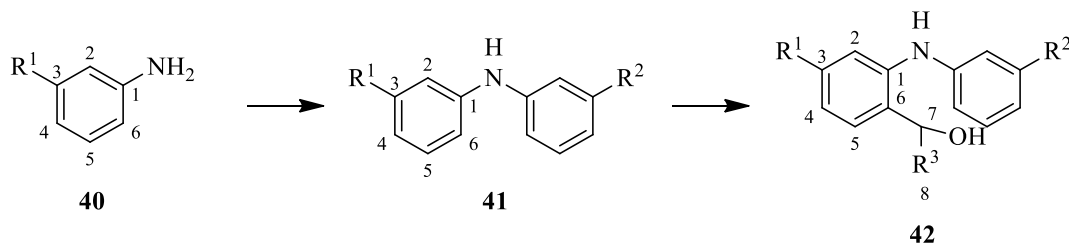
Die Seitenarme **36** werden im ersten Schritt aus 6-Nitro-meta-Kresol **34** über Alkylierung mit Dibromethan hergestellt. Die beschriebenen Synthesen gehen dabei von zehn Äquivalenten des Alkylierungsmittels aus.[46] Dabei wird aufgrund der doppelten Funktionalität des Alkylierungsmittels nur eine maximale Ausbeute von 50% erreicht – die restliche Substanz wird dabei zum zweifach substituierten symmetrischen Ether umgesetzt. Durch Kristallisation sind diese aufwendig zu trennen. Trotz des Vorteils der simplen Synthese und formal guten Atomökonomie ist die Reaktion wenig praktisch. Eine Verbesserung sollte daher entwickelt werden. Die zentrale Einheit ist simpel und effektiv beschrieben über die Alkylierung von ortho-Nitrophenol **32** mit 2-Chlorethylmethylether **31** mit anschließender Reduktion. Aus beiden Bausteinen wird der Vorläufer **37** hergestellt. Die beiden bekannten Varianten unterscheiden sich dabei in Lösemittel und Ausbeute, im Wasser/Dioxan-Gemischen wurde in kleinerem Maßstab Ausbeuten von 91% erreicht, in Acetonitril 55%.[49] Die weitere Vorgehensweise unterscheidet sich in Acylierung oder Alkylierung. Die Sequenz aus Acylierung von **37** zu **38**, Reduktion, zweiter Acylierung und zweiter Reduktion liefert **39** dabei in 12,6% Ausbeute über vier Stufen.[46] Für Synthesen in diesem Maßstab unpraktisch werden die Verbindungen über Säulenchromatographie gereinigt unter Einsatz von Chloroform/Ethanol-Gemischen. Kritisch ist hierbei, dass die Reduktion mit Boran/THF Lösungen durchgeführt wird und dabei nur mäßige Ausbeuten liefert. Die Methode ist analog zu der ersten Kryptandsynthese nach Lehn *et al.* Auch hier wurden zunächst die Amide synthetisiert und anschließend reduziert.[15]



Schema 5: Kryptandsynthese nach He et al.

Acridinfarbstoffe

Die Synthese der Acridinfarbstoffe ist in zwei Sektionen gegliedert. Zum einen die aufwändigere Route für empfindlichere, elektronenreiche Derivate, die über Diarylamine **41** führt. Diese Methode erfordert dabei elektronenreiche Gruppen in *meta*-Stellung 3 zum zentralen Stickstoff, um die Kondensation in die jeweilige *para*-Position 6 zu ermöglichen. Zum anderen die Variante über Acridon, für unempfindlichere, eher elektronenarme oder unreaktive Substituenten. Diese sind wiederum im Allgemeinen hinderlich für die metallkatalysierten Kupplungsreaktionen.

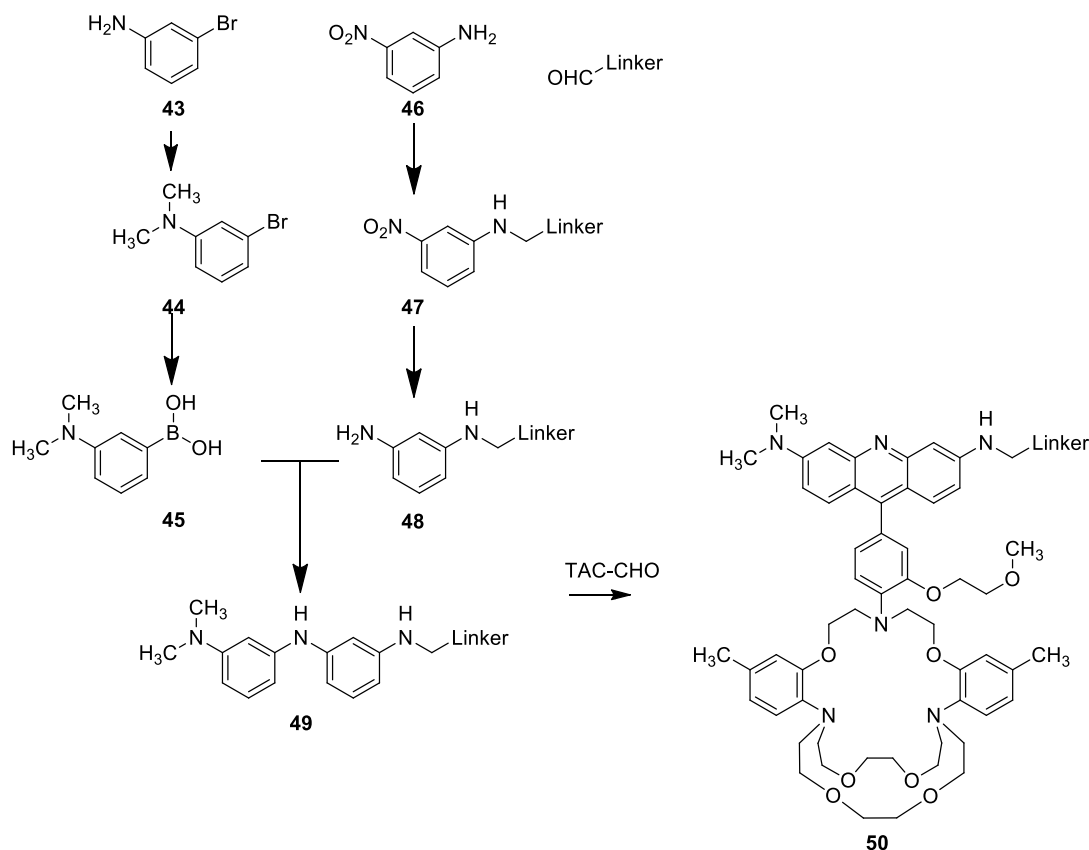


Die zunächst erdachte Synthesestrategie der Ullmann-Kondensation oder Buchwald-Hartwig-Kupplung aus *meta*-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 3-Nitroanilin sollte getestet werden. Nach Reduktion sollte aus dieser Verbindung ein einfach erreichbarer Vorläufer für konjugierbare und

kondensierbare Diarylaniline entstehen. Die Konjugationsmöglichkeit sollte nach Reduktion zum *meta-N''',N'''*-Dimethylaniliny-3'-aminodiphenylamin (**41**, $R^1=N(CH_3)_2$, $R^2=NH_2$) über Alkylierung mit Bromhexansäure erreicht werden. Damit wäre ein Linker für die Bindung an ein Aminpolymer über Amidsynthese gegeben.

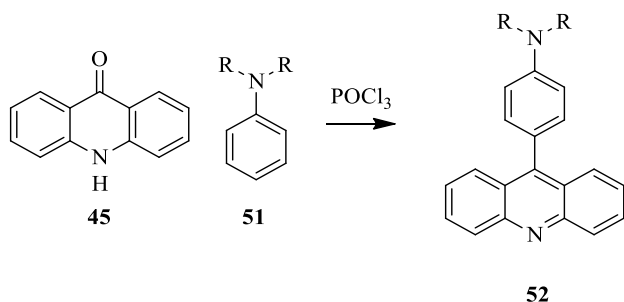
Für die zweite Route wird zunächst beim Bromanilin **43** gestartet und über Borch-Aminierung zum einen das *N,N*-Dimethylbromanilin **44**, zum anderen aus 3-Nitroanilin **46** die *N*-Nitrophenylaminomethylbenzoesäure **47** hergestellt. Bei diesem Substitutionsmuster war der Grundgedanke, das freie Amin für spätere Funktionalisierung auf andere Art zu blockieren. Aus einer gesuchten, möglichst leicht entfernbaren Schutzgruppe – *para*-Methoxy für oxidative und *para*-Benzoessäureester für reduktive Deblockierung – wurde dabei die Möglichkeit des späteren Konjugationspunktes für Amine direkt im Präkursor inkorporiert. Vorteil dabei war, dass die höhere Reaktivität des Präkursors mit zwei freien Aminen vermieden würde. Die Borch-Aminierung wurde dabei in der Literatur als Weg zum monosubstituierten Produkt gefunden.

Das Halogenanilin **44** sollte über Kupplungsreaktion an das *meta*-Phenylendiamin mit Linkereinheit **48** gebunden werden. Dabei stand eine Vielzahl von Reaktionen zur Verfügung: Ullmann-Kondensation, Buchwald-Hartwig und Chan-Lam insbesondere. Dabei stellt die Chan-Lam Reaktion nach die schonendste Umsetzung dar. [92,93] Die benötigten Basen für Buchwald-Hartwig-Kupplungen, sollten bei entsprechenden Temperaturen für eine Verseifung des Esters sorgen. Die Ullmann-Kondensation wäre bei derart Reaktiven Verbindungen nachteilig, da Kupfersalze bei hohen Temperaturen die Oxidation von Anilinen verursachen, sodass nur mäßige Ausbeuten und Nebenprodukte zu erwarten waren. [94,95] Im Gegensatz findet die Chan-Lam Kupplung durch ihre sehr reaktiven Edukte schon bei niedrigen Temperaturen statt, die Boronsäure **45** ermöglicht die Vermeidung der oxidativen Anilin-Anilin-Kondensation zum Anilinschwarz.

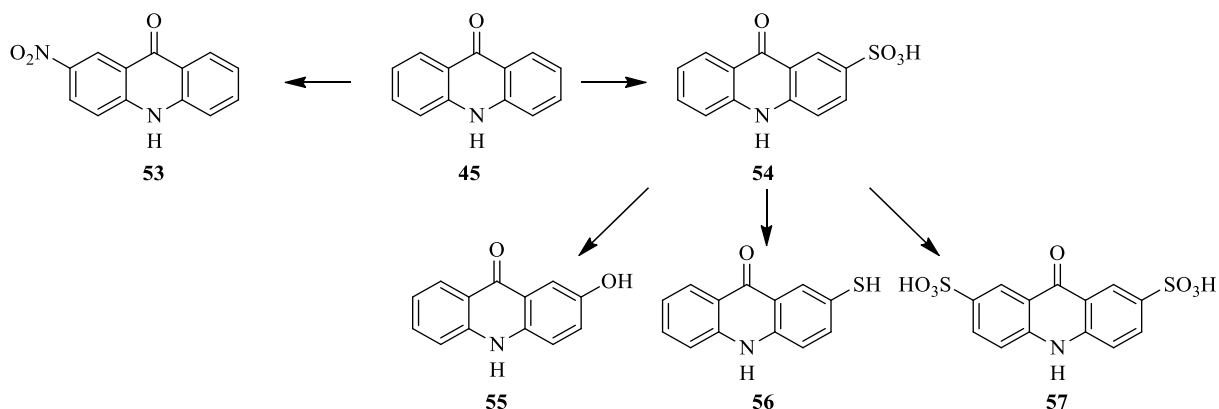


Schema 6: Synthese des Acridinfarbstoffes mit Linker.

Den zweiten Syntheseweg zu Acridinfarbstoffen stellt die eher unbekanntere Ullmann-Kondensationsreaktion von Acridonen dar. [26] Diese sollten über Grignard-Reaktionen zu 9-Arylacridinen führen. Für die geplante Synthese von Acridinsulfonsäureamiden und Nitroacridinen stellt dies aufgrund der Nichtvereinbarkeit der reaktiven Gruppen keinen sinnvollen Weg dar. Daher wurden die Kondensationen mit Phosphoroxychlorid als idealer Weg angesehen. Die bekannte (und durchgeführte) Formylierung des Kryptanden nach Vilsmeier-Haack mit deutlichem Überschuss an Phosphoroxychlorid zeigt dabei die generelle Stabilität der Ester gegenüber sehr reaktiven Chlorierungsmitteln auch bei höheren Temperaturen, sodass eine Spaltung der Ether nicht zu erwarten war.



Für die Synthesen wurden verschiedene Derivate, 4-Acridonsulfonsäure **54**, 4-Hydroxyacridon **55** und 4-Nitroacridon **53** geplant. Die Sulfonsäure bietet dabei den Vorteil, dass der Konjugationspunkt für Aminodextran in der gleichen Synthese aktiviert wird, da die Arylsulfonsäuren in Phosphoroxychlorid zum Chlorid umgesetzt werden können. Die Synthese würde somit direkt den Reaktivfarbstoff liefern. Das Hydroxyacridin sollte bei weniger hohen Temperaturen noch nicht in das Chlorid überführt werden, sondern zum Phosphatester, der in Natronlauge hydrolysierbar ist. Die Nitroverbindung wäre über Reduktion zum Amin und anschließende Kupplung mittels Carbonyldiimidazol oder Cyanurchlorid zu konjugieren, ebenso das Hydroxyacridin. Kondensationen an Cyanurchlorid sind dabei vor allem aus der Textilfärberei und der Lackindustrie bekannt, während die CDI-Kupplung eine der häufiger zu findenden Derivatisierungen an Aminopolysaccharide darstellt.[96,97,98]

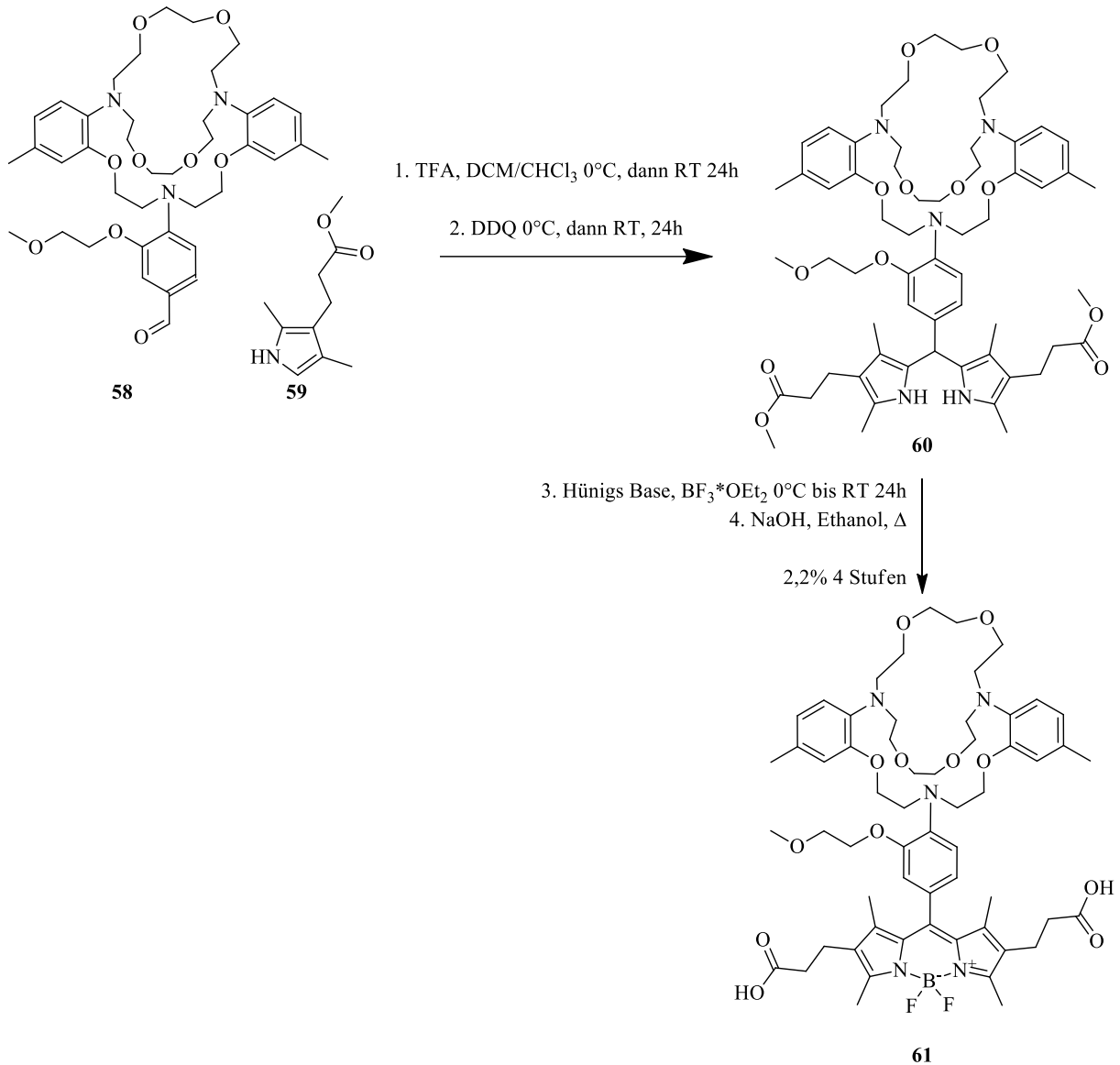


Schema 8:Zugang zu Substitutionsmuster aus Acridon 45.

Um die Bedingungen der Synthesen zu testen, sollten diese analog mit Diethylanilin durchgeführt werden.

BODIPY-Farbstoff

Die Synthese des in der Literatur beschriebenen Farbstoffes mit Bordipyrrromethen-Gerüst sollte in Anlehnung an den Großteil der neueren Methoden verbessert werden. Die beschriebene Synthese führt dabei zunächst zum isolierten Dipyrrromethen, welches in einem getrennten Schritt komplexiert wird. [51] Allgemein wird die Synthese der Bordipyrrromethene allerdings ohne Aufreinigung der Zwischenprodukte durchgeführt, da die einzelnen Edukte sich kaum störend auswirken.



Für diesen Farbstoff wurde zunächst das Pyrrolderivat **59** in einer mehrstufigen Synthese geplant. Die Route erfordert dabei getrennt hydrolysierbare Schutzgruppen an den beiden Säurefunktionen. Die α -Säuregruppe wird für die stabile Lagerung benötigt, α -H-Pyrrole oxidieren hier oder werden von Säuren sehr leicht protoniert und dimerisieren dann. Die zweite Säuregruppe dient der späteren Konjugation am Polymer. Da asymmetrische Dipyrrromethene einen erheblich höheren synthetischen Aufwand erfordern, wurde hier ebenfalls die symmetrisch substituierte Variante angestrebt.

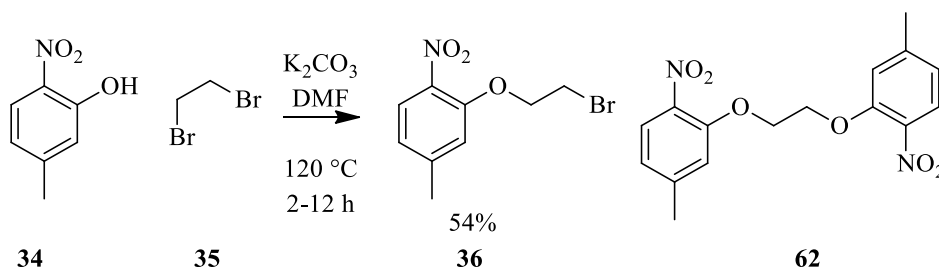
Daher sollte ausgehend vom Acetessigsäurebenzylester und 4-Acetyl-5-oxohexansäuremethylester das Pyrrol aufgebaut werden. Letzteres ist durch Michael-Addition von Acetylaceton an Methylacrylat zugänglich.[99]

Der erste Schritt ist die säurekatalysierte Kondensation von Pyrrol **59** und Aldehyd **58**, der resultierende Alkohol wird sauer dehydratisiert und greift am zweiten Pyrrolmolekül an. Aus dem Methenkohlenstoff am Zwischenprodukt **60** wird über Oxidation mit DDQ oder Chloranil ein entsprechender Methinfarbstoff hergestellt. Dieser ist analog zu den Fischer'schen Indolfarbstoffen. Im Gegensatz zu diesen ergibt das Dipyrromethin allerdings bei Komplexierung mit Bortrifluorid das intensiv farbige Difluorobordipyrromethen **61**.^[47] Durch einen Überschuss Bortrifluorid wird das freigesetzte Fluorid durch Bildung von Bortetrafluorid abgefangen. Dazu wird jedoch ein Überschuss an Base, in der Regel Hünig's Base oder Triethylamin eingesetzt. Andere Lewis-Basen führen oft zu einem Ligandentausch am Bortrifluorid-Diethylether-Komplex.

Ergebnisse

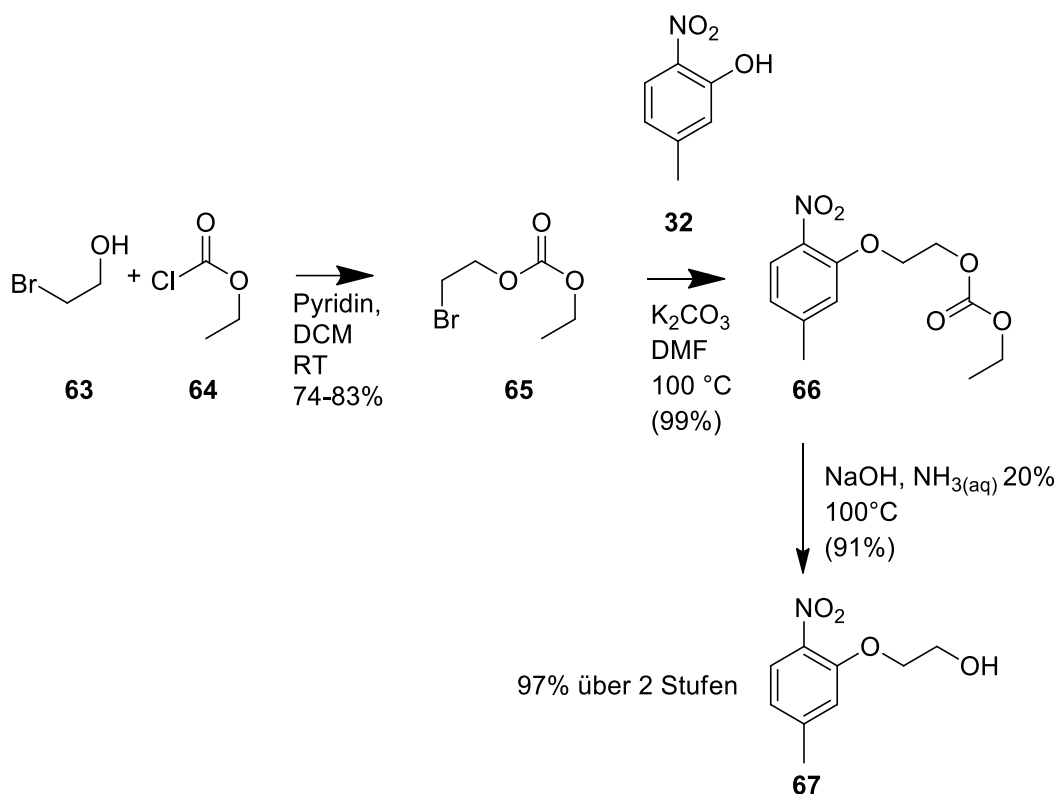
Kryptandsynthesen

Ausgehend von der bekannten Methode wurde zunächst versucht, diese Ergebnisse zu replizieren. Die Vorschrift nach He *et al.* zeigte die Alkylierung von 6-Nitro-*meta*-kresol mit Dibromethan in 50 % Ausbeute.^[44] Es wurde das Alkylierungsmittel in geringerem Überschuss zugegeben, während die Base in gleichem durch einen Feststoffdosiertrichter langsam zugegeben wurde. Dabei konnte beobachtet werden, dass ohne Base eine Alkylierung nicht stattfand. Auch die Zugabe des Nitrokresols in Lösung zu Base und Alkylierungsmittel wurde getestet. In beiden Varianten konnte zwar vollständiger Umsatz beobachtet werden. Jedoch konnte keine Ausbeute in merklich größerem Maße als in der Literatur erhalten werden. Als Nebenprodukt trat immer das zweifach alkylierte Produkt **63** auf.



Obwohl die Synthese von **36** über 1,2-Dibromethan mehrfach unter verschiedenen Bedingungen getestet wurde, konnten lediglich die Ergebnisse von Fraatz repliziert werden; die Ausbeute am benötigten Monoether **36** überschritt die 50% kaum, das restliche Edukt war zum Diether umgesetzt worden.

Zur Verbesserung des Synthesewegs wurde als Alkylierungsmittel blockiertes Bromethanol eingesetzt. Als Schutzgruppe wurde Ethoxycarbonat eingesetzt, die Synthese aus Bromethanol und Chlorameisensäureethylester mit Pyridin läuft dabei glatt zum gewünschten Produkt, welches nach kalter Extraktion und Destillation aller niedrig siedenden Komponenten rein erhalten wurde. Die Destillation des Produktes im Vakuum führt dazu, dass die Ausbeute mit der Ansatzgröße skaliert und im unteren millimolaren Bereich gute, im molaren Bereich sehr gute Ausbeuten liefert. Die Synthese wurde in Anlehnung an Bechtolsheimer *et al.* durchgeführt, der Austausch der Base führt dabei zu verbesserten Ausbeuten.

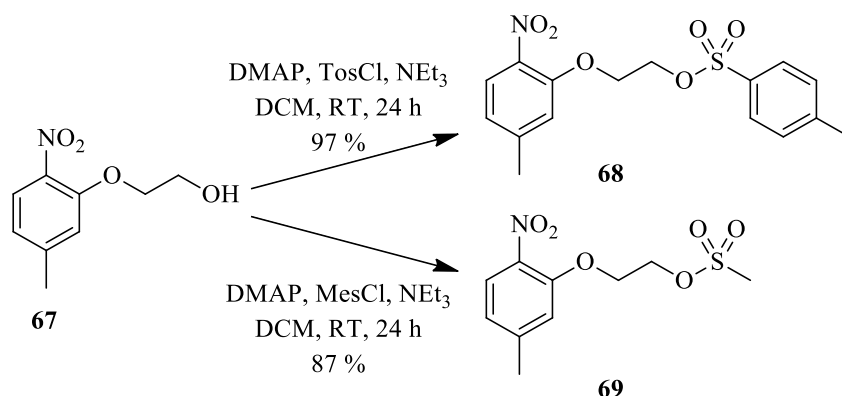


Schema 9: Synthese des Seitenarmes über Ethylcarbonatschutzgruppe 65.

Die Alkylierung mit geschütztem Bromethanol konnte analog zu der mit Dibromethan durchgeführt werden. Hier zeigte sich ebenso unterhalb von 90 °C kein Umsatz, bei 120 °C konnte die Reaktion in wenigen Stunden vervollständigt werden mit stöchiometrischer Menge des Alkylierungsmittels **65**. Die Ausbeute in der Alkylierung ist mit 97% fast quantitativ, die Aufreinigung erfordert lediglich Fällung und Waschen. Reste an Alkylierungsmittel und Nebenprodukte konnten durch Waschen mit Natronlauge entfernt werden. Die Deblockierung wurde durch Verkochen in konzentriertem Ammoniak mit katalytischen Mengen Natronlauge in sehr guten Ausbeuten erreicht. Das Koppelprodukt ist hierbei Harnstoff. Da die Reinigung und die Deblockierung im basischen durchgeführt wurden, wurde in einem weiteren Versuch die Teleskopierung getestet. Das Reaktionsgemisch der Alkylierung wurde nach Abkühlen mit Ammoniaklösung und Natriumhydroxid versetzt und für mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Das Zwischenprodukt fällt beim Abkühlen aus und kann durch Waschen mit Wasser von anhaftendem Lösemittel und Harnstoff befreit werden. Die Ausbeute über zwei Stufen ist mit 97 % höher als mit getrennten Syntheseschritten mit 96 und 91 % bzw. kombiniert 87 %. Wahrscheinlich liegt dies an der besseren Abtrennung des Lösemittels der Alkylierung und geringeren besserer Kristallisation der Hydroxyverbindung durch der höheren Ionenstärke des Deblockierungsschrittes. Die Synthesen ist dabei im 50 g-Maßstab gut handzuhaben.

Die Tosylierung ebenso wie die Mesylierung konnten mit nahezu quantitativen Ausbeuten durchgeführt werden und lieferten das benötigte Alkylierungsmittel für die Kondensation zum Präkursor. Im Falle der Tosylierung war eine Fällung mit Dichlormethan und Petrolether notwendig, um anhaftendes Tosylat zu entfernen, im Falle der Mesylierung war die Extraktion ausreichend. Für die Herstellung von Verbindung **72** wurde der freie Alkohol **67** zunächst in fast quantitativer Ausbeute mit 97% über Veresterung mit para-Toluolsulfonsäurechlorid aktiviert. Ausbeuteverluste entstehen dabei trotz der quantitativen Umsetzung nur durch Verluste bei der Kristallisation, mit der Überschüsse an Säurechlorid, DMAP und Base entfernt wurden, die in diesem Maßstab oft

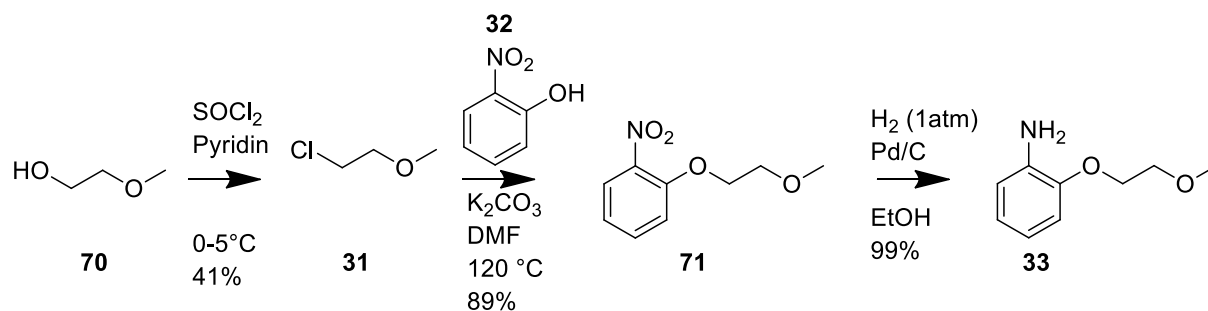
makroskopisch in das aus Dichlormethan eingedampfte Produkt eingeschlossen waren. Daher wurde die Lösung in Dichlormethan aufkonzentriert und mit Petrolether zur Kristallisation gebracht.



Schema 10: Aktivierung zum Alkylierungsagens für die Synthese des Kryptand-Präkursors.

Die getestete Aktivierung mit Methansulfonsäurechlorid, welche eine leicht bessere Atomökonomie aufweist und die Zugabe des Säurechlorids in Flüssiger Form ermöglicht, zeigte dabei eine etwas schlechtere Neigung zur Kristallisation, sodass mit eiskaltem Petrolether angerieben werden musste, konnte jedoch in vergleichbarer Ausbeute durchgeführt werden.

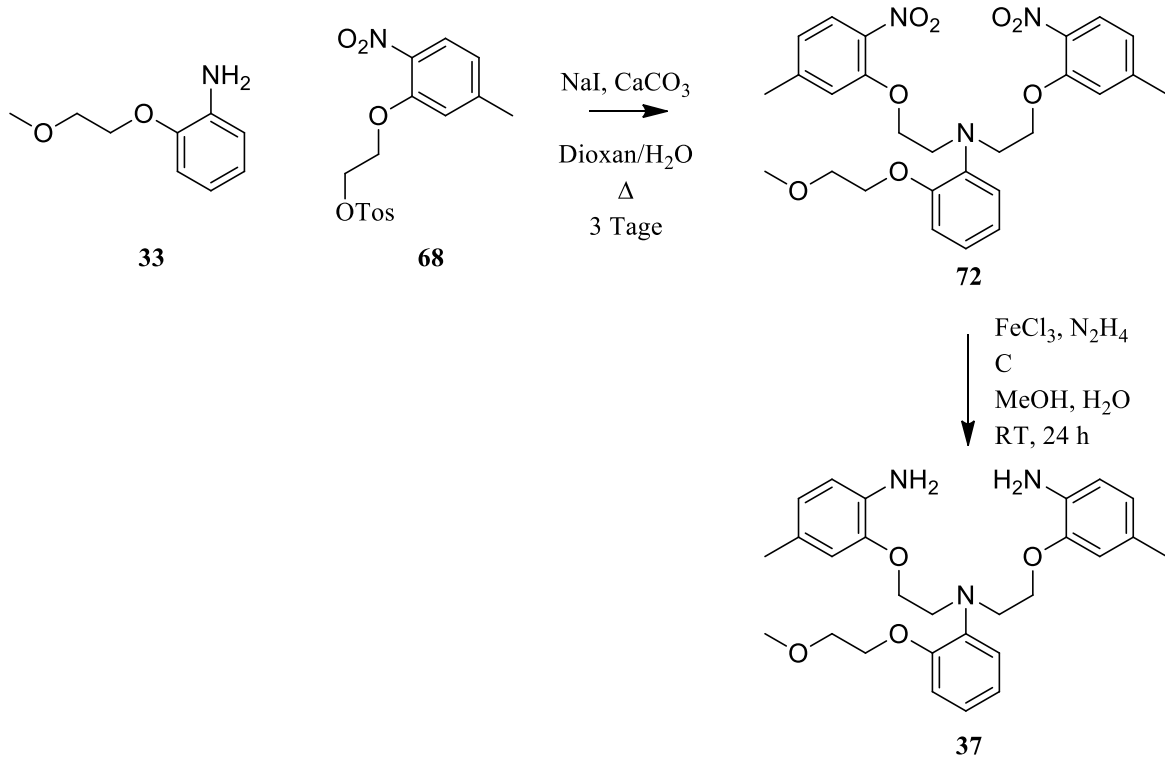
Für den zentralen Anilinring des Präkursors konnte Methoxyethanol **70** in Ausbeuten entsprechend der Literatur chloriert werden, wobei intensive Kühlung notwendig war um die Menge der Nebenprodukte zu verringern. Die Reduktion des Nitrophenolethers zu **71** konnte in sehr guten Ausbeuten analog der Literatur durchgeführt werden unter Kontrolle des Volumens der Wasserstoffaufnahme, eine Aufreinigung nach Filtration und Entfernung des Lösemittels war nicht notwendig.



Schema 11: Mehrstufige Synthese zum zentralen Anilinring des Kryptanden.

Die Alkylierung zum Präkursors **72** wurde in einer Dioxan/Wasser-Mischung mit Calciumcarbonat als Base durchgeführt. Über eine per DC beobachtbare *in situ*-Finkelstein-Reaktion wurde das Tosylat dabei zunächst in das Iodid umgewandelt und dann mit dem Anilin substituiert. Die Aufarbeitung über Säulenchromatographie, welche in diesem Maßstab unvorteilhaft ist, konnte durch Heißextraktion und Kristallisation vermieden werden. Die anschließende Reduktion wurde aufgrund des Maßstabes, der eine Wasserstoffmenge von über 40 Litern erforderte, mit Hydrazin durchgeführt. Das dabei eingesetzte Eisen(III)chlorid wurde dabei in einem Versuch zum Edukt in Methanol gegeben, in einem zweiten Versuch zunächst in Methanol mit Hydrazin reduziert. Die erzeugte reduktive Spezies ist dem Reaktionsverlauf nach pyrophores Eisen, welches beim Filtrieren des Gemisches über Kieselguhr nach eintrocknen zu rauchen oder zu brennen anfing. Auch entstanden im Reaktionsgemisch magnetische Partikel. In der Variante des Mischens von Eisenchlorid und Nitroverbindung zeigte sich nach der Reaktion ein Nebenprodukt, welches die

typische Färbung der Chinone zeigte. Wurde das Eisenchlorid mit Aktivkohle in Methanol zuerst mit Hydrazin reduziert und dann erst das Edukt zugegeben, konnte dieses Nebenprodukt vollständig vermieden werden. Trotzdem konnte keine quantitative Ausbeute erreicht werden. Das Bisanilin **37** als viskoses Öl zeigt sich dabei als unerwartet oxidationsbeständige Verbindung, die auch ohne Lagerung unter Stickstoff nur langsam gefärbte Oxidationsprodukte bildete.



Schema 12: Kondensation und Reduktion zum Präkursoren des Kryptanden in zwei Stufen. Reduktion mit an Aktivkohle adsorbiertem pyrophorem Eisen.

Die Struktur von Verbindung **72** konnte über Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall aufgeklärt werden. Dabei zeigt sich in den Kristallen eine 12%-ige Fehlordnung, bei der eine Nitrogruppe

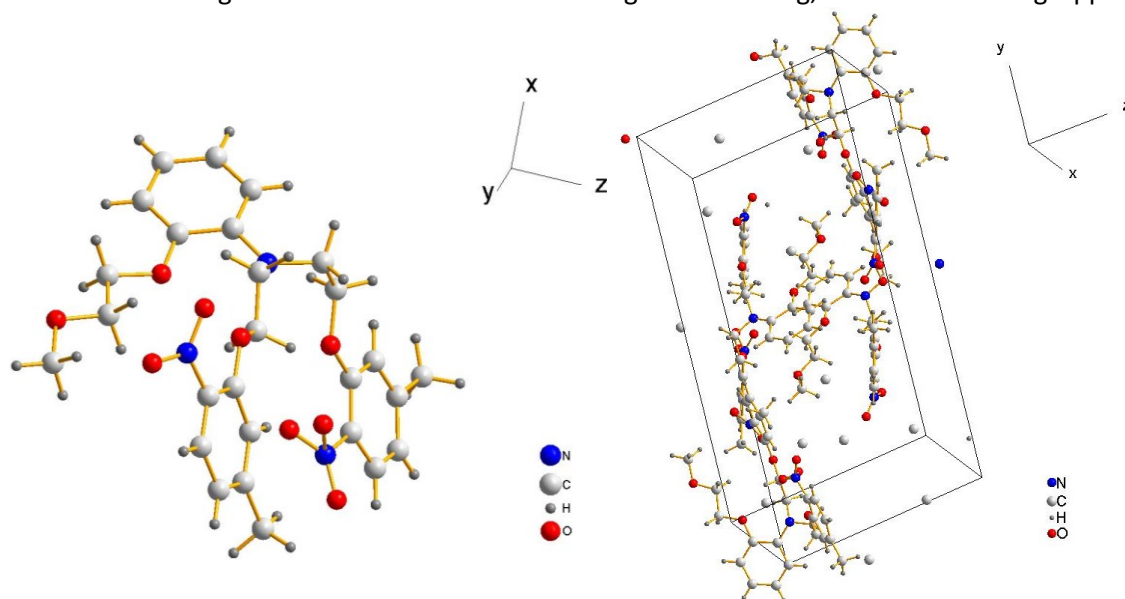
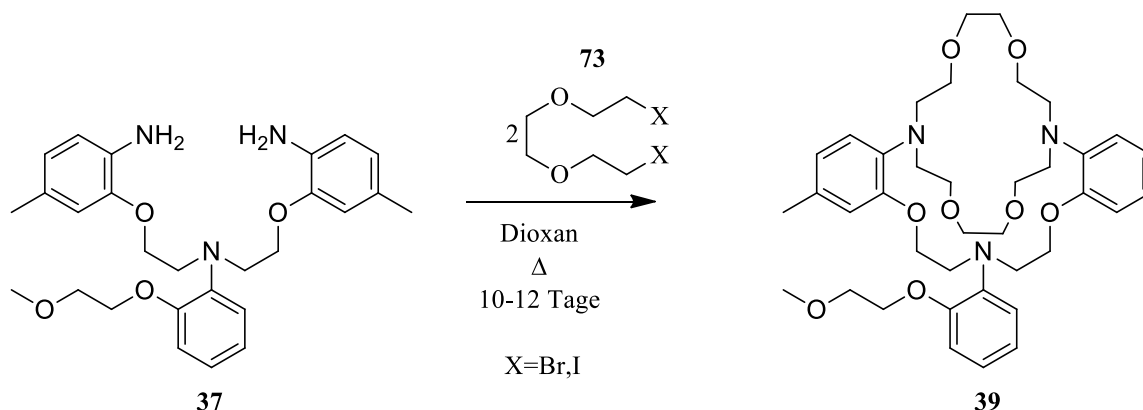


Abbildung 10: Kristallstruktur von **72**, dem Kryptand-Präkursor auf Stufe der Nitroverbindung. Links: Einzelmolekül mit Fehlordnung am Stickstoff rechts unten. Rechts: Elementarzelle mit 4 Molekülen.

gedreht vorliegt, sodass ein Sauerstoffatom zum Teil oberhalb, zum Teil unterhalb der Ebene des benachbarten Aromaten liegt.

Aus diesem Präkursor wurde der Kryptand **39** in einer einzigen Stufe hergestellt (Schema 13). Diese erfordert vier Alkylierungsschritte, die jeweils mit Eliminierungen konkurrieren. In mehreren Experimenten wurde dabei eine Verbesserung der Ausbeute bei gleichmäßigem Zutropfen beider Edukte über mehrere Tage gefunden. Da der Reaktionstyp der Cyclisierung äußerst anfällig für Nebenreaktionen ist, wurde in sehr niedrigen Konzentrationen gearbeitet. Das gesuchte Produkt zeigte sich dabei in der DC-Analytik als die unerwartet polarste Komponente des Gemisches, sodass die Bildung des Produktes leicht verfolgt werden konnte. Eine Analyse über HPLC-MS und LC-MS zeigt, dass der Kryptand ein äußerst ungünstiges Laufverhalten aufweist, und in der Regel auch als mehrfach protonierte Spezies detektiert wird. Man findet dabei Addukte mit Säuren, Natrium und eventuell auf der Säule vorhandenem Kalium.

In einem Versuch konnte dabei aus dem Kieselgel-Filtrat nach der ersten Säule ein Öl erhalten werden, das nach Umlösen in Dichlormethan und Einengen unter reduziertem Druck Einkristalle des Kryptanden mit Natriumbromid und Dichlormethan bildete. Dies ist der erste Nachweis der tatsächlichen Struktur des Kryptanden **39**, siehe Abbildung 18, Seite 58. Weitere Versuche, die Verbindung mit anderen Salzen, wie Kaliumhexafluorophosphat, zu kristallisieren, blieben jedoch erfolglos. Es zeigt sich aus der Struktur des Komplexes, dass auch für Natriumionen als Surrogat für Kalium eine vorkoordinierende Wirkung im Ringschluss zum Kryptand hin möglich ist. Die Etherketten des nur einfach geschlossenen Ringes chelatisieren dabei das Natriumion analog dem 18-Krone-6 Kronenether, eine weitere Diethylenglycol-Einheit des Alkylierungsmittels bindet an diesen Komplex. Dies erklärt das geringe Auftreten von Di- oder Oligomerisationsreaktionen. Des Weiteren werden in der Analytik des Versuchs keine quaternisierten Aniline gefunden, was dafür spricht, dass der Kryptand in der Reaktionslösung mit Natrium koordiniert vorliegt und kein Nucleophil mehr darstellt. Nach längerem stehen an Luft findet man in geringen Mengen eine oxidierte Form des Kryptanden, welche jedoch keine intensive Färbung verursacht.



Schema 13: Cyclisierung zum Kryptanden über vierfache Alkylierung in hohen Verdünnungen.

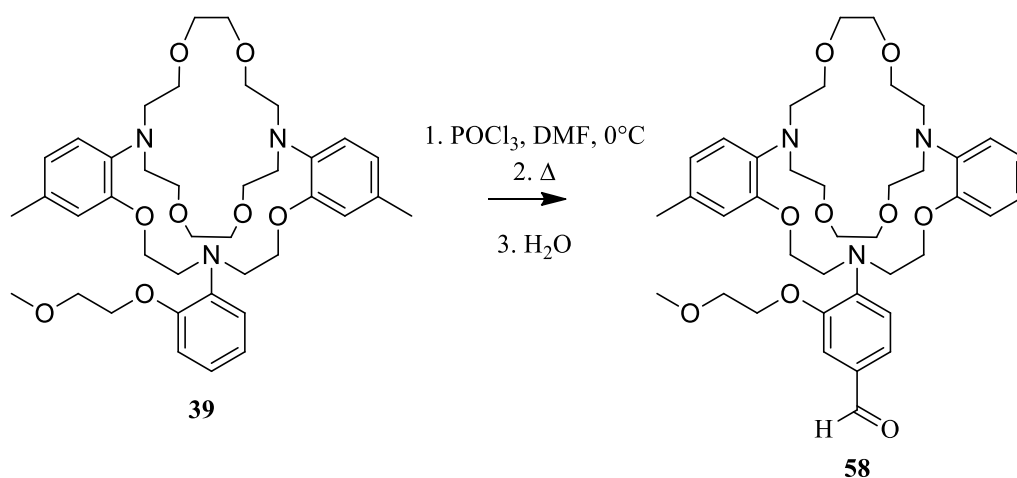
Über mehrere Versuche konnte die Ausbeute an Kryptand in der Alkylierung optimiert werden. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Experimente zusammengefasst. Dabei war in Versuch 5 aufgrund der hohen Menge an Kryptand eine neue Aufreinigungsmethode möglich, die zuvor durch die Zusammensetzung des Produktgemisches nicht möglich war. Auf die Aufreinigung über Flash-Säulenchromatographie mit Chloroform konnte erstmals verzichtet werden.

Tabelle 1: Kryptandsynthese Optimierung über vier Parameter.

Versuch	Bis(haloethyl)ether Äquivalente	Na ₂ CO ₃	c (Präkursor)	t	Ausbeute
5	2,25 (iodo)	4,5	8mM	10 d	33%
4	2,1 (bromo)	4,0	19mM	9d	17%
3	2,2 (bromo)	4,0	14mM	12 d	24%
2	2,2 (iodo)	4,0	16mM	4d	10%
1	4,0 (iodo)	2,0	8mM	7d	8%

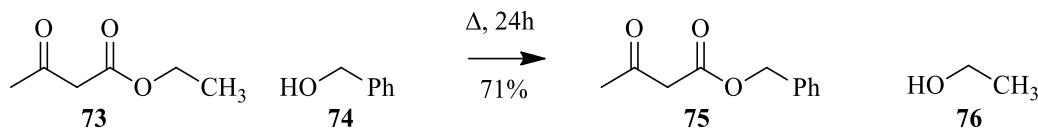
Der Vergleich zeigt, dass die Reaktion mit der Iodspezies im Vergleich zur Bromspezies zu besseren Ausbeuten führt. Auch die Verdopplung der Äquivalentmenge an Base verbesserte die Ausbeute drastisch. Die Verdünnung spielt eine entscheidende Rolle, wie der Vergleich von Versuch 3 und 4 zeigt; Je geringer die Konzentration des Präkursors, desto größer die Ausbeute.

Für die weitere Funktionalisierung konnte der Kryptand mit der Vilsmeier-Haack Methode formyliert werden. Hierbei zeigt sich auch bei längerem und höherem Erhitzen als der Literaturangabe keine Zersetzung des Eduktes zu unerwünschten Verbindungen. Beim Neutralisieren des wässrig aufgearbeiteten Gemisches fällt das Produkt in scheinbar fester Form aus, ist jedoch ein sehr klebriges, beiges Öl. Bei der Extraktion bleibt meist eine geringe Menge Dimethylformamid im Produkt zurück (3-8%), welche nur durch wiederholtes Lyophilisieren entfernt werden konnte. Der Aldehyd kristallisiert dabei nicht, nach längerem Gefriertrocknen bleibt er jedoch als glasartig erstarrter Feststoff zurück. In Toluol gelöst bilden sich nach längerem Stehen an Licht unter Luftausschluss Zersetzungsprodukte.



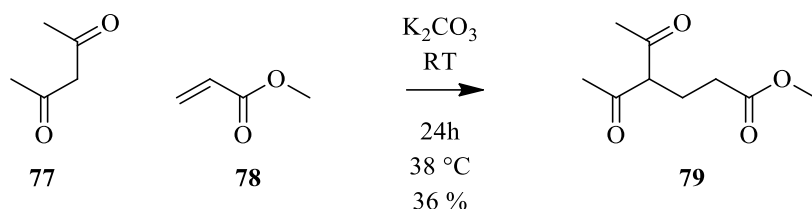
Synthese des Pyrrolkörpers

Der Bordipyrromethinfarbstoff **61** wird aus dem Pyrrol **59** aufgebaut. Für diesen Baustein musste zunächst Acetessigsäurebenzylester **73** durch Umesterung gewonnen werden. Dieser Schritt konnte durch Sieden in einem Überschuss Benzylalkohol in guter Ausbeute durchgeführt werden.



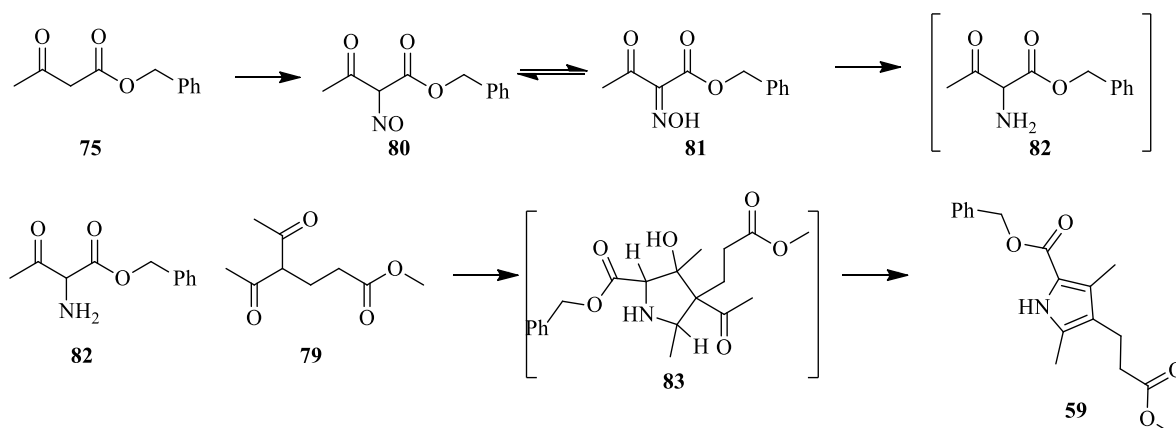
Schema 15: Umesterung zum Acetessigsäurebenzylester.

Die zweite Komponente für die Pyrrolsynthese ist durch Verbindung **79** gegeben. Diese konnte in Ausbeuten entsprechend der Literaturangaben über Michael-Addition hergestellt werden.[b17] Gegenüber der Synthese mit Natriummethanolat als Base hat diese Synthese den Vorteil, dass die nicht umgesetzten Edukte durch Destillation zurückgewonnen werden können. Eine Verseifung des Esters konnte nicht beobachtet werden.



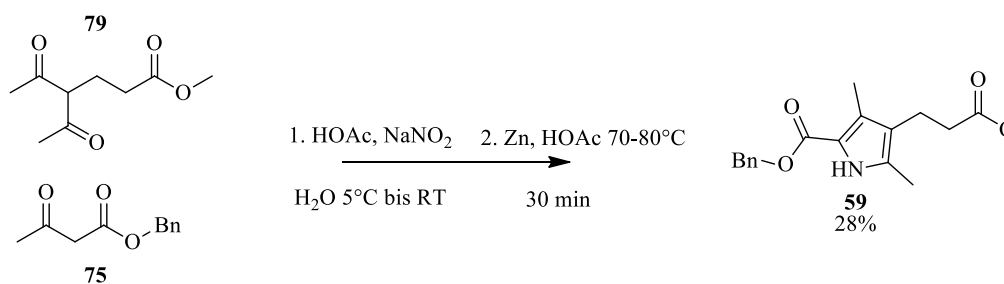
Schema 16: Michael-Addition von Acetylaceton an Methylacrylat.

Für die Pyrrolsynthese wurde eine dreistufige Eintopfsynthese durchgeführt. Es wurde getestet, in welcher Reihenfolge die besten Ausbeuten erhalten werden konnten. Der erste Schritt stellt die Nitrosylierung des Acetessigsäurebenzylesters dar, der zum Oxim **81** tautomerisiert. In zweiten Schritt wird dieses Oxim mit Zink und Eisessig reduziert zum Amin **82**. Der abschließende Schritt ist die Kondensation desamins aus Schritt 2 mit dem Diketon **79**. Dabei entsteht ein Intermediat **75**, welches in der Hitze formal je ein Molekül Wasser und ein Äquivalent Acetaldehyd zur Rearomatisierung abspaltet.



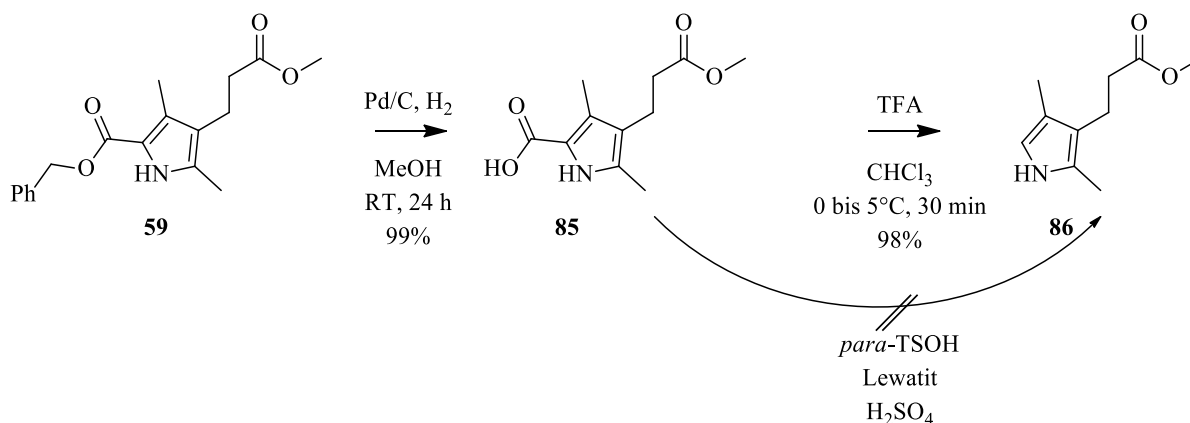
Schema 17: Ablauf der Pyrrolbildung in der Eintopfsynthese.

Dieser letzte Schritt benötigt Wärmezufuhr. Es wurde jedoch in einem Experiment festgestellt, dass eine längere Wärmezufuhr nicht zu höheren Gesamtausbeuten führt, sondern zur Verseifung der Estergruppen, sodass als zusätzliches Produkt die freie Säure **84** erhalten wurde.



Schema 18: Synthese der blockierten Pyrrol-2-carbonsäure oder des Gemisches aus Methylester und freier Säure.

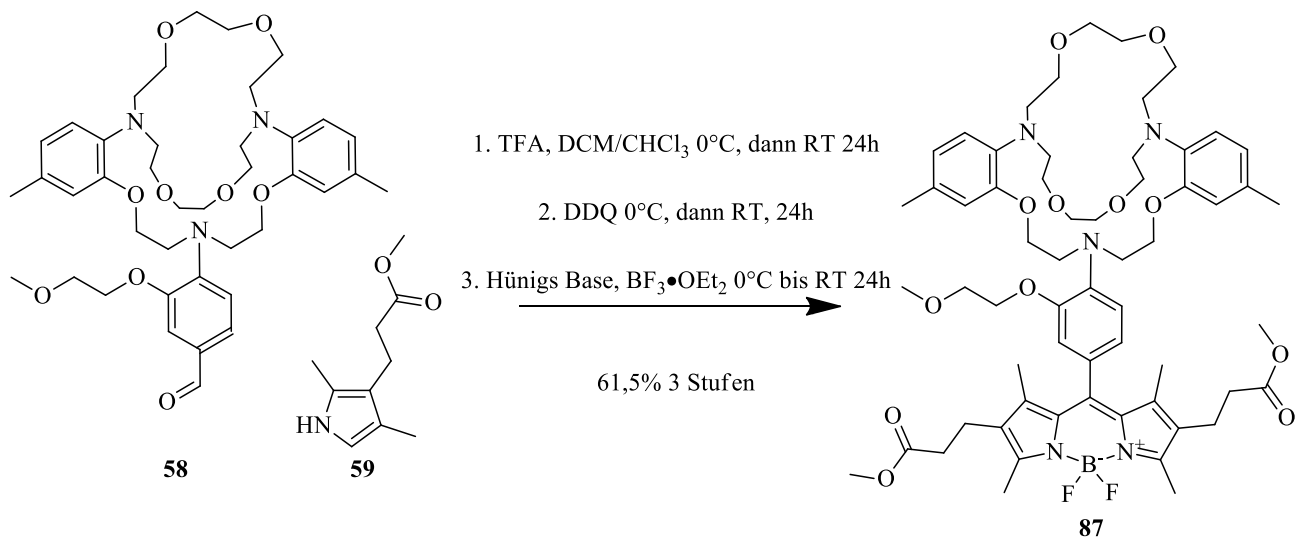
Aus dem Benzylester konnte in zwei Stufen das benötigte Pyrrol **86** erhalten werden. Nach der Deblockierung der Carbonsäure über Hydrierung zu **85** bildeten sich Spuren gefärbter Verbindungen beim Stehen an Luft. Gleich gefärbte Verbindungen entstanden während der Lagerung aus dem decarboxylierten Pyrrol. Pyrrol **86** konnte in Abweichung zur Literatur schonender hergestellt werden. Statt des Auflörens in reiner Trifluoressigsäure wurde TFA in katalytischer Menge zur Lösung der Carbonsäure in Chloroform gegeben. Tests mit verschiedenen anderen Säuren in Chloroform zeigten beim Aufwärmen auf Raumtemperatur nicht das gewünschte Produkt, sondern ausschließlich farbige Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.



Schema 19: Reaktionsweg zum benötigten α -H-Pyrrol.

Synthese des TAK-BODIPY-Konjugates

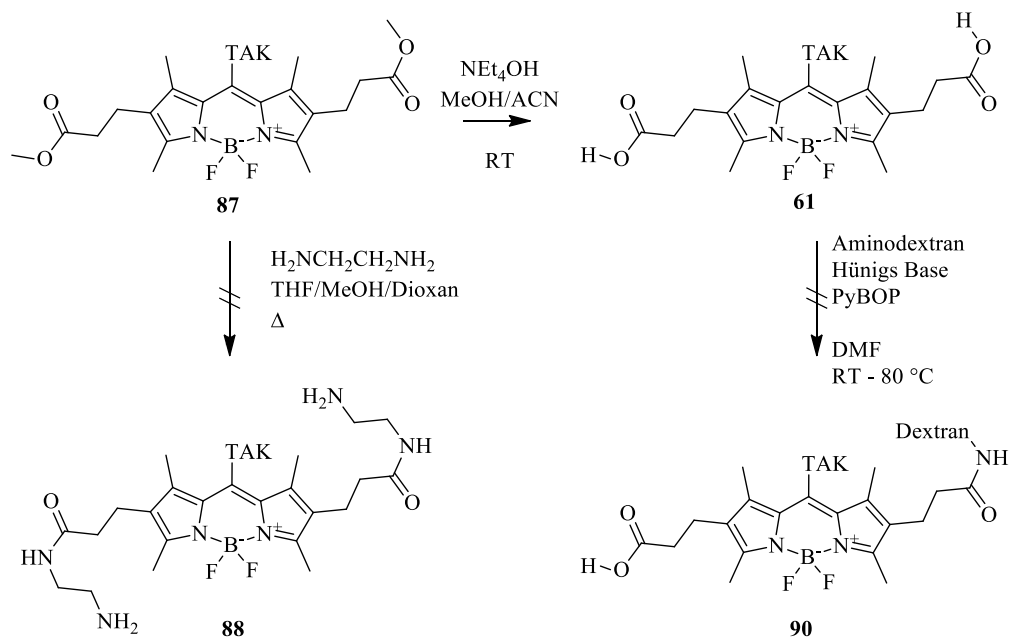
Aus dem Aldehyd **58** konnte der an anderer Stelle berichtete Farbstoff **87** in guten Ausbeuten von 67% in einem Versuch hergestellt werden.[51] Die Aufreinigung entsprechend der Literaturangabe nach der Kondensation mit dem Pyrrol **59** führte dabei jedoch zur vollständigen Zersetzung des Produktes. Daher wurde, wie in den meisten BODIPY Synthesen zu finden, die Synthese als Eintopf durchgeführt.[100a,b] Mischen von Aldehyd und Pyrrol führt dabei ab der ersten Spur einer starken Säure im System zu einem intensiv pinken Farbstoff, der auch auf der DC diese Farbe aufweist.



Schema 20: Synthese des Kryptand-BODIPY-Konjugates.

Verbindung **87** sollte für die weitere Verwendung als Dextranamid an eine Polymermatrix gebunden werden. Dazu wurde die Ammonolyse der Methylester versucht. In siedendem THF und Methanol konnte mit Diethylentriamin oder Ethylendiamin kein Amid erhalten werden. In siedendem Dioxan zersetzte sich das Produkt leider unter Verlust der BF₂-Gruppe, die NMR-spektroskopisch nicht mehr vorhanden war; auch die Farbe und Fluoreszenz des Reaktionsproduktes entsprach nicht dem Edukt.

Die Verseifung des Methylesters war mit ethanolischer Natronlauge nicht möglich, auch hier trat Verlust der BF₂-Gruppe auf, was auch hier durch das Fehlen der Fluorsignale im NMR ersichtlich war. Die Verseifung konnte mit Tetraethylammoniumhydroxid in Methanol/Acetonitril-Gemisch über DC verfolgt werden, das Produkt wurde jedoch nicht aufgereinigt sondern nach entfernen aller Lösemittel und Trocknen im Hochvakuum gelöst und ohne Aufreinigung in mehrere Kupplungsreaktionen eingebracht. In diesen Versuchen mit PyBOP als Kupplungsreagens konnte jedoch keine Polymeranbindung festgestellt werden. Hierzu wurden insgesamt fünf verschiedene Polymere getestet, sowohl über S_N-Reaktion hergestellte, als auch über reduktive Aminierung modifizierte Dextrane.



Schema 21: Fehlgeschlagene Derivatisierungsversuche des Fluorophor-Kryptand-Konjugates.

Spektroskopische Untersuchung TAK-BODIPY 87

Von Verbindung **87** wurden Absorptions und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Im ersten Versuch wurde Kaliumrhodanid verwendet. In den nachfolgenden Messung wurde allerdings ein Quenching der Fluoreszenz durch Rhodanidionen festgestellt. Daher wurden Kaliumchlorid und Kaliumhexafluorophosphat als Gegenionen verglichen. Für alle Lösungen zeigt sich eine scharfe Absorptionsbande mit einem Maximum bei 205–210 nm. Bei Zugabe von Kalium tritt eine Schulter bei etwa 240 nm auf, deren Ausprägung vom Gegenion abhängig ist. In Acetonitril zeigt die Lösung aus Chromophor und Kaliumrhodanid als die intensivste Absorptionsbande bei 205 nm in diesem Vergleich. Mit Kaliumhexafluorophosphat ist die Schulter flacher und weniger prominent. Mit Kaliumchlorid ist die Absorption deutlich geringer, die Schulter jedoch wieder prominenter in ihrer Form. Der Trend Die energieärmste Absorptionsbande hat ein Maximum bei 517 nm mit einer leichten Schulter bei 494 nm. Dieser Bereich des Spektrums ist von der Art des Gegenions unabhängig, zeigt allerdings auch kaum Unterschiede zur kaliumfreien Lösung.

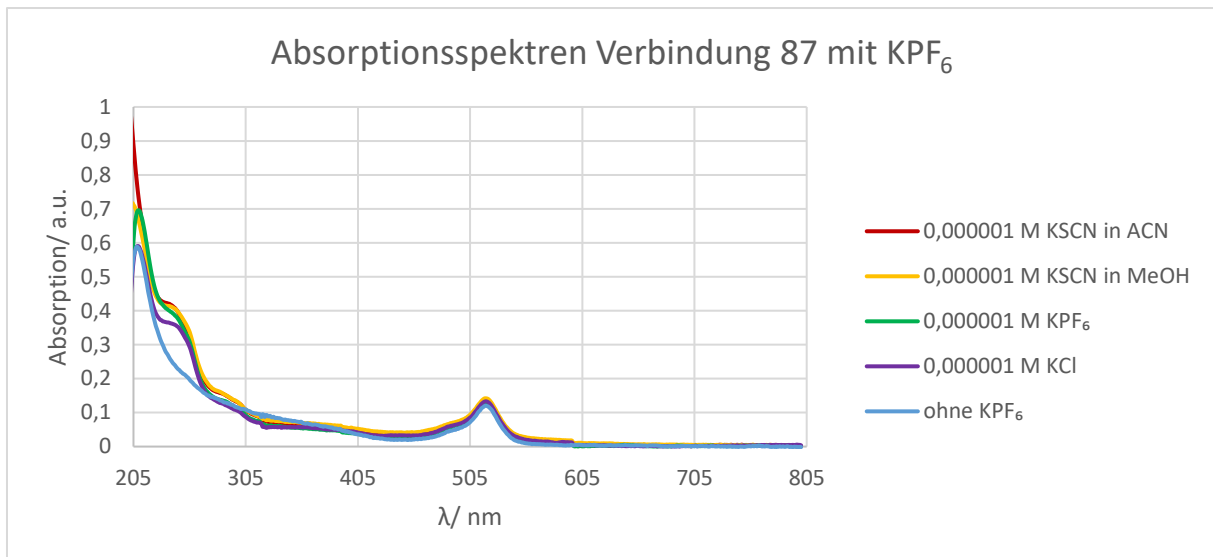


Diagramm 1: Absorption bei unterschiedlichen Salzlösungen., normiert auf die höchste Absorption in Acetonitril bei 205 nm.

Die Absorptionsspektren wurden im weiteren Verlauf mit steigender Konzentration an Kaliumhexafluorophosphat gemessen. Es zeigt sich lediglich bei höheren Konzentrationen ein leichter Anstieg der Absorption bei 517 nm. Bei 10 μ M und 100 μ M Kaliumlösung wird die Schulter bei 240 nm zu einem deutlichen Maximum verschoben zu 285 bzw. 293 nm. Bei der 2 mM Lösung verschwindet diese Absorptionsbande jedoch wieder.

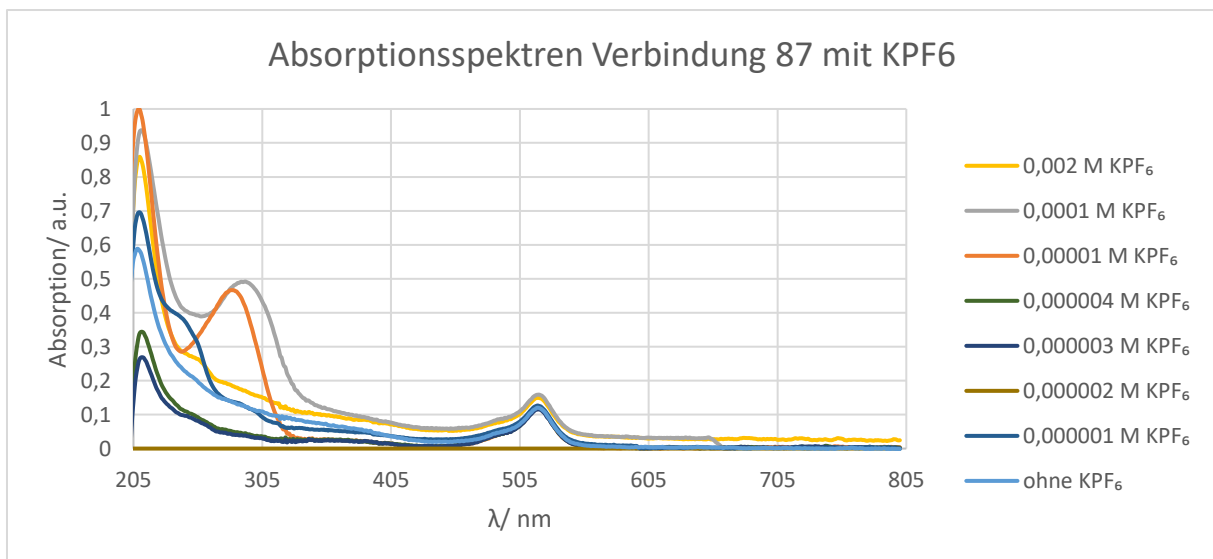


Diagramm 2: Absorptionsverhalten gegen steigende Kaliumhexafluorophosphat-Konzentrationen, normiert auf die höchste Absorption der 0,0001 M Lösung bei 208 nm.

Die Fluoreszenzspektroskopie von Verbindung 87 wurde mit Kaliumhexafluorophosphat durchgeführt. Steigende Kaliumkonzentration führt im Versuch zu einer stärkeren Fluoreszenz. Diese Verstärkung nimmt jedoch ab.

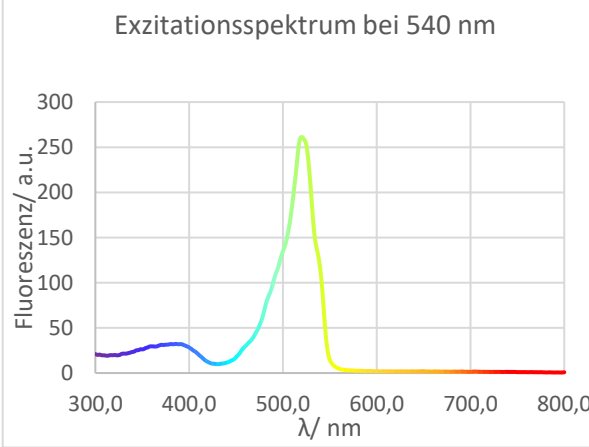
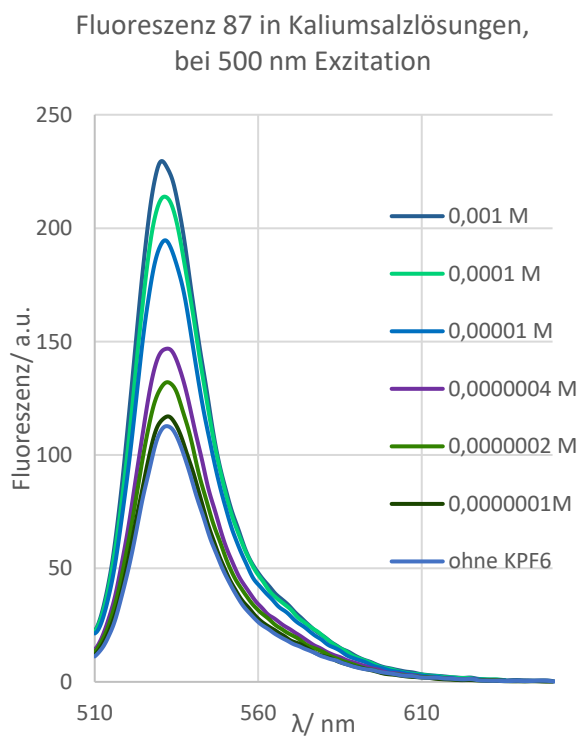
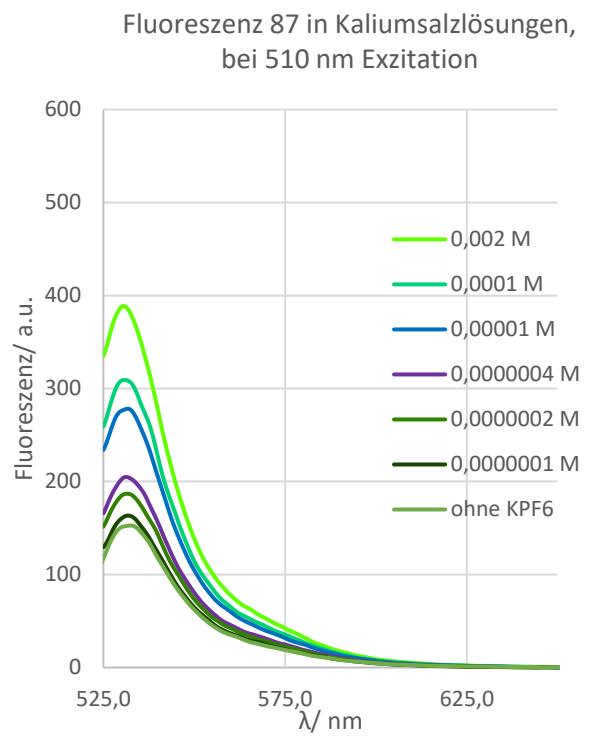
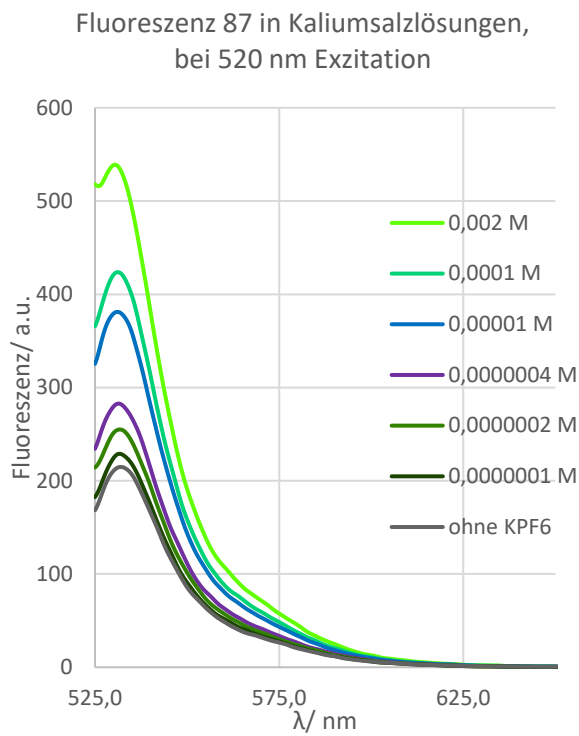


Diagramm 3: oben links, Fluoreszenzverhalten gegen Kaliumsalzlösungen, angeregt bei 520 nm.

Diagramm 4: oben rechts, Fluoreszenzverhalten gegen Kaliumsalzlösungen, angeregt bei 510 nm.

Diagramm 5: unten links, Fluoreszenzverhalten gegen Kaliumsalzlösungen, angeregt bei 500 nm.

Diagramm 6: Exzitationsspektrum, Intensität der Fluoreszenz bei variabler Anregungswellenlänge.

Der Vergleich der Fluoreszenzspektren zeigt ein proportionales Verhältnis zum Logarithmus des Quotienten von Kaliumionenkonzentration und Chromophorkonzentration $F \sim \left(\frac{c(KPF_6)}{c(Chromophor)} \right)$, wie in Diagramm 7 dargestellt.

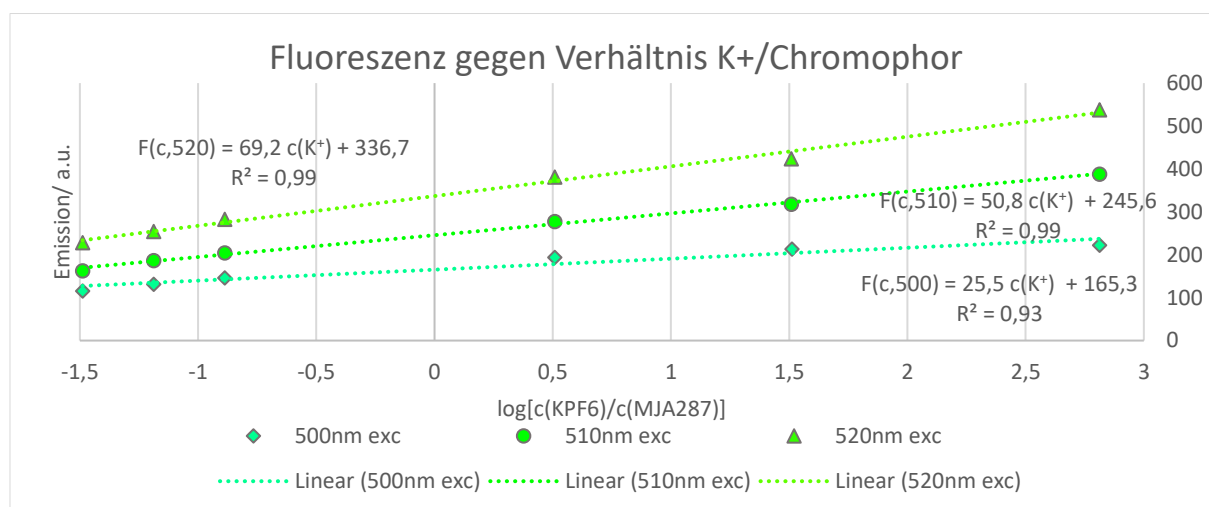


Diagramm 7: Emissionswert bei 531 nm gegen Logarithmus der Konzentrationsverhältnisse.

Die Fluoreszenzantwort ist generell stärker, je näher am Absorptionsmaximum angeregt wird. Im Fall des Chromophors **87** bedeutet dies aufgrund der geringen Stokes'schen Verschiebung, dass die Überlappung aus eingestrahlt und emittiertem Licht größer wird. Die Fluoreszenzverstärkung durch den Stimulus kann dies relativ gut kompensieren, sodass ein hervorragender Determinationskoeffizient von 0,99 für die Anregung bei 520 nm erreicht wird. Die Anregung bei 500 nm ist weniger geeignet zur Messung mit einem Determinationskoeffizienten von 0,93.

meso-H BODIPY Farbstoff

In einem Versuch wurde neben **87** der BODIPY-Farbstoff **92** erhalten, dessen Menge zur Restmenge an Dimethylformamid im eingesetzten Aldehyd passt. Die isolierte Ausbeute entspricht 42 % bezogen auf DMF. In der Literatur sind analoge meso-H-BODIPY Farbstoffe berichtet. [101,102] In diesen Publikationen wurde die Vermutung angestellt, dass diese durch Substitution am Dichlormethan entstünden oder durch Oxidation am kondensierten Aldehyd unter Abspaltung des Aromaten. Da die erhaltene Menge an Farbstoff jedoch passend zu der vorhandenen Menge DMF war, liegt die Vermutung nahe, dass auch bei anderen Gruppen dieses Lösemittel als Verunreinigung enthalten war und zu den meso-H-Produkten führte. Da die BODIPYromethen Farbstoffe zumeist über Aldehyde hergestellt werden, und deren einfachste Synthese die Vilsmeier-Haack-Formylierung mit und in DMF darstellt, liegt dieser Schluss nahe. Wäre außerdem die Methingruppe, die zu den meso-H Farbstoffen führt, in Dichlormethan vorhanden, sollte das Nebenprodukt in recht konstanter Menge auftreten. Entsprechend sollte auch ohne Aldehyd oder DMF ein meso-H-BODIPY gefunden werden. Das Pyrrol wurde jedoch in Chloroform oder Dichlormethan mit Trifluoressigsäure hergestellt, ohne dass ein Kondensationsprodukt mit Methingruppe gefunden wurde. Des Weiteren ist die saure Hydrolyse der Dimethylamide eine bekannte Reaktion, welche gerade mit den starken Lewis- und Brønstedsäuren in diesem Medium stattfinden kann. Ein protoniertes Formamid oder der BF₃-Komplex des Dimethylformamides wäre dabei sehr ähnlich dem Vilsmeier-Reagenz, und könnte ein Pyrrol sehr leicht elektrophil angreifen. Das verbleibende Dimethylamin ist im sauren Medium ein

Die Kristallstruktur zeigt dabei im Gegensatz zur theoretischen Darstellung keine Symmetrie, oder π - π -Wechselwirkungen im Kristall. Die Moleküle sind dabei konformationell identisch. Die optischen Eigenschaften des Moleküls sind sehr interessant, da in der Absorption nur geringe Solvatochromie von Dichlormethan bis Ethanol-Wasser Gemischen (50 % V/V) beobachtet wurde. Das Maximum ist bei Dichlormethan um 4 nm höher als für die anderen Lösemittel. Für die Fluoreszenz zeigt sich eine leichte Abnahme der Intensität mit steigender Polarität des Lösemittels. Das Emissionsmaximum verschiebt sich in der Reihe DCM, Ethanol-Wasser, Ethanol, Methanol um je 2 nm hypsochrom. In der festen Phase ist keine Fluoreszenz feststellbar. Die Stokes'sche Verschiebung ist für alle Lösemittel vergleichbar und beträgt bei Dichlormethan lediglich 9 nm. Für Die Anregung wurde daher deutlich unterhalb des Absorptionmaximums eingestrahlt, bei 500 nm.

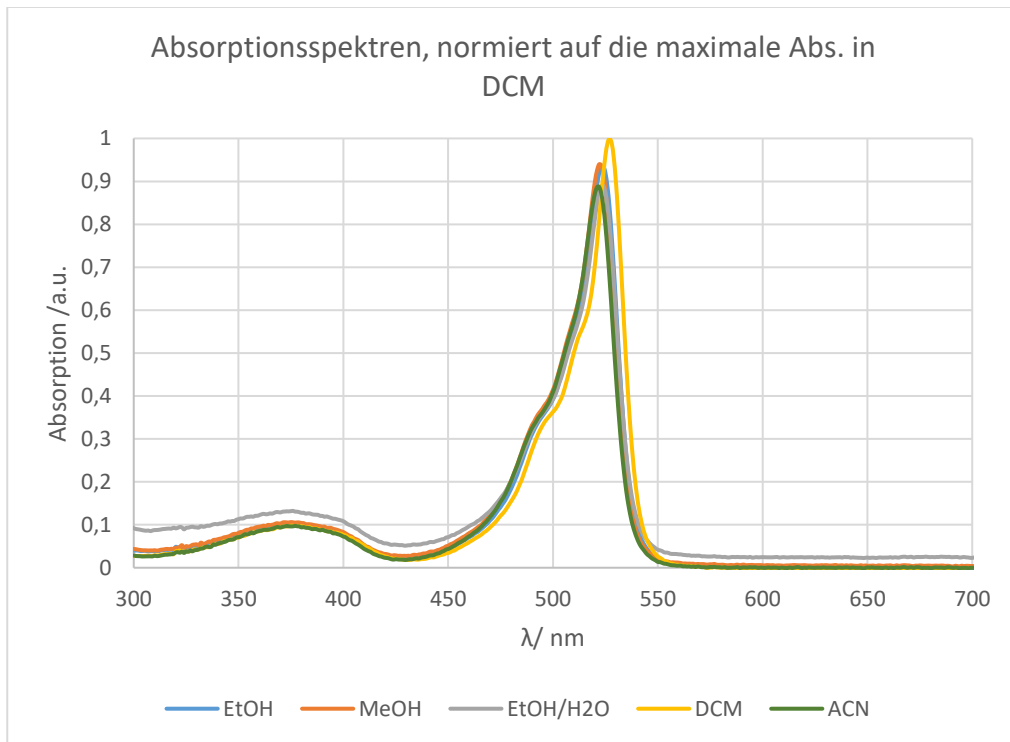


Diagramm 8: Absorptionsspektren meso-H-BODIPY-Farbstoff in verschiedenen Lösemitteln, normiert auf die maximale Absorption in Dichlormethan.

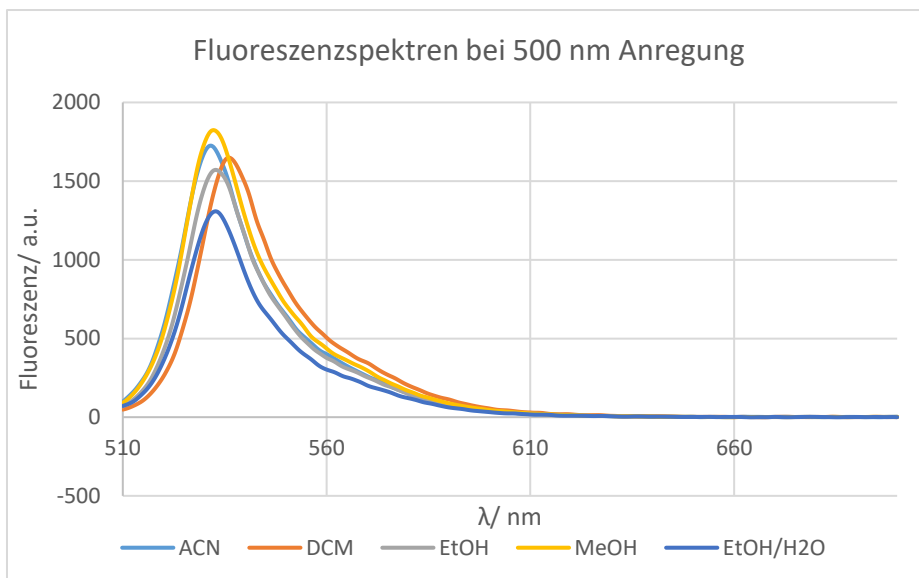
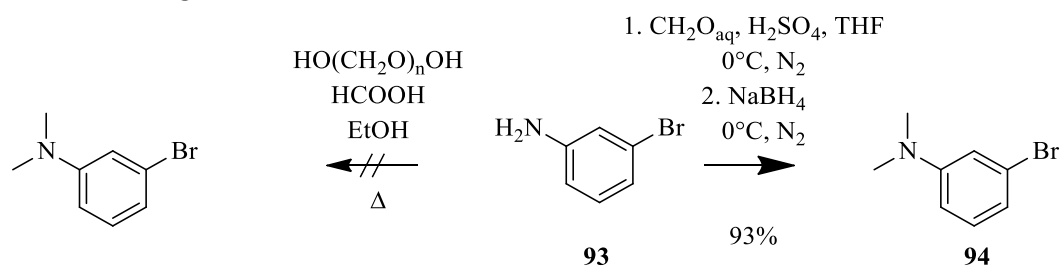


Diagramm 9: Fluoreszenzspektren meso-H-BODIPY Farbstoff, Anregung bei 500 nm, normiert über die Absorptionswerte bei 500 nm im jeweiligen Lösemittel.

Diaminoacridinfarbstoff

Für den quasi-symmetrischen Diaminoacridin Farbstoff musste zunächst Bromanilin methyliert werden. In der zuerst versucht Leuckart-Wallach Variante mit Polyformaldehyd und Ameisensäure konnte anstelle des gewünschten Produktes nur ein unlösliches, rötlich gefärbtes Polymer erhalten werden. Daher wurde die Synthese auf zwei anderen Wegen durchgeführt. In der ersten Variante wurde 3-Bromanilin mit Iodmethan zum quartären Ammoniumsalz umgesetzt und dieses dann mit Natriumsulfid einfach demethyliert. Das dabei freiwerdende Methylsulfid konnte durch Ableitung des Gasraumes in Kaliumpermanganat-Lösung abgetrennt werden. Da diese Methode keine sehr hohe Ausbeute zeigte, wurde auch die Methylierung nach Borch durchgeführt, hier in der Variation von Sparr *et al.* [105] In dieser Variante wird mit Formalinlösung das Imin erzeugt und mit Borhydrid in der Kälte reduziert. Schwefelsäure dient dabei als Aktivator für das Borhydrid und Katalysator für die Iminbildungen.



Schema 23: Reduktive Methylierung von 3-Bromanilin mit Formaldehyd.

Ausgehend von dieser Zwischenverbindung wurde die Buchwald-Hartwig-Aminierung mit 3-*N,N*-Dimethylaminoanilin getestet. Letzteres wurde zunächst wie Bromanilin aus 3-Nitroanilin hergestellt. In einer Leuckart-Wallach-Reaktion mit Paraformaldehyd und Ameisensäure konnte Nitroanilin jedoch nicht zum gewünschten Produkt umgesetzt werden. Stattdessen wurden je 2 Äquivalente des Produktes über die Kondensation mit einem weiteren Molekül Formaldehyd kondensiert. Die Reaktion war nahezu quantitativ zum methenverbrückten Produkt **95**, einem intensiv orangenen Farbstoff.

Die Struktur von **95** wurde über Röntgenbeugung am Einkristall aufgeklärt (Abbildung 12), da eine Reduktion der Nitrogruppen über NMR-Spektroskopie zunächst nicht ausgeschlossen werden konnte.

Die Elementarzelle mit zwei Molekülen zeigt eine Bildung von Dimeren über H- π -Wechselwirkungen zwischen Methen und Aromat.

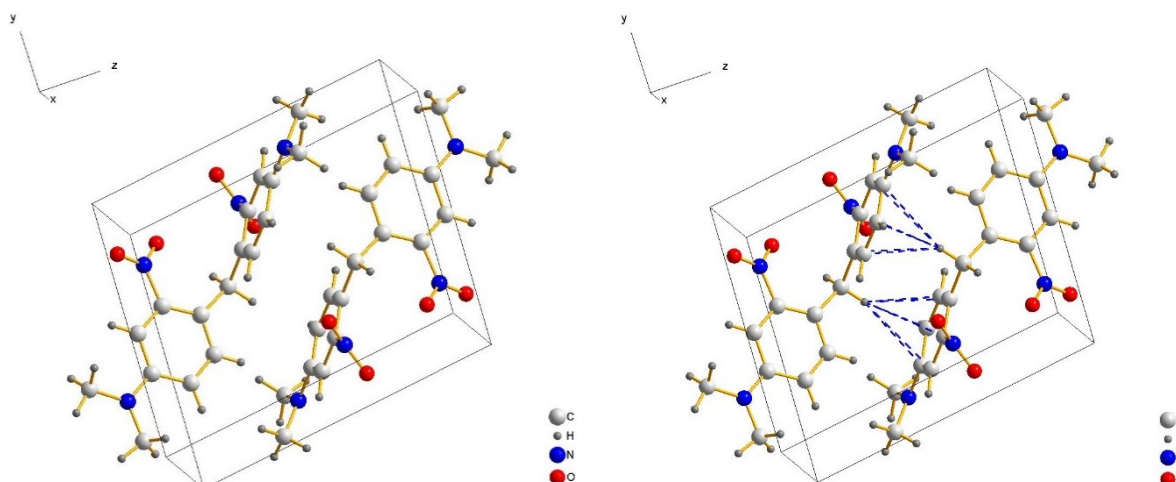
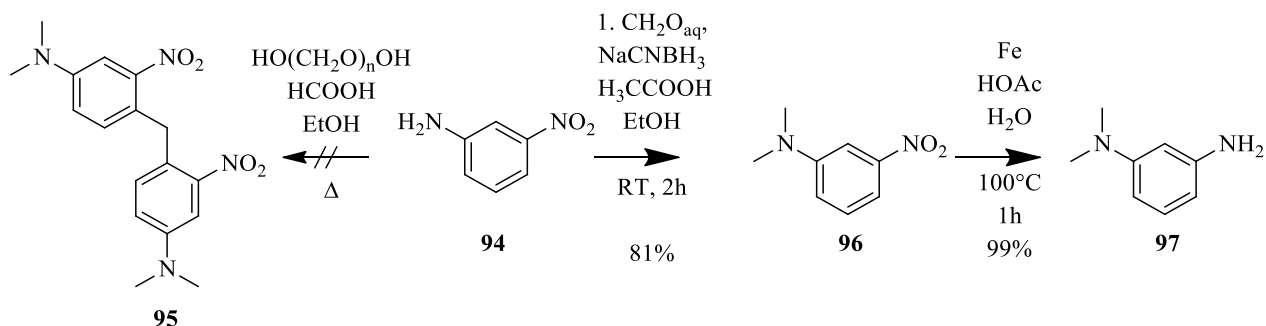


Abbildung 12: Kristallstruktur von **95**, links Elementarzelle, rechts: H- π -Wechselwirkung mit Abstand 2,8 bis 3,2 Å.

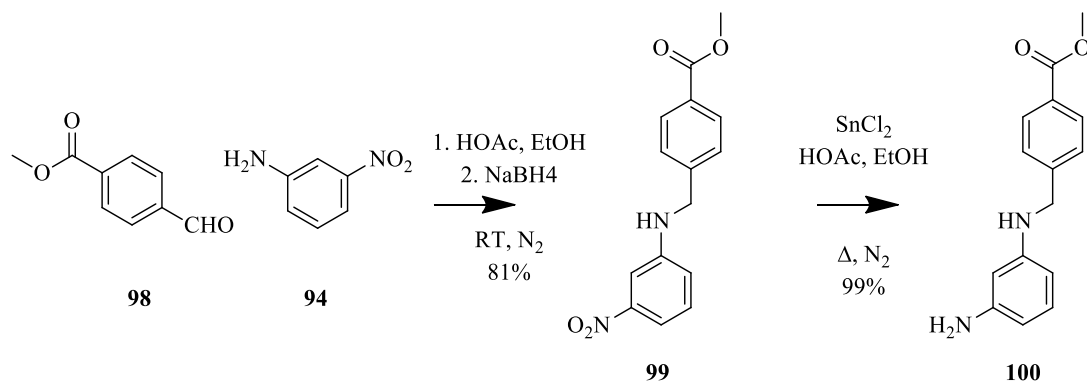
Die Umsetzung zum *N,N*-Dimethylnitroanilin konnte jedoch über Borch-Aminierung mit Formalinlösung und Natriumcyanoborhydrid mit Eisessig bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Ausbeuten waren hierbei quantitativ. Die anschließende Reduktion zum methylierten *meta*-Phenylendiamin **97** wurde nach Béchamps mit Eisenspänen in Eisessig erreicht.



Schema 24: Reduktive Methylierung von 3-Nitroanilin und Reduktion zum Phenylendiamin.

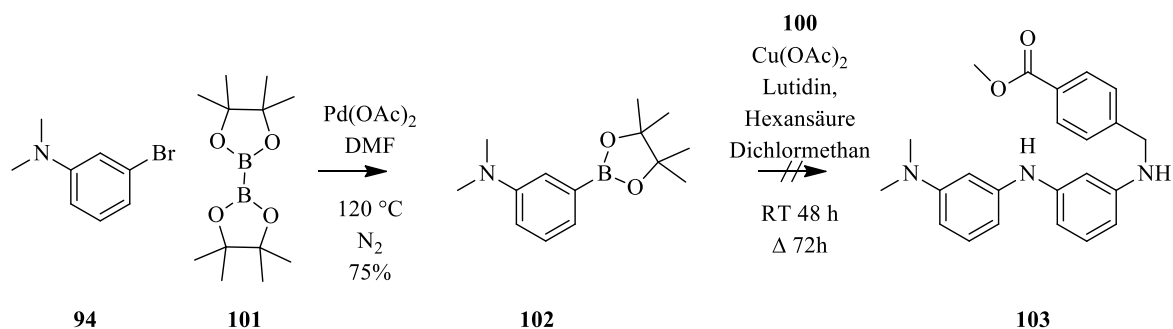
Ausgehend von Verbindungen **94** und **97** wurde eine Buchwald-Hartwig-Aminierung versucht. Dabei konnte jedoch nicht die Bildung des gewünschten Produktes festgestellt werden. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde stattdessen im weiteren Vorgehen eine Synthesestrategie via Chan-Lam-Kupplung verwendet.

Für den zweiten Teil des Farbstoff-Präkursors wurde im ersten Schritt 3-Nitroanilin mit 4-Formylbenzoesäure zum Imin umgesetzt, gefolgt von der Reduktion mit Borhydrid. Die Synthese läuft dabei glatt zum monoalkylierten Produkt, die Nitrogruppe bleibt unberührt. Die Nitrogruppe musste im Anschluss selektiv gegenüber der Benzylgruppe reduziert werden. Um eine Verseifung des Esters zu vermeiden, wurde Zinn(II)chlorid anstelle von Natriumsulfid oder Eisen/Eisessig eingesetzt. Über Einstellung des pH-Wertes nach der vollständigen Umsetzung konnte der Großteil des gewünschten Produktes über einfache Extraktion rein erhalten werden. Die Verbindung dunkelt mit der Zeit nach, was durch Inertgas vermieden werden kann.



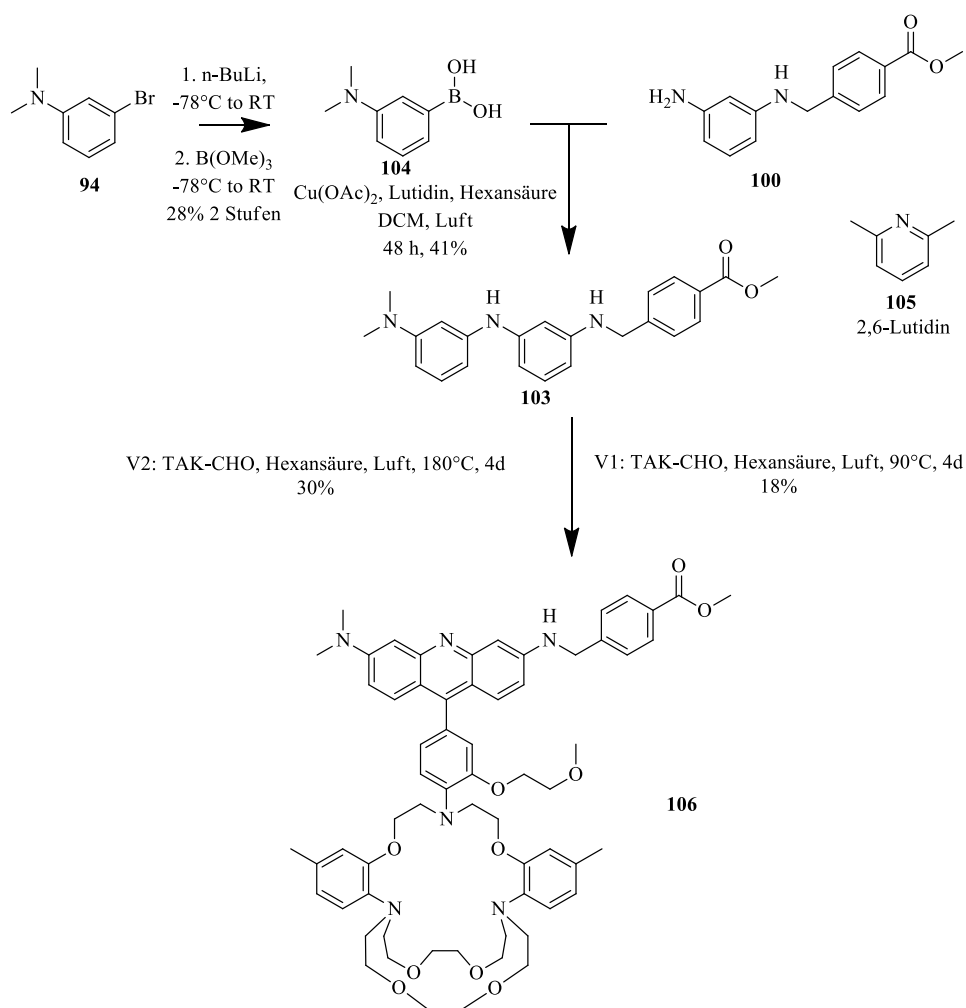
Schema 25: Synthese des einfach N-blockierten 3-Phenyldiamins mit Linker-Einheit Tolylsäure.

Um eine entsprechende aktivierte Spezies für die Arylierung des zweiten Anilins zu gewinnen, wurde aus **94** zunächst mit Bis-(pinakolato)-diboran **101** der Borsäureester **102** hergestellt. Die Umsetzung in der Chan-Lam-Kupplung war damit jedoch nicht möglich. Die Deblockierung des Pinakolesters wurde daher angestrebt. In der oxidativen Umsetzung des Pinakolesters mit Natriumiodat konnte zwar ein Teil des Esters verseift werden, jedoch entstanden nicht abtrennbare, stark farbige Nebenprodukte, die dem späteren Einsatz als Farbstoff entgegenstanden.



Schema 26: Fehlgeschlagene Chan-Lam Variante über den Borsäurepinakolester.

Daher wurde die freie Borsäure **104** durch Lithierung und Umsetzung mit Bortrimethylester hergestellt. Der Methylester wurde dabei in der Aufreinigung direkt hydrolysiert. Die Ausbeute an Borverbindung war mit 28 % wesentlich geringer als bei der Umsetzung mit dem Diboranester, jedoch frei von gefärbten Produkten.



Schema 27: Syntheseweg des Diaminoacridinfarbstoffes.

Die erhaltene Boronsäure **104** wurde nun in einer Chan-Lam-Kupplung mit dem separat hergestellten Anilin **100** umgesetzt. Als Katalysator wurde Kupfer-2-acetat mit 2,6-Lutidin **105** und Hexansäure in situ zur aktiven Spezies umgesetzt. Die Synthese ergab in Dichlormethan das gewünschte Produkt **103** in einer mäßigen Ausbeute von 41 %, während in Acetonitril keine Umsetzung beobachtet werden konnte. Der erhaltene *N,N'*-Dimethyl-3'-3''-diphenylentriamino-4-tolylsäuremethylester wurde dann durch Kondensation in Hexansäure zum gewünschten Produkt **106** umgesetzt. Die Synthese wurde zweimal durchgeführt, zunächst wurden beide Komponenten in Hexansäure gelöst und für mehrere Tage auf 180 °C erhitzt. Im zweiten Durchlauf wurden die Komponenten in Dichlormethan gelöst, Hexansäure zugegeben und das niedrig siedende Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reaktion zeigte dabei schon bei geringeren Temperaturen Umsatz zum gewünschten Produkt, sodass die Reaktion bei 90 °C durchgeführt wurde. In der ersten Reaktion wurde die Entstehung des gewünschten Produktes über LC-MS Analyse festgestellt. Die gefundene Masse von 360 entspricht dem dreifach geladenen gewünschten Produkt, 539 dem zweifach geladenen. Das Konjugat aus Farbstoff und Kryptand zeigt dabei die gleiche Neigung wie der Kryptand, über mehrere Minuten zu eluieren. Ursache ist die große Anzahl verschiedener basischer Funktionen. Dies wird nur durch höhere Konzentrationen an TFA vermieden, wie im HPLC-Chromatogramm (Abbildung 14: HPLC-Chromatogramm von Verbindung 106 in Acetonitril/Wasser

mit TFA.

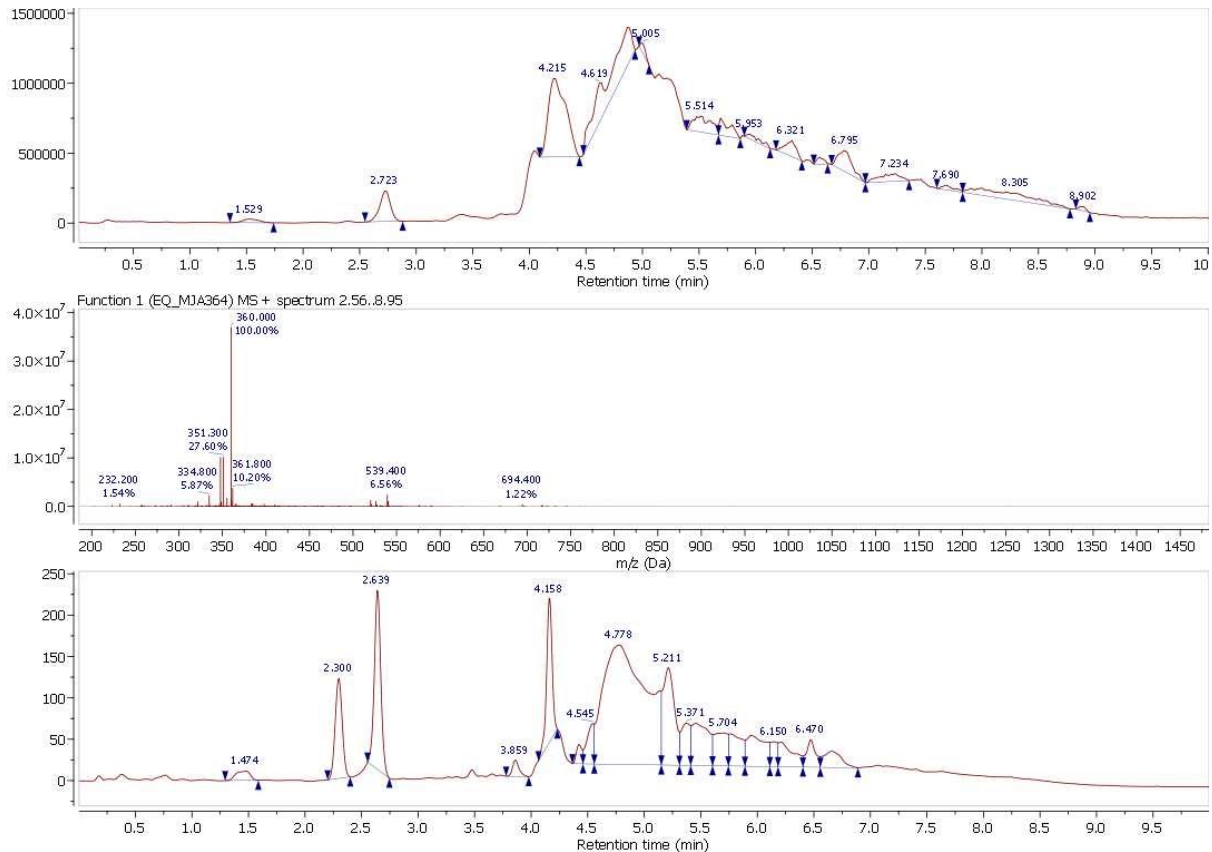


Abbildung 13: LC-MS Analyse des Reaktionsgemisches der Synthese von 106 nach 24 Stunden.

In beiden Varianten wurde dabei die Entstehung einer orangeroten Substanz per DC-Analyse beobachtet. Die Verbindung konnte über HR-ESI-Masse identifiziert werden. Dabei zeigt sich in der Massenspektrometrie das typische Verhalten des Kryptanden, als mehrfach geladene Spezies aufzutreten und mit Natrium- und Kaliumionen Addukte zu bilden. Die NMR-Analyse der Verbindung zeigt im ^1H Signale im aliphatischen Bereich, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die passende Integration von Methylester, Dimethylaminogruppe, Benzylprotonen auf der einen Seite und Methoxygruppe und den Methylgruppen am Aromaten zeigt dabei die erfolgreiche Kondensation. Die Verbindung lag dabei immer als Addukt mit Hexansäure vor. Die Verbindung wurde als orangeroter, amorpher Feststoff erhalten. Aus der zweiten Synthese wurden zwei getrennte Fraktionen aus der Filtration über basischem Aluminiumoxid aufgefangen. Die erste Fraktion zeigte in der HPLC-Analyse eine sehr hohe Reinheit, die zweite Fraktion wurde für die Verwendung in der Fluoreszenz-Spektroskopie über präparative HPLC weiter gereinigt.

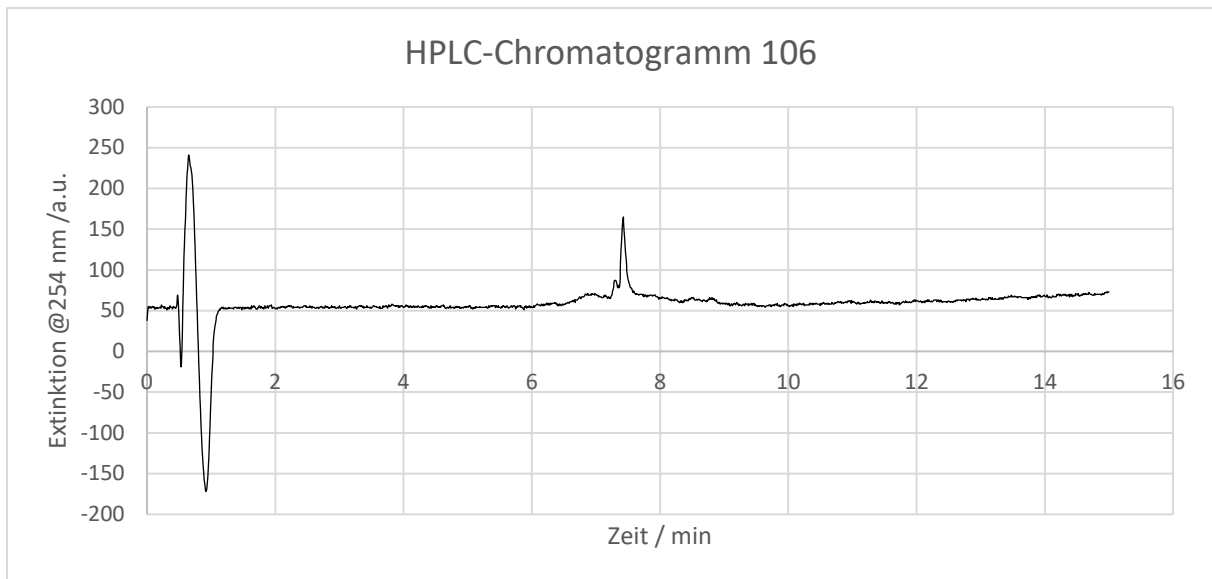


Abbildung 14: HPLC-Chromatogramm von Verbindung 106 in Acetonitril/Wasser mit TFA.

UV-Vis und Fluoreszenzmessungen Diaminoacridinfarbstoff

Die Verbindung wurde dabei zunächst in Reinform in Lösung untersucht und dann mit Lösungen verschiedener Kaliumsalze versetzt. Für Kaliumrhodanid zeigt sich ein deutlich anderes Verhalten in Acetonitril, als für Kaliumhexafluorophosphat in Methanol. Entsprechend eines Abgleiches mit der Literatur konnte bestätigt werden, das KSCN zum Quenching der Fluoreszenz führt. [106] Dies wurde auch in der Vergleichsmessung mit dem zweiten Farbstoff, dem BODIPY-Kryptand-Konjugat festgestellt. In der Absorptionmessung zeigen die konzentriertere Lösung schwache Absorption bei 481 nm und ein Absorptionsmaximum bei 425 nm.

Für die Fluoreszenzspektroskopie wurde der erhaltene Farbstoff in Acetonitril gelöst. Die 10^{-4} molare Lösung zeigt unter Bestrahlung mit Licht von 366 nm Wellenlänge gelbliche Fluoreszenz.

Bei der Lösung von **106** in Acetonitril konnte durch Zugabe von äquimolarer Kaliumrhodanidlösung in Methanol eine Steigerung des Fluoreszenzsignals um ca. 20 % gemessen werden für gleiche Konzentrationen von Farbstoff und Kaliumionen. Bei einer Kaliumkonzentration von 50 % des Farbstoffes wurde eine Verstärkung um etwa 10 % beobachtet. Bei der Messung des zweiten Farbstoffes zeigte sich durch Zugabe von Kaliumrhodanid in Acetonitril eine Abschwächung der Fluoreszenz, sodass die Messungen mit Kaliumhexafluorophosphat und in Methanol durchgeführt wurden.

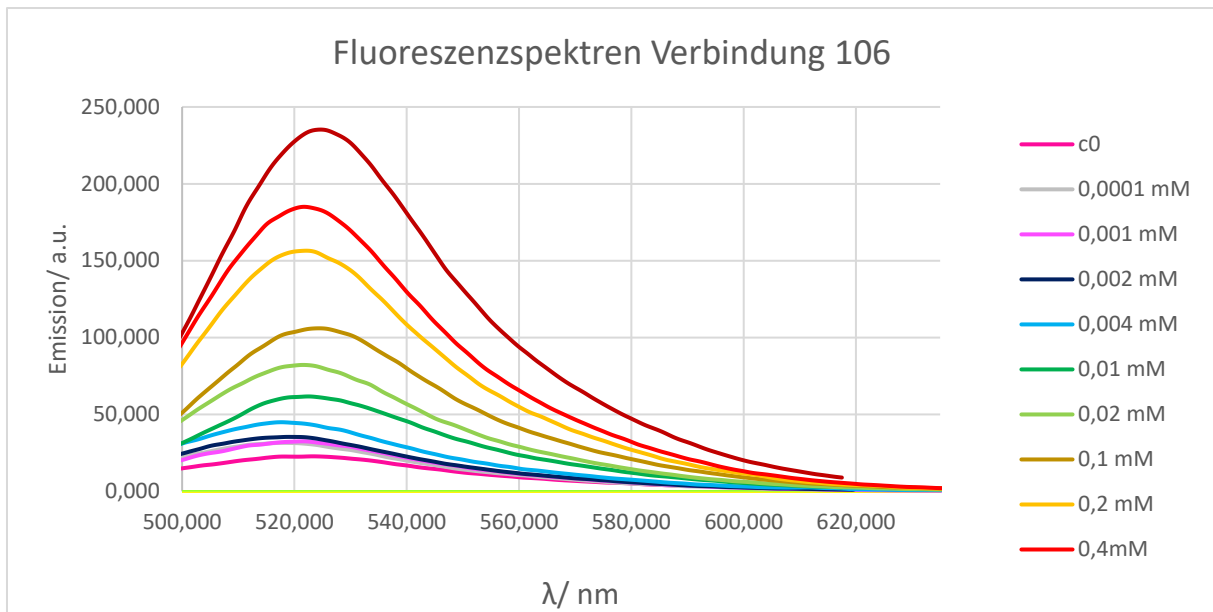


Diagramm 10: Fluoreszenzspektren des Diaminoacridin-Kryptand-Konjugates in Methanol mit steigender KPF_6 -Konzentration.

Im Exzitationspektrum wurde ein anderes Verhalten beobachtet als im Absorptionsspektrum. So resultiert die Anregung bei 480 nm in einer schwächeren Fluoreszenz, während die Anregung bei 420 nm für den Großteil der Emissionen verantwortlich ist. Wird die Verbindung jedoch mit steigender Kaliumkonzentration gemessen, verschiebt sich dieses Verhalten und die Absorption bei 480 nm zeigt deutlich intensivere Emissionen.

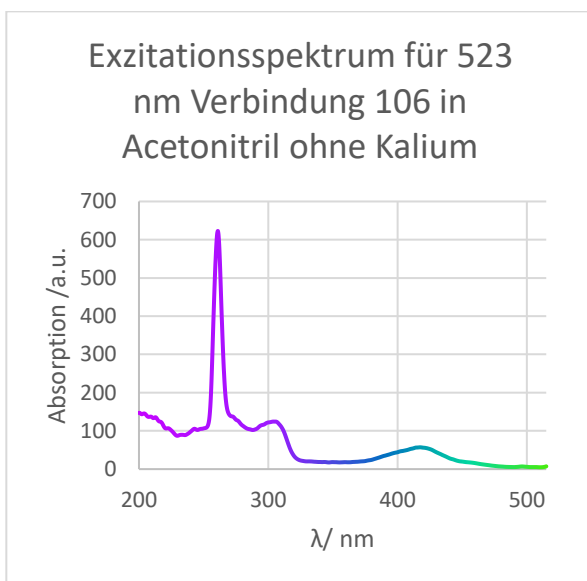


Diagramm 11: Exzitationspektrum in ACN ohne Kalium. Das Signal bei 262 nm entspricht der halben Wellenlänge des Fluoreszenzsignals.

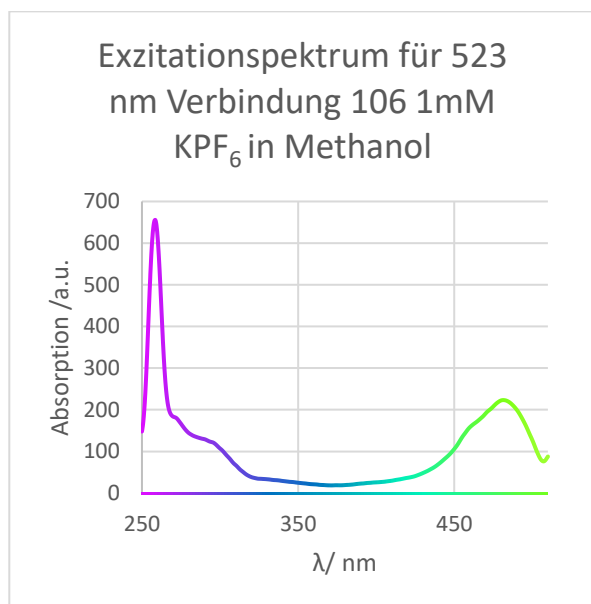


Diagramm 12: Exzitationspektrum in methanolischer, 1mM KPF_6 Lösung mit Absorptionsmaximum bei 480 nm. Das Signal bei 262 nm entspricht der halben Wellenlänge des Fluoreszenzsignals.

In methanolischen Lösungen geringer Konzentration von Verbindung 106 zeigt sich ein sehr schön logarithmisches Verhalten des Fluoreszenzsignales gegen die Ionenkonzentration, das aufgrund des Ordinatenabschnittes als Wurzelfunktion berechnet wurde.

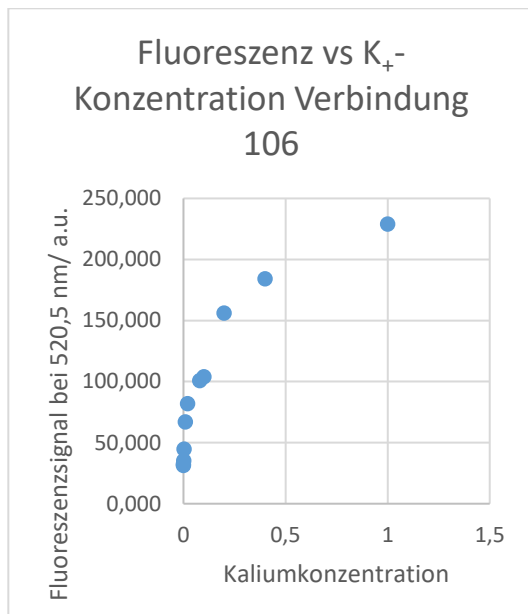


Diagramm 13: Fluoreszenzsignal gegen Kaliumkonzentration von Verbindung 106.

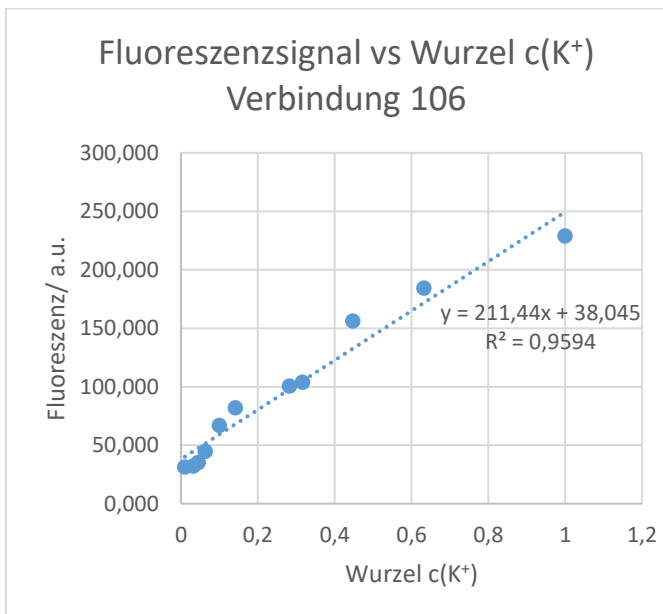


Diagramm 14: Fluoreszenzsignal gegen die Wurzel der Kaliumkonzentration mit linearer Regression.

Die Regression des Signals gegen die Wurzel der Kaliumkonzentration zeigt, dass die Sättigung des Kryptanden durch Komplexbildung mit Kaliumionen nicht bei einem stöchiometrischen Verhältnis schon ihr Maximum erreicht. Dies führt zu dem Schluss, dass entweder die Komplexbildung nicht linear von der Kaliumkonzentration abhängt oder, dass der Komplex nicht stöchiometrisch ist. Da der Kryptand jedoch eine sehr beengte Kavität hat, die genau einem Kaliumion Platz bietet, muss die Komplexbildung von bislang nicht identifizierten Faktoren abhängen. Daher ist wahrscheinlich die Dissoziation des Kaliumsalzes in Methanol nicht vollständig, oder die Solvathülle des Ions wirkt der Komplexbildung entgegen; Beide Bedingungen werden aber entsprechend durch einen zunehmenden Überschuss ausgeglichen, bis die Fluoreszenz der Sättigung des Fluorophors entspricht. Das Verhalten stimmt dabei mit Verbindung **87** überein. Der Determinationskoeffizient ist insgesamt sehr gut und zeigt eine hervorragende Eignung von Verbindung **106** als Sensor für Kaliumionen an.

DFT-Modellierung

Der quasi-symmetrische Acridin-Farbstoff wurde auch über DFT Rechnungen modelliert. Dabei wurden die Substituenten am Acridinring als Dimethylaminogruppen vereinfacht. Damit sollte das Verhalten in der Spektroskopie erklärt werden und überprüft, ob die prinzipielle Vorhersage des Farbspektrums von Verbindungen dieser Art vorhergesagt werden kann. Dies sollte die zukünftige Arbeit zu neuen, verbesserten Fluorophoren ermöglichen.

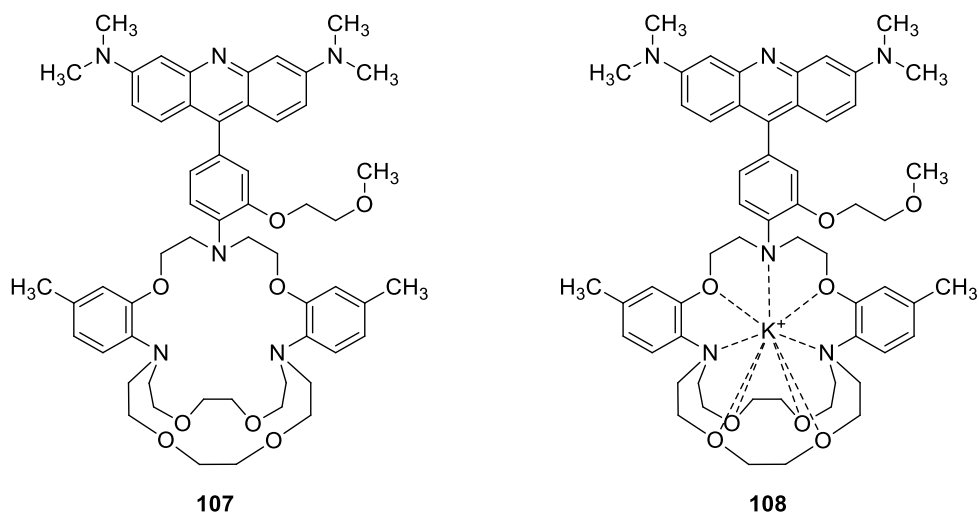


Abbildung 15: Modellverbindungen für DFT-Berechnungen des Farbstoffes 106.

Die Verbindung wurde dabei in ihrer reinen Form **107** und als Addukt mit Natrium und Kalium **107** als Kationen unter Vernachlässigung von Gegenionen berechnet. Dies hatte den Vorteil, dass keine Ionenbindung simuliert werden musste. Gegenionen hatten in der photometrischen Messung entscheidenden Einfluss für die Absorption, dies ist jedoch hier nicht simulierbar.

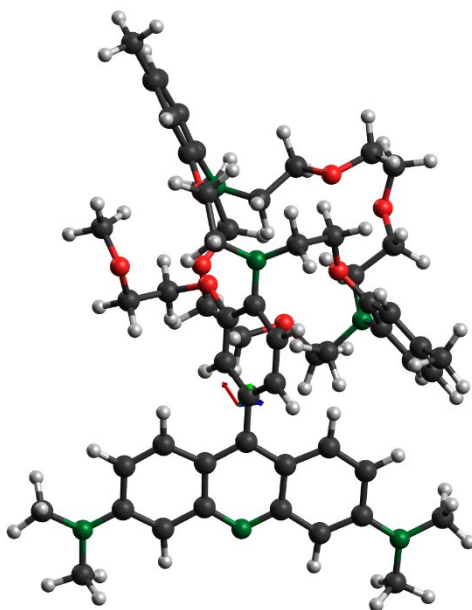


Abbildung 16: Optimierte Struktur des Kryptand-Farbstoff-Konjugates, ORCA5.0.1, B3LYP/def2-SVP-D3BJ (Tightopt, Tightscf).

Das berechnete Absorptionsspektrum, Abbildung 17, ist dabei nahezu identisch mit dem experimentellen Exzitiationsspektrum in verdünnter Lösung. Das HOMO-1 ist das höchste besetzte Orbital ohne Lokalisation am Anilinring des Kryptanden. Die Struktur aus Abbildung 16 mit den Grenzorbitalen aus Tabelle 3 im Vergleich mit der Grundstruktur und den Grenzorbitalen aus Tabelle 4 modelliert die Ursachen der Ionochromie. Durch Bindung eines Kaliumions werden die Orbitalenergien so verschoben, dass die HOMO-LUMO Anregung bathochrom verschoben ist. Durch die zusätzliche Verdrehung der benachbarten Aromaten wird der strahlungsfreie Energieabbau zudem erschwert, da die Überlappung der Orbitale verringert wird.

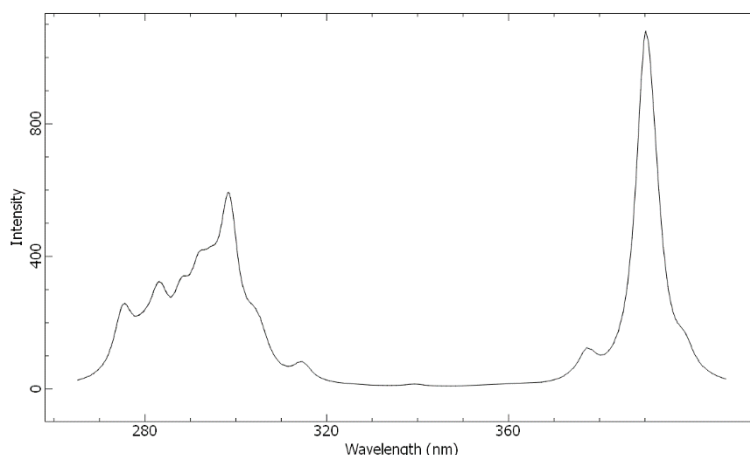


Abbildung 17: Berechnetes Absorptionsspektrum des Kryptand-Farbstoff-Konjugates (20 energieärmste Übergänge).

In Tabelle 2 sind die erhaltenen Übergänge aus der TD-DFT Rechnung für den freien Farbstoff und den Komplex mit Kalium aufgeführt. Gezeigt sind je die zehn langwelligsten Übergänge in Singulett- und Triplett-Zustände für den freien Farbstoff und die langwelligsten drei der komplexierten Form. Auffällig ist, dass die freie Form hervorragend mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Die Berechnung des Komplexes zeigt zwar eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorption, jedoch ist das Maximum der Absorption hypsochrom verschoben. Im Experiment ist das Absorptionsmaximum deutlich bathochrom verschoben. Es ist allerdings auffällig, dass der zweite Übergang der freien Form in den Triplett-Zustand der Energie aus dem experimentellen sehr nahe kommt. Eine Triplett Anregung ist theoretisch auszuschließen, sodass die Ähnlichkeit eine andere Ursache haben muss. Der Übergang findet vom HOMO-1 ins LUMO statt. Das LUMO-1 stellt dabei das höchste Grenzorbital ohne Koeffizienten am Kryptandgerüst dar. Möglicherweise wird durch die Komplexierung der spinverbotene Triplett-Übergang zu einem energiegleichen Singulett-Übergang entsprechend der Veränderung der Orbitalsymmetrien. Die Energie des LUMO des Komplexes wäre dann mit diesem Funktional deutlich zu hoch berechnet, respektive die der HOMOs zu gering.

Die Grundstruktur aus Tabelle 4 zeigt des Weiteren, dass die Komplexierung zu einer dramatischen strukturellen Veränderung des Moleküls **108** im Raum führt, bei der ein Teil des Chelators zum Chromophor geneigt wird, was dessen Rotationsfreiheit beschränkt. In der freien Form **107** sind Chelatereinheit und chromophore Einheit in räumlich getrennten Bereichen, wobei zusätzlich die Ethylenglycol-Brücken für große konformationelle Flexibilität sorgen. Da die Sauerstoffatome in **108** zum Kaliumion orientiert sind, ist dies nicht mehr gegeben.

Tabelle 2: Berechnetes Absorptionsspektrum über TDDFT.

	λ	Oszillatorstärke	T^2	T_x	T_y	T_z	Übergänge	
	nm	au	au	au	au	au		
unkomplexiert								
1	421,6	0,081	0,866	0,519	0,927	0,030	HOMO-LUMO	
2	398,8	0,019	0,248	0,302	0,390	-0,072	HOMO-4-LUMO	
3	392,2	0,063	0,814	0,162	0,793	0,400	HOMO-3-LUMO	
4	390,1	0,255	0,327	0,854	-0,472	-0,152	HOMO-1-LUMO	
5	377,2	0,022	0,276	0,274	0,441	-0,083	HOMO-4-LUMO	
6	339,3	0,002	0,020	0,003	0,139	-0,021	HOMO-7-LUMO	
7	314,6	0,014	0,147	0,275	0,265	-0,025	HOMO-5-LUMO	
8	305,3	0,026	0,257	0,408	0,278	-0,112	HOMO-LUMO+1	
9	303,3	0,018	0,177	0,326	0,245	-0,103	HOMO-6-LUMO	
10	298,5	0,131	0,128	0,339	-0,467	-0,975	HOMO-LUMO+2	
21	614,3	spinverboten						HOMO-LUMO
22	498,1							HOMO-1-LUMO
23	425,2							HOMO-4-LUMO
24	396,8							HOMO-3-LUMO
25	380,5							HOMO-2-LUMO
26	372,3							HOMO-7/-6-LUMO
27	358,5							HOMO-10-LUMO
28	353,2							HOMO-9-LUMO
29	350,3							HOMO-4-LUMO+2
30	348,8							HOMO-2-LUMO+4
K⁺-Komplex								
1	439,6	0,0319	0,462	-0,364	-0,561	0,120	HOMO-LUMO	
2	404,7	0,274	3,656	0,813	-0,643	-1,607	HOMO-1-LUMO	
	356,8	0,0004	0,005	0,062	0,038	0,011	HOMO-2-LUMO	

Tabelle 3: Grenzorbitale von Modellverbindung 107. Orbitalenergien in eV.

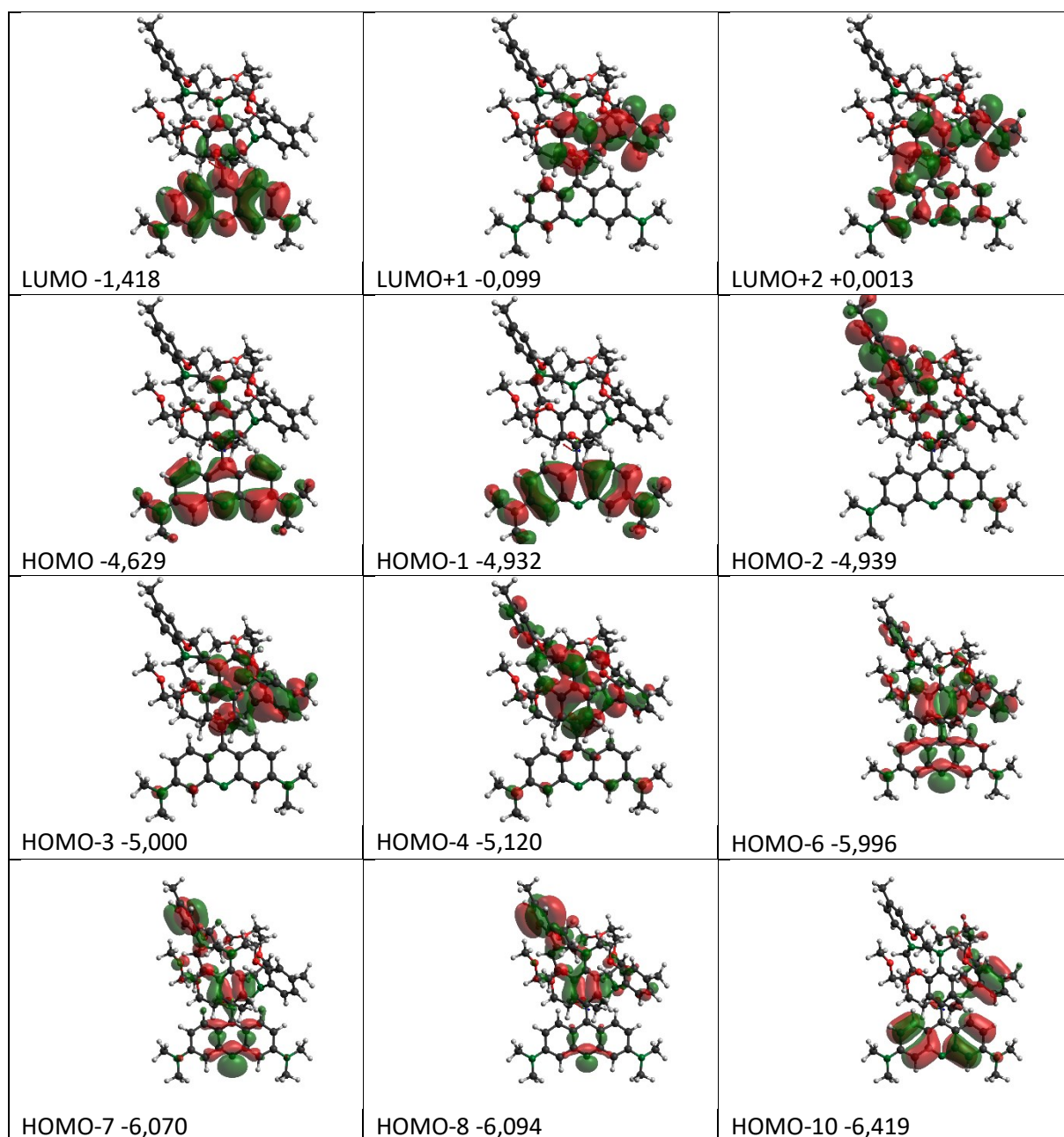
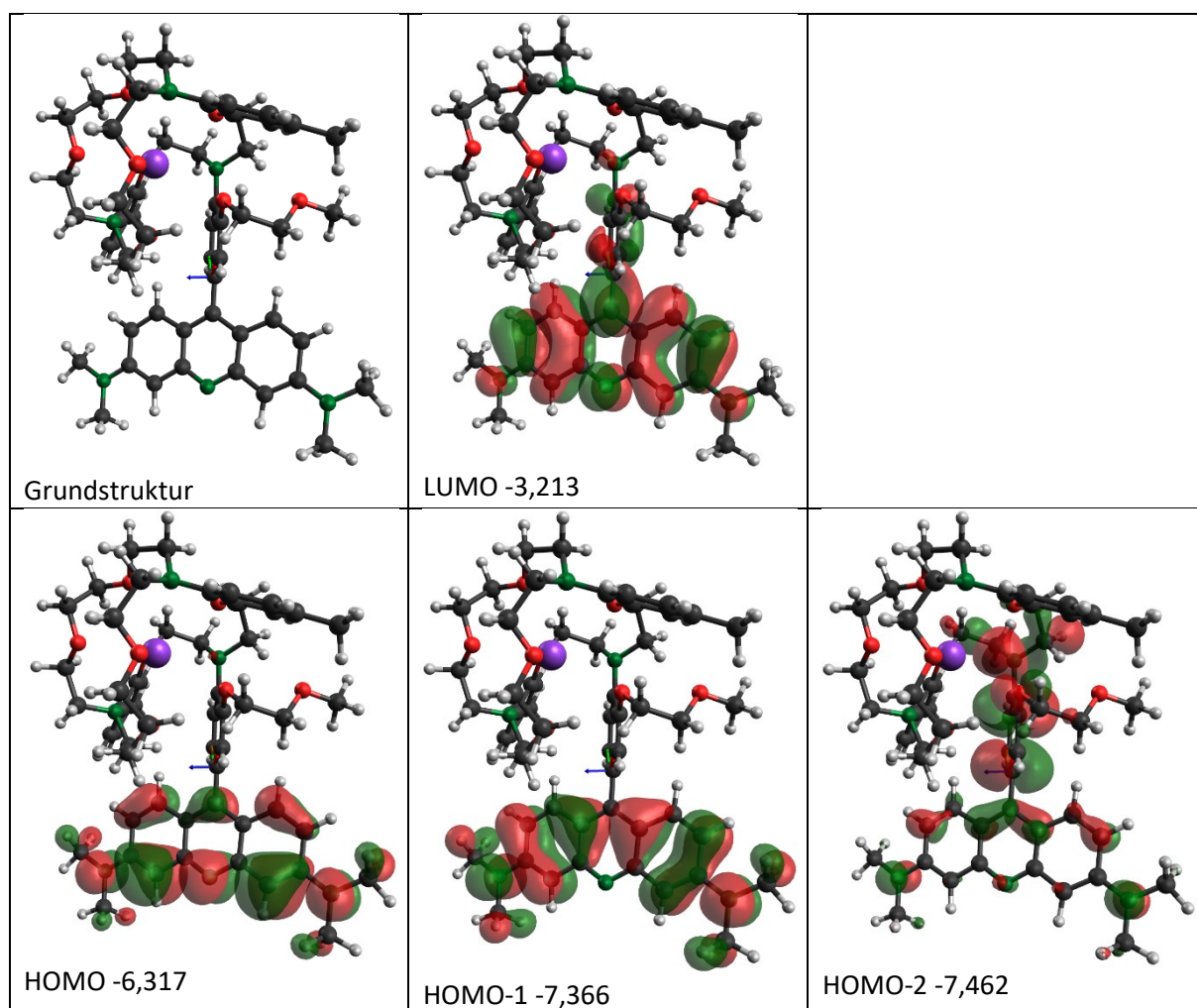


Tabelle 4: Berechnete Struktur und Grenzorbitale des Kaliumkomplexes von Verbindung 108. Orbitalenergien in eV



Bindungsmodus des Kryptanden

Anhand der erhaltenen Kristallstruktur des Kryptanden mit Natriumbromid lässt sich feststellen, dass dieser Chelator nicht spezifisch Kaliumionen bindet. Allerdings zeigt sich in den photometrischen Analysen und auch in den Werken anderer Gruppen, dass die Gegenwart von Natriumionen nicht die gleichen Effekte auf den Kryptanden hervorruft.[48,49] Dies wird durch hier erhaltene DFT-Berechnungen des Kryptanden in freier und mit Natrium sowie Kalium gebundener Form gezeigt.

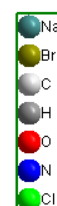
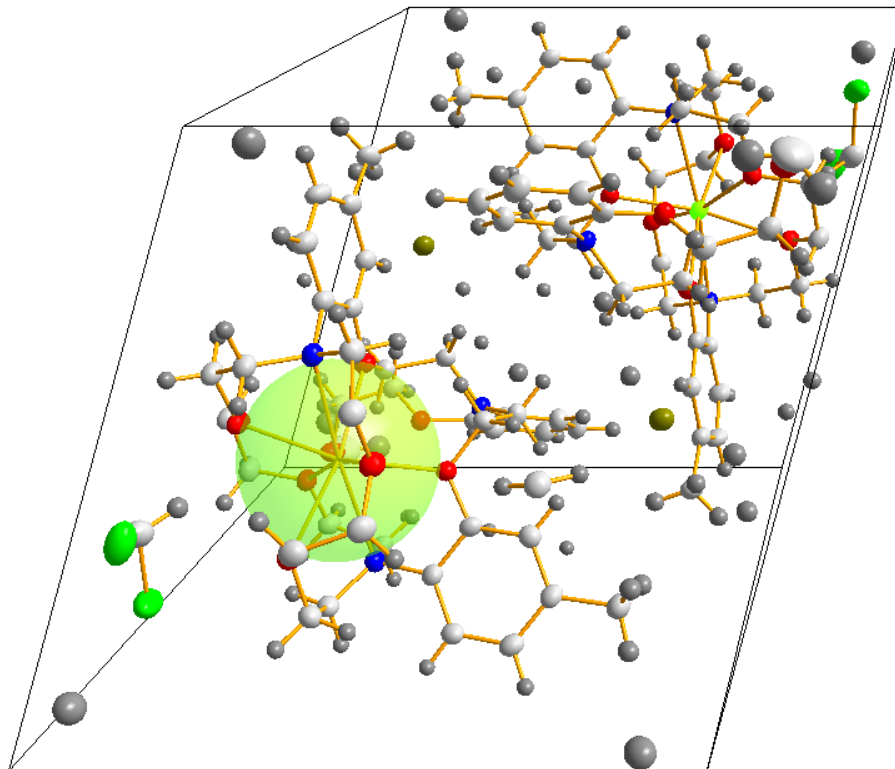


Abbildung 18: Kristallstruktur des NaBr-Kryptand (+DCM) Adduktes, Elementarzelle mit zwei Komplexen.

Die Kristallstruktur des Kryptanden weist zwei Moleküle pro Elementarzelle auf, chelatisiert ist Natriumbromid, wobei sich die Bromidionen sich in einer Ebene zwischen den Kryptanden befinden. Des Weiteren kristallisieren zwei Moleküle Dichlormethan pro Elementarzelle. Vom Natriumion ist

hier die Van-der-Waals Sphäre gezeigt, um die Kontakte mit den umliegenden Sauerstoffatomen und Stickstoffatomen zu veranschaulichen. In Abbildung 19 ist gezeigt, dass sich die sechs Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatome zu einem verzerrten Oktaeder um das Ion anordnen. Der Kryptand weist in diesem Molekülteil eine Würfelförmige, oktaedrische Koordination auf.

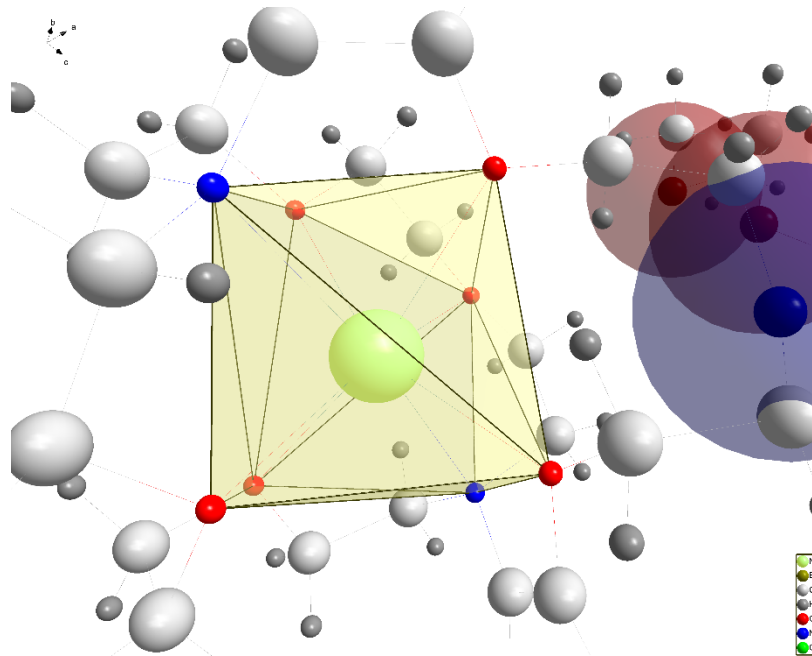


Abbildung 19: Vergrößerung auf die Komplexierung eines Natriumions im Kryptand mit Atomradien der unbeteiligten Heteroatome am zentralen Anilinring.

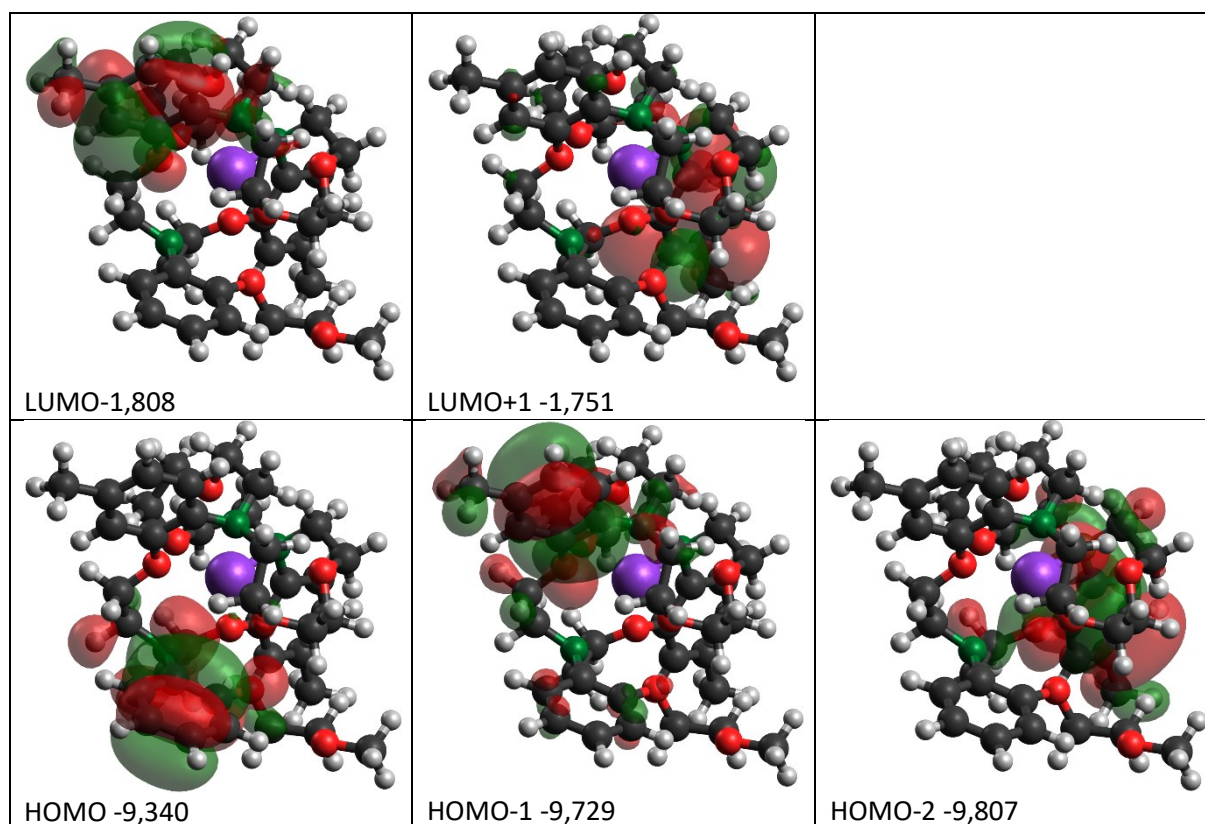
Im Kristall hat der Stickstoff des zentralen Anilinrings (rechts in Abbildung 19) keine ausreichende räumliche Nähe zum Ion für eine Interaktion. Dieser Anilinring ist nicht an der Stabilisierung der positiven Ladung beteiligt. Das freie Elektronenpaar kann also im Natriumkomplex, wie in freier Form, an den Grenzorbitalen dieses Anilinringes als Donor beteiligt sein. Wird in der *para*-Position ein Farbstoff in konjugierter Bindung eingeführt, ist dieser Anilinring am HOMO beteiligt, sofern eine ausreichende Coplanarität vorliegt. Wird jedoch das wesentlich größere Kalium komplexiert, so sind weitere Sauerstoffatome und der zentrale Anilinstickstoff an der Stabilisierung des Ions beteiligt. Das freie Elektronenpaar kann daher nicht mehr an konjugierten Chromophoren auf die HOMO wirken.

Die berechneten Strukturen und deren Grenzorbitale geben dies exakt so wieder; nicht nur sind die HOMO von **107** deutlich energieärmer als bei **108**, der zentrale Anilinstickstoff ist quasi nicht mehr daran beteiligt und ist nun verstärkt am LUMO beteiligt.

Für konjugierte Chromophore bedeutet dies, dass der Donor-Effekt des Kryptanden bei Komplexierung annulliert wird. Ein photoinduzierter Elektronentransfer findet nicht mehr statt, es liegt nunmehr eine leichte Elektronenakzeptor-Wirkung vor. Dass dieser Stickstoff entsprechend der Kavität des Kryptanden nur bei Kalium chelatisierende Wirkung zeigt, erklärt die Spezifität bei der Stimulus-Antwort - trotz der möglichen Bindung von Natrium. Für konjugierte Fluoreszenz-Farbstoffe sollte dementsprechend eine funktionelle Gruppe geeignet sein, die in Konjugation steht und deren Emission ohne die Funktionalisierung mit dem Kryptand intensiv ist. Außerdem sind chromophore Einheiten, die zwar Donorgruppen, aber keine oder nur schwache Akzeptorgruppen aufweisen geeignet, da durch die K-Bindung ein weiterer Akzeptor hinzukommt. Wichtig ist jedoch, dass

möglichst starre, coplanare Komplexe vorliegen sollten, damit die Anregungsenergie nicht durch Rotation oder vibronische Vorgänge im Molekül abgebaut werden kann.

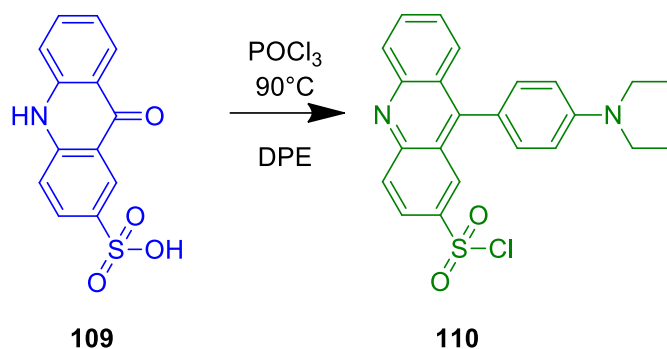
Tabelle 5: Grenzorbitale des Komplexes aus Kryptand und Kaliumion.



ACRIDONROUTE

Im Falle der Acridinfarbstoffe konnte zunächst aus der Acridon-4-sulfonsäure das Säurechlorid quantitativ hergestellt werden. Die Synthese hat dabei eine dankbar einfache Aufreinigung. Wird dabei zu der wässrigen Lösung der Aufarbeitung direkt ein primäres Amin zugegeben, kann das entsprechende Sulfonamid gewonnen werden. Das Säurechlorid **110** ist aufgrund seiner Struktur wohl stark Hydrolyse empfindlich, sodass in der Flüssigchromatographie nur die hydrolysierte Säure gefunden werden konnte. Die große Strukture Nähe Amino-substituierten Acridins zum DMAP zeigt die mögliche Ursache hierfür in der Autokatalyse.

Als Testsubstrat für die Kondensation mit dem Kryptanden **39** wurde mit *N,N*-Diethylanilin ein Reaktivfarbstoff hergestellt. Bei der Aufarbeitung der Substanz zeigt sich die besondere Neigung der elektronenarmen Acridine zur Kristallisation. So konnten direkt aus der Neutralisationsreaktion der wässrigen Lösung Einkristalle erhalten werden, Abbildung 21. Damit konnte auch die definitive Struktur der Verbindung aufgeklärt werden. Die Aminogruppe dieser neuen Verbindung diente dabei auch als Testmöglichkeit für den responsiven Charakter des 9-Arylacridinsulfonamidsystems.



Schema 28: Kondensation zum Reaktivfarbstoff. Die Farben entsprechen dabei den beobachtbaren Fluoreszenzen in Lösung.

Die Sulfonamide dieser Acridine sind in der Literatur bislang so nicht zu finden. Eine Protonierung zeigt dabei einen ähnlichen Effekt, wie er für das Kryptand-Konjugat gewünscht war. Der Farbstoff zeigt vergleichbare Eigenschaften zu bereits bekannten Acridinen. Nach Kupplung an Aminodextran zeigt sich im festen Zustand eine orangene Farbe und orangene Fluoreszenzfarbe, im Neutralen und Basischen nur eine sehr schwache Fluoreszenz und in saurer Lösung eine türkisgrüne Fluoreszenz.

Die Verbindung wurde auch computerchemisch modelliert mit ORCA auf dem B3LYP/def2-TZVP Niveau in Chloroform (Tightopt, TightSCF, defgrid 2). Die entsprechende DFT-Berechnung der Struktur ergab eine nahezu identische Geometrie mit einem Diederwinkel von $69,3^\circ$ berechnet und $63,5/65,7^\circ$ experimentell zwischen Anilin- und Acridinuntereinheit. Die HOMO-LUMO-Lücke wurde dabei auf 3,054 eV berechnet. Das über TD-DFT simulierte Absorptionsspektrum anhand der elektrischen Übergangsdipolmomente stimmt mit der orangefarbenen Farbe der Substanz überein und ebenso mit dem Absorptionsspektrum des Dextranamides von **110**. Die langwelligste Absorption bei 481,4 nm ist dabei mit 2,118 eV der Übergang von HOMO-1 zu LUMO. Wie in der Abbildung der Orbitale zu sehen, entspricht dies dem π - π^* -Übergang an der Acridineinheit. Der HOMO-LUMO-Übergang entspricht dem zweiten Maximum bei 393,5 nm mit 2,579 eV und entspricht dem Elektronentransfer von der Anilineinheit zum Acridinring. Das dritte Absorptionsmaximum entspricht dem Übergang HOMO-1 zu LUMO+1 bei 3,233 eV und 359,6 nm. Die langwelligsten spinverbotenen Triplett-Übergänge liegen bei 585,4, 480,7 und 383,5 nm. Eine Messung der Spektren war aufgrund der Reaktivität nicht sinnvoll, da auch bei NMR-Messungen Hydrolyse in Lösung beobachtet wurde. Der Farbstoff wurde daher mit DETA-Dextran umgesetzt und vom erhaltenen Polymer spektroskopische Untersuchungen angefertigt.

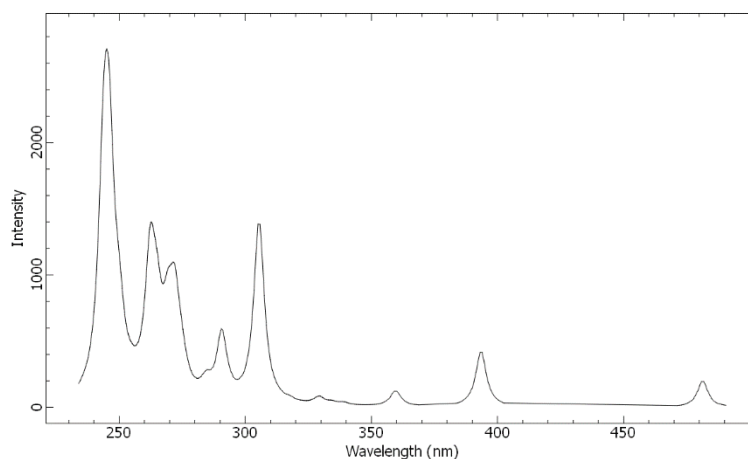
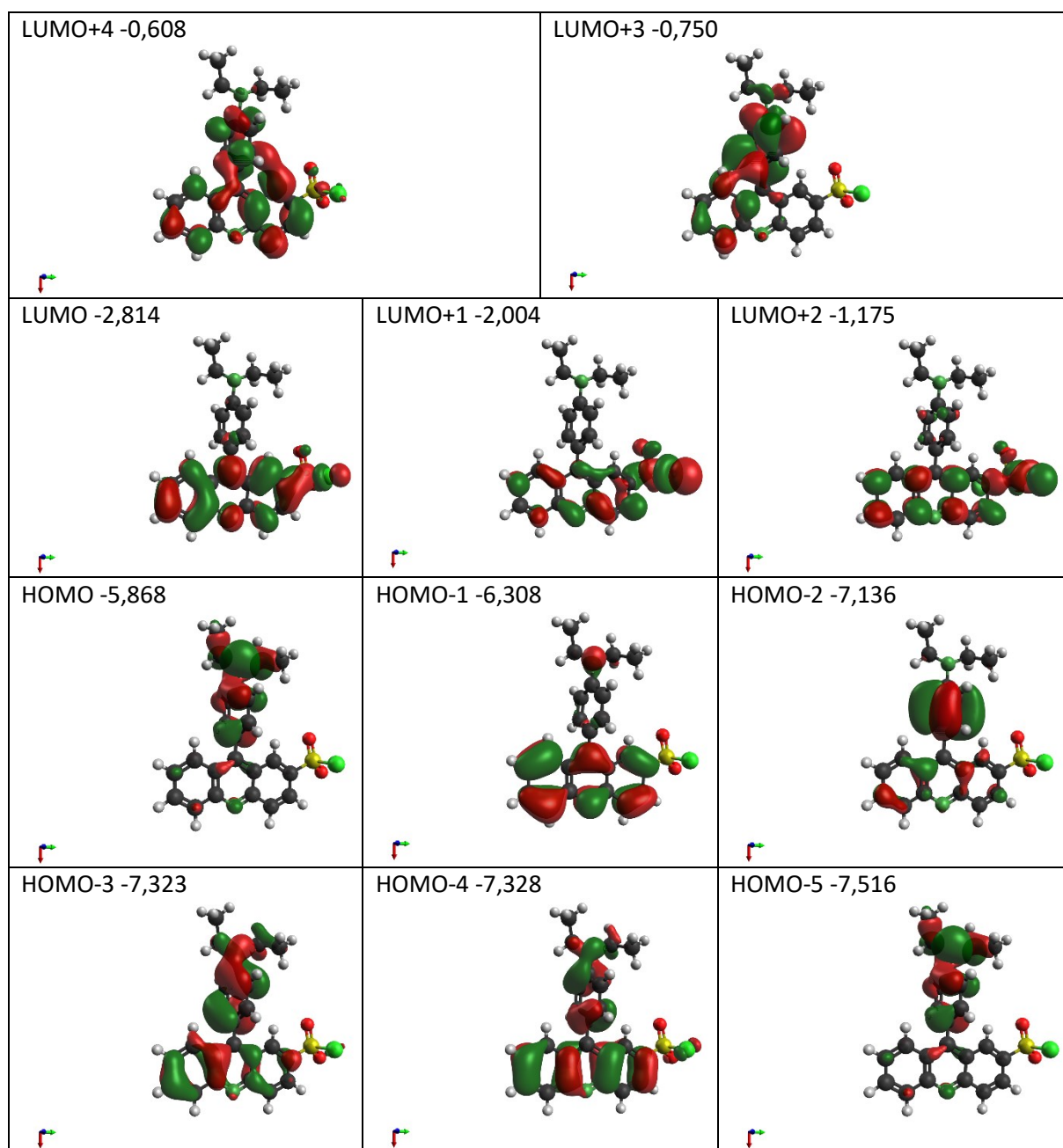


Abbildung 20: Simuliertes Absorptionsspektrum von 110 nach TD-DFT B3LYP/def2-SVP (ORCA 5.0.1).

Tabelle 6: Grenzorbitale und Struktur nach DFT-Rechnung des Sulfochlorides 110.



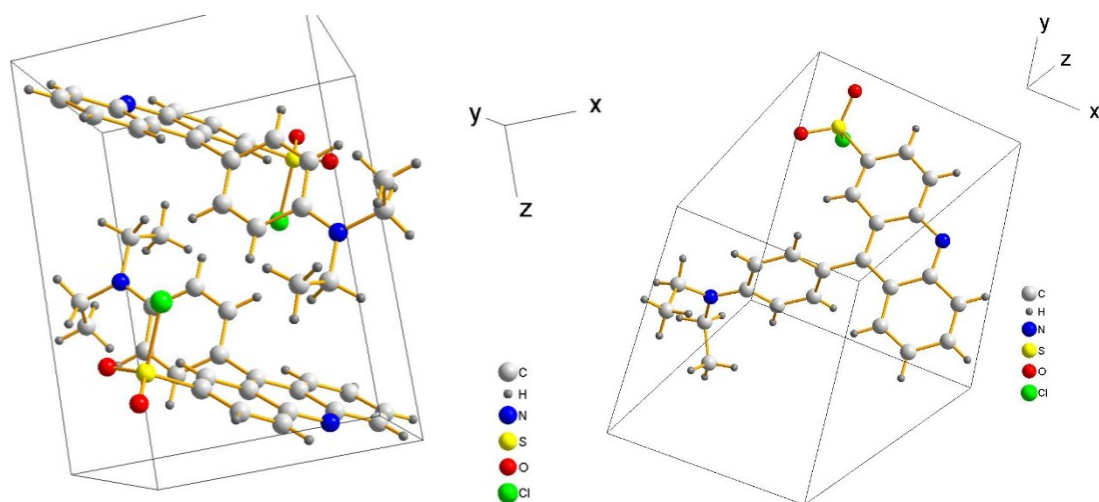


Abbildung 21: Kristallstruktur des Reaktivfarbstoffes *N,N*-Diethyl-4'-aminophenylacridin-2-sulfochlorid, links Elementarzelle, rechts Einzelmolekül.

Die Röntgenanalyse zeigt zwei Moleküle pro Elementarzelle. Durch den Diederwinkel von etwa 65° sind die auxochrome Anilineinheit und das Acridin als Chromophor kaum konjugiert. Das erklärt den drastischen Unterschied zwischen der festen und gelösten Form des polymergebundenen Acridinfarbstoffes. Diese ist in Lösung deutlich hypsochrom verschoben.

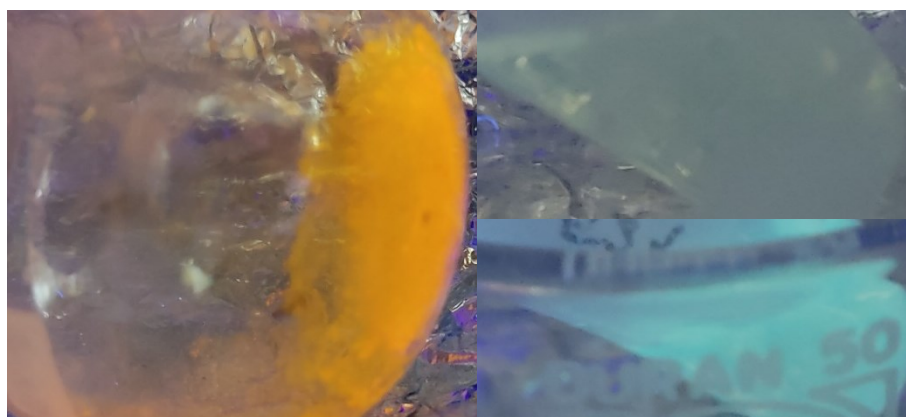


Abbildung 22: Polymergebundenes Sulfonamid von 110 an DETA-Dextran. links: lyophilisiert, rechts oben: in 2M Natronlauge, rechts unten: in 2M Salzsäure.

Im weiteren Vorgehen wurde versucht, eine schonendere Methode zur Gewinnung der Arylacridine zu finden, die weniger Phosphoroxchlorid bedurfte. Dementsprechend wurde als Lösemittel Diphenylether und Dioxan getestet. Während bei letzterer Variante kein gewünschtes Produkt gewonnen werden konnte, war die Verbindung durch Kristallisation nicht vom Diphenylether zu befreien. Der Versuch der Säulenchromatographie an Aluminiumoxid führte nicht zu einer Isolierung des gewünschten Produktes.

Die Synthese des Acridinylkryptanden **111** wurde daher in möglichst wenig POCl_3 versucht. Das Gemisch zeigte nach Hydrolyse und Neutralisation und Basifizierung jedoch keinen kristallinen Niederschlag wie zuvor das Testsubstrat. Über Kristallisation oder Chromatographie konnte keine Verbindung isoliert werden. Mit ortho-Dichlorbenzol konnte schon nach 6 Stunden eine neue Verbindung gefunden werden, die in der DC-Analyse nach Versetzen mit Essigsäure oder Salzsäure und anschließendem Trocknen die erwartete grüne Fluoreszenz des Testsystems zeigte. Die LC-MS Analyse des erhaltenen Rohproduktes zeigte dabei das gewünschte Produkt in Form der freien Säure,

daneben aber auch Acridonsulfonsäure, 9-Chloracridinsulfonsäurechlorid und den Kryptand. Eine säulenchromatographische Aufreinigung der Substanz war nicht erfolgreich, da der Farbstoff offenbar zu reaktiv war. Dieser Farbstoff konnte nicht isoliert werden.

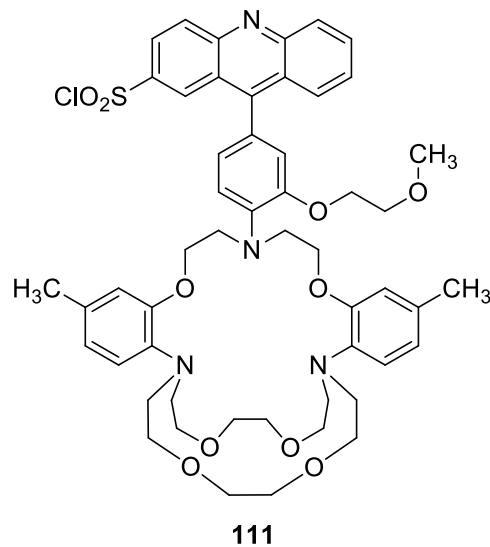


Abbildung 24: Nicht isolierbares Sulfonsäure-Kryptand-Konjugat.

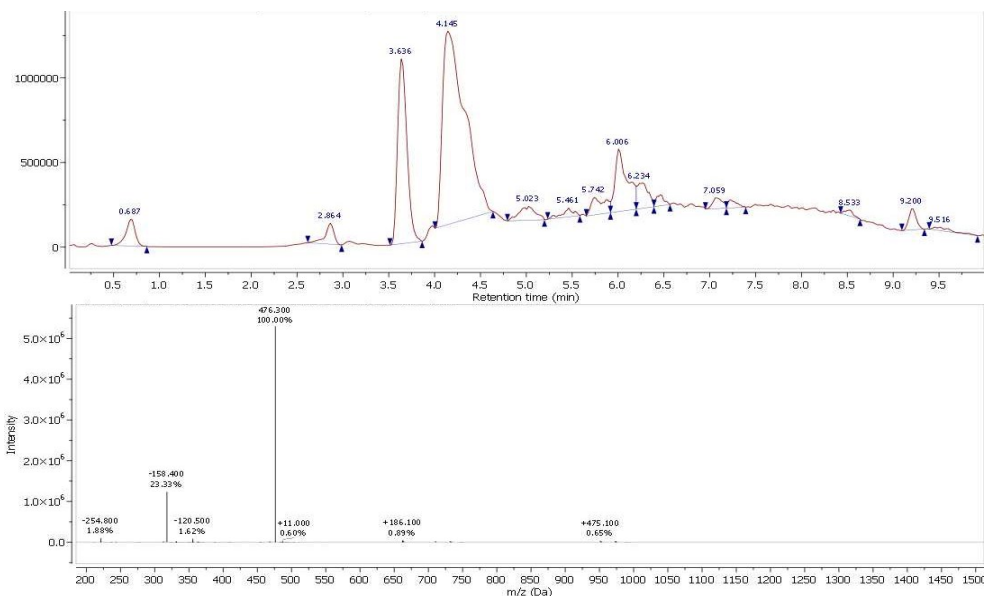
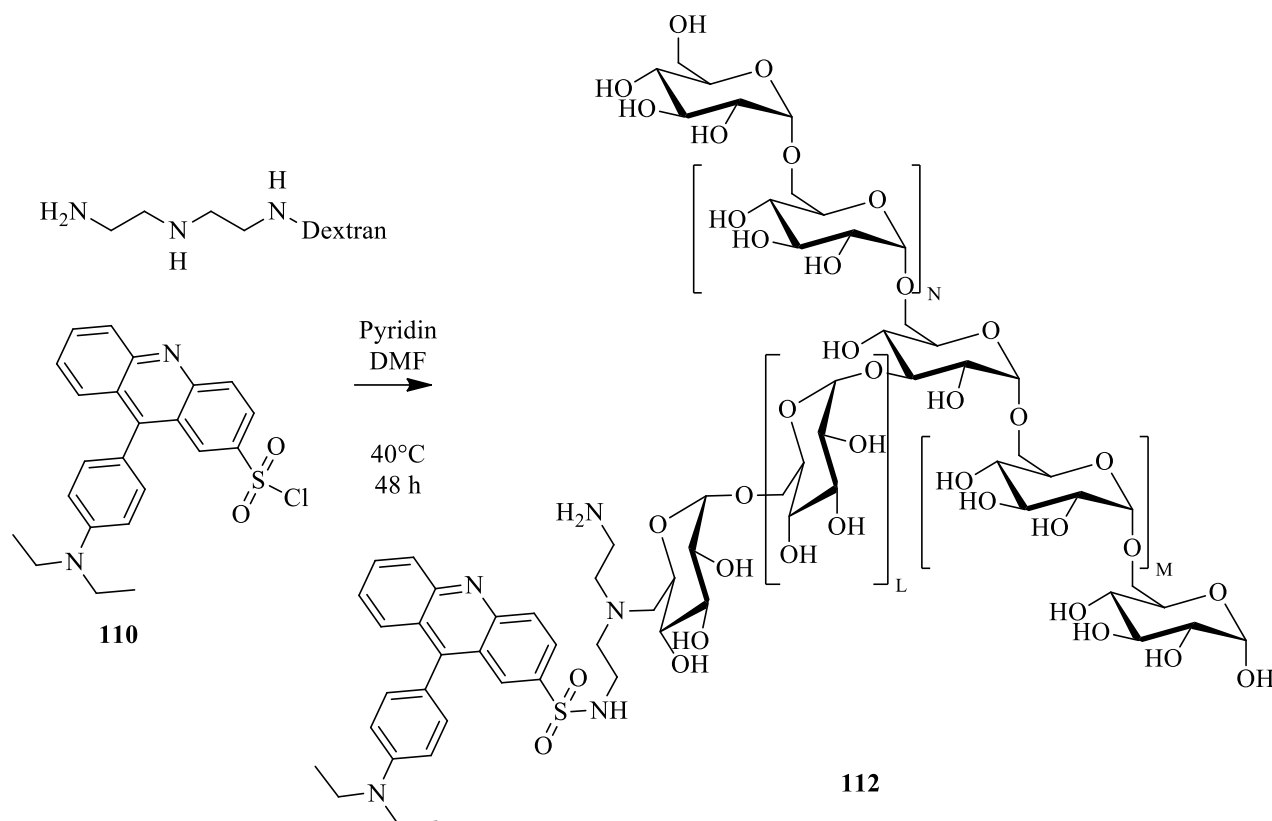


Abbildung 23: LC-MS Chromatogramm der versuchten Synthese von 111 mit Massenspektrogramm bei $t=3,55-3,70$ min.

Diethylaminophenyl-Acridinsulfonamid-Diethylentriaminodextran

Die Bindung des Reaktivfarbstoffes **110** an Aminodextran wurde dabei durch Umsetzung mit Pyridin in DMF erreicht. Die Eigenschaften des Polymeres **112** bezüglich der Löslichkeit zeigen sich dabei unverändert gegenüber dem nicht-funktionalisierten Dextran. Die Ausbeute an Polymer ist wie für die Dextrane typisch sehr hoch, da das Produkt durch wiederholte Präzipitation zu reinigen ist. Dabei werden alle niedermolekularen Bestandteile abgetrennt. Die Beladung des Polymeres mit Farbstoff ist dabei entsprechend der NMR-Daten recht gering. Die Signalintensitäten der Zuckersignale verhindern eine gute Quantifizierung der mengenmäßig nur in wenigen Prozent vorhandenen aromatischen Signale.



Schema 29: Kopplung des Säurechlorides 110 an DETA-Dextran.

Bedingt durch die Messung in Deuteriumoxid tauschen sämtliche Hydroxylprotonen aus, sodass das Solvenssignal intensiviert wird. Über Messung als D_2O/H_2O Gemisch kann dieses Signal aber zum Teil unterdrückt werden. Das Verhältnis der anomeren Protonen ist auch hier etwa 1:36. Die Protonen des Farbstoffes sind im Verhältnis zum anomeren Proton der endständigen Glucoseeinheit etwa 0,12:36. Die entspricht einer Beladung von 0,12 %. In der Elementaranalyse zeigt sich ein deutlich erhöhter C und N Anteil der Substanz gegenüber reinem Aminodextran, die Werte für H und N sind in guter Näherung zum einfach funktionalisierten Farbstoff-Dextran-Konjugat (Abweichung N 1%, H 4%).

In der optischen Spektroskopie zeigt die Verbindung ein sehr interessantes Verhalten. In der Absorption sind in wässriger Lösung zwei scharfe Banden bei 345 und 361 auf einer sehr breiten, flachen Bande von 550—280 nm, bei 280 nm findet sich eine vierte, intensive und scharfe Absorptionsbande.

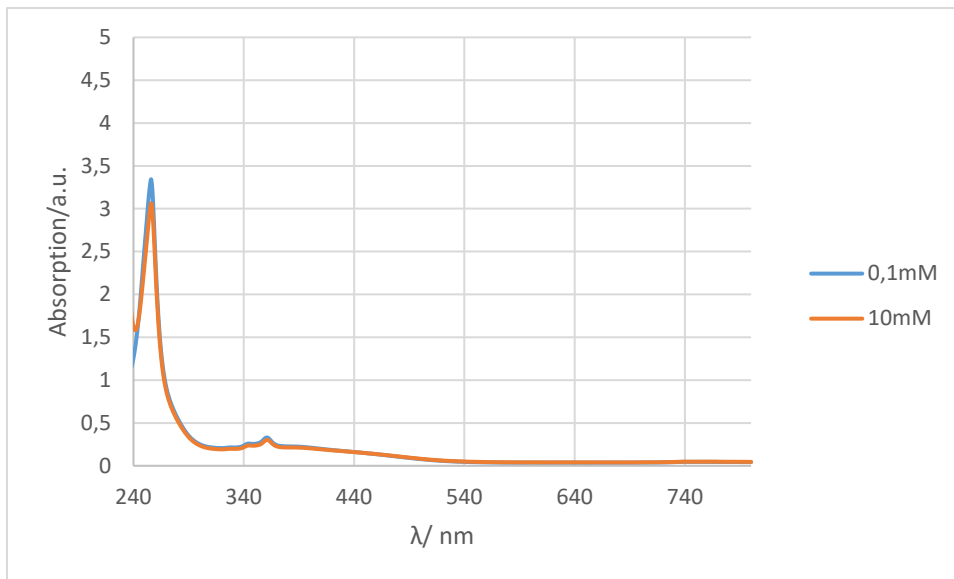


Diagramm 15: Absorptionsspektren von 112 in Lösungen mit Kaliumcarbonat bei 10^{-5} g/L Analyt.

Die Extinktion ist dabei relativ gering. Für die 10^{-5} g/L Lösung der Substanz wurde auch ein Exzitationsspektrum aufgenommen, das bei der konstanten Messung der Fluoreszenz bei 442 nm mehrere Absorptionen zeigt. Die langwelligste hiervon findet sich bei 385 nm, mit einer breiten Schulter um 360 nm und bei 271 nm. Für die Messung der Fluoreszenzspektren wurde daher eine Anregung bei 380 nm durchgeführt. Hier zeigt sich eine deutliche pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz. Die reine Substanz verfügt über eine breite Fluoreszenzbande mit zwei Spitzen bei 421 und 442 nm und einer Schulter bei 472 nm. Mit steigender Konzentration an Kaliumcarbonat in der Lösung sinkt dabei das langwellige Signal ab, bis bei der 1 molaren Lösung diese erste Bande fast nicht mehr vorhanden ist. Das zweite Emissionsmaximum sinkt weniger und verschwindet auch nicht bei der hochkonzentrierten Lösung. Die Schulter neben dieser Bande steigt dabei von der 0,08 M zur 1,00 M Lösung zum deutlichen Maximum an. Gegenläufig ist dieser Trend in sauren Lösungen. Dabei ist der Unterschied in der Fluoreszenzstärke deutlich geringer als in den basischen Lösungen. Durch Entgasen im Stickstoffstrom wurde kein Quenching durch Sauerstoff nachgewiesen. Die Protonierung des Chromophors findet somit schon im schwach basischen Milieu statt. Insgesamt wird eine Fluoreszenz beobachtet, die logarithmisch mit der Protonenkonzentration zunimmt. Dabei zeigt sich eine „pseudo“-hypsochromen Verschiebung durch die Abschwächung der langwelligeren Emission bei gleichzeitiger Verstärkung der Emissionen mit kürzeren Wellenlängen beim Übergang von 1 mM Kaliumcarbonatlösung zu niedrigeren Konzentrationen.

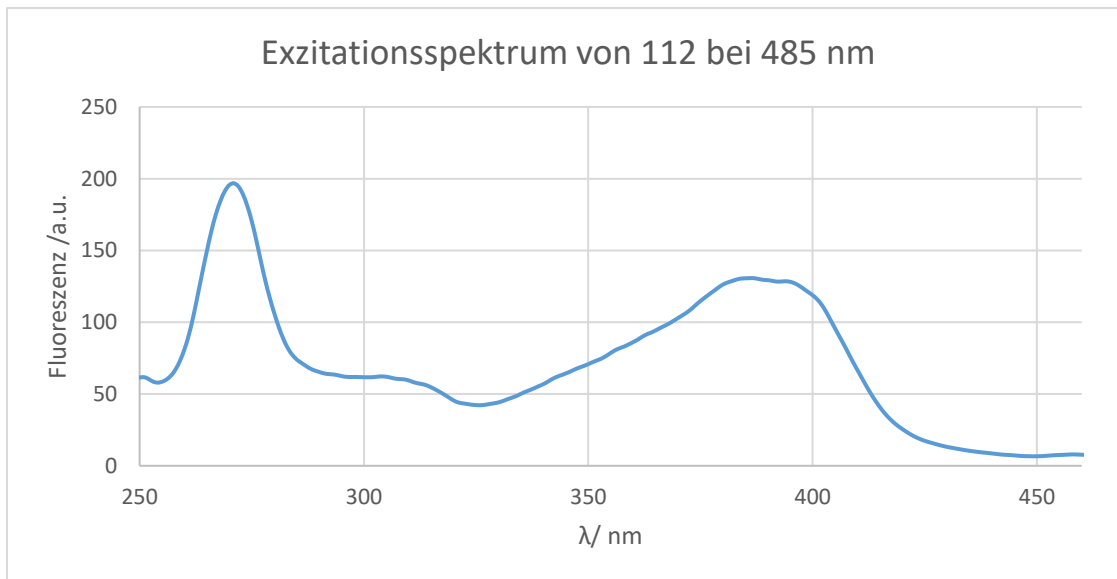


Diagramm 16: Exzitationsspektrum von 112 in neutralem Wasser bei 10^{-5} g/mol.

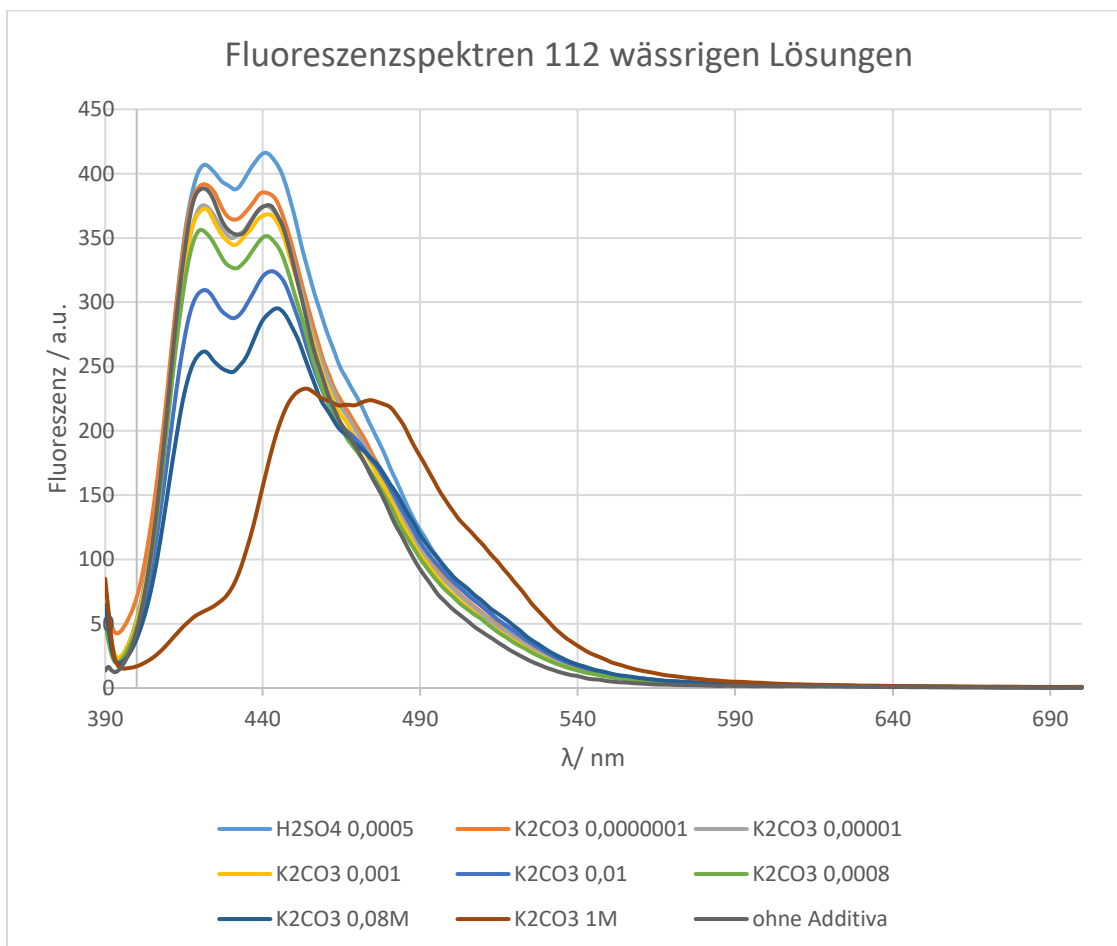


Diagramm 17: Fluoreszenz Eigenschaften im Vergleich bei unterschiedlicher Basizität durch Kaliumcarbonatlösungen, 10^{-5} g/mol Analyt **112**.

Beim Vergleich der Fluoreszenzintensitäten bei den beiden Maxima ist ein logarithmischer Zusammenhang erkennbar zwischen Signalintensität und dem berechneten negativen dekadischen Logarithmus der Hydroxid-Konzentration (pOH) der Lösungen.

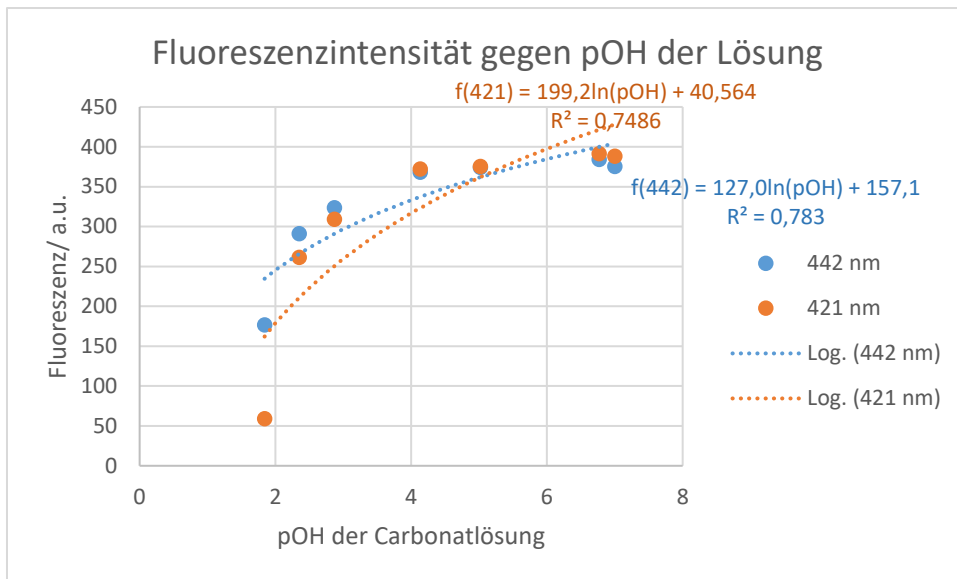


Diagramm 18: Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen den negativen dekadischen Logarithmus der Hydroxid-Konzentration der Lösungen.

Bei beiden Wellenlängen zeigt die logarithmische Regression eher schlechte Bestimmtheitsmaße mit etwa 78 % (421 nm) und 75 % (442 nm). Dies zeigt, dass zusätzliche Faktoren die Fluoreszenzintensität bestimmen müssen, wie der Ionenstärke der Lösung oder Addukten der Fluorophore. In sauren Medien nimmt die Fluoreszenzintensität bis zu 2mM Schwefelsäure deutlich zu. Bei höheren Konzentrationen findet jedoch eine bathochrome Verschiebung statt zu einem Maximum von 492,5 nm mit einer Schulter bei 484 nm, statt wie zuvor 463—466 nm.

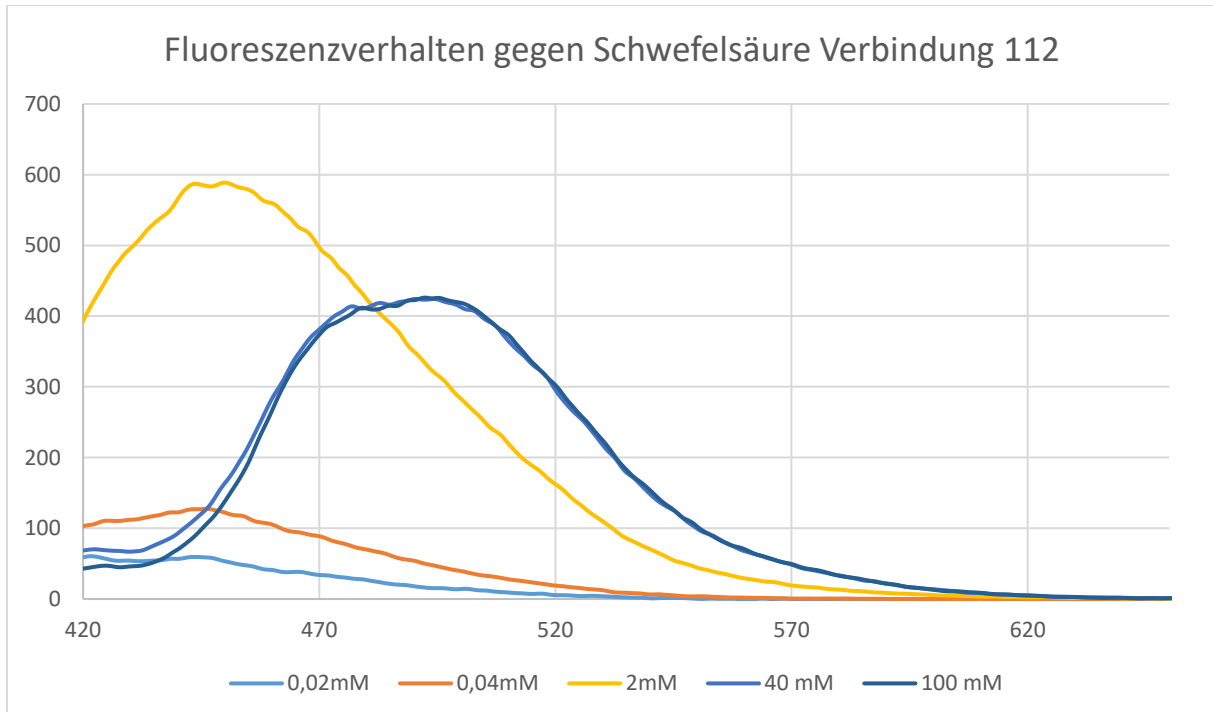
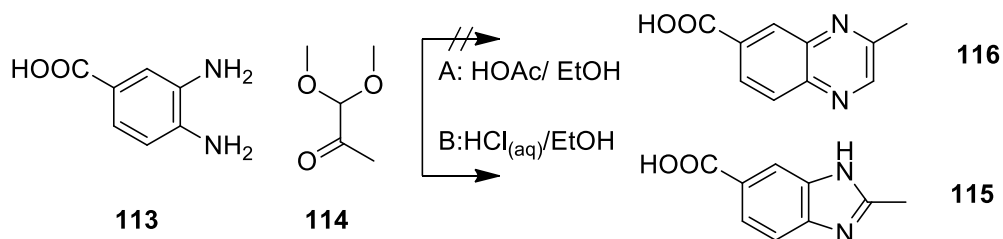


Diagramm 19: Fluoreszenzspektren Verbindung 112 in wässriger Schwefelsäure.

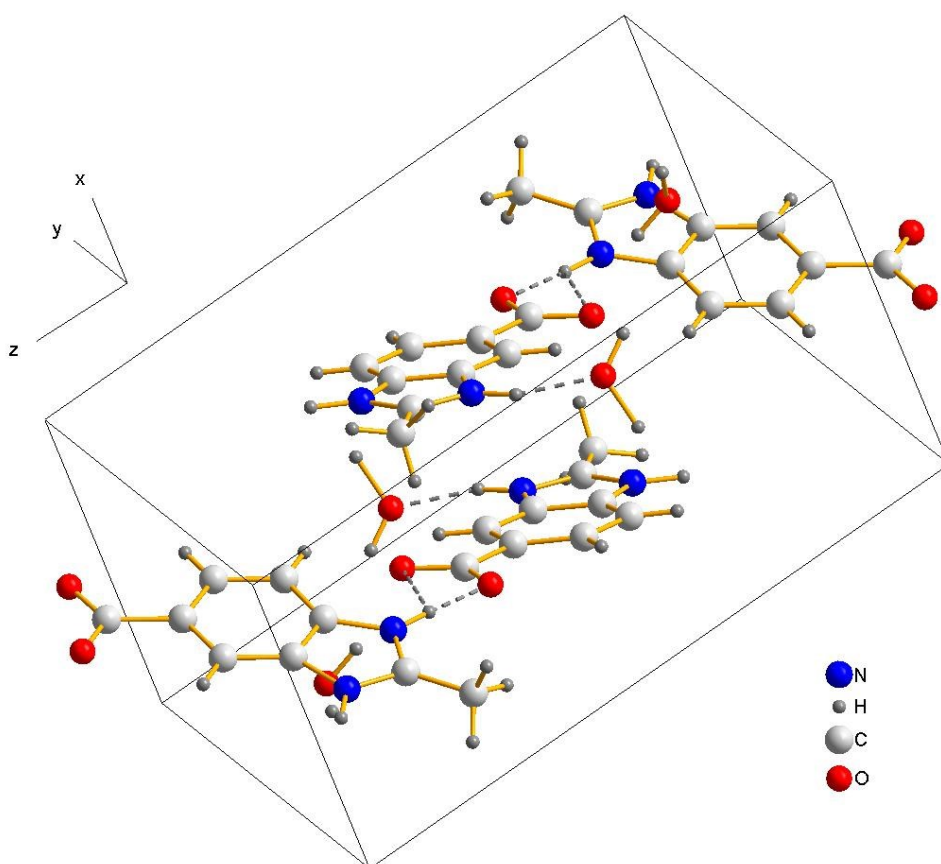
Chinoxalinsynthesen

Als weitere chromophore Einheit waren 2-Ethenylchinoxaline geplant. Ausgehend von 3,4-Diaminobenzoessäure wurde zunächst versucht, mit Methylglyoxaldimethylacetal die entsprechende

2-Methylchinoxalin-7-carbonsäure herzustellen. Dabei zeigte sich, dass die Kondensationsreaktion zum Imin mit Eisessig in Alkohol schnell stattfindet. Die weitere Reaktion zum Chinoxalin fand jedoch nicht statt. Als Produkt mit Salzsäure wurde 2-Methylbenzimidazol-6-carbonsäure erhalten. Die Struktur wurde auch über Röntgenbeugung am Einkristall aufgeklärt. Da die Kondensation zum Imidazol mit Essigsäure ebenso möglich ist und das Imin als Zwischenprodukt hydrolysierbar ist, wurde der Versuch ebenso ohne Essigsäure, dafür mit Salzsäure wiederholt, was zum gleichen Ergebnis führte. Beim gleichen Versuch mit Schwefelsäure und getrennter Zugabe des Acetals, das in der Wärme hydrolysieren sollte, wurde nach Zugabe der 3,4-Diaminobenzoessäure ein blau gefärbtes Polymer erhalten, welches nicht weiter analysiert wurde. Die 2-Methylchinoxalincarbonsäure konnte in keinem Fall isoliert werden.



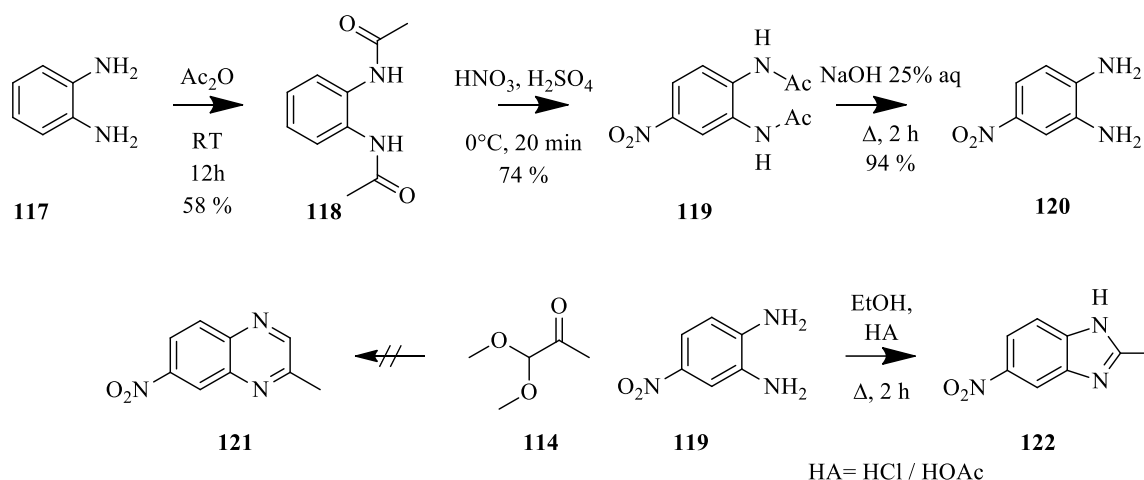
Schema 30: Beobachtete Reaktion beim Versuch der Chinoxalinsynthese zu 126 mit der stattdessen erhaltenen Verbindung 115.



Schema 31: Kristallstruktur von Verbindung 115 in der Elementarzelle mit je 4 Molekülen und 4 Molekülen Kristallwasser. Wasserstoffbrücken als graue gestrichelten Linien.

Die Kristallstruktur von **125** zeigt eine intensive Vernetzung von Schichten der Verbindung über Wasserstoffbrücken. Pro Elementarzelle liegen zwei Schichten aus 2 Molekülen **116** und 2 Molekülen Kristallwasser vor, die um 180° gedreht und versetzt liegen. Somit wird kein π -Stacking ermöglicht. Eine Carbonsäuregruppe protoniert jeweils einen Benzimidazol-Stickstoff eines benachbarten Moleküls und bildet ein Ionenpaar. Das Kation ist über Wasserstoffbrücken an beide Sauerstoffe der Carboxylgruppe gebunden.

Über *ortho*-Phenylendiamin **117** wurde im Weiteren versucht, 7-Nitro-2-methylchinoxalin **121** zu erhalten. Dazu wurde zunächst das *ortho*-Phenylendiamin zum Bisacetamid **118** umgesetzt und anschließend nitriert zu **119**. Nach Abspaltung der Acetylschutzgruppen wurde 4-Nitro-1,2-phenylendiamin **120** erhalten. Die Kondensationsversuche mit Methylglyoxal dimethylacetal führten allerdings wie bei **113** sowohl mit Eisessig als auch Salzsäure zum 2-Methyl-6-Nitrobenzimidazol **122**.



Schema 32: Syntheseweg zum Nitrobenzimidazol **122** aus der geplanten Synthese von **121**.

Auch die Struktur von **122** konnte über Röntgenanalyse identifiziert werden. Analog zur Carbonsäure liegt die Verbindung im Kristall als Monohydrat vor. Sie ist über Wasserstoffbrücken quervernetzt in flachen Schichten ohne π -Stacking angeordnet, die um 180° in der Molekülebene gegeneinander verdreht sind. Ein Sauerstoff jeder Nitrogruppen fungiert als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren.

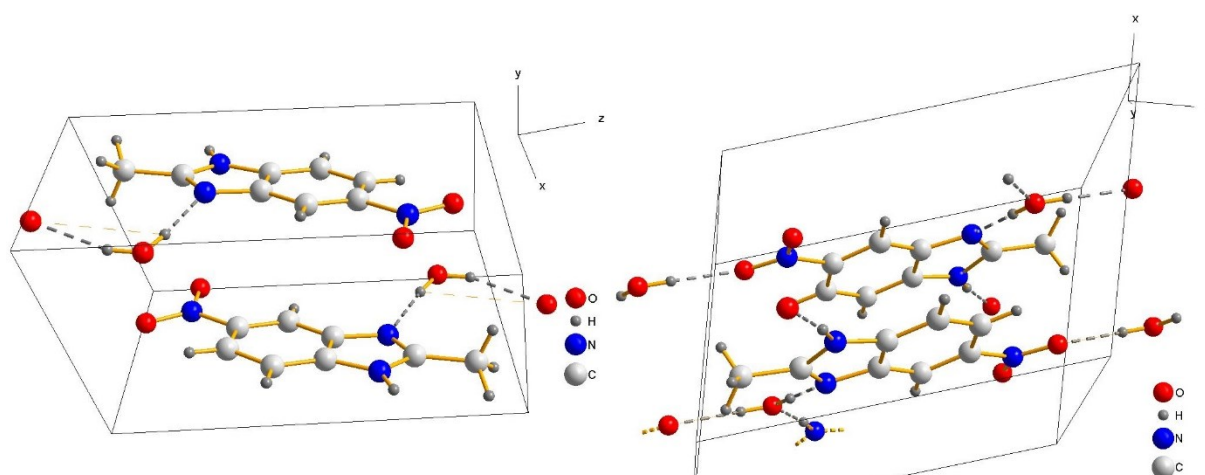


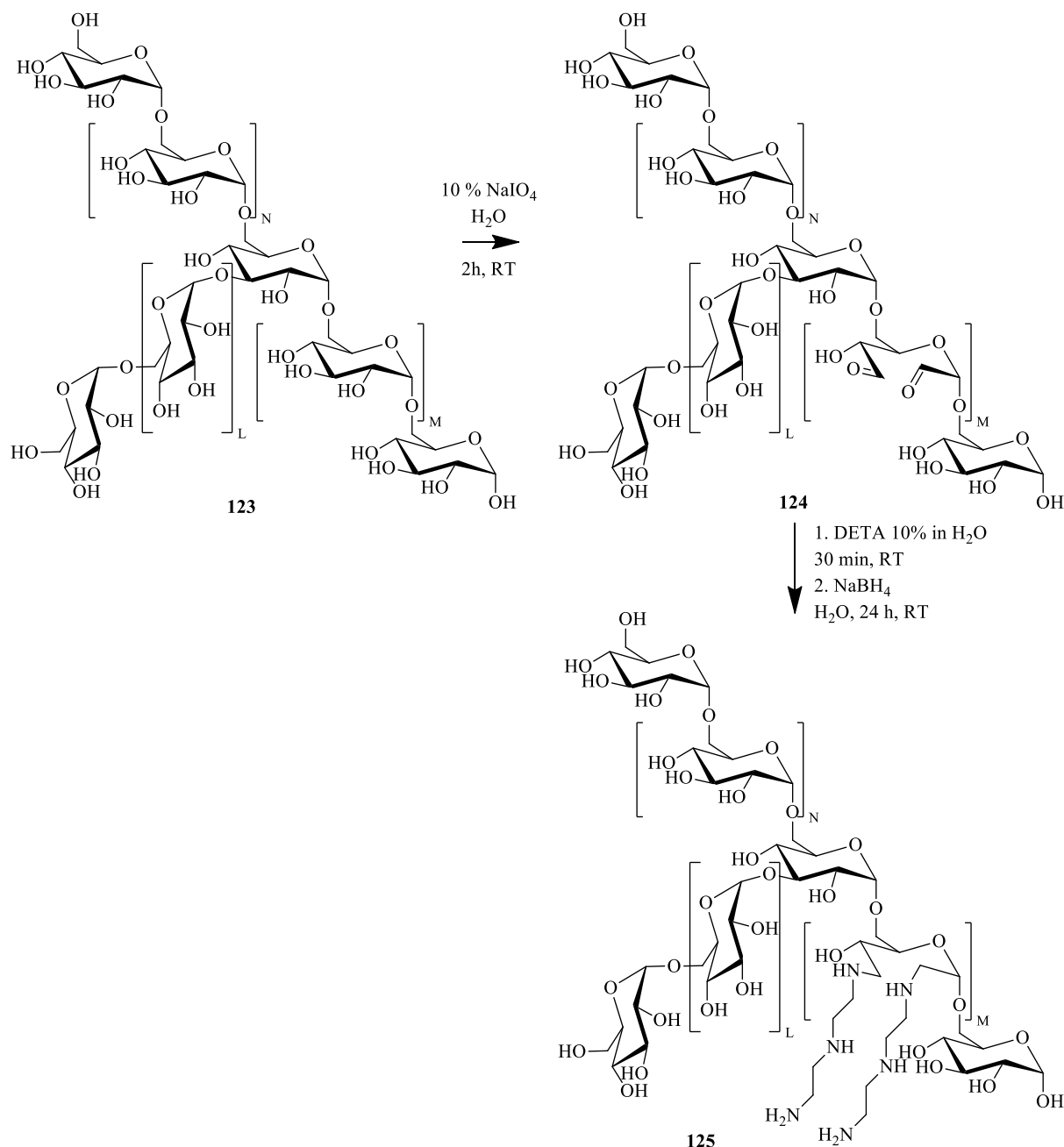
Abbildung 25: Elementarzelle der Kristallstruktur von **122**. Wasserstoffbrücken in grau gestrichelten Linien.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Neigung des Glyoxals nach Iminbildung zur Eliminierung eines Äquivalents Kohlenmonoxid größer ist, als zur Bildung des zweiten Imins und damit des Chinoxalinrings unter den gegebenen Bedingungen.

Dextran-Synthesen

Zur Gewinnung der wasserlöslichen Polymermatrices wurde zunächst unmodifiziertes Dextran (*Leuconostoc* spp.) eingesetzt. In einer ersten Synthese wurde die Alkylierung mit Chloressigsäure in wässrigem Natriumcarbonatpuffer durchgeführt. Die Reprotonierung an saurem Ionentauscher führte jedoch zu farbigen Verunreinigungen, welche für die spätere Verwendung als Farbstoffträger nicht in Frage kamen. Daher wurde der Weg über Tosylierung und anschließende Alkylierung gewählt. Als Referenz wurde auch die klassische Methode über die Glycolspaltung zum Dialdehyd mit anschließender reduktiver Aminierung durchgeführt, um den Grad der Aminierung in beiden Methoden zu vergleichen (Schema 33).

Bei der Synthese des Dialdehyds ist besonders auffällig, dass im NMR-Spektrum keine Aldehydgruppe erkennbar ist. Diese bildet Acetale mit den benachbarten Hydroxylgruppen. Die Verbindung lässt sich jedoch mit Diethylentriamin in sehr guten Ausbeuten zum Amin umsetzen, wenn direkt in situ mit Natriumborhydrid eine Reduktion nach Borch durchgeführt wird. Zur Aufreinigung wurde aus Ethanol gefällt und ausgiebig mit nassem Ethanol gewaschen. Nachteil dieser Reaktionsführung war, dass die Oxidation zufällig verteilt in den Molekülen stattfindet und pro oxidierte Zuckereinheit direkt zwei benachbarte Aldehyde, respektive nach dem zweiten Schritt Amine, entstehen. Für eine optimale Ausnutzung der Aminogruppen und Vermeidung von Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) der Chromophore sollte ein größerer Abstand zwischen den funktionellen Gruppen liegen, im besten Fall eine einfache Beladung pro Polymer erfolgen.



Schema 33: Durchgeführte Synthese zum DETA-Dextran **125** nach der patentierten Variante zu Dextranen mit benachbarten Aminen im Gerüst, die Wiederholungseinheiten sind bedingt durch die biologische Quell variabel. N,L und M beschreiben die Anzahl der Glucoseeinheiten im Polymer, die zusammen $N+L+M+4=36$ im Durchschnitt beträgt.

Die Derivatisierung zu geringem Substitutionsgrad sollte über Tosylierung erreicht werden. Hier wurden verschiedene Parameter getestet, um den Einfluss auf den Derivatisierungsgrad oder Substitutionsgrad (S_D) zu optimieren. Als Basen wurden Pyridin, Triethylamin und Hünigs Base in unterschiedlichen Konzentrationen getestet. Als Lösemittel wurde ausschließlich DMF verwendet, da nach einem ersten Experiment gefunden wurde, dass die Umsetzung beendet war, wenn das gesamte Polymer ohne Erwärmung in Lösung gegangen war. Ohne Zuhilfenahme von Ultraschall und Wärme oder ionischen Zusätzen wie Lithiumchlorid lösen sich nicht-derivatisierte Dextrane nur sehr schlecht in DMF. Üblicherweise muss Dextran dafür für mehrere Stunden mit 1-10% LiCl in DMF oder DMA über $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden.[107]

Additive von Alkalisalzen sind aufgrund der späteren Verwendung nachteilhaft, da diese rückstandsfrei entfernt werden müssten. Da Dextrane jedoch prinzipiell gute Chelatoren für Lithium, Natrium und Kalium sind, kann dies auch durch Dialyse nicht vollständig gewährleistet werden. Somit wurde auf Additive verzichtet.

Die Unterschiede in der Funktionalisierung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Heinze *et al.* berichteten, dass die Umsetzung mit Säurechloriden immer vom Austausch der Abgangsgruppe gegen Chloridionen begleitet wird. Daher kann der Funktionalisierungsgrad nur in eingeschränktem Rahmen über NMR, nicht aber über MALDI-Analyse bestimmt werden.

Tabelle 7: Dextran-Modifikationen und erreichte Substitutionsgrade, über $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. * Inklusive Pyridiniumsignale. **Reaktionszeit nur 6 Stunden statt 24 Stunden. ***mit Lithiumchlorid als Auxiliar.

	c(Dextran) (n/V)/		Äquivalente %(w/w)			Äquivalente Base
	DF	$\mu\text{mol/mL}$	TosCl	DMAP	Base	
127-5A**	0,05	8,3	5,4	1	Triethylamin	6,5
127-5D	0,6	8,3	3,6	0,6	Triethylamin	6,5
130-D5-2	1,7	10	5	1,7	Huenigs Base	8,6
130-D15-2	3,5	10	15	1,7	Huenigs Base	34,4
130-D148-2	1,9	20	14,8	2	Huenigs Base	23
130-D98-2	0,5	20	9,8	2	Huenigs Base	17,2
125	2,5		--			
126-4B	2,7*	8,3	4,5	-	Pyridin	11,2
126-4C	3,2*	8,3	5,0	-	Pyridin	11,2
126-2A***	1,3*	16,5	4,5	-	Pyridin	11,2
126-2B	3,1*	16,5	4,5	-	Pyridin	11,2
126-2C	4,1*	16,5	5,4	-	Pyridin	11,2
130-10-2	7,6	8,0	10	-	Pyridin	

Des Weiteren zeigte sich, dass bei Verwendung der sterisch wenig gehinderten Base Pyridin ein Austausch des Tosylats gegen Pyridin stattfand. Auch nach wiederholter Fällung veränderten sich die Signale im $^1\text{H-NMR}$ von Pyridyl im Verhältnis zum Dextran nicht. Außerdem liegt deren Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ deutlich im Bereich quarternisierter Pyridinverbindungen. Unter Verwendung dieser Base konnten dabei deutlich höhere Funktionalisierungen erreicht werden, jedoch wurde hier Pyridin als Substituent berücksichtigt. Diese konnten durch nucleophile Substitution mit DETA in der nächsten Stufe entfernt werden. Mit Triethylamin konnte, ebenso wie mit Hünigs Base, kein linearer Trend für die Erhöhung des Funktionalisierungsgrades bei zunehmender Stöchiometrie von Base, Katalysator oder Säurechlorid festgestellt werden. Vor allem Hünigs Base zeigt eine relativ deutliche Neigung dazu, nur eine definierte Menge an Hydroxylgruppen zu aktivieren. Dies entspricht auch den

Beobachtungen von Heinze *et al.*, die von einer gut differenzierbaren Nucleophilie der Polyglucosen analog der Monoglucose berichteten.[107]

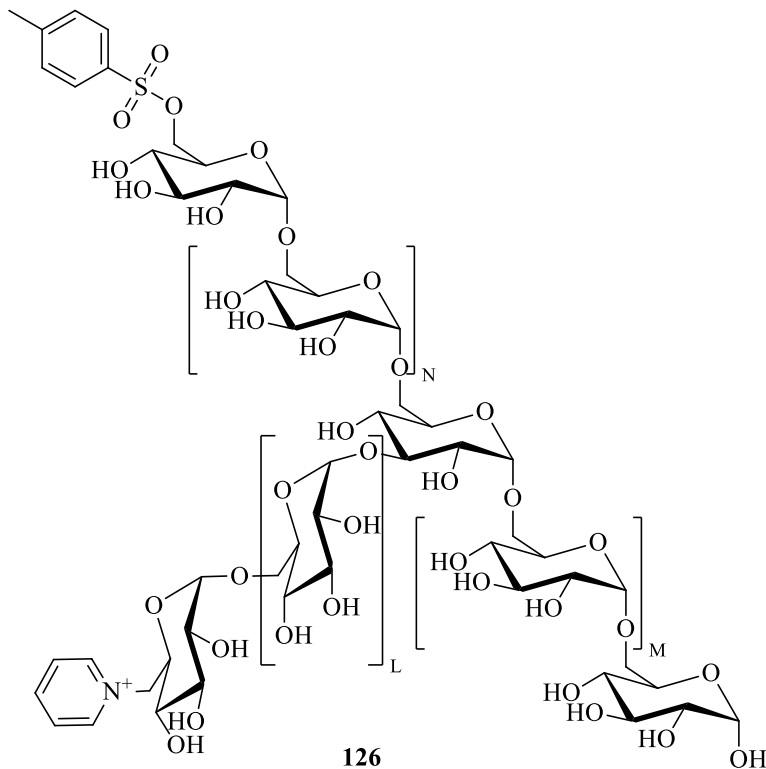


Abbildung 26: Zwischenprodukt aus der Tosylierung mit Pyridin. Die genaue Position der Substituenten kann nicht ermittelt werden.

Für die Umsetzung mit Tosylchlorid konnte auch bei bis zu 20 Äquivalenten kaum mehr als drei Funktionalisierungen pro Polymer festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, dass durch die Raumaufüllung der Base lediglich die exponierten Endgruppen für die Derivatisierung zugänglich sind. Dagegen konnte bei Verwendung von Pyridin mehr Aminogruppen in der nucleophilen Substitution mit DETA eingeführt werden.

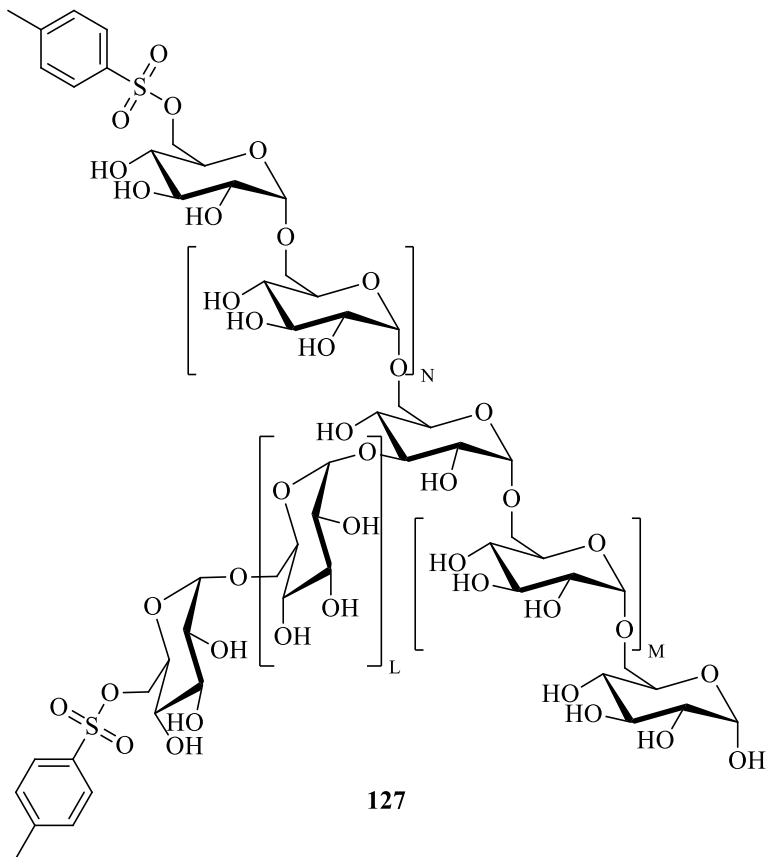


Abbildung 27: Zwischenprodukt der Derivatisierung mit Tosylchlorid entsprechend der Nucleophilie der Hydroxylgruppen und sterischer Zugänglichkeit: Nur die endständigen, freien 6-Hydroxygruppen werden unter milden Bedingungen mit sterisch anspruchsvollen Basen verestert.

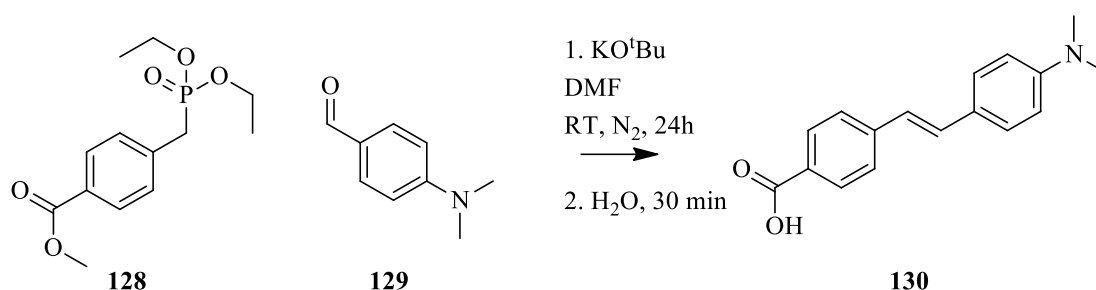
Bei allen Umsetzungen von Dextran konnte ein nahezu konstantes Verhältnis der anomeren Protonen von etwa 1:36 im NMR festgestellt werden. Dies entspricht der Verteilung des Ausgangsmaterials Dextran 6000. Es kommt also zu geringem Verlust durch Depolymerisation.

Für die Umsetzung zum benötigten Aminodextran wurde mit Diethylentriamin ein stark nucleophile Base eingesetzt. Die Tosyldextrane wurden zur Aminierung direkt in einer 10%-igen Lösung von Diethylentriamin in Wasser gelöst. Die Polymere lösten sich hierbei mit der Zeit auf und konnten über reverse-Phase-DC mit Ninhydrin und O-Methylresorcin positiv auf primäre Amine und Zucker gefärbt werden. Beim langsamen Zutropfen von Ethanol oder Acetonitril in die Reaktionslösung konnten die Polymere in kristalliner Form erhalten werden. In einigen Fällen, vermutlich bei besonders hoher Beladung, bildeten die Polymere extrem klebrige Harze, die nicht mehr von Filterpapieren zu lösen waren; im Folgenden wurden die Produkte über Fritten abgenutscht und durch Waschen von überschüssiger Base befreit, in Wasser gelöst und wiederholt gefällt, bis eine amorphe oder kristalline Form erhalten wurde. Aufgrund des hohen Überschusses konnte das erste Filtrat nach Einengen unter reduziertem Druck für weitere Aminierungen eingesetzt werden. Die Verwendung von Acetonitril, Ethanol, Methanol oder Isopropanol führt dabei in jedem Fall zum Ausfallen des Produktes, das in Ausbeuten zwischen 60 und 99% erhalten werden kann, abhängig von Maßstab und Produktkonsistenz. Die gereinigten Polyglucosen wurden im Hochvakuum oder Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Lyophilisieren aus konzentrierten wäßrigen Lösungen bilden die Diethylentriaminodextrane intensive Schäume, die auch nach dem Auftauen unter Normaldruck meist fest blieben.

4-(4'-Dimethylaminostyryl)benzoesäure-Dextranamid

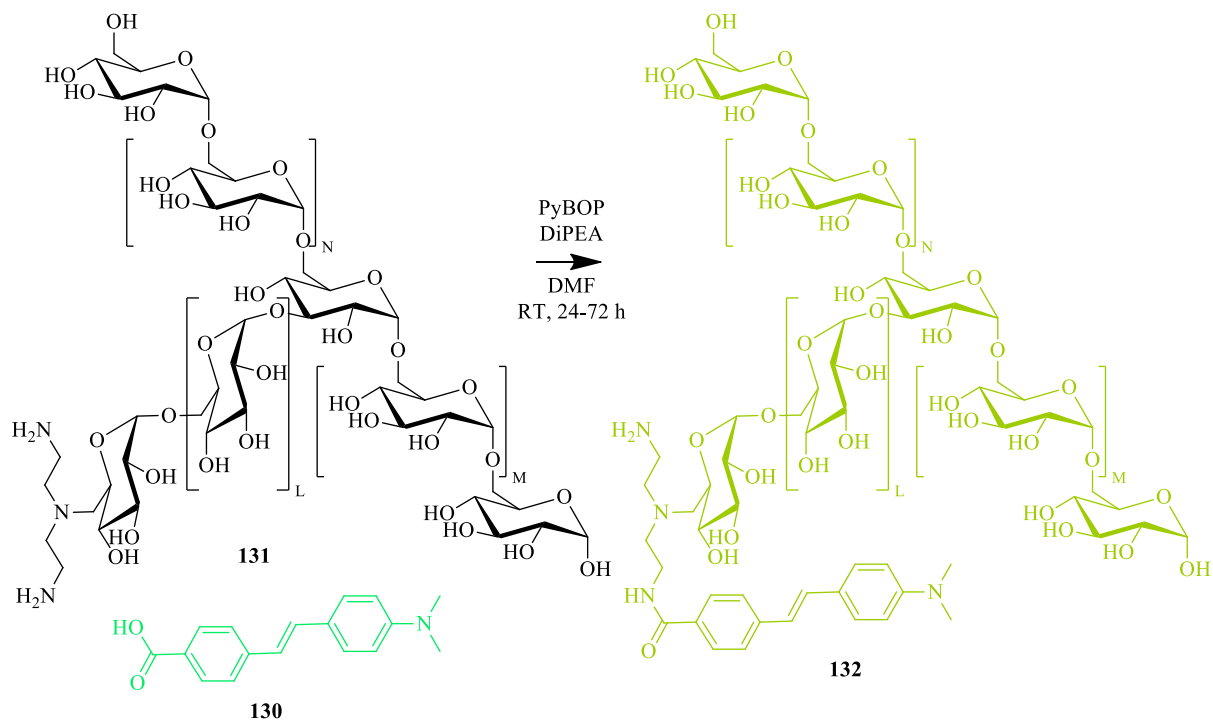
Um die Derivatisierbarkeit der DETA-Dextrane zu testen, wurde als Fluorophor 4'-Dimethylaminostyrylbenzoesäure hergestellt und über PYBOP-Kupplung an die Polymermatrices gebunden.

Das Fluorophor wurde dafür zunächst aus 4-Dimethylaminobenzaldehyd und 4-*P,P*-Diethoxyphosphorylmethylbenzoesäuremethylester in einer Horner-Olefinierung synthetisiert. Die beiden Komponenten wurden dazu in DMF gelöst und portionsweise Kalium-*tert*-butanolat zugegeben. Die Aufarbeitung durch Zugabe von Wasser führt dabei zum Ausfallen des Produktes und gleichzeitig zur Verseifung des Methylesters. Überschüssiges, hydrolysierte Phosphonsäure löste sich in der wäßrigen Phase, während die erhaltene Styrylbenzoesäure **130** einen intensiv gelben, stark fluoreszierenden Niederschlag bildete, der nach Abnutschen und Waschen in hoher Reinheit vorlag. Die Substanz zeigte dabei in Lösung einen geringen Anteil des *Z*-isomers, der durch Triturieren und Auskochen nicht reduziert werden konnte. Es liegt eine Photoisomerisation vor, die durch den amphoteren Charakter von basischer und saurer Endgruppe als Push-Pull-System in zwei Richtungen je nach Ladung noch begünstigt wird.



Schema 34: Synthese der *N,N*-Dimethylamino-4-styrylbenzoesäure.

Die Kupplung an Dextrane wurde mit PYBOP in DMF durchgeführt, als Base wurde getrocknete Hünigs Base eingesetzt. Das Fluorophor wurde hinsichtlich der einfachen Abtrennung durch seine Unlöslichkeit in Wasser immer im Überschuss eingesetzt, sodass möglichst alle erreichbaren Aminogruppen acyliert wurden. Die Zugabe von PYBOP und Base zum Gemisch aller anderen Komponenten in DMF führt dabei zu einem intensiven Farbumschlag von Gelb ins orange und bathochromer Verschiebung der Fluoreszenzfarbe. Die Aufreinigung erfolgte über Hydrolyse mit wenig Wasser und anschließender Fällung mit Ethanol oder Acetonitril. Die Fluorophor-Dextran Konjugate wurden dabei als bläulich-grün fluoreszierende Feststoffe erhalten. In der NMR-Analyse zeigt sich meist eine niedrige relative Beladung, da die Integrale der aromatischen Protonen deutlich geringer als die Protonen der Glucose ausfielen. Da jedoch in Deuteriumoxid gemessen werden musste und sämtliche Hydroxylprotonen der Glucoseeinheiten gegen Deuterium austauschten, ist die Integration hier nicht sehr zuverlässig.



Schema 35: Synthese der DASB-DETA-Dextrane. $N+M+L=32$ im Durchschnitt, $L>0$.

Beim Kontakt mit Wasser oder in wässriger Lösung zeigte das Polymer (DASB-DETA-Dextran) eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz zur grüngelben Farbe. Die Verbindung wurde daher auch über UV-Vis und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Verbindung zeigt dabei in Wasser ein Fluoreszenzmaximum von 523 nm.

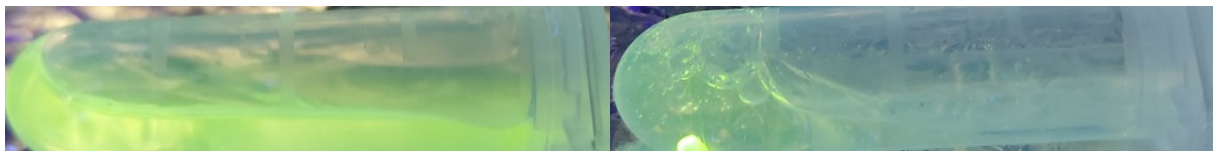


Abbildung 28: DASB-DETA-Dextran. rechts: Partikel in Wasser ohne Ultraschall, links: Lösung nach Behandlung mit Ultraschall.

Fluoreszenzmessung als Beschichtung

Für das Polymer **132** konnte beobachtet werden, dass in der festen Phase die Fluoreszenz mit dem Trocknungsgrad korrelierte. Daher wurden Experimente angestellt, um das Potential als Sonde für den Wassergehalt von flüssigen Medien zu ermitteln.

Eine Beschichtung eines Quarzglassträgers mit dem Polymer wurde mit Lösungen mit abnehmendem und steigendem Wassergehalt von 0,1%, 0,5%, 1% und 4% Wasser versetzt. Es zeigte sich, dass bei hohem Wassergehalt von 4% ein deutlich vom trockenen Acetonitril unterscheidbares Fluoreszenzsignal von etwa vierfacher Intensität ergab. Die Intensitäten der Fluoreszenz korrelierten gut mit dem Logarithmus des Wassergehalts. Bei wiederholter Messung verstärkte sich das Fluoreszenzsignal mit der Zeit. Nach Trocknung der Schicht bei 80°C konnten die vorherigen Fluoreszenzsignale jedoch wiederhergestellt werden. Wurde nach der Messung von wässrigem Acetonitril der Träger mehrfach mit HPLC-Acetonitril gespült, konnte das ursprüngliche Fluoreszenzverhalten auch wiederhergestellt werden. Ein ähnliches Verhalten konnte bei niedrigen Wasserkonzentrationen in Ethanol festgestellt werden. Das Fluoreszenzsignal skaliert hier allerdings direkt linear mit dem Volumenanteil des Wassers. Die lineare Regression zeigt für beide Lösemittel

sehr gute Determinationskoeffizienten. Die Anwendbarkeit in Ethanol ist dabei auf einen niedrigen Wassergehalt beschränkt. Bei einem Gehalt ab 10% zeigte sich, dass die Adhäsion der Polymerschicht zu schlecht wurde und sich Partikel ablösten. Die Fluoreszenz wurde dabei überproportional verstärkt.

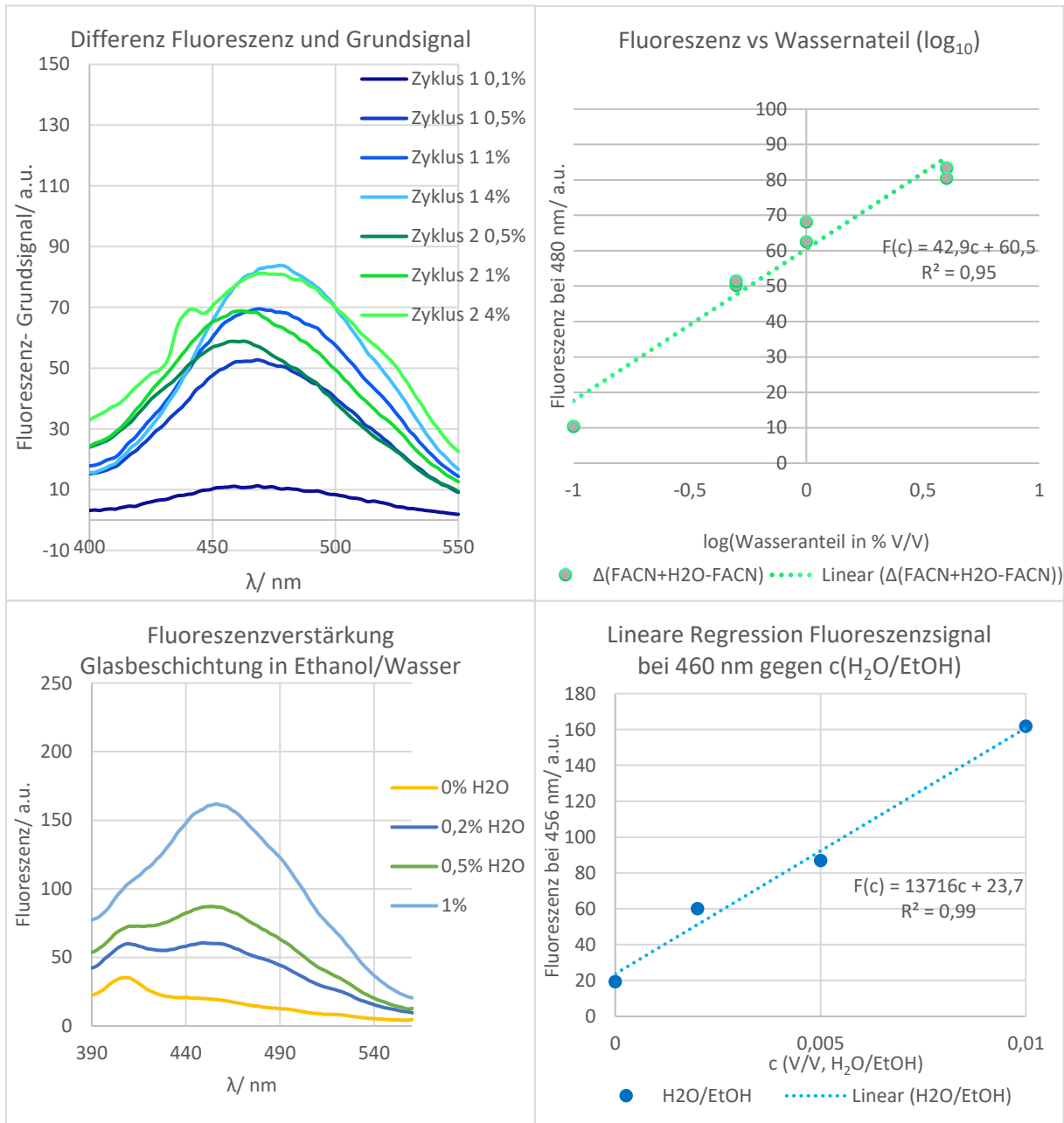
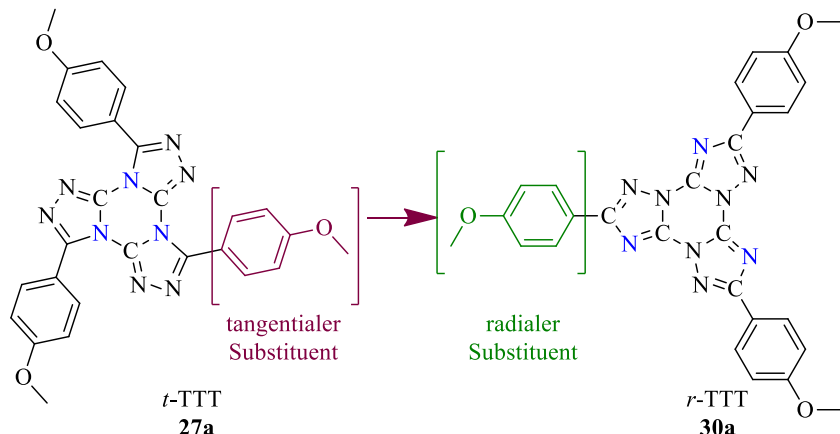


Diagramm 20: Fluoreszenzverhalten einer Schicht aus Polymergebundenem Dimethylaminostyrylbenzamid 132. Oben: links Differenz aus Fluoreszenz und Basisfluoreszenz in HPLC-grade Acetonitril; rechts lineare Regression des Fluoreszenzsignals gegen den Wasseranteil in Acetonitril.

Unten: links Fluoreszenzspektren in Ethanol mit steigendem Wassergehalt; rechts lineare Regression des Signals gegen den Volumenanteil.

TTT-Umlagerung

Die Umlagerungsreaktion von Tristriazolotriazin von tangential (t) zu radial (r) ausgerichteten Methoxyphenylsubstituenten wurde mit computerchemischen Methoden untersucht.



Dafür wurde zunächst ein semiempirisches Modell aufgestellt. [108,109] In diesem wurde eine zentrale Bindung im Triazinkern heterolytisch „gespalten“, sodass ein positiv und ein negativ geladener Triazolring vorlagen. Die negative Ladung wurde zunächst am Stickstoffatom der vorherigen Bindung lokalisiert. Anschließend wurden die Bindungen in Schritten von je 10 bzw 9° des Diederwinkels zwischen den geladenen und dem zentralen Ring rotiert und für jeden Winkel optimiert. So wurde die gesamte Energiehyperfläche des angenommenen Reaktionsmechanismus simuliert.

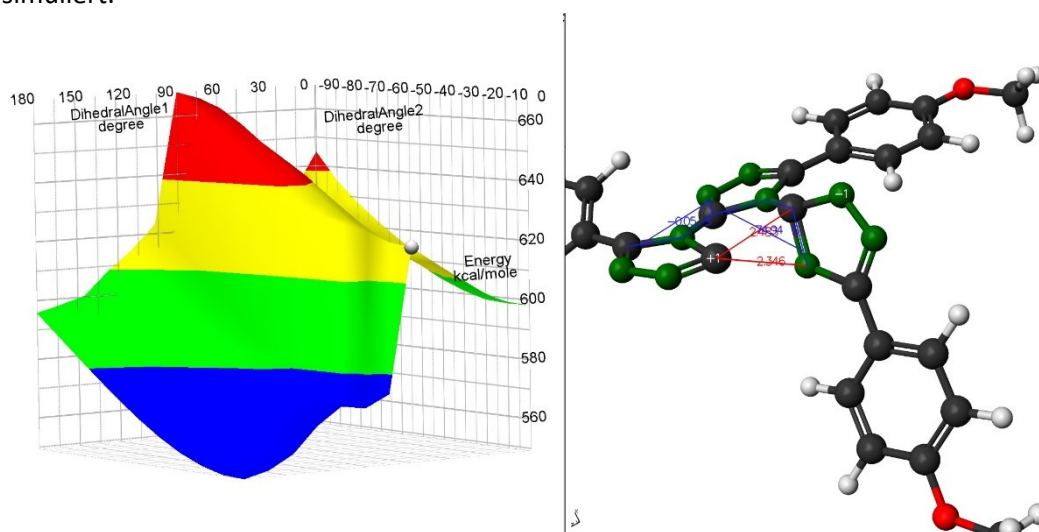


Abbildung 29: Semiempirische Modellierung der Reaktion mit gefundenem Konformer für den Übergangszustand 1 *t*-TTT-*rtt*-TTT. gezeigt ist nur einer von vier Quadranten der 360° Rotationen.

Dabei wurde zwischen den Minima des Eduktes *t*-TTT und des *rtt*-TTT, des einfach umgelagerten TTTs, ein Pfad ausgemacht, der über einen einzelnen, vergleichsweise niedrigen Sattelpunkt führte.

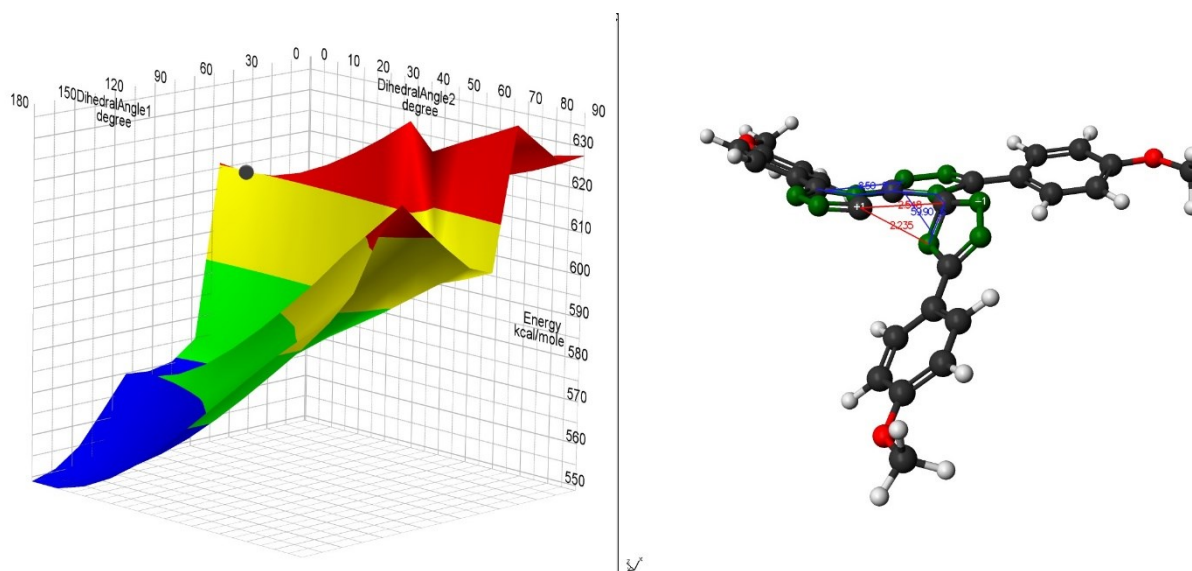


Abbildung 30: zweiter von vier Quadranten der Modellierung mit ähnlichem Konformer für den Übergangszustand 1 t-TTT-rtt-TTT.

An dieser Stelle wurde eine Struktur gefunden, die als Startpunkt für die Berechnung eines ersten Übergangszustandes verwendet wurde. Dazu wurde für die Reaktion von rtt- zu rrt-TTT eine Bindung im Triazin getrennt, siehe Schema 36, Seite 88, und die Winkel entsprechend des vorherigen Ergebnisses eingestellt. Die Berechnung wurde in zweiter Iteration mit dgauss B88LYP/6-31G(d,p) durchgeführt. [110–113] Hiervon wurde eine Frequenzrechnung durchgeführt. Mit diesem Ergebnis wurde anschließend eine Sattelpunktoptimierung hin zum theoretischen Übergangszustand gestartet. Über eine große Zahl von Zyklen wurde dabei schließlich ein tatsächlicher Sattelpunkt mit einer einzelnen imaginären Schwingungsfrequenz in der Simulation des Infrarotspektrums erhalten. Die *Intrinsic Reaction Coordinate* Rechnung ausgehend von dieser Verbindung führt in einer Richtung zur Konvergenz zum Startpunkt, in der anderen Richtung wurde ein vermutlich metastabiles Fünfringkonstrukt erhalten, das jedoch kein Minimum darstellte. Die hierbei gefundene Geometrie des Übergangszustandes wurde für die beiden anderen Schritte adaptiert und auch hier Sattelpunktoptimierungen ausgehend von der Frequenzrechnung gestartet. In beiden Fällen konnte in wenigen Schritten Konvergenz der Rechnungen erreicht werden, die ebenso nur je einen einzelnen imaginären Eigenwert der Hesseschen Matrix aufwiesen, respektive eine einzelne imaginäre Schwingungsfrequenz. Der Vergleich der drei Übergangszustände zeigt sehr ähnliche Werte der imaginären Frequenzen $490\text{--}529\text{ cm}^{-1}$. *Intrinsic Reaction Coordinate* Rechnungen aller drei Übergangszustände führten jeweils in eine Richtung zur Konvergenz zum geschlossenen TTT, in der anderen Richtung zum „Intermediat“ mit zentralem Triazolinring.

Aufgrund des relativ niedrigen Theorieniveaus wurden die Berechnungen in die ORCA-Software übertragen und hier mit dem def2-SVP Basissatz und B3LYP Funktional verbessert.[114–120] Damit die Ergebnisse Sattelpunkte lieferten musste die Feinheit des Raumgitters (der Atompositionen) hoch gewählt werden. Daher mussten die Minima des Reaktionsverlaufes ebenso neu berechnet werden, denn die Energien hängen stark von der Feinheit des Koordinatensystems (Gitter) ab und würden ansonsten die Energiebarrieren stark verfälschen. In allen drei Fällen konnte eine Konvergenz in wenigen Schritten erreicht werden, auch hier zeigte die numerische Frequenzanalyse jeweils nur einen einzelnen imaginären Eigenwert der Hesseschen Matrix. Diese Eigenwerte entsprachen sehr ähnlichen imaginären Schwingungen mit -581.85 , -581.63 , und -593.97 cm^{-1} . Die Energiebarrieren zu den Übergangszuständen wurden zu $64,7$, $68,9$, und $72,5\text{ kcal/mol}$ berechnet. Demgegenüber stehen Energiegewinne von $-74,2$, $-78,4$ und $-86,0\text{ kcal/mol}$.

Die beteiligten Grenzorbitale des Übergangszustandes von *rtt* nach *rrt*-TTT sind in Abbildung 32 und Abbildung 31 gezeigt. Der Kohlenstoff der vorherigen Triazinbindung bildet dabei mit der C-N Bindung einen stark erweiterten Dreiring (je 2,7, 2,6 und 1,5 Å) mit gegenüberstehenden bindenden und antibindenden Orbitalen in HOMO und LUMO mit vergleichbaren Koeffizienten. Die getrennten Triazolringe stehen dabei fast senkrecht zueinander, sodass der formal positiv geladene Kohlenstoff quasi eine tetraedrische Konfiguration einnimmt.

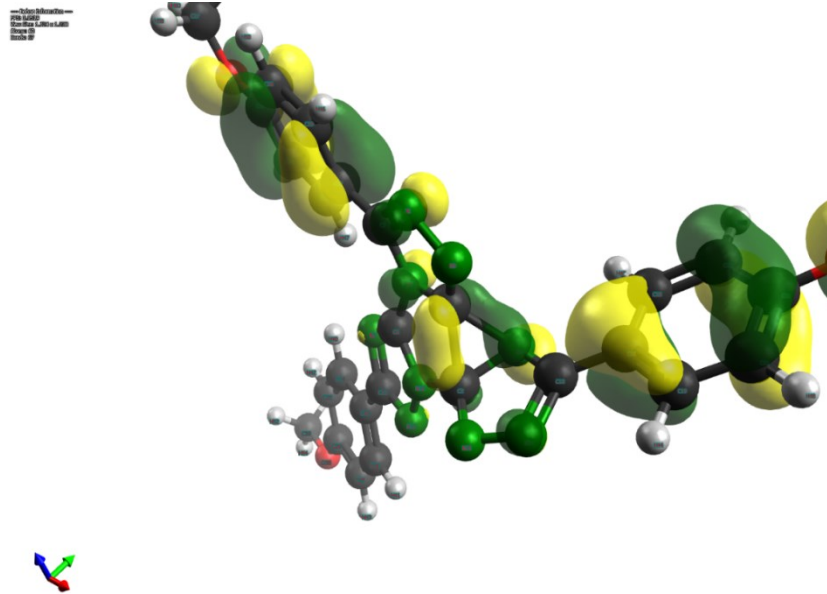


Abbildung 31: Am Übergangszustand beteiligte Grenzorbitale, gezeigt ist das LUMO.

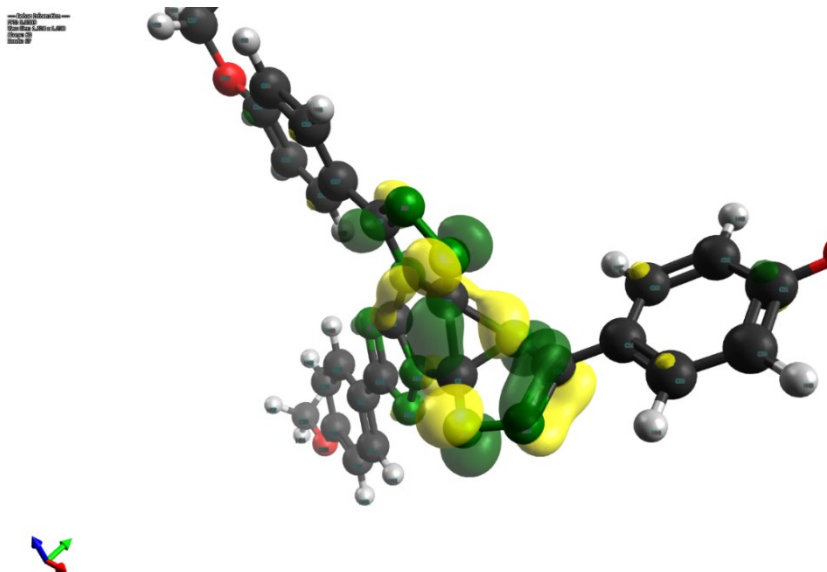


Abbildung 32: Am Übergangszustand beteiligte Grenzorbitale, gezeigt ist der Übergang *rtt*-*rrt*-TTT mit HOMO.

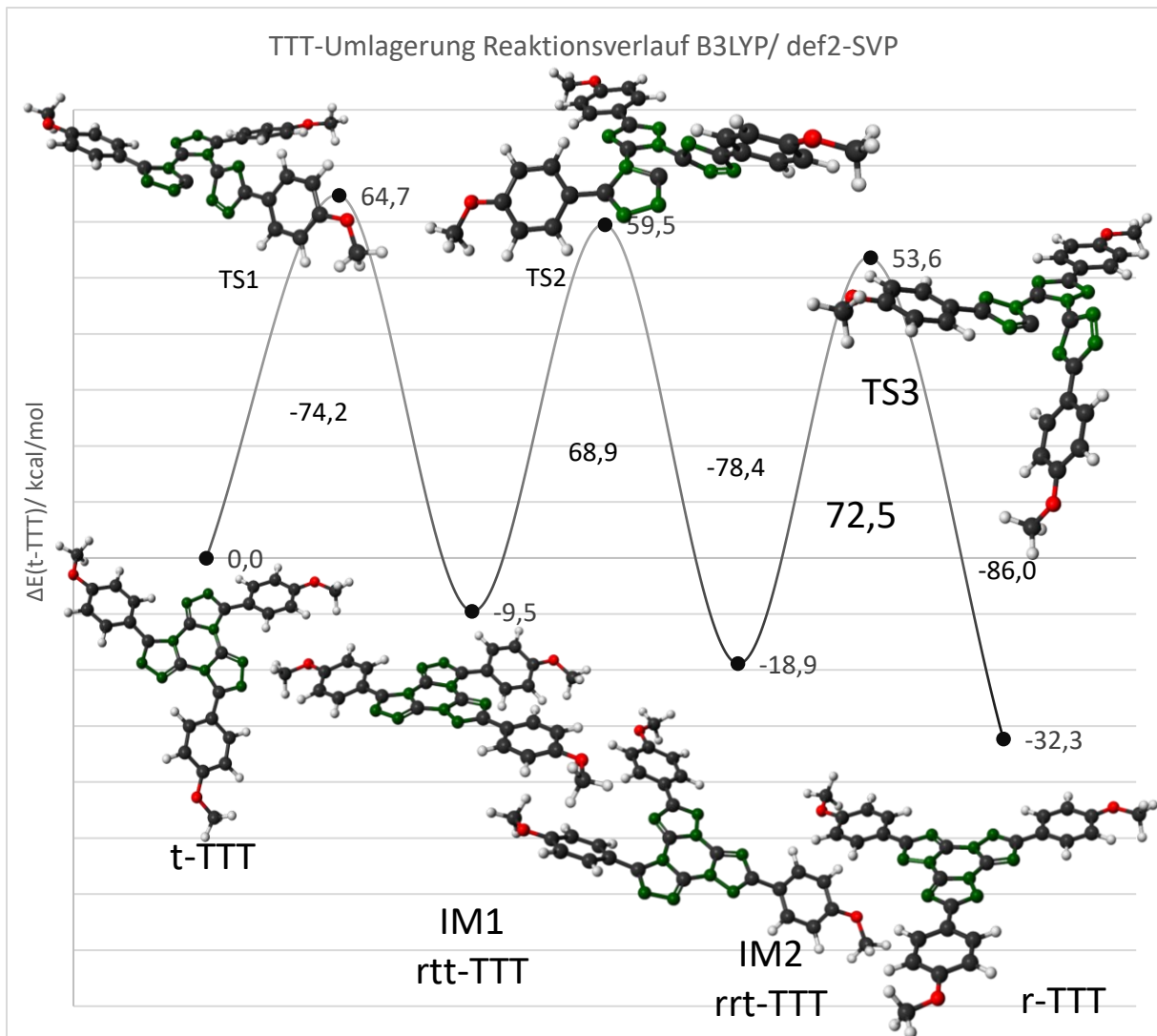


Diagramm 21: Berechneter Reaktionsverlauf der TTT-Umlagerung über ORCA 4.2.1.

Die Gesamtübersicht des berechneten Reaktionsablaufs zeigt die schrittweise Minimierung der Molekülenergie mit fortschreitender Umlagerung. Gleichzeitig nimmt die Planarität der berechneten Strukturen zu. Die Energiebarrieren werden dabei jedoch auch von Schritt zu Schritt größer.

Des Weiteren wurde versucht, die NMR-Spektren der Zwischenprodukte zu simulieren, um diese mit den experimentellen Ergebnissen von Rieth und Limbach zu vergleichen. Hierzu mussten die Strukturen in B3LYP/def2-TZVPD berechnet werden.[121] Als Ergebnis dieses Experiments musste jedoch festgestellt werden, dass die ^1H Verschiebungen in Nachbarschaft zu den extrem elektronenarmen TTT-Kernen deutlich von den realen Verschiebungen abweichen. Die Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Berechnete NMR-Verschiebungen der Intermediate.

Gruppe T:Tangential R:radial M:methyl	Nr	δ/ppm	$\bar{\delta}/\text{ppm}$	Gruppe	Nr	δ/ppm	$\bar{\delta}/\text{ppm}$
Intermediat 2 <i>rrt</i> -TTT				Intermediat 1 <i>rtt</i> -TTT			
T1	19	9,75	9,58	T1	13	10,10	10,82
T1	22	9,41		T1	16	11,54	
T2	23	7,87	7,98	T2	21	7,82	7,97
T2	25	8,08		T2	23	8,11	
MT	28	5,04	4,81	T3	30	9,94	9,77
MT	29	4,71		T3	33	9,59	
MT	30	4,67		T4	34	7,88	7,97
R1	32	9,28	9,42	T4	36	8,07	
R1	35	9,56		MT	39	4,96	4,74
R2	37	7,81	7,91	MT	40	4,67	
R2	40	8,00		MT	41	4,58	
MR	43	4,67	4,76	MT	43	4,90	4,68
MR	44	4,61		MT	44	4,56	
MR	45	4,98		MT	45	4,58	
R3	49	9,56	9,54	R1	47	9,29	9,50
R3	50	9,51		R1	50	9,70	
R4	54	7,79	7,91	R2	52	7,81	7,87
R4	55	8,03		R2	55	7,94	
MR	58	4,68	4,75	MR	58	4,56	4,67
MR	59	4,60		MR	59	4,56	
MR	60	4,97		MR	60	4,89	

Der Vergleich zwischen den erhaltenen Strukturen für den zweiten Übergangszustand zeigt dabei, dass die Konsistenz übergreifend über Programm, Funktional und Theorielevel, sowie Basissatz sehr hoch ist. Die Kongruenz von dgauss/BLYP/6-31G(d,p) und ORCA/B3LYP/def2-SVP ist in Tabelle 9 an

einem Beispiel dargestellt. Die durchschnittliche Abweichung der Bindungslängen beträgt dabei $0,007 \pm 0,008 \text{ \AA}$, die Abweichung der Winkel $0,56^\circ$ ($\sigma=2,83$) und der Diederwinkel $0,60^\circ$ ($\sigma=2,53$).

Tabelle 9: Werte und Differenzen der Koordinaten nach beiden DFT-Methoden am Beispiel von TS2.

ORCA TS2							Dgauss BLYP/6-31G(d,p) TS2									
Interne Koordinaten							Interne Koordinaten							Δd	$\Delta(\text{Winkel})$	$\Delta(\text{Diederwinkel})$
X							2	1	12,90							
X							3	2	7,810	1						
N	0	0	0	0,000	0,000	0,000	1		0,000	0	0,000	0	0,000	0	0	0
C	1	0	0	3,501	0,000	0,000	4	1	3,532	2	20,565	3	-94,246	0,031	-20,565	94,246
N	2	1	0	1,458	110,634	0,000	5	4	1,471	1	109,740	2	20,076	0,013	0,894	-20,076
C	2	1	3	1,658	79,035	63,274	6	4	1,708	1	79,639	5	60,514	0,050	-0,604	2,760
N	4	2	1	1,405	106,048	354,215	7	6	1,419	4	104,437	1	-2,680	0,013	1,611	-3,105
C	1	2	3	1,302	22,096	301,818	8	1	1,317	2	27,369	4	56,143	0,015	-5,273	
C	5	4	2	1,401	102,786	157,177	9	7	1,407	6	103,700	4	156,951	0,006	-0,914	0,226
N	7	5	4	1,325	109,492	4,632	10	9	1,342	7	108,791	6	3,495	0,017	0,701	1,137
N	4	2	1	1,312	137,371	147,708	11	6	1,326	4	139,376	7	151,713	0,014	-2,005	
C	1	2	3	1,393	79,345	122,001	12	1	1,406	2	83,655	3	-168,522	0,012	-4,310	
N	10	1	2	1,342	115,527	0,025	13	12	1,351	1	115,538	2	19,457	0,009	-0,010	
N	6	1	2	1,355	112,570	0,858	14	8	1,368	1	112,126	2	-50,128	0,013	0,444	
C	3	2	1	1,359	99,829	180,359	15	5	1,377	4	99,555	1	-179,719	0,018	0,274	
N	13	3	2	1,382	112,388	8,089	16	15	1,387	5	112,493	4	7,896	0,005	-0,105	0,192
N	14	13	3	1,309	109,726	354,980	17	16	1,330	15	109,694	5	-5,383	0,020	0,032	0,362
C	13	3	2	1,454	124,964	188,973	18	15	1,459	5	124,912	16	178,941	0,005	0,052	
C	7	5	4	1,458	122,121	183,197	19	9	1,462	7	125,037	10	179,835	0,004	-2,916	
C	10	1	2	1,468	120,868	178,584	20	12	1,471	1	121,704	13	177,525	0,004	-0,836	1,059
C	16	13	3	1,411	119,966	179,454	21	18	1,417	15	119,800	5	-172,039	0,006	0,166	-8,508
C	19	16	13	1,395	121,090	179,760	22	21	1,398	18	121,142	15	178,937	0,003	-0,052	0,824
C	20	19	16	1,409	119,597	0,348	23	22	1,415	21	119,607	18	0,679	0,006	-0,011	-0,331
C	21	20	19	1,412	119,762	359,881	24	23	1,418	22	119,731	21	-0,369	0,005	0,031	0,250
C	22	21	20	1,388	120,262	359,831	25	24	1,392	23	120,271	22	-0,284	0,004	-0,009	0,115
C	18	10	1	1,409	119,284	345,101	26	20	1,411	12	120,051	1	-9,736	0,003	-0,767	-5,164
C	24	18	10	1,398	120,939	179,975	27	26	1,402	20	121,175	12	-176,561	0,004	-0,236	-3,464
C	25	24	18	1,407	119,652	359,684	28	27	1,412	26	119,614	20	-0,174	0,005	0,038	-0,143
C	26	25	24	1,411	119,727	0,000	29	28	1,417	27	119,626	26	-0,567	0,006	0,101	0,567
C	27	26	25	1,391	120,224	0,000	30	29	1,393	28	120,283	27	0,896	0,003	-0,059	-0,896
C	17	7	5	1,406	121,172	152,670	31	19	1,417	9	119,446	7	159,920	0,011	1,726	-7,250

C	29	17	7	1,398	120,996	181,505	32	31	1,399	19	121,044	9	-178,041	0,001	-0,048	-0,454			
C	30	29	17	1,409	119,779	0,583	33	32	1,416	31	119,770	19	-0,297	0,007	0,009	0,880			
C	31	30	29	1,412	119,657	359,318	34	33	1,415	32	119,618	31	-0,874	0,003	0,040	0,192			
C	32	31	30	1,386	120,059	359,153	35	34	1,392	33	120,317	32	1,195	0,006	-0,258	-2,042			
O	21	20	19	1,361	124,764	179,994	36	23	1,371	22	124,823	24	179,789	0,010	-0,059				
C	34	21	20	1,430	118,579	357,711	37	36	1,441	23	118,451	22	-2,191	0,011	0,128	-0,098			
O	31	30	29	1,361	124,797	178,886	38	33	1,371	32	124,979	34	179,713	0,010	-0,182				
C	36	31	30	1,429	118,622	358,637	39	38	1,440	33	118,529	32	-4,732	0,011	0,093	3,369			
O	26	25	24	1,366	124,808	180,400	40	28	1,375	27	124,935	29	179,623	0,009	-0,126				
C	38	26	25	1,427	118,343	358,211	41	40	1,438	28	118,185	27	-2,207	0,011	0,158	0,418			
H	24	18	10	1,091	118,794	0,823	42	26	1,093	20	118,900	27	179,089	0,002	-0,105				
H	28	27	26	1,093	120,215	180,277	43	30	1,093	29	120,185	28	179,420	0,000	0,030	0,857			
H	25	24	18	1,091	119,335	179,876	44	27	1,091	26	119,317	28	179,316	0,001	0,018				
H	27	26	25	1,092	118,380	180,480	45	29	1,093	28	118,434	30	179,564	0,001	-0,054				
H	19	16	13	1,092	118,865	359,559	46	21	1,092	18	118,848	22	-179,665	0,001	0,018				
H	23	22	21	1,092	120,052	180,207	47	25	1,093	24	120,027	23	179,827	0,001	0,025	0,380			
H	29	17	7	1,093	119,108	0,812	48	31	1,093	19	118,854	32	179,147	0,000	0,255				
H	33	32	31	1,090	119,094	178,749	49	35	1,092	34	119,251	33	178,454	0,002	-0,157	0,294			
H	20	19	16	1,090	119,317	180,133	50	22	1,091	21	119,319	23	-179,777	0,001	-0,002				
H	22	21	20	1,092	118,400	179,815	51	24	1,092	23	118,429	25	179,821	0,001	-0,029				
H	30	29	17	1,090	119,418	178,598	52	32	1,091	31	119,379	33	179,201	0,001	0,039				
H	32	31	30	1,091	119,111	179,379	53	34	1,093	33	118,622	35	179,472	0,001	0,489				
H	39	38	26	1,105	111,369	299,798	54	41	1,107	40	111,452	28	-60,376	0,002	-0,083	0,173			
H	39	38	26	1,105	111,489	62,265	55	41	1,107	40	111,619	54	122,516	0,002	-0,130				
H	39	38	26	1,099	105,735	181,049	56	41	1,100	40	105,710	55	118,779	0,001	0,025				
H	35	34	21	1,104	111,290	300,447	57	37	1,106	36	111,426	23	-57,473	0,002	-0,136	-2,080			
H	35	34	21	1,104	111,340	62,788	58	37	1,106	36	111,502	57	122,330	0,002	-0,163				
H	35	34	21	1,098	105,595	181,632	59	37	1,099	36	105,567	58	118,873	0,001	0,028				
H	37	36	31	1,104	111,208	301,159	60	39	1,106	38	111,249	33	-59,881	0,002	-0,041	1,040			
H	37	36	31	1,104	111,480	63,510	61	39	1,106	38	111,718	60	122,336	0,002	-0,239				
H	37	36	31	1,098	105,639	182,399	62	39	1,100	38	105,596	61	118,939	0,002	0,043				
Durchschnitt								*Nummerierung durch Dummyatome X2 und X3 verschoben				**grau markiert sind nicht-identische Winkel zwischen abweichenden Atomen				-	0,007	-0,560	-0,595
Standardabweichung																0,008	2,834	2,525	

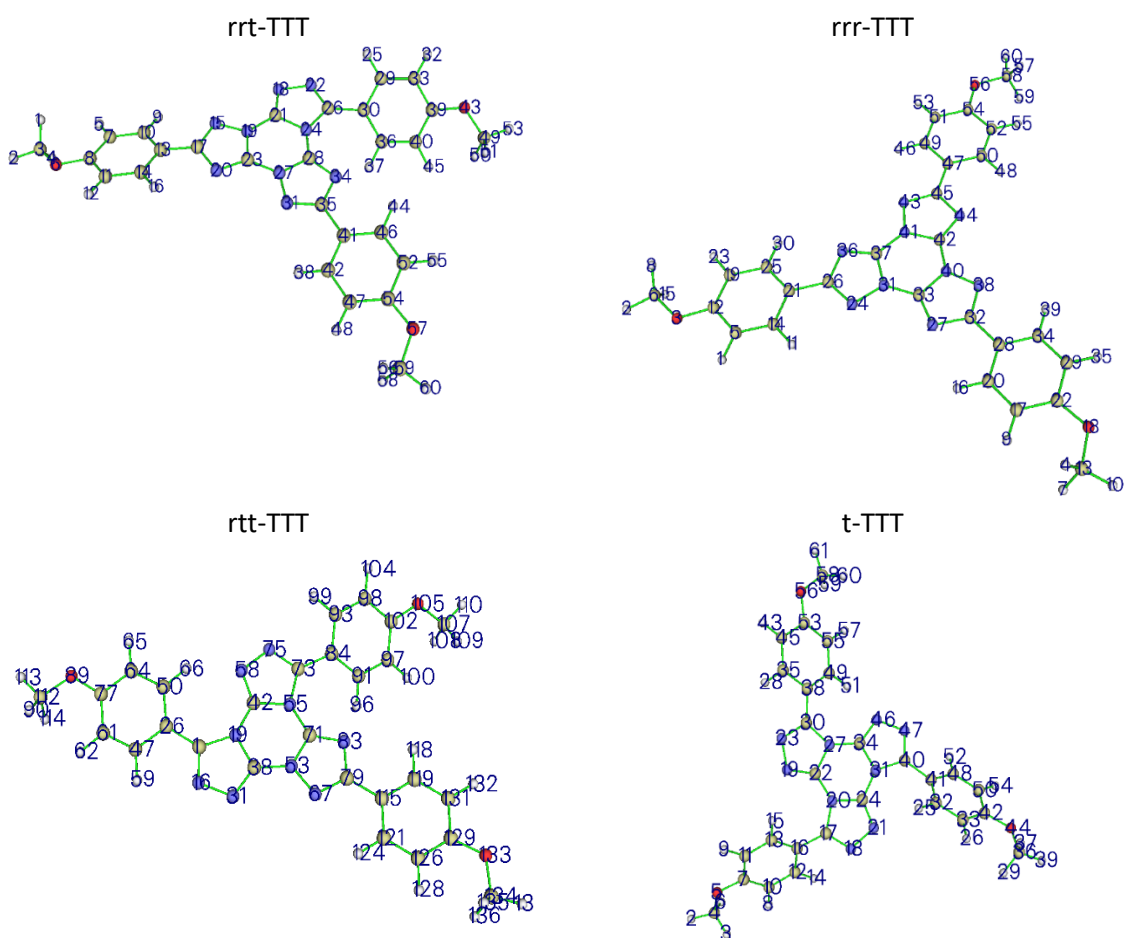
QTAIM-Analyse

Für alle 4 Minima des Reaktionsverlaufes, tTTT, rtt-TTT, rrt-TTT und rTTT wurden QTAIM Analysen durchgeführt, um Bindungslängen und Aromatizität zu vergleichen. Dabei zeigte sich, dass der zentrale Triazinring keine Aromatizität aufweist.[122,123] Jedoch wurde auch für keinen der Triazolringe eine explizite Aromatizität ermittelt. Stattdessen zeigen alle Triazolringe je zwei C-N Bindungen, die Iminen entsprechen. Die C-N Bindungen im Triazinring werden bei jeder Umlagerung im Mittel kürzer, was zum Energiegewinn der Reaktion beiträgt. Die noch nicht umgelagerten Bindungen im Triazin werden jedoch minimal verlängert. Auch die Imin-artigen Bindungen in den Triazolen sind in der radialen Form kürzer als in der tangentialen Form. Die Bindungslängen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Bindungslängen nach QTAIM-Analyse.

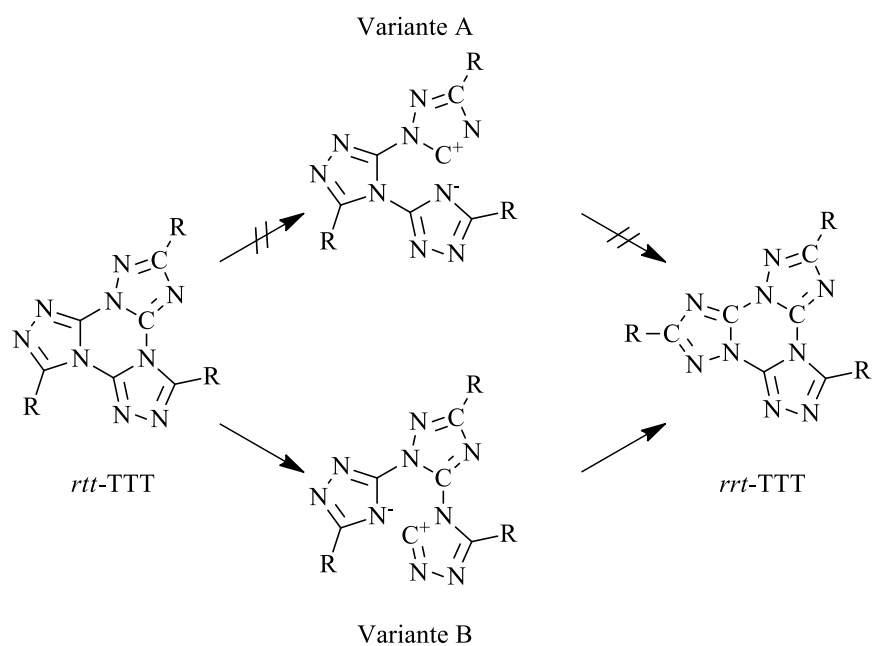
	KP 1	KP 2	TYP	d/ Å	\bar{d} (Molekül)/ Å	\bar{d} (alle)/ Å	$d - \bar{d}$ / Å Triazol	$d - \bar{d}$ / Å Triazin
r-ttt	31	33	r-Triazol	1,3793	1,3794	1,3770	0,0023	
	33	40	Triazin	1,3828	1,3828	1,3882		-0,0054
	40	42	r-Triazol	1,3795			0,0026	
	42	41	Triazin	1,3830				-0,0053
	41	37	r-Triazol	1,3794			0,0025	
	37	31	Triazin	1,3827				-0,0055
rrt-ttt	19	23	r-Triazol	1,3750	1,3840		-0,0019	
	23	27	Triazin	1,3832	1,3857			-0,0051
	27	28	r-Triazol	1,3791			0,0021	
	28	24	Triazin	1,3887				0,0005
	24	21	t-Triazol	1,3979		1,3919	-0,0060	
	21	19	Triazin	1,3852				-0,0031
rtt-ttt	19	38	t-Triazol	1,3922	1,3866		0,0004	
	38	53	Triazin	1,3853	1,3907			-0,0030
	53	71	r-Triazol	1,3694				
	71	55	Triazin	1,3915				0,0032
	55	42	t-Triazol	1,3982			0,0063	
	42	19	Triazin	1,3953				0,0070
t-ttt	20	24	t-Triazol	1,3838	1,3876		0,0225	
	24	31	Triazin	1,3941	1,3938			0,0059
	31	34	t-Triazol	1,3887			-0,0032	
	34	27	Triazin	1,3949				0,0066
	27	22	t-Triazol	1,3904			-0,0015	
	22	20	Triazin	1,3924				0,0042

Tabelle 11: Strukturen der QTAIM-Analyse mit Nummerierung der kritischen Punkte (KP).



Dass das Triazolozsystem keine Aromatizität aufweist erklärt, warum die heterolytische Bindungsdissoziation auftritt. Andere Stickstoffheterocyclen weisen eine hervorragende thermische Stabilität auf. So werden beispielsweise Melaminverbindungen in Flammenschutzmitteln eingesetzt. Die gespaltene Bindung hat dagegen eher die Eigenschaften eines Imids oder Guanidins. Für diese ist eine größere thermische Labilität zu erwarten als für stickstoffhaltige Aromaten. Auch die in anderen Arbeiten beobachteten Einflüsse von Additiven untermauern diesen Punkt, da dort vor allem Säuren die Umlagerung katalysierten.

Interessanterweise konnte für die zweite Umlagerung, für die theoretisch zwei Wege möglich sind, nur in einem Fall ein Übergangszustand gefunden werden (vergleiche Schema 36). Im anderen Fall, der Variante A konnte kein Sattelpunkt berechnet werden, auch Strukturen mit zwei imaginären Eigenwerten der Hesseschen Matrix konnten nicht berechnet werden.



Schema 36: Mögliche Ringöffnungen zum zweiten Übergangszustand.

Es gibt prinzipiell zwei Bindungen, die aufgelöst werden können. Aus der QTAIM-Analyse zeigt sich, dass bei Variante B eine wesentlich kürzere Bindung gespalten werden müsste. Der Bindungsbruch scheint daher nur in einer Richtung energetisch sinnvoll erfolgen zu können.

Diskussion:

Kryptandsynthese

Die Synthese des bekannten Kryptanden für Kaliumionen wurde in der Anzahl der Stufen erheblich verkürzt und optimiert. Dabei wurden in mehreren Stufen bessere Ausbeuten als in der Literatur gefunden, unter Kombination mehrerer Umsetzungen in eine Synthese. Die früheren Stufen der Kryptandsynthese wurde dabei mit der Alkylierung von geschütztem 2-Bromethanol massiv verbessert, unter Minimierung der benötigten Chemikalienmengen trotz formal schlechterer Atomökonomie. Die Anzahl der Stufen wurde durch Teleskopieren der Deblockierung geringgehalten. Dabei wird über die Schutzgruppe auch die Erzeugung von Oxiran vermieden, welches im basischen Milieu aus Bromethanol schon bei Raumtemperatur entsteht. Die Herstellung des Vorläufers, der Dinitroverbindung **72**, wurde über die direkte Synthese des tertiären Amins aus dem Anilin erreicht. Die Aufarbeitung wurde dabei deutlich vereinfacht durch fraktionierte Kristallisation. Der Ringschluss zum Kryptanden über Alkylierung wurde vom Bis-anilin-Baustein in einer Stufe unter Verbesserung der Ausbeuten durchgeführt; Im Vergleich zur konsekutiven doppelten Amidsynthese gefolgt von Reduktion mittels Boran in vier Stufen zeigt sich zwar eine prinzipiell leichtere Aufreinigung durch Minimierung der Anzahl der Nebenprodukte, jedoch wurde auch in dieser Synthese eine vergleichbare Aufreinigungsmethoden benötigt. Die Ausbeute konnte insgesamt 4,2 % in neun Stufen auf 13,8 % in 8 Stufen verbessert werden. Chlorierte Lösemittel konnten im Herstellungsprozess bis auf einen Schritt vermieden werden.

Vom fertig cyclisierten Kryptanden wurde in diesen Versuchen erstmals eine Kristallstruktur gewonnen. Der Kryptand kristallisiert dabei mit einem chelatisierten Natriumion im Zentrum der Kronenether-Struktur, welche von einem Teil des Kryptanden gebildet wird. Hinsichtlich der molekularen Antwort auf den Stimulus zeigt dies, warum die Anwesenheit von Natrium allenfalls geringfügige Fluoreszenz verursacht. Veranschaulicht wird dies auch durch die DFT-Berechnung des Kryptanden ohne Ion, mit Natrium, sowie mit Kalium. Die Bindung des K^+ -Ions zeigt im Gegensatz zum Na^+ eine deutliche Verschiebung des höchstliegenden besetzten Grenzorbitals. Dies zeigt, dass durch die positive Ladung der Anilinstickstoff keinen donierenden Effekt auf die *para*-Position und dort entsprechend konjugierte Chromophore hat, wenn Kaliumionen zugegen sind. Bei Natrium kann weiterhin der Ladungstransfer vom zentralen Anilinstickstoff zum Chromophor (vgl. Abbildung 4, Seite 15) die Fluoreszenz blockieren.

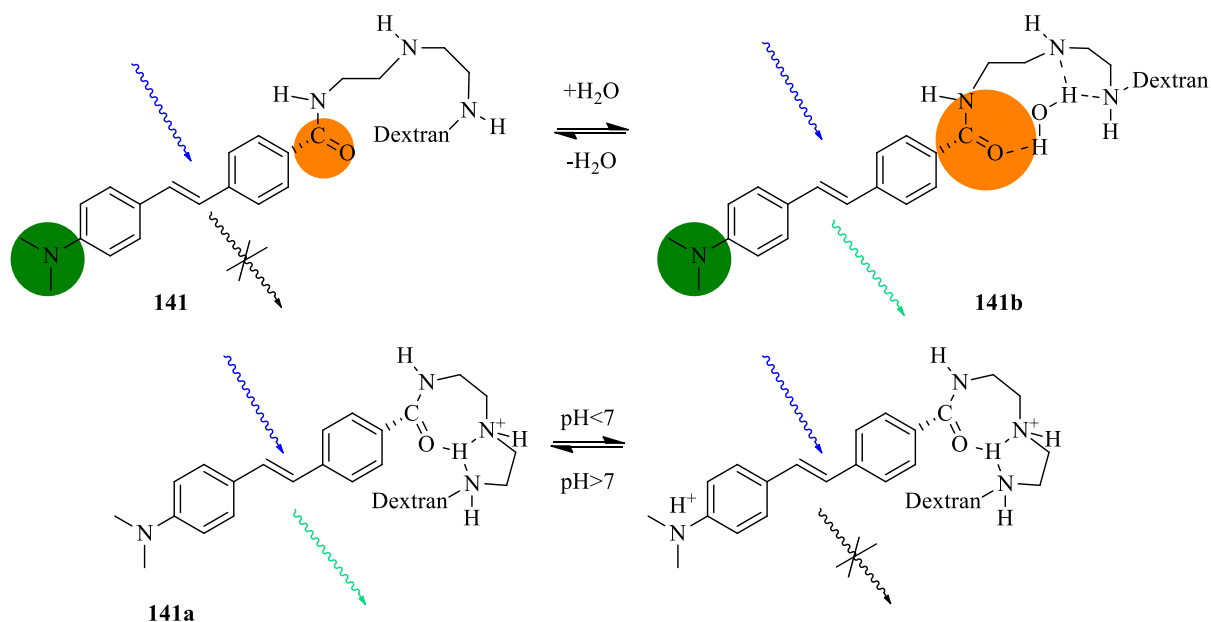
Dextrane mit Fluoreszenzfunktion

Für die Funktionalisierung der Dextrane wurden unterschiedliche Parameter getestet. Es zeigt sich, das Pyridin als Nucleophil bereits Substitutionen an tosyliertem Dextran eingeht. Die Funktionalisierungsgrade sind mit Pyridin deutlich höher. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass Pyridin mit Tosylchlorid bereits eine reaktive Spezies bildet, was bei Hünigs Base und Triethylamin nicht möglich ist. Hier wird DMAP als Auxiliar benötigt. Lithiumchlorid als Löslichkeitsvermittler für Dextran ist der Reaktion abträglich. Die Menge an zugesetzter Base und Auxiliar hat insgesamt einen deutlich stärkeren Einfluss als die Menge des Säurechlorids.

Das Amid aus Diethylentriaminodextranpolymer und Dimethylaminostyrylbenzoesäure **132** zeigt in den Versuchen die Eigenschaft, abhängig vom Wassergehalt eine Verstärkung der Fluoreszenz auszulösen. Als Ursache hierfür können prinzipiell zwei Fälle unterschieden werden: Die veränderte Stabilisierung des angeregten Zustandes durch die Solvathülle zum einen wäre klassische Solvatochromie. Der Vergleich der Fluoreszenz in einer Küvette mit Ethanol und Acetonitril zeigt entgegen deutlich verschiedener Polaritäten und Dielektrizitätskonstanten gleiche Werte.

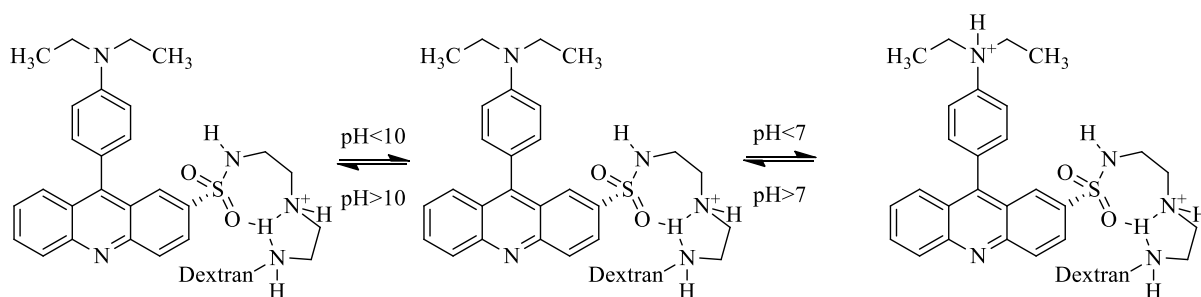
Die Beeinflussung der Dimethylaminogruppe (Schema 37, grün) durch saure wässrige Lösung führt zur Abschwächung der Fluoreszenz. Diese Elektronendonator-Gruppe verliert also unter Protonierung ihren Effekt. Bei der Bindung von Wasser über Wasserstoffbrücken muss also ein anderer Molekülteil verändert werden. Die funktionelle Gruppe aus Amid und Diethylentriamin enthält die stark basische Ethylendiaminogruppe. Mit dem benachbarten Amid ist hier eine Position zur Komplexierung eines Wassermoleküls gegeben. Eine Komplexierung von Wasser, wie in Schema 37, führt zur Verringerung der Elektronendichte am Amid. Das Push-Pull-System wird dadurch verstärkt. Das Fluoreszenz-Signal skaliert in Acetonitril proportional zum Logarithmus des Wassergehaltes. Dies entspricht dem Verhalten der meisten acidochromen Fluorophore, proportional mit dem pH-Wert zu skalieren. Vergleichbar ist auch die Kaliumresponsivität der Verbindungen in dieser Arbeit.

Das System ist nur in geringeren Konzentrationen für Wassernachweise geeignet; es zeigt sich, dass die Beschichtung durch zu viel Wasser abgelöst wird. Dies macht sich durch Partikel in der Messküvette bemerkbar. Die Messwerte stehen dann in keinem sinnvollen Verhältnis mehr zum niedrigen Prozentbereich oder zueinander.



Schema 37: Stimulus Antwort von Verbindung 132 im Fall von Wasser.

Das Amid aus 9-(4'-Diethylaminophenyl)acridin-2-sulfonsäure und Diethylentriaminodextran zeigt hervorragende acidochrome Eigenschaften. Donor ist hier die Diethylaminogruppe, Akzeptor die Sulfonamid-Gruppe. Die Fluoreszenz im alkalischen Bereich unterscheidet sich sehr deutlich von der im sauren. Im alkalischen skaliert die Fluoreszenz mit dem pH-Wert und erfährt eine bathochrome Verschiebung mit steigendem pH-Wert bis zu 10 mM Kaliumcarbonatlösung. Diese Verschiebung wird durch eine Veränderung der Emmissionsintensität von drei in allen Spektren erkennbaren Maxima erzeugt. Bis zum neutralen nimmt die Fluoreszenz proportional zum pH Wert zu. Dies hat zwei Ursachen: Zum einen die Diethylaminogruppe, zum anderen die Ethylendiamin-Einheit. Letztere liegt unterhalb von pH 10 protoniert vor. Dadurch wird der Elektronenzug der Sulfonamidgruppe auf den Acridinring vergrößert. Die pK_A -Werte von N,N' -Diethylethylendiamin liegen bei 8,53 und 11,06, was zu den Beobachtungen der deutlichen Fluoreszenzveränderung in Lösungen mit pOH Werten kleiner 2 hervorragend passt. Die bathochrome Verschiebung in stark sauren Medien ist durch die weitere Protonierung am Acridinstickstoff zu erklären. Der Trend der Fluoreszenzverstärkung setzt sich aus dem basischen bis zur 2 mM Schwefelsäurelösung fort.



Schema 38: Mögliche Reaktion des Acridin-Konjugates 112 abhängig vom pH-Wert des Mediums.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit konnten verschiedene Stimulus-responsive Fluorophore hergestellt werden. Die untersuchten Verbindungen reagieren auf Kaliumkationen, Protonen oder Wasser. Für die Kalium responsiven Verbindungen konnte die Synthese des Kryptanden **39** deutlich verbessert werden hinsichtlich der Stufenanzahl, Ausbeute einzelner Stufen, sowie insgesamt zu 13,8 % über 9 Stufen. Die entspricht dem 3,3-fachen der Literatursausbeute. Auch eine Reduktion des präparativen Aufwandes in der Aufreinigung konnte erreicht werden, nicht zuletzt auch die Atomökonomie und Verringerung der benötigten Menge chlorierter Lösemittel. Der Einfluss einiger Parameter auf die Ausbeute der Kryptandsynthese wurde analysiert und die Synthesevorschrift optimiert. Vom Kryptanden wurde erstmals eine Kristallstruktur erhalten, komplexiert mit Natriumionen. Daran konnte die Selektivität der Stimulus-Antwort erklärt werden unterstützt durch DFT-Berechnungen.

Die Synthese des Fluorophor-Kryptand-Konjugates **87** konnte erheblich verbessert werden und erstmals wurden optische Messungen zur Kaliumantwort der Reinsubstanz aufgenommen. Die Anbindung des kaliumresponsiven Fluoreszenzfarbstoffes an Aminodextran konnte in mehreren Versuchen nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Mit Verbindung **106** konnte ein bisher unbekanntes Fluorophor mit verbesserten Eigenschaften für den Einsatz in der Analytik hergestellt. Die Verbindung weist einen größeren Stokes-Shift bei vergleichbarer Responsivität auf. Das Acridin-Kryptand-Konjugat ist im Vergleich zu den Eingangs aufgeführten Chromophorsystemen mit geringerem Aufwand herstellbar und bietet mehrere Möglichkeiten zur Derivatisierung. Mit der Syntheseroute wurde ein einfacher Zugang zu einem breiteren Spektrum an Fluorophoren geschaffen. Die finalen Reaktionsschritte konnten dabei ohne zusätzliche Lösemittel durchgeführt werden und mit Luftsauerstoff als Oxidans. Die einzige Stufe, in der toxikologisch bedenkliche Übergangsmetalle benötigt werden, ist die Chan-Lam-Kupplung. Die Kupplungsreaktion zeigt unerwarteterweise nur mäßige Ausbeuten, ist jedoch sehr selektiv und schonend für funktionelle Gruppen. Es konnte gezeigt werden, dass nur primäre Aniline reaktionsfähig sind und aromatische Methylester toleriert werden. Die Chan-Lam-Kupplung bei Raumtemperatur wurde erstmals mit zwei konkurrierenden Aminogruppen durchgeführt. Dabei wurde nur das gewünschte sekundäre Amin erhalten. Die Auswahl der Lösemittel bleibt nach diesen Ergebnissen auf Dichlormethan beschränkt.

Eine weitere Optimierung der Anilin-Kupplung und der Acridinkondensation ist erstrebenswert, da auf diesem Weg eine große Bandbreite einfacher, in der Herstellung wenig umweltbelastender Fluoreszenzfarbstoffe eröffnet werden kann. Außerdem ist die Anbindung des Acridinfarbstoffes an die gezeigten Polymermatrices von Bedeutung für die biologische Anwendbarkeit. Die Polymeranbindung konnte in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Mit den Berechnungen von Verbindungen **107** und **108** über (TD-)DFT konnte gezeigt werden, dass die Vorhersage des Absorptionsspektrums sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis

übereinstimmt. Für eine weitere Synthesestrategie können Derivate daher *in silico* modelliert werden. Über die tatsächlichen Fluoreszenzeigenschaften kann allerdings noch keine Aussage getroffen werden, hierfür wären weitaus aufwändigere Berechnungen anzustellen. Ein synthetischer Zugang zu alkoxy-substituierten Acridinen mit Stimulus-Sonde ist über den gezeigten Syntheseweg ebenso möglich, konnte hier jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Weitere Synthesearbeit an dieser Verbindungsklasse sollte ebenso zu schaltbaren Fluorophoren mit anderem Farbspektrum führen.

Mit der strukturell zum Diaminoacridin verwandten Verbindung **110**, einer Acridinsulfonsäure, konnte ein neuer Reaktivfarbstoff gewonnen werden, der nach Verknüpfung an Aminodextran (**112**) einen exzellent acidochromen Responsivfarbstoff darstellt. Dabei konnte die Funktionalität von konzentrierter Natriumcarbonatlösung bis zu schwefelsaurer Lösung bestätigt werden. Vom Farbstoff konnte eine Kristallstruktur erhalten werden. Die Verbindung ist für schaltbares oder responsives FACS interessant und sollte hier getestet werden. Auch als Färbereagens für Färbexperimente in der Biologie kann das System Anwendung finden.

Für die Konjugate aus Acridonen und Kryptand, die in dieser Arbeit nicht erfolgreich isoliert werden konnten, zeigt das Testsystem jedoch, dass die generelle Funktion der schaltbaren Fluoreszenz gegeben ist.

Für die Dextranpolymere wurde ein einfacher Zugang zu Diethylentriamin-Derivaten gefunden, der unterschiedliche Beladungen des Polymers erlaubt. Die Funktionalisierungsgrade sind dabei mit Pyridin deutlich höher. Bei der Derivatisierung der Aminodextrane wurde mit (*N,N*-Dimethylaminostyryl)benzamid ein Polymer gewonnen, das als Beschichtung auf Quarzglasträgern die Bestimmung des Wassergehalts von Acetonitril und Ethanol im niedrigen Prozentbereich erlaubt. Die Polymerschicht lagerte bei längerer Exposition Wasser ein. Es wurde jedoch gezeigt, dass dies reversibel ist. Die Funktionsweise des Stimulus-Einflusses sollte in einer zukünftigen Arbeit genauer untersucht werden.

Über DFT-Berechnung konnten eindeutige Übergangszustände für die Umlagerungsreaktion der Tristriazolotriazine gefunden werden. Die experimentell beobachteten Trends der Reaktionsgeschwindigkeiten konnten über die ermittelten Energiebarrieren bestätigt werden. Dies konsolidiert den angenommenen Mechanismus der heterolytischen Bindungsdissoziation im Triazinkern und Rotation der Triazole mit getrennten Ladungen. Der formal negativ geladene Ring rotiert und behält dabei einen Abstand zum formal positiven Ring von weniger als 2 Å. Die positive Ladung wird vom π -System des negativen Triazolrings stabilisiert. Über NMR-Simulation konnte gezeigt werden, dass die Methodik für Tristriazolotriazine zu deutlich abweichenden Verschiebungen führt; der generelle Trend der Tieffeldverschiebung von tangentialen zu radialen TTTs konnte aber bestätigt werden. Mit der QTAIM-Analyse konnte gezeigt werden, dass die Bindungen des zentralen Triazinringes eher Imid-ähnlich sind und nach der Umlagerung deutlich kürzere, stabilere Bindungen aufweisen, was das Fehlen einer reversen Umlagerung im Experiment erklärt. Über den Theorieniveau-Vergleich von BLYP zu B3LYP wurden die Ergebnisse weiter verifiziert.

Experimentaltteil

Geräte und Materialien

Analytische und Präparative HPLC wurde mit einem *JASCO LC-4000* System (Tokyo, Japan) mit binärer Pumpe, Entgaser, Mischer und PDA (210 nm und 254 nm) durchgeführt. *ChromNAV* wurde als Software verwendet. Als Säule wurde eine *NUCLEODUR C18 Pyramid (Macherey-Nagel, 1,8 µm, 50x4,6 mm)* mit einer Flussrate von 1 mL/min verwendet.

Zum Lyophilisieren wurde eine *Martin Christ Gefriertrocknungsanlage Alpha 1-2LD* eingesetzt.

Für hochauflösende ESI-Massenspektrometrie wurde ein Agilent 6545 QTOF HRAM-MS mit ESI, APCI oder APPI Quelle und HPLC als Probenzufuhr eingesetzt. Für Kryptandverbindungen wurden zum Teil Schleifeninjektionen verwendet. MALDI-TOF Massenspektrometrie wurde mit einem *Bruker aufoflex maX MALDI-TOF-MS/MS* mit multi-target-plate Probenzufuhr durchgeführt. Elementaranalysen wurden mit einem *Elementar vario EL Cube* durchgeführt.

Die folgenden Geräte wurden zur Messung von NMR-Spektren aufgenommen:

- 400 MHz ¹H-NMR und 100 MHz ¹³C-NMR: *Avance II 400* mit 5 mm BBFO-Kopf mit z-Gradient und ATM
- 300 MHz ¹H-NMR und 75 MHz ¹³C-NMR: *Avance III HD 300* 5 mm BBFO-Kopf mit z-Gradient und ATM
- 600 MHz ¹H-NMR und 150 MHz ¹³C-NMR: *Avance III 600* mit 5 mm TCI-CryoProbe mit z-Gradient und ATM.

Als DC-Platten wurden *ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄* von *Macherey-Nagel* eingesetzt. Für Reverse Phase wurden *ALUGRAM RP-18W/UV254* DC-Platten verwendet. Für Aluminiumoxid DC wurden *POLYGRAM ALOX N UV254* DC-Platten benutzt. DCs wurden zum Teil über ein *ADVION expresslon-L CMS TLC-MS* Gerät mit ESI- oder APCI-Ionenquelle untersucht.

Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen wurden durchgeführt mit einem *STOE IPDS 2T*, als Strahlungsquelle wurde ein MoK α -Strahler eingesetzt mit einer Wellenlänge von 0,71073, oder ein CuK α -Strahler bei einer Wellenlänge von 1,54178Å.

UV-Vis Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer Lambda 16* aufgenommen, Fluoreszenz-Spektren mit einem Perkin-Elmer LS-50B. Infrarotspektroskopie wurde mit einem *JASCO 4100 FT-IR* mit ATR-Einheit durchgeführt.

1,4-Dioxan wurde über Calciumhydrid-Pulver destilliert und über Kaliumhydroxid gelagert. Pyridin, Triethylamin und *N,N*-Diisopropyl-*N*-ethylamin wurden über gemörsertem Kaliumhydroxid destilliert und über Kaliumhydroxid-Flakes unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Dichlormethan und Chloroform wurden über Calciumhydrid destilliert und über Molsieb 4 Å unter Stickstoff-Atmosphäre gelagert.

Für spektroskopische Untersuchungen wurde spectroscopy-grade Dichlormethan (entsäuert über Natriumcarbonat), Ethanol und Methanol von ACROS Organics eingesetzt, außerdem wasserfreies HPLC-grade Acetonitril. Wasser für spektroskopische Untersuchungen wurde über ein *Merck MilliQ® Direct Water Purification System* entnommen.

Computerchemische Berechnungen wurden mit *SCIGRESS FJ 2.9.1* und der darin enthaltenen *DGauss FJ2.9.1* Engine für DFT mit dem B88LYP Funktional und dem Basissatz 6-31G(d,p), sowie *MO-G FJ2.9.1* für semiempirische MOPAC Berechnungen mit der AM1 Methode durchgeführt. Weitere Berechnungen wurde mit *ORCA 4.2.1* für die Umlagerungsreaktionen berechnet mit dem Funktional

B3LYP und dem Basissatz def2-DZV von Ahlrich und Weigand mit *chain-of-spheres-Näherung* und *resolution-of-identity-Näherung* (RIJCOSX), für NMR-Berechnungen im Basissatz def2-TZVPD. Die weiteren Molekülstrukturen, TD-DFT und Frequenzberechnungen wurden mit ORCA 5.0.1 mit den Funktionalen B3LYP oder M06-2X in den Basissätzen def2-SVP oder Sapporo-DZP-2012, jeweils mit Grimme's D3BJ oder D3zero Dispersionskorrekturen. Einige Rechenschritte wurden dabei am MOGON II Supercomputer durchgeführt.

QTAIM-Analysen wurden mit der Software *Multiwfn* von Tian Lu, Version 3.8(dev) durchgeführt. Abbildungen von Strukturen und Grenzorbitale wurden mithilfe von *Avogadro*, Version 1.2, erstellt. Für die Tristriazolotriazine wurden Abbildungen mit der *Scigress Suite* erstellt. Diagramme und Graphen, sowie Regressionsanalysen wurden mit *Microsoft Excel* erstellt.

Lösungen für UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Diethylanilinyllacridin-DETA-Dextran:

Für UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie wurden eine Stammlösung von 14,4 mg der Substanz in 10 mL MilliQ-Wasser gelöst. Dies entspricht einer Konzentration von etwa 0,23 mmol/L. Diese Lösung wurde in 10- und 100facher Verdünnung für Fluoreszenz getestet, woraufhin die Messungen in der $2,3 \cdot 10^{-5}$ molaren Konzentration durchgeführt wurden. Als Kaliumcarbonatlösung wurden 138,2 mg in 100 mL MilliQ-Wasser gelöst und jeweils entsprechend der Verdünnungsangaben ein Teil zusammen mit einem Aliquot der Stammlösung mit Wasser auf 5 mL aufgefüllt.

Dimethylaminostyrylbenzoesäure-DETA-dextranamid:

Eine Stammlösung von 6,1 mg der Substanz wurde in 10 mL MilliQ-Wasser hergestellt. Diese Lösung wurde auf einen 1x3 cmxcm Quarzglassträger aufgetragen und an Luft eingetrocknet. Die Beschichtung wurde noch zweimal wiederholt. Der Quarzglassträger wurde in einer 1x3cm Küvette mit den angegebenen Lösungen vorsichtig überschichtet und jeweils im gleichen Einfallswinkel in das Fluoreszenzspektrometer eingesetzt.

Verbindung 87:

1,7 mg der Substanz (1,53 μ mol) wurden in 5 mL Acetonitril gelöst, entsprechend einer Konzentration von 0,31 mmol/L.

Verbindung 106:

1,1 mg der Substanz wurden in 5 mL Acetonitril gelöst zu einer Stammlösung der Konzentration 0,20 mmol/L.

TMEDA:

Für die Untersuchungen des Einflusses von Säure wurde eine Stammlösung aus 50 μ L *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin in 50 mL Methanol eingesetzt und Verbindungen 87 und 106 hierin verdünnt. Signifikante Abweichungen von den Lösungen in reinem Methanol konnten hierbei nicht festgestellt werden.

Kaliumhexafluorophosphat:

18,5 mg wurden in 10 mL Methanol gelöst zu einer Stammlösung der Konzentration 10,1 mmol/L. Für Konzentrationen unter 100 μ mol/L wurde eine Vorverdünnung mit 101 μ mol/L verwendet.

Kaliumchlorid:

9,5 mg wurden in 10 mL Methanol gelöst zu einer Stammlösung der Konzentration 9,9 mmol/L. Für Konzentrationen unter 100 μ mol/L wurde eine Vorverdünnung mit 99 μ mol/L verwendet.

Kaliumrhodanid:

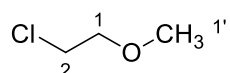
Für Messungen der Fluoreszenzfarbstoffe mit Kaliumionen und Rhodanid als Gegenion wurde eine Stammlösung aus 9,7 mg KSCN in 20 mL Methanol hergestellt (5,0 mmol/L) und hieraus eine Vorverdünnung mit 0,05 mmol/L.

Verbindung 112:

14,4 mg des Polymers wurden in 10 mL MilliQ-Wasser gelöst zu einer Konzentration von 0,229 mmol/L. Für basische Fluoreszenzmessungen wurde diese Probe um den Faktor 10 verdünnt (0,0229 mM), für saure Fluoreszenzmessungen um den Faktor 100 (2,29 μ M). Für die Kaliumcarbonatlösung wurde eine Stammlösung der Konzentration 1 mM (10 mmol in 10 mL) eingesetzt und entsprechend verdünnt, für Schwefelsäure wurde eine 1 molare Lösung aus 96%iger Schwefelsäure in MilliQ-Wasser entsprechend verdünnt.

Versuche zur Kryptandsynthese

31 2-Chlorethylmethylether

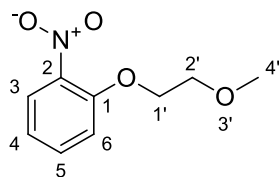


In einem Dreihalsrundkolben mit KPG-Rührer wurde Ethylenglycolmonoethylether (15,67 mL, 15,22 g, 0,20 mol, 1 Äq) in Pyridin (17,76 mL, 17,40 g, 0,22 mol, 1,1 Äq, trocken) gelöst. Nach Abkühlen im Eis-Kochsalzbad auf -5 °C wurde Thionylchlorid (18,85 mL, 30,92 g, 0,26 mol, 1,3 Äq) so zugetropft, dass die Temperatur 3 °C nicht überstieg. Nach Beendigung des Zutropfens wurde für 30 Minuten in der Kälte gerührt und anschließend auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Das Gemisch wurde in Diethylether (50 mL) aufgenommen, dreimal mit Wasser extrahiert und anschließend unter Stickstoffatmosphäre destilliert. Das gewünschte Produkt wurde dabei als farblose Flüssigkeit in 41% Ausbeute erhalten.

Masse: 7,82 g
Molgewicht: 94,5401
SDP (1013 mbar): 89—92 °C (lit. 92—94°C [124])
 n_D^{22} : 1,4122 (lit. n_D^{20} =1,4108 [124])
Summenformel: C₃H₇ClO

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 3.69—3.60 (AA'XX', 4H, H-1, H-2), 3.42 (s, 3H, H1').

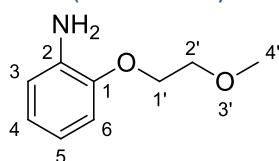
71 O-(2'-Methoxyethyl)-2-nitrophenol



In einem Rundkolben mit Magnetrührer wurde 2-Nitrophenol (16,99 g, 122 mmol, 1 Äq) mit Kaliumcarbonat (20,33 g, 134 mmol, 1,1 Äq) und Kaliumiodid (11,14 g, 67 mmol, 0,55 Äq) versetzt und in DMF (62 mL) suspendiert. Nach Zugabe von 2-Chlorethylethylether (11,55 g, 134 mmol, 1,1 Äq) wurde für 72 Stunden auf 110 °C erhitzt, bis die intensive rotorange Farbe in gelb umgeschlagen war. Zur Vervollständigung wurde eine zweite Portion Alkylans (1mL, 1,05 g) zugegeben und erneut für 24 Stunden erhitzt. Anschließend wurde dem warmen Gemisch etwa das gleiche Volumen Wasser zugetropft und zur Kristallisation stehen gelassen, bis Raumtemperatur erreicht war. Das Gemisch wurde anschließend auf 100 mL Eiswasser gegossen und im Scheidetrichter die flüssige organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt bis zur Gewichtskonstanz. Das gewünschte Produkt konnte so in 81% Ausbeute als viskoses, gelbes Öl erhalten werden, das bei -18 °C erstarrt.

Masse:	21,47 g
Molgewicht:	197,1879 g/mol
Summenformel:	C ₉ H ₁₁ NO ₄
Rf (Silica, 2:1 PE/EE):	0,76
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	7.84 (dd, ³ J=8,1 Hz, ⁴ J= 1,73 Hz, 1H, H-3), 7.52 (ddd, ³ J= 8,4, 7,4 Hz, ⁴ J= 1,74 Hz, 1H, H-5), 7.11 (dd, ³ J=8,4 Hz, ⁴ J= 1,2 Hz, H-6), 7.04 (ddd, ³ J= 8,1, 7,4 Hz, ⁴ J= 1,2 Hz, 1H, H-4), 4.26 (AA'BB', 2H, H-1'), 3.80 (AA'BB', 2H, H2'), 3.46 (s, 3H, H-4').

33 2-(2'-Methoxyethoxy)-anilin



O-(2'-Methoxyethyl)-2-nitrophenol (21,47 g, 108,9 mmol, 1 Äq) wurde in einer Schüttelente in Methanol (80 mL) zu Palladium auf Aktivkohle (1 g, 10 %-ig, 47% Wassergehalt, 5 Gewichtsprozent, resp. 53 mg Palladium) gegeben. Das Gefäß wurde mit einer Kernolive mit Hahn verschlossen und im Vakuum entgast und mit Stickstoff geflutet (dreimal), anschließend im Vakuum entgast und mit Wasserstoff an einer Gasbürette geflutet. Nach sechs Tagen waren etwa 7,5 Liter Wasserstoff verbraucht worden, und im Gemisch per DC nur noch eine Verbindung nachweisbar, die mit Ninhydrin angefärbt werden konnte. Nach Absaugen des Katalysators wurde die Lösung über Celite filtriert. Die Mutterlauge wurde unter reduziertem Druck eingeeengt. Das gewünschte Produkt wurde in einer Ausbeute von 99 % als gelbliches, hoch viskoses Öl erhalten, das sich an Luft schnell rotbraun

verfärbt. Nach längerem Stehen an Luft verfärbt sich die Verbindung schwarz. Die spektroskopischen Daten entsprechen Literaturangaben. [125]

Masse: 18,15 g

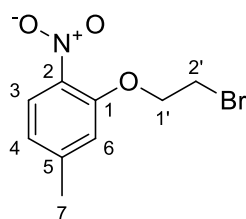
Rf (AlOx, 2:1 PE/EE): 0,47

Molgewicht: 167,2050

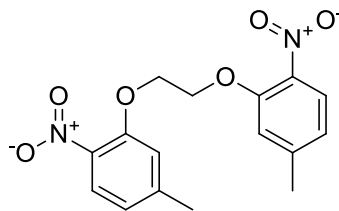
Summenformel: $C_9H_{13}NO_2$

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ /ppm: 6.85—6.79 (m, 2H), 6.76—6.68 (m, 2H), 4.15 (AA'BB', 2H, H-1'), 3.78—3.68 (m, 2H, H-2'), 3.45 (s, 3H, H-4').

36 O-(2'-Bromethyl)-5-methyl-2-nitrophenol



Hauptprodukt



Nebenprodukt

2-Nitro-5-methylphenol (2,50 g, 16,3 mmol, 1 Äq) wurde mit Kaliumcarbonat (2,25 g, 16,3 mmol, 1 Äq) in DMF (15 mL) suspendiert und auf 40 °C erhitzt. Dibromethan (2,84 mL, 6,16 g, 32,8 mmol, 2,1 Äq) wurde schnell zugetropft. Anschließend wurde für 50 min auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurden 10 mL Wasser und 6 mL 2M Salzsäure zugegeben. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt, und ergab 1,10 g fahlgelben Feststoffs als Nebenprodukt. Die Mutterlauge wurde mit Essigester (3x 25 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint über Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck das Lösemittel entfernt. Das Produkt wurde so als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 61 % erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.[126]

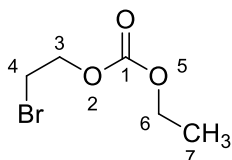
Masse:	2,57 g
Molgewicht:	260,0846
Summenformel:	C ₉ H ₁₀ BrNO ₃
IR ν_{\max} /cm ⁻¹ :	3085, 3060, 3027, 2920, 2862, 2822, 1958, 1889, 1820, 1674, 1602, 1491, 1454, 1372, 1350, 1333, 1293, 1250, 1117, 1070, 1041, 1027, 995, 962, 844, 805, 743, 701.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 7.82 (d, ³J= 8,66 Hz, 1H, H-3), 6.90 (m, 2H, H-4, H-6), 4.43 (t, ³J=6,12 Hz, 2H, H-1'), 3.70 (dd, ³J=6,99, 6,16 Hz, 2H, H-2').

Nebenprodukt:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 7.70 (d, ³J= 8,26 Hz, 1H), 7.68 (d, ³J=8,25 Hz, 1H), 7.13 (d, ⁴J=1,37 Hz, 1H), 7.03 (d, ⁴J=1,51 Hz, 1H), 6.88—6.84 (m, 2H), 4.42 (AA'BB', 2H), 3.37 (AA'BB', 2H), 2.38 (s, 3H), 2.37 (s, 3H).

65 O-(2-Bromethyl)-O'-Ethylcarbonat V1



In einem Dreihalsrundkolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler wurde Bromethanol (7,1 mL, 12,5 g, 100 mmol, 1 Äq) in Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit Pyridin (8,0 mL, 7,99 g, 100 mmol, 1 Äq) versetzt. Dann wurde als Katalysator 4-N,N-Dimethylaminopyridin (123 mg) zugegeben. Nach Abkühlen im Eis-Kochsalzbad auf 0 °C wurde eine 50 %-ige Lösung von Chlorameisensäureethylester (9,6 mL, 10,90 g, 105 mmol, 1,05 Äq) in Dichlormethan (10 mL) so zugetropft, dass die Temperatur 40 °C nicht überstieg. Nach Beendigung des Zutropfens wurde für 30 Minuten auf Raumtemperatur weitergerührt. Das Gemisch wurde auf eine Mischung aus Eiswasser und 2M Salzsäure (je 20 mL) gegeben, extrahiert und noch einmal mit Wasser extrahiert,

und anschließend unter vermindertem Druck destilliert. Das gewünschte Produkt wurde dabei als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 60 % erhalten.

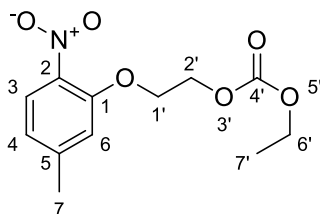
SDP (13—14 mbar):	77—79 °C (lit. SDP ₁₅ =85—86 °C [128])
n_D^{20} :	1,4497
Masse:	12,0 g
Molgewicht:	197,0272
Summenformel:	C ₅ H ₉ BrO ₃
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	4.42 (t, ³ J= 6,23 Hz, 2H, H-3), 4.22 (q, ³ J= 7,14 Hz, 2H, H-6), 3.53 (t, ³ J= 6,24 Hz, H-4), 7.14 (t, ³ J= 7,14 Hz, 3H, H-7).

65 *O*-(2-Bromomethyl)-*O'*-Ethylcarbonat V2

In einem Dreihalsrundkolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler wurde Bromethanol (50,0 g, 400 mmol, 1 Äq) in Dichlormethan (40 mL) gelöst und mit Pyridin (32,0 mL, 31,96 g, 400 mmol, 1 Äq) versetzt. Dann wurde als Katalysator 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (450 mg) zugegeben. Nach Abkühlen im Eis-Kochsalzbad auf 10 °C wurde eine 50 %-ige Lösung von Chlorameisensäureethylester (43,60 g, 400 mmol, 1,0 Äq) in Dichlormethan (20 mL) so zugetropft, dass die Temperatur 9 °C nicht überstieg. Nach Beendigung des Zutropfens wurde für 2 Stunden auf Raumtemperatur weitergerührt. Das Gemisch wurde auf eine Mischung aus Eiswasser und 2M Salzsäure (80 mL und 50 mL) gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase 2 mal mit Dichlormethan (75 mL) extrahiert. Die vereinigten organische Phasen wurden zweimal mit 1M Salzsäure (100 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck destilliert. Das gewünschte Produkt wurde dabei als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 74 % erhalten.

SDP F1 (18—16 mbar):	78—81 °C
SDP F2 (17 mbar):	76—79 °C
n_D^{20} :	1,4497
Masse:	58,36 g
Molgewicht:	197,0272
Summenformel:	C ₅ H ₉ BrO ₃
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	4.42 (t, ³ J= 6,23 Hz, 2H, H-3), 4.22 (q, ³ J= 7,14 Hz, 2H, H-6), 3.53 (t, ³ J= 6,24 Hz, H-4), 7.14 (t, ³ J= 7,14 Hz, 3H, H-7).

66 *O*-(2'-(Ethylloxycarbonyloxy)ethyl)-5-methyl-2-nitrophenol



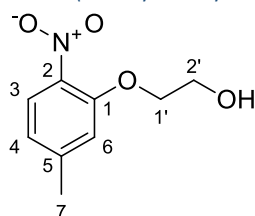
In einem Dreihals-Rundkolben mit KPG-Rührer wurde 5-Methyl-2-nitrophenol (7,061 g, 46 mmol, 1 Äq) mit Kaliumcarbonat (6,36 g, 46 mmol, 1 Äq) versetzt und in DMF (21 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde auf 105 °C erhitzt (Innentemperatur), dann eine Lösung von *O*-(2-Bromomethyl)-*O'*-ethylcarbonat (9,09 g, 46 mmol, 1 Äq) in DMF (21 mL) über 25 Minuten zugetropft. Die Suspension wurde dann 1,5 Stunden weiter erhitzt, bis die rotorange Farbe zu einer gelben Farbe umgeschlagen war. In das Gemisch wurde etwa das gleiche Volumen Wasser

eingetroppt. Durch Abkühlen bis auf Raumtemperatur wurde ein Feststoff ausgefällt. Das Gemisch wurde dann auf Eiswasser (100 mL) gegeben und abgesaugt. Es wurde dreimal mit Natronlauge (1M, 40 mL) gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Nach trocknen im Exsiccator wurde das gewünschte Produkt als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 94 % erhalten.

SMP: 120—123 °C
 Masse: 11,67 g
 Molgewicht: 269,2506
 R_f (Tol/EE 1:1, Silica): 0,76
 Summenformel: C₁₂H₁₅NO₆

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7.79 (d, ³J= 8,73 Hz, 1H, H-3), 6.87—6.84 (m, 2H, H-4, H-6), 4.53 (AA'BB', 2H, H-2'), 4.32 (AA'BB', 2H, H-1'), 4.23 (q, ³J= 7,14 Hz, 2H, H-6'), 2.41 (t, J= 0,72 Hz, 3H, H-7), 1.32 (t, ³J= 7,13 Hz, 3H, H-7').

67 O-(2'-Hydroxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol

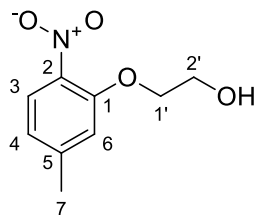


O-(2'-(Ethyloxycarbonyloxy)ethyl)-5-methyl-2-nitrophenol (11,40 g, 43,1 mmol, 1 Äq) wurde in einem Rundkolben mit Rückflusskühler mit konzentriertem Ammoniak (120 mL, 25 %, entspricht 26,4 g Ammoniak, resp. 1,55 mol) und 2 molarer Natronlauge (40 mL, 0,2 M) versetzt und anschließend für 48 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Gemisches wurde der Feststoff abgesaugt und zweimal mit 2 molarer Natronlauge (100 mL) gewaschen, dann mit Wasser (100 mL). Der erhaltene Feststoff wurde dann erneut in konzentriertem Ammoniak (120 mL) erhitzt, für 18 Stunden. Nach Absaugen und Waschen mit Ammoniaklösung (25%, 50 mL) und Wasser (3x 50 mL) wurde der deblockierte Alkohol als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 81,5 % erhalten werden. Aus der Mutterlauge wurde weiteres Produkt isoliert durch zweimalige Extraktion mit Ethylacetat (200 mL) und Umkristallisation in Wasser (20 mL/g). Die führte zu einer Gesamtausbeute von 90,9 %.

SMP: 40—42 °C
 R_f (Tol/EE 1:1, Silica): 0,45 (Absorption bei 254 & 366 nm)
 Masse: 8,28 g
 Molgewicht: 197,1879
 Summenformel: C₉H₁₁NO₄
 HR-ESIMS m/z: 220,0575 [M+Na]⁺ (berechnet C₉H₁₁NNaO₄⁺, 220,0580).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7.82 (d, ³J= 8,24 Hz, 1H, H-3), 6.88 (d, ⁴J= 1,75 Hz, 1H, H-6), 6.85 (ddq, J = 8,24, 1,75, 0,70 Hz, 1H, H-4), 4.22 (dd, ³J= 4,24, 3,56 Hz, 2H, H-1'), 3.98 (t, ³J= 4,33 Hz, 2H, H-2'), 2.54 (bs, 1H, OH), 2.42 (t, ⁴J= 0,70 Hz, 3H, H-7).

67 O-(2'-Hydroxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol: teleskopierte Synthese



In einem Dreihals-Rundkolben mit Magnetrührer und Tropftrichter wurde 5-Methyl-2-nitrophenol (30,61 g, 0,201 mol, 1 Äq) mit Kaliumcarbonat (28,98 g, 0,210 mol, 1,05 Äq) versetzt und in DMF (100 mL) suspendiert. Der Tropftrichter wurde mit einer Lösung aus O-(2-Bromethyl)-O'-Ethylcarbonat (41,37 g, 0,210 mol, 1,05 Äq) in DMF (25 mL) befüllt. Das Gemisch wurde auf 100 °C erhitzt (Innentemperatur), und die zweite Lösung zugetropft über 1,5 Stunden. Es wurde weiteres Alkylans zugetropft (1,56 g, 0,008 mol, 0,04 Äq) bis die rotorange Farbe zu einer gelben Farbe umgeschlagen war, nach etwa 30 Minuten bei 100 °C. Dem Gemisch wurde etwa das gleiche Volumen konzentrierten Wasser zugegeben und scharf abgesaugt. Der Feststoff wurde in Ammoniaklösung (15 %, 250 mL) und Ethanol (80 mL) zum Sieden erhitzt für 24 Stunden. Zur Vervollständigung des Umsatzes wurde 2M Natronlauge zugegeben (50 mL) und für weitere 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur fiel ein gelblicher Feststoff aus, der abgesaugt und fünfmal mit heißem Wasser gewaschen wurde. Aus der Mutterlauge konnte eine Restmenge durch Extraktion mit Dichlormethan (2x 100 mL) isoliert werden (2,76 g). Das Produkt konnte so in 99 % Ausbeute als gelblicher, feinkristalliner Feststoff erhalten werden.

R_f (Tol/EE 1:1, Silica): 0,45 (Absorption bei 254 & 366 nm)

SMP: 40-42 °C

Masse: 37,56 g

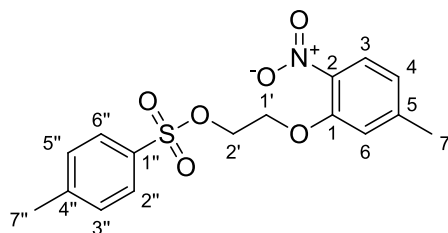
Summenformel: C₉H₁₁NO₄

HR-ESIMS m/z: 220,0575 [M+Na]⁺ (berechnet C₉H₁₁NNaO₄⁺, 220,0580).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7.82 (d, ³J= 8,24 Hz, 1H, H-3), 6.88 (d, ⁴J= 1,75 Hz, 1H, H-6), 6.85 (ddq, J = 8,24, 1,75, 0,70 Hz, 1H, H-4), 4.22 (dd, ³J= 4,24, 3,56 Hz, 2H, H-1'), 3.98 (t, ³J= 4,33 Hz, 2H, H-2'), 2.54 (bs, 1H, OH), 2.42 (t, ⁴J= 0,70 Hz, 3H, H-7).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 152.60 (C-1), 146.35 (C-5), 137.08 (C-2), 128.49 (C-3), 126.17 (C-3), 121.84 (C-4), 115.85 (C-6), 70.42 (C-1'), 58.07 (C-2'), 22.04 (C-7).

68 O-(2'-para-Tosyloxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol

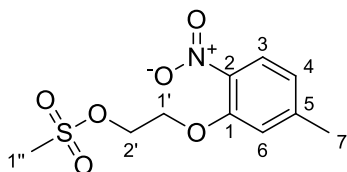


O-(2'-Hydroxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol (17,67 g, 0,090 mol, 1,0 Äq) wurde mit Tosylchlorid (17,08 g, 0,090 mol, 1,0 Äq) in Dichlormethan (200 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt, dann mit *N,N*-Dimethylaminopyridin (180 mg) versetzt. Anschließend wurde Triethylamin (20 mL,

0,143 mol, 1,6 Äq) über 20 Minuten zugetropft. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde eine zweite Portion *para*-Tosylchlorid (1,60 g, 0,006 mol, 0,09 Äq) zugegeben und für weitere 3 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde im Anschluss dreimal mit kaltem Wasser (200 mL) gewaschen, dann dreimal mit 2 molarer Salzsäure (200 mL). Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingengt. Bei Raumtemperatur lag das Produkt als Öl vor, das in wenig Dichlormethan gelöst wurde und nach Übersichten und Anreiben mit Petrolether kristallisierte. Das Produkt konnte so als kristalliner gelber Feststoff (30,5 g, 0,087 mol, 97 %) erhalten werden.

Summenformel: $C_{16}H_{17}NO_6S$
Molgewicht: 351,3743
SMP: 48—50 °C (langsame Zersetzung)
 R_f (Silica, PE/EE 4:1): 0,09
Masse: 369,1108 $[M+NH_4]^+$ (berechnet $C_{16}H_{21}N_2O_6S^+$ 351,1112).
 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ /ppm: 7.83—7.78 (AA'XX', 2H), 7.76 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.38—7.32 (AA'XX', 2H), 6.86 (ddd, $J = 8.3, 1.7, 0.8$ Hz, 1H), 6.81 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 4.41—4.35 (AA'BB', 2H), 4.33—4.28 (AA'BB', 2H), 2.44 (s, 3H), 2.39 (s, 3H).

69 *O*-(2'-Mesyloxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol

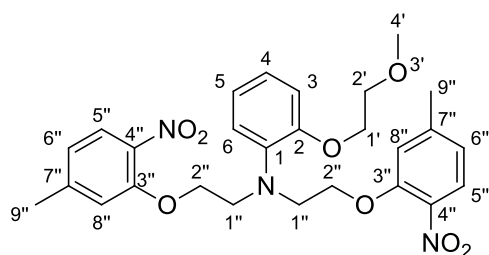


Verbindung 67 (9,6 g, 48,7 mmol, 1 Äq.) und Methansulfonylchlorid (17, 7,7 g, 67,4 mmol, 1,38 Äq.) wurden in Dichlormethan (80 mL) gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde Triethylamin (9,6 mL, 7,0 g, 70 mmol, 1,44 Äq) zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur weiter gerührt. Am nächsten Tag wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit Dichlormethan (3x 10 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus einer Mischung von Petrolether und Dichlormethan (3:1, 30 mL) wurde das benannte Produkt in einer Ausbeute von 87% (18, 11,59 mg, 42,1 mmol, 87%) erhalten.

Summenformel: $C_{10}H_{13}NO_6S$
Molgewicht: 275,2783
 R_f (Silica, Tol/EE 3:2): 0,71
SMP: 72—79 °C
Masse: 11,59 g
 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ /ppm: 7.82 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.90 (ddd, $J = 8.2, 1.6, 0.8$ Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 4.62—4.57 (AA'BB', 2H), 4.38—4.35 (AA'BB', 2H), 3.13 (s, 3H), 2.43 (d, $J = 0.8$ Hz, 3H).

72 Präkursor Nitro-Stufe:

2-(2'-Methoxyethoxy)-*N,N*-bis(2''(7''-methyl-4''-nitro-phenoxy)ethyl)anilin



Ein Dreihals-Rundkolben ausgestattet mit Dimroth-Kühler, Magnetrührer, sowie Feindosiertrichter wurde mit Stickstoff gespült. Der Kolben wurde mit Calciumcarbonat (5,840 g, 58,0 mmol, 2 Äq), Kaliumiodid (4,81 g, 29,0 mmol, 1 Äq) und Wasser (150 mL) beschickt. Der Feindosiertrichter wurde mit einer Lösung aus 2-(2'-Methoxyethoxy)-anilin (5,00 g, 29,9 mmol, 1 Äq) und O-(2'-para-Tosyloxyethyl)-5-methyl-2-nitrophenol (31,5 g, 89,9 mmol, 2 Äq) in Dioxan (60 mL) befüllt. Die wässrige Suspension wurde zum Sieden erhitzt und die Lösung über 1,6 Stunden zugetropft. Die Suspension wurde für weitere 27,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei wurde nach 22 Stunden eine zusätzliche Portion des Alkylans zugefügt (5,0 g, 13,9 mmol, 0,3 Äq).

Der Feststoff wurde noch im warmen abgesaugt, und in Wasser und siedendem Ethylacetat (je 150 mL) aufgenommen und heiß extrahiert. Die wässrige Phase wurde noch zwei weitere male mit heißem Ethylacetat (150 mL) extrahiert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit Ethylacetat ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen und das Volumen unter reduziertem Druck auf 200 mL eingengt. Eine erste Fraktion des gewünschten Produkts kristallisierte aus dieser Lösung aus. Die Mutterlauge wurde mit 2 Slazsäure gewaschen, mit Aktivkohle ausgekocht und filtriert, dann wiederholt eingengt und nach abkühlen weiteres Produkt abgesaugt, bis sich aus der Mutterlauge ein braunes Öl abschied. Dieses Öl enthielt weiterhin das Produkt, das nicht weiter isoliert werden konnte. Das gewünschte Produkt wurde so in mehreren identischen Fraktion gelber Kristalle in einer Ausbeute von 68 % (10,65 g, 20,3 mmol) erhalten werden.

HR-ESIMS m/Z: gefunden 526,2179 [M+H]⁺, 548,1996 [M+Na]⁺; berechnet 526,2184 (C₂₇H₃₂N₃O₈⁺), 548,2003 (C₂₇H₃₁N₃NaO₈⁺).

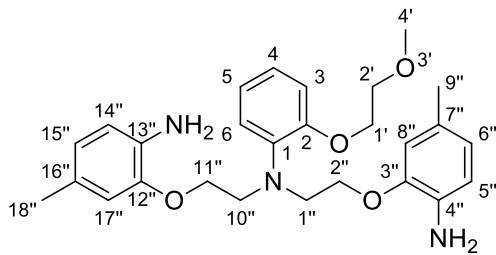
IR ν_{\max} /cm⁻¹: 3070, 2925, 2878, 2585, 2437, 2249, 1607, 1590, 1510, 1499, 1449, 1417, 1340, 1308, 1273, 1238, 1178, 1126, 1091, 1030, 967, 916, 841, 817, 745.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 7.73 (d, ³J = 8,3 Hz, 2H, H5'', H14''), 7.07 (dd, ³J = 7,6 Hz, ⁴J = 1,6 Hz, 1H, H4), 6.98—6.86 (m, 3H, H3,5,6), 6.84 (s, 2H, H8'', H17''), 6.75 (dd, ³J = 8,3 Hz, ⁴J = 0,6 Hz, 2H, H6'', H15''), 4.21 (t, ³J = 5,6 Hz, 4H, H2'', H11''), 4.12—4.07 (AA'BB', 2H, H1'), 3.75 (t, ³J = 5,6 Hz, 4H, H2'), 3.72—3.68 (AA'BB', 2H, H1'', H10''), 3.35 (s, 3H, H4'), 2.36 (s, 6H, H9'', H18'').

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 152.85 (C2), 152.69 (C3'', C12''), 145.93 (C7'', C16''), 139.08 (C1), 137.45 (C4'', C13''), 125.78 (C5'', C14''), 123.17 (C5), 122.05 (C4), 121.66 (C6), 120.85 (C6'', C15''), 115.20 (C8'', C17''), 114.60 (C3), 71.28 (C2'), 68.31 (C2'', C11''), 67.97 (C1'), 59.00 (C4'), 52.38 (C1'', C10''), 21.96 (C9'', C18'').

37 Präkursor, Anilin-Stufe

2-(2'-Methoxyethoxy)-N,N-bis(2''(4''-amino-7''-methylphenoxy)ethyl)anilin 37



In einem Vierhals-Rundkolben mit Feindosiertrichter, Intensivkühler und KPG-Rührer wurde Eisen(III)chlorid Hexahydrat (450 mg, 2,8 mmol, 0,28 Äq) in Methanol (30mL) gelöst, mit Stickstoff geflutet, dann Hydrazinhydrat zugetropft (3 mL, 35 %, entspricht 60 mmol). Zu dem Gemisch wurde eine Lösung aus 2-(2'-Methoxyethoxy)-N,N-bis(2''(7''-methyl-4''-nitro-phenoxy)ethyl)anilin (5,26 g, 10 mmol, 1 Äq) in Tetrahydrofuran (50 mL) gegeben. Es wurde zum Sieden erhitzt, dann sehr langsam Hydrazinhydrat (15 mL, 35 %, 6,49 g Hydrazin, 200 mmol, 20 Äq) über 1,5 Stunden zugetropft. Anschließend wurde für weitere 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde nach abkühlen über Celite filtriert und dreimal mit Toluol extrahiert (50 mL). Nach Entfernen des Lösemittels wurde die Substanz säulenchromatographisch an Silica mit Essigester/Petrolether (2:1) aufgereinigt. So wurde das Produkt in 78 % Ausbeute als rotes Öl isoliert werden.

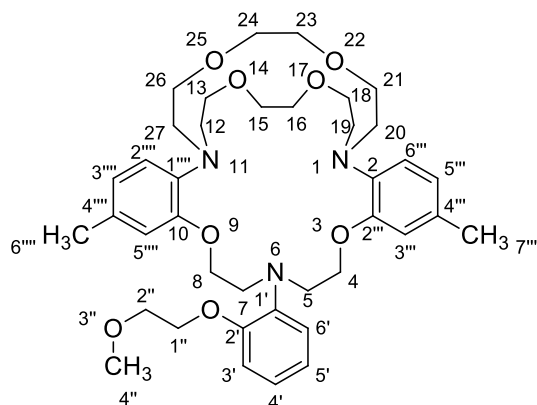
R_f (Silica, DCM/MeOH 20:1): 0,63

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ/ppm: 7.12 (AA'XX', J_{XA} = 7,80 Hz, J_{XA'} = 1,70 Hz, J_{XX'} = 0,80 Hz, 1H, H-3), 6.99 (AA'XX', 1H, H-6), 6.92 (AA'XX', J_{AA'} = 8,13 Hz, J_{AX} = 7,88 Hz, J_{AX'} = 1,52 Hz, 2H, H-4, H-5), 6.57—6.56 (m, 6H, H-5'', H-6'', H-8'', H-14'', H-15'', H-17''), 4.14—4.08 (m, 6H, H-1', H-2'', H-11''), 3.75—3.69 (m, 6H, H-2', H-1'', H-10''), 3.60 (bs, 4H, NH), 3.39 (s, 3H, H-4'), 2.21 (s, 6H, H-9'', H-18'').

¹³C-NMR (400 MHz, HSQC, HMBC, CDCl₃), δ/ppm: 152.73 (C-2), 146.47 (C-3'', C-12''), 139.56 (C-1), 134.10 (C-4'', C-13''), 127.84 (C-7'', C-16''), 123.05 (C-6), 122.13 (C-3), 121.56 (C-8'', C-17''), 121.38 (C-5), 115.16 (C-5'', C-14''), 113.76 (C-4), 113.15 (C-6'', C-15''), 71.22 (C-2'), 67.63 (C-1'), 67.09 (C-2'', C-11''), 59.02 (C-4'), 52.48 (C-1'', C-10''), 20.96 (C-9'', C-18'').

39 Triazakryptand V1

6-(2'-(3''-Oxabutyloxy)phenyl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1,2)(4-methylbenzena)-10(1,2)(5-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan



In einem Dreihalsrundkolben (1 L) mit Y-Stück, Intensivkühler, KPG-Rührer und zwei Feindosiertrichtern wurde unter Stickstoffatmosphäre gesetzt, dann eine Suspension aus Kaliumcarbonat (1,018 g, 7,36 mmol, 2 Äq) in Dioxan (100 mL) zum Sieden erhitzt. In die Feindosiertrichter wurden Lösungen von 1,2-Bis-3'-(Iodethoxy)ethan (2,723 g, 7,36 mmol, 2 Äq) in Dioxan (150 mL) und Verbindung **37** (1,710 g, 3,68 mmol, 1 Äq) in Dioxan (150 mL) gefüllt). In der Siedehitze wurden beide Lösungen getrennt voneinander über 48 h zugetropft (jeweils etwa 35 s pro Tropfen).

Anschließend wurde die Suspension noch für weitere 48 h zum Sieden erhitzt.

Danach wurde eine weitere Portion des Alkylans in Dioxan (1,53 g in 30 mL) mit 5 ml/Stunde zugetropft und für 24 Stunden weiter zum Sieden erhitzt. Hiernach wurde eine dritte Portion des Alkylans in Dioxan (1,53 g in 30 mL) mit 5 ml/Stunde zugetropft und für 24 Stunden weiter zum Sieden erhitzt.

Nach Abkühlen wurde vom Feststoff abfiltriert und die verbleibende Lösung unter reduziertem Druck eingengt. Das verbleibende Öl (ca. 6 g) wurde in mehreren Schritten chromatographisch gereinigt. Zunächst wurde an Flash-Kieselgel (200 mL) mit Chloroform/Ethanol (0–2%) ein Teil der unpolareren Verunreinigungen abgetrennt. Anschließend wurde ein Gemisch aus Produkten als Öl erhalten (ca. 1 g), in Dichlormethan (10 mL) gelöst und dreimal mit Wasser (10 mL) gewaschen. Das verbleibende Öl wurde dann an Kieselgel mit 0–10% Ethanol in Toluol chromatographisch getrennt.

Die gewünschte Verbindung wurde als letzte eluierende Fraktion in Form eines farblosen Öles in einer Ausbeute von 11,7 % erhalten. Für analytische Daten siehe V2.

Masse:	300 mg
Summenformel:	C ₃₉ H ₅₅ N ₃ O ₈
HR-ESIMS m/Z:	gefunden 694,4055 [M+H] ⁺ , berechnet 694,4062 (C ₃₉ H ₅₆ N ₃ O ₈ ⁺)
R _f (Silica, MeOH/DCM 1:20):	0,19

39 V2—V4

Es wurde analog zur Vorschrift von Variante 1 verfahren, die analytischen Daten waren jeweils in hervorragender Übereinstimmung (¹H-NMR, DC, DC-MS). Die Versuche wurden mit den folgenden Mengenangaben durchgeführt:

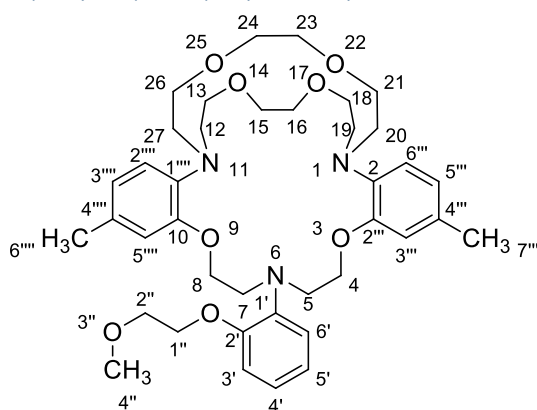
V2: 1,91 g Verbindung **37**, 3,035 g 1,2-Bis-3'-(Bromethoxy)ethan, 2,28 g Natriumcarbonat, 250 mL Dioxan, 48 Stunden Zutropfen, 12 Tage Gesamtdauer. 716 mg Kryptand **39**.

V3: 2,00 g Verbindung **37**, 2,371 g 1,2-Bis-3'-(Iodethoxy)ethan, 0,869 g Natriumcarbonat, 250 mL Dioxan, 48 Stunden Zutropfen, 96 Stunden Gesamtdauer. 290 mg Kryptand **39**.

V4: 4,53 g Verbindung **37**, 5,69 g 1,2-Bis-3'-(IBromethoxy)ethan, 2,08 g Natriumcarbonat, 600 mL Dioxan, 48 Stunden Zutropfen, 9 Tage Gesamtdauer. 1,085 g Kryptand **39**.

39 Triazakryptand V5

6-(2'-(3''-Oxabutyloxy)phenyl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1,2)(4-methylbenzena)-10(1,2)(5-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan



In einem Dreihalsrundkolben (1 L) mit Y-Stück, Intensivkühler, KPG-Rührer und zwei Feindosiertrichtern wurde unter Stickstoffatmosphäre gesetzt, dann eine Suspension aus Natriumcarbonat (911 mg, 8,6 mmol, 2,0 Äq) in Dioxan (200 mL) zum Sieden erhitzt. In die Feindosiertrichter wurden Lösungen von 1,2-Bis-3'-(Bromethoxy)ethan (2,37 g, 8,6 mmol, 2,0 Äq) in Dioxan (100 mL) und Verbindung 37 (2,00 g, 4,3 mmol, 1,0 Äq) in Dioxan (100 mL) gefüllt). In der Siedehitze wurden beide Lösungen getrennt voneinander über 24 h zugetropft (Lösung 2 etwa 20 s pro Tropfen, Lösung 1 etwa 10s pro Tropfen).

Anschließend wurde die Suspension noch für weitere 240 h zum Sieden erhitzt.

Nach Abkühlen wurde die verbleibende Lösung unter reduziertem Druck eingeeengt.

Das so erhaltene zweiphasige Gemisch aus nicht mischbarem leicht gelblichem und braunem Öl wurde in Dichlormethan (100 mL) und Wasser (100 mL) aufgenommen, extrahiert, und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt.

Das verbleibende Öl (ca. 2,0 g) wurde chromatographisch gereinigt an Flashkieselgel mit Ethanol / Chloroform (Gradient 0–2%, 0,8 bar Überdruck, 5x35 cm Säule). Das gewünschte Produkt wurde mit wenigen Verunreinigungen als letzte eluierende Fraktion erhalten.

Anschließend wurde an Kieselgel mit Ethanol/ Toluol (0–10%, 3x 20 cm Säule) chromatographisch getrennt. Das gewünschte Produkt wurde als letzte eluierende Fraktion erhalten, das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt, in Dichlormethan gesammelt und erneut das Lösemittel entfernt, wobei das verbleibende bräunlichen Öl über Nacht zum Teil kristallisierte.

Die so erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Röntgenspektroskopie untersucht und zeigten die gewünschte Verbindung als Komplex mit Natriumbromid.

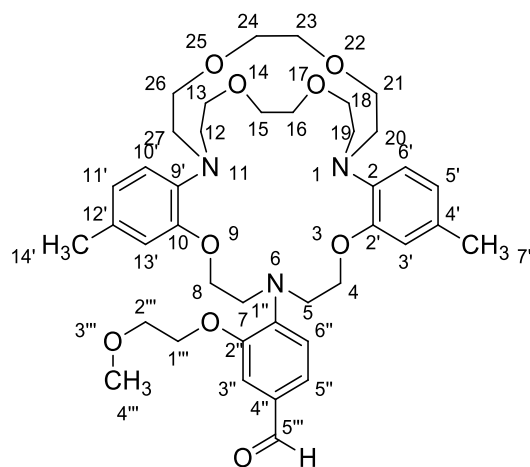
Zur Dekomplexierung wurde die gesamte Masse in Dichlormethan (25 mL) gelöst und mit Wasser (25 mL) für 3 h gerührt. Anschließend wurde die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck das Lösemittel entfernt.

So wurde das gewünschte Produkt als farbloses Öl in 24 % Ausbeute erhalten.

Masse:	716 mg
Molgewicht:	693,8693
Summenformel:	$C_{39}H_{55}N_3O_8$
HR-ESIMS (ACN), m/z:	347,7067, $[M+2H]^{2+}$ (berechnet $C_{39}H_{57}N_3O_8^{2+}$ 347,7045,), 694,4095 $[M+H]^+$ (berechnet $C_{39}H_{56}N_3O_8^+$ 694,4062), 716,3876 $[M+Na]^+$ (berechnet $C_{39}H_{55}N_3O_8Na^+$ 716,3881).
R_f (Silica, MeOH/DCM 1:20):	0,19
DC-MS (ESI):	694,8
IR ν/cm^{-1} :	3030, 2923, 2871, 1747, 1607, 1591, 1508, 1456, 1413, 1346, 1254, 1180, 1126, 1035, 913, 841, 816, 743.
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm :	7.14 (dd, $J = 7,8, 1,4$ Hz, 1H, H-4'), 6.98–6.90 (m, 3H, H-3', H-5', H-6'), 6.88 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-6''', H-2''''), 6.65 (dd, $J = 7,9, 1,0$ Hz, 2H, H-5''', H-3''''), 6.57 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H, H-3''', H-5''''), 4.20 (dd, $J = 5,5, 4,1$ Hz, 2H, H-1''), 4.02 (t, $J = 5,8$ Hz, 4H, H-4, H-8), 3.94 (t, $J = 5,8$ Hz, 4H, H-5, H-7), 3.80 (dd, $J = 5,5, 4,1$ Hz, 2H, H-2''), 3.73 (t, $J = 6,0$ Hz, 8H, H-15, H-16, H-23, H-24), 3.71–3.59 (m, 8H, H-13, H-18, H-21, H-26), 3.50–3.26 (m, 11H, H-12, H-19, H-20, H-27, H-4''), 2.23 (s, 6H, H-7''', H-6'''').
^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm :	153.26 (C-10, C-2'''), 152.28 (C-2'), 138.37 (C-1'), 138.12 (C-2, C-1''''), 132.61 (C-4''', C-4''''), 122.55 (C-3'), 121.73 (C-4', C-5'), 121.45 (C-6''', C-2''''), 120.87 (C-5''', C-3''''), 114.30 (C-6'), 113.93 (C-3''', C-5''''), 71.24 (C-2''), 71.19 (C-13, C-18, C-21, C-26), 70.05 (C-15, C-16, C-23, C-24), 67.89 (C-1''), 67.19 (C-4, C-8), 59.10 (C-4''), 53.93 (C-12, C-19, C-20, C-27), 53.05 (C-5, C-7), 21.07 (C-7''', C-6'''').

58 Triazakryptand-Aldehyd

6-(4''-Formyl-2''(3'''-oxabutyloxy)phen-1''-yl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1',2')(7'-methylbenzena)-10(8',9')(14'-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan



In einem Zweihalsrundkolben mit Tropftrichter, Dimrothkühler und magnetischem Rührer wurde Triazakryptand (241 mg, 347 μ mol, 1.0 Äq) in trockenem DMF (5 mL) gelöst und unter Stickstoffatmosphäre gesetzt. Nach Abkühlen im Eis-Kochsalzbad auf unter 0°C wurde über 5 min Phosphoroxychlorid (350 μ L, 574 mg, 3,74 mmol, 10 Äq) zugetropft. Anschließend wurde die Lösung 2 h auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und dann für 1 Stunde bei 100°C gerührt.

Nach abkühlen der Lösung wurde diese in 15 mL Wasser gegeben. Anschließend wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert unter starkem Rühren. Das Gemisch mit ausgefallenem Feststoff wurde mit Chloroform versetzt und gerührt, bis der Feststoff wieder in Lösung ging, die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform (15 mL) zweimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt. Das so erhaltene Öl wurde gefriergetrocknet in zwei Wiederholungen für je 2 h. Das so als Harz erhaltene Produkt war nach Analytik rein genug für weitere Umsetzungen. Nach einwöchigem Stehen an Luft musste das Produkt an Kieselgel mit 1–2% Ethanol in Toluol gereinigt werden.

Masse: 251 mg (99%)

Molgewicht: 721,8794

Summenformel: C₄₀H₅₅N₃O₉

R_f(Silica, MeOH/DCM 1:10): 0,21 (blaue Fluoreszenz bei 366 nm, färbt mit Dinitrophenylhydrazin)

DC-MS (ESI): 722,9, 744,9

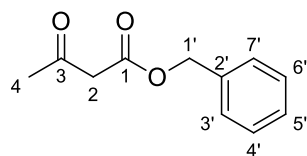
IR ν /cm⁻¹: 2968, 2924, 2855, 1942, 1868, 1739 s, 1679, 1591, 1562, 1506, 1456, 1365, 1232, 1215, 1160, 1109 ss, 1030, 1001, 870, 843, 806,

737.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 9.76 (s, 1H), 7.38 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H), 7.35 (dd, *J* = 8,2, 1,8 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 6.70–6.64 (m, 2H), 6.60 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H), 4.25–4.19 (AA'BB', 2H), 4.13 (s, 8H), 3.82–3.78 (AA'BB', 2H), 3.75–3.56 (m, 16H), 3.49–3.23 (m, 11H), 2.24 (s, 6H).

Synthesen der Chromophor-Bausteine

75 Acetessigsäurebenzylester



Acetessigsäuremethylester (5,5 mL, 5,56 g, 47,8 mmol, 1,0 Äq) wurde mit frisch destilliertem Benzylalkohol (8,10 g, 48,1 mmol, 1,0 Äq) und trockenem Toluol (100 mL) versetzt und 2 h in einer Mikrodestille so zum Sieden erhitzt, dass die Gastemperatur unter 100°C blieb. Anschließend wurde bei Normaldruck destilliert bis die Gastemperatur über 112°C stieg, für 6,5 Stunden. Die als Destillationssumpf erhaltene, farblose Flüssigkeit wurde unter reduziertem Druck fraktioniert destilliert und das gewünschte Produkt als Fraktion bei 90–98 °C/ 31–27 mbar erhalten in einer Ausbeute von 70,7 %.

SDP_{27–31}: 90–98 °C (lit. SDP_{0,2}=85–87 [129])

Summenformel: C₁₁H₁₂O₃

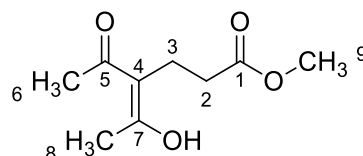
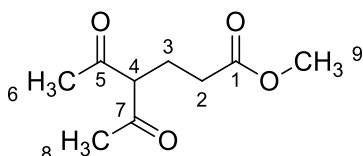
Masse: 6,530 g

n_D²⁵: 1,5239

Molgewicht: 192,2112

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7.43–7.32 (m, 5H, H-3'–H-7'), 5.20 (s, 2H, H-1'), 3.52 (s, 2H, H-2), 2.27 (s, 3H, H-4).

79 4-Acetyl-5oxohexansäuremethylester

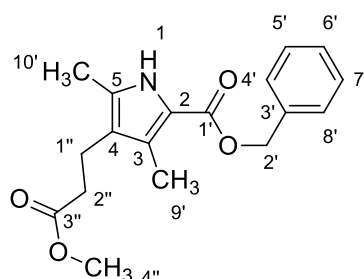


In einem 100 mL Rundkolben mit Dimrothkühler und magnetischem Rührer wurde eine Suspension aus Acetylaceton (30,6 mL, 30,0 g, 299,6 mmol, 3,42 Äq), Methylacrylat (7,94 mL, 7,54 g, 87,6 mmol, 1,0 Äq) und Pottasche (6,00 g, 43,4 mmol, 0,50 Äq) unter Stickstoffatmosphäre für 42 h bei 37°C Innentemperatur gerührt.

Nach abkühlen des Gemischs wurde abgenutscht und mehrfach mit wenig Essigester gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde unter reduziertem Druck zunächst von Ethylacetat und Acetylaceton befreit und anschließend fraktioniert destilliert; das gewünschte Produkt wurde als farblose Flüssigkeit bei 96–98 °C/0,16–0,17 mbar erhalten in einer Ausbeute von 92,9 %. Im deuteriertem Chloroform liegt die Verbindung zu 27 % in der Enol-Form vor.

Summenformel:	C ₉ H ₁₄ O ₄
Masse:	7,315 g
SDP _{0,16–0,17} :	96–98 °C (lit. SDP ₁ =99–100 °C [131])
n _D ²⁵ :	1,4570 (lit. n _D ²⁰ =1,4536 [114])
Molgewicht:	186,2051
¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm, Keto-Form:	3.76 (t, ³ J = 6,97 Hz, 1H, H-4), 3.70 (s, 3H, H-9), 2.34 (td, ³ J = 7,15 Hz, ⁴ J = 0,82 Hz, 2H, H-2), 2.23 (s, 6H, H-6, H-8), 2.21–2.13 (m, 2H, H-3);
¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm, Enol-Form:	15.35 (bs, 1H, OH), 3.72 (s, 3H, H-9), 2.63 (m, 2H, H-2), 2.42 (m, 2H, H-3), 2.19 (m, 6H, H-6, H-8).

59 3,5-Dimethyl-4-(2'(O-Methylcarboxy)ethyl)pyrrol-2-carbonsäurebenzylester

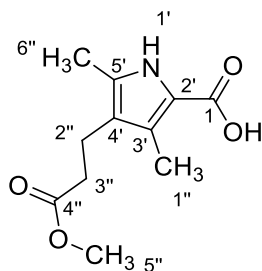


Acetessigsäurebenzylester (2,59 g, 1.0 Äq) wurde in Eisessig (5 mL) gelöst und unter Eiskühlung und Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus Natriumnitrit (1,22 g, 1.1 Äq) in Wasser (2.6 mL) so zugetropft, dass die Temperatur unter 5°C blieb. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von 4-Acetyl-5-oxohexansäuremethylester (2,80 g, 1.0 Äq) in Eisessig (10 mL) portionsweise zugetropft, während -ebenso portionsweise - Zinkspäne (1,2 g, 2,0 Äq) zugegeben wurden. Die Temperatur wurde dabei zwischen 60 und 75°C gehalten. Anschließend wurde die Suspension noch für 2 Stunden auf 70 °C erhitzt, dann für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Lösung wurde auf Eiswasser (75 mL) gegossen, abgenutscht, der dabei anfallende Filterkuchen wurde aus wässrigem Ethanol (80%) umkristallisiert, wobei das Produkt als beige Nadeln in 33 % Ausbeute erhalten wurde.

Summenformel:	C ₁₈ H ₂₁ NO ₄
Masse:	1,524 g
Schmelzpunkt:	100–101°C (Ethanol) (lit. 99–101 °C [127])
Molgewicht:	315,3636
IR v/ cm ⁻¹ :	3280, 3084, 1699, 1591, 1406, 1231, 1081, 1018, 3169, 2931, 1619, 1529, 1333, 1164, 1046, 858.
¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	8.80 (bs, 1H, H-1), 7.43–7.29 (m, 5H, H-4', H-5', H-6', H-7', H-8'), 5.29 (s, 2H, H-2'), 3.66 (s, 3H, H-4''), 2.70 (AA'BB', 2H, H-2''), 2.42 (AA'BB', 2H, H-1''), 2.29 (s, 3H), 2.20 (s, 3H).

85 3,5-Dimethyl-4-(2'(O-Methylcarboxy)ethyl)pyrrol-2-carbonsäure

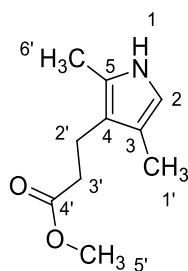


3,5-Dimethyl-4-(2'(O-Methylcarboxy)ethyl)pyrrol-2-carbonsäurebenzylester (3,20 g, 10,2 mmol, 1.0 Äq) wurde in THF (80 mL, absolut) gelöst und in einer Schüttelente mit Palladium auf Aktivkohle (10%-ig, 300 mg) versetzt. Das Gefäß wurde je dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet, anschließend evakuiert und mit Wasserstoff geflutet. Nach 2 h war kein Edukt mehr und nur eine stickstoffhaltige Verbindung vorhanden (DC-Kontrolle).

Nach Spülen mit Stickstoff für 0,5 h wurde der Katalysator abfiltriert und die Lösung unter reduziertem Druck eingengt. Die gewünschte Säure wurde dabei in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 99 % erhalten, der sich an Luft langsam zügig rosa färbte.

Masse:	1,83 g
Summenformel:	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄
Molgewicht:	225,2411
Schmelzpunkt:	130—131 °C (Zersetzung) (lit. 131°C [132])
R _f (Silica, EE/Tol 1:1):	0,33 (Ninhydrin färbt violett, dann schwarz)
¹ H NMR (300 MHz DMSO-D ₆) δ/ppm:	11.79 (s, 1H), 3.56 (s, 3H), 2.56 (AA'BB', J = 8,6, 7,0 Hz, 2H), 2.36 (AA'BB', J = 8,0, 6,6 Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.09 (s, 3H).

86: 1,3-Dimethyl-2-(2'(O-Methylcarboxy)ethyl)pyrrol



3,5-Dimethyl-4-(2'(O-Methylcarboxy)ethyl)pyrrol-2-carbonsäure (1,001 g, 4,44 mmol, 1,0 Äq) wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und in einem Zweihalsrundkolben mit Magnetrührer und Dimrothkühler mit Eis/Kochsalz auf -5°C gekühlt. Dann wurde langsam Trifluoressigsäure (4 mL, 49,1 mmol, 11 Äq) über 5 min zugetropft.

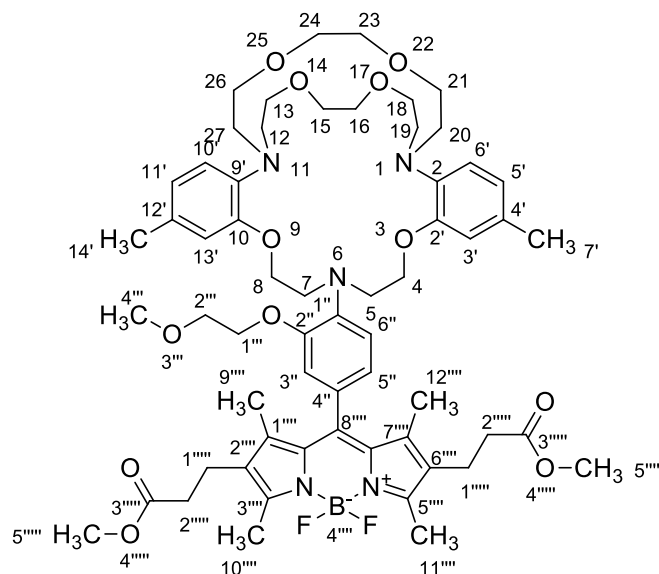
Nach ca. 2 h war kein Edukt mehr vorhanden (DC-Kontrolle), sodass mit Eiswasser (50 mL) extrahiert wurde und anschließend mit gesättigter Sodalösung (25 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen der

organischen Phase über Soda und entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck wurde die gewünschte Verbindung erhalten in einer Ausbeute von 47,2 % (2,10 mmol) als farbloser Feststoff, der sich an Luft rasch dunkelbraun färbte.

Masse:	380 mg
Summenformel:	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂
Molgewicht:	181,2316
Schmelzpunkt:	34—36 °C (lit. 35—37 °C [133])
R _f (Silica, EE/PE 1:10):	0,19
Molgewicht:	181,2316
IR v/ cm ⁻¹ :	2862, 2360, 2341, 1729, 1680, 1562, 1494, 1436, 1343, 1276, 1261, 1163, 1058, 1022, 979, 956, 896, 851.
¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	7.53 (bs, 1H, NH), 6.38 (q, J = 1,0 Hz, 1H, H-2), 3.67 (s, 3H, H-5'), 2.71 (AA'BB', 2H, H-3'), 2.45 (AA'BB', 2H, H-2'), 2.18 (s, 3H, H-6'), 2.03 (d, J = 1,0 Hz, 3H, H-1').

87 Triazakryptand-BODIPY

6-(4''-(4''''',4''''-difluoro-1''''',3''''',5''''',7''''-tetramethyl-2''''',6''''-bis(3''''-oxo-4''''-oxapentyl)-4''-bora-3''''a,4''''a-diaza-s-indazen-8''''-yl)-2''-(3''''-Oxabutyloxy)phenyl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1',2')(4'-methylbenzena)-10(8',9')(14'-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan



1,3-Dimethyl-2-(2'(O-Methylcarboxy)ethyl)pyrrol (74 mg, 0,41 mmol, 2.2 Äq) wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem 50 mL Zweihalskolben mit Magnetrührer, Septum und Dimrothkühler in trockenem Dichlormethan (5 mL) gelöst, anschließend eine Lösung des Triazakryptand-Aldehyds (115 mg, 0,16 mmol, 1 Äq) in trockenem Dichlormethan (5 mL) zugegeben. Die Lösung wurde in einem Eis-Kochsalzbad auf -5°C gekühlt, dann zwei Tropfen Trifluoressigsäure zugegeben.

Nach 16-stündigem Rühren und langsamem Aufwärmen wurde dem Gemisch 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-chinon (36 mg, 0,16 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es wurde für weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis per DC nur eine intensiv gefärbte Verbindung nachgewiesen werden konnte.

Dem Reaktionsgemisch wurde trockene Hünig's Base (1 mL) zugegeben, anschließend sehr langsam Botrifluorid Diethyletherat (0,20 mL, 48-%ig, 1,69 mmol, 10 Äq) zugetropft. Das Gemisch wurde für 2 h gerührt, dann langsam auf gesättigte Sodalösung (50 mL) gegossen. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt und 25 mL eiskaltes Wasser zugegeben für 1 h gerührt, dann ausgeschüttelt. Die Organische Phase wurde noch einmal mit Wasser (25 mL) und zweimal mit gesättigter Bicarbonatlösung (25 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung unter reduziertem Druck eingengt.

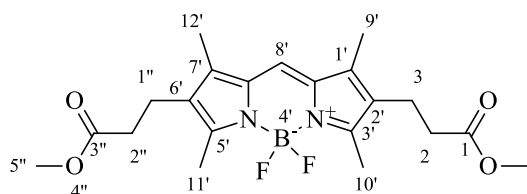
Anschließend wurde an Aluminiumoxid (1.5x20 cm) mit Methanol/ Dichlormethan (0–2% Gradient) chromatographisch getrennt. Neben einer bei Raumlicht grün fluoreszierenden Verunreinigung und einer kurz darauf folgenden gelben Verbindung wurde hauptsächlich eine dunkelrote Fraktion erhalten, die nach Entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck einen dunkelroten, grünlich schimmernden Feststoff ergab, der neben dem gewünschten Produkt noch eine Diisopropylethylammoniumverbindung enthielt.

Die gewünschte Verbindung wurde erhalten, nachdem mit Petrolether trituriert wurde. Als erste eluierende Fraktion der Säulenchromatographie wurde Verbindung 92 erhalten in einer Ausbeute von 60 %.

Masse:	104 mg
Molgewicht:	1112,1113
Summenformel:	$C_{60}H_{80}BF_2N_5O_{12}$
Masse (berechnet):	gefunden 1112,5951 $[M+H]^+$, berechnet 1112,5937 ($C_{60}H_{81}BF_2N_5O_{12}^+$)
Masse (DC-MS):	1112,13 ($[M+H]^+$), 1134,5 ($[M+Na]^+$)
R_f (Silica, MeOH/DCM 1:5):	0,20 (rot, gelbgrüne Fluoreszenz bei 366 nm)
IR v/cm^{-1} :	3328, 3063, 2925, 2871, 1708, 1612, 1549, 1530, 1496, 1449, 1295, 1242, 1161, 1018.
1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm :	7.24 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 6.89 (m, 1H), 6.76 (s, 2H), 6.73–6.52 (m, 5H), 4.12 (AA'BB', $J = 5,6, 3,5$ Hz, 2H), 4.08–3.96 (m, 6H), 3.78 (AA'BB', 2H), 3.73–3.57 (m, 23H), 3.46–3.27 (m, 11H), 2.61 (t, $J = 8,0$ Hz, 4H), 2.52 (s, 6H), 2.33 (t, $J = 8,0$ Hz, 4H), 2.26 (s, 6H), 1.33 (s, 6H).
^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm :	173.17, 154.05, 152.99, 152.63, 140.86, 139.34, 132.66, 131.14, 129.14, 122.01, 121.43, 113.80, 113.33, 71.39, 71.15, 70.36, 68.90, 68.18, 66.97, 59.27, 52.94, 51.83, 45.89 (HNET ₃ ⁺), 42.89, 41.71, 34.70, 32.05, 29.83, 29.50, 22.75, 21.28, 19.43, 14.28, 12.71, 11.94, 8.75 (HNET ₃ ⁺).
^{13}C -HMBC NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm :	173.15, 154.14, 153.91, 152.50, 140.76, 139.59, 139.36, 138.65, 135.84, 135.37, 130.91, 129.03, 128.56, 121.52, 121.28, 113.54, 113.30, 71.06, 68.01, 59.09, 58.85, 51.81, 34.21, 21.30, 19.19, 12.62

92 3-(6'-(2''-Methoxycarbonyl-ethyl)-1',3',5',7'-tetramethyl-4',4'-difluor-4'-bora-3a',4a'-diazas-indaceny)propionsäuremethylester

Nebenprodukt bei Synthese von 87:



Ziegelroter, amorpher Feststoff, Einkristalle aus Chloroform/Isopropanol.

Masse: 11,5 mg

Molgewicht: 420,2579

Summenformel: $C_{21}H_{27}BF_2N_2O_4$

Masse (berechnet): gefunden 421,2106 [M+H]⁺,
berechnet 421,2105($C_{21}H_{27}BF_2N_2O_4^+$)

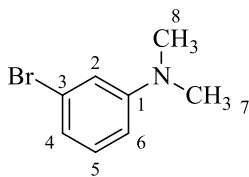
R_f(Silica, MeOH/DCM 1:5): 0,9

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 6.98 (s, 1H), 3.67 (s, 6H), 2.71 (dd, J = 8.6, 6.9 Hz, 4H),
2.44 (dd, J = 8.6, 7.0 Hz, 4H), 2.19 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 173.25, 155.23, 137.92, 132.64, 128.15, 119.38, 51.86, 34.27,
19.65, 12.80, 9.71.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ/ppm: -146.29 (dd, J = 66.4, 33.2 Hz).

94 *N,N*-Dimethyl-3-bromanilin



In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Luftkühler wurde 3-Bromanilin (3,41 g, 19,8 mmol, 1Äq) in THF (52 mL) gelöst, auf -5°C gekühlt und mit Stickstoff geflutet. Im Gegenstrom wurde Schwefelsäure (6 mL, 15 %-ig) zugegeben, dann langsam Formalinlösung (37 %, 5 mL) eingetropfelt. Bei 0 °C wurde portionsweise Natriumborhydrid (2,50 g) zugegeben, in einer Rate, sodass die Temperatur 5 °C nicht überstieg. Sobald die Temperatur unter 0°C fiel, wurde die Zugabe fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Beendigung der Zugabe für 4 Stunden heftig rühren und auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Anschließend wurde das Gemisch auf Eiswasser gegeben und mit Natriumcarbonat basisch gestellt. Das gewünschte Produkt schied sich dabei als Öl ab, welches dreimal mit Essigester extrahiert wurde. Die organischen Extrakte lieferten nach trocknen über Natriumcarbonat und Natriumsulfat, sowie einengen unter reduziertem Druck das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 100%. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[134]

Summenformel:	C ₈ H ₁₀ BrN
Masse:	3,68 g
SMP:	-15— -10 °C
Molgewicht:	200,0757
IR v/ cm ⁻¹ :	3081, 2989, 2886, 2804, 1909, 1771, 1590 s, 1553, 1494 s, 1442, 1350, 1311, 1226, 1178, 1127, 1095, 1065, 980, 954, 828, 781.
¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	7.07 (ddd, ³ J = 8,3, 7,3 Hz, ⁴ J = 0,9 Hz, 1H, H-5) 6.82 (m, 2H, H-2, H-6), 6.62 (m, 1H, H-4), 2.94 (s, 6H, H-7, H-8).

94 *N,N*-Dimethyl-3-bromanilin 2. Variante

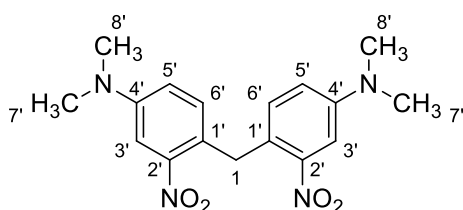
3-Bromanilin wurde mit Dimethylsulfat in einer Natronlauge Suspension zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung blieb *N,N,N*-Trimethylanilinium als Sulfat in Lösung, und wurde durch Zugabe von Natriumiodid ausgesalzt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde abgesaugt und mit Ammoniaklösung gewaschen.

Der Feststoff wurde dann mit Natriumsulfid und einem Wasser/DMF Gemisch in einen Zweihalsrundkolben überführt. Dieser wurde über einen Liebigkühler mit einer Vorlage verbunden, in die eine Lösung aus Kaliumpermanganat in Wasser gefüllt wurde. Die Natriumsulfid-Lösung wurde dann zum Sieden erhitzt, bis die Permanganat Lösung keine violette Färbung mehr aufwies. Die Lösung im Reaktionsgefäß wurde mit 2 M Natronlauge basisch gestellt und mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurden die vereinigten organischen Phasen unter reduziertem Druck eingeeengt und anschließend im Hochvakuum destilliert. Das Produkt konnte so als farbloses Öl erhalten werden, dass bei -15°C— -10°C gefriert.

Summenformel:	C ₈ H ₁₀ BrN
Masse:	2,80 g
SDP ₁₀ :	120–121°C (lit. SDP ₆ = 114 °C [135])

Molgewicht: 200,0757
 IR ν/cm^{-1} : 3081, 2989, 2886, 2804, 1909, 1771, 1590 s, 1553, 1494 s, 1442, 1350, 1311, 1226, 1178, 1127, 1095, 1065, 980, 954, 828, 781.
 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7.07 (ddd, $^3J = 8,3$, $7,3$ Hz, $^4J = 0,9$ Hz, 1H, H-5) 6.82 (m, 2H, H-2, H-6), 6.62 (m, 1H, H-4), 2.94 (s, 6H, H-7, H-8).

95 Bis(4,4'-Bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan

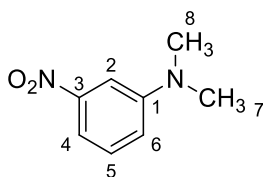


In einem Rundkolben mit magnetischem Rührer wurde *meta*-Nitroanilin (1,39 g, 10,6 mmol) in 98%-iger Ameisensäure (2,31 g, 50,2 mmol, 4, Äq) suspendiert, anschließend wurde Paraformaldehyd (1,0 g, 33 mmol, 3,1 Äq) zugegeben. Die gelbe Suspension entfärbte sich in wenigen Minuten. Anschließend wurde dem Gefäß ein Dimrothkühler aufgesetzt und unter Stickstoffatmosphäre gesetzt. Die Suspension wurde 18 h zum leichten Sieden erhitzt.

Nach abkühlen der roten Suspension wurde in Natronlauge (2,5 g in 25 mL Wasser) verdünnt, der Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Nach Trocknung im Exsiccator wurde das Produkt in 87% Ausbeute erhalten. Aus konzentrierter Lösung in Chloroform konnte durch Übersichten mit Isopropanol rotorange Einkristalle erhalten und über Röntgenspektroskopie identifiziert werden.

Ausbeute: 1,474 g
 Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$
 SMP: 192—193 °C (lit. 191,5°C [136])
 R_f (Silica, EE/PE 1:2): 0,39
 Masse HR-ESIMS (m/z): gefunden 345,1564 $[\text{M}+\text{H}]^+$; berechnet 345,1563 für $[\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_4]^+$
 Molgewicht: 344,3651
 IR ν/cm^{-1} : 3464, 3014, 2969, 2948, 1739 s, 1650, 1620, 1555, 1523, 1509, 1475, 1446, 1365 s, 1295, 1228, 1215, 1064, 974, 883, 848, 830, 807, 796, 768, 745.
 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7.24 (d, $^4J = 2,8$ Hz, 2H, H-3'), 6.95 (d, $^3J = 8,6$ Hz, 2H, H-6'), 6.79 (dd, $^3J = 8,6$ Hz, $^4J = 2,8$ Hz, 2H, H-5'), 4.36 (s, 2H, H-1), 2.98 (s, 6H, H-6', H-7').
 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 149.93 (C-2'), 149.50 (C-4'), 132.47 (C-6'), 121.57 (C-1'), 116.73 (C-5'), 107.66 (C-3'), 40.41(C-7', C-8'), 34.28 (C-1).

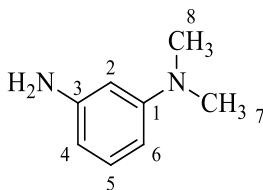
96 *N,N*-Dimethyl-3-nitroanilin



In einem 50 mL Dreihalsrundkolben mit magnetischem Rührer und Septum wurde *meta*-Nitroanilin (466 mg, 3,38 mmol, 1,0 Äq) in Acetonitril (13 mL) gelöst, anschließend 40%-ige Formalinlösung (2,7 g, 33,8 mmol, 10 Äq) zugegeben. Die gelbe Suspension entfärbte sich nach kurzer Zeit. Nach der Entfärbung wurde Natriumcyanoborhydrid (641 mg, 10,13 mmol, 3,0 Äq) zugegeben. Dann wurde über eine Spritze Eisessig (0,7 mL, 12,2 mmol, 3,6 Äq) so zugetropft, dass die Reaktion sich nicht über 50°C erwärmte. Anschließend wurde noch für 1,5 Stunden gerührt. Die erhaltene Suspension wurde auf Essigester (35 mL) gegeben und mit Natronlauge (2 molar, 5x 15 mL) gewaschen, dann mit Kochsalzlösung (15mL). Die organische Phase wurde getrocknet über Natriumsulfat und unter reduziertem Druck das Lösemittel entfernt. Der dabei anfallende Feststoff wurde aus Ethanol/Wasser (3:5) umkristallisiert, abgenutscht und mit der gleichen Lösemittelmischung gewaschen. Das gewünschte Produkt wurde in 81 % Ausbeute in Form roter Kristalle erhalten. Die experimentellen Daten stimmen mit der Literatur überein [137].

Masse:	453 mg
Summenformel:	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂
Molgewicht:	166,1800
R _f (Silica, EE/Tol 1:9):	0,47
SMP:	55—57 °C (lit. 53—56 °C [137])
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	7.55— 7.47 (m, 2H), 7.33 (td, J = 7,9, 0,4 Hz, 1H), 6.96 (ddd, J = 8,3, 2,6, 0,9 Hz, 1H), 3.04 (s, 6H).

97 *N,N*-Dimethylphenylendiamin



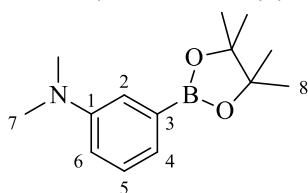
N,N-Dimethyl-3-nitroanilin (397 mg, 2,39 mmol, 1 Äq) wurde in einem Zweihalsrundkolben mit Dimrothkühler und Thermometer in Eisessig (12 mL) gelöst, Eisenpulver (1,45 g, 27,0 mmol, 10,9 Äq) zugegeben und für 2h unter Stickstoffatmosphäre auf 50°C erwärmt, bis über DC-Kontrolle keine Nitroverbindung mehr nachzuweisen war.

Anschließend wurde die Suspension abgenutscht und in gesättigte Natriumcarbonatlösung (100 mL) eingerührt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde zweimal mit Essigester (50 mL) extrahiert.

Nach Trocknung über Natriumsulfat und Entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl erhalten in einer Ausbeute von 91 %. Die spektroskopischen Daten des Produkts sind in Übereinstimmung mit der Literatur.[138]

Masse:	297 mg
Summenformel:	C ₈ H ₁₂ N ₂
Molgewicht:	136,1980
R _f (Silica, EE/Tol 1:9):	0,16—0,25
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	7.03 (ddd, J = 8,2, 7,6, 0,6 Hz, 1H), 6.20 (ddd, J = 8,3, 2,3, 0,9 Hz, 1H), 6.13—6.06 (m, 2H), 3.60 (s, 2H), 2.91 (s, 6H).

102: 3-(*N,N*-Dimethyl)aminophenylboronsäurepinakolester

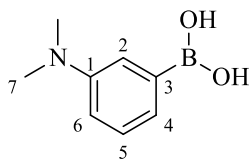


In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Dimroth Kühler wurde Tetrakis(Triphenylphosphino)palladium(0) (117 mg, 0,10 mmol, 0,03 Äq) und Kaliumacetat (1,2 g, 12 mmol, 4,0 Äq), sowie Bis(pinacolato)diboran (1,25 g, 2,0 Äq, 4,5 mmol) in Toluol/DMF gelöst (je 10 mL), dann die Lösung entgast durch einfrieren in flüssigem Stickstoff und entgasen im Vakuum. Zuletzt wurde *N,N*-Dimethylbromanilin (600 mg, 3,0 mmol, 1,0 Äq) zugegeben und das Gemisch zum Sieden erhitzt für 18 Stunden.

Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in Toluol und Wasser zersetzt (je 50 mL) und die organische Phase abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet über Natriumsulfat und das Lösemittel und reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde an Silica chromatographisch aufgereinigt (Tol/EE 5:1). Als erste eluierende Fraktion wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten in einer Ausbeute von 75 %. Die experimentellen Daten stimmen mit der Literatur überein [139].

Masse:	556 mg
Summenformel:	C ₁₄ H ₂₂ BNO ₂
Molgewicht:	247,1744
LC-MS:	248,2 [M+H] ⁺
R _f (Silica, EE/Tol 2:9):	0,38
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	7.29 – 7.23 (m, 1H), 7.21 – 7.16 (m, 1H), 6.90 – 6.84 (m, 1H), 2.96 (s, 4H), 1.34 (s, 9H).

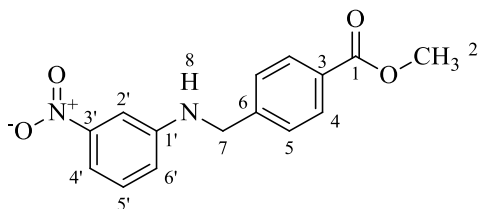
104: 3-(*N,N*-Dimethyl)aminophenylboronsäure



In einem ausgeheizten Schlenkcolben mit Septum wurde *N,N*-Dimethyl-3-bromanilin (1,05 g, 5,03 mmol, 1 Äq) in absolutem THF (50 mL) gelöst, und im Aceton/Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Dann wurde eine Lösung aus *tert*-Butyllithium in Hexan (3,3 mL, 1,6 M, 5,28 mmol) zugetropft. Nach 3 Stunden wurde durch das Septum Triisopropylborat (1,6 mL) zugetropft. Nach einstündigem Rühren wurde das Kältebad entfernt, die Mischung wurde langsam aufwärmen gelassen. Nach 72 Stunden wurde das Gemisch zuerst mit Isopropanol (1 mL), dann mit Wasser (4 mL) versetzt. Dabei fiel das gewünschte Produkt als Feststoff aus und wurde abgesaugt, dann zweimal aus Petrolether/Cyclohexan (1:1) umkristallisiert und mit Petrolether gewaschen. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 27 % erhalten werden.

Masse:	224 mg
Summenformel:	C ₈ H ₁₂ BNO ₂
Molgewicht:	164,9974
SMP:	141—142 °C (lit. 142—144 °C [140])
R _f (Silica, EE/Tol 2:9):	0,20
IR:	3474, 3045, 2984, 2881, 2846, 2800, 1596, 1571, 1491, 1425, 1342, 1254, 1164, 1118, 1057, 1037, 992, 959, 786, 764, 721, 702.
HR-ESIMS (m/z):	gefunden 166,1034 [M+H] ⁺ , berechnet 166,1034 (C ₈ H ₁₃ BNO ₂ ⁺)
¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	7.64 (bs, 1H), 7.38 (bs, 1H), 7.24—7.14 (bm, 1H), 7.01—6.91 (m, 1H), 3.05—2.86 (bm, 6H).
¹¹ B-NMR (128 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	1.45.
¹³ C-NMR (101 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	149.88, 129.16, 128.77, 128.35, 124.44, 119.85, 116.66, 116.34, 41.01.

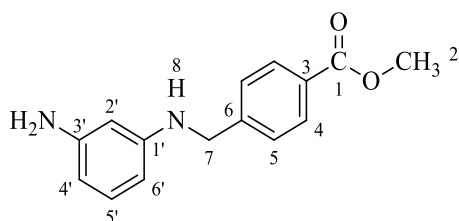
99 4-(3'-Nitrophenylamino)methylbenzoesäuremethylester



3-Nitroanilin (846,1mg, 6,17 mmol, 1 Äq) wurde mit 4-Formylbenzoesäuremethylester (1,005 g, 6,12 mmol, 1 Äq) in THF (40 mL) gelöst, Eisessig (2 mL) zugegeben. Anschließend wurde portionsweise Natriumborhydrid (700,1 mg, 18,5 mmol, 3 Äq) eingetragen, bis per DC-Analyse weder freies Anilin noch Imin nachgewiesen werden konnten. Das Reduktionsmittel wurde anschließend durch langsame Zugabe von Wasser und Rühren über Nacht vernichtet. Das gewünschte Produkt konnte als Niederschlag abgesaugt werden und wurde mit Wasser (20 mL) und Methanol (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 81 % erhalten.

Masse:	1,43 g
Summenformel:	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
Molgewicht:	286,2827
R _f (Silica, EE/Tol 1:2):	0,81
SMP:	123—125 °C (lit. 125—126 °C [141])
HR-ESI-MS (m/z):	gefunden 287,1019 [M+H] ⁺ ; berechnet 287,1026(C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₂ ⁺)
IR ν/ cm ⁻¹ :	3412, 2950, 1720, 1615, 1576, 1538, 1433, 1338, 1271, 1192, 1174, 1093, 1018, 989, 957, 836, 803.
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	8.09—7.96 (AA'XX', 2H), 7.55 (dd, J = 8,0, 2,2 Hz, 1H), 7.48—7.38 (m, 3H), 7.27 (t, J = 8,1 Hz, 1H), 6.87 (dd, J = 8,3, 2,4 Hz, 1H), 4.47 (s, 2H), 3.91 (s, 3H).

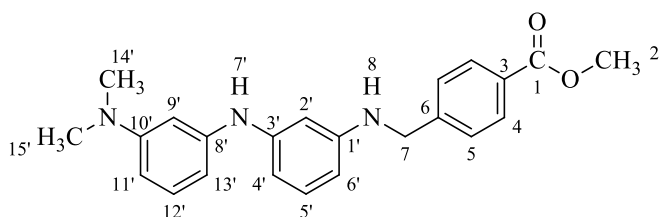
100 4-(3'-Aminophenylamino)methylbenzoesäuremethylester



4-(3'-Nitrophenylamino)methylbenzoesäuremethylester (256 mg, 0,90 mmol, 1 Äq) wurde mit Zinndichlorid monohydrat (990 mg, 4,35 mmol, 4,83 Äq) in Methanol (8 mL) gelöst, dann Eisessig (6 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 65°C erhitzt bis nach DC-Analyse keine Nitroverbindung nachgewiesen werden konnte. Das Gemisch wurde durch Filtration von Feststoffen befreit, neutralisiert mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung zur Ausfällung der Zinnsalze und abgesaugt. Der Filterkuchen wurde mit warmem Essigester ausgewaschen und die Mutterlauge extrahiert mit Essigester (3 mal 20 mL). Nach Entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck wurde die gewünschte Verbindung in Form eines hellbraunen Öls, das nach Unterkühlung im Eisbad erstarrte, erhalten. Die Ausbeute betrug 99 %

Masse:	230 mg
Summenformel:	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂
Molgewicht:	256,2997
R _f (Silica, EE/Tol 1:2):	0,35
SMP:	120—122°C (lit. 125—126 °C [141])
Masse:	gefunden 257,1279 [M+H] ⁺ ; berechnet 257,1285 (C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₂ ⁺)
¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	8.05—7.92 (AA'XX', 2H), 7.49—7.32 (AA'XX', 2H), 6.95 (t, J = 7,9 Hz, 1H), 6.11—6.02 (m, 2H), 5.94 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 4.37 (s, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.83—3.42 (bm, 2H).

103 4-(3'-(3''-(Dimethylamino)phenyl)aminophenyl)aminomethylbenzoesäuremethylester

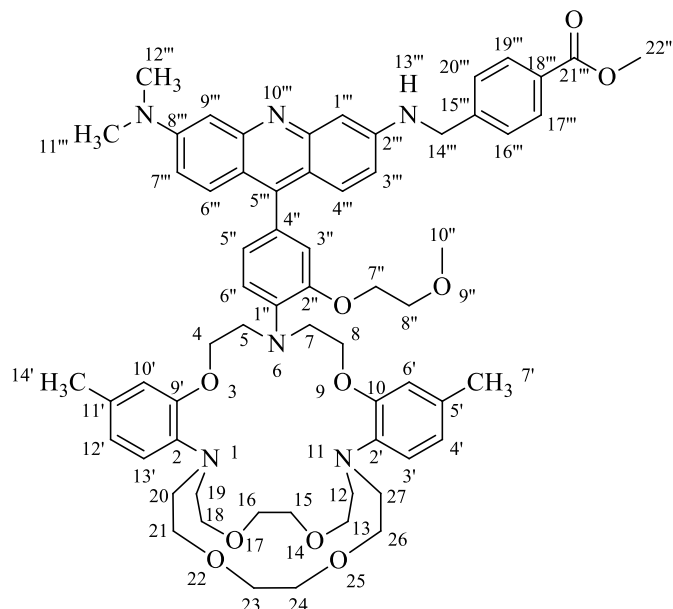


Eine Mischung aus 3,5-Lutidin (48,0 mg, 0,45 mmol, 1,7 Äq), Hexansäure (34,4 mg, 0,30 mmol, 1,13 Äq) und Kupferdiacetat (3,0 mg, 17 μ mol, 0,06 Äq) wurde in Dichlormethan (3 mL) gelöst und für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Hierzu wurde eine Lösung aus 4-(3'-Aminophenylamino)methylbenzoesäuremethylester (67,2mg, 0,26 mmol, 1 Äq) und *N,N*-Dimethylaminophenylboronsäure (57,3 mg, 0,35 mmol, 1,32 Äq) in Dichlormethan (2 mL) gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur an Luft gerührt, bis nach DC-Analyse eine neue unpolare Verbindung die Hauptkomponente darstellte. Dies war nach 72 Stunden der Fall, wobei weitere 8 h Rühren keine Änderung mehr zeigten. Das Gemisch wurde durch Filtration von Feststoffen befreit, und mit Toluol/Essigester an Silica chromatographisch aufgetrennt. Das gewünschte Produkt wurde dabei als zweite eluierende Fraktion erhalten in Form einer nahezu farblosen, in Lösung leicht grünlich fluoreszierenden, Öls gewonnen in einer Ausbeute von 41 %. Ein nicht umgesetzter Anteil der Anilinkomponente konnte als dritte eluierende Fraktion zum Teil (15 mg) wiedergewonnen werden.

Masse:	40,0 mg
Summenformel:	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O ₂
Molgewicht:	375,4635
R _f (Silica, EE/Tol 1:5):	0,11
IR ν /cm ⁻¹ :	3337, 3014, 2969, 2926, 2854, 1739, 1606, 1510, 1434, 1368, 1275, 1228, 1215, 1151, 1106, 1018, 755.
HR-ESI-MS (m/z):	gefunden 376,2024 [M+H] ⁺ ; berechnet 376,2020 (C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O ₂ ⁺)
¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ /ppm:	8.06—7.93 (AA'XX', 2H, H-4), 7.42 (AA'XX', JAX = 8.2 Hz, 2H, H-5), 7.08 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H-12'), 7.04 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H-5'), 6.47—6.34 (m, 3H, H-2', H-4', H-9', H-11', H-13'), 6.19 (dd, J = 8,2, 2,6 Hz, 1H, H-6'), 5.60 (s, 1H, NH), 4.37 (s, 2H, H-7), 3.92 (s, 3H, H-2), 2.90 (s, 4H, H-14', H-15').
¹³ C NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ :	166.98 (C1), 151.48 (C-10'), 148.86 (C-1'), 145.05 (C-6), 144.71 (C-3'), 143.77 (C-8'), 130.07 (C5'/C12'), 129.96 (2C, C-4), 129.77 (C5'/C12'), 129.04 (C-3), 127.13 (2C, C-5), 107.56 (C-4', C-9'), 106.17 (C11'/C13'), 105.75 (C-6'), 103.12 (C11'/C13'), 101.63 (C-2'), 52.09 (C-2), 47.95 (C-7), 40.78 (C-14', C-15').

106 V1 TAK-Diaminoacridin

4''(8'''-Dimethylamino-2''''((18'''-methyloxycarbonyl-13'''-phenyl)methylen)amino)acridin-5''-yl)-2''-(9''-Oxabutyloxy)phenyl)-1,6,11-triaza-3,9,14,17,22,25-hexaoxa-2(1',2')(4'-methylbenzena)-10(8',9')(14'-methylbenzena)bicyclo(9.8.8)heptacosaphan



Triazakryptand-Aldehyd (28,3 mg, 39 μmol , 1 $\text{\AA}q$) und 4-(3'-(3''-(Dimethylamino)phenyl)aminophenyl)aminomethylbenzoesäuremethylester (15,6 mg, 42 μmol , 1,06 $\text{\AA}q$) wurden in Dichlormethan (5 mL) gelöst und Hexansäure (1 mL) zugegeben. Das Dichlormethan wurde anschließend unter reduziertem Druck bei 50°C entfernt. Das verbleibende Gemisch wurde dann für 18 h bei 90°C an Luft gerührt. Nach Abkühlen wurde das Gemisch auf gesättigte Natriumcarbonatlösung gegeben (15 mL), der entstehende Niederschlag abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Der harzige Filterkuchen wurde anschließend mit Dichlormethan ausgewaschen. Die Mutterlauge wurde mit Essigester (2 mal 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über Natriumcarbonat und Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck Lösemittel entfernt. Es verblieben 31,9 mg eines orangen Harzes, das sich lediglich in Alkanen und Wasser nicht löste. Die verdünnten Lösungen des Harzes fluoreszierten leicht grüngelb, auf saurem Kieselgel fluoreszierte die Substanz gelborange. Ohne basische Zusätze war per DC keine Auftrennung zu erreichen. Per Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Chloroform wurde aus dem Rohprodukt das gewünschte Produkt erhalten, indem nach Elution aller anderen Substanzen mit iso-Propanol/ Triethylamin (30:1) eluiert wurde. Als zweite eluierende Fraktion wurde ein leicht grün fluoreszierendes, gelborangenes Produkt erhalten in einer Ausbeute von 18 %. Die Substanzeigenschaften entsprechen dabei der ersten Synthese.

Masse:	7,5 mg
Summenformel:	$\text{C}_{63}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{O}_{10}$
Molgewicht:	1076,3112
HR-ESI-MS (m/z):	gefunden 539,2885 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 1099,5515 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; berechnet 1099,5515 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 539,2884 ($\text{C}_{63}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_{10}^{2+}$).
R_f (Silica, DCM/MeOH 1:10):	0,1—0,2
LC-MS:	539,4 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 360,0 $[\text{M}+3\text{H}]^{3+}$

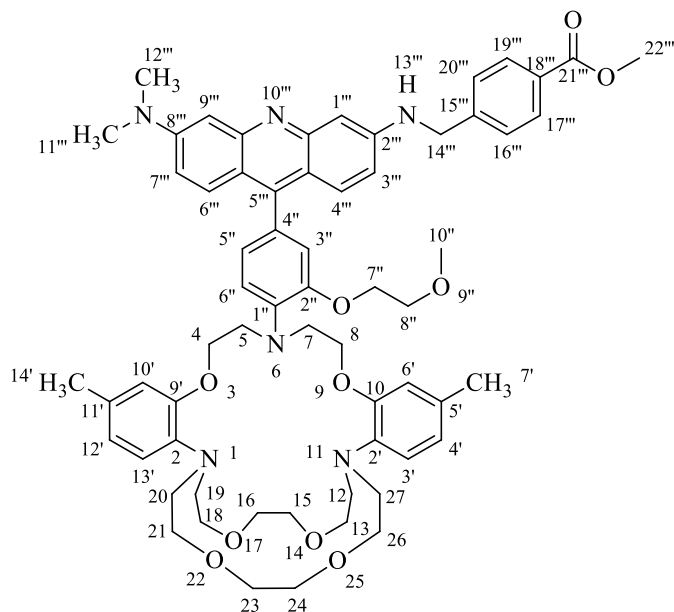
IR ν/cm^{-1} : 3271, 2927, 2852, 1734, 1718, 1700, 1684, 1653, 1635, 1598, 1559, 1539, 1507, 1458, 1448, 1419, 1353, 1279, 1227, 1168, 1111, 1051, 875, 812, 668.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8.02 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, H-17''', H-19'''), 7.60 (bs, 1H, H-13'''), 7.48 (m, 4H, H-16''', H-20'''), 7.44 (d, $J = 9,9$ Hz, 1H), 6.93 (dd, $J = 9,7, 2,4$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 7,9$ Hz, 3H), 6.86–6.84 (m, 3H), 6.70 (dd, $J = 9,1, 2,2$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 6.65 (d, $J = 1,2$ Hz, 2H, H-6', H-10'), 4.61 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H, H-14'''), 4.17 – 4.13 (m, 6H), 4.12–4.08 (m, 4H), 3.90 (s, 3H, H-19'), 3.80–3.78 (m, 2H), 3.74–3.70 (m, 8H), 3.67 – 3.60 (m, 9H), 3.48–3.43 (m, 6H), 3.34–3.29 (m, 4H), 3.23 (s, 6H, H-11''', H-12'''), 2.26 (s, 6H, H-7', H-14').

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 166.74, 153.10, 150.94, 138.17, 132.44, 130.22, 127.76, 121.51, 121.10, 119.90, 113.93, 71.22, 71.07, 69.99, 67.14, 59.19, 53.72, 52.89, 52.16, 51.74, 50.95, 40.39, 31.95, 29.73, 29.39, 22.72, 21.15, 14.16.

edHSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C-NMR}$ (600/151 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 130.30, 128.03, 95.16, 129.81, 129.81, 129.81, 114.91, 121.55, 115.40, 123.34, 122.85, 113.78, 121.23, 113.94, 47.38, 67.46, 67.14, 52.89, 52.24, 71.03, 70.06, 71.03, 50.95, 53.70, 59.21, 53.70, 40.42, 21.15.

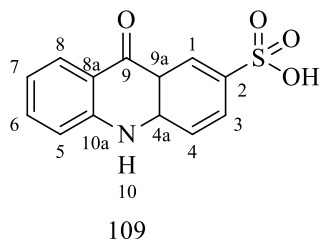
HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C-NMR}$ (600/151 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 142.73, 130.29, 129.82, 154.23, 116.91, 132.63, 153.29, 130.05, 123.95, 115.27, 138.27, 114.09, 121.13, 138.27, 153.29, 166.90, 71.14, 50.96, 71.14, 50.96, 40.40, 59.41, 40.40, 154.23, 21.15, 113.86, 121.13, 132.63, 21.15.



Triazakryptand-Aldehyd (12,0 mg, 16,6 μmol , 1 Äq) und 4-(3'-(3''-(Dimethylamino)phenyl)aminomethyl)benzoesäuremethylester (6,5 mg, 17,3 μmol , 1,05 Äq) wurden in Dichlormethan (5 mL) gelöst und Hexansäure (0,5 mL) zugegeben. Das Dichlormethan wurde anschließend unter reduziertem Druck bei 50°C entfernt. Das verbleibende Gemisch wurde dann für 72 h bei 180°C an Luft gerührt. Nach Abkühlen wurde das Gemisch auf gesättigte Natriumcarbonatlösung gegeben (15 mL), der entstehende Niederschlag abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Der harzige Filterkuchen wurde anschließend mit Dichlormethan ausgewaschen. Die Mutterlauge wurde mit Essigester (2 mal 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über Natriumcarbonat und Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck Lösemittel entfernt. Es verblieb ein oranges Harz, das sich lediglich in Alkanen und Wasser nicht löste. Die verdünnten Lösungen des Harzes fluoreszierten leicht grüngelb, auf saurem Kieselgel fluoreszierte die Substanz gelborange. Ohne basische Zusätze war per DC keine Auftrennung zu erhalten. Die Substanz wurde an Kieselgel mit Chloroform/Ethanol/Triethylamin chromatographisch gereinigt. Die dritte eluierende Fraktion zeigte über HRMS die gewünschte Substanz. Zur Entfernung von Resten an Hexansäure wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert. So konnte die gewünschte Substanz als viskoses oranges Öl in einer Ausbeute von 5,5 mg, 30,7%, erhalten werden. Für spektroskopische Zwecke wurde die Verbindung über präparative HPLC gereinigt.

Masse:	5,5 mg
R_f (Silica, DCM/MeOH 1:10):	0,1—0,2
HR-ESI-MS (m/z):	gefunden 539,2885 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 1099,5515 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; berechnet 1099,5515 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 539,2884 ($\text{C}_{63}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_{10}^{2+}$).
IR ν/cm^{-1} :	3271, 2927, 2852, 1734, 1718, 1700, 1684, 1653, 1635, 1598, 1559, 1539, 1507, 1458, 1448, 1419, 1353, 1279, 1227, 1168, 1111, 1051, 875, 812, 668.

109 9(10*H*)-Acridon-2-sulfonsäure



N-Phenylanthranilsäure (2,70 g, 12,5 mmol, 1 Äq) wurde im Erlenmeyerkolben in Schwefelsäure aufgelöst und für 3 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach abkühlen wurde über eine Fritte filtriert, auf Eiswasser (100 mL) gegeben und erneut filtriert. Die Mutterlauge wurde anschließend bis zur vollständigen Fällung in kleinen Portionen mit festem Calciumcarbonat versetzt. Das Salz löste sich dabei, woraufhin ein neuer Feststoff ausfiel. Nach Absaugen wurde die Mutterlauge mit konzentrierter Salzsäure auf pH1 gebracht, und auf etwa ein Viertel des Volumens bei 90°C eingengt. Der Ausfallende Feststoff wurde abgesaugt und im Exsiccatorgetrocknet. So konnte das gewünschte Produkt so als hellgelber Feststoff erhalten werden in einer Ausbeute von 42 %. Die Substanz fluoresziert in Wasser und DMSO, sowie auf Silicagel, intensiv blau bereits im Tageslicht.

SMP: 318—319 °C (lit. 318 °C [38])

Masse: 1,45 g

Summenformel: C₁₃H₁₁NO₄S

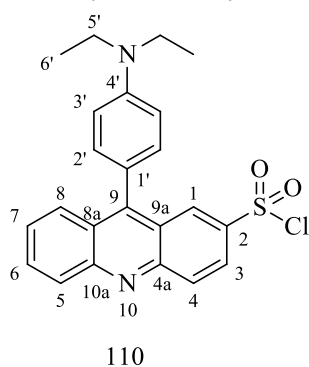
Molgewicht: 277,2957

R_f(Tol/EE/AcOH 1:1:0,1): 0,1—0,15

¹H-NMR (600 MHz, D₂O) δ/ppm: 7.85 (m, 1H, H-1), 7.56 (ddd, J= 8,68, 1,99, 1,12 Hz, 1H, H-3), 7.11 (ddd, J= 7,97, 2,36, 1,16 Hz, 1H, H-8), 7.05 (AA'XX', 1H, H-6), 6.69 (dd, J= 8,55, 2,28 Hz, 1H, H-4), 6.60 (AA'XX', 1H, H-7), 6.44 (dd, J= 8,11, 1,98 Hz, 1H, H-5).

¹³C-NMR (150 MHz, D₂O) δ/ppm: 177.13 (C-9), 140.37 (C-4a), 138.86 (C-10a), 135.15 (C-2), 134.12(C-6), 129.77 (C-3), 124.15 (C-8), 122.94 (C-1), 122.29(C-7), 118.27 (C-8a), 117.81 (C-4), 117.04 (C-9a), 116.41 (C-5).

110 9-(*N,N*-Diethylanilin-4-yl)acridin-2-sulfonsäurechlorid



In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurde 2-Acridonsulfonsäure (101 mg, 0,36 mmol, 1 Äq) mit Diethylanilin (84 mg, 0,56 mmol, 1,55 Äq) gemischt, dann Diphenylether (0,5 mL) zugegeben und zuletzt mit Phosphoroxychlorid versetzt (0,2 mL). Das Gemisch wurde für 18 Stunden auf 104°C erhitzt, dann langsam auf gekühlte, gesättigte Natriumcarbonatlösung gegossen. Dabei fielen rote Kristalle aus. Nach Waschen mit Wasser (5x 10 mL) und Petrolether (3x 20 mL) wurde das benannte

Produkt in einer Ausbeute von 14,6 % erhalten. Die Kristalle waren von ausreichender Qualität für Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall.

Molgewicht: 424,9430
R_f (Toluol/Ethanol 9:1): 0,0
SMP: 185—188 °C (Zersetzung)
LC-MS: 407,1 (hydrolysierte Sulfonsäure +H⁺)
IR ν/ cm⁻¹: 3443 b, 3060, 2971, 2924, 2853, 2582, 1632, 1601 s, 1573, 1523, 1473, 1414, 1375, 1354, 1264, 1170 s, 1092, 1031, 825, 793.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃+HOAc, edHSQC, HMBC) δ/ppm (110): 8.79 (s, 1H, H-1), 8.66 (m, 1H, H-4), 8.49 (d, ³J= 7,0 Hz, 1H, H-5), 8.26 (dd, ³J= 9,25, ⁴J= 2,17, 1H, H-3), 8.11 (d, ³J= 8,40 Hz, 1H, H-8), 7.97 (AA'XX', 1H, H-6), 7.61 (AA'XX', 1H, H-7), 7.37 (AA'XX', 2H, H-2'), 6.93 (bm, 2H, H-3'), 3.53 (q, ³J= 7.15 Hz, 4H, H-5'), 1.32 (t, ³J= 7,17 Hz), 2.17 (3H, HOOC-H₃).

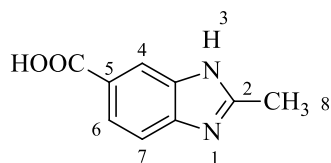
110a: 8.95 (s, 1H), 8.83 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.55 (dd, J = 9.0, 1.8 Hz, 1H), 8.22 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.07 (ddd, J = 8.3, 6.7, 1.3 Hz, 1H), 7.67 (ddd, J = 8.9, 6.7, 1.1 Hz, 1H), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 6.92 (m, 2H).

Verbindungen 110 und 110a im Verhältnis 4:1 per Integration 7.38—7.36/7.44—7.43.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃+HOAc, edHSQC, HMBC) δ/ppm: 149.26 (C-4'), 147.30 (C-4a), 144.29 (C-2), 134.09 (2C, C-6, C-5), 132.85 (C-2'), 130.55 (C-1), 128.53 (C-8), 127.51 (C-7), 126.23 (C-3), 125.53 (C-8a), 124.44 (C-9a), 123.45 (C-9), 111.66 (C-3'), 44.77 (C-5'), 12.72 (C-6').

HMBC/HSQC-NMR (600 MHz, CDCl₃+HOAc, edHSQC, HMBC) δ/ppm: 148.51 (C-10a), 121.23 (C-4).

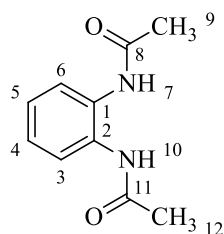
115 2-Methyl-1*H*-benzimidazol-5-carbonsäure



3,4-Diaminobenzoesäure (1,52 g, 9,99 mmol, 1 Äq) wurde in Ethanol (15,2 g) suspendiert und Methylglyoxaldimethylacetal (1,2 g, 10,1 mmol, 1,01 Äq) zugegeben. Anschließend wurde konzentrierte Salzsäure (150 mg) zugegeben und für 6 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fielen farblose Nadeln aus, die abgesaugt und mehrfach mit eiskaltem Ethanol gewaschen wurden. Entgegen der erwarteten 6-Methyl-4,7-Chinoxalincarbonsäure wurde das benannte Produkt 125 in einer Ausbeute von 31 % gefunden.

Masse: 537 mg
Molgewicht: 176,1720
Summenformel: C₉H₈N₂O₂
SMP: Zersetzung ab 303°C (lit. 304°C [143])
IR v/cm⁻¹: 1696, 1400, 1329, 1231 s, 1192, 1165, 909, 850.
¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 8.22 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 7.96 (dd, J = 8,5, 1,5 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 2.65 (s, 3H).

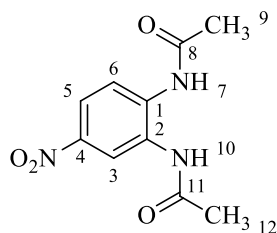
118 *N,N'*-Diacetylphenylen-1,2-diamin



Ortho-Phenyldiamin (1,081 g, 10 mmol, 1 Äq) wurde in einem 50 mL Rundkolben in Chloroform (15 mL) gelöst, und unter Rühren Acetanhydrid (2,246 g, 22 mmol, 2,2 Äq) zugetropft. Die Lösung wurde für 12 Stunden im Eisbad gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt, zweimal mit gesättigter Bicarbonatlösung (10 mL) und Wasser (10 mL) gewaschen, um das Produkt in 58 % Ausbeute (1,114 g) zu erhalten.

Summenformel: C₁₀H₁₂N₂O₂
Molgewicht: 192,2145
SMP: 183—184 °C (lit. 183—185 °C [1144])
R_f (Toluol/Ethanol 9:2, Silica): 0,57
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8.97 (s, 2H, H-7, H-10), 7.35 (dt, ³J= 7,4 Hz, ⁴J=3,7 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.05 (2 dd, ³J=6,2 Hz, ⁴J= 2,0 Hz, 2H, H-4, H-5), 2.05 (d, ⁴J=1,0 Hz, 6H, H-9, H-12).

119 *N,N'*-Diacetyl-4-nitrophenylen-1,2-diamin



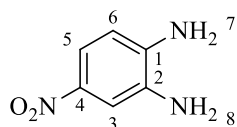
N,N'-Diacetylphenylen-1,2-diamin (1,311 g, 6,8 mmol, 1 Äq) wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst (0,7 mL) und auf 0 °C gekühlt. Dann wurde eine Mischung aus konzentrierter Salpetersäure (0,60 mL, 0,960 g, 15 mmol, 2,24 Äq) und Schwefelsäure (0,7 mL) langsam zugegeben. Nach 20 Minuten wurde die Mischung auf 500 mL Eiswasser gegeben. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Eiswasser (100 mL) gewaschen, um das Produkt in 74 % Ausbeute zu erhalten.

Summenformel: $C_{10}H_{11}N_3O_4$
 Molgewicht: 237,2120
 SMP: 225—227 °C (lit 227 °C [145])

R_f (Toluol/Ethanol 9:2, Silica): 0,57.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 9.65 (d, $^4J=1,6$ Hz, 1H, H-7, H-10), 8.49 (t, $^4J=1,6$ Hz, 1H, H-3), 8.01 (d, $^4J=1,5$ Hz, 2H, H-5, H-6), 2.15 (s, 3H, H-12), 2.13 (s, 3H, H-9).

120 4-Nitrophenylen-1,2-diamin

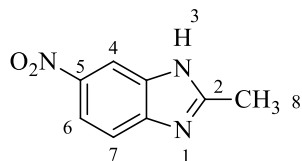


N,N'-Diacetyl-4-nitrophenylen-1,2-diamin (39,5 mg, 0,17 mmol, 1 Äq) wurde zu Natriumhydroxidlösung (25 %-ig, 2 mL) gegeben. Die Lösung wurde für 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurden feine, braune Nadeln abgesaugt und mehrmals mit Wasser (5 mL) und eiskaltem Toluol (5 mL) gewaschen, um das Produkt in 94 % Ausbeute zu erhalten (24,4 mg) zu erhalten.

Summenformel: $C_6H_7N_3O_2$
 Molgewicht: 153,1387
 SMP: 240—241 °C (lit. 239 °C [146])
 R_f (Toluol/Ethanol 5:1, Silica): 0,27
 IR ν/cm^{-1} : 3561, 2918, 1664, 1629, 1592, 1515, 1471, 1440, 1388, 1336, 1313, 1279, 1218, 1126, 1065, 1025, 942, 878, 827, 810.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 8.08 (d, $^4J=2,4$ Hz, 1H, H-3), 7.66 (dd, $^3J=8,7$ Hz, $^4J=2,4$ Hz, 1H, H-5), 7.17 (d, $^3J=8,8$ Hz, 1H, H-6), 2.37 (bs, 4H, H-7, H-8).

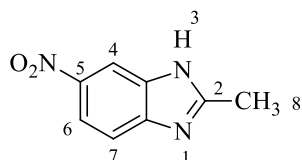
122 2-Methyl-5-Nitrobenzimidazol V1



4-Nitro-1,2-phenylendiamin (230,2 mg, 1,50 mmol, 1Äq) wurde in Ethanol gelöst und mit konzentrierter Salzsäure (2 mL) versetzt. Anschließend wurde Methylglyoxaldimethylacetal (223,5 mg, 1,89 mmol, 1,26 Äq) zugetropft. Das Gemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Neutralisation mit wäßriger Natronlauge (2 molar) fiel das benannte Produkt in Form rötlich-gelber Nadeln aus, die abgesaugt und fünfmal mit eiskaltem Ethanol gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug dabei 54 %, die Struktur würde über Röntgenbeugungsexperimente ermittelt, die weiteren experimentellen Daten stimmen mit der Literatur überein [142]. Das erwartete Produkt, 2-Methyl-6-nitrochinoxalin, konnte so nicht erhalten werden.

Masse:	145 mg
Summenformel:	C ₈ H ₇ N ₃ O ₂
Molgewicht:	177,1601
SMP:	209—210 °C (lit. 211—212 °C [142])
R _f (Silica, EE):	0,20
HR-ESI-MS (m/z):	gefunden: 178,0612 [M+H] ⁺ , berechnet 178,0611 [C ₈ H ₈ N ₃ O ₂] ⁺
IR v/ cm ⁻¹ :	3104, 2922, 2359, 1631, 1593, 1510, 1471, 1443, 1336, 1310, 1267, 1220, 1177, 1123, 1065, 1025, 982, 943, 877, 821.
¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	8.31 (d, J = 2,3 Hz, 1H), 7.99 (dd, J = 8,8, 2,1 Hz, 1H), 7.47 (d, J = 8,8 Hz, 1H), 2.54 (s, 4H).

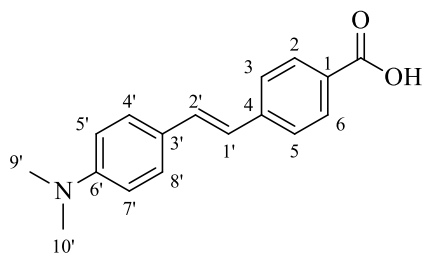
122 2-Methyl-5-Nitrobenzimidazol V1



4-Nitro-1,2-phenylendiamin (231 mg, 1,50 mmol, 1Äq) wurde in Methanol gelöst und mit Eisessig (1 mL) versetzt. Anschließend wurde Methylglyoxaldimethylacetal (225 mg, 1,90 mmol, 1,26 Äq) zugetropft. Das Gemisch wurde für 5 Minuten zum Sieden erhitzt, anschließend für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser (15 mL) und 24-stündigem Stehen fiel das Produkt in Form helloranger Nadeln aus, die abgesaugt und fünfmal mit eiskaltem Ethanol gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug dabei 52 %. Die Daten stimmen mit der Variante über Salzsäure überein.

Masse:	138 mg
SMP:	208—210 °C (lit. 211—212 °C [142])
R _f (Silica, EE):	0,20
¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ/ppm:	8.31 (d, J = 2,3 Hz, 1H), 7.99 (dd, J = 8,8, 2,1 Hz, 1H), 7.47 (d, J = 8,8 Hz, 1H), 2.54 (s, 4H).

130 4-(4'-*N,N*-Dimethylaminophenyl)ethen-2-ylbenzoesäure



Ein Schlenkcolben wurde über dem Bunsenbrenner ausgeheizt und im Stickstoffstrom abgekühlt. Darin wurde 4-(Dimethylamino)benzaldehyd (620 mg, 4,16 mmol, 1Äq) in absolutem *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) gelöst und mit 4-(Diethoxyphosphonyl)methylcarbonsäuremethylester (1,14 g, 3,99 mmol, 0,96 Äq) versetzt. Die Lösung wurde im Eisbad auf 5°C gekühlt. Dann wurde in fünf Portionen über 30 Minuten Kalium-*tert*-butanolat (1,05 g, 9,0 mmol, 2,2 Äq) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und über Nacht gerührt für insgesamt 16 Stunden. Dann wurde durch Zugabe von 25 mL die Reaktion beendet und ein gelber Feststoff ausgefällt. Nach Absaugen und dreimaligem Waschen mit Wasser sowie eiskaltem Ethanol wurde der Methylester als Zwischenprodukt erhalten und durch Erhitzen in ethanolischer Kalilauge zur Carbonsäure verseift. Durch Neutralisation der Lösung mit 2 molarer wässriger Salzsäure wurde das gewünschte Produkt in Form eines hellgelben, intensive fluoreszierenden Farbstoffs erhalten. Die Verbindung liegt dabei in Chloroform-Lösung für die NMR-Spektroskopie und in der DC-Analyse als *E/Z*-Gemisch vor. Die Ausbeute beträgt 61 %.

Summenformel:	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂
Molgewicht:	267,3224
Masse:	685 mg
SMP:	230—231 °C (Zersetzung) (lit. 230[147])
R _f (Silica, EE/Tol 1:2 +NEt ₃):	0,10 (grüne Fluoreszenz bei 366 nm)
R _f (Silica, EE/Tol 1:2):	0,41
IR ν/ cm ⁻¹ :	3003, 2345, 1696, 1563 ss, 1406 ss, 1042, 1012, 958, 922, 807, 784.
¹ H-NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ/ppm (<i>E</i> -Form):	7.90 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 16,4 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 16,4 Hz, 1H), 6.73 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 2.95 (s, 6H).

Dextran-Modifikationen

Generelle Synthesvorschrift

126/127 Vorschrift 1, Tosylierung von Dextran

In einem Rundkolben (50-100 mL) wurde Dextran mit N,N-Dimethylaminopyridin und Tosylchlorid versetzt. Das Feststoffgemisch wurde in absolutiertem DMF suspendiert. Anschließend wurde die entsprechende Base (126: Triethylamin oder Hünig's Base; 127: Pyridin) über 5-10 Minuten zugetropft.

Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde die Lösung mit dem doppelten Volumen Acetonitril (Variante A) oder Ethanol (96%, Variante B) versetzt, bis die Fällung vollständig war. Anschließend wurde der Feststoff abgenutscht und dreimal mit Acetonitril oder Ethanol gewaschen. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, über eine Fritte filtriert und erneut mit 40 mL Acetonitril oder Ethanol pro 1g Edukt gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und dreimal mit je 10 mL Acetonitril oder Ethanol, dann Essigester und abschließend Petrolether gewaschen.

131 Vorschrift 2, Diethylentriamin Substitution an Dextran:

Tosyliertes Dextran wurde in Wasser gelöst, etwa 5 mL pro 1 g, und mit einer 10 %-igen Lösung aus Diethylentriamin in Wasser versetzt. Die Lösungen wurden nach 24 Stunden mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Acetonitril oder Ethanol zur vollständigen Fällung gebracht.

Der Niederschlag wurde über eine Fritte abgesaugt, mit ACN oder Ethanol dreimal gewaschen und erneut in Wasser aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und die wässrige Lösung erneut mit etwa 40 mL Acetonitril oder Ethanol pro 1g Edukt gefällt. Der Feststoff wurde wieder abgesaugt und je dreimal mit 10 mL Acetonitril, Ethanol und Ethylacetat gewaschen.

Der erhaltene Feststoff wurde in Wasser gelöst und im Hochvakuum lyophilisiert bis zur Gewichtskonstanz.

126-P10-1

Dextran 6 (2,40 g, 0,4 mmol, 1 Äq), Tosylchlorid (786 mg, 4,0 mmol, 10 Äq), Pyridin (1,0 mL, trocken), DMAP (25 mg), 50 mL DMF, 24 Stunden: 2,25 g farbloses Polymer.

Substitution: 3,5 Äq Pyridinium, 0,76 Tosyl

R_f(RP-Silica, Wasser/Methanol/AcOH 6:1:0,3): 0,65

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ/ppm: 8.77 (dd, J = 6,7, 1,2 Hz, 6,86 H), 8.62 (tt, J = 7.9, 1.6 Hz, 3,48 H), 8.07 (ddd, J = 8,2, 5,2, 1,5 Hz, 7,18 H), 7.90 (s, 9H, DMF), 7.64 (AA'XX', 1,47H), 7.32 (AA'XX', J_{AX} = 8,1 Hz, 1,47 H), 5.30 (t, J = 4,6 Hz, 1,29 H), 4.95 (d, J = 3.7 Hz, 36H), 3.96 (dd, J = 11,0, 4,1 Hz, 32H), 3.92—3.86 (m, 34H), 3.85—3.78 (m, 7,65 H), 3.76—3.66 (m, 72H), 3.62 (dd, J = 12,7, 6,5 Hz, 5H), 3.55 (dd, J = 9,7, 3,6 Hz, 32H), 3.50 (t, J = 9,5 Hz, 30H), 3.40 (t, J = 9,5 Hz, 3,09 H), 2.98 (s, 30H, DMF), 2.83 (d, J = 0.8 Hz, 30H, DMF), 2.69 (s, OH), 2.35 (s, 2,46 H).

¹³C-NMR (101 MHz, D₂O) δ/ppm: 164.88 (DMF), 147.13 (*para*-CH_{Pyridyl}), 142.34 (*para*-Tosyl-C), 141.07(*ortho*-CH_{Pyridyl}), 139.39 (*ipso*-Tosyl-CSO₂-), 129.38 (*meta*-Tosyl-CH), 127.37 (*meta*-CH_{Pyridyl}), 125.30 (*ortho*-Tosyl-CH), 98.13 (anomerer C_{Dextran}), 97.64 (anomerer C_{Dextran}), 73.34, 73.03, 72.87, 71.76, 71.43, 71.34, 70.68, 70.11, 69.46, 69.18, 68.56, 65.46, 62.38, 60.41, 36.87 (DMF), 34.45, 31.34 (DMF), 20.44 (Tosyl-CH₃).

127-98-1

Dextran 6 (1,22g, 0,2 mmol, 1 Äq), Tosylchlorid (382 mg, 2,0 mmol, 10 Äq), *N,N*-Diisopropylethylamin (0,6 mL, trocken), DMAP (25 mg), 10 mL DMF, 24 Stunden: 1,1 g farbloses Polymer.

Substitution: 0,70 Tosyl

R_f(RP-Silica, Wasser/Methanol/AcOH 6:1:0,3): 0,65

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ/ppm: 7.90 (d, *J* = 7,7 Hz, 1,35 H), 7.59 (d, *J* = 8,3 Hz, 1,34 H), 7.27 (d, *J* = 8,0 Hz, 1,46 H), 6.78 (d, *J* = 7,8 Hz, 1,19 H), 5.23 (t, *J* = 4,7 Hz, 1H), 4.88 (d, *J* = 3,8 Hz, 27H), 3.94—3.78 (m, 55H), 3.69—3.59 (m, 64H), 3.52—3.38 (m, 52H), 3.33 (t, *J* = 9,5 Hz, 2H), 3.18—3.06 (m, 7H), 2.30 (s, 2,20 H), 1.24 (dd, *J* = 7,1, 4,5 Hz, 32H).

126-2A

Dextran 6 (6000g/mol, 200mg, 33,3 μmol), Lithiumchlorid (75 mg, 1,77 mmol), Pyridin (trocken, 30 μL), DMAP (1,0 mg), Tosylchlorid (32 mg, 167 μmol, 5,0 Äq) 2mL DMF, 24 Stunden: 263 mg farbloses Polymer, hygroskopisch.

Substitution: 1,07 Äq Pyridinium, 0,21 Tosyl

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ/ppm: 8.77 (dd, *J* = 6,7, 1,2 Hz, 2,31 H), 8.62 (tt, *J* = 7,9, 1,6 Hz, 1,07 H), 8.07 (ddd, *J* = 8,2, 5,2, 1,5 Hz, 2,23 H), 7.90 (s, 7,68 H, DMF), 7.64 (AA'XX', 0,42H), 7.32 (AA'XX', *J*_{AX} = 8,1 Hz, 0,40 H), 5.30 (t, *J* = 4,6 Hz, 1,25 H), 4.95 (d, *J* = 3.7 Hz, 36H), 3.96 (dd, *J* = 11,0, 4,1 Hz, 30,3H), 3.92—3.86 (m, 34,8H), 3.85—3.78 (m, 8H), 3.76—3.66 (m, 75,4H), 3.62 (dd, *J* = 12,7, 6,5 Hz, 4,4 H), 3.55 (dd, *J* = 9,7, 3,6 Hz, 32,9H), 3.50 (t, *J* = 9,5 Hz, 31,0H), 3.40 (t, *J* = 9,5 Hz, 3,5 H), 2.98 (s, 25H, DMF), 2.83 (d, *J* = 0.8 Hz, 24H, DMF), 2.35 (s, 0,62 H).

126-2B

Dextran 6 (6000g/mol, 200mg, 33,3 μmol), Pyridin (trocken, 30 μL), DMAP (1,0 mg), Tosylchlorid (32 mg, 167 μmol, 5,0 Äq), 24 Stunden: 254 mg farbloses Polymer, hygroskopisch.

Substitution: 2,44 Äq Pyridinium, 0,55 Tosyl

Maldi-TOF-MS (DHB, linear): 6204,5966, 6041,3901, 5880,0634, 5717,1426

5555,9093

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ/ppm: 8.77 (dd, *J* = 6,7, 1,2 Hz, 7,24 H), 8.62 (tt, *J* = 7,9, 1,6 Hz, 3,26 H), 8.07 (ddd, *J* = 8,2, 5,2, 1,5 Hz, 6,87 H), 7.90 (s, 29,3 H, DMF), 7.64 (AA'XX', 1,35 H), 7.32 (AA'XX', *J*_{AX} = 8,1 Hz, 1,43 H), 5.30 (t, *J* = 4,6 Hz, 1,01 H), 4.95 (d, *J* = 3.7 Hz, 36H), 3.96 (dd, *J* = 11,0, 4,1 Hz, 32,6H), 3.92—3.86 (m, 37,2H), 3.85—3.78 (m, 8,8H), 3.76—3.66 (m, 79,3H), 3.62 (dd, *J* = 12,7, 6,5 Hz, 4,4 H), 3.55 (dd, *J* = 9,7, 3,3 Hz, 35,3H), 3.50 (t, *J* = 9,5 Hz, 31,6H), 3.40 (t, *J* = 9,5 Hz, 3,5 H), 2.98 (s, 92H, DMF), 2.83 (d, *J* = 0.8 Hz, 86H, DMF), 2.35 (s, 1,64 H).

126-2C

Dextran 6 (6000g/mol, 200mg, 33,3 μ mol), Pyridin (trocken, 30 μ L), DMAP (1,0 mg), Tosylchlorid (38 mg, 194 μ mol, 6,0 \AA q) in 2mL DMF, 24 Stunden: 255 mg farbloses Polymer, hygroskopisch.

Substitution: 3,44 \AA q Pyridinium, 0,70 Tosyl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ /ppm: 8.77 (dd, $J = 6,7, 1,2$ Hz, 5,16 H), 8.62 (tt, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 2,44 H), 8.07 (ddd, $J = 8,2, 5,2, 1,5$ Hz, 5,09 H), 7.90 (s, 27,8 H, DMF), 7.64 (AA'XX', 1,19 H), 7.32 (AA'XX', $J_{\text{AX}} = 8,1$ Hz, 1,08 H), 5.30 (t, $J = 4,6$ Hz, 1,01 H), 4.95 (d, $J = 3.7$ Hz, 36H), 3.96 (dd, $J = 11,0, 4,1$ Hz, 32,6H), 3.92—3.86 (m, 37,2H), 3.85—3.78 (m, 8,8H), 3.76—3.66 (m, 79,3H), 3.62 (dd, $J = 12,7, 6,5$ Hz, 4,4 H), 3.55 (dd, $J = 9,7, 3,3$ Hz, 35,3H), 3.50 (t, $J = 9,5$ Hz, 31,6H), 3.40 (t, $J = 9,5$ Hz, 3,5 H), 2.98 (s, 92H, DMF), 2.83 (d, $J = 0.8$ Hz, 86H, DMF), 2.35 (s, 1,64 H).

126-4C

Dextran 6 (6000g/mol, 200mg, 33,3 μ mol), Pyridin (trocken, 30 μ L), DMAP (1,0 mg), Tosylchlorid (38 mg, 194 μ mol, 6,0 \AA q) in 4 mL DMF, 24 Stunden: 237 mg farbloses Polymer, hygroskopisch.

Substitution: 2,73 \AA q Pyridinium, 0,50 Tosyl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ /ppm: 8.77 (dd, $J = 6,7, 1,2$ Hz, 5,59 H), 8.62 (tt, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 2,65 H), 8.07 (ddd, $J = 8,2, 5,2, 1,5$ Hz, 5,49 H), 7.90 (s, 39,9 H, DMF), 7.64 (AA'XX', 1,10 H), 7.32 (AA'XX', $J_{\text{AX}} = 8,1$ Hz, 0,93 H), 5.30 (t, $J = 4,6$ Hz, 1,11 H), 4.95 (d, $J = 3.7$ Hz, 36H), 3.96 (dd, $J = 11,0, 4,1$ Hz, 30,6H), 3.92—3.86 (m, 35,5 H), 3.85—3.78 (m, 8,2 H), 3.76—3.66 (m, 74,6 H), 3.62 (dd, $J = 12,7, 6,5$ Hz, 4,3 H), 3.55 (dd, $J = 9,7, 3,3$ Hz, 31,7H), 3.50 (t, $J = 9,5$ Hz, 30,6H), 3.40 (t, $J = 9,5$ Hz, 3,2 H), 2.98 (s, 135H, DMF), 2.83 (d, $J = 0.8$ Hz, 128H, DMF), 2.35 (s, 1,43 H).

126-4B

Dextran 6 (6000g/mol, 200mg, 33,3 μ mol), Pyridin (trocken, 30 μ L), DMAP (1,0 mg), Tosylchlorid (32 mg, 167 μ mol, 5,0 \AA q) in 4 mL DMF, 24 Stunden: 254 mg farbloses Polymer, hygroskopisch.

Substitution: 2,23 \AA q Pyridinium, 0,50 Tosyl

MALDI-TOF-MS (DHB, linear): 5391,8, 5069,9, 4905,5, 4744,7, 4583,2, 4420,3.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ /ppm: 8.77 (dd, $J = 6,7, 1,2$ Hz, 4,49 H), 8.62 (tt, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 2,17 H), 8.07 (ddd, $J = 8,2, 5,2, 1,5$ Hz, 4,53 H), 7.90 (s, 39,9 H, DMF), 7.64 (AA'XX', 1,10 H), 7.32 (AA'XX', $J_{\text{AX}} = 8,1$ Hz, 0,93 H), 5.30 (t, $J = 4,6$ Hz, 1,11 H), 4.95 (d, $J = 3.7$ Hz, 36H), 3.96 (dd, $J = 11,0, 4,1$ Hz, 30,6H), 3.92—3.86 (m, 35,5 H), 3.85—3.78 (m, 8,2 H), 3.76—3.66 (m, 74,6 H), 3.62 (dd, $J = 12,7, 6,5$ Hz, 4,3 H), 3.55 (dd, $J = 9,7, 3,3$ Hz, 31,7H), 3.50 (t, $J = 9,5$ Hz, 30,6H), 3.40 (t, $J = 9,5$ Hz, 3,2 H), 2.98 (s, 135H, DMF), 2.83 (d, $J = 0.8$ Hz, 128H, DMF), 2.35 (s, 1,43 H).

127-5A

Dextran 6 (6000g/mol, 600mg, 100 μ mol), Triethylamin (trocken, 50 μ L, 360 μ mol), DMAP (2,0 mg, 16 μ mol), Tosylchlorid (32 mg, 250 μ mol, 2,5 \AA q) in 12 mL DMF, 6 Stunden, Fällung mit Acetonitril:

528 mg farbloses Polymer, hygroskopisch.

Substitution: 0,05 Tosyl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ /ppm: 7.99 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.64 (AA'XX', 0,11 H), 7.32 (AA'XX', $J_{\text{AX}} = 8,1$ Hz, 0,10 H), 7.31 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.98 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 5.30 (t, $J = 4,6$ Hz, 1,11 H), 4.95 (d, $J = 3.7$ Hz, 36H), 3.96 (dd, $J = 11,0, 4,1$ Hz, 33,3H), 3.92—3.86 (m, 38,0 H), 3.85—3.78 (m, 9,2 H), 3.76—3.66 (m, 80,6 H), 3.62 (dd, $J = 12,7, 6,5$ Hz, 6,1 H), 3.55 (dd, $J = 9,7, 3,3$ Hz, 35,1H), 3.50 (t, $J = 9,5$ Hz, 32,8H), 3.40 (t, $J = 9,5$ Hz, 3,9 H), 3.22—3.16 (m, 1,49 H, RN^+Et_3), 2.98 (s, 8H, DMF), 2.83 (d, $J = 0.8$ Hz, 7,3H, DMF), 2.39 (s, 0,12 H), 1.27 (t, $J = 7,3$ Hz, RN^+Et_3).

127-5D

Dextran 6 (6000g/mol, 600mg, 100 μ mol), Triethylamin (trocken, 50 μ L, 360 μ mol), DMAP (2,0 mg, 16 μ mol), Tosylchlorid (67 mg, 350 μ mol, 7,5 \AA q) in 12 mL DMF, 24 Stunden, Fällung mit Acetonitril:

460 mg farbloses Polymer, hygroskopisch.

Substitution: 0,60 Tosyl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ /ppm: 7.67 (AA'XX', 1,49 H), 7.35 (AA'XX', $J_{\text{AX}} = 8,1$ Hz, 1,08 H), 5.30 (t, $J = 4,6$ Hz, 1,17 H), 4.95 (d, $J = 3.7$ Hz, 36H), 3.96 (dd, $J = 11,0, 4,1$ Hz, 34,0H), 3.92—3.86 (m, 36,0 H), 3.85—3.78 (m, 9,0 H), 3.76—3.66 (m, 78,4 H), 3.62 (dd, $J = 12,7, 6,5$ Hz, 4,7 H), 3.55 (dd, $J = 9,7, 3,3$ Hz, 38H), 3.50 (t, $J = 9,5$ Hz, 30,3H), 3.40 (t, $J = 9,5$ Hz, 3,0 H), 3.22—3.16 (m, 9,1 H, RN^+Et_3), 2.98 (s, 204H, DMF), 2.83 (d, $J = 0.8$ Hz, 187H, DMF), 2.39 (s, 1,54 H), 1.27 (t, $J = 7,3$ Hz, RN^+Et_3).

131 DETA-Dextrane:

131-D98-2

Dextrantosylat (1,1 g), Diethylentriamin (3 mL), Wasser (30 mL): 905 mg farbloses Polymer.

Substitution: 0,5 Diethylentriamin-Einheiten

$R_f(\text{RP-Silica, Wasser/Methanol/AcOH } 6:1:0,3)$: 0,65 (Ninhydrin)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ /ppm: 5.31 (d, $J = 4,4$ Hz, 1H), 4.96 (d, $J = 3,7$ Hz, 36H), 4.08—3.85 (m, 70H), 3.85—3.80 (m, 4H), 3.71 (dd, $J = 18,6, 9,7$ Hz, 70H), 3,63 (dd, $J = 12,7, 6,5$ Hz, 3H), 3.56 (dd, $J = 9,7, 3,6$ Hz, 35H), 3.50 (t, $J = 9,5$ Hz, 34H), 3.41 (t, $J = 9,5$ Hz, 3H), 3.17 (t, $J = 6,0$ Hz, 0,47H), 2.99—2.88 (m, 0,43H), 2.85 (t, $J = 6,3$ Hz, 1,87H), 2.75 (t, $J = 6,8$ Hz, 1,96H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, D_2O) δ /ppm: 98.14, 97.68, 97.64, 73.36, 73.05, 72.89, 71.77, 71.44, 71.35, 70.70, 70.12, 69.51, 69.48, 69.44, 69.20, 68.57, 65.46, 62.40, 60.42, 48.65, 39.12.

131-D148-2

Dextran 6 (1,22g, 0,2 mmol, 1 Äq), Tosylchlorid (576 mg, 3,0 mmol, 15 Äq), *N,N*-Diisopropylethylamin (0,8 mL, trocken), DMAP (25 mg), 10 mL DMF, 24 Stunden: 1,3 g farbloses Polymer

Das erhaltene Polymer wurde direkt in die Aminolyse gegeben: Dextrantosylat (1,3 g), Diethylentriamin (3 mL), Wasser (30 mL): 755 mg farbloses Polymer.

Substitution: 1,9 Diethylentriamin-Einheiten

R_f(RP-Silica, Wasser/Methanol/AcOH 6:1:0,3): 0,65 (Ninhydrin)

MALDI-TOF-MS (HABA, linear): 7618,182, 6443,662, 5232,751, 4908,674, 4744,428, 5560,895.

¹H-NMR (300 MHz, D₂O) δ/ppm: 5.30 (d, J = 4,0 Hz, 1H), 4.95 (d, J = 3,7 Hz, 36H), 4.00—3.85 (m, 62H), 3.76—3.65 (m, 65H), 3.58—3.45 (m, 58H), 3.40 (t, J = 9,2 Hz, 33H), 3.15 (t, J = 6,2 Hz, 1,95 H), 2.93—2.85 (m, 1,73 H), 2.81 (ddd, J = 6,2, 4,0, 1,6 Hz, 5,65 H), 2.71 (dd, J = 7,0, 5,0 Hz, 5,89 H).

131-D5-2

Dextran 6 (600 mg, 0,1 mmol, 1 Äq), Tosylchlorid (95 mg, 0,5 mmol, 5 Äq), *N,N*-Diisopropylethylamin (0,15 mL, trocken), DMAP (10 mg), 10 mL DMF, 24 Stunden: 0,58 g farbloses Polymer

Das erhaltene Polymer wurde direkt in die Aminolyse gegeben: Dextrantosylat (0,58 g), Diethylentriamin (0,50 mL), Wasser (5 mL): 370 mg farbloses Polymer.

Substitution: 3,7 Diethylentriamin-Einheiten

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ/ppm: 5.31 (d, J = 4,4 Hz, 1,3H), 4.96 (d, J = 3,7 Hz, 36H), 4.03—3.83 (m, 71,7H), 3.84—3.82 (m, 7,9H), 3.79—3.65 (m, 77,5H), 3.63 (q, J = 7,1 Hz, 25,1 H, EtOH), 3.61—3.46 (m, 69,2H), 3.41 (m, 6,2H), 3.30—3.26 (m, 2,5 H), 3.20—3.16 (m, 4,0 H), 3.06—2.93 (m, 7,9 H), 2.91—2.86 (m, 7,5 H), 2.73 (t, J = 6,2 Hz, 7,8 H), 1.16 (t, J = 7,1 Hz, 25 H, EtOH).

131-D15-2

Dextran 6 (600 mg, 0,1 mmol, 1 Äq), Tosylchlorid (286 mg, 1,5 mmol, 15 Äq), *N,N*-Diisopropylethylamin (0,60 mL, trocken), DMAP (10mg), 10 mL DMF, 24 Stunden: 660 mg farbloses Polymer.

Das erhaltene Polymer wurde direkt in die Aminolyse gegeben: Dextrantosylat (660 mg), Diethylentriamin (0,50 mL), Wasser (5 mL), 24 Stunden: 610 mg farbloses Polymer.

Substitution: 4,2 Diethylentriamin-Einheiten

CHN-Analyse: gefunden C 40,34%, H 6,697%, N 2,36%

berechnet: C₂₃₈H₄₁₆N₁₂O₁₈₁ C 45,07, H 6,61, N 2,65 entsprechend 37 Glucose-Einheiten und 4 Diethylentriamin-Einheiten.

MALDI-TOF-MS (HABA, linear): 7236,032, 6059,540, 4925,225, 3953,734, 4275,693.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ/ppm: 5.31 (d, J = 4,4 Hz, 1,2H), 4.96 (d, J = 3,7 Hz, 36H), 4.03—3.83 (m, 67,1H), 3.84—3.82 (m, 8,2H), 3.79—3.65 (m, 78,7H), 3.63 (q, J = 7,1 Hz, 12,9 H, EtOH), 3.61—3.46 (m, 66,9H), 3.41 (m, 5,8H), 3.30—3.26 (m, 2,6 H), 3.20—3.16 (m, 4,2 H), 3.06—2.93 (m, 9,4 H), 2.91—2.86 (m, 8,4 H), 2.73 (t, J = 6,2 Hz, 9,3 H), 1.16 (t, J = 7,1 Hz, 12H, EtOH).

131-P10-2

Polymer 136-P10-1 Dextrantosylat (1,51 g), Diethylentriamin (1,50 mL), Wasser (15 mL)

Substitution: 7,6 Diethylentriamin-Einheiten

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ/ppm : 5.32 (d, $J = 4.3$ Hz, 1,4H), 4.97 (d, $J = 3.8$ Hz, 36H), 4.01— 3.87 (m, 70,0H), 3.86—3.82 (m, 7,1H), 3.79—3.68 (m, 79,5H), 3.67—3.60 (m, 6,3H), 3.56 (dd, $J = 9,7, 3,6$ Hz, 34,3H), 3.51 (t, $J = 9,5$ Hz, 34,9H), 3.47—3.38 (m, 8,5H), 3.29 (t, $J = 5,8$ Hz, 3,1H), 3.19 (t, $J = 6,0$ Hz, 6,7H), 3.08—2.95 (m, 15,5H), 2.94—2.89 (m, 16,8H), 2.84—2.79 (m, 18,9H).

Diethylentriaminodextran via Oxidation/Borch-Aminierung

124 Dextranaldehyd

In einem Braunglasrundkolben mit Magnetrührer wurde Dextran 6 (1,5 g, 0,25 mmol, 1 Äq) in Wasser gelöst und mit Natriumperodat (428 mg, 2 mmol, 8 Äq) versetzt. Nach 24 Stunden Rühren wurde langsam, bis zur ersten Fällung unter zunächst leichtem Rühren Ethanol zugetropft, dann ohne Rühren überschichtet mit Ethanol. Nach etwa 2 Stunden hatte sich der Niederschlag abgesetzt und es wurde erneut Ethanol überschichtet. Dies wurde noch einmal wiederholt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der erhaltene Feststoff wurde über eine Fritte abgesaugt und mit vier Portionen 80%-iger Ethanol/Wasser-Lösung gewaschen. Auf diesem Weg wurden 1,45 g farbloses Polymer erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ/ppm : 5.23 (t, $J = 4,4$ Hz, 1H), 5.14 (t, $J = 4,8$ Hz, 1H), 4.88 (d, $J = 3,7$ Hz, 34H), 3.94—3.78 (m, 63H), 3.75 (dd, $J = 12,2, 2,2$ Hz, 2H), 3.69— 3.59 (m, 64H), 3.48 (dd, $J = 9,7, 3,7$ Hz, 32H), 3.42 (t, $J = 9,5$ Hz, 27H), 3.37—3.29 (m, 2H).

125 Dextranoligo-diethylentriamin

Dextranaldehyd 134 (1,45 g, 0,24 mmol) wurde in möglichst wenig Wasser (5 mL) im Ultraschallbad gelöst und anschließend mit 10%-iger wässriger Diethylentriaminlösung (10 mL entsprechen 2 mL Diethylentriamin) versetzt. Nach Rühren für 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde Durch Zugabe von Ethanol (25 mL) eine farblose Substanz ausgefällt. Diese wurde erneut in Wasser gelöst (5 mL) und mit Ethanol gefällt (25 mL). Die wurde noch einmal wiederholt. Auf diesem Weg konnte das Polymer 135 erhalten werden in einer Ausbeute von 1,32 g, respektive 91 %.

Substitution: 1,67 Diethylentriamin-Einheiten
R_f(RP-Silica, Wasser/Methanol/AcOH 6:1:0,3): 0,65 (Ninhydrin)
MALDI-TOF-MS (HABA, linear): 6464,99, 5932,64, 5541,95, 4941,34, 4321,34, 3633,39.
IR ν/cm^{-1} : 3519, 3354, 2939, 2882, 1714, 1678, 1625, 1593, 1518 s,
1455, 1341, 1281, 1246, 1160, 1121, 1100, 1036.
¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ/ppm : 5.31 (t, J = 4,5 Hz, 1,4 H), 4.96 (d, J = 3,7 Hz, 36H), 3.97 (dd, J = 11,3, 4,6 Hz, 28H), 3.90 (ddd, J = 10,3, 4,5, 2,1 Hz, 28H), 3.85—3.79 (m, 6H), 3.78—3.66 (m, 62H), 3.56 (dd, J = 9,7, 3,7 Hz, 30H), 3.50 (t, J = 9,5 Hz, 28H), 3.45—3.34 (m, 4H), 3.16 (t, J = 6,1 Hz, 1,7H), 2.86 (dd, J = 5,8, 2,3 Hz, 2,44 H), 2.81 (q, J = 6.5 Hz, 9,21 H), 2.76—2.69 (m, 9,83 H).
¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ/ppm : 97.65, 73.36, 73.04, 71.80, 71.46, 71.36, 70.13, 69.47, 65.46, 60.41, 49.06, 48.35, 39.83, 39.26.

132 DETA-Dextran-4-(N,N-Dimethylamino-2-styryl)benzoesäureamid

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde DETA-Dextran 140-D148 (120 mg, 20 μ mol) in absolutem DMF suspendiert. Dann wurde 4-(4'-Dimethylamino-2-styryl)carbonsäure (10,2 mg, 38,1 μ mol) zugegeben, und im Ultraschallbad unter Stickstoffatmosphäre homogenisiert für 30 Minuten. Anschließend wurde PyBOP (19,5 mg, 38,1 μ mol) im Stickstoffgegenstrom zugegeben, mit einem Septum verschlossen und darüber Hünigs Base (0,05 mL) zugetropft. Die Suspension wurde für 24 Stunden gerührt, mit 0,5 mL Wasser überschüssiges Kupplungsreagens zersetzt und durch langsames Eintropfen von Ethanol (20 mL) ein gelber, feinkristalliner Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abgesaugt, in Wasser aufgenommen filtriert und erneut mit Ethanol (20 mL) gefällt und mit Ethanol (3x 20 mL) gewaschen.

Das gewünschte Polymer konnte als grünlich-gelber, feinkristalliner Feststoff nach Lyophilisieren erhalten werden in einer Ausbeute von 78%.

Masse: 98 mg

R_f(RP-Silica, Wasser/Methanol/AcOH 6:1:0,3): 0,65 (schwache, grüne Fluoreszenz)

MALDI-TOF-MS (HABA, linear): 7826,23, 6852,36, 6527,07, 6369,87, 6204,28, 6041,17, 5880,22, 5719,44

¹H-NMR (600 MHz, D₂O) δ /ppm: 7.74 (d, J = 8,2 Hz, 11H), 7.71 (d, J = 8,0 Hz, 8H), 7.62 (d, J = 8,1 Hz, 3H), 7.58 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8,2 Hz, 13H), 7.30 (d, J = 7,8 Hz, 8H), 7.25 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 8,4 Hz, 8H), 7.10 (d, J = 16,3 Hz, 1H), 6.97 (d, J = 8,5 Hz, 3H), 6.80 (d, J = 8,5 Hz, 8H), 6.61 (d, J = 12,4 Hz, 4H), 6.55 (d, J = 12,3 Hz, 4H), 5.30 – 5.24 (m, 94H), 4.93 (d, J = 3,7 Hz, 2535H), 3.97 – 3.91 (m, 2155H), 3.89 – 3.85 (m, 2523H), 3.73 – 3.62 (m, 5868H), 3.52 (dd, J = 9,8, 3,6 Hz, 2796H), 3.47 (t, J = 9,6 Hz, 2763H), 3.39 (2 t, d = 18,9 Hz, J = 9,6 Hz, 239H), 3.13 (t, J = 6,1 Hz, 47H), 2.90 – 2.82 (m, 68H), 2.79 (t, J = 6,5 Hz, 405H), 2.70 (t, J = 6,6 Hz, 351H).

112 DETA-Dextran-(9-(4'-Dimethylamino)phenylacridin-2-sulfonsäureamid

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre DETA-Dextran-P10 (120 mg, 0,02 mmol) in DMF(absolut, 5 mL) suspendiert und Pyridin (trocken, 0,2 mL) zugegeben. Dann wurde 9-(*N,N*-Diethylanilin-4-yl)acridin-2-sulfonsäurechlorid (12,5 mg, 0,029 mmol, 1,45 Äq) zugegeben und für 0,5 Stunden im Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurde für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Wasser zugegeben (0,5 mL) und durch Eingießen in Ethanol (25 mL) ein oranger Feststoff erhalten, der abgesaugt und mit Ethanol und Acetonitril (je 3x 20 mL) gewaschen wurde. Dieser wurde in Wasser (3 mL) gelöst, und erneut durch Zugabe von 20 mL Ethanol gefällt. Erneut wurde abgesaugt und mit Acetonitril und Ethanol wie zuvor gewaschen. Der Feststoff wurde in möglichst wenig Wasser aufgenommen und in einen Rundkolben transferiert. Dann wurde für 72 Stunden lyophilisiert. Das erhaltene orangefarbene Polymer wurde in einer Ausbeute von 60 % erhalten.

Masse: 72,3 mg

R_t(RP-Silica, Wasser/Methanol/AcOH 6:1:0,3): 0,65 (grüne Fluoreszenz)

MALDI-TOF-MS (HABA, linear): 6843,00, 6482,64, 6059,54, 5736,32, 5412,87, 5089,70, 4761,77.

CHN-Analyse: gefunden (berechnet für C₂₄₃H₃₉₃N₅O₁₈₂S) C 39,53 % (46,12),
H 6,757% (6,26), N 1,14% (1,11).

¹H-NMR (600 MHz, D₂O) δ/ppm: 8.30 (s, 0,11H), 8.02—7.66 (m, 1,51H), 7.26—7.41 (m, 0,22H),
7.06—6.94 (m, 0,18H), 6.88 (dd, J = 11,9, 6,0 Hz, 0,24H), 6.08
(m, 1,0H), 5.17 (t, J = 5,3 Hz, 1,07H), 4.83 (d, J = 3,6 Hz, 36H), 3.84
(dd, J = 11,6, 4,6 Hz, 39H), 3.76 (q, J = 4,2 Hz, 36H), 3.66—3.52
(m, 85H), 3.43 (dd, J = 9,9, 3,6 Hz, 41H), 3.37 (t, J = 9,6 Hz,
36H), 3.32—3.21 (m, 2,8H), 3.12 (t, J = 5.9 Hz, 0,78H), 3.05 (t,
J = 6,2 Hz, 0,5H), 2.90—2.52 (m, 8,3H), 1.17 (t, J = 7,7 Hz, 0,11H).

¹³C-NMR (151 MHz, D₂O) δ/ppm: 181.45, 170.99, 169.42, 164.60, 164.55, 164.53, 164.50,
162.41, 127.82, 119.94, 99.54, 99.22, 98.34, 97.70, 97.58, 80.98,
80.34, 73.28, 72.96, 72.76, 71.71, 71.60, 71.49, 71.37, 71.28, 70.13,
70.06, 69.39, 69.25, 69.08, 68.60, 65.36, 64.18, 60.53, 60.33, 60.17,
54.79, 52.50, 52.23, 51.39, 49.39, 48.30, 48.24, 47.93, 47.86, 47.72,
47.50, 47.35, 47.26, 47.10, 46.98, 46.93, 46.80, 46.73, 46.20, 46.02,
44.18, 43.70, 43.31, 42.93, 42.69, 42.39, 41.42, 40.29, 40.05, 39.73,
39.58, 39.48, 39.43, 39.37, 39.06, 39.02, 38.79, 38.68, 38.53, 38.41,
38.30, 37.97, 37.71, 37.62, 37.43, 37.38, 37.02, 36.97, 36.48, 23.62,
23.20, 11.47.

Quellen und Literaturverzeichnis

- 1 "Fertilizer consumption (kilograms per hectare of arable land)" [online], World Bank Data Archives, Washington, D.C., United States. <https://data.worldbank.org/indicator/AG.CON.FERT.ZS>, zuletzt abgerufen am 07.01.2023
- 2 Randive, K., Raut, T. und S. Jawadand, *Miner Econ* (2021), 34, 371–384 DOI: 10.1007/s13563-020-00246-z.
- 3a Bednarz, C.W., Oosterhuis, D.M. und R.D Evans, *Environmental and Experimental Botany* (1998), 9, 2, 131-139, DOI: 10.1016/S0098-8472(97)00039-7.
- 3b Xinxiang, X., Xin, D., Fen, W., Jianchuan, S., Qian, C., Ge, T., Zhanling, Z., Shunfeng, G. und Y. Jiang, *Frontiers in Plant Science* (2020), 11, 2020, DOI: 10.3389/fpls.2020.00904.
- 3c Tatli, S., Mirzaee-Ghaleh, E., Rabbani, H., Karami H. und A.D. Wilson, *Applied Sciences* (2022), 12(21),11263, DOI:10.3390/app122111263.
- 3d Derrick M. Oosterhuis, Dimitra A. Loka, Eduardo M. Kawakami, William T. Pettigrew, Chapter Three - The Physiology of Potassium in Crop Production, Editor: Donald L. Sparks, *Advances in Agronomy*, Academic Press, Volume 126, 2014, Pages 203-233, ISBN 9780128001325, DOI: 10.1016/B978-0-12-800132-5.00003-1.
- 3e Xue, Y., Zhu, S., Schultze-Kraft, R., Liu, G., und Z. Chen, *International Journal of Molecular Sciences* (2022), 23(16),9079, DOI: 10.3390/ijms23169079.
- 4a Tonelli, M. und M. Riella, *Indian. J. Nephrol.* (2014) ,24(2),71-4, DOI: 10.4103/0971-4065.127881.
- 4b Schneider, C.A., Gallwitz, B., Hanefeld, M., Leschke , M., Müller-Wieland , D., Zeymer, U. und E. Erdmann, *Dtsch. Med. Wochenschr.* (2004), 129(47), 2553-2557, DOI: 10.1055/s-2004-835301.
- 5a Colombo, M.G., Kirchberger, I., Amann, U., Dinser, L. und C. Meisinger, *European Journal of Preventive Cardiology* (2018), 25, 6, 576–595, DOI: 10.1177/2047487318759694.
- 5b Gennari, F.J. und A.S. Segal, *Kidney International* (2002), 62, 1, 1-9, DOI: 10.1046/j.1523-1755.2002.00350.x.
- 6a Rieth, T., Röder, N., Lehmann, M. und H. Detert, *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 93, DOI: 10.1002/chem.201705095.
- 6b Jochem, M., Limbach, D., Glang, S., Haspel, T. und H. Detert, *J. Phys. Org. Chem.* (2022), e4346, DOI: 10.1002/poc.4346.
- 7 H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2. Auflage, 1991, VCH Weinheim, ISBN 3-527-28352-8, Seite 1.
- 8 H.C. Gram, *Dtsch Med Wochenschr* (1884), 10(15), 234-235, DOI: 10.1055/s-0029-1209285.
- 9 G. Aragay, J. Pons, und A. Merkoçi, *Chem. Rev.* 2011, 111, 5, 3433–3458, DOI: 10.1021/cr100383r.
- 10 Kwon, J., Elgawish, M. S., und S.-H. Shim, *Adv. Sci.* 2022, 9, 2101817, DOI: 10.1002/advs.202101817.
- 11 J.W. Steed, *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, 215(1), 171-221. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00317-4

- 12 S. Singha, Y.W. Jun, S. Sarkar und K.H. Ahn, *Acc. Chem. Res.* 2019, 52, 9, 2571–2581, DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00314.
- 13 C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89(26), 7017-7036. DOI: 10.1021/ja01002a035
- 14 Press release. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach AB 2023. 7. Jan. 2023.
“<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/press-release/>”
- 15 J.-M. Lehn, *Interdisciplinary Science Reviews*, 10:1, 72-85, DOI: 10.1179/isr.1985.10.1.72.
- 16 D.J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1986), 25, 1039-1057, DOI: 10.1002/anie.198610393.
- 17 X.X. Zhang, R.M. Izatt, J.S. Bradshaw und K.E. Krakowiak, *Coordination Chemistry Reviews*, 174, 1, 1998, 179-189, DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00050-2.
- 18 Yu, H.-R., J.-Q. Hu, X.-H. Lu, X.-J. Ju, Z. Liu, R. Xie, W. Wang und L.-Y. Chu, *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119(4), 1696-1705, DOI: 10.1021/jp5079423.
- 19 A.E. Martell, R.D. Hancock und R.J. Motekaitis, *Coordination Chemistry Reviews* (1994), 133, 39-65, DOI: 10.1016/0010-8545(94)80056-1.
- 20a Bradshaw, J.S. und K.E. Krakowiak, *Journal of Heterocyclic Chemistry* (1998), 35: 519-524, DOI: 10.1002/jhet.5570350305.
- 20b Krakowiak, K.E., Xue, G., Bradshaw, J.S., Dalley, N.K., Nazarenko, A.Y., Zhang, X.X. und R.M. Izatt, *J. Het. Chem.* (2000), 37: 719-723, DOI: 10.1002/jhet.5570370408.
- 21 Depauw, A., Dossi, E., Kumar, N., Fiorini-Debuisschert, C., Huberfeld, G., Ha-Thi, M.-H., Rouach, N. und I. Leray, *Chem. Eur. J.* (2016), 22, 14902-14911, DOI: 10.1002/chem.201602209.
- 22 He, H., Mortellaro, M.A., Leiner, M.J.P., Young, S.T., Fraatz, R.J., und J.K. Tusa, *Anal. Chem.* (2003), 75, 3, 549–555, DOI: 10.1021/ac0205107.
- 23 Dix, J.P. und F. Vögtle, *Chemische Berichte*, 1980, 113(2), 457-470, DOI: 10.1002/cber.19801130206
- 24a Mayes, A.G., J. Blyth, R.B. Millington und C.R. Lowe, *Analytical chemistry*, 2002, 74(15), 3649-3657, DOI: 10.1021/ac020131d.
- 24b Xia, W.-S., R.H. Schmehl, C.-J. Li, J.T. Mague, C.-P. Luo und D.M. Guldi, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(4), 833-843. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/jp013274x
- 24c Antina, E.V., N.A. Bumagina, A.I. V'yugin und A.V. Solomonov, *Dyes and Pigments* (2017), 136, Seite 368-381, 10.1016/j.dyepig.2016.08.070.
- 25 Tunca, U. und Y. Yagci, *Progress in Polymer Science* (1994), Volume 19, Issue 2, Seiten 233-286, DOI:10.1016/0079-6700(94)90007-8.
- 26 Ullmann, F., Bader, W. und H. Labhardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1907), 40, 4795-4799.
- 27 Deng, F. und Z. Xu, *Chinese Chemical Letters* (2019), Volume 30, Issue 10, Seiten 1667-1681, DOI: 10.1016/j.ccllet.2018.12.012.
- 28 Xiao, Y. und X. Qian, *Coordination Chemistry Reviews* (2020), Volume 423, 213513, DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213513.
- 29a K. Lehmkstedt, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* (1932), 65, Seiten 834-839.

- 29b "Schaub, T.A., Brülls, M.S., Dral, P.O., Hampel, F., Maid, H. und M. Kivala, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 6988 – 6992.
- 30 Graboyes, H., Anderson, E.L., Levinson, S.H. und T.M. Resnick, *J. Het. Chem.*, 12, 1225-1231, DOI: 10.1002/jhet.5570120626.
- 31 Beckert, R., Fanghänel, E., Habicher, W., Knölker, H.-J., Metz, P., Schwetlick, K.: *Organikum*, 23. Auflage (2009), Wiley-VCH Weinheim GmbH, S. 398f.
- 32 J.F. Hartwig, *Synlett* (1997), 4, 329–340, DOI:10.1055/s-1997-789.
- 33 Chan, D.M.T., Monaco, K.L., Wang, R.-P. und M.P. Winters, *Tetrahedron Lett.* (1998), 39, 19, 2933-2936, DOI:10.1016/S0040-4039(98)00503-6.
- 34 F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1903), 36, 2382-2384, DOI: 10.1002/cber.190303602174.
- 35 Beija, M., Afonso, C.A.M. und J.M.G. Martinho, *Chem. Soc. Rev.* (2009), 38, 2410-2433, DOI: 10.1039/B901612K.
- 36 Meyer, R. und R. Gross, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1899), 32, 2352-2371, DOI: 10.1002/cber.189903202174.
- 37 Graebe, C. und K. Lagodzinski, *Justus Liebigs Ann. Chem.*(1893), 276, 35-53, DOI: 10.1002/jlac.18932760104.
- 38 K. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57(9), 1533-1536. ISSN 0002-7863. Verfügbar unter: doi:10.1021/ja01312a007
- 39 Vilsmeier, A. und A. Haack, *Chemische Berichte* (1927), 60, S. 119, DOI: 10.1002/cber.19270600118.
- 40 Jonker, S.A., Ariese, F. und J.W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* (1989), 108, 109-115, DOI: 10.1002/recl.19891080307.
- 41 Jonker, S.A., Verhoeven, J.W., Reiss, C.A., Goubitz, K. und D. Heijdenrijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* (1990), 109, 154-159, DOI: 10.1002/recl.19901090304.
- 42a Fischer, C. und C. Sparr, *Synlett*, 2018, 29(16), 2176-2180. ISSN 0936-5214. Verfügbar unter: doi:10.1055/s-0037-1610233
- 42b Fischer, C. und C. Sparr, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2018, 57(9), 2436-2440. Verfügbar unter: doi:10.1002/anie.201711296
- 43 Wen, M., X. Wang, T. Wang, Y. Sun, M. Fan, M. Li, J. Zhu, D. Zhang, X. Cui und Y. Shan, *Chemistry* (2020), 26(15), 3247-3251, DOI: 10.1002/chem.201905810.
- 44 He, H., Mortellaro, M.A., Leiner, M.J.P., Fraatz, R.J. und J.K. Tusa, *J. AM. Chem. Soc.* (2003), 125, 1468-1469.
- 45 Zhou, X., Su, F., Tian, Y., Youngbull, C., Johnson, R.H. und D.R. Meldrum, *J. Am. Chem. Soc.* (2011), 133, 18530-18533, DOI: 10.1021/ja207345s.
- 46 Carpenter, R.D. und A.S. Verkman, *Eur. J. Org. Chem.* (2011), 1242-1248, DOI: 10.1002/ejoc.201001450.
- 47 Treibs, A. und F.-H. Kreuzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1968), 718(1), 208-223. ISSN 00754617. Verfügbar unter: doi:10.1002/jlac.19687180119

- 48 Kong, X., Su, F., Zhang, L., Yaron, J., Lee, F., Shi, Z., Tian, Y. und D.R. Meldrum, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2015), 54, 12053-12057, DOI: 10.1002/anie.201506038.
- 49 Sui, B., Yue, X., Tichy, M.G., Liu, T. und K.D. Belfield, *Eur. J. Org. Chem.* (2015), 1189-1192, DOI: 10.1002/ejoc.201403600.
- 50 Sui, B., Yue, X., Kim, B. und K.D. Belfield, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2015), 7, 17565-17568, DOI: 10.1021/acsami.5b04506.
- 51 Namkung, W., Padmawar, P., Mills, A.D. und A.S. Verkman, *J. Am. Chem. Soc.* (2008), 130, 25, 7794–7795, DOI: 10.1021/ja8014499.
- 52 Carpenter, R.D. und A.S. Verkman, *Org. Lett.* (2010), 12, 6, 1160-1163, DOI: 10.1021/ol902836c.
- 53 Zhou, X., Su, F., Gao, W., Tian, Y., Youngbull, C., Johnson, R.H. und D.R. Meldrum, *Biomaterials* (2011), 32, 8574-8583, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.07.081.
- 54 H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2. Auflage, 1991, VCH Weinheim, ISBN 3-527-28352-8, Seite 16f.
- 55 T. Itoh, *Chemical Reviews* 2012 112 (8), 4541-4568, DOI: 10.1021/cr200166m
- 57 Dehua, H., Liang, Y., Bing, Y., und M. Yuguang, *Phil. Trans. R. Soc. A* (2015), 373, 2044, 20140318, DOI: 10.1098/rsta.2014.0318.
- 58 George G. Guilbault: *Practical Fluorescence*. CRC Press (2020), zweite Auflage, S. 18ff.
- 59 Pawlicki, M., Collins, H., Denning, R. und H. Anderson, *Angewandte Chemie International Edition* (2009), 48, 3244-3266, DOI: 10.1002/anie.200805257.
- 60 J. Varshosaz, [online] *Expert opinion on drug delivery*, 2012, 9(5), 509-523. DOI: 10.1517/17425247.2012.673580
- 61 Nakamura, J., N. Nakajima, K. Matsamura und S.-H. HYON, [online] *Anticancer Research*, 2010, 30(3), 903-909. ISSN 1791-7530. Verfügbar unter: <https://ar.iiajournals.org/content/30/3/903/tab-article-info>
- 62 Elschner, T., F. Obst, T. Heinze, Kargl, R. und K. Stana Kleinschek, [online] *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017, 218(16), 1600535. ISSN 10221352. Verfügbar unter: doi:10.1002/macp.201600535
- 63 Habler, O. (2019). *Intraoperativer Volumenersatz, Transfusion und Behandlung von Gerinnungsstörungen*. In: Rossaint, R., Werner, C., Zwißler, B. (eds) *Die Anästhesiologie*. Springer Reference Medizin. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-662-54507-2_67
- 64 Larsen, C., Jensen, B.H. und H.P. Olesen, *Acta Pharmaceutica Nordica* (1991), 3(2), 71-76, PMID: 1716910.
- 65 E. Diaz-Montes, *Polysaccharides* (2021), 2(3), 554-565, DOI: 10.3390/polysaccharides2030033.
- 66 <https://portal.dimdi.de/amguifree/am/searchresult.xhtml>, Abfrage am 01.09.2022, 120 Treffer, Stichwort „Dextran“.
- 67 Akash, H., Sajid, M., Rehman, K. und S. Chen, *Polymer Reviews* (2015), 55(3), 371–406, DOI: 10.1080/15583724.2014.995806.

- 68 TdB Labs online Katalog, Ulls väg 37 SE-756 51 Uppsala, Sschweden, zuletzt abgerufen am 07.01.2023 unter <https://tdblabs.se/products/fluorescent-derivatives/>.
- 69 Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. und Bohn, A, *Angewandte Chemie International Edition* (2005), 44, 3358-3393, DOI: 10.1002/anie.200460587.
- 70 Roy, D., Semsarilar, M., Guthrie, J.T. und S. Perrier, *Chem. Soc. Rev.* (2009),38, 2046-2064, DOI: 10.1039/B808639G.
- 71 Heinze, T., N. Michealis und St. Hornig, [online] *European Polymer Journal*, 2007, 43(3), 697-703, DOI:10.1016/j.eurpolymj.2006.12.009.
- 72 Wang, J.C., Kobie, J.J., Zhang, L., Cochran, M., Mosmann, T.R., Ritchlin, C.T., und S.A. Quataert, *J. Immunol. Methods* (2009), 341(1-2), 106-16, DOI: 10.1016/j.jim.2008.11.002.
- 73 DeBiasio, R., Bright, G.R., Ernst, L.A., Waggoner, A.S. und D.L. Taylor, *J. Cell. Biol.* (1987), 105 (4), 1613–1622, DOI: 10.1083/jcb.105.4.1613.
- 74 T. Rieth: *Tristriazolotriazine und Trisoxadiazolyltriazine: sternförmige, fluoreszierende Flüssigkristalle*. Disserstation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2014).
- 75 Rieth, T., Tober, N., Limbach, D., Haspel, T., Sperner, M., Schupp, N., Wicker, P., Glang, S., Lehmann, M., und H. Detert, *Molecules* (2020), 25, 5761, DOI: 10.3390/molecules25235761.
- 76 D. Limbach: *Modifikation der Struktur und Peripherie von Tristriazolotriazininen – neuartige diskotische Flüssigkristalle*. Disserstation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2019).
- 77 O. Dimroth, *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1909), 364: 183-226, DOI: 10.1002/jlac.19093640204.
- 78 T. Haspel, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2020).
- 79 Kohn, W. und L.J. Sham, *Phys. Rev.* (1965), 140, A1133, DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- 80 A.D. Becke, (1993), 98, 5648-5652, DOI:10.1063/1.464913.
- 81 S. Grimme: [online] *J. Chem. Phys.* (2006), 124, 034108, DOI: 10.1063/1.2148954.
- 82 Medvedev, M. G., Bushmarinov, I. S., Sun, J., Perdew, J. P. und K.A. Lyssenko, *Science* (2017), 355, 49– 52, DOI: 10.1126/science.aah597.
- 83 Yan Zhao and Donald G. Truhlar, *Density Functional for Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 49, 13126–13130
- 84 Perdew, J.P., Tao, J., Staroverov, V.N. und G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* (2004), 120(15), 6898-6911, DOI: 10.1063/1.1665298.
- 85 Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Csonka, G.I. und G.E. Scuseria, *Phys. Rev. A* (2007), 76, 042506, DOI: 10.1103/PhysRevA.76.042506.
- 86 Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chablowski, C.F. und M.J.Frisch, *J.Phys.Chem.* (1994), 98, 11623-11627, DOI: 10.1021/j100096a001.
- 87 Hertwig, R.H. und W.Koch, *Chem. Phys. Lett.* (1997), 268, 345-351, DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8.
- 88 Zhao, Y. und D.G.Truhlar, *Theoret. Chem. Acc.* (2008), 120,215-241, DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.

- 89 Lynch, B.J. and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* (2001), 105, 13, 2936–2941, DOI: 10.1021/jp004262z.
- 90 Narimani, L., Lee, V.S., Alias, Y., Manan, N.S. und P.M. Woi, *Molecules* (2022), 27(19),6248, DOI: 10.3390/molecules27196248.
- 91 Yang, Q. L., Ma, Z. R., Wang, H. S., Zhou, B., Zhu, S. J., Zhong, Y. T., Wang, J., Wan, H., Antaris, A., Ma, R., Zhang, X., Yang, J. Y., Zhang, X. D., Sun, H. T., Liu, W. Q., Liang, Y. Y. und H. Dai, *Adv. Mater.* (2017), 29, 1605497, DOI: 10.1002/adma.201605497.
- 92 Tzschucke, C.C., Murphy, J.M. und J.F. Hartwig, *Org. Lett.* (2007), 9, 5, 761–764, DOI:10.1021/ol062902w.
- 93 Yoo, W.-J., Tsukamoto, T. und S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2015), 54, 6587-6590, DOI: 10.1002/anie.201500074.
- 94 Shi, R., Lu, L., Zhang, H., Chen, B., Sha, Y., Liu, C. und A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2013), 52, 10582-10585, DOI: 10.1002/anie.201303911.
- 95 Zhang, C. und N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2010), 49, 6174-6177, DOI: 10.1002/anie.201001651.
- 96 Penthala, R., Oh, H., Park, S.H., Lee, I.Y., Ko, E.H. und Y.-A Son, *Dyes and Pigments* (2022), 198, 110003, DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.110003.
- 97 H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2. Auflage, 1991, VCH Weinheim, ISBN 3-527-28352-8, Seite 171f.
- 98 Basu, A., Kunduru, K.R., Abteu, E. und A.J. Domb, *Bioconjugate Chem.* (2015), 26, 8, 1396–1412, DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.5b00242.
- 99 P. Unsworth, W.P., Coulthard, G., Kitsiou, C. und R.J.K. Taylor, *J. Org. Chem.* (2014), 79, 3, 1368–1376, 10.1021/jo402768r.
- 100a Ziessel, R., Ulrich, G., und A. Harriman, *New J. Chem.* (2007), 31 (4), 496-501
- 100b Ulrich, G., Ziessel, R. und A. Harriman.: *The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. Angewandte Chemie International Edition* (2008), 47, 1184-1201, DOI: 10.1002/anie.200702070.
- 101 Banfi, S., Nasini, G., Zaza, S., und E. Caruso. *Tetrahedron* (2013), 69, 24, p. 4845 - 4856, DOI: 10.1016/j.tet.2013.04.064.
- 102 Aguiar, A., Farinhas, J., da Silva, W., Susano, M., Silva Ramos, M., Alcácer, L., Kumar, S., Brett, C.M.A., Morgado, J. und A.J.F.N. Sobral, *Dyes and Pigments* (2020), 172, 107842, DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107842.
- 103 Luca, O.R., Wang, T., Konezny, S.J., Batista, V.S. und R.H. Crabtree, *New J. Chem.*, 2011,35, 998-999
- 104 Alsharif, M.A., Raja, Q.A., Majeed, N.A., Jassas, R.S., Alsimaree, A.A., Sadiq, A., Naeem, N., Mughal, E.U., Alsantali, R.I., Moussa, Z. und S.A. Ahmed, *RSC Adv.* (2021), 11, 29826–29858.
- 105 Borch, R. F., Bernstein, M. D. und H.D. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* (1971), 93, 2897, DOI: 10.1021/ja00741a013.

- 106 A. Schulz: Fluorescent Nanoparticles for Ion Sensing. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- 107 Koschella, A., Leermann, T., Brackhagen, M. und Heinze, T., *J. Appl. Polym. Sci.* (2006), 100, 2142-2150, DOI: 10.1002/app.23600.
- 108 MO-G Version FJ 2.9.1 (EU 3.4.3) from SCIGRESS Suite by Fujitsu.
- 109 M.J.S. Dewar, E.G. Zebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 13, 3902–3909.
- 110 SCIGRESS Version FJ 2.9.1 (EU 3.4.3), DGauss BLYP/6-31G** basis set.
- 111 W.J.Hehre, R.Ditchfield, J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 1972,56, 2257-2261.
- 112 R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. People, *J. Chem. Phys.* 1971, 54, 724-728.
- 113 P.C.Hariharan, J.A.Pople *Theoret.Chim.Acta* 1973 28, 213-222.
- 114 Neese, F. *Wiley interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 2012, Vol 2., 1, 73–78.
- 115 Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U. und C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* 152, 224108 (2020), DOI: 10.1063/5.0004608.
- 116 Neese, F., *Wiley Interdiscip. Rev.:Comput. Mol. Sci.* 2017, 8, e1327.
- 117 Neese, F., Wennmohs, F., Hansen, A., und U. Becker, *Chem. Phys.* 2009, 356, 98.
- 118 A.D. Becke, *J.Chem.Phys.* 1993, 98, 5648-5642.
- 119 C.Lee, W.Yang, R.G. Parr, *Phys.Rev. B* 1988, 37, 785-789.
- 120 Weigend, F. und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2005), 7, 3297, DOI: 10.1039/b508541a.
- 121 Rappoport, D. und F. Furche, *J. Chem. Phys.* (2010), 133, 134105, DOI: 10.1063/1.3484283.
- 122 T. Liu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* 2012, 33, 580-592.
- 123 T. Lu, F. Chen, *J. Mol. Graph. Model.* 2012, 38, 314-323.
- 124 Lee, J.B. und T. J. Nolan, *Canadian Journal of Chemistry.* 44(11), 1331-1334, DOI: 10.1139/v66-199.
- 125 Sundberg, R.J. und R.H. Smith, *J. Org. Chem.* (1971), 36, 2, 295–300, DOI: 10.1021/jo00801a011.
- 126 Dong, X., Yang, Y., Sun, J., Liu, Z. und B.-F. Liu, *Chem. Commun.*, 2009, 3883-3885, DOI: 10.1039/B905571A.
- 127 Johnson, A.W., Markham, E., Price, R. und K.B. Shaw, *J. Chem. Soc.* (1958), 4254-4257, DOI:10.1039/JR9580004254.
- 128 Bechtolsheimer, H.-H., Buchholz, M. und H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.*(1979), 1908-1914, DOI: 10.1002/jlac.197919791127.
- 129 Burgstahler, A.W., Sanders, M.E., C.G. Shaefer, C.G. und L.O. Weigel, *Synthesis* (1977), 6, 405-407.

- 130 Baumgarten, H.E. und R.L. Eifert *J. Org. Chem.* (1953), 18, 9, 1177–1182.
- 131 Chong, R. und P.S. Clezy, *Australian J. Chem.* 20, 123-130, DOI: 10.1071/CH9670123.
- 132 Jackson, A.H., Kenner, G.W. und J. Wass, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1972), 1475-1483, DOI: 10.1039/P19720001475.
- 133 Smithen, D.A., Cameron, T.S. und A. Thompson *Org. Lett.* (2011), 13, 21, 5846–5849
- 134 Fischer, C. und C. Sparr, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 2436.
- 135 Ling, A.C. und F.H. Kendall, *J. Chem. Soc. B* (1967), 440-445.
- 136 J. Pinnow, *Chem. Ber.* (1894), vol. 27, p. 3161, DOI: 10.1002/cber.18940270399.
- 137 Fors, B.P. und S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2009), 131, 36, p. 12898 - 12899]
- 138 Matheson, C.J., Casalvieri, K. A., Backos, D. S. und P. Reigan, *ChemMedChem* (2018), 13, 1681.
- 139 Kinuta, H., Tobisu, M. und N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* (2015), 137, 4, 1593–1600.
- 140 Snyder, H.R. und F.W. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* (1948), 70, 1, 234–237
- 141 Ignatovich, Zh.V., Kadutskii, A.P., Koroleva, E.V., Baranovskii, A.V. und K. N. Gusak, *Russ. J. Org. Chem.* (2009), 45, 7, 1070 - 1078.
- 142 Lloyd, D., McDougall, R.H. und D.R. Marshall, *J. Chem. Soc.* (1965), 3785-3792, DOI: 10.1039/JR9650003785.
- 143 Bamberger, E. und B. Berl e, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 273: 303-342, DOI: 10.1002/jlac.18932730215.
- 144 Rahaim Jr., Ronald J.; Maleczka Jr., Robert E. [*Synthesis*, 2006, # 19, p. 3316 - 3340]
- 145 A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1884), 17, 147-150, DOI: 10.1002/cber.18840170139.
- 146 Kaupp, G., Pogodda, U. und J. Schmeyers: *Gas/Solid Reactions with Acetone.* *Chem. Ber.* (1994), 127, 2249-2261, DOI: 10.1002/cber.1491271125.
- 147 Clement, B., Weide, M. und M.D. Ziegler: *Inhibition of Purified and Membrane-Bound Flavin-Containing Monooxygenase 1 by (N,N-Dimethylamino)stilbene Carboxylates.* *Chem. Res. Toxicol.* 1996, 9, 3, 599–604, DOI: 10.1021/tx950145x.

DFT-Berechnungen

Berechnete IR-Spektren

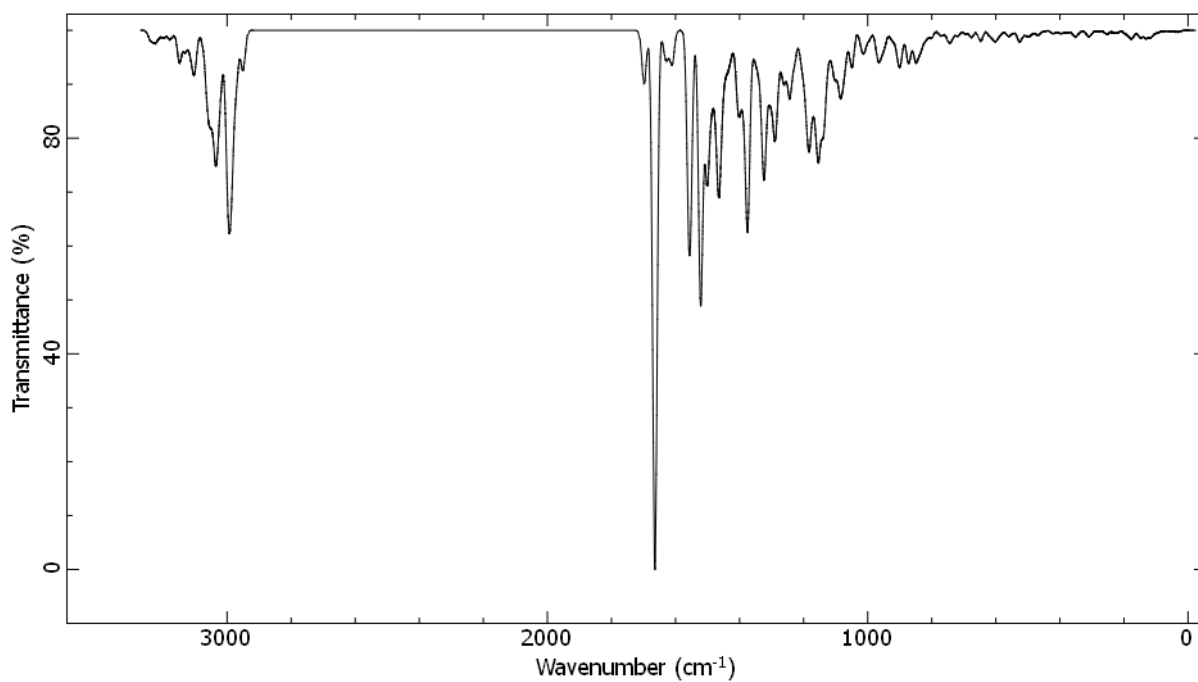


Abbildung 33: Berechnetes IR-Spektrum Verbindung 107 (mit Kaliumion), B3LYP(D4)/def2-SVP, tightSCF, defgrid2, RIJCOSX.

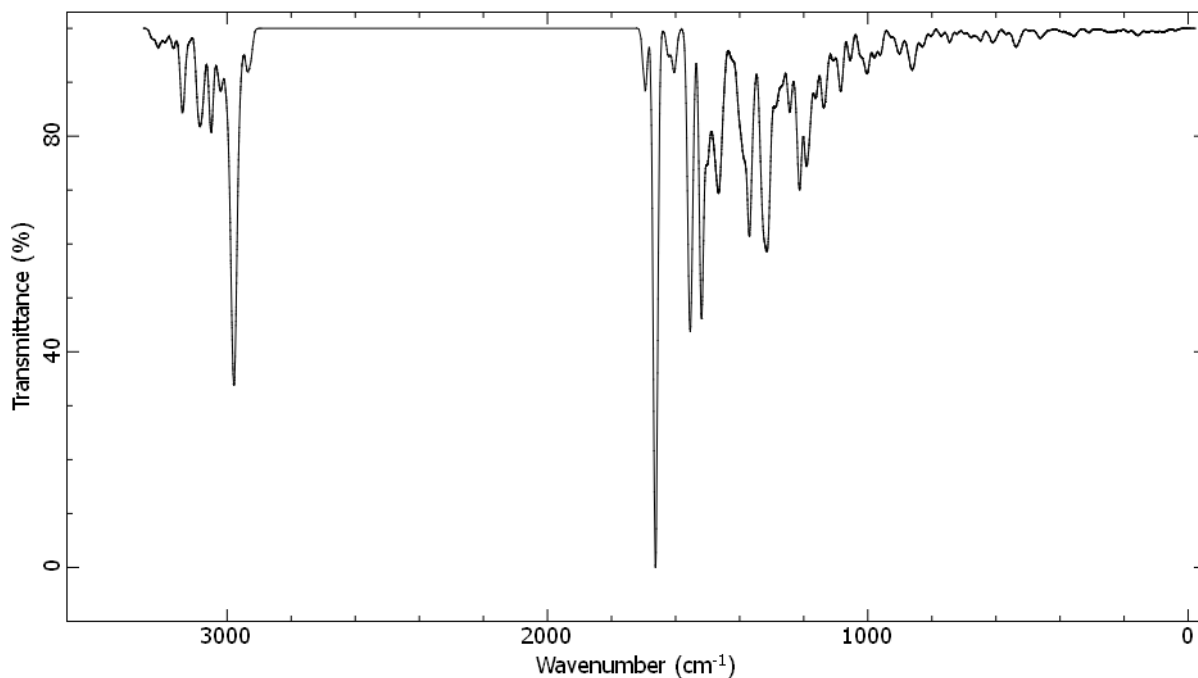


Abbildung 34: Berechnetes IR-Spektrum Verbindung 106, B3LYP(D4)/def2-SVP, tightSCF, defgrid2, RIJCOSX.

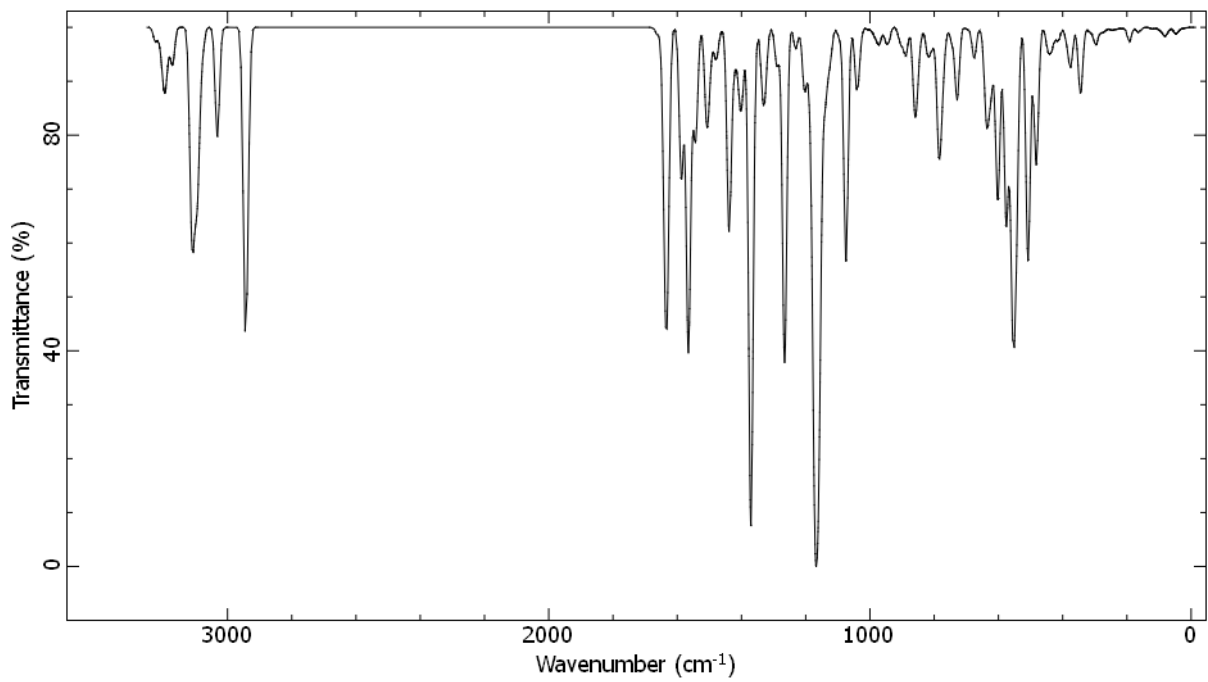


Abbildung 35: Berechnetes IR-Spektrum Verbindung 110, B3LYP/de2TZVP defgrid2 TightSCF TightOpt RIJCOSX CPCM(Chloroform).

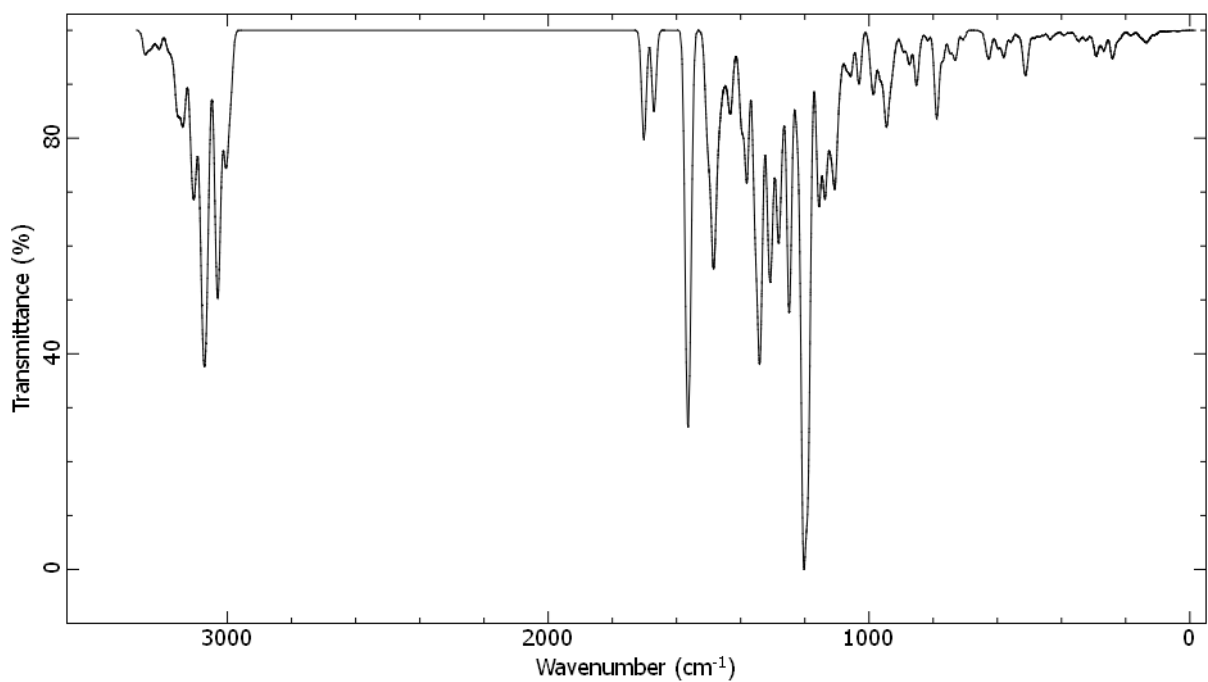


Abbildung 36: Berechnetes IR-Spektrum TAK mit Kaliumion, M06-2X/SapporoDZP2012, defgrid2, RIJCOSX.

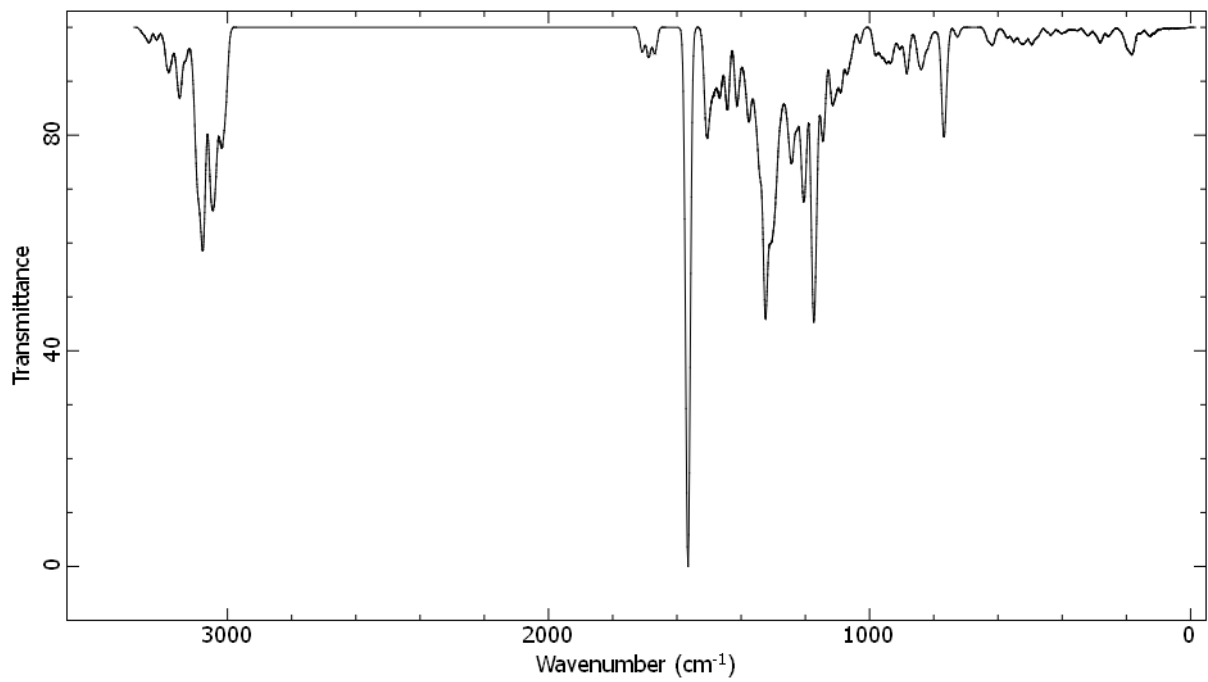


Abbildung 37: Berechnetes IR-Spektrum TAK 39 mit Natriumion, M06-2X/SapporoDZP2012, defgrid2, RIJCOSX.

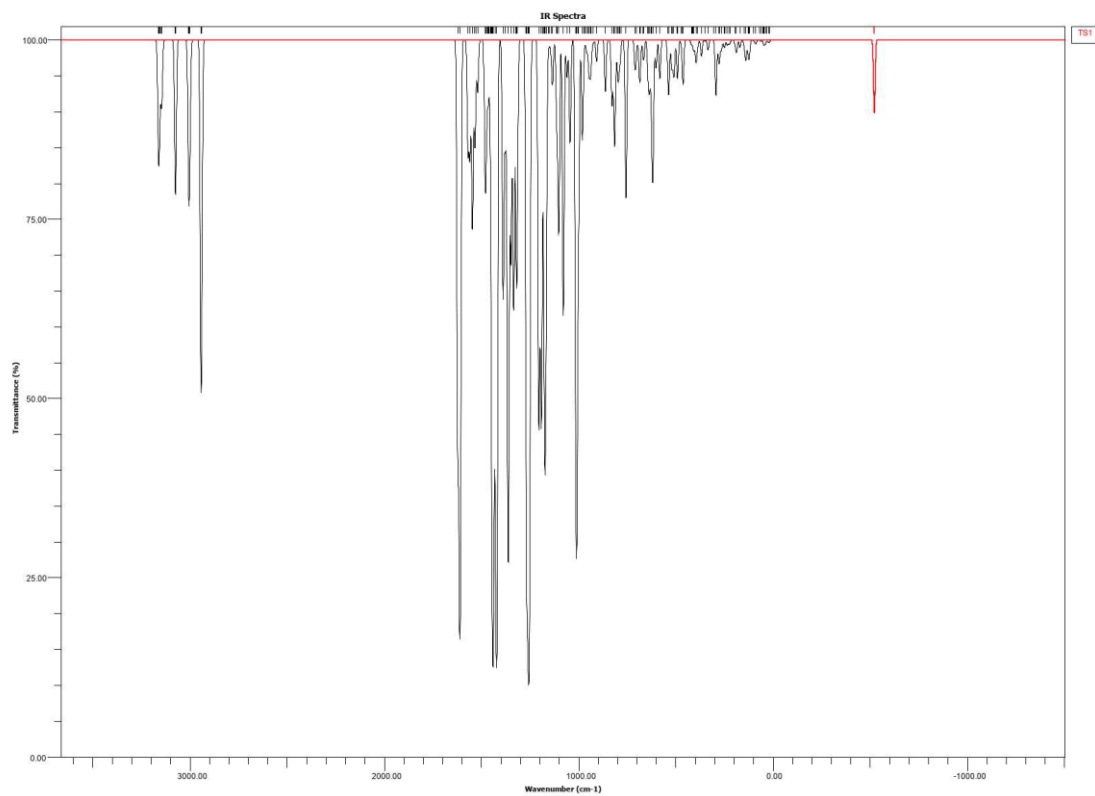


Abbildung 38: Umlagerung 1, berechnetes IR-Spektrum in dgauss, BLYP/6-31G(d,p).

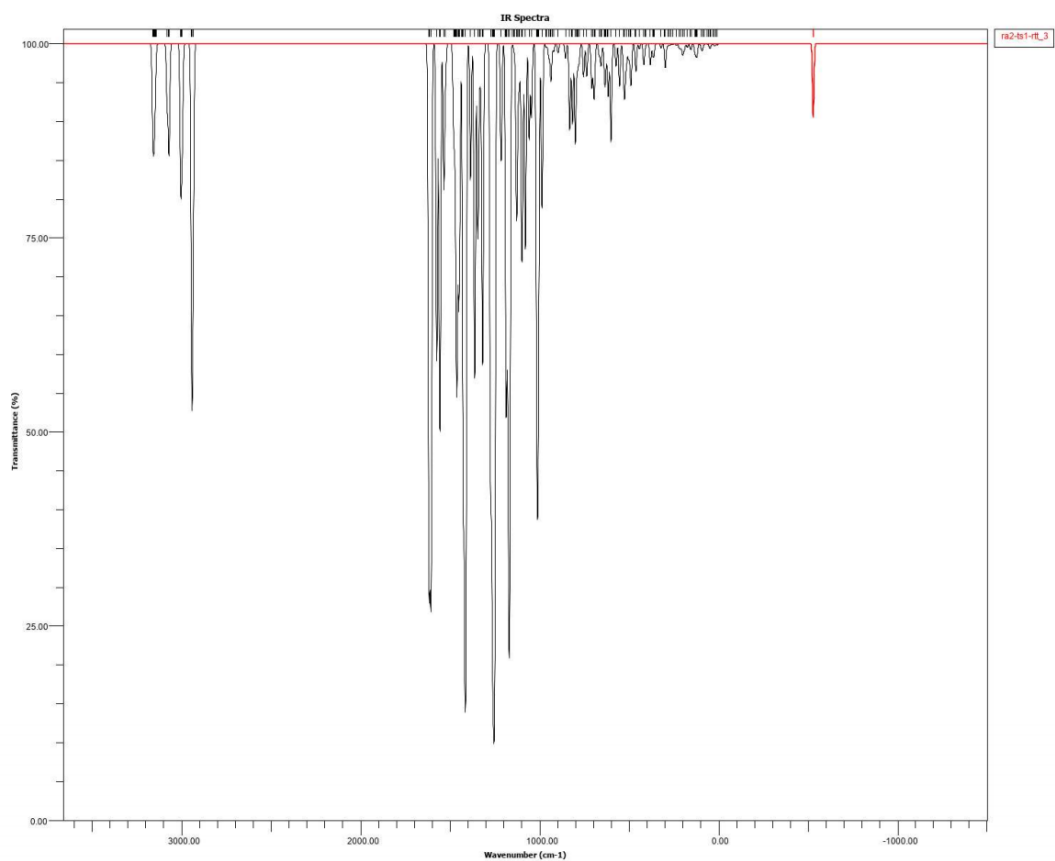


Abbildung 39: Umlagerung 2, berechnetes IR-Spektrum des Übergangszustands in dgauss, BLYP/6-31G(d,p).

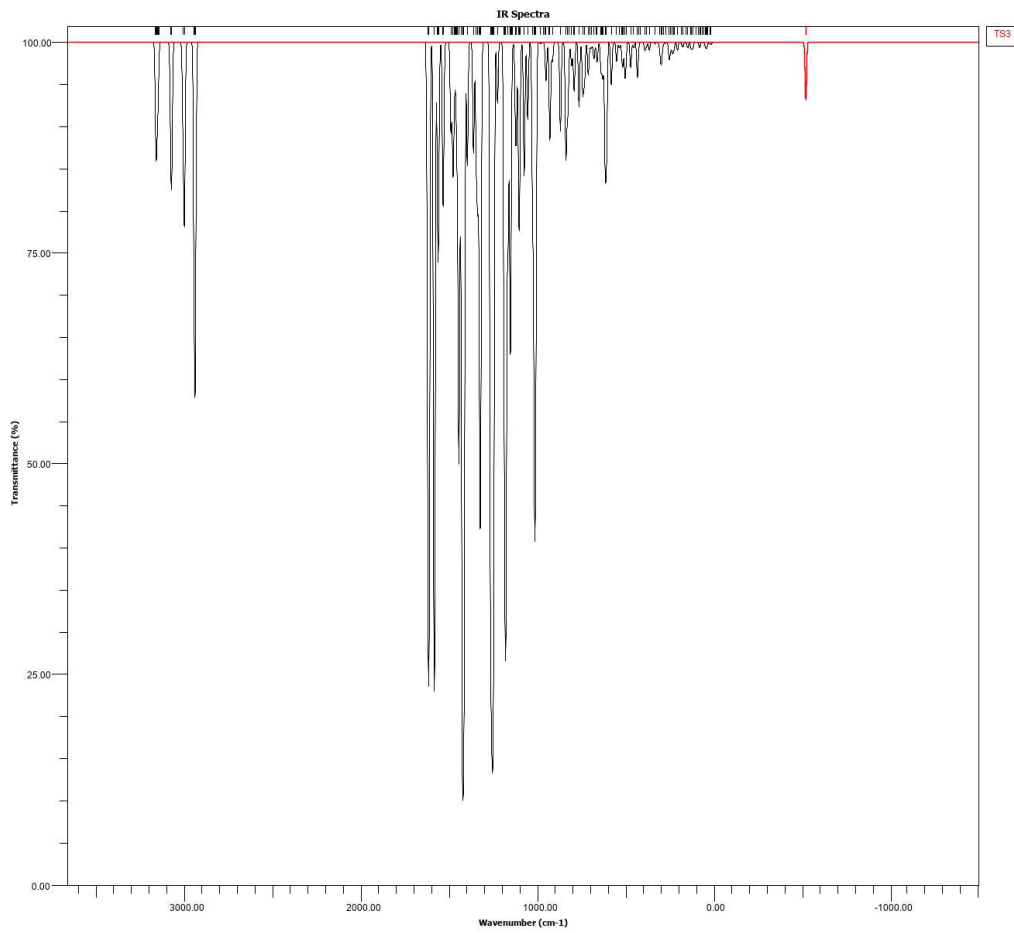


Abbildung 40: Umlagerung 3, berechnetes IR-Spektrum des Übergangszustands in dgauss, BLYP/6-31G(d,p).

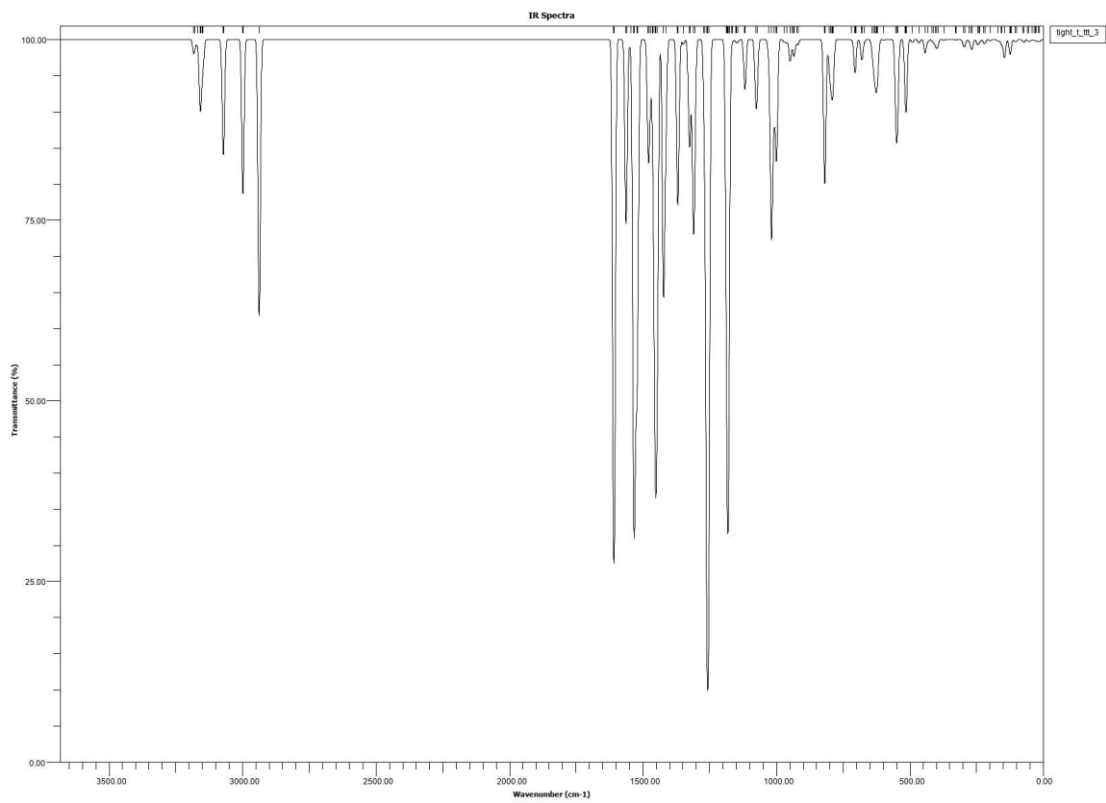


Abbildung 41: berechnetes IR-Spektrum t-TTT dgauss, BLYP/6-31G(d,p).

Tabelle 12: Umlagerung 3, berechnetes IR-Spektrum des Übergangszustands.

Modus	Freq, cm ⁻¹	Intensität Km/mol	Modus	Freq, cm ⁻¹	Intensität Km/mol	Modus	Freq, cm ⁻¹	Intensität Km/mol
1	-520,67	32,37	64	644,53	5,40	122	1257,23	396,23
2-7	0	0	65	663,41	2,89	123	1262,28	120,03
8	16,80	0,41	66	667,19	6,49	124	1265,65	312,78
9	22,62	1,14	67	683,69	10,37	125	1270,35	34,20
10	30,31	0,22	68	687,28	10,19	126	1314,29	22,31
11	39,28	1,41	69	701,29	1,93	127	1317,79	67,63
12	46,36	0,47	70	707,95	7,45	128	1319,82	29,81
13	47,44	1,70	71	710,57	5,91	129	1321,45	24,67
14	53,21	0,13	72	756,36	75,47	130	1333,86	142,72
15	63,10	0,68	73	782,51	0,51	131	1347,73	111,58
16	69,49	0,13	74	786,64	4,66	132	1361,82	393,84
17	88,69	1,38	75	788,24	2,78	133	1376,19	47,83
18	91,23	0,61	76	791,39	3,59	134	1388,34	135,17
19	100,28	0,57	77	796,94	15,75	135	1421,22	567,89
20	120,82	2,04	78	805,09	3,81	136	1427,52	212,04
21	123,74	5,16	79	814,37	38,66	137	1438,77	447,60
22	128,88	3,52	80	817,51	12,00	138	1442,12	12,96
23	140,32	8,44	81	828,36	28,58	139	1443,98	259,96
24	148,20	2,24	82	862,23	22,59	140	1449,11	36,17
25	170,35	3,25	83	907,58	9,38	141	1453,25	20,32
26	187,92	5,06	84	923,95	1,41	142	1459,49	2,15
27	195,48	1,69	85	935,06	5,11	143	1461,21	6,08
28	218,87	0,54	86	939,12	10,10	144	1462,02	1,86
29	225,62	1,80	87	940,14	0,62	145	1464,82	16,37
30	235,99	2,15	88	946,53	12,53	146	1469,78	11,04
31	248,11	1,02	89	952,09	1,42	147	1475,75	26,93
32	251,44	2,58	90	958,72	4,66	148	1478,11	19,07
33	265,43	3,86	91	967,76	0,46	149	1480,94	35,15
34	273,57	2,82	92	973,83	4,43	150	1518,80	22,76
35	278,91	8,96	93	980,74	44,50	151	1528,02	1,86
36	293,84	24,32	94	999,87	62,94	152	1532,96	47,78
37	304,47	0,21	95	1001,75	15,21	153	1546,16	91,69
38	334,57	4,32	96	1004,77	16,27	154	1558,09	29,25
39	350,27	0,58	97	1009,60	270,83	155	1559,76	24,85
40	368,30	6,99	98	1011,55	41,95	156	1569,04	49,71
41	387,22	2,26	99	1012,57	19,14	157	1609,72	131,50
42	395,79	9,60	100	1014,55	90,97	158	1610,39	404,87
43	407,59	4,64	101	1043,92	46,78	159	1621,09	262,70
44	413,46	0,12	102	1060,39	16,48	160	2937,55	61,76
45	413,94	0,45	103	1079,30	146,74	161	2941,74	94,53
46	419,82	2,03	104	1101,91	91,59	162	2942,24	66,51
47	462,85	19,07	105	1109,95	16,47	163	2998,88	34,82
48	466,57	0,64	106	1113,00	22,69	164	3004,18	32,23
49	473,13	1,22	107	1134,33	19,20	165	3005,96	33,31
50	491,29	13,03	108	1141,85	3,62	166	3071,23	26,16
51	493,47	4,32	109	1151,91	1,58	167	3073,36	28,55
52	509,74	15,20	110	1152,66	1,12	168	3074,66	24,32
53	518,28	5,86	111	1164,83	40,38	169	3143,49	18,62
54	521,93	7,50	112	1171,21	197,76	170	3144,64	2,78
55	536,68	21,73	113	1175,51	17,73	171	3146,19	7,06

Modus	Freq, cm ⁻¹	Intensität Km/mol	Modus	Freq, cm ⁻¹	Intensität Km/mol	Modus	Freq, cm ⁻¹	Intensität Km/mol
56	541,88	4,73	114	1176,03	98,29	172	3148,47	1,82
57	582,34	16,88	115	1179,41	18,76	173	3151,50	5,92
58	601,60	12,20	116	1185,31	8,50	174	3152,28	1,06
59	617,68	53,94	117	1185,78	7,79	175	3153,36	3,30
60	623,50	27,40	118	1191,73	226,87	176	3156,29	7,85
61	628,85	3,22	119	1204,40	233,29	177	3157,07	4,54
62	634,62	16,43	120	1253,49	210,17	178	3157,55	15,34
63	640,89	12,55	121	1255,41	79,54	179	3159,62	19,39
						180	3161,59	14,62

Tabelle 13: Berechnete IR-Frequenzen Übergangszustand 1 via ORCA B3LYP/def2-DZV.

Modus	Frequenz/ cm ⁻¹	Modus	Frequenz/ cm ⁻¹	Modus	Frequenz/ cm ⁻¹	Modus	Frequenz/ cm ⁻¹
0	0	1	0	2	0	3	0
4	0	5	0	6	-580,74	7	34,27
8	42,41	9	52,29	10	69,22	11	82,01
12	86,7	13	89,02	14	94,07	15	101,08
16	106,75	17	117,72	18	123,53	19	152,04
20	166,65	21	173,01	22	179,57	23	184,45
24	193,17	25	213,97	26	221,46	27	252,82
28	255,64	29	262,34	30	267,91	31	273,47
32	282,87	33	286,5	34	298,99	35	309,92
36	328,45	37	358,73	38	372,69	39	389,61
40	413,21	41	416,57	42	435,43	43	439,53
44	439,98	45	452	46	479,86	47	480,84
48	489,43	49	510,19	50	520,88	51	530,16
52	554,48	53	557,16	54	568,05	55	576,01
56	612,84	57	616,49	58	632,23	59	636,81
60	642,9	61	644,02	62	652,57	63	689,35
64	705,5	65	718,75	66	735,66	67	740,75
68	752,37	69	769,68	70	773,21	71	801,23
72	802,35	73	803,1	74	812,65	75	839
76	840,82	77	841	78	872,12	79	873,5
80	876,62	81	881,59	82	927	83	947,04
84	953,9	85	968,34	86	984,74	87	989,03
88	998,72	89	999,31	90	1002,03	91	1006,68
92	1009,05	93	1009,39	94	1009,98	95	1011,2
96	1012,52	97	1013,17	98	1014,05	99	1017,7
100	1053,94	101	1068,67	102	1085,8	103	1112,4
104	1120,36	105	1123,36	106	1124,24	107	1155,92
108	1156,2	109	1156,66	110	1172,01	111	1174,26
112	1184,35	113	1189,52	114	1189,81	115	1190,91
116	1191,05	117	1196,06	118	1208,55	119	1255,55
120	1257,43	121	1260,37	122	1267,26	123	1277,03
124	1286,34	125	1313,83	126	1320,82	127	1324,61
128	1326,91	129	1332,13	130	1348	131	1383,05
132	1395,8	133	1409,5	134	1441,99	135	1443,51
136	1450,17	137	1451,55	138	1453,55	139	1455,47
140	1464,23	141	1464,37	142	1465,08	143	1465,16
144	1469,96	145	1472,35	146	1476,47	147	1476,88
148	1477,3	149	1537,55	150	1539,17	151	1544,93
152	1570,8	153	1587,96	154	1590,48	155	1591,27
156	1639,71	157	1640,98	158	1642,59	159	2987,36
160	2990,92	161	2991,1	162	3067,01	163	3072,14
164	3072,87	165	3135,02	166	3136,51	167	3137,51
168	3183,75	169	3190,39	170	3190,77	171	3193,09
172	3194,56	173	3199,28	174	3203,56	175	3208,47
176	3209,29	177	3209,38	178	3212,09	179	3213,97

Tabelle 14: Berechnete IR-Frequenzen Übergangszustand 2 via ORCA B3LYP/def2-DZV.

Modus	Frequenz/ cm ⁻¹	Modus	Frequenz/ cm ⁻¹	Modus	Frequenz/ cm ⁻¹	Modus	Frequenz/ cm ⁻¹
0	0,00	1	0,00	2	0,00	3	0,00
4	0,00	5	0,00	6	-581,63	7	16,00
8	21,16	9	29,70	10	33,88	11	36,89
12	43,69	13	49,03	14	58,17	15	71,42
16	85,29	17	93,81	18	98,73	19	121,98
20	129,93	21	136,67	22	145,67	23	165,63
24	172,38	25	191,04	26	199,60	27	224,10
28	229,17	29	241,47	30	245,86	31	256,74
32	266,77	33	277,82	34	306,17	35	308,50
36	309,99	37	344,95	38	371,06	39	385,45
40	398,06	41	407,08	42	429,89	43	430,31
44	432,44	45	447,36	46	469,47	47	485,57
48	493,49	49	505,99	50	513,00	51	542,75
52	548,09	53	552,61	54	553,46	55	577,52
56	602,78	57	624,13	58	635,81	59	639,47
60	647,31	61	654,10	62	673,18	63	684,13
64	708,18	65	723,18	66	738,75	67	743,02
68	753,83	69	767,68	70	792,26	71	804,01
72	819,87	73	820,08	74	824,01	75	838,41
76	839,62	77	844,46	78	875,08	79	875,67
80	876,54	81	924,94	82	954,21	83	982,50
84	987,45	85	989,63	86	997,90	87	999,42
88	1002,73	89	1006,12	90	1009,86	91	1012,51
92	1019,20	93	1019,45	94	1020,70	95	1079,11
96	1083,62	97	1086,13	98	1090,95	99	1111,51
100	1119,16	101	1125,07	102	1129,08	103	1136,29
104	1145,30	105	1166,51	106	1169,67	107	1169,71
108	1169,74	109	1180,79	110	1184,47	111	1184,64
112	1193,05	113	1202,18	114	1202,70	115	1202,92
116	1218,66	117	1255,28	118	1293,87	119	1304,44
120	1310,95	121	1312,63	122	1314,20	123	1317,84
124	1331,39	125	1338,31	126	1339,96	127	1356,97
128	1375,08	129	1379,06	130	1396,70	131	1430,35
132	1445,93	133	1457,31	134	1460,26	135	1463,62
136	1466,20	137	1467,05	138	1467,91	139	1468,69
140	1470,35	141	1472,30	142	1475,05	143	1479,73
144	1482,41	145	1484,54	146	1494,14	147	1508,34
148	1528,89	149	1575,51	150	1576,60	151	1582,73
152	1617,44	153	1618,88	154	1623,08	155	1660,73
156	1667,84	157	1671,21	158	1674,74	159	2996,61
160	2999,15	161	3002,08	162	3067,42	163	3074,49
164	3076,22	165	3138,46	166	3142,72	167	3143,43
168	3190,74	169	3193,27	170	3194,49	171	3199,68
172	3203,54	173	3203,81	174	3203,91	175	3207,63
176	3208,08	177	3215,35	178	3216,90	179	3217,11

Tabelle 15: Berechnete IR-Frequenzen Übergangszustand 3 via ORCA B3LYP/def2-DZV.

Modus	Frequenz/ cm ⁻¹	Modus	Frequenz/ cm ⁻¹	Modus	Frequenz/ cm ⁻¹	Modus	Frequenz/ cm ⁻¹
0	0	1	0	2	0	3	0
4	0	5	0	6	-593,97	7	14,96
8	17,11	9	27,73	10	31,88	11	33,82
12	37,63	13	48,33	14	58,97	15	69,53
16	82,88	17	88,5	18	104,7	19	122,02
20	130,72	21	132,19	22	151,27	23	163,21
24	178,75	25	186,85	26	210,55	27	221,9
28	233,91	29	237,65	30	245,43	31	248,32
32	256,17	33	269,29	34	289,21	35	308,3
36	312,15	37	347,68	38	383,29	39	399,96
40	402,63	41	410,99	42	429,83	43	430,1
44	431,99	45	442,24	46	457,18	47	472,31
48	488,49	49	512,67	50	522,07	51	537,51
52	545,2	53	545,92	54	556,91	55	571,08
56	609,9	57	630,59	58	638,8	59	645,19
60	645,9	61	647	62	665,05	63	695,19
64	717,88	65	721,93	66	738,13	67	744,53
68	757,63	69	784,38	70	790,22	71	806,34
72	820,26	73	820,93	74	824,7	75	836,51
76	836,63	77	837,32	78	873,2	79	874,31
80	877	81	937,8	82	963,78	83	977,46
84	982,02	85	990,54	86	992,14	87	994,12
88	998,41	89	1006,05	90	1007,85	91	1013,55
92	1019,32	93	1019,61	94	1019,82	95	1080,86
96	1083,95	97	1085,76	98	1094,5	99	1115,42
100	1122,58	101	1122,87	102	1125,26	103	1146,72
104	1148,56	105	1167,65	106	1169,2	107	1169,41
108	1170,55	109	1180,28	110	1181,19	111	1183,97
112	1189,3	113	1201,42	114	1201,46	115	1202,04
116	1252,33	117	1264,5	118	1302,41	119	1305,24
120	1310,51	121	1311,01	122	1313,61	123	1316,39
124	1320,8	125	1335,11	126	1335,61	127	1354,07
128	1374,22	129	1377,63	130	1404,89	131	1432,15
132	1449,2	133	1454,06	134	1459,29	135	1462,52
136	1465,23	137	1465,89	138	1466,6	139	1466,94
140	1471,18	141	1472,19	142	1477,95	143	1478,91
144	1480,08	145	1485,48	146	1496,05	147	1514,64
148	1535,51	149	1576,72	150	1577,35	151	1583,19
152	1617,42	153	1623,67	154	1627,03	155	1666,5
156	1670,14	157	1672,74	158	1682,27	159	2997,11
160	3001,95	161	3002,28	162	3069,27	163	3069,31
164	3077,02	165	3137,63	166	3139,38	167	3145,32
168	3193,24	169	3194,12	170	3195,8	171	3196,97
172	3198,1	173	3199,5	174	3207,98	175	3211,18
176	3213,94	177	3213,97	178	3215,44	179	3217,16

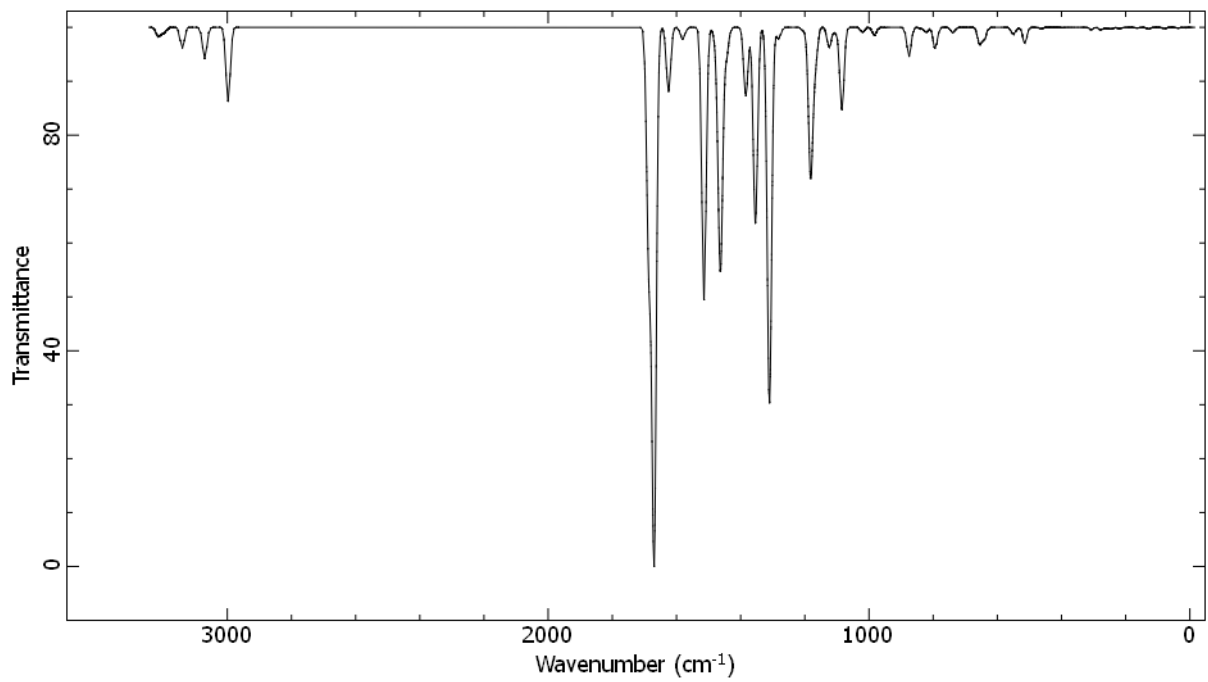


Abbildung 42: Berechnetes IR-Spektrum r-TTT in ORCA 4.2.1.

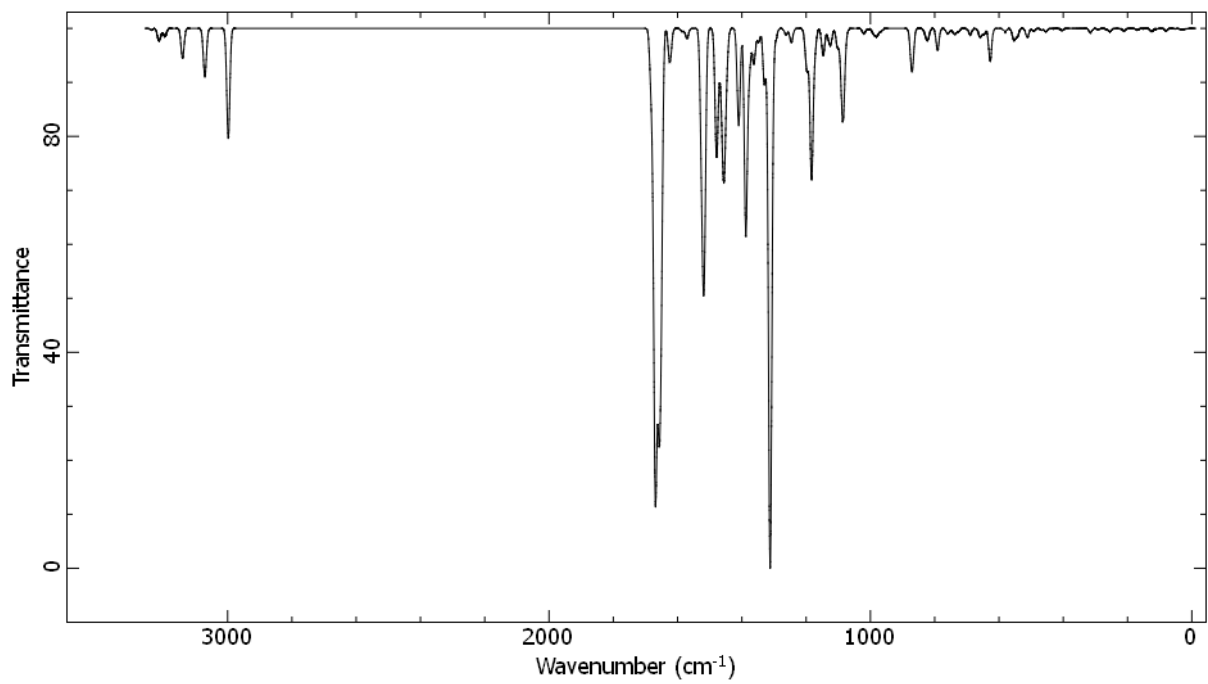


Abbildung 43: Berechnetes IR-Spektrum rrt-TTT in ORCA 4.2.1.

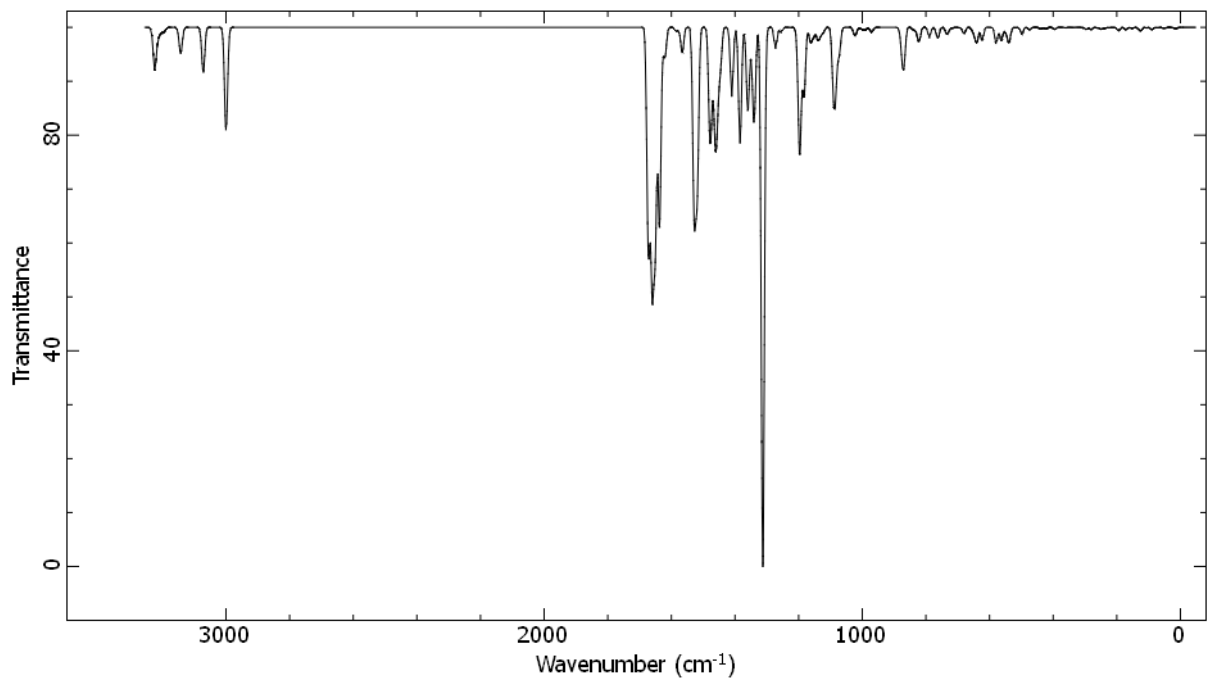


Abbildung 44: Berechnetes IR-Spektrum rtt-TTT in ORCA 4.2.1.

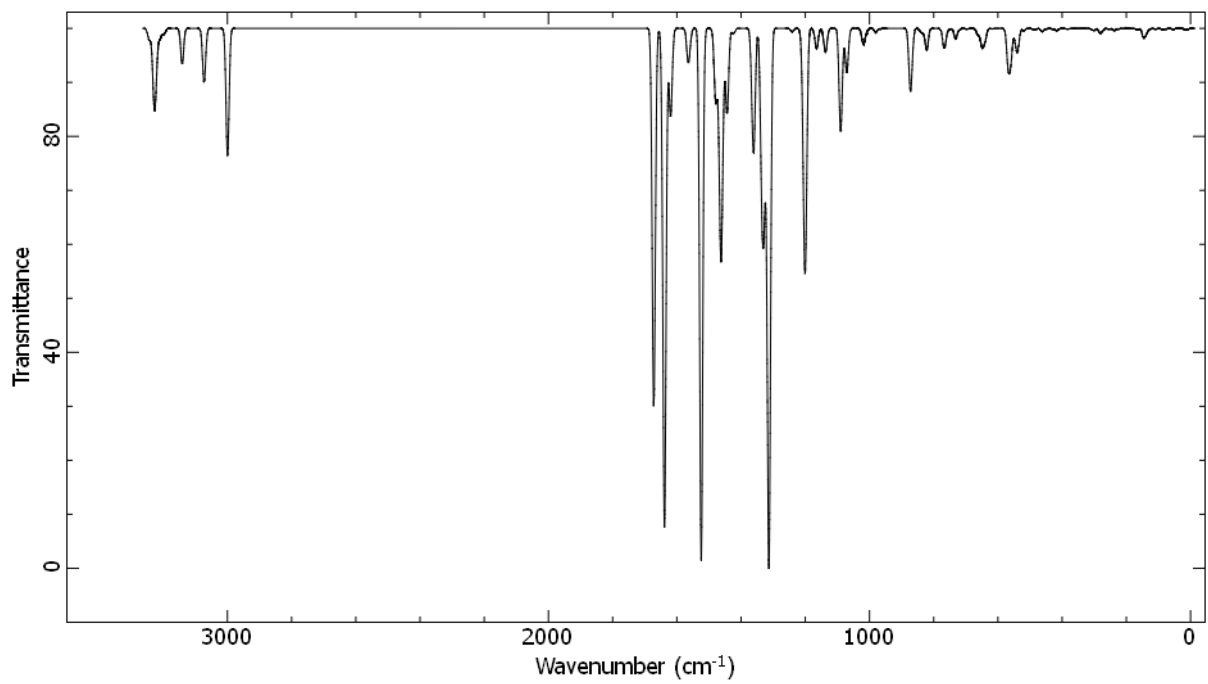


Abbildung 45: Berechnetes IR-Spektrum t-TTT in ORCA 4.2.1.

Koordinaten der berechneten Strukturen

Tabelle 16: Koordinaten Triazakryptand-Kaliumion-Komplex B3LYP/def2-DZV, def2-J, RIJCOSX, grid2, tightscf.

#	Atom	x	y	z	#	Atom	x	y	z
0	C	0,089831	0,034817	0,049359	53	H	1,834657	3,493325	0,172635
1	C	1,478594	0,118458	0,051761	54	H	-0,61183	3,352346	0,189508
2	C	2,113975	1,357635	0,070896	55	H	-2,78364	1,357323	1,974308
3	C	1,354634	2,518058	0,117096	56	H	-1,98463	-0,18584	1,606335
4	C	-0,03586	2,433979	0,109847	57	H	-2,77148	3,098369	0,379857
5	C	-0,6991	1,205949	0,033803	58	H	-3,90657	2,048565	-0,47335
6	N	-2,12674	1,102769	-0,03057	59	H	-1,45777	3,445988	-1,68542
7	C	-2,68833	0,555065	1,21751	60	H	-3,19136	3,812068	-1,85519
8	C	-2,84389	2,320202	-0,40659	61	H	-4,80912	0,567113	0,67992
9	C	-2,45978	2,999528	-1,71394	62	H	-4,36422	-0,44073	2,07523
10	O	-2,5229	2,090823	-2,79981	63	H	-6,67017	-4,4743	-1,36066
11	C	-4,0427	-0,11488	1,077553	64	H	-6,85678	-5,52412	0,858152
12	O	-3,92936	-1,22542	0,190409	65	H	-4,29189	-2,49767	2,495657
13	C	-4,72364	-2,32413	0,395347	66	H	-2,30572	4,694223	-3,48043
14	C	-5,37555	-2,88267	-0,71292	67	H	-1,62559	3,949395	-7,63718
15	C	-6,14391	-4,03374	-0,51382	68	H	-1,73582	1,511987	-7,20949
16	C	-6,25419	-4,62449	0,736204	69	H	-5,55105	-5,79598	3,138212
17	C	-5,59632	-4,07526	1,841302	70	H	-6,73051	-4,56482	3,604222
18	C	-4,83111	-2,92646	1,651235	71	H	-5,00392	-4,29078	3,91055
19	C	-2,27294	2,605532	-4,0455	72	H	-2,50299	6,525437	-5,13265
20	C	-2,18966	3,979065	-4,29069	73	H	-2,08243	6,226244	-6,83514
21	C	-1,95556	4,479764	-5,57486	74	H	-0,81058	6,301147	-5,60527
22	C	-1,80199	3,580681	-6,62749	75	H	-7,38846	-2,07291	-2,19307
23	C	-1,8665	2,213652	-6,38402	76	H	-6,40281	-1,14909	-3,35085
24	C	-2,09819	1,700059	-5,10896	77	H	-4,91953	-2,5652	-4,02038
25	N	-2,17453	0,27932	-4,88815	78	H	-5,74223	-3,93362	-3,25318
26	N	-5,26999	-2,24733	-2,00137	79	H	-0,33687	0,001523	-5,95021
27	C	-5,7207	-4,71352	3,197693	80	H	-1,07044	-1,45139	-5,23956
28	C	-1,83833	5,962821	-5,79957	81	H	-3,29668	-1,40818	-5,31057
29	C	-6,47183	-1,46053	-2,30221	82	H	-2,97293	-0,43217	-6,75947
30	C	-4,95963	-3,16722	-3,09949	83	H	-5,34561	-0,27964	-6,01962
31	C	-0,87745	-0,38272	-5,06627	84	H	-4,52797	1,307163	-6,05547
32	C	-3,22003	-0,37456	-5,6814	85	H	-6,87849	0,776051	-4,15761
33	C	-4,55415	0,329166	-5,54738	86	H	-5,93029	2,225223	-4,57619
34	O	-4,82214	0,522131	-4,17408	87	H	-6,82639	2,266997	-2,19988
35	C	-5,94784	1,328619	-3,93267	88	H	-5,06101	2,491636	-2,3765
36	C	-5,88288	1,77222	-2,48389	89	H	-7,59683	0,229905	-1,58367
37	O	-5,58114	0,72118	-1,58735	90	H	-6,57883	-0,54232	-0,35382
38	C	-6,61357	-0,23659	-1,40959	91	H	-3,52728	-4,68103	-3,64033
39	C	-3,62403	-3,85656	-2,91618	92	H	-3,56398	-4,2851	-1,9029

#	Atom	x	y	z	#	Atom	x	y	z
40	O	-2,57308	-2,92447	-3,1197	93	H	-1,18284	-4,21757	-2,27274
41	C	-1,46201	-3,14903	-2,27023	94	H	-1,7306	-2,85882	-1,23926
42	C	-0,27377	-2,34418	-2,7471	95	H	-0,0039	-2,68066	-3,76156
43	O	-0,58929	-0,967	-2,74725	96	H	0,579104	-2,52511	-2,07079
44	C	-0,02066	-0,24137	-3,82066	97	H	1,009819	-0,57937	-4,01413
45	O	-0,53873	-1,18716	0,081807	98	H	0,022718	0,808686	-3,49946
46	C	-0,13573	-2,08301	1,115123	99	H	-1,04559	-2,38446	1,658369
47	C	0,529922	-3,33567	0,590466	100	H	0,540691	-1,5723	1,814645
48	O	1,753699	-3,01552	-0,0145	101	H	-0,12971	-3,85568	-0,12728
49	C	2,437897	-4,15972	-0,47002	102	H	0,687248	-4,02117	1,443864
50	K	-3,13339	-0,4281	-2,23935	103	H	3,399154	-3,82852	-0,87494
51	H	2,047203	-0,80957	0,03972	104	H	1,867259	-4,6742	-1,26333
52	H	3,201341	1,407761	0,064937	105	H	2,615353	-4,87147	0,352216

Tabelle 17: Koordinaten DFT-Berechnung Triazakryptand 39 mit Natriumion, M06-2X/SapporoDZP2012.

#	Atom	X	Y	Z	#	Atom	X	Y	Z
1	C	0,02206	0,207229	0,201267	54	H	5,26876	0,543248	0,092693
2	C	1,416388	0,212463	0,169335	55	H	3,558765	3,054244	-1,23062
3	C	-0,65686	1,414515	0,240664	56	H	2,906683	4,643124	-1,67866
4	C	2,133148	1,40816	0,173705	57	H	0,47172	5,050837	0,503758
5	C	0,051359	2,614928	0,216984	58	H	1,842824	5,897655	-0,17724
6	C	1,450621	2,654481	0,16591	59	H	4,733108	-0,91636	-1,82639
7	O	3,497136	1,459614	0,219102	60	H	3,056946	-0,30198	-1,86725
8	N	2,187756	3,856148	0,146985	61	H	3,089537	5,656891	1,986037
9	C	4,224835	0,297731	-0,13299	62	H	1,546784	6,513424	2,20035
10	C	3,257263	4,024552	-0,83092	63	H	4,966861	0,011964	-4,08322
11	C	1,563773	5,107921	0,537306	64	H	3,296108	0,653027	-3,99262
12	C	4,096285	-0,04004	-1,60536	65	H	4,672768	1,770289	-4,25793
13	C	2,000482	5,548103	1,926913	66	H	5,240044	4,894194	-0,94498
14	O	4,507583	1,075814	-2,35809	67	H	4,140312	5,73003	0,154659
15	C	4,349452	0,859737	-3,74235	68	H	8,567459	1,969315	2,640365
16	C	4,444768	4,737725	-0,20471	69	H	9,204784	1,043262	0,467866
17	O	4,949308	4,059147	0,940273	70	H	5,805417	2,914392	-1,33939
18	O	1,711153	4,554153	2,897366	71	H	-0,44556	6,151046	2,422943
19	C	0,418029	4,372484	3,302315	72	H	-2,7052	5,703213	3,245215
20	C	6,041648	3,256439	0,771529	73	H	-1,33658	2,089854	5,099022
21	C	6,79536	2,966263	1,930959	74	H	2,399021	1,471016	5,819498
22	C	7,934285	2,176586	1,78031	75	H	0,68058	1,62326	6,278004
23	C	8,309945	1,660599	0,539875	76	H	2,161254	3,248559	7,437238
24	C	7,563731	1,942144	-0,59848	77	H	0,934514	4,079378	6,435195
25	C	6,425961	2,745153	-0,46276	78	H	2,423306	5,814449	6,690905
26	C	-0,62054	5,255909	3,014417	79	H	4,0989	5,219656	6,813102

#	Atom	X	Y	Z	#	Atom	X	Y	Z
27	C	-1,90849	4,998626	3,483203	80	H	2,64447	6,373932	4,366755
28	C	-2,19493	3,868293	4,243647	81	H	4,017564	7,133596	5,222084
29	C	-1,13989	2,991875	4,515994	82	H	6,090115	5,427916	5,276611
30	C	0,154534	3,218558	4,058675	83	H	6,018335	6,794627	4,149513
31	Na	3,521985	3,191791	3,400263	84	H	6,313652	5,369739	2,225585
32	N	1,226423	2,289138	4,307436	85	H	7,673831	5,18793	3,361976
33	C	1,51178	2,110563	5,732596	86	H	7,756456	3,386911	4,802504
34	C	1,827639	3,432605	6,402298	87	H	7,251188	1,856663	4,089372
35	O	2,840198	4,063898	5,648421	88	H	2,433482	-0,2432	4,585442
36	C	3,237172	5,326479	6,130129	89	H	1,944148	-0,76926	2,958617
37	C	3,571107	6,173728	4,918027	90	H	4,529101	-0,85017	3,071009
38	O	4,427215	5,48054	4,025144	91	H	5,234641	0,714907	2,559015
39	C	5,802471	5,717901	4,25152	92	H	4,413368	-0,07475	5,422329
40	C	6,600473	4,973368	3,203848	93	H	6,042592	0,253659	4,812079
41	N	6,365625	3,520068	3,183796	94	H	5,391414	3,579555	5,798374
42	C	0,97826	1,029264	3,598147	95	H	6,288787	2,131628	6,317436
43	C	6,889869	2,8502	4,374568	96	H	-0,51777	-0,73781	0,199442
44	C	2,18446	0,114198	3,573975	97	C	7,950285	1,418367	-1,95453
45	O	3,275946	0,813285	3,006113	98	H	7,057928	1,096622	-2,50686
46	C	4,539103	0,236205	3,264698	99	H	8,645225	0,574477	-1,8741
47	C	4,982111	0,520936	4,691624	100	H	8,44344	2,202729	-2,54637
48	O	4,743397	1,892574	4,951036	101	C	-3,58211	3,59214	4,757808
49	C	5,833081	2,639225	5,450955	102	H	-4,31025	4,286759	4,324135
50	H	1,9465	-0,7365	0,15431	103	H	-3,62667	3,698284	5,850413
51	H	-1,74444	1,439709	0,273212	104	H	-3,89828	2,569464	4,514458
52	H	-0,5231	3,536694	0,229214	105	H	0,709797	1,2895	2,566791
53	H	3,931107	-0,56391	0,486587	106	H	0,131127	0,465219	4,034826

Tabelle 18: Koordinaten DFT-Berechnung Verbindung 110.

Nummer	Atom	X	Y	Z
0	C	-0,009967145369	0,035888689336	-0,204537800624
1	C	1,409181704375	0,073141284680	-0,248746391984
2	C	2,072622616291	1,265262205446	-0,220665176081
3	C	1,357693058649	2,495687032584	-0,153015952368
4	C	-0,083747441327	2,463214981183	-0,131054417108
5	C	-0,732849293126	1,192183684341	-0,147038646917
6	N	2,066421339321	3,632840844568	-0,103156670165
7	C	1,409214408807	4,791231669114	-0,033235320658
8	C	-0,028366668883	4,873881882652	-0,018686661787
9	C	-0,781747960436	3,682902155761	-0,067551322313
10	C	2,175341793443	5,997051597138	0,020641307436
11	C	1,574503419667	7,215993994889	0,072575947896
12	C	0,153794582884	7,277187096025	0,064216049425
13	C	-0,631676814053	6,160001427202	0,022303856909

Nummer	Atom	X	Y	Z
14	S	-0,631917238548	8,853430773705	0,091777009101
15	O	0,180113096804	9,823332981574	-0,584252990224
16	O	-2,029975051261	8,732402183743	-0,203575109900
17	Cl	-0,521844566537	9,357426716277	2,127745865053
18	C	-2,267950123377	3,726184991320	-0,050806202133
19	C	-3,009521295758	3,377267619198	-1,181293853930
20	C	-4,397324744149	3,447032665610	-1,174741110716
21	C	-5,094732273203	3,845260919626	-0,027378105509
22	C	-4,347807103272	4,171137291017	1,110548742325
23	C	-2,961298692698	4,125828054993	1,096057536411
24	N	-6,517122576816	3,913321158310	0,024117767432
25	C	-7,067499442238	5,270300756771	-0,186375867524
26	C	-7,217261035688	2,907190957517	-0,790045061628
27	C	-8,574606758503	2,524732783614	-0,206580708715
28	C	-6,765760352068	6,281128045383	0,912143251722
29	H	-0,517915702089	-0,920295038017	-0,211573703040
30	H	1,964106694074	-0,855787465618	-0,297081156219
31	H	3,153812185433	1,313791776348	-0,243237021479
32	H	-1,812346940261	1,154764643099	-0,105123892753
33	H	3,253773133496	5,907366621733	0,011931867152
34	H	2,157561389134	8,125849295209	0,106092231865
35	H	-1,707260612440	6,251430922404	0,009088780286
36	H	-2,497217387197	3,067180492339	-2,084293696588
37	H	-4,937667578749	3,192774191404	-2,076974030586
38	H	-4,866005970611	4,441651768758	2,020622748280
39	H	-2,411331474340	4,381093893019	1,994061029951
40	H	-8,148931766140	5,158740784520	-0,260096505696
41	H	-6,724420756958	5,666163177496	-1,155757715199
42	H	-6,590983538852	2,015056796292	-0,822105404948
43	H	-7,344016733837	3,245304249979	-1,830326277748
44	H	-8,459508866826	2,131023944914	0,805251574641
45	H	-9,037677378236	1,753380079257	-0,826523405382
46	H	-9,262772502133	3,370650626448	-0,166499148652
47	H	-7,098548878591	5,913835085555	1,885283402631
48	H	-7,298078386198	7,210503913492	0,696373943711
49	H	-5,703784400142	6,518503992648	0,978031037476

Tabelle 19: Koordinaten DFT-Berechnung Verbindung 107, B3LYP/Def2-SVP (D3BJ).

Atom		X	Y	Z	Atom		X	Y	Z
1	C	-0,01497	0,447648	0,155322	72	H	-1,48325	0,878988	2,323997
2	C	1,392116	0,427396	0,128688	73	H	0,735327	-0,79154	-2,04975
3	C	-0,6569	1,690869	0,126509	74	H	3,971645	-0,40339	0,068962
4	C	-0,76524	-0,82876	0,261471	75	H	5,283818	0,767716	0,005132
5	C	2,14037	1,60384	0,093157	76	H	-3,6808	-3,58443	2,494105
6	C	0,08744	2,870283	0,081722	77	H	-3,04242	0,417627	4,088667
7	C	-1,67401	-1,05232	1,322392	78	H	-1,5341	-5,12898	-1,1496
8	C	-0,55267	-1,87351	-0,66795	79	H	1,09207	-2,64195	-3,57103
9	C	1,487929	2,864881	0,067446	80	H	3,200395	3,276593	-1,67735

Atom		X	Y	Z	Atom		X	Y	Z
10	O	3,493835	1,634119	0,148343	81	H	2,497183	4,889669	-1,91162
11	C	-2,3213	-2,3453	1,418203	82	H	0,667493	5,415003	0,381049
12	C	-1,97377	-0,09288	2,338989	83	H	2,282147	6,103828	0,314022
13	C	-1,22971	-3,13576	-0,46127	84	H	4,801832	-0,41426	-2,19663
14	C	0,269535	-1,75299	-1,83064	85	H	3,163581	0,290751	-2,19882
15	N	2,266729	4,044293	0,025624	86	H	2,959652	5,289473	2,431207
16	C	4,271138	0,566529	-0,36293	87	H	1,3478	6,026122	2,654534
17	N	-2,08097	-3,34393	0,554587	88	H	6,390482	1,9776	-1,4832
18	C	-3,23656	-2,59164	2,481765	89	H	6,575335	1,040406	-3,00433
19	C	-2,86068	-0,35787	3,34792	90	H	6,21237	2,796371	-3,05427
20	C	-0,99815	-4,20843	-1,36948	91	H	-4,92525	0,091716	5,147152
21	C	0,466585	-2,79896	-2,69339	92	H	-3,67731	-0,73848	6,11409
22	C	3,047523	4,246354	-1,19048	93	H	-5,38172	-1,24822	6,216221
23	C	1,720974	5,223913	0,665965	94	H	-5,76048	-3,1624	5,412911
24	C	4,203883	0,467832	-1,88241	95	H	-4,28785	-3,95782	4,785631
25	C	-3,53628	-1,62687	3,43901	96	H	-5,57644	-3,45204	3,665994
26	C	-0,15087	-4,08173	-2,46647	97	H	0,969444	-5,88868	-5,06505
27	C	1,895147	5,187676	2,187543	98	H	0,371932	-4,21978	-5,24561
28	O	4,625244	1,627741	-2,56156	99	H	1,869309	-4,54779	-4,33298
29	N	-4,43984	-1,85653	4,459204	100	H	-1,7166	-6,25721	-3,25354
30	N	0,092943	-5,13248	-3,33139	101	H	-0,43755	-6,79469	-2,13791
31	C	6,013762	1,860638	-2,51242	102	H	-0,2783	-7,11197	-3,88216
32	C	-4,60399	-0,89346	5,527309	103	H	4,856599	5,000804	-2,01581
33	C	-5,03782	-3,16711	4,586381	104	H	4,390942	5,85687	-0,52386
34	C	0,855285	-4,9286	-4,54478	105	H	9,105069	3,06937	1,894295
35	C	-0,62084	-6,37621	-3,1428	106	H	10,38187	4,600694	0,468777
36	C	4,42841	4,860052	-1,00612	107	H	6,766542	5,739839	-1,55365
37	O	5,226155	3,990746	-0,23499	108	H	-0,71194	5,349397	2,286609
38	O	1,520951	3,955042	2,787849	109	H	-3,18479	3,018819	4,921168
39	C	0,297278	3,758941	3,337043	110	H	-1,18917	1,655686	5,542739
40	C	6,544287	4,242166	-0,02576	111	H	3,170139	1,520931	5,280037
41	C	7,183404	3,474135	0,998573	112	H	3,04805	2,659752	3,933616
42	C	8,57138	3,633309	1,130402	113	H	1,999677	3,23022	6,752693
43	C	9,301305	4,516505	0,324683	114	H	2,230482	4,403107	5,428201
44	C	8,666448	5,302708	-0,63482	115	H	4,051633	5,475587	7,155405
45	C	7,276115	5,151938	-0,78899	116	H	5,576905	4,711489	6,664158
46	C	-0,8183	4,542053	3,012918	117	H	3,553704	6,27345	4,981173
47	C	-2,08483	4,288916	3,560165	118	H	5,324975	6,415434	5,044569
48	C	-2,21253	3,233666	4,469774	119	H	5,876774	3,497163	4,534255
49	C	-1,09903	2,466671	4,816632	120	H	6,490978	4,713648	3,369416
50	C	0,169408	2,689944	4,266456	121	H	4,679843	3,721992	1,727123
51	N	1,220511	1,805313	4,636826	122	H	4,605577	2,349563	2,787803
52	C	2,559059	2,330327	4,860547	123	H	0,13831	0,187035	3,90585
53	C	2,617912	3,469148	5,866278	124	H	1,491048	0,63082	2,867324
54	O	3,981688	3,592048	6,244237	125	H	7,767554	2,135794	3,424145
55	C	4,532172	4,874018	6,354369	126	H	7,923055	1,146069	1,957414
56	C	4,485247	5,688401	5,04072	127	H	1,987049	-0,4443	5,680298
57	O	4,487863	4,896579	3,883017	128	H	1,555402	-1,5552	4,353601
58	C	5,617501	4,083588	3,635551	129	H	3,152755	-2,26146	2,988103

Atom		X	Y	Z	Atom		X	Y	Z
59	C	5,261886	3,16429	2,46292	130	H	3,140888	-0,69198	2,143543
60	N	6,43703	2,594192	1,806233	131	H	5,589775	-1,82764	3,589719
61	C	1,183038	0,524944	3,928298	132	H	5,199022	-2,13587	1,874565
62	C	7,189051	1,642575	2,611447	133	H	5,591258	0,97605	3,956338
63	C	2,015773	-0,5753	4,586996	134	H	7,028088	-0,06211	3,882328
64	O	3,384073	-0,60552	4,207503	135	C	-3,26563	5,138904	3,162563
65	C	3,609367	-1,24811	2,975444	136	H	-3,41184	5,135501	2,069165
66	C	5,093657	-1,40433	2,694489	137	H	-3,12596	6,19085	3,46543
67	O	5,740925	-0,22824	2,266095	138	H	-4,1953	4,777101	3,626147
68	C	6,345458	0,558979	3,266879	139	C	9,424067	6,284599	-1,49268
69	H	1,900405	-0,53477	0,171541	140	H	9,251205	6,101521	-2,56695
70	H	-1,74674	1,740644	0,124178	141	H	10,50752	6,222093	-1,31146
71	H	-0,44536	3,819712	0,056076	142	H	9,110342	7,323539	-1,29031

Tabelle 20: Koordinaten DFT-Berechnung Verbindung 108 (mit Kaliumion), B3LYP/def2-SVP (D4), Tightopt.

Atom		X	Y	Z	Atom		X	Y	Z
1	C	-0,04119	-0,00728	-0,07378	73	H	-1,44131	0,303856	2,156794
2	C	1,362124	-0,02866	-0,07537	74	H	0,62359	-1,09223	-2,36316
3	C	-0,6734	1,237968	-0,13412	75	H	3,975239	-0,87163	0,157594
4	C	-0,79397	-1,28544	-0,00657	76	H	5,260066	0,261383	-0,33486
5	C	2,113613	1,14204	-0,14619	77	H	-3,68078	-4,14154	2,118186
6	C	0,07511	2,412017	-0,20843	78	H	-2,97145	-0,25458	3,943141
7	C	-1,66505	-1,56804	1,06659	79	H	-1,67651	-5,45613	-1,69128
8	C	-0,6241	-2,25967	-1,01227	80	H	0,883984	-2,82777	-4,03171
9	C	1,478745	2,409545	-0,22361	81	H	3,510116	2,732384	-1,71474
10	O	3,480822	1,142024	-0,08527	82	H	2,796934	4,277842	-2,2085
11	C	-2,32414	-2,85703	1,096641	83	H	0,573046	4,835246	0,081364
12	C	-1,92998	-0,66886	2,142875	84	H	2,014612	5,672014	-0,43404
13	C	-1,31114	-3,52554	-0,87142	85	H	4,675746	-1,21532	-2,19312
14	C	0,154435	-2,06259	-2,1938	86	H	2,952046	-0,78785	-2,09141
15	N	2,257795	3,591134	-0,27189	87	H	3,126559	5,359618	1,709035
16	C	4,208186	-0,01063	-0,49051	88	H	1,515925	6,057599	1,993136
17	N	-2,125	-3,79404	0,159152	89	H	4,502858	-0,28364	-4,56524
18	C	-3,21609	-3,15929	2,16235	90	H	2,804761	0,199332	-4,23983
19	C	-2,79589	-0,98645	3,155599	91	H	4,028144	1,441995	-4,66364
20	C	-1,1347	-4,52908	-1,8635	92	H	-5,0397	-0,63455	4,871282
21	C	0,295619	-3,04183	-3,14047	93	H	-3,71243	-1,33584	5,838853
22	C	3,238532	3,727861	-1,34915	94	H	-5,35376	-2,00215	5,960116
23	C	1,665478	4,835774	0,192876	95	H	-4,34638	-4,66652	4,264978
24	C	3,973796	-0,39235	-1,94261	96	H	-5,66022	-3,9541	3,296264
25	C	-3,4811	-2,25534	3,187922	97	H	-5,72023	-3,87208	5,076281
26	C	-0,33756	-4,32925	-2,98805	98	H	0,14009	-4,24321	-5,77302
27	C	2,04919	5,158008	1,638036	99	H	1,634688	-4,7339	-4,92796
28	O	4,184304	0,727952	-2,76636	100	H	0,644516	-5,94908	-5,75701
29	N	-4,36157	-2,54256	4,207683	101	H	-1,96533	-6,42776	-3,82396
30	N	-0,15995	-5,30522	-3,9436	102	H	-0,61127	-7,0691	-2,86053
31	C	3,863128	0,501852	-4,11817	103	H	-0,59165	-7,23006	-4,63348
32	C	-4,62146	-1,58228	5,258893	104	H	5,134852	4,648683	-1,8179
33	C	-5,05105	-3,81666	4,208337	105	H	4,221835	5,498909	-0,56351
34	C	0,59578	-5,03628	-5,14974	106	H	8,839414	1,518268	1,475796
35	C	-0,86715	-6,56206	-3,80763	107	H	9,078423	0,430494	-0,68366
36	C	4,491377	4,49787	-0,93624	108	H	5,728631	2,64002	-2,18898

Atom		X	Y	Z	Atom		X	Y	Z
37	O	5,231221	3,898677	0,121139	109	H	-0,45844	5,398148	2,092473
38	O	1,842997	4,059821	2,52116	110	H	-0,92552	1,162114	4,59793
39	C	0,586129	3,682235	2,896904	111	H	2,823513	1,031553	5,497127
40	C	6,27263	3,04566	-0,14739	112	H	1,17558	1,477544	5,980862
41	C	7,165537	2,772571	0,926677	113	H	2,564371	3,160681	6,812995
42	C	8,147272	1,801756	0,6862	114	H	1,828226	3,907586	5,372464
43	C	8,286661	1,17274	-0,55264	115	H	3,952138	4,963345	6,45636
44	C	7,445838	1,49151	-1,62	116	H	5,464165	4,406072	5,71607
45	C	6,436379	2,436162	-1,38939	117	H	3,158708	5,670268	4,133543
46	C	-0,55262	4,455949	2,631648	118	H	4,550438	6,594673	4,757148
47	C	-1,82803	4,05058	3,042072	119	H	6,751143	5,35503	4,211936
48	C	-1,94576	2,850445	3,75487	120	H	6,382936	6,692754	3,10936
49	C	-0,81407	2,089932	4,03385	121	H	6,594623	5,225922	1,158135
50	C	0,463568	2,469107	3,603909	122	H	8,085053	5,295872	2,118996
51	K	4,095763	2,528265	2,304521	123	H	0,590082	-0,2407	4,000937
52	N	1,616319	1,649897	3,894068	124	H	1,091395	0,304319	2,396317
53	C	2,012725	1,748274	5,302069	125	H	8,006877	3,72903	4,000289
54	C	2,523001	3,115718	5,70745	126	H	8,687812	2,445402	3,039684
55	O	3,823821	3,321983	5,176883	127	H	2,91626	-0,77932	4,614866
56	C	4,391873	4,57372	5,519603	128	H	2,283144	-1,65888	3,210462
57	C	4,221735	5,597442	4,40671	129	H	4,698683	-1,94015	3,359659
58	O	4,924663	5,218476	3,233916	130	H	5,416418	-1,00976	2,018811
59	C	6,289883	5,595859	3,236019	131	H	5,280538	0,057003	4,884654
60	C	7,042606	4,914534	2,105959	132	H	6,676847	-0,8461	4,228014
61	N	7,015465	3,447229	2,175929	133	H	6,14928	2,429727	4,765921
62	C	1,407573	0,264541	3,445656	134	H	7,602217	1,3986	4,864778
63	C	7,729176	2,903234	3,329607	135	H	-2,92784	2,510395	4,093008
64	C	2,606194	-0,65891	3,559777	136	C	-3,04673	4,877108	2,720709
65	O	3,697603	-0,20362	2,77755	137	H	-2,78021	5,846506	2,274633
66	C	4,904737	-0,91987	2,990257	138	H	-3,6456	5,071707	3,625017
67	C	5,824915	-0,19261	3,951486	139	H	-3,704	4,348321	2,009653
68	O	6,28457	0,977294	3,310189	140	C	7,563513	0,809333	-2,95792
69	C	6,917515	1,911565	4,16102	141	H	7,369287	1,508904	-3,78553
70	H	1,864824	-0,99054	0,010912	142	H	6,829163	-0,00845	-3,05393
71	H	-1,76309	1,294508	-0,14711	143	H	8,564982	0,377554	-3,10234
72	H	-0,46639	3,354108	-0,26997					

TTT-Umlagerung Koordinaten und Energien

Tabelle 21: Startkoordinaten für PES *ttt2pm6-5-finalpos_charge dist_2 0—180/0—90*

Atom Nummer	Element	Atomabstand/ Å	Bindungswinkel	Torsionswinkel	N _A	N _B	N _C
		N _A :I	N _B :N _A :I	N _C :N _B :N _A :I			
(I)							
1	N	0,000000	0,000000				
2	C	1,379221	0,000000		1		
3	N	1,384785	127,005389	0,000000	2	1	
4	C	1,433872	127,626962	-180,000000	3	2	1
5	N	1,374397	107,792201	-174,882717	4	3	2
6	N	1,400920	123,994463	-174,926198	4	3	5
7	C	1,428921	126,562434	-20,000000	6	4	5
8	C	1,401409	124,410077	-166,219394	6	4	7

Atom Nummer	Element	Atomabstand/ Å	Bindungswinkel	Torsionswinkel			
		N _A :I	N _B :N _A :I	N _C :N _B :N _A :I	N _A	N _B	N _C
9	C	1,426805	128,075909	-175,147355	3	2	4
10	N	1,321267	109,432928	-0,032668	5	4	3
11	C	1,383976	103,275993	-179,367652	1	2	3
12	N	1,490105	110,091930	0,186720	11	1	2
13	N	1,230983	109,203576	-0,073547	12	11	1
14	N	1,437898	105,511774	-168,751514	7	6	4
15	N	1,256735	109,986884	0,117195	14	7	6
16	C	1,434184	129,695906	179,834608	7	6	14
17	C	1,458284	124,988334	-6,862926	9	3	2
18	C	1,433045	126,651221	179,840312	11	1	12
19	C	1,404012	122,141362	31,716017	16	7	6
20	C	1,391514	120,625320	-179,532518	19	16	7
21	C	1,401049	119,445735	0,316883	20	19	16
22	C	1,409578	120,643659	-1,190084	21	20	19
23	C	1,384852	119,432581	0,503269	22	21	20
24	C	1,407500	120,858824	175,931929	18	11	1
25	C	1,390895	120,556827	-179,744111	24	18	11
26	C	1,401587	119,556737	-0,128164	25	24	18
27	C	1,410517	120,595825	0,099771	26	25	24
28	C	1,384004	119,446713	0,005551	27	26	25
29	C	1,398303	120,069686	-65,977587	17	9	3
30	C	1,393768	120,156891	-176,785492	29	17	9
31	C	1,400128	119,351683	-0,034698	30	29	17
32	C	1,409091	120,774130	-0,033204	31	30	29
33	C	1,387939	119,331808	0,272517	32	31	30
34	O	1,376042	124,617989	-179,563522	21	20	22
35	C	1,424865	116,534151	-1,941317	34	21	20
36	O	1,379066	124,390505	-179,903684	31	30	32
37	C	1,423991	116,255705	-3,780934	36	31	30
38	O	1,374906	124,639244	-179,926177	26	25	27
39	C	1,425375	116,573292	-0,192542	38	26	25
40	H	1,102569	120,493187	179,781218	24	18	25
41	H	1,102366	119,313306	-179,951379	28	27	26
42	H	1,099162	119,544754	179,875825	25	24	26
43	H	1,099544	119,305954	179,933006	27	26	28
44	H	1,101165	120,274887	-178,808690	19	16	20
45	H	1,102426	119,416276	-179,898177	23	22	21
46	H	1,101382	120,260376	179,804261	29	17	30
47	H	1,100934	119,888746	179,025698	33	32	31
48	H	1,098906	119,571969	179,582753	20	19	21
49	H	1,099706	119,411921	179,925200	22	21	23
50	H	1,098561	119,465640	179,717208	30	29	31
51	H	1,099136	119,465288	179,633383	32	31	33
52	H	1,116744	110,553255	-61,926363	39	38	26
53	H	1,116760	110,596954	123,043260	39	38	52
54	H	1,119847	103,211931	118,472188	39	38	53
55	H	1,116789	110,472269	63,473900	35	34	21
56	H	1,119861	103,230232	118,409459	35	34	55
57	H	1,116721	110,709828	118,535636	35	34	56
58	H	1,117023	110,552507	63,918640	37	36	31
59	H	1,119581	103,372685	118,469690	37	36	58
60	H	1,116983	110,747778	118,603804	37	36	59

Tabelle 22: Berechnete Energien der potentiellen Energiehyperfläche.

Punkt	Label1/ °	Label2/ °	Energie/ kcal* mol^{-1}	Δ	E Gradient/ kcal* mol^{-1}
1	0,0	0,0	598,803	-0,003	0,337
2	0,0	9,0	598,895	-0,000	0,259
3	0,0	18,0	600,369	-0,000	0,193
4	0,0	27,0	603,287	-0,000	0,226
5	0,0	36,0	607,253	-0,001	0,286
6	0,0	45,0	611,580	-0,002	0,296
7	0,0	54,0	616,155	-0,001	0,334
8	0,0	63,0	620,263	-0,005	0,381
9	0,0	72,0	623,862	-0,005	0,393
10	0,0	81,0	626,668	-0,004	0,419
11	0,0	90,0	628,008	-0,008	0,462
12	15,0	90,0	627,252	-0,006	0,405
13	15,0	81,0	624,127	-0,003	0,232
14	15,0	72,0	621,578	-0,001	0,225
15	15,0	63,0	618,634	-0,000	0,268
16	15,0	54,0	614,970	-0,001	0,244
17	15,0	45,0	611,125	-0,001	0,251
18	15,0	36,0	607,298	-0,001	0,209
19	15,0	27,0	604,029	-0,001	0,185
20	15,0	18,0	601,612	-0,002	0,162
21	15,0	9,0	600,275	-0,001	0,142
22	15,0	0,0	600,312	-0,001	0,150
23	30,0	0,0	604,037	-0,001	0,153
24	30,0	9,0	603,786	-0,001	0,138
25	30,0	18,0	604,590	-0,001	0,156
26	30,0	27,0	606,703	-0,001	0,179
27	30,0	36,0	609,929	-0,001	0,204
28	30,0	45,0	613,970	-0,001	0,220
29	30,0	54,0	618,429	-0,001	0,233
30	30,0	63,0	622,953	-0,002	0,271
31	30,0	72,0	627,093	-0,003	0,315
32	30,0	81,0	630,423	-0,004	0,360
33	30,0	90,0	632,575	-0,004	0,397
34	45,0	90,0	638,035	-0,004	0,336
35	45,0	81,0	634,553	-0,001	0,182
36	45,0	72,0	631,297	0,000	0,274
37	45,0	63,0	627,753	-0,000	0,284
38	45,0	54,0	623,937	-0,000	0,296
39	45,0	45,0	619,936	-0,002	0,252
40	45,0	36,0	616,245	-0,001	0,234
41	45,0	27,0	613,151	-0,002	0,224
42	45,0	18,0	610,951	-0,002	0,213
43	45,0	9,0	609,891	-0,001	0,203
44	45,0	0,0	610,068	-0,002	0,207
45	60,0	0,0	616,240	-0,002	0,257
46	60,0	9,0	615,426	-0,000	0,202
47	60,0	18,0	616,031	-0,001	0,205

Punkt	Label1/ °	Label2/ °	Energie/ kcal*mol ⁻¹	Δ	E Gradient/ kcal*mol ⁻¹
48	60,0	27,0	618,115	-0,001	0,236
49	60,0	36,0	621,425	-0,001	0,263
50	60,0	45,0	625,649	-0,001	0,295
51	60,0	54,0	630,489	-0,001	0,377
52	60,0	63,0	635,872	-0,001	0,686
53	60,0	72,0	601,245	-0,027	0,573
54	60,0	81,0	601,854	-0,005	0,385
55	60,0	90,0	604,954	-0,002	0,298
56	75,0	90,0	607,163	-0,001	0,239
57	75,0	81,0	602,133	-0,001	0,227
58	75,0	72,0	597,213	-0,001	0,249
59	75,0	63,0	592,280	-0,001	0,215
60	75,0	54,0	587,735	-0,001	0,311
61	75,0	45,0	583,281	-0,003	0,245
62	75,0	36,0	579,490	-0,002	0,235
63	75,0	27,0	576,580	-0,002	0,237
64	75,0	18,0	574,776	-0,002	0,235
65	75,0	9,0	574,293	-0,003	0,235
66	75,0	0,0	575,007	-0,003	0,249
67	90,0	0,0	570,603	-0,002	0,154
68	90,0	9,0	569,750	-0,001	0,117
69	90,0	18,0	570,353	-0,001	0,128
70	90,0	27,0	572,690	-0,001	0,154
71	90,0	36,0	576,486	0,000	0,182
72	90,0	45,0	581,529	-0,001	0,238
73	90,0	54,0	587,252	-0,001	0,231
74	90,0	63,0	593,589	-0,001	0,263
75	90,0	72,0	600,230	-0,001	0,315
76	90,0	81,0	606,536	-0,002	0,293
77	90,0	90,0	612,556	-0,001	0,285
78	105,0	90,0	618,428	-0,002	0,306
79	105,0	81,0	610,822	0,000	0,225
80	105,0	72,0	603,459	0,001	0,287
81	105,0	63,0	596,288	0,000	0,274
82	105,0	54,0	589,568	-0,001	0,288
83	105,0	45,0	583,417	0,000	0,256
84	105,0	36,0	578,114	-0,001	0,246
85	105,0	27,0	573,880	-0,001	0,235
86	105,0	18,0	571,022	-0,001	0,306
87	105,0	9,0	569,448	-0,001	0,309
88	105,0	0,0	569,414	-0,001	0,164
89	120,0	0,0	569,937	-0,001	0,445
90	120,0	9,0	570,898	-0,001	0,304
91	120,0	18,0	573,133	-0,001	0,241
92	120,0	27,0	577,090	-0,002	0,226
93	120,0	36,0	582,458	-0,000	0,263
94	120,0	45,0	588,642	-0,002	0,287
95	120,0	54,0	595,494	-0,001	0,311
96	120,0	63,0	602,711	-0,002	0,332
97	120,0	72,0	610,642	-0,001	0,411
98	120,0	81,0	617,726	-0,004	0,375
99	120,0	90,0	624,864	-0,001	0,401
100	135,0	90,0	618,501	-0,003	0,357
101	135,0	81,0	609,710	-0,004	0,336

Punkt	Label1/ °	Label2/ °	Energie/ kcal*mol ⁻¹	Δ	E Gradient/ kcal*mol ⁻¹
102	135,0	72,0	600,779	-0,002	0,277
103	135,0	63,0	592,862	-0,000	0,273
104	135,0	54,0	585,343	-0,001	0,208
105	135,0	45,0	578,818	-0,000	0,278
106	135,0	36,0	572,969	-0,001	0,196
107	135,0	27,0	568,271	-0,001	0,191
108	135,0	18,0	564,787	-0,001	0,169
109	135,0	9,0	562,589	-0,001	0,202
110	135,0	0,0	562,262	-0,001	0,162
111	150,0	0,0	554,962	-0,001	0,130
112	150,0	9,0	555,389	-0,001	0,101
113	150,0	18,0	557,880	-0,001	0,159
114	150,0	27,0	561,732	-0,001	0,163
115	150,0	36,0	566,862	-0,001	0,202
116	150,0	45,0	572,893	-0,001	0,229
117	150,0	54,0	579,589	-0,002	0,259
118	150,0	63,0	586,631	-0,003	0,288
119	150,0	72,0	593,715	-0,003	0,315
120	150,0	81,0	600,550	-0,002	0,339
121	150,0	90,0	606,892	-0,004	0,357
122	165,0	90,0	601,367	-0,003	0,342
123	165,0	81,0	593,468	-0,001	0,227
124	165,0	72,0	586,316	-0,001	0,216
125	165,0	63,0	579,299	-0,001	0,175
126	165,0	54,0	572,682	-0,001	0,183
127	165,0	45,0	566,598	-0,001	0,178
128	165,0	36,0	561,239	-0,001	0,160
129	165,0	27,0	556,822	-0,001	0,166
130	165,0	18,0	553,382	-0,000	0,148
131	165,0	9,0	551,328	0,001	0,243
132	165,0	0,0	550,830	-0,001	0,139
133	180,0	0,0	549,105	-0,001	0,105
134	180,0	9,0	549,200	-0,001	0,092
135	180,0	18,0	551,375	-0,001	0,113
136	180,0	27,0	555,063	-0,001	0,135
137	180,0	36,0	560,013	-0,001	0,155
138	180,0	45,0	566,092	-0,001	0,217
139	180,0	54,0	572,732	-0,001	0,233
140	180,0	63,0	579,665	-0,002	0,255
141	180,0	72,0	586,645	-0,003	0,282
142	180,0	81,0	593,368	-0,002	0,308
143	180,0	90,0	599,567	-0,003	0,332

Dieder 1	Dieder 2	E/ (kcal/mol)	Dieder 1	Dieder 2	E/ (kcal/mol)	Dieder 1	Dieder 2	E/ (kcal/mol)
-180	0	260,01	-120	30	268,38	-60	60	304,23
-180	7,5	260,28	-120	37,5	271,68	-60	67,5	313,5
-180	15	260,96	-120	45	275,81	-60	75	323,9
-180	22,5	261,64	-120	52,5	280,85	-60	82,5	313,02
-180	30	263,17	-120	60	286,87	-60	90	304,51
-180	37,5	265,34	-120	67,5	293,97	-50	0	275,63
-180	45	268,23	-120	75	302,06	-50	7,5	274,84

Dieder 1	Dieder 2	E/ (kcal/mol)	Dieder 1	Dieder 2	E/ (kcal/mol)	Dieder 1	Dieder 2	E/ (kcal/mol)
-180	52,5	271,81	-120	82,5	311,27	-50	15	267,92
-180	60	276,28	-120	90	321,4	-50	22,5	268,2
-180	67,5	281,61	-110	0	305,71	-50	30	268,92
-180	75	287,88	-110	7,5	337,8	-50	37,5	268,56
-180	82,5	295,13	-110	15	274,95	-50	45	269,77
-180	90	303,36	-110	22,5	273,89	-50	52,5	271,41
-170	0	312,53	-110	30	262,33	-50	60	273,59
-170	7,5	322,41	-110	37,5	262,6	-50	67,5	276,51
-170	15	302,15	-110	45	263,23	-50	75	280,24
-170	22,5	302,12	-110	52,5	263,38	-50	82,5	284,94
-170	30	278,29	-110	60	264,63	-50	90	290,67
-170	37,5	277,95	-110	67,5	266,44	-40	0	297,52
-170	45	260,16	-110	75	268,89	-40	7,5	305,56
-170	52,5	260,43	-110	82,5	272,12	-40	15	314,84
-170	60	261,08	-110	90	276,15	-40	22,5	325,3
-170	67,5	261,67	-100	0	281,13	-40	30	336,51
-170	75	263,13	-100	7,5	287,09	-40	37,5	312,74
-170	82,5	265,23	-100	15	294,1	-40	45	276,35
-170	90	267,98	-100	22,5	302,22	-40	52,5	275,67
-160	0	271,54	-100	30	311,43	-40	60	270,04
-160	7,5	275,92	-100	37,5	321,62	-40	67,5	270,31
-160	15	281,18	-100	45	307,2	-40	75	271,05
-160	22,5	287,38	-100	52,5	322,85	-40	82,5	270,56
-160	30	294,61	-100	60	274,73	-40	90	271,81
-160	37,5	302,8	-100	67,5	273,73	-30	0	273,45
-160	45	311,97	-100	75	263,35	-30	7,5	275,59
-160	52,5	321,93	-100	82,5	263,62	-30	15	278,47
-160	60	303,38	-100	90	264,26	-30	22,5	282,13
-160	67,5	325,73	-90	0	264,29	-30	30	286,76
-160	75	276,82	-90	7,5	265,51	-30	37,5	292,45
-160	82,5	276,35	-90	15	267,26	-30	45	299,25
-160	90	260,46	-90	22,5	269,63	-30	52,5	307,27
-150	0	260,72	-90	30	272,78	-30	60	316,57
-150	7,5	261,36	-90	37,5	276,74	-30	67,5	327,1
-150	15	261,84	-90	45	281,63	-30	75	338,53
-150	22,5	263,25	-90	52,5	287,53	-30	82,5	309,16
-150	30	265,27	-90	60	294,5	-30	90	277,31
-150	37,5	267,93	-90	67,5	302,6	-20	0	276,72
-150	45	271,41	-90	75	311,83	-20	7,5	272,49
-150	52,5	275,72	-90	82,5	322,09	-20	15	272,75
-150	60	280,9	-90	90	308,91	-20	22,5	273,51
-150	67,5	287,04	-80	0	335,52	-20	30	272,88
-150	75	294,23	-80	7,5	274,81	-20	37,5	274,2
-150	82,5	302,37	-80	15	273,86	-20	45	275,87

Dieder 1	Dieder 2	E/ (kcal/mol)	Dieder 1	Dieder 2	E/ (kcal/mol)	Dieder 1	Dieder 2	E/ (kcal/mol)
-150	90	311,57	-80	22,5	264,6	-20	52,5	278
-140	0	321,58	-80	30	264,88	-20	60	280,83
-140	7,5	303,37	-80	37,5	265,54	-20	67,5	284,44
-140	15	389,52	-80	45	265,44	-20	75	289,01
-140	22,5	276,29	-80	52,5	266,64	-20	82,5	294,65
-140	30	275,17	-80	60	268,34	-20	90	301,42
-140	37,5	260,91	-80	67,5	270,64	-10	0	309,42
-140	45	261,17	-80	75	273,7	-10	7,5	318,75
-140	52,5	261,79	-80	82,5	277,58	-10	15	329,33
-140	60	262,18	-80	90	282,41	-10	22,5	340,95
-140	67,5	263,52	-70	0	288,26	-10	30	306,53
-140	75	265,48	-70	7,5	295,18	-10	37,5	278,47
-140	82,5	268,05	-70	15	303,26	-10	45	277,98
-140	90	271,45	-70	22,5	312,51	-10	52,5	275,31
-130	0	275,67	-70	30	322,84	-10	60	275,54
-130	7,5	280,79	-70	37,5	310,84	-10	67,5	276,3
-130	15	286,87	-70	45	320,33	-10	75	275,55
-130	22,5	294,01	-70	52,5	275,11	-10	82,5	276,95
-130	30	302,12	-70	60	274,23	-10	90	278,68
-130	37,5	311,33	-70	67,5	266,11	0	0	280,82
-130	45	321,39	-70	75	266,4	0	7,5	283,63
-130	52,5	304,43	-70	82,5	267,09	0	15	287,2
-130	60	399,22	-70	90	266,86	0	22,5	291,73
-130	67,5	275,46	-60	0	268,05	0	30	297,32
-130	75	274,36	-60	7,5	269,71	0	37,5	304,06
-130	82,5	261,53	-60	15	271,95	0	45	312,06
-130	90	261,79	-60	22,5	274,94	0	52,5	321,4
-120	0	262,41	-60	30	278,74	0	60	332,06
-120	7,5	262,68	-60	37,5	283,51	0	67,5	343,84
-120	15	263,97	-60	45	289,29	0	75	282,03
-120	22,5	265,86	-60	52,5	296,17	0	82,5	279,84
						0	90	279,47

Tabelle 23: Übersicht berechnete Energien der Umlagerungsschritte in *dgauss B88LYP/6-31G(d,p)*.

	Gibbs Energie kJ/mol	ΔE zum vorherigen/ kJ/mol	ΔE zu <i>ttt</i> -TTT/ kJ/mol
<i>ttt</i> -TTT	-4619297,7		
<i>ttt-rtt</i> -TTT	-4619118,3	179,4	179,4
<i>rtt</i> -TTT	-4619335,9	-217,6	-38,2
<i>rtt-rrt</i> -TTT	-4619102,0	233,9	195,7
<i>rrt</i> -TTT	-4619374,0	-272,0	-76,3
<i>rrt-rrr</i> -TTT	-4619127,3	246,7	170,4
<i>rrr</i> -TTT	-4619419,1	-291,9	-121,4

Tabelle 24: Koordinaten t-TTT, dgauss B88LYP/6-31G(d,p).

#	Atom	x/ Å	y/ Å	z/ Å	#	Atom	x/ Å	y/ Å	z/ Å
1	C	5,571	11,648	54,08	31	C	5,431	7,071	48,781
2	N	4,522	11,716	54,9	32	C	7,851	7,043	49,046
3	N	5,423	10,507	53,251	33	H	2,737	8,589	55,8
4	C	6,633	12,673	54,061	34	C	0,68	8,385	56,39
5	N	3,652	10,651	54,639	35	C	-0,904	7,878	54,599
6	C	4,203	9,959	53,665	36	H	-0,059	7,677	52,622
7	C	6,156	9,957	52,185	37	H	4,443	7,43	49,067
8	C	6,245	14,014	54,294	38	C	5,532	6,116	47,759
9	C	8,01	12,393	53,864	39	C	7,959	6,094	48,035
10	N	3,73	8,821	52,989	40	H	8,747	7,413	49,549
11	N	5,578	8,913	51,445	41	H	0,909	8,576	57,439
12	N	7,364	10,251	51,762	42	C	-0,644	8,132	55,968
13	H	5,187	14,237	54,452	43	H	-1,934	7,684	54,29
14	C	7,187	15,049	54,331	44	H	4,621	5,77	47,268
15	C	8,954	13,419	53,902	45	C	6,797	5,617	47,38
16	H	8,337	11,374	53,661	46	H	8,929	5,692	47,734
17	C	2,535	8,065	53,067	47	O	-1,74	8,113	56,792
18	C	4,34	8,354	51,816	48	O	7,013	4,674	46,407
19	C	6,581	8,591	50,491	49	C	5,875	4,119	45,723
20	N	7,624	9,399	50,688	50	H	6,286	3,387	45,013
21	H	6,848	16,072	54,504	51	H	5,19	3,609	46,426
22	C	8,555	14,756	54,132	52	H	5,314	4,895	45,168
23	H	10,016	13,21	53,749	53	C	-1,546	8,356	58,196
24	N	2,485	7,236	52,025	54	H	-2,544	8,28	58,653
25	C	1,473	8,154	54,084	55	H	-0,878	7,602	58,652
26	N	3,62	7,424	51,229	56	H	-1,132	9,366	58,38
27	C	6,581	7,548	49,448	57	C	9,22	17,072	54,283
28	O	9,567	15,683	54,148	58	H	10,168	17,624	54,214
29	C	1,722	8,393	55,453	59	H	8,544	17,401	53,471
30	C	0,139	7,883	53,676	60	H	8,744	17,281	55,26

Tabelle 25: Übergangszustand 1, dgauss B88LYP/6-31G(d,p)

Atom	#	Ladung	x/ Å	y/ Å	z/ Å	Atom	#	Ladung	x/ Å	y/ Å	z/ Å
N	1	-1	-0,028	0,314	-0,737	C	31	0	-2,563	4,265	2,322
C	2	1	2,689	0,047	-0,97	C	32	0	-1,373	4,938	2,697
N	3	0	3,578	1,131	-0,932	C	33	0	-0,156	4,579	2,127
C	4	0	2,986	2,263	-0,345	O	34	0	9,049	3,704	-3,737
N	5	0	1,639	2,043	-0,076	C	35	0	9,49	4,929	-3,121
C	6	0	1,197	0,684	-0,278	O	36	0	-3,704	4,692	2,952
C	7	0	1,236	3,221	0,59	C	37	0	-4,941	4,02	2,657
N	8	0	2,28	4,057	0,634	O	38	0	-4,554	-4,32	-1,394
N	9	0	3,404	3,439	0,058	C	39	0	-4,608	-5,686	-0,94
C	10	0	-0,103	-0,985	-0,335	H	40	0	-0,362	-3,561	0,405
N	11	0	1,007	-1,442	0,356	H	41	0	-2,384	-0,37	-1,695
N	12	0	1,827	-0,385	0,525	H	42	0	-2,278	-5,082	-0,014
C	13	0	4,526	0,826	-1,925	H	43	0	-4,333	-1,898	-2,125
N	14	0	4,217	-0,38	-2,444	H	44	0	5,524	3,179	-0,807
N	15	0	3,059	-0,87	-1,845	H	45	0	6,116	0,277	-3,979
C	16	0	5,676	1,628	-2,337	H	46	0	-1,25	2,106	0,015
C	17	0	-0,081	3,537	1,16	H	47	0	0,765	5,09	2,418
C	18	0	-1,246	-1,864	-0,603	H	48	0	7,49	4,436	-1,573
C	19	0	6,084	2,808	-1,669	H	49	0	8,125	1,568	-4,761
C	20	0	7,202	3,53	-2,108	H	50	0	-3,409	2,716	1,036
C	21	0	7,94	3,081	-3,225	H	51	0	-1,44	5,733	3,444
C	22	0	7,542	1,898	-3,898	H	52	0	-3,786	-6,289	-1,368
C	23	0	6,43	1,187	-3,463	H	53	0	-4,569	-5,746	0,164
C	24	0	-1,236	-3,2	-0,142	H	54	0	-5,571	-6,079	-1,295
C	25	0	-2,318	-4,055	-0,379	H	55	0	9,767	4,775	-2,062
C	26	0	-3,441	-3,578	-1,097	H	56	0	10,378	5,243	-3,689
C	27	0	-3,458	-2,241	-1,568	H	57	0	8,715	5,715	-3,188
C	28	0	-2,376	-1,398	-1,325	H	58	0	-4,885	2,943	2,904
C	29	0	-1,275	2,886	0,779	H	59	0	-5,7	4,503	3,29
C	30	0	-2,505	3,237	1,356	H	60	0	-5,223	4,135	1,593

Tabelle 26: Übergangszustand 2 dgauss B88LYP/6-31G(d,p)

Atom	#	Ladung	x/ Å	y/ Å	z/ Å	Atom	#	Ladung	x/ Å	y/ Å	z/ Å
N	1	0	329,751	604,748	-0,259	C	31	0	327,39	609,581	-0,336
C	2	0	333,058	604,656	0,978	C	32	0	327,802	608,439	-1,063
N	3	-1	333,979	605,207	-0,026	C	33	0	329,042	607,857	-0,814
C	4	1	332,866	606,336	0,737	O	34	0	340,142	607,058	-1,162
N	5	0	331,571	606,467	0,174	C	35	0	341,374	606,775	-0,469
C	6	0	330,92	605,224	0,115	O	36	0	326,139	610,053	-0,641
C	7	0	331,208	607,793	0,477	C	37	0	325,608	611,143	0,133
N	8	0	332,241	608,394	1,089	O	38	0	325,648	599,659	-0,431
N	9	0	333,289	607,482	1,254	C	39	0	324,289	600,087	-0,623
C	10	0	329,906	603,379	0,019	H	40	0	327,333	603,968	-0,529
N	11	0	331,113	603,017	0,507	H	41	0	330,014	600,654	0,186
N	12	0	331,751	604,243	0,581	H	42	0	325,415	602,404	-0,714
C	13	0	335,169	605,067	0,653	H	43	0	328,085	599,06	-0,013
N	14	0	335,026	604,348	1,831	H	44	0	337,564	604,588	1,773
N	15	0	333,739	604,085	2,042	H	45	0	335,653	606,706	-1,483
C	16	0	336,456	605,583	0,2	H	46	0	330,173	609,985	1,624
C	17	0	329,915	608,402	0,167	H	47	0	329,332	606,962	-1,367
C	18	0	328,802	602,423	-0,16	H	48	0	339,784	605,396	1,021
C	19	0	337,64	605,234	0,895	H	49	0	337,89	607,555	-2,23
C	20	0	338,89	605,695	0,472	H	50	0	327,959	611,026	1,202
C	21	0	338,977	606,537	-0,662	H	51	0	327,125	608,024	-1,813
C	22	0	337,799	606,898	-1,362	H	52	0	323,953	600,747	0,2
C	23	0	336,559	606,423	-0,942	H	53	0	324,16	600,612	-1,589
C	24	0	327,496	602,893	-0,421	H	54	0	323,685	599,169	-0,624
C	25	0	326,414	602,007	-0,525	H	55	0	341,33	607,109	0,584
C	26	0	326,629	600,62	-0,37	H	56	0	341,618	605,697	-0,5
C	27	0	327,939	600,138	-0,122	H	57	0	342,149	607,343	-1,002
C	28	0	329,006	601,027	-0,014	H	58	0	325,534	610,876	1,205
C	29	0	329,504	609,559	0,872	H	59	0	326,222	612,058	0,028
C	30	0	328,256	610,145	0,631	H	60	0	324,601	611,329	-0,269

Tabelle 27: Übergangszustand 3 dgauss B88LYP/6-31G(d,p)

Atom	#	Ladung	x/ Å	y/ Å	z/ Å	Atom	#	Ladung	x/ Å	y/ Å	z/ Å
N	1	0	333,425	609,995	1,322	C	31	0	329,719	614,012	-1,195
C	2	0	333,008	609,521	4,724	C	32	0	330,922	614,707	-0,91
N	3	0	332,789	608,942	5,885	C	33	0	331,737	614,297	0,14
C	4	0	333,207	611,623	3,633	O	34	0	332,147	609,271	12,337
N	5	0	331,964	611,667	2,848	C	35	0	332,225	610,36	13,273
C	6	1	333,046	610,332	2,545	O	36	0	328,995	614,501	-2,249
C	7	0	332,227	612,752	2,046	C	37	0	327,738	613,875	-2,572
N	8	0	333,401	613,402	2,402	O	38	0	335,138	605,319	-2,919
N	9	-1	334,004	612,728	3,378	C	39	0	335,4	605,857	-4,227
C	10	0	333,593	608,614	1,43	H	40	0	334,107	609,444	-1,091
N	11	0	333,347	608,087	2,654	H	41	0	333,99	605,922	1,409
N	12	0	332,929	609,199	3,364	H	42	0	334,785	608,06	-3,041
C	13	0	332,864	610,039	6,76	H	43	0	334,671	604,512	-0,555
N	14	0	333,08	611,241	6,177	H	44	0	332,942	611,982	8,673
N	15	0	333,237	610,874	4,851	H	45	0	332,414	607,733	8,093
C	16	0	332,696	609,879	8,214	H	46	0	329,886	611,638	1,267
C	17	0	331,376	613,179	0,942	H	47	0	332,666	614,828	0,361
C	18	0	334,001	607,782	0,288	H	48	0	332,623	611,708	11,117
C	19	0	332,754	610,988	9,086	H	49	0	332,093	607,442	10,569
C	20	0	332,575	610,832	10,468	H	50	0	328,429	612,347	-0,608
C	21	0	332,335	609,546	11,003	H	51	0	331,185	615,564	-1,535
C	22	0	332,278	608,428	10,137	H	52	0	334,508	606,361	-4,646
C	23	0	332,456	608,594	8,764	H	53	0	336,244	606,572	-4,209
C	24	0	334,231	608,365	-0,977	H	54	0	335,664	604,995	-4,857
C	25	0	334,613	607,582	-2,076	H	55	0	333,219	610,845	13,248
C	26	0	334,771	606,187	-1,919	H	56	0	331,442	611,118	13,082
C	27	0	334,543	605,593	-0,653	H	57	0	332,063	609,912	14,265
C	28	0	334,165	606,379	0,432	H	58	0	327,876	612,822	-2,881
C	29	0	330,174	612,493	0,649	H	59	0	327,036	613,918	-1,719
C	30	0	329,349	612,896	-0,406	H	60	0	327,328	614,454	-3,412

Koordinaten via ORCA 4.2.1 B3LYP/def2-SVP

Tabelle 28: r-TTT Koordinaten

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.01644417783449	-0.01571765743005	-0.28255549753547
C	1.39423258096314	-0.01905186181194	-0.21846086681765
C	-0.74391052547644	1.13859878374457	-0.24661619168449
N	-0.81412817712179	-1.08341536814511	-0.38381470247608
N	2.01351087637214	1.21301014012590	-0.11503346646160
N	2.27188289474704	-0.97844517960601	-0.23595116744108
N	-0.05521949408431	2.32930301701412	-0.14268754951865
N	-2.01221141335561	0.86010863921985	-0.32019867742494
C	-2.01800871139125	-0.51893367865002	-0.40350166829830
C	1.32381832051044	2.40702819401608	-0.07314154456192
N	3.35620086714967	1.02441808364800	-0.06416064271888
C	3.47038750398032	-0.29848069019694	-0.13898031421066
N	-0.56712331519410	3.58437785402683	-0.08797910264753
C	-3.25759290030045	-1.29372300390742	-0.50453218857508
N	1.71337542282936	3.64416026231160	0.02246136114462
C	4.76232402886080	-0.98956793502212	-0.12005775363553
C	0.52127512353494	4.34210528672150	0.01034205412348
C	-4.49955159387383	-0.64312903627302	-0.52245769362455
C	-3.22793235860959	-2.70151292537532	-0.58523830572896
C	4.81610286720681	-2.38798216273110	-0.20636851389353
C	5.97047346494264	-0.26936280147024	-0.01507611352072
C	0.46726005305334	5.80357811517633	0.10048367414676
H	-4.52589497819445	0.44656884609442	-0.45950103919509
C	-5.69069586469103	-1.36638332111156	-0.61838178518687
C	-4.40530197037831	-3.42799440237634	-0.68059457957969
H	-2.26474601102941	-3.21571464785293	-0.57169492174938
H	3.88261766780054	-2.94825855616819	-0.28753895103970
C	6.03775497041168	-3.06482474206802	-0.18935253989862
C	7.18824925208075	-0.93275662548076	0.00252518263365
H	5.93728025853098	0.82002945808461	0.05273245027184
C	1.64930594231851	6.54968603302517	0.20994276995640
C	-0.76683244982175	6.48623358628097	0.08035904568894
H	-6.63943843187555	-0.82926629685520	-0.62928791867359
C	-5.65071087806674	-2.76832427515712	-0.69837499891240
H	-4.39685012682717	-4.51825256813106	-0.74361064286049
H	6.04388530337867	-4.15290547420729	-0.25831294912366
C	7.23563646570985	-2.33882722067003	-0.08436182163553
H	8.13107478645927	-0.38767518922359	0.08380478002986
H	2.60612819603490	6.02406017039596	0.22534864524346
C	1.61627820542498	7.94328975560887	0.29877266026280
C	-0.80950210695622	7.86951789319306	0.16791049163889
H	-1.69182000664159	5.91230433890144	-0.00522239459316
O	-6.74257715249137	-3.56323724042093	-0.79304630994138
O	8.46981686888366	-2.89478743965070	-0.05866987951099
H	2.55390205311747	8.49322512851190	0.38320545409411
C	0.38218840810065	8.61390815716422	0.27866356651474
H	-1.75773357059533	8.41109244360430	0.15347153347966
O	0.23742224165115	9.95749854067181	0.35909472819268

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	-8.02699722575086	-2.97981016496900	-0.82716356172337
H	-8.24459204495445	-2.41121406246109	0.09523921687063
H	-8.15007671728529	-2.30822417643375	-1.69623402321788
H	-8.74397733215630	-3.80769401081290	-0.91230409555250
C	1.38168174481211	10.77517238665316	0.47446741944060
H	1.95668808285324	10.55008634867504	1.39100817778015
H	2.05048605489387	10.67153302152972	-0.39923106565649
H	1.02102878543308	11.81153746063874	0.52602586042023
C	8.60324125641630	-4.29709662138259	-0.14097005794927
H	8.10550243190427	-4.80744972377963	0.70356046764947
H	8.19342783886222	-4.69393992974293	-1.08754792495865
H	9.67999467840355	-4.51113215540662	-0.10189492416928

Tabelle 29: Koordinaten rrt-TTT.

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.04218681597182	0.02917856831726	-0.20197708486238
C	1.36869208034198	0.03128361197454	-0.30851468438496
N	-0.26381031716914	1.34868593582396	-0.23634527921039
N	1.93610277169623	1.28655680724191	-0.40902797391644
C	0.89871303042073	2.06960005507209	-0.35935908826942
C	-1.51881408926503	1.92479912497121	-0.14448144123551
N	0.76414641169435	3.44469003491151	-0.40273711950370
N	-1.59967052007205	3.31697181790526	-0.24981010984442
N	-2.68101144860029	1.38295857564233	0.04065905113812
N	1.75779274367432	4.36029231788935	-0.48570487781761
C	-0.45147211090609	4.09455618537443	-0.34615822604966
C	-2.98178112046950	3.56342218881674	-0.10703556514557
N	-3.58684461532189	2.40834750040688	0.05943949545707
C	1.10040538635315	5.51369475493706	-0.47757076180496
N	-0.27166714177538	5.38500530586073	-0.39321233263219
C	-3.69739066369936	4.84554400336742	-0.11568803438812
C	-3.28395732387695	5.98361672382904	-0.82394584606832
C	-4.93261109093353	4.89775942871097	0.57151534874380
H	-2.34189018757732	5.98111480891252	-1.36902866229383
C	-4.06083160101073	7.14562357725504	-0.84060960400678
C	-5.70676329975558	6.04681139798160	0.56168381557561
H	-5.27177510792894	4.01158947652384	1.11018690993066
H	-3.70555009364499	8.00785588025751	-1.40530324110805
C	-5.27862481580462	7.18828021096373	-0.14408496470853
H	-6.65727409191386	6.09349771306402	1.09706905414870
O	-6.09856218828978	8.26304356897312	-0.09389363373080
C	-5.74261316179068	9.44386665235656	-0.78028423284524
H	-6.54855971795903	10.16700116300244	-0.59561518073107
H	-4.79140416515798	9.86457890368241	-0.40689981255459
H	-5.65490020200683	9.27512126289849	-1.86884253289195
C	1.77069900552801	6.81511246945669	-0.54942230372676
H	-0.05650825610149	7.95584134524890	-0.36217397864038
C	1.02779202392147	8.01001522553538	-0.47723203905922
C	3.16528548054237	6.89657587954820	-0.68677415176818
H	3.74892265603375	5.97527833230402	-0.74157357439604
C	3.81146869448905	8.13114666622798	-0.75431144992537

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
H	4.89605254934146	8.15806552861283	-0.86188415100553
C	3.06078116724169	9.31811296622703	-0.68378725133970
C	1.66179673466640	9.24338316465653	-0.54342680717006
H	1.09735447153951	10.17648152074372	-0.48619650034068
O	3.58890296784139	10.56271823682383	-0.74034915197419
C	4.98483755647019	10.72281776844688	-0.87657438140701
H	5.53389648994728	10.28088094752993	-0.02552076859994
H	5.35993225003937	10.27423529275031	-1.81425331355540
H	5.17383438902614	11.80462012701995	-0.89905550211270
C	2.17007444486224	-1.19578315234803	-0.31930810697204
C	3.57264309812665	-1.12828627944724	-0.43612921203101
C	1.56172970462797	-2.45611732506693	-0.21388648349509
H	0.47519548893997	-2.51670655430111	-0.12211187344483
H	4.05024106569591	-0.15000506182554	-0.51786921244875
C	4.33830527647427	-2.28623274815750	-0.44725978711653
C	3.72224963806300	-3.54774206189569	-0.34171512408156
C	2.32317911354659	-3.62542146896527	-0.22414518533934
H	1.81899179698553	-4.58843961000568	-0.13991787827493
H	5.42598543737149	-2.24727391876626	-0.53721587430210
O	4.55004096573506	-4.61928063451373	-0.36195785841576
C	4.00961691409101	-5.91888997251193	-0.26157588094150
H	3.46928323345609	-6.06710148624551	0.69101793804746
H	3.32384709063230	-6.14457239417104	-1.09836148763827
H	4.85925838564228	-6.61409035983479	-0.30030203351401

Tabelle 30: Koordinaten rtt-TTT.

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	-0.16010341347079	0.01615262763230	-0.20747381599352
N	1.15711280085095	0.02091020618641	-0.16674904533393
N	-0.59347064771877	1.36425118820628	-0.22157275233843
C	-0.92849945264507	-1.23778103074526	-0.26437644964916
N	1.63937813618993	1.29645288412697	-0.16333537067239
C	0.60434196716216	2.07335954150212	-0.19430986879747
C	-1.81435883411634	2.03698964267995	-0.28153783421656
C	-0.19292274765489	-2.40574341369479	-0.55622895741674
C	-2.30922043619408	-1.37256707300833	-0.01146800527589
N	0.53124698231438	3.45647705304351	-0.21922848977969
N	-1.81691288522743	3.42840770011695	-0.41909482587248
N	-3.02777356001851	1.58137196411136	-0.21910575700965
H	0.87716563774358	-2.31590962937971	-0.74713362043533
C	-0.80001919019947	-3.65817653910371	-0.60093104586839
C	-2.91957685437577	-2.62082261462897	-0.05384816467403
H	-2.91608040571039	-0.49424696959452	0.20205008649394
N	1.56871178049054	4.32145700541629	-0.14126147593143
C	-0.63650649706011	4.16111512039624	-0.34154432082650
C	-3.18433174219567	3.75694627263368	-0.44697651326591
N	-3.87461047357230	2.64482586974348	-0.32886107043068
H	-0.19194203003571	-4.53210156889059	-0.83596358562007
C	-2.17842736377730	-3.77747179292221	-0.34795826929094

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
H	-3.98921658164061	-2.72474501768270	0.13992838305788
C	0.97378245676444	5.50687150951850	-0.21941096598208
N	-0.39938020192335	5.44377434593774	-0.34539074412276
C	-3.81869684050626	5.07382259614897	-0.58568787562183
O	-2.86450629932533	-4.94392976916963	-0.36861137293846
C	-3.25833525492127	6.15862171321509	-1.27671332898293
C	-5.12725018417639	5.21436166689179	-0.06715735089235
H	-2.25524976884635	6.08845205197557	-1.69334385583317
C	-3.96673105601640	7.35184118327731	-1.44245373867989
C	-5.83433048418392	6.39512709058512	-0.22474835805092
H	-5.57867221408942	4.37061279109311	0.45699084136511
H	-3.49781572577178	8.17034147862206	-1.98894462813374
C	-5.26179721227661	7.48122297587846	-0.91576429185561
H	-6.84229502790532	6.50960224707073	0.17904547351655
O	-6.02735562699213	8.59059494639763	-1.02123899752546
C	-5.53767361061891	9.71265224654184	-1.72512083696156
H	-6.32722000423676	10.47516629862365	-1.68489834248712
H	-4.6215877231161	10.12024208827464	-1.26086653472182
H	-5.32577783970246	9.47181987437012	-2.78243125135735
C	-2.18590049530584	-6.14586550101540	-0.66315698251718
H	-2.93651934510583	-6.94689661083886	-0.62083440657130
H	-1.73870365103645	-6.12775926847032	-1.67361492028923
H	-1.39107006846571	-6.36094296657923	0.07388547896750
C	1.71054587935037	6.77349024589071	-0.17458722922351
H	-0.06540803629709	8.00540797785913	-0.23256468377738
C	1.02562120575237	8.00448407805220	-0.19051776946882
C	3.11275195700135	6.78455112945637	-0.11096374074285
H	3.65161359414527	5.83485302921350	-0.09704663134510
C	3.82248350816512	7.98501885152783	-0.06685444130176
H	4.91138051120059	7.95674755725643	-0.01926351398291
C	3.12972259272640	9.20864885309683	-0.08496639025141
C	1.72316503866113	9.20439485662841	-0.14627954613732
H	1.20317925289457	10.16469894367773	-0.15557347379578
O	3.72183654428575	10.42551189767530	-0.04657630919351
C	5.12961625888048	10.51353141643554	0.01200122347259
H	5.53347464407815	10.03733513135963	0.92375556527596
H	5.60700781335670	10.05283159212791	-0.87182124439937
H	5.37467341558244	11.58411029567013	0.03122333574961

Tabelle 31: Koordinaten t-TTT.

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	-0,21835063272437	-0,00963332259686	-0,18333329579067
N	1,09725457113304	-0,04010569530356	-0,12301409738870
N	-0,61541826620891	1,34717193086130	-0,18281083579790
C	-1,01210601040144	-1,24659395699641	-0,27129479603933
N	1,59978309307484	1,22345920193871	-0,09577544083539
C	0,59009006421342	2,03635028959403	-0,13139049377605
C	-1,83055258850483	2,03092590089299	-0,23178857337721
C	-0,30111593573568	-2,41355224345430	-0,62233769738466

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	-2,38759976106987	-1,37202130408167	0,01364981966921
N	0,56918226226132	3,43004368689797	-0,16051067765067
N	-1,82109299518355	3,41968287608761	-0,32935689868602
N	-3,04275865279333	1,57423176366153	-0,17592172886308
H	0,76482964648143	-2,33296812321909	-0,83839234109986
C	-0,92623085135264	-3,65556829081841	-0,69406310322658
C	-3,01605703804663	-2,60971153503787	-0,05535718608099
H	-2,97552761548074	-0,49324530094543	0,27177067328684
C	1,55635941038577	4,43532359239906	-0,21119884458583
C	-0,61986281506316	4,12899339843530	-0,33246684827962
C	-3,19345764464120	3,76017450812530	-0,33115595579485
N	-3,88173519475655	2,64008167220283	-0,24546194374912
H	-0,33648115558227	-4,52825117380184	-0,97561198266966
C	-2,29913381399990	-3,76526193978159	-0,40850587306055
H	-4,08161445619901	-2,70562846350698	0,16317553272235
N	0,94775401423565	5,58834958983230	-0,39525174565728
C	3,01902905945956	4,33924608138731	-0,10013654917529
N	-0,39684272433734	5,39904852013086	-0,47811302457048
C	-3,86640286027021	5,06800937357793	-0,38865069548157
O	-3,00113656217365	-4,92051014454657	-0,45039021474158
C	3,72117501969060	3,29508767469458	0,52123117539866
C	3,76179063277864	5,43759294966193	-0,59832841819702
C	-3,27228985387548	6,28899130708451	-0,74376292020156
C	-5,25465337157658	5,06494940664490	-0,09726554237215
H	3,19110856491327	2,42509672428198	0,90204016292342
C	5,11345514757847	3,33032045564615	0,63781452960428
C	5,14137627756722	5,47708365702057	-0,48823745912224
H	3,22698635349936	6,26216190075236	-1,07126815106828
H	-2,20636199909893	6,33674014456780	-0,95926748152278
C	-4,02280156471747	7,46730700492727	-0,80402801056964
C	-6,00122451866922	6,22839556969837	-0,15504511392256
H	-5,73148061538043	4,12255858168055	0,17368129391204
H	5,61807690432384	2,49529874314732	1,12403192691510
C	5,83717927241806	4,42048278997691	0,13223780538603
H	5,71604466882548	6,31952696853115	-0,87875989493789
H	-3,51806587565694	8,39284608457330	-1,08187905968092
C	-5,39361009673802	7,44969523663897	-0,51031206118853
H	-7,06890868993752	6,22710157971888	0,07428488575554
O	7,18216202479307	4,54473679226061	0,18968884112033
O	-6,20252840020627	8,53274812169494	-0,53747021880913
C	-5,66502972000589	9,79375155979469	-0,87746458331212
H	-6,49642728692517	10,51008453027377	-0,83087093109126
H	-4,87879075464714	10,10856390492410	-0,16785005913191
H	-5,24482353915119	9,79799506009764	-1,89935828203840
C	7,95042995945656	3,52422663190483	0,79212555988589
H	8,99982872038328	3,84052716856432	0,72074939334363
H	7,68867874733163	3,38859586546946	1,85693782134153
H	7,83012478542063	2,55834088616952	0,26934020676680
C	-2,34578869574963	-6,12273001619039	-0,79429252892576
H	-3,10739291460171	-6,91360775888464	-0,76126381760091
H	-1,91797174640914	-6,08032702491650	-1,81224165315110
H	-1,54048055099334	-6,37043431819411	-0,07923114977009

Tabelle 32: Koordinaten Übergangszustand 1 t-TTT zu rtt-TTT.

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0,003982	-0,002949	-0,003485
C	2,709291	-0,002206	-0,005201
N	3,471321	1,154097	-0,004512
C	2,741495	2,246707	0,457153
N	1,421422	1,908279	0,658499
C	1,125354	0,519206	0,524918
C	0,862777	3,072285	1,196285
N	1,806208	3,993211	1,243333
N	2,995591	3,470456	0,794345
C	0,013604	-1,256595	0,478295
N	1,079310	-1,529603	1,294323
N	1,757500	-0,407315	1,432787
C	4,533075	0,851637	-0,854850
N	4,382701	-0,403707	-1,264912
N	3,244757	-0,935380	-0,732370
C	5,633320	1,724705	-1,243453
C	-0,512361	3,288102	1,651084
C	-1,002997	-2,262031	0,180797
C	5,819728	3,013581	-0,714966
C	6,896372	3,804534	-1,122896
C	7,812019	3,314967	-2,068221
C	7,631783	2,020625	-2,599565
C	6,562208	1,240792	-2,195783
C	-0,931178	-3,537875	0,764173
C	-1,899571	-4,504878	0,496985
C	-2,962932	-4,205614	-0,373946
C	-3,036186	-2,929425	-0,969202
C	-2,069787	-1,973830	-0,695888
C	-1,602199	2,513462	1,224963
C	-2,897305	2,784484	1,676507
C	-3,123983	3,848684	2,563226
C	-2,035165	4,637946	2,986121
C	-0,754078	4,363467	2,536931
O	8,882666	4,000380	-2,525466
C	9,134962	5,304236	-2,043522
O	-4,334914	4,192279	3,057817
C	-5,477625	3,454833	2,677764
O	-3,948922	-5,068394	-0,700302
C	-3,945715	-6,374082	-0,159310
H	-0,099591	-3,766963	1,433118
H	-2,121772	-0,989740	-1,165634
H	-1,816198	-5,485492	0,965670
H	-3,865896	-2,723219	-1,648456
H	5,119174	3,424674	0,015380
H	6,420094	0,239629	-2,605841
H	-1,448268	1,694620	0,520526
H	0,088618	4,975816	2,862125
H	7,007819	4,800221	-0,693677
H	8,353944	1,656863	-3,333506
H	-3,720103	2,163495	1,321744
H	-2,229891	5,462972	3,674633

H	-3,041694	-6,936164	-0,453819
H	-4,015685	-6,360292	0,943069
H	-4,830030	-6,881567	-0,567317
H	9,305684	5,310948	-0,951985
H	10,045354	5,652294	-2,549860
H	8,305894	5,995153	-2,279667
H	-5,398264	2,393023	2,973683
H	-6,329700	3,908053	3,202077
H	-5,656622	3,509090	1,588440

Tabelle 33: Koordinaten Übergangszustand 2 rtt-TTT zu rrt-TTT

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	329,656835	604,635689	0,061879
C	332,924415	604,601005	1,273711
N	333,771757	605,057319	0,200021
C	332,746163	606,236949	0,941005
N	331,427350	606,377857	0,496922
C	330,778224	605,145262	0,481514
C	331,154944	607,733254	0,702267
N	332,250356	608,306357	1,178304
N	333,243392	607,382264	1,323101
C	329,838750	603,282097	0,320418
N	331,023211	602,972898	0,844296
N	331,604254	604,187043	0,978465
C	334,986373	604,992099	0,802282
N	334,909353	604,401317	2,036782
N	333,666298	604,143322	2,328209
C	336,221572	605,498016	0,229388
C	329,903481	608,427788	0,427011
C	328,809235	602,277810	0,032376
C	337,424463	605,418397	0,953535
C	338,617620	605,899602	0,417669
C	338,624886	606,479333	-0,864233
C	337,422338	606,564474	-1,594944
C	336,240654	606,080220	-1,056688
C	327,585047	602,651321	-0,538777
C	326,599129	601,701908	-0,820661
C	326,831329	600,348013	-0,529085
C	328,059261	599,965546	0,046582
C	329,031175	600,915505	0,322900
C	329,798469	609,782107	0,798703
C	328,636610	610,509161	0,553408
C	327,541453	609,887432	-0,074997
C	327,638512	608,533899	-0,447771
C	328,800080	607,813337	-0,203607
O	339,723890	606,977024	-1,471797
C	340,970494	606,934911	-0,808413
O	326,371095	610,501767	-0,356840
C	326,194820	611,861133	-0,015897
O	325,946318	599,349291	-0,761203
C	324,693866	599,650492	-1,336318
H	327,403419	603,703602	-0,765083
H	329,980424	600,614841	0,770817
H	325,658498	602,028191	-1,265075

H	328,219761	598,908201	0,267570
H	337,412491	604,974456	1,950565
H	335,313142	606,145315	-1,629141
H	330,651084	610,258859	1,285480
H	328,841319	606,762470	-0,496640
H	339,532867	605,824450	1,005117
H	337,451561	607,018326	-2,587556
H	328,592083	611,555717	0,855613
H	326,779256	608,067538	-0,933985
H	324,102911	600,334218	-0,700053
H	324,800080	600,101589	-2,339702
H	324,155488	598,697525	-1,429942
H	340,951544	607,509427	0,134943
H	341,283053	605,898045	-0,589899
H	341,700890	607,391596	-1,489698
H	326,278658	612,024616	1,073532
H	326,924118	612,510960	-0,532064
H	325,181733	612,134499	-0,340263

Tabelle 34: Koordinaten Übergangszustand 3, rrt-TTT zu r-TTT

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	330,982998	610,909784	3,565109
C	333,814823	608,989152	3,719082
N	334,882977	608,399303	4,163179
C	332,497725	609,334475	1,793901
N	332,677495	610,740084	1,525361
C	332,042001	610,319155	3,085179
C	331,696587	610,951034	0,617484
N	331,083517	609,777718	0,251364
N	331,570148	608,792050	0,947173
C	331,212427	610,887329	4,927274
N	332,358168	610,307379	5,292117
N	332,915225	609,976243	4,102009
C	335,260738	607,630713	3,069392
N	334,482454	607,763082	1,995256
N	333,524623	608,609585	2,440693
C	336,431835	606,747336	3,101730
C	331,307326	612,251415	0,100087
C	330,269371	611,460616	5,891908
C	336,788731	605,979932	1,982589
C	337,903267	605,140128	2,010139
C	338,685646	605,055159	3,175081
C	338,332782	605,821771	4,301403
C	337,222257	606,654802	4,264168
C	329,066744	612,032193	5,453009
C	328,154432	612,577788	6,359286
C	328,440930	612,557918	7,734294
C	329,648989	611,986314	8,181667
C	330,548138	611,445809	7,274435
C	331,982020	613,418426	0,497796
C	331,608883	614,668000	0,005386
C	330,543356	614,768188	-0,908183
C	329,863384	613,601054	-1,313485
C	330,237189	612,363343	-0,816181

O	339,783257	604,271105	3,305949
C	340,201448	603,473799	2,220162
O	330,104349	615,926159	-1,445230
C	330,731386	617,143877	-1,097070
O	327,628076	613,057702	8,694870
C	326,397915	613,644476	8,329488
H	328,847002	612,045856	4,383588
H	331,482629	611,003283	7,625195
H	327,227609	613,012368	5,984156
H	329,852704	611,981624	9,254615
H	336,180017	606,043353	1,078210
H	336,948511	607,248616	5,138281
H	332,813811	613,342386	1,201409
H	329,707827	611,460288	-1,124774
H	338,151276	604,557203	1,122770
H	338,952504	605,741388	5,197020
H	332,152200	615,553859	0,334369
H	329,038696	613,703413	-2,021839
H	326,540057	614,521405	7,671981
H	325,733509	612,922597	7,820836
H	325,919137	613,972608	9,262090
H	339,430815	602,736685	1,929626
H	340,459460	604,084801	1,335994
H	341,099130	602,935944	2,554459
H	330,644259	617,353960	-0,015980
H	331,799622	617,148621	-1,378254
H	330,211510	617,932316	-1,657462

Parameter der Kristallstrukturen

Tabelle 35: Parameter zu 39a, Triazakryptand•Natriumbromid•DCM.

Substanzkode	mja191
Summenformel	C ₄₀ H ₅₇ BrCl ₂ N ₃ NaO ₈
Molekülformel	C ₃₉ H ₅₅ N ₃ NaO ₈ , CH ₂ Cl ₂ , Br
Formelgewicht	881,68
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge, Strahlungsart	0,71073Å, MoKa
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppenname, Nummer	P -1, (2)
Gitterkonstanten	a = 13,0218(6) Å
	b = 13,4232(6) Å
	c = 14,0528(7) Å
Volumen	2095,43(19) Å ³
Reflexanzahl und	23375
Messbereich für Gitterkonstanten	2,10° ≤ θ ≤ 28,57°
Z	2
Dichte (berechnet)	1,397 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,173 mm ⁻¹
Methode der Absorptionskorrektur	keine
F(000)	924

Kristallgröße, Form und Farbe	0,360 x 0,210 x 0,210 mm ³ , farbloser Block
Theta Bereich der Messung	2,539 bis 27,992°
Index Bereich	-17<=h<=17, -17<=k<=17, -18<=l<=17
Zahl der Reflexe:	
gemessen	17904
unabhängig	9891 [Rint = 0,0324]
beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	7662
Vollständigkeit bei $\Theta_{\max} = 25,2^\circ$	99,4 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Reflexe / Restraints / Parameter	9891 / 0 / 499
Fitgüte für F_2	1,125
Abschließende R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0529, wR2 = 0,1049
R Wert (alle Daten)	R1 = 0,0798, wR2 = 0,1193
Maximum und Minimum der diff. Map	0,500 and -0,456 e \AA^3

Tabelle 36: Koordinaten 39a Triazakryptand•Natriumbromid•DCM.

Atom	x	y	z	U _{äq}
Na1	0,27317(10)	0,35569(9)	0,28485(8)	0,0268(2)
Br1	0,25070(3)	0,43480(3)	0,78237(2)	0,03321(9)
C1	0,7522(3)	0,2109(2)	0,3975(2)	0,0260(6)
C2	0,8599(3)	0,1453(3)	0,4239(2)	0,0316(7)
C3	0,8767(3)	0,1324(3)	0,5203(3)	0,0366(7)
C4	0,7835(3)	0,1827(3)	0,5916(2)	0,0360(7)
C5	0,6745(3)	0,2467(3)	0,5661(2)	0,0327(7)
C6	0,6559(3)	0,2632(2)	0,4690(2)	0,0255(6)
O7	0,73301(18)	0,21951(17)	0,30296(15)	0,0287(4)
C8	0,8108(3)	0,2516(3)	0,2189(2)	0,0311(6)
C9	0,8004(3)	0,2220(3)	0,1273(2)	0,0338(7)
O10	0,8440(2)	0,1046(2)	0,12768(19)	0,0455(6)
C11	0,9667(4)	0,0521(4)	0,1175(4)	0,0735(14)
N12	0,5463(2)	0,3277(2)	0,44070(18)	0,0251(5)
C13	0,5452(3)	0,4211(2)	0,3561(2)	0,0256(6)
C14	0,5157(2)	0,4111(2)	0,2620(2)	0,0263(6)
O15	0,39443(18)	0,47210(16)	0,25468(15)	0,0269(4)
C16	0,4464(3)	0,3576(3)	0,5226(2)	0,0285(6)
C17	0,3320(3)	0,3965(2)	0,4897(2)	0,0267(6)
O18	0,32518(18)	0,31101(16)	0,45109(15)	0,0260(4)
C19	0,3573(3)	0,5856(2)	0,2195(2)	0,0257(6)
C20	0,2433(3)	0,6394(2)	0,2007(2)	0,0270(6)
C21	0,2037(3)	0,7523(3)	0,1584(2)	0,0323(7)
C22	0,2721(3)	0,8130(3)	0,1390(2)	0,0340(7)
C23	0,3826(3)	0,7611(3)	0,1634(2)	0,0299(6)
C24	0,4254(3)	0,6467(2)	0,2021(2)	0,0283(6)
C25	0,2994(2)	0,2267(2)	0,5191(2)	0,0243(6)
C26	0,3040(3)	0,1403(2)	0,4773(2)	0,0251(6)
C27	0,2696(3)	0,0579(2)	0,5410(2)	0,0278(6)
C28	0,2331(3)	0,0596(2)	0,6439(2)	0,0298(6)
C29	0,2347(3)	0,1417(2)	0,6853(2)	0,0274(6)
C30	0,2686(3)	0,2256(2)	0,6220(2)	0,0274(6)
C31	0,4554(3)	0,8273(3)	0,1521(3)	0,0359(7)
C32	0,2035(3)	0,1421(3)	0,7971(2)	0,0355(7)
N33	0,1701(2)	0,5771(2)	0,22704(18)	0,0267(5)

Atom	x	y	z	Uäq
N34	0,3450(2)	0,1422(2)	0,37106(18)	0,0264(5)
C35	0,0750(3)	0,6218(3)	0,3107(2)	0,0301(6)
C36	0,0009(3)	0,5551(2)	0,3534(2)	0,0304(6)
O37	0,07391(18)	0,44067(17)	0,38556(16)	0,0298(5)
C38	0,0127(3)	0,3688(3)	0,4088(2)	0,0335(7)
C39	0,0223(3)	0,3258(3)	0,3168(3)	0,0347(7)
O40	0,14172(18)	0,25630(17)	0,28238(16)	0,0306(5)
C41	0,1722(3)	0,1421(3)	0,3306(2)	0,0310(6)
C42	0,3024(3)	0,0865(2)	0,3236(2)	0,0285(6)
C43	0,4731(3)	0,1029(2)	0,3484(2)	0,0280(6)
C44	0,5211(3)	0,1184(2)	0,2371(2)	0,0300(6)
O45	0,45796(18)	0,23122(17)	0,19416(15)	0,0282(4)
C46	0,4706(3)	0,2446(3)	0,0884(2)	0,0322(7)
C47	0,4113(3)	0,3674(3)	0,0485(2)	0,0328(7)
O48	0,29551(18)	0,40845(17)	0,10223(15)	0,0291(4)
C49	0,2295(3)	0,5218(2)	0,0607(2)	0,0311(6)
C50	0,1291(3)	0,5746(3)	0,1402(2)	0,0306(6)
C1L	0,1872(3)	0,2719(3)	0,0282(3)	0,0446(8)
Cl1	0,24439(12)	0,12351(9)	0,05282(8)	0,0649(3)
Cl2	0,03476(10)	0,33474(11)	0,05888(8)	0,0648(3)

Tabelle 37: Strukturparameter 39a, Triazakryptand•Natriumbromid•DCM.

Bindung	Länge/ Å	Bindungen	Winkel/ °	Bindungen	Winkel/ °
Na1-O48	2,450(2)	O48-Na1-O37	117,34(8)	C29-C28-C27	120,4(3)
Na1-O18	2,459(2)	O18-Na1-O37	80,92(8)	C29-C28-H28	119,8
Na1-O45	2,474(2)	O45-Na1-O37	165,98(8)	C27-C28-H28	119,8
Na1-O37	2,507(2)	O48-Na1-O15	80,03(7)	C28-C29-C30	118,9(3)
Na1-O15	2,564(2)	O18-Na1-O15	79,65(7)	C28-C29-C32	122,0(3)
Na1-O40	2,602(2)	O45-Na1-O15	80,35(7)	C30-C29-C32	119,0(3)
Na1-N34	2,648(3)	O37-Na1-O15	113,35(8)	C25-C30-C29	120,4(3)
Na1-N33	2,669(3)	O48-Na1-O40	89,82(8)	C25-C30-H30	119,8
C1-C2	1,381(4)	O18-Na1-O40	110,93(8)	C29-C30-H30	119,8
C1-O7	1,384(3)	O45-Na1-O40	98,68(8)	C23-C31-H31A	109,5
C1-C6	1,409(4)	O37-Na1-O40	68,44(7)	C23-C31-H31B	109,5
C2-C3	1,385(5)	O15-Na1-O40	169,33(8)	H31A-C31-H31B	109,5
C2-H2	0,9500	O48-Na1-N34	121,19(8)	C23-C31-H31C	109,5
C3-C4	1,380(5)	O18-Na1-N34	62,89(7)	H31A-C31-H31C	109,5
C3-H3	0,9500	O45-Na1-N34	65,90(8)	H31B-C31-H31C	109,5
C4-C5	1,388(5)	O37-Na1-N34	102,54(8)	C29-C32-H32A	109,5
C4-H4	0,9500	O15-Na1-N34	122,41(8)	C29-C32-H32B	109,5
C5-C6	1,395(4)	O40-Na1-N34	65,85(7)	H32A-C32-H32B	109,5
C5-H5	0,9500	O48-Na1-N33	67,56(8)	C29-C32-H32C	109,5
C6-N12	1,410(4)	O18-Na1-N33	111,61(8)	H32A-C32-H32C	109,5
O7-C8	1,440(3)	O45-Na1-N33	124,44(8)	H32B-C32-H32C	109,5
C8-C9	1,498(4)	O37-Na1-N33	67,36(8)	C20-N33-C50	112,6(2)
C8-H8A	0,9900	O15-Na1-N33	62,53(7)	C20-N33-C35	108,8(2)
C8-H8B	0,9900	O40-Na1-N33	110,57(8)	C50-N33-C35	113,7(2)
C9-O10	1,420(4)	N34-Na1-N33	169,63(9)	C20-N33-Na1	116,46(18)
C9-H9A	0,9900	C2-C1-O7	121,3(3)	C50-N33-Na1	98,17(17)
C9-H9B	0,9900	C2-C1-C6	120,7(3)	C35-N33-Na1	106,87(17)
O10-C11	1,418(5)	O7-C1-C6	117,8(3)	C26-N34-C42	115,8(2)
C11-H11A	0,9800	C1-C2-C3	120,8(3)	C26-N34-C43	109,9(2)
C11-H11B	0,9800	C1-C2-H2	119,6	C42-N34-C43	112,9(2)
C11-H11C	0,9800	C3-C2-H2	119,6	C26-N34-Na1	107,14(17)
N12-C16	1,465(4)	C4-C3-C2	119,4(3)	C42-N34-Na1	106,74(17)
N12-C13	1,484(4)	C4-C3-H3	120,3	C43-N34-Na1	103,41(16)
C13-C14	1,525(4)	C2-C3-H3	120,3	N33-C35-C36	114,0(2)
C13-H13A	0,9900	C3-C4-C5	120,0(3)	N33-C35-H35A	108,8
C13-H13B	0,9900	C3-C4-H4	120,0	C36-C35-H35A	108,8
C14-O15	1,443(3)	C5-C4-H4	120,0	N33-C35-H35B	108,8
C14-H14A	0,9900	C4-C5-C6	121,7(3)	C36-C35-H35B	108,8
C14-H14B	0,9900	C4-C5-H5	119,1	H35A-C35-H35B	107,7
O15-C19	1,375(3)	C6-C5-H5	119,1	O37-C36-C35	108,9(2)
C16-C17	1,506(4)	C5-C6-C1	117,3(3)	O37-C36-H36A	109,9
C16-H16A	0,9900	C5-C6-N12	123,1(3)	C35-C36-H36A	109,9
C16-H16B	0,9900	C1-C6-N12	119,6(3)	O37-C36-H36B	109,9
C17-O18	1,436(3)	C1-O7-C8	116,8(2)	C35-C36-H36B	109,9
C17-H17A	0,9900	O7-C8-C9	108,3(2)	H36A-C36-H36B	108,3
C17-H17B	0,9900	O7-C8-H8A	110,0	C38-O37-C36	111,4(2)
O18-C25	1,379(3)	C9-C8-H8A	110,0	C38-O37-Na1	111,87(17)
C19-C24	1,392(4)	O7-C8-H8B	110,0	C36-O37-Na1	118,93(17)
C19-C20	1,403(4)	C9-C8-H8B	110,0	O37-C38-C39	110,5(3)
C20-C21	1,389(4)	H8A-C8-H8B	108,4	O37-C38-H38A	109,6
C20-N33	1,445(4)	O10-C9-C8	114,0(3)	C39-C38-H38A	109,6
C21-C22	1,384(4)	O10-C9-H9A	108,7	O37-C38-H38B	109,6
C21-H21	0,9500	C8-C9-H9A	108,7	C39-C38-H38B	109,6

Bindung	Länge/ Å	Bindungen	Winkel/ °	Bindungen	Winkel/ °
C22-C23	1,392(5)	O10-C9-H9B	108,7	H38A-C38-H38B	108,1
C22-H22	0,9500	C8-C9-H9B	108,7	O40-C39-C38	110,0(3)
C23-C24	1,394(4)	H9A-C9-H9B	107,6	O40-C39-H39A	109,7
C23-C31	1,515(4)	C11-O10-C9	112,6(3)	C38-C39-H39A	109,7
C24-H24	0,9500	O10-C11-H11A	109,5	O40-C39-H39B	109,7
C25-C30	1,390(4)	O10-C11-H11B	109,5	C38-C39-H39B	109,7
C25-C26	1,402(4)	H11A-C11-H11B	109,5	H39A-C39-H39B	108,2
C26-C27	1,387(4)	O10-C11-H11C	109,5	C41-O40-C39	112,1(2)
C26-N34	1,441(4)	H11A-C11-H11C	109,5	C41-O40-Na1	117,57(17)
C27-C28	1,397(4)	H11B-C11-H11C	109,5	C39-O40-Na1	109,03(17)
C27-H27	0,9500	C6-N12-C16	116,3(2)	O40-C41-C42	108,7(2)
C28-C29	1,384(4)	C6-N12-C13	114,0(2)	O40-C41-H41A	110,0
C28-H28	0,9500	C16-N12-C13	114,4(2)	C42-C41-H41A	110,0
C29-C30	1,398(4)	N12-C13-C14	114,5(2)	O40-C41-H41B	110,0
C29-C32	1,513(4)	N12-C13-H13A	108,6	C42-C41-H41B	110,0
C30-H30	0,9500	C14-C13-H13A	108,6	H41A-C41-H41B	108,3
C31-H31A	0,9800	N12-C13-H13B	108,6	N34-C42-C41	112,2(2)
C31-H31B	0,9800	C14-C13-H13B	108,6	N34-C42-H42A	109,2
C31-H31C	0,9800	H13A-C13-H13B	107,6	C41-C42-H42A	109,2
C32-H32A	0,9800	O15-C14-C13	113,8(2)	N34-C42-H42B	109,2
C32-H32B	0,9800	O15-C14-H14A	108,8	C41-C42-H42B	109,2
C32-H32C	0,9800	C13-C14-H14A	108,8	H42A-C42-H42B	107,9
N33-C50	1,472(4)	O15-C14-H14B	108,8	N34-C43-C44	113,0(2)
N33-C35	1,483(4)	C13-C14-H14B	108,8	N34-C43-H43A	109,0
N34-C42	1,462(4)	H14A-C14-H14B	107,7	C44-C43-H43A	109,0
N34-C43	1,479(4)	C19-O15-C14	117,3(2)	N34-C43-H43B	109,0
C35-C36	1,502(4)	C19-O15-Na1	125,06(17)	C44-C43-H43B	109,0
C35-H35A	0,9900	C14-O15-Na1	117,02(16)	H43A-C43-H43B	107,8
C35-H35B	0,9900	N12-C16-C17	113,0(2)	O45-C44-C43	108,4(2)
C36-O37	1,434(4)	N12-C16-H16A	109,0	O45-C44-H44A	110,0
C36-H36A	0,9900	C17-C16-H16A	109,0	C43-C44-H44A	110,0
C36-H36B	0,9900	N12-C16-H16B	109,0	O45-C44-H44B	110,0
O37-C38	1,429(4)	C17-C16-H16B	109,0	C43-C44-H44B	110,0
C38-C39	1,502(5)	H16A-C16-H16B	107,8	H44A-C44-H44B	108,4
C38-H38A	0,9900	O18-C17-C16	112,0(2)	C46-O45-C44	112,3(2)
C38-H38B	0,9900	O18-C17-H17A	109,2	C46-O45-Na1	117,39(17)
C39-O40	1,440(4)	C16-C17-H17A	109,2	C44-O45-Na1	122,33(17)
C39-H39A	0,9900	O18-C17-H17B	109,2	O45-C46-C47	108,6(2)
C39-H39B	0,9900	C16-C17-H17B	109,2	O45-C46-H46A	110,0
O40-C41	1,427(4)	H17A-C17-H17B	107,9	C47-C46-H46A	110,0
C41-C42	1,508(4)	C25-O18-C17	117,8(2)	O45-C46-H46B	110,0
C41-H41A	0,9900	C25-O18-Na1	117,35(16)	C47-C46-H46B	110,0
C41-H41B	0,9900	C17-O18-Na1	119,32(16)	H46A-C46-H46B	108,3
C42-H42A	0,9900	O15-C19-C24	124,0(3)	O48-C47-C46	108,7(2)
C42-H42B	0,9900	O15-C19-C20	115,8(2)	O48-C47-H47A	109,9
C43-C44	1,514(4)	C24-C19-C20	120,2(3)	C46-C47-H47A	109,9
C43-H43A	0,9900	C21-C20-C19	118,3(3)	O48-C47-H47B	109,9
C43-H43B	0,9900	C21-C20-N33	122,0(3)	C46-C47-H47B	109,9
C44-O45	1,426(3)	C19-C20-N33	119,6(3)	H47A-C47-H47B	108,3
C44-H44A	0,9900	C22-C21-C20	121,6(3)	C47-O48-C49	111,8(2)
C44-H44B	0,9900	C22-C21-H21	119,2	C47-O48-Na1	115,59(17)
O45-C46	1,422(4)	C20-C21-H21	119,2	C49-O48-Na1	118,55(17)
C46-C47	1,505(4)	C21-C22-C23	119,9(3)	O48-C49-C50	108,7(2)
C46-H46A	0,9900	C21-C22-H22	120,0	O48-C49-H49A	109,9

Bindung	Länge/ Å	Bindungen	Winkel/ °	Bindungen	Winkel/ °
C46-H46B	0,9900	C23-C22-H22	120,0	C50-C49-H49A	109,9
C47-O48	1,420(4)	C22-C23-C24	119,2(3)	O48-C49-H49B	109,9
C47-H47A	0,9900	C22-C23-C31	121,4(3)	C50-C49-H49B	109,9
C47-H47B	0,9900	C24-C23-C31	119,5(3)	H49A-C49-H49B	108,3
O48-C49	1,434(3)	C19-C24-C23	120,6(3)	N33-C50-C49	111,1(3)
C49-C50	1,504(4)	C19-C24-H24	119,7	N33-C50-H50A	109,4
C49-H49A	0,9900	C23-C24-H24	119,7	C49-C50-H50A	109,4
C49-H49B	0,9900	O18-C25-C30	123,8(3)	N33-C50-H50B	109,4
C50-H50A	0,9900	O18-C25-C26	115,3(3)	C49-C50-H50B	109,4
C50-H50B	0,9900	C30-C25-C26	120,9(3)	H50A-C50-H50B	108,0
C1L-CI2	1,758(4)	C27-C26-C25	118,0(3)	CI2-C1L-CI1	113,6(2)
C1L-CI1	1,767(4)	C27-C26-N34	124,1(3)	CI2-C1L-H1LA	108,8
C1L-H1LA	0,9900	C25-C26-N34	117,9(2)	CI1-C1L-H1LA	108,8
C1L-H1LB	0,9900	C26-C27-C28	121,2(3)	CI2-C1L-H1LB	108,8
O48-Na1-O18	156,97(9)	C26-C27-H27	119,4	CI1-C1L-H1LB	108,8
O48-Na1-O45	66,41(7)	C28-C27-H27	119,4	H1LA-C1L-H1LB	107,7
O18-Na1-O45	99,47(8)				

Tabelle 38: Messparameter Einkristallröntgenbeugung Verbindung 72.

Molekülformel	C ₂₇ H ₃₁ N ₃ O ₈
Formelgewicht	525,55
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge, Strahlungsart	0,71073Å, MoK α
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppenname, Nummer	P 2 ₁ /n, (14)
Gitterkonstanten	a = 8,1381(5) Å
Gitterkonstanten	b = 24,2926(18) Å, β = 96,834(5)°
Gitterkonstanten	c = 13,0126(7) Å
Volumen	2554,3(3) Å ³
Reflexanzahl und	18295
Messbereich für Gitterkonstanten	2,66° $\leq \theta \leq$ 28,46°
Z	4
Dichte (berechnet)	1,367 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,102 mm ⁻¹
Methode der Absorptionskorrektur	keine
F(000)	1112
Kristallgröße, Form und Farbe	0,220 x 0,300 x 0,390 mm ³ , gelber Block
Theta Bereich der Messung	2,657 bis 28,135°,
Index Bereich	-10 $\leq h \leq$ 10, -27 $\leq k \leq$ 32, -17 $\leq l \leq$ 15
Zahl der Reflexe:	
gemessen	11411
unabhängig	6050 [R _{int} = 0,0340]
beobachtet [I > 2 σ (I)]	4305
Vollständigkeit bei θ_{max} = 25,2°	99,2 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Reflexe / Restraints / Parameter	6050 / 0 / 355

Fitgüte für F ²	1,069
Abschließende R Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0,0592, wR2 = 0,1245
R Wert (alle Daten)	R1 = 0,0923, wR2 = 0,1457
Maximum und Minimum der diff, Map	0,340 und -0,304 eÅ ³

Tabelle 39: Koordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter $U_{eq} = (1/3) * \sum \sum |a_j|^2 a_{iaj}$ für C,N,O; Koordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für H, sowie Wasserstoffbrücken für Verbindung 72.

Atom	x	y	z	U
N1	0,2928(2)	-0,01379(7)	0,20976(13)	0,0247(4)
C2	0,3294(3)	-0,03946(9)	0,31121(16)	0,0265(5)
C3	0,2078(3)	-0,08324(8)	0,33546(17)	0,0268(5)
O4	0,05687(19)	-0,05514(6)	0,35264(12)	0,0295(3)
C5	-0,0583(3)	-0,08372(8)	0,39732(16)	0,0260(4)
C6	-0,1974(3)	-0,05595(8)	0,42459(15)	0,0255(4)
C7	-0,3133(3)	-0,08258(9)	0,47766(16)	0,0281(5)
C8	-0,2951(3)	-0,13767(9)	0,50150(16)	0,0294(5)
C9	-0,1599(3)	-0,16686(9)	0,47298(16)	0,0270(5)
C10	-0,0431(3)	-0,13971(9)	0,42158(16)	0,0273(5)
N11	-0,2299(2)	0,00136(8)	0,39725(14)	0,0299(4)
O12	-0,3298(2)	0,02689(7)	0,44219(13)	0,0385(4)
O13	-0,1686(3)	0,02087(8)	0,32260(18)	0,0412(5)
O13A	-0,100(2)	0,0325(6)	0,3896(16)	0,045(4)
C14	-0,1390(3)	-0,22702(9)	0,49863(18)	0,0327(5)
C15	0,3286(3)	-0,04410(8)	0,12238(16)	0,0259(4)
C16	0,4127(3)	-0,09436(9)	0,13072(18)	0,0300(5)
C17	0,4405(3)	-0,12448(9)	0,04341(19)	0,0351(5)
C18	0,3865(3)	-0,10497(10)	-0,05371(19)	0,0361(6)
C19	0,3012(3)	-0,05522(10)	-0,06545(17)	0,0333(5)
C20	0,2706(3)	-0,02534(9)	0,02146(17)	0,0271(5)
O21	0,1806(2)	0,02223(6)	0,01652(11)	0,0312(4)
C22	0,1481(3)	0,05086(9)	-0,08033(17)	0,0318(5)
C23	0,0895(3)	0,10671(10)	-0,05019(17)	0,0328(5)
O24	0,0514(2)	0,13858(7)	-0,14171(12)	0,0358(4)
C25	-0,0309(4)	0,18775(10)	-0,1202(2)	0,0437(6)
C26	0,3252(3)	0,04563(8)	0,21231(17)	0,0268(5)
C27	0,1701(3)	0,07532(8)	0,23530(17)	0,0274(5)
O28	0,1997(2)	0,13339(6)	0,22279(12)	0,0295(4)
C29	0,0744(3)	0,16793(8)	0,23619(16)	0,0263(5)
C30	0,0820(3)	0,22305(9)	0,20362(16)	0,0289(5)
C31	-0,0432(3)	0,26011(9)	0,21753(17)	0,0320(5)
C32	-0,1786(3)	0,24383(9)	0,26403(17)	0,0330(5)
C33	-0,1919(3)	0,18912(9)	0,29532(16)	0,0292(5)
C34	-0,0663(3)	0,15225(9)	0,28033(16)	0,0280(5)
N35	0,2184(3)	0,24366(7)	0,15170(15)	0,0324(4)
O36	0,3522(2)	0,21966(7)	0,16329(16)	0,0488(5)
O37	0,1948(2)	0,28508(7)	0,09830(15)	0,0493(5)
C38	-0,3387(3)	0,16974(10)	0,34531(19)	0,0355(5)
Atom	x	y	z	U(iso)
H2A	0,333	-0,010	0,365	0,032
H2B	0,441	-0,056	0,316	0,032
H3A	0,187	-0,109	0,277	0,032
H3B	0,252	-0,104	0,398	0,032
H7	-0,405	-0,063	0,497	0,034

Atom	x	y	z	U
H8	-0,375	-0,156	0,537	0,035
H10	0,049	-0,160	0,403	0,033
H14A	-0,043	-0,241	0,469	0,049
H14B	-0,238	-0,247	0,470	0,049
H14C	-0,122	-0,232	0,574	0,049
H16	0,452	-0,108	0,197	0,036
H17	0,497	-0,159	0,051	0,042
H18	0,407	-0,125	-0,113	0,043
H19	0,264	-0,042	-0,133	0,040
H22A	0,062	0,032	-0,127	0,038
H22B	0,250	0,054	-0,115	0,038
H23A	-0,010	0,103	-0,014	0,039
H23B	0,177	0,125	-0,003	0,039
H25A	-0,058	0,209	-0,184	0,066
H25B	0,041	0,210	-0,070	0,066
H25C	-0,133	0,179	-0,091	0,066
H26A	0,357	0,058	0,145	0,032
H26B	0,418	0,054	0,266	0,032
H27A	0,074	0,063	0,187	0,033
H27B	0,147	0,067	0,307	0,033
H31	-0,035	0,297	0,195	0,038
H32	-0,263	0,270	0,275	0,040
H34	-0,077	0,115	0,301	0,034
H38A	-0,440	0,177	0,299	0,053
H38B	-0,342	0,189	0,411	0,053
H38C	-0,329	0,130	0,359	0,053
Wasserstoffbrücken				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C34-H34...O13 ^a	0,95	2,43	3,360(3)	165,2
C34-H34...O13A ^b	0,95	2,33	3,265(14)	166,7

Tabelle 40: Messparameter Einkristallröntgenbeugung Verbindung 110.

Molekülformel	C ₂₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S
Formelgewicht	424,93
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge, Strahlungsart	1,54178Å, CuKα
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppenname, Nummer	P -1, (2)
Gitterkonstanten	a = 8,3625(2) Å α = 83,899(2)° b = 10,1305(2) Å β = 88,882(2)° c = 11,7906(3) Å γ = 87,481(2)°
Volumen	992,13(4) Å ³
Reflexanzahl und	13537
Messbereich für Gitterkonstanten	5,30° ≤ θ ≤ 68,38°
Z	2
Dichte (berechnet)	1,422 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2,872 mm ⁻¹
Methode der Absorptionskorrektur	Integration
Max, und min, Transmission	0,9137 und 0,7897
F(000)	444

Kristallgröße, Form und Farbe	0,040 x 0,080 x 0,090 mm ³ , braunes Plättchen
Theta Bereich der Messung	5,295 bis 68,208°
Index Bereich	-9<=h<=10, -11<=k<=12, -13<=l<=12
Zahl der Reflexe:	
gemessen	8945
unabhängig	3399 [Rint = 0,0378]
beobachtet [I>2sigma(I)]	2911
Vollständigkeit bei $\Theta_{\max} = 67,7^\circ$	94,7 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Reflexe / Restraints / Parameter	3399 / 0 / 265
Fitgüte für F ²	1,056
Abschließende R Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0596, wR2 = 0,1598
R Wert (alle Daten)	R1 = 0,0695, wR2 = 0,1716
Maximum und Minimum der diff. Map	0,357 und -0,699 eÅ ⁻³

Tabelle 41: Koordinaten und Auslenkungsparameter für C,N,O (äquivalente) sowie H (isotrope) in Å für Verbindung 110.

Atom	x	y	z	U _{äq}
C1	0,5251(4)	0,4513(3)	0,8071(3)	0,0231(7)
C2	0,5222(4)	0,5804(3)	0,8439(3)	0,0230(7)
C3	0,4068(4)	0,6818(3)	0,8067(3)	0,0255(7)
C4	0,4151(4)	0,8048(3)	0,8433(3)	0,0267(7)
C5	0,5357(4)	0,8374(3)	0,9173(3)	0,0263(7)
C6	0,6473(4)	0,7426(3)	0,9541(3)	0,0253(7)
C7	0,6468(4)	0,6120(3)	0,9183(3)	0,0245(7)
N8	0,7661(3)	0,5267(3)	0,9544(2)	0,0256(6)
C9	0,7689(4)	0,4039(3)	0,9191(3)	0,0253(7)
C10	0,8970(4)	0,3144(3)	0,9578(3)	0,0291(7)
C11	0,9067(4)	0,1883(3)	0,9268(3)	0,0310(7)
C12	0,7885(4)	0,1441(3)	0,8563(3)	0,0306(7)
C13	0,6640(4)	0,2270(3)	0,8180(3)	0,0273(7)
C14	0,6507(4)	0,3614(3)	0,8460(3)	0,0232(6)
C15	0,4049(4)	0,4148(3)	0,7258(3)	0,0244(7)
C16	0,2416(4)	0,4077(3)	0,7526(3)	0,0256(7)
C17	0,1335(4)	0,3755(3)	0,6737(3)	0,0261(7)
C18	0,1816(4)	0,3552(3)	0,5614(3)	0,0254(7)
C19	0,3461(4)	0,3603(3)	0,5358(3)	0,0252(7)
C20	0,4544(4)	0,3880(3)	0,6166(3)	0,0257(7)
N21	0,0733(3)	0,3357(3)	0,4783(2)	0,0281(6)
C22	-0,0936(4)	0,3137(3)	0,5060(3)	0,0291(7)
C23	-0,1263(4)	0,1707(3)	0,5507(3)	0,0369(8)
C24	0,1293(4)	0,3156(3)	0,3629(3)	0,0297(7)
C25	0,2056(4)	0,1780(3)	0,3513(3)	0,0336(8)
S26	0,27274(9)	0,93008(8)	0,79509(7)	0,0307(3)
O27	0,1331(3)	0,8744(2)	0,7571(2)	0,0399(6)
O28	0,2620(3)	1,0281(2)	0,8733(2)	0,0394(6)
Cl29	0,38222(11)	1,01835(9)	0,65171(8)	0,0432(3)
H3	0,324	0,664	0,757	0,031
H5	0,538	0,924	0,941	0,032
H6	0,728	0,763	1,005	0,030
H10	0,976	0,343	1,005	0,035
H11	0,993	0,129	0,953	0,037
H12	0,796	0,056	0,836	0,037

H13	0,585	0,195	0,772	0,033
H16	0,204	0,425	0,826	0,031
H17	0,024	0,367	0,696	0,031
H19	0,384	0,344	0,462	0,030
H20	0,565	0,389	0,597	0,031
H22A	-0,158	0,339	0,437	0,035
H22B	-0,130	0,372	0,564	0,035
H23A	-0,100	0,113	0,491	0,055
H23B	-0,240	0,164	0,573	0,055
H23C	-0,060	0,143	0,617	0,055
H24A	0,209	0,383	0,338	0,036
H24B	0,037	0,331	0,311	0,036
H25A	0,127	0,111	0,372	0,050
H25B	0,298	0,162	0,402	0,050
H25C	0,241	0,173	0,272	0,050

Tabelle 42: Messparameter für Verbindung 122, 2-Methyl-5-nitrobenzimidazol•H₂O.

Molekülformel	C ₈ H ₇ N ₃ O ₂ , H ₂ O
Formelgewicht	195,18
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge, Strahlungsart	0,71073Å, MoK α
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppenname, Nummer	P -1, (2)
Gitterkonstanten	a = 6,9534(12) Å α = 79,269(13)° b = 7,1196(12) Å β = 72,884(13)° c = 10,0903(16) Å γ = 67,477(12)°
Volumen	439,46(14) Å ³
Reflexanzahl und	4867
Messbereich für Gitterkonstanten	3,11° $\leq \theta \leq$ 28,28°
Z	2
Dichte (berechnet)	1,475 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,116 mm ⁻¹
Methode der Absorptionskorrektur	None
F(000)	204
Kristallgröße, Form und Farbe	0,030 x 0,060 x 0,720 mm ³ , hellbraune Nadel
Theta Bereich der Messung	3,108 bis 27,887°
Index Bereich	-9 $\leq h \leq$ 9, -7 $\leq k \leq$ 9, -13 $\leq l \leq$ 13
Zahl der Reflexe:	
gemessen	3878
unabhängig	2077 [R _{int} = 0,0360]
beobachtet [I > 2 σ (I)]	1587
Vollständigkeit bei θ_{max} = 25,2°	99,6 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F ²
Reflexe / Restraints / Parameter	2077 / 0 / 160
Fitgüte für F ²	1,063
Abschließende R Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0628, wR2 = 0,1612
R Wert (alle Daten)	R1 = 0,0863, wR2 = 0,1893
Maximum und Minimum der diff, Map	0,390 und -0,286 eÅ ⁻³
Bemerkung	H-Atome isotrop verfeinert

Tabelle 43: Koordinaten und Auslenkungsparameter für C,N,O (äquivalente) sowie H (isotrope) in Å für Verbindung 122, sowie Wasserstoffbrücken.

Atom	x	y	z	U _{äq} /U _{iso}
O1W	0,2813(3)	0,3373(3)	0,1898(2)	0,0368(5)
N1	0,2162(3)	0,6782(3)	0,3169(2)	0,0299(5)
C2	0,2336(4)	0,8484(4)	0,2452(2)	0,0300(5)
N3	0,2606(3)	0,9714(3)	0,3216(2)	0,0279(5)
C3A	0,2598(4)	0,8748(3)	0,4535(2)	0,0267(5)
C4	0,2805(4)	0,9282(4)	0,5728(2)	0,0290(5)
C5	0,2738(4)	0,7903(4)	0,6901(2)	0,0298(5)
C6	0,2428(4)	0,6095(3)	0,6845(2)	0,0283(5)
C7	0,2205(4)	0,5543(4)	0,5668(2)	0,0287(5)
C7A	0,2299(4)	0,6913(3)	0,4491(2)	0,0271(5)
C8	0,2298(5)	0,9034(4)	0,0962(3)	0,0366(6)
N9	0,2361(4)	0,4695(3)	0,8098(2)	0,0335(5)
O10	0,2289(4)	0,5291(3)	0,91843(19)	0,0490(6)
O11	0,2368(3)	0,2993(3)	0,8028(2)	0,0412(5)
H1W	0,264(6)	0,438(6)	0,234(4)	0,057(7)
H2W	0,277(6)	0,362(6)	0,106(4)	0,057(7)
H3	0,267(5)	1,101(6)	0,284(3)	0,046(9)
H4	0,300(5)	1,055(5)	0,575(3)	0,037(8)
H5	0,288(5)	0,820(5)	0,775(3)	0,042(8)
H7	0,195(5)	0,433(5)	0,564(3)	0,048(9)
H8A	0,364(6)	0,858(6)	0,040(4)	0,061(6)
H8B	0,165(6)	1,057(6)	0,075(4)	0,061(6)
H8C	0,141(6)	0,846(6)	0,066(4)	0,061(6)
Wasserstoffbrücken				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W- H1W...N1	0,87(4)	1,91(4)	2,778(3)	175(4)
O1W- H2W...O10#1	0,84(4)	2,08(4)	2,882(3)	159(4)
N3- H3...O1W#2	0,95(4)	1,79(4)	2,732(3)	172(3)
Symmetrietransformation für äquivalente Atome: #1 x,y,z-1 #2 x,y+1,z				

Tabelle 44: Messparameter für Verbindung 92.

Molekülformel	C ₂₁ H ₂₇ BF ₂ N ₂ O ₄
Formelgewicht	420,25
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge, Strahlungsart	0,71073Å, MoKα
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppenname, Nummer	P 21/c, (14)
Gitterkonstanten	a = 11,9299(8) Å
	b = 21,6278(17) Å β = 108,251(6)°
	c = 8,2665(6) Å
Volumen	2025,6(3) Å ³
Reflexanzahl und	6884
Messbereich für Gitterkonstanten	2,59° ≤ θ ≤ 28,30°
Z	4
Dichte (berechnet)	1,378 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,106 mm ⁻¹
Methode der Absorptionskorrektur	Integration
Max, und min, Transmission	0,9954 und 0,9852
F(000)	888
Kristallgröße, Form und Farbe	0,040 x 0,100 x 0,200 mm ³ , Rote Platte
Theta Bereich der Messung	2,604 bis 28,165°,
Index Bereich	-15 ≤ h ≤ 15, -26 ≤ k ≤ 28, -10 ≤ l ≤ 10
Zahl der Reflexe:	
gemessen	9943
unabhängig	4863 [Rint = 0,0523]
beobachtet [I > 2σ(I)]	2663
Vollständigkeit bei θ _{max} = 25,2°	99,0 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Reflexe / Restraints / Parameter	4863 / 0 / 277
Fitgüte für F ²	1,094
Abschließende R Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0895, wR2 = 0,1824
R Wert (alle Daten)	R1 = 0,1757, wR2 = 0,2379
Maximum und Minimum der diff, Map	0,498 und -0,482 eÅ ⁻³

Tabelle 45: Koordinaten und Auslenkungsparameter für C, N, O (äquivalente) sowie H (isotrope) in Å für Verbindung 92.

Atom	x	y	z	U _{äq} (CNOF)/ U _{iso} (H)
C1	0,6168(4)	0,1527(2)	0,1730(5)	0,0375(10)
C2	0,6242(4)	0,0886(2)	0,1758(5)	0,0401(10)
N3A	0,4545(3)	0,11329(17)	0,2243(4)	0,0357(8)
C3	0,5240(4)	0,0654(2)	0,2098(5)	0,0365(10)
N4A	0,2907(3)	0,17653(16)	0,2632(4)	0,0320(8)
B4	0,3319(5)	0,1102(2)	0,2480(6)	0,0345(10)
C5	0,1906(4)	0,1955(2)	0,2927(5)	0,0321(9)
C6	0,1870(4)	0,2612(2)	0,2985(5)	0,0339(9)
C7	0,2882(4)	0,2830(2)	0,2691(5)	0,0334(9)
C7A	0,3531(4)	0,2300(2)	0,2478(5)	0,0332(9)
C8	0,4593(4)	0,2254(2)	0,2161(5)	0,0378(10)
C8A	0,5107(4)	0,1680(2)	0,2034(5)	0,0344(9)
F9	0,2522(2)	0,08108(12)	0,1056(3)	0,0419(6)
F10	0,3365(2)	0,07568(12)	0,3926(3)	0,0463(7)
C11	0,7237(4)	0,0497(2)	0,1543(6)	0,0447(11)
C12	0,8112(4)	0,0313(2)	0,3255(6)	0,0462(12)
C13	0,9092(4)	-0,0090(2)	0,3081(6)	0,0421(11)
O14	0,9331(3)	-0,05959(17)	0,3704(5)	0,0525(9)
O15	0,9673(3)	0,01777(16)	0,2139(4)	0,0482(8)
C16	1,0658(5)	-0,0171(3)	0,1959(7)	0,0571(14)
C17	0,0914(4)	0,2973(2)	0,3389(5)	0,0365(10)
C18	-0,0232(4)	0,3022(2)	0,1904(5)	0,0343(9)
C19	-0,1220(4)	0,3287(2)	0,2435(5)	0,0372(10)
O20	-0,1238(3)	0,33229(16)	0,3882(4)	0,0449(8)
O21	-0,2120(3)	0,34756(15)	0,1088(4)	0,0412(7)
C22	-0,3121(4)	0,3733(3)	0,1478(7)	0,0512(13)
C23	0,7046(5)	0,1981(2)	0,1491(7)	0,0506(12)
C24	0,4960(4)	0,0000(2)	0,2359(6)	0,0420(11)
C25	0,0994(4)	0,1511(2)	0,3080(6)	0,0399(10)
C26	0,3262(4)	0,3483(2)	0,2625(5)	0,0377(10)
H8	0,499	0,262	0,202	0,045
H11 A	0,766	0,073	0,088	0,054
H11 B	0,691	0,012	0,089	0,054
H12 A	0,846	0,069	0,389	0,055
H12 B	0,768	0,009	0,393	0,055
H16 A	1,112	0,009	0,144	0,086
H16 B	1,037	-0,053	0,123	0,086
H16 C	1,116	-0,031	0,308	0,086
H17 A	0,121	0,340	0,375	0,044
H17 B	0,074	0,277	0,436	0,044
H18 A	-0,010	0,329	0,101	0,041

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}(\text{CNOF})/ U_{\text{iso}}(\text{H})$
H18 B	-0,046	0,261	0,141	0,041
H22 A	-0,376	0,381	0,042	0,077
H22 B	-0,289	0,413	0,209	0,077
H22 C	-0,339	0,344	0,219	0,077
H23 A	0,663	0,233	0,082	0,076
H23 B	0,754	0,178	0,089	0,076
H23 C	0,755	0,213	0,261	0,076
H24 A	0,523	-0,027	0,160	0,063
H24 B	0,411	-0,005	0,210	0,063
H24 C	0,536	-0,012	0,355	0,063
H25 A	0,045	0,172	0,358	0,060
H25 B	0,138	0,117	0,382	0,060
H25 C	0,055	0,135	0,195	0,060
H26 A	0,340	0,356	0,153	0,057
H26 B	0,399	0,356	0,356	0,057
H26 C	0,264	0,376	0,274	0,057

Tabelle 46: Messparameter für Verbindung 115.

Substanzkode	115
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Molekülformel	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
Formelgewicht	194,19
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge, Strahlungsart	0,71073Å, MoK α
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppenname, Nummer	$P 2_1/n$, (14)
Gitterkonstanten	$a = 7,2705(13) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 8,3811(12) \text{ \AA}$ $\beta = 92,818(16)^\circ$
	$c = 14,139(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$860,5(3) \text{ \AA}^3$
Reflexanzahl und	1608

Messbereich für Gitterkonstanten	2,83° ≤ θ ≤ 27,14°
Z	4
Dichte (berechnet)	1,499 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,115 mm ⁻¹
Methode der Absorptionskorrektur	Keine
F(000)	408
Kristallgröße, Form und Farbe	0,01 x 0,02 x 0,21 mm ³ , farblose Nadel
Theta Bereich der Messung	2,826 bis 28,034°
Index Bereich	-8 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 18
Zahl der Reflexe:	
Gemessen	5233
Unabhängig	2038 [R _{int} = 0,3208]
beobachtet [I > 2σ(I)]	801
Vollständigkeit bei θ _{max} = 25.2°	99,9 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Reflexe / Restraints / Parameter	2038 / 0 / 140
Fitgüte für F ²	1,087
Abschließende R Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,1373, wR2 = 0,2482
R Wert (alle Daten)	R1 = 0,2942, wR2 = 0,3239
Maximum und Minimum der diff. Map	0,460 und -0,426 eÅ ⁻³

Tabelle 47: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (Schweratome, Å²), isotrope Auslenkungsparameter für Wasserstoffatome, sowie Wasserstoffbrücken von Verbindung 115.

Atom	x	y	z	U _{äq}
N1	0,1761(9)	0,6653(9)	0,4621(5)	0,0243(16)
C2	0,1085(11)	0,6625(12)	0,3732(6)	0,029(2)
N3	0,1191(9)	0,5120(9)	0,3388(5)	0,0265(17)
C4	0,2010(11)	0,4167(11)	0,4087(6)	0,0249(19)
C5	0,2502(11)	0,2566(11)	0,4090(6)	0,028(2)
C6	0,3321(10)	0,1959(11)	0,4927(5)	0,027(2)
C7	0,3657(11)	0,2923(11)	0,5736(6)	0,027(2)
C8	0,3180(11)	0,4531(11)	0,5714(6)	0,028(2)
C9	0,2359(11)	0,5107(11)	0,4873(6)	0,026(2)
C10	0,0372(11)	0,7997(11)	0,3198(6)	0,030(2)
C11	0,4520(12)	0,2255(11)	0,6636(6)	0,028(2)
O12	0,4840(8)	0,0741(7)	0,6671(4)	0,0302(15)
O13	0,4892(8)	0,3184(8)	0,7307(4)	0,0339(16)
O14	0,2160(9)	0,8590(9)	0,6118(5)	0,0412(18)
Atom	x	y	z	U(iso)
H1	0,187(11)	0,758(11)	0,503(6)	0,029
H3	0,069(11)	0,476(11)	0,274(6)	0,032
H5	0,229	0,191	0,355	0,033
H6	0,366	0,086	0,495	0,032
H8	0,340	0,520	0,625	0,033
H10A	-0,036	0,763	0,264	0,045
H10B	0,140	0,865	0,300	0,045
H10C	-0,040	0,864	0,360	0,045
H14A	0,363(14)	0,930(13)	0,617(7)	0,062
H14B	0,158(14)	0,836(14)	0,666(7)	0,062
Wasserstoffbrücken				
D-H,,,A	d(D-H)	d(H,,,A)	d(D,,,A)	<(DHA)
N1-H1,,,O14	0,97(9)	1,76(9)	2,672(10)	155(8)
N3-H3,,,O12#1	1,02(8)	1,65(8)	2,674(9)	178(8)
N3-H3,,,O13#1	1,02(8)	2,60(9)	3,279(10)	124(6)

C5-H5,,,O13#1	0,95	2,41	3,144(10)	133,6
O14-H14A,,,O12#2	1,22(11)	1,64(11)	2,740(9)	147(8)
O14-H14B,,,O13#3	0,92(10)	1,85(10)	2,761(9)	170(10)

Spektrenanhang

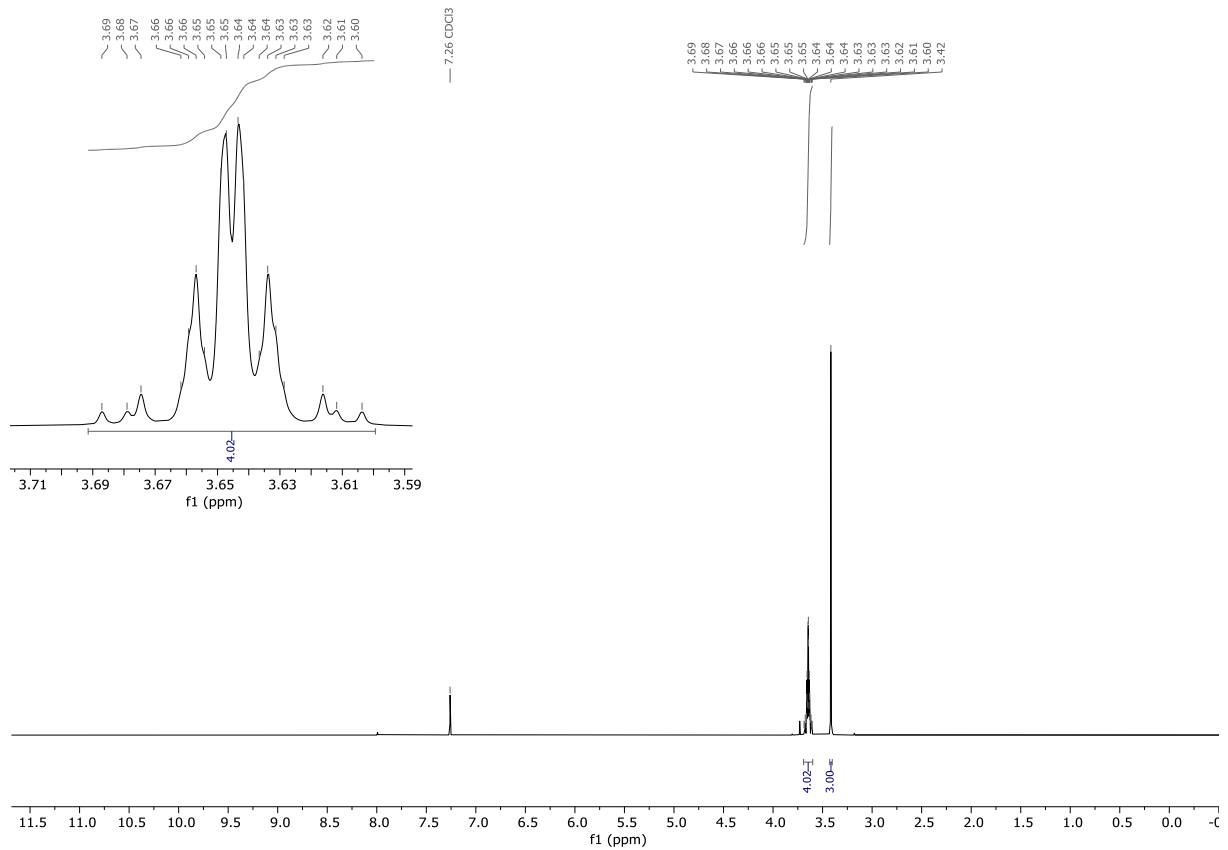


Abbildung 46: ¹H-NMR-Spektrum 2-Chlorethylmethylether, Verbindung 31.

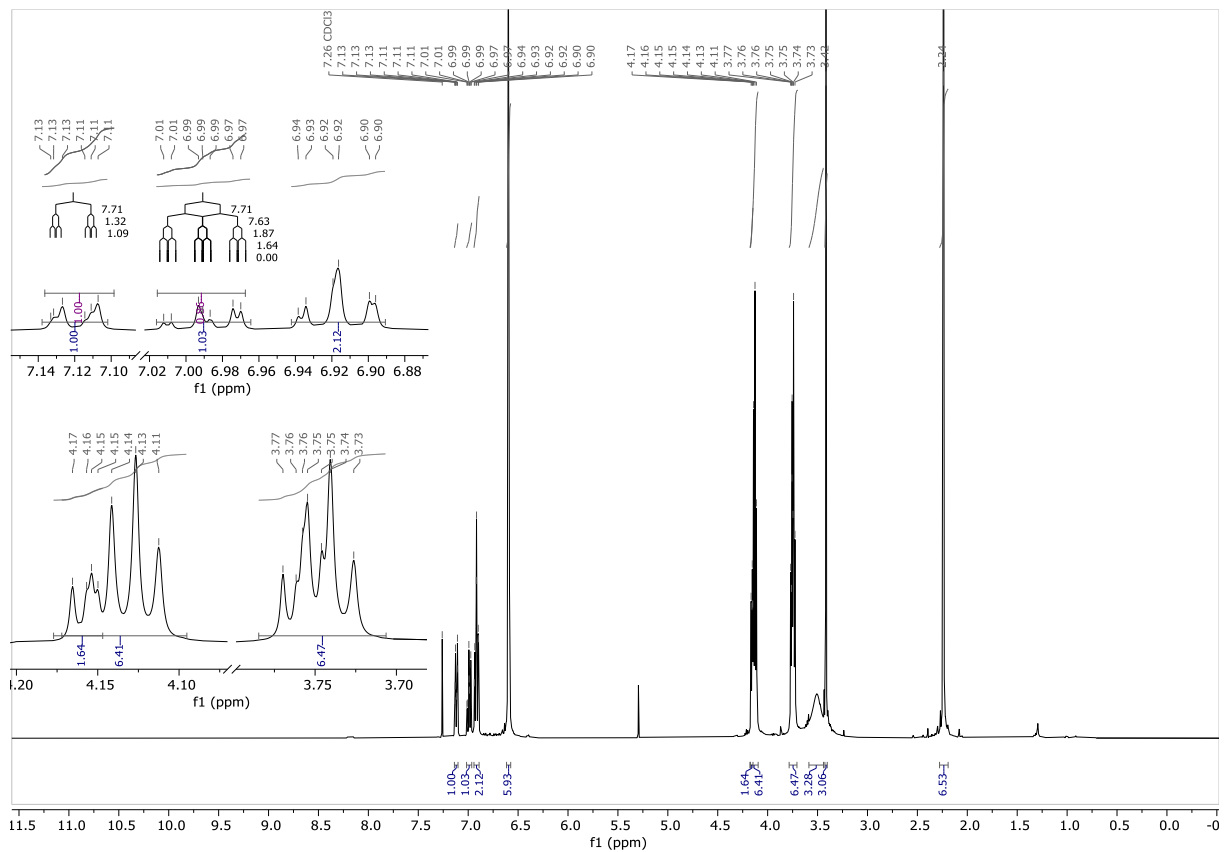


Abbildung 47: ¹H-NMR-Spektrum Verbindung 37, Kryptand-Präkursor Anilin-Stufe.

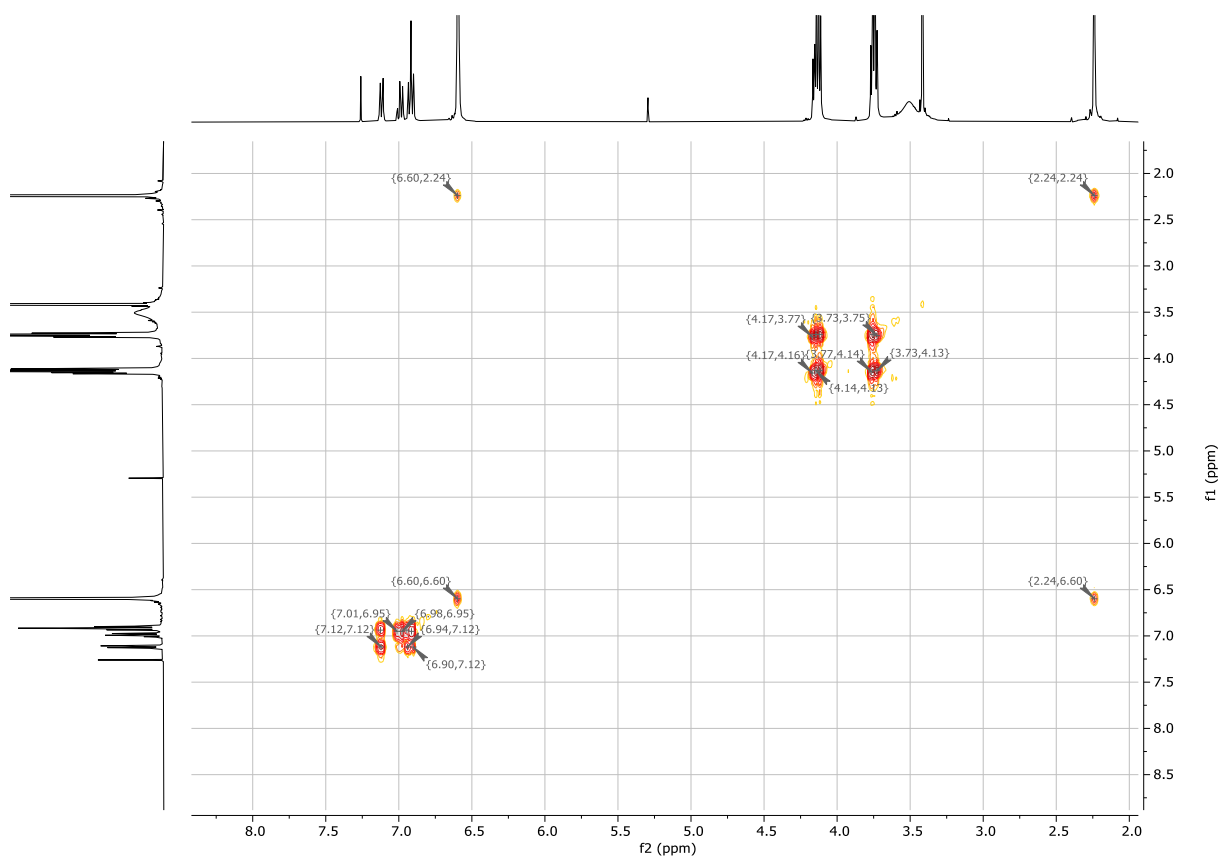


Abbildung 48: ^1H -COSY-NMR-Spektrum Verbindung 37, Kryptand-Präkursor Anilin-Stufe.

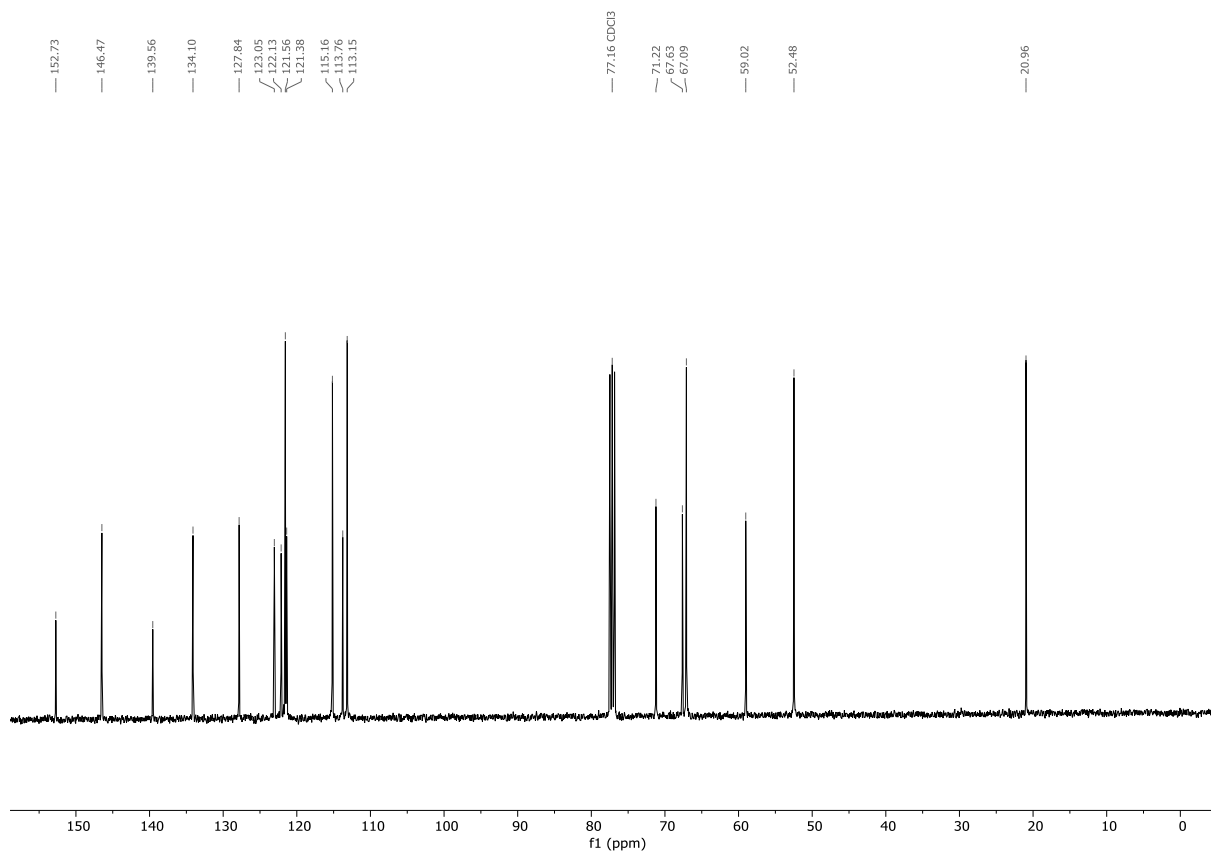


Abbildung 49: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 37.

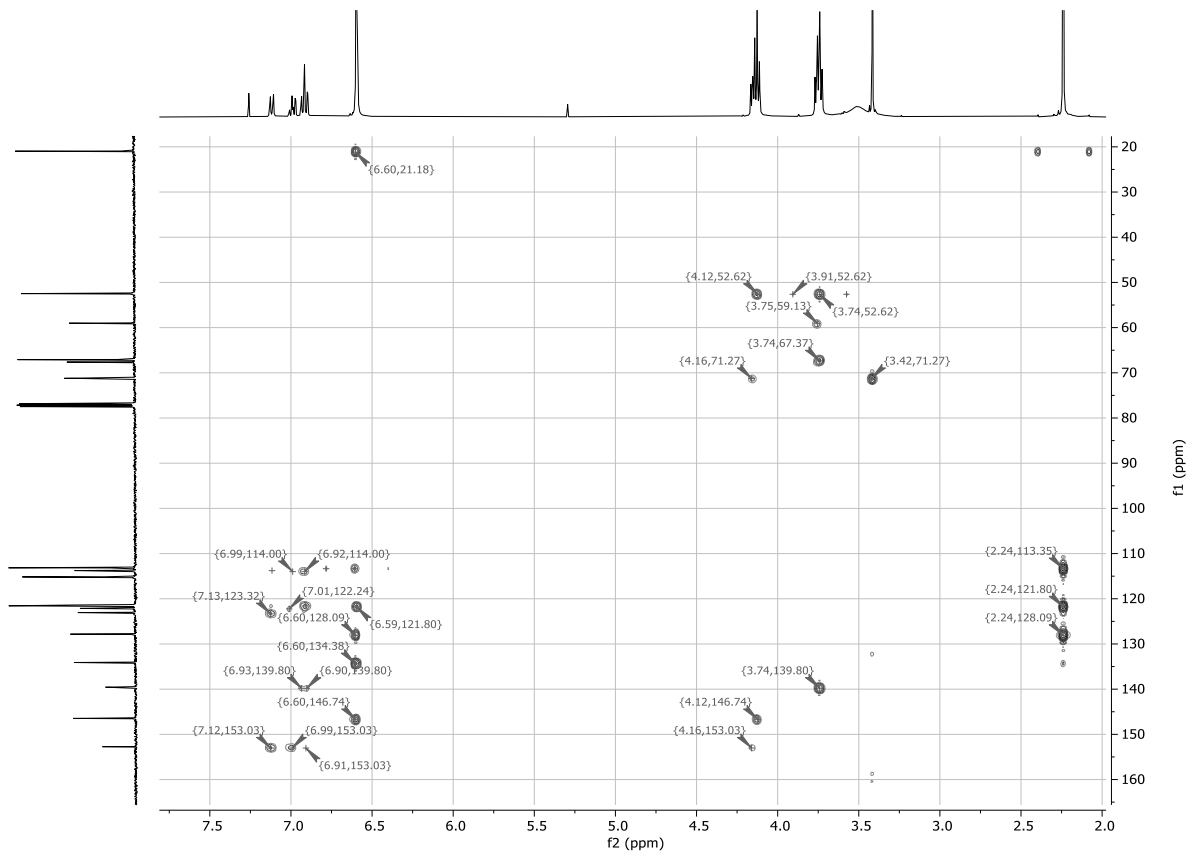


Abbildung 50: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 37.

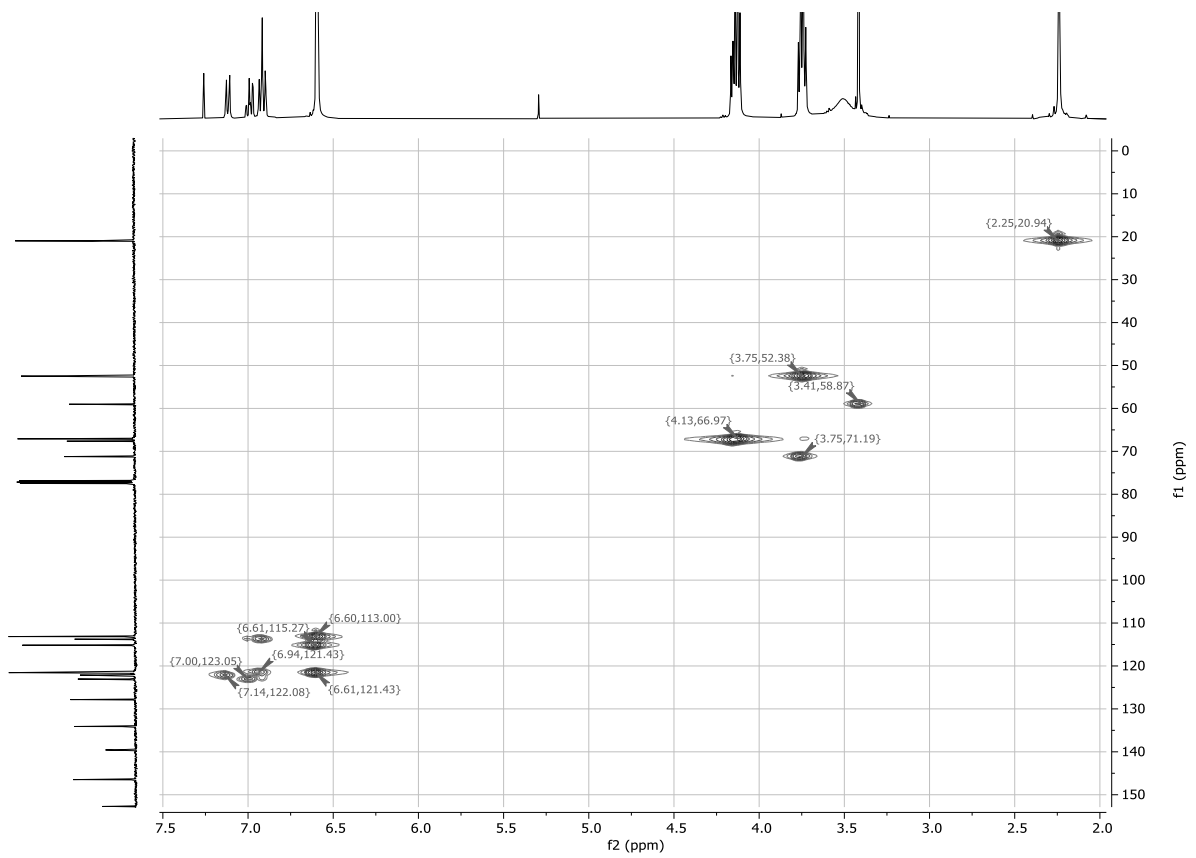


Abbildung 51: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 37.

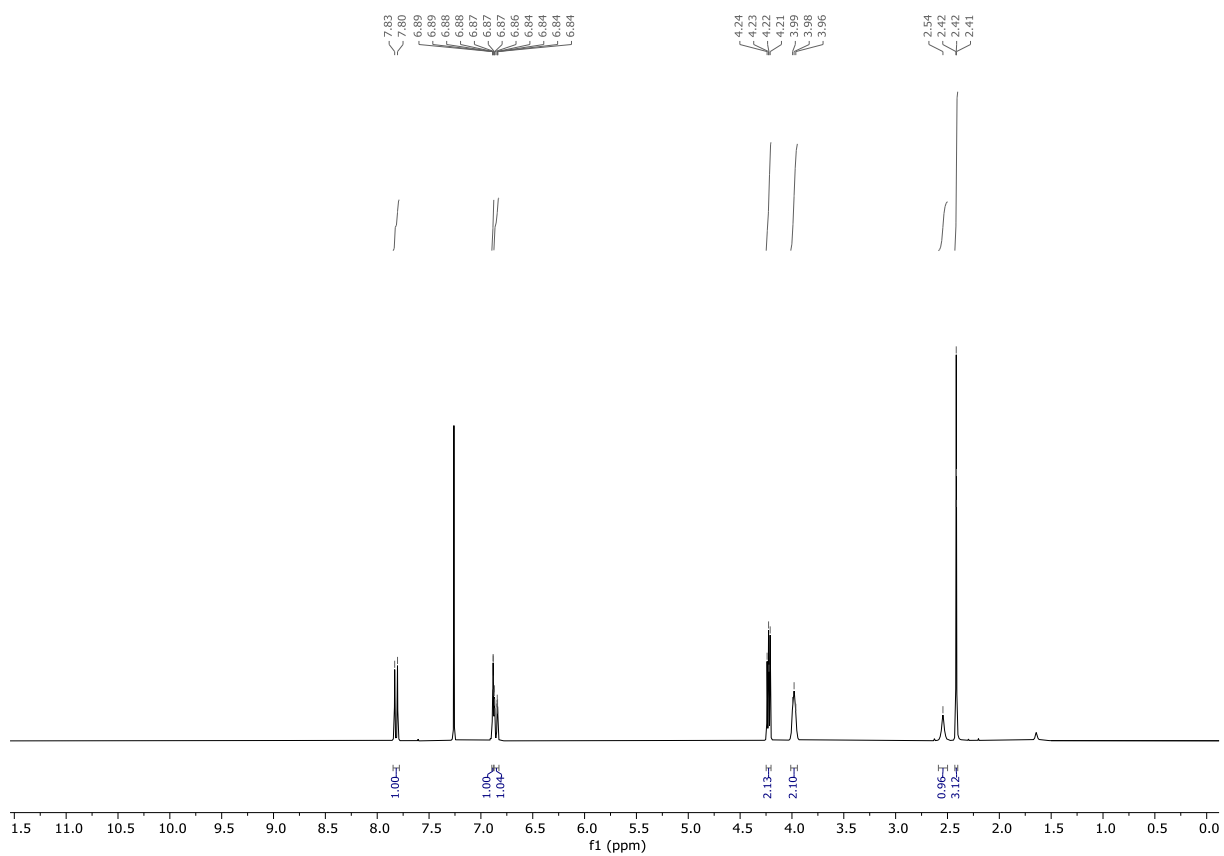


Abbildung 52: ¹H-NMR-Spektrum Hydroxyethylnitrokresol 67 (verdünnte Lösung).

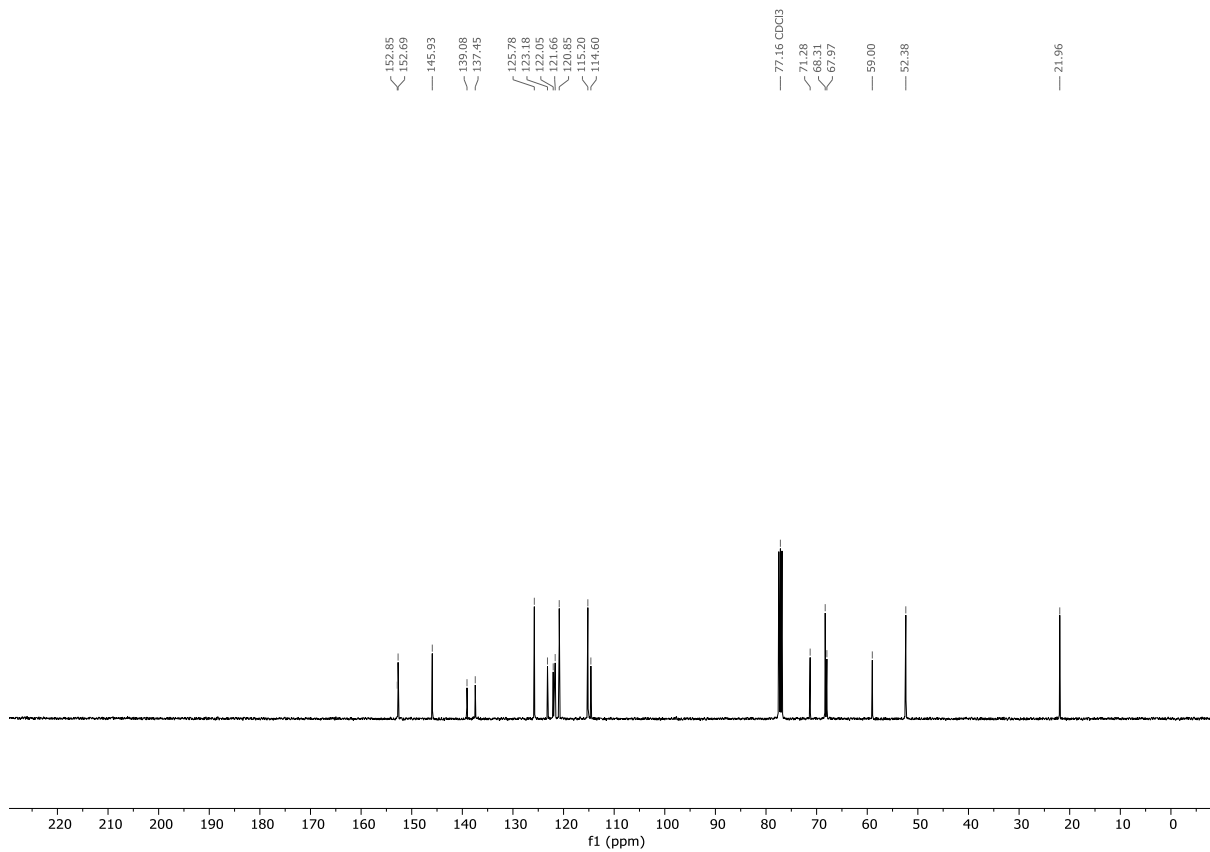


Abbildung 59: 13C-NMR-Spektrum Verbindung 72.

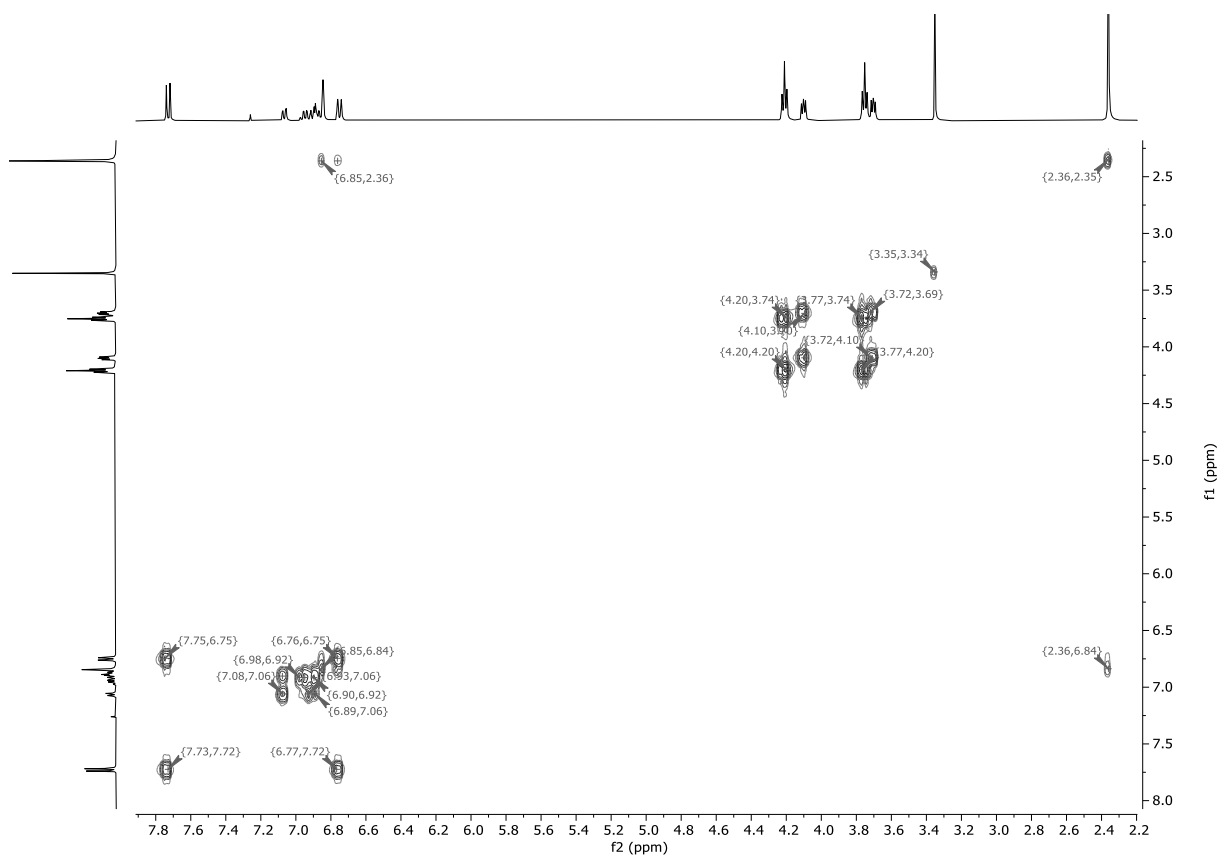


Abbildung 60: 1H-COSY Verbindung 72.

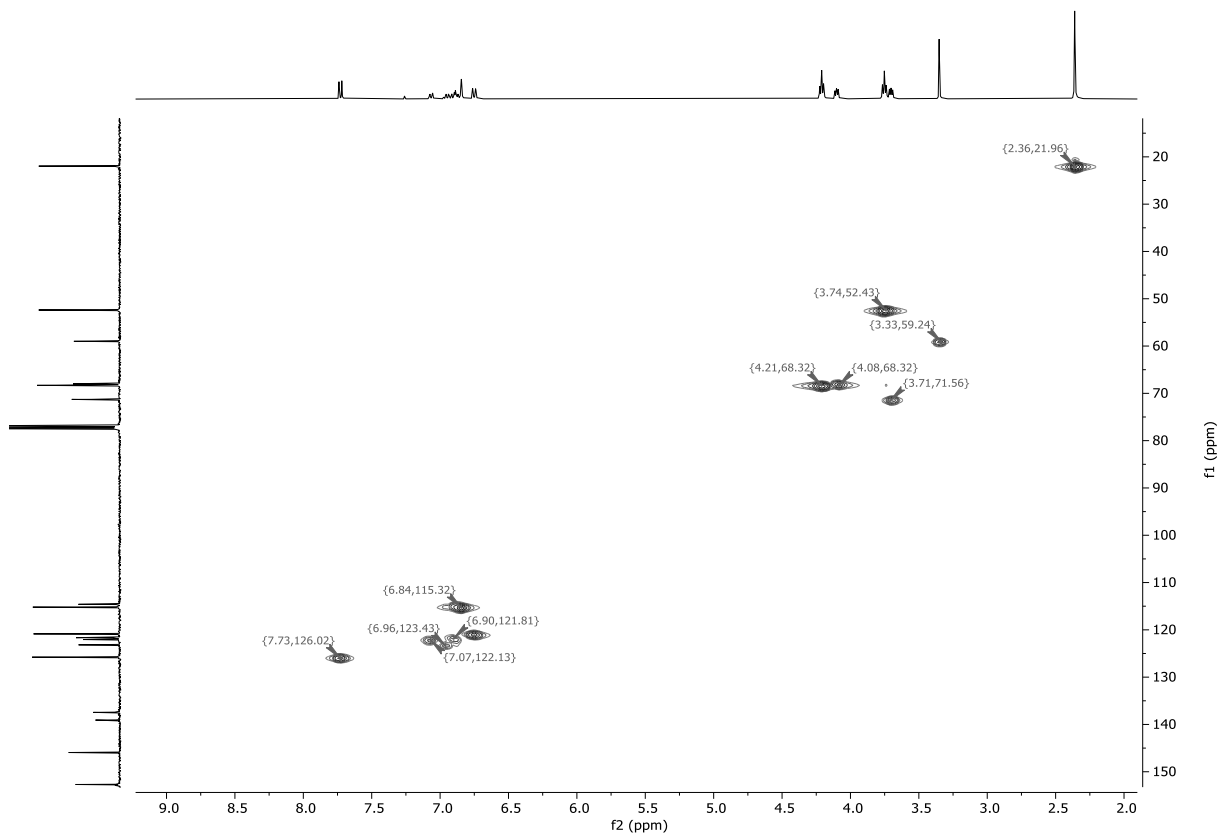


Abbildung 61: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 72.

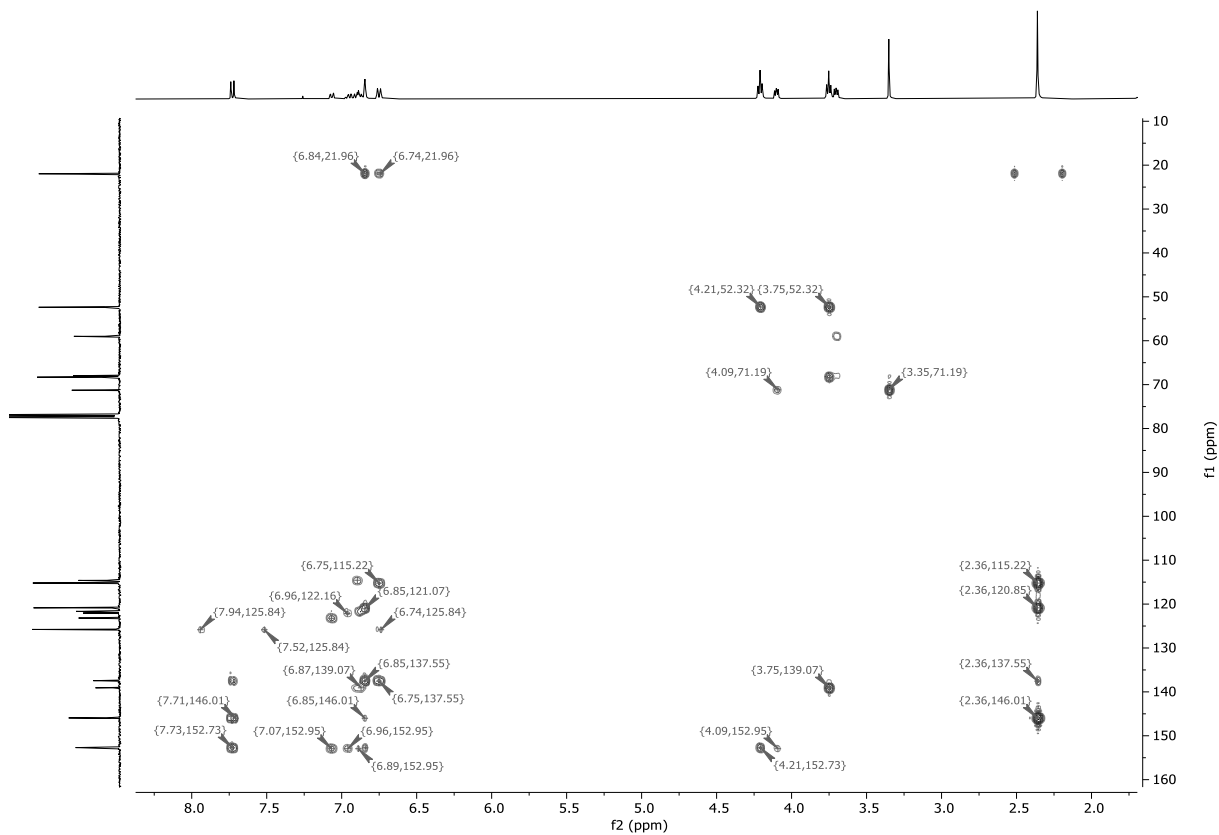


Abbildung 62: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 72.

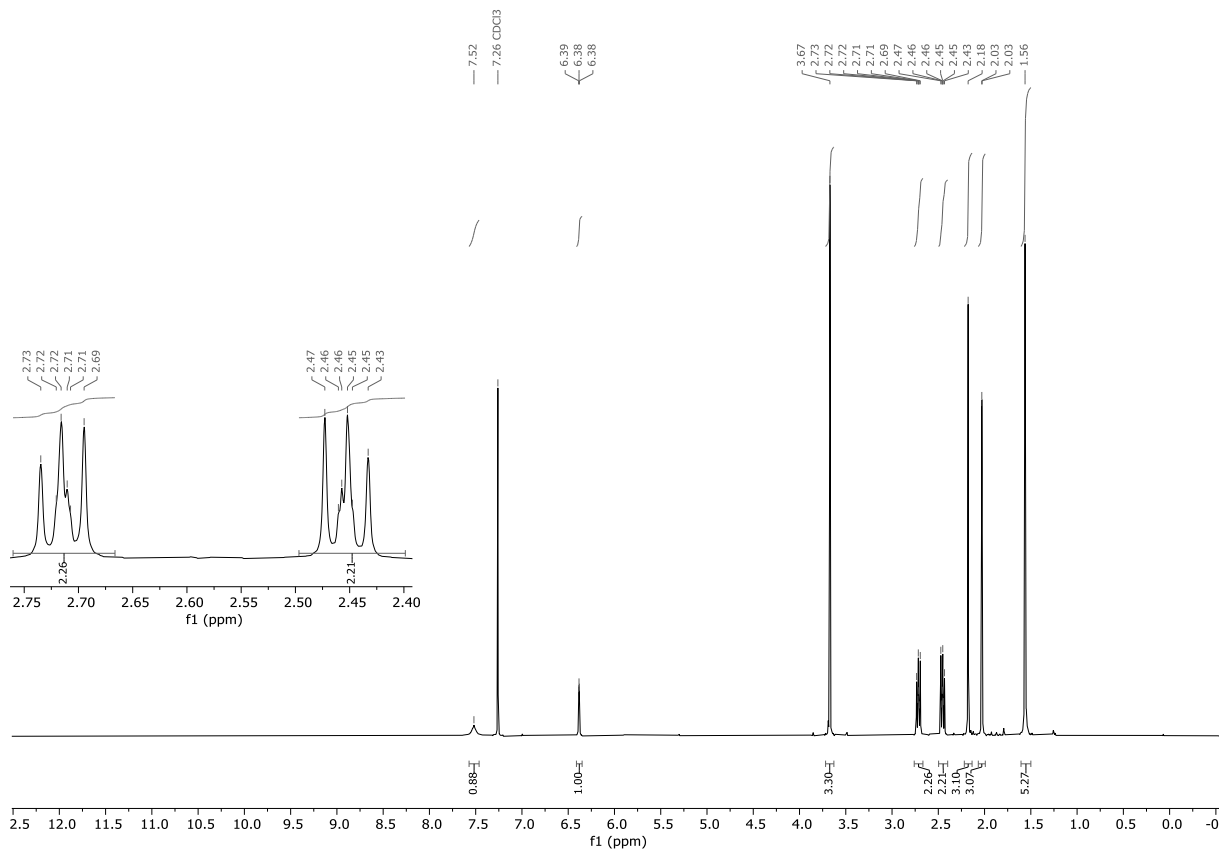


Abbildung 65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Verbindung 86.

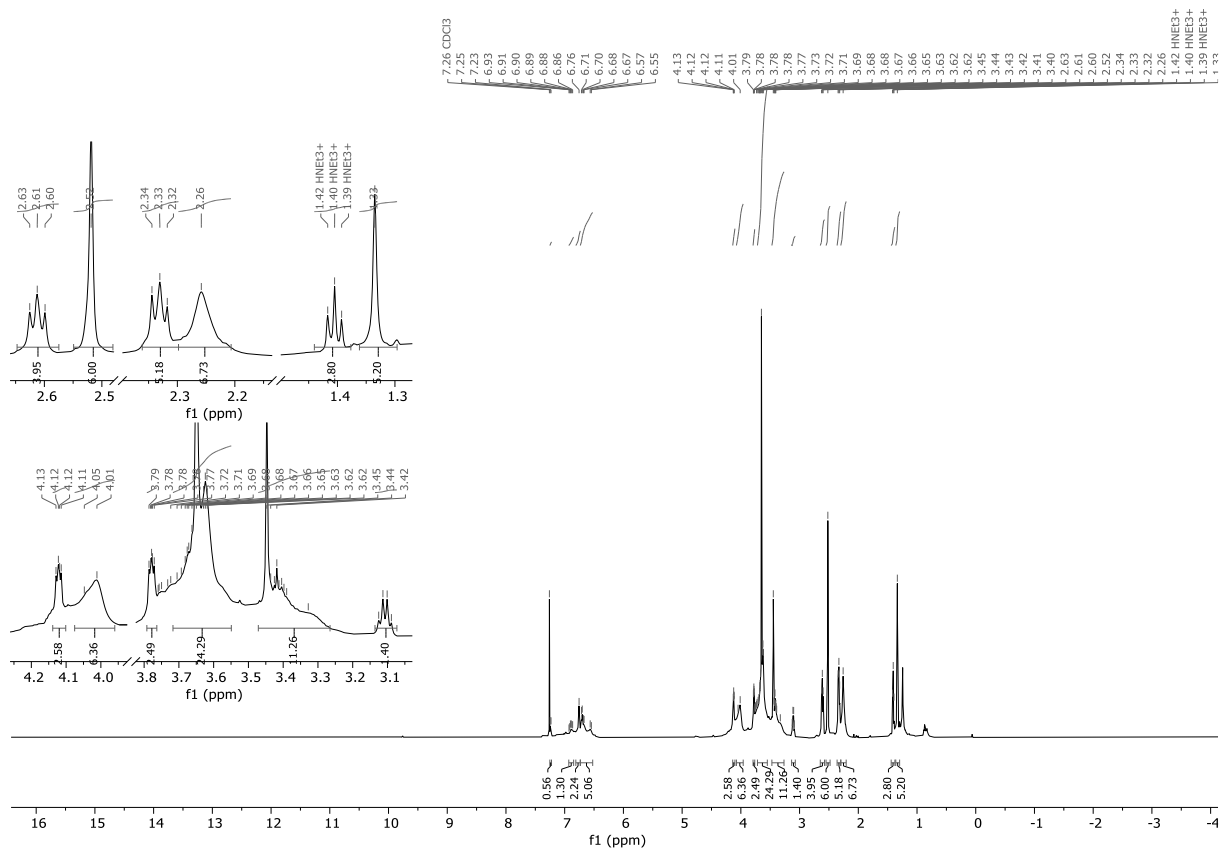


Abbildung 66: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Verbindung 87.

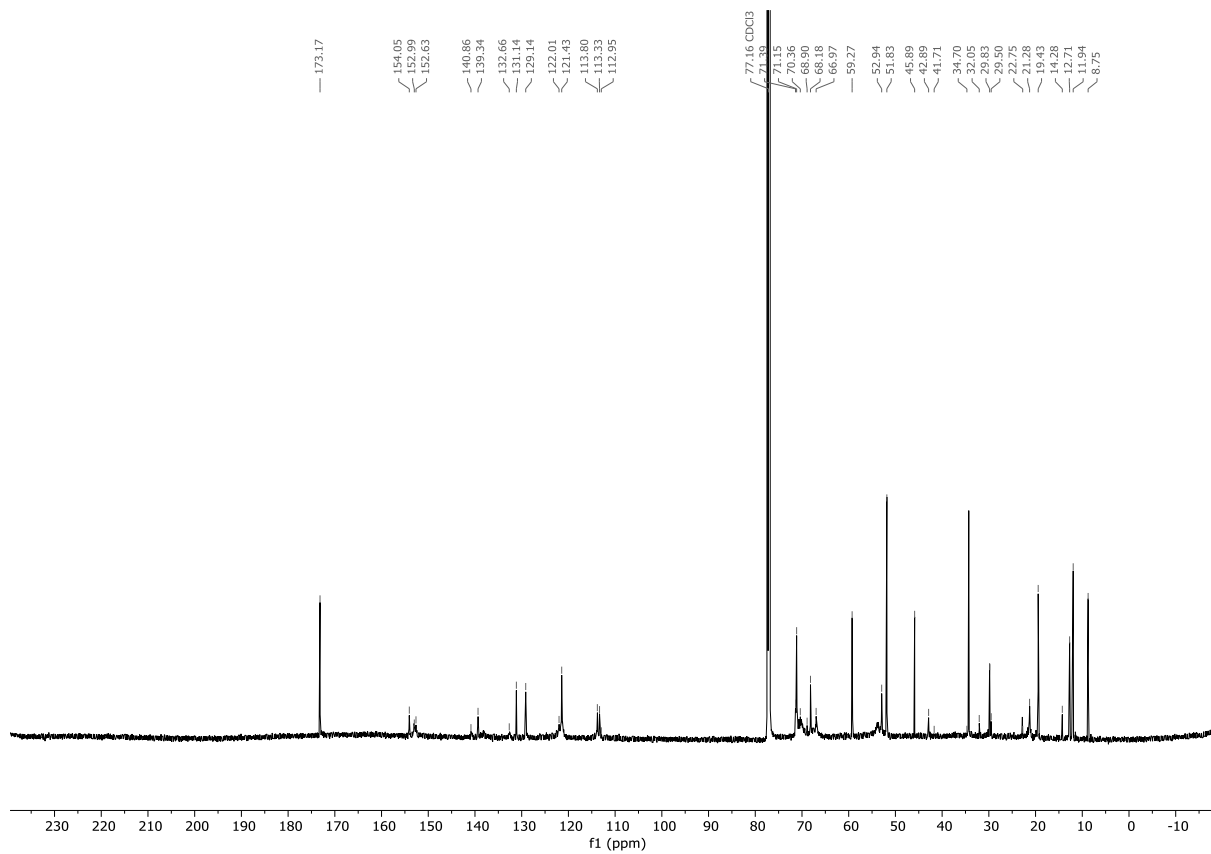


Abbildung 67: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 87.

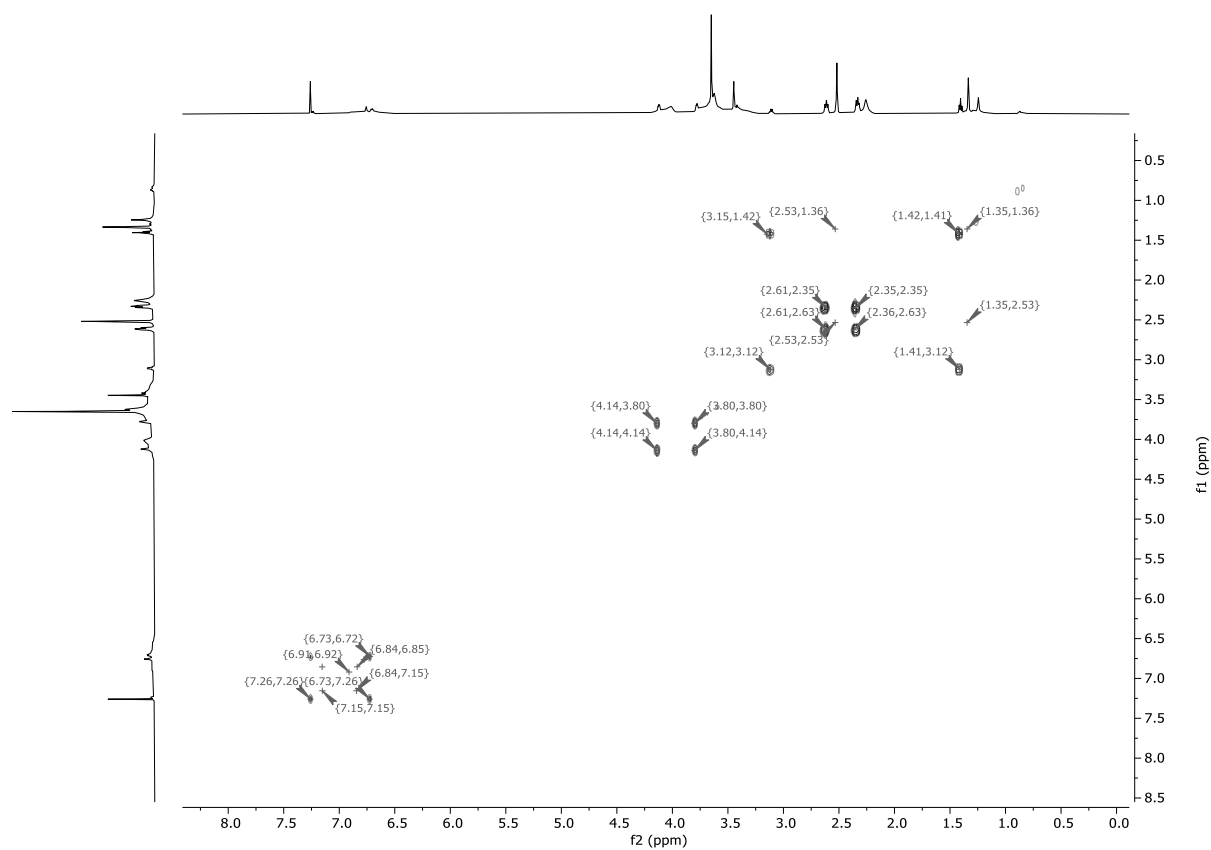


Abbildung 68: ^1H -COSY-NMR-Spektrum Verbindung 87.

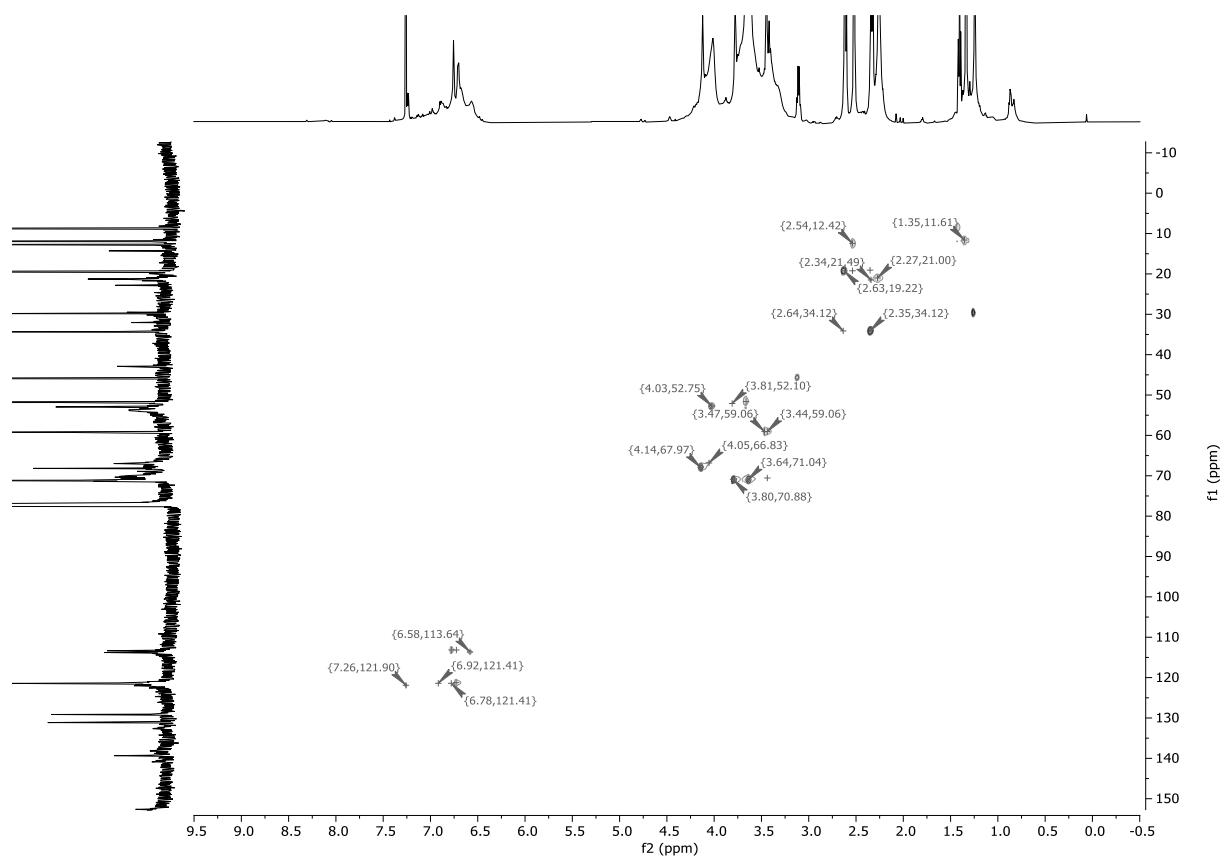


Abbildung 69: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 87.

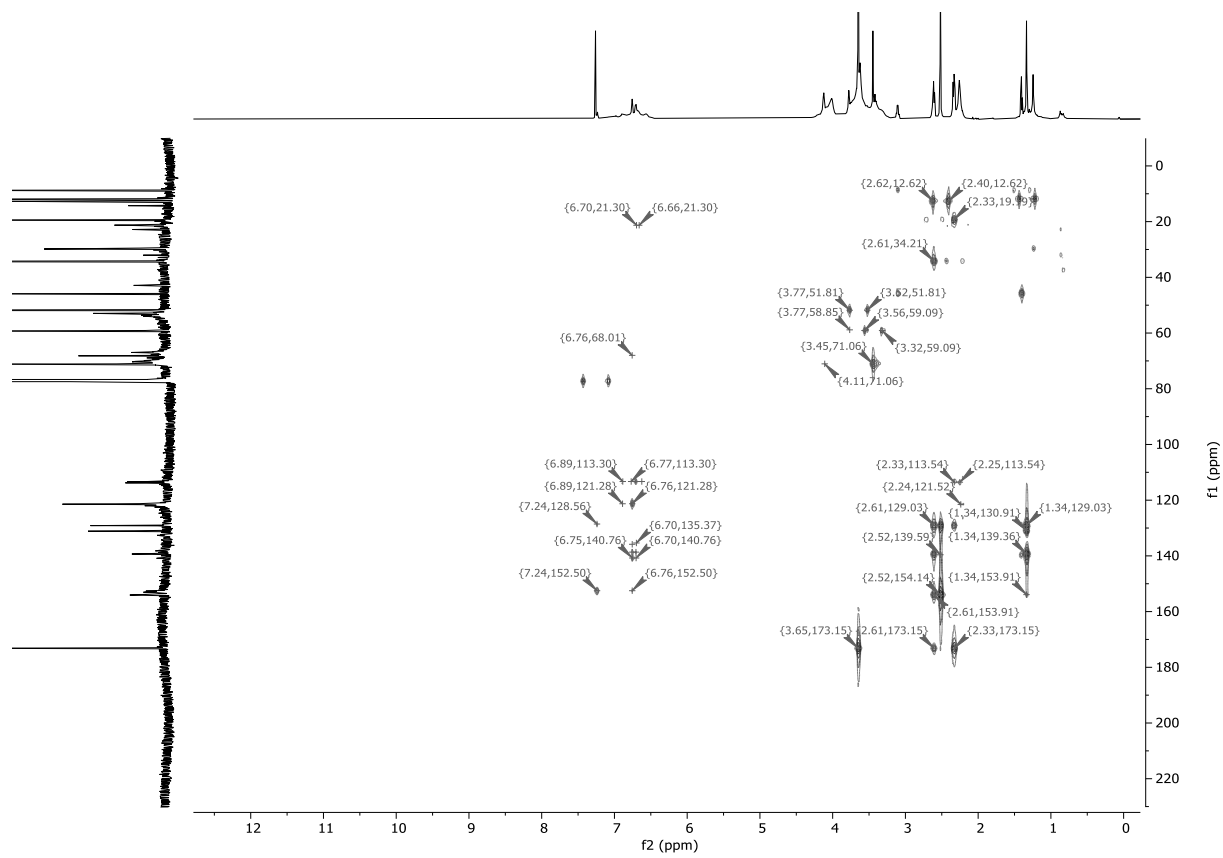


Abbildung 70: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 87.

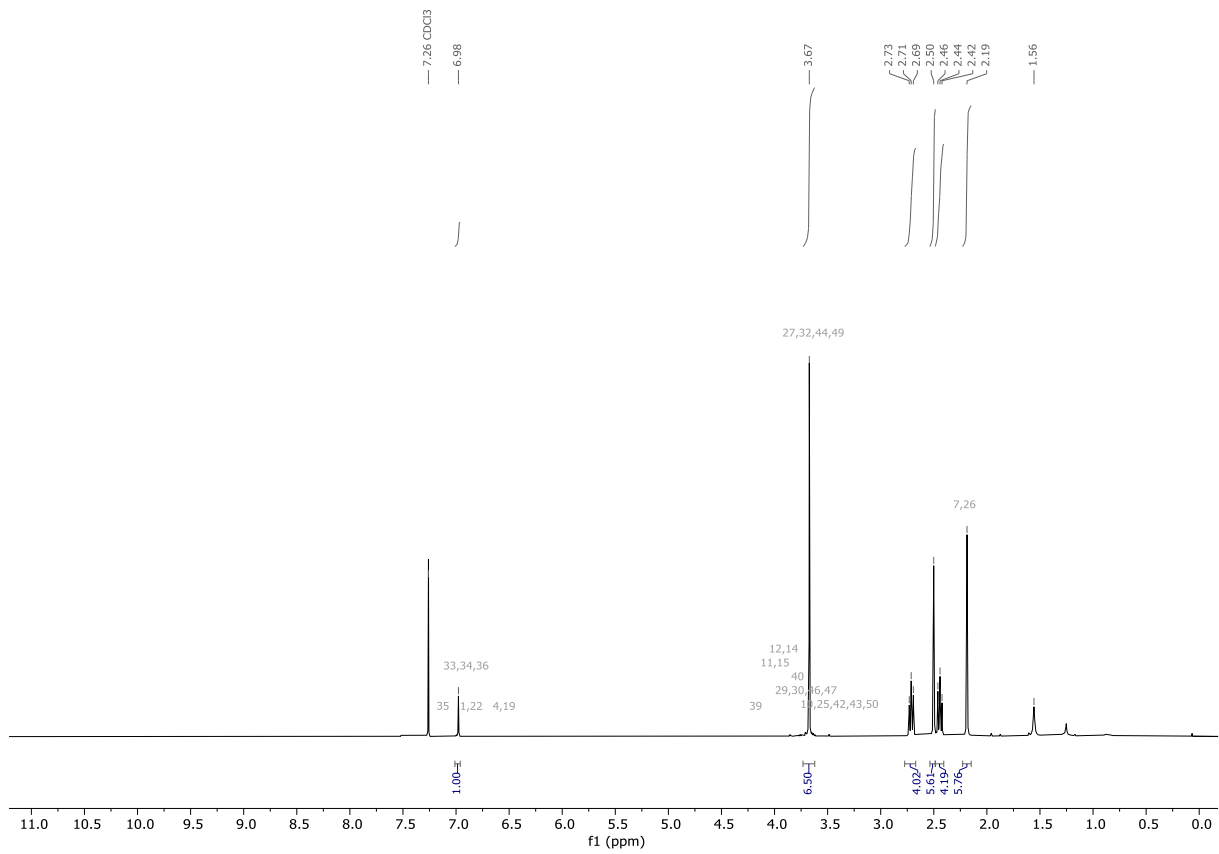


Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektrum der meso-H-BODIPY Verbindung 92.

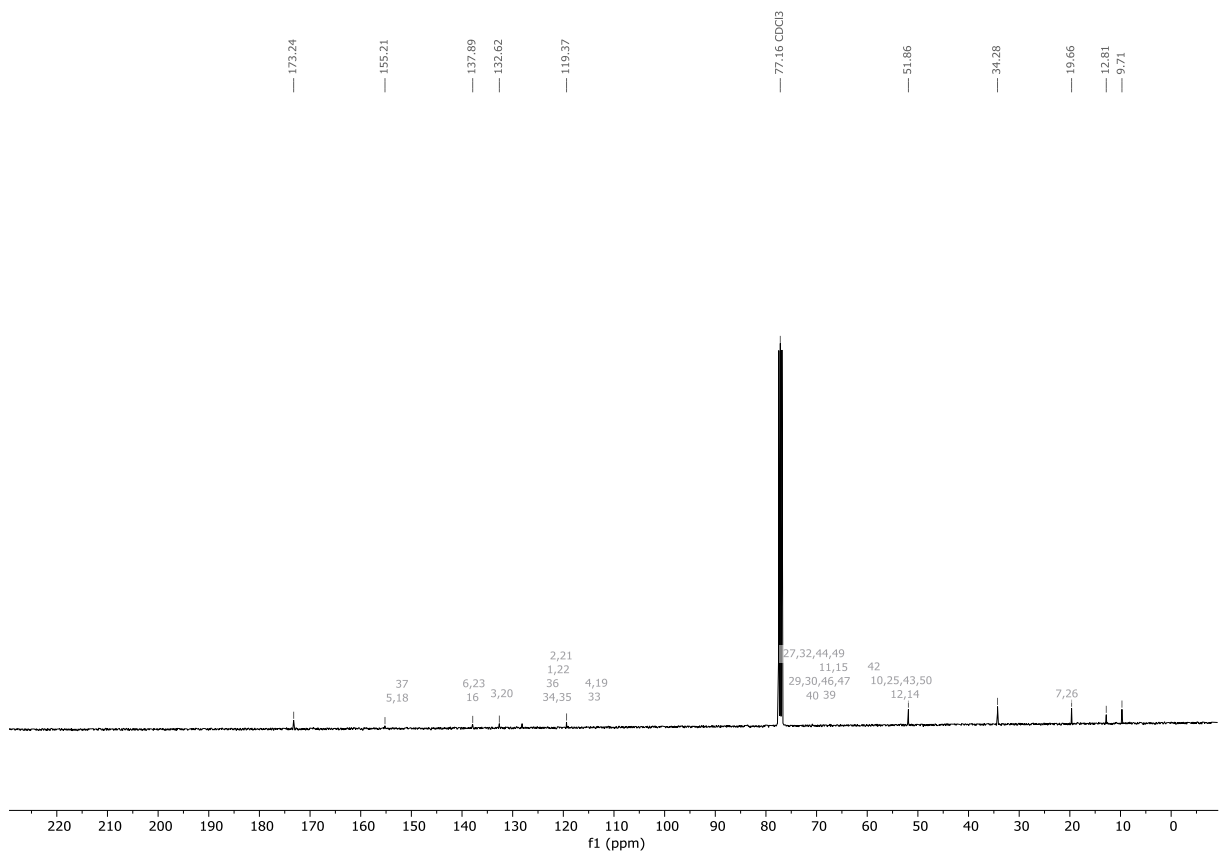


Abbildung 72: ^{13}C -NMR-Spektrum der meso-H-BODIPY Verbindung 92.

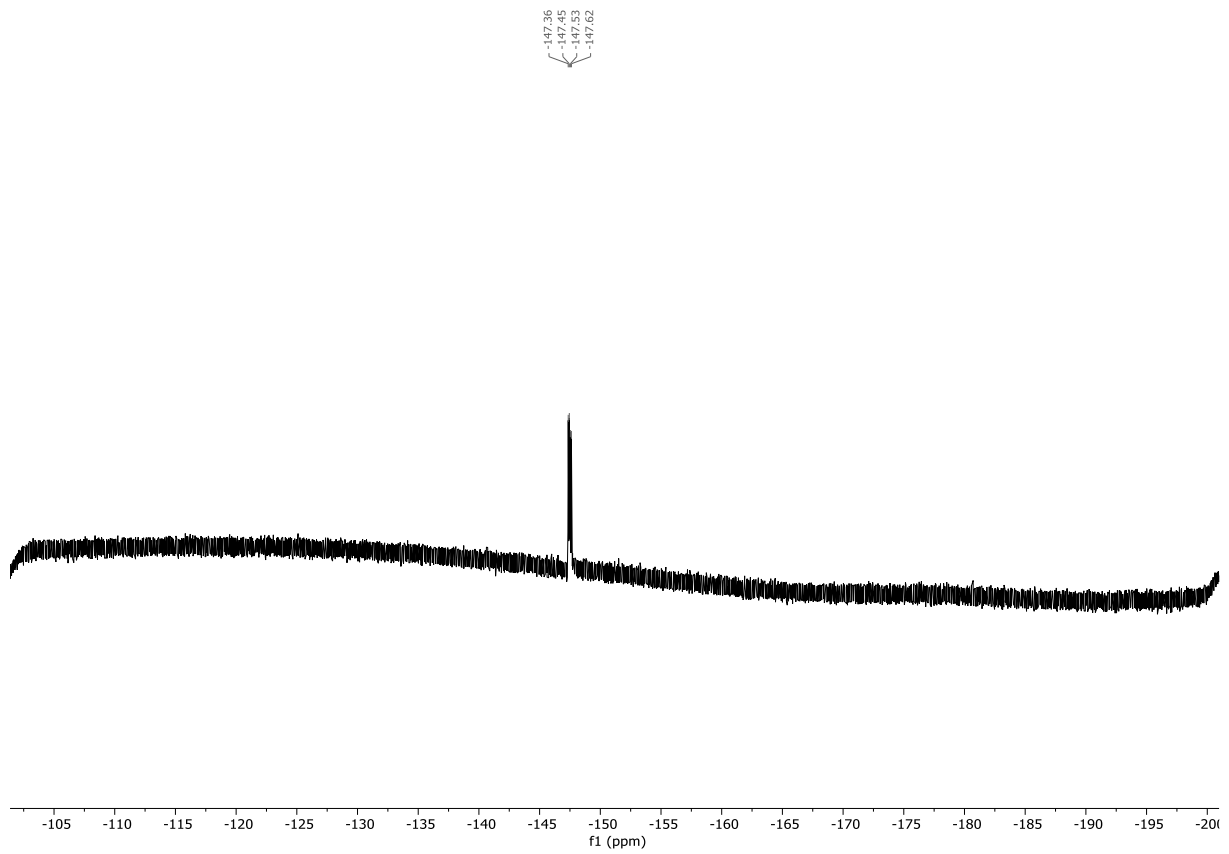


Abbildung 73: ^{19}F -NMR-Spektrum der meso-H-BODIPY Verbindung 92.

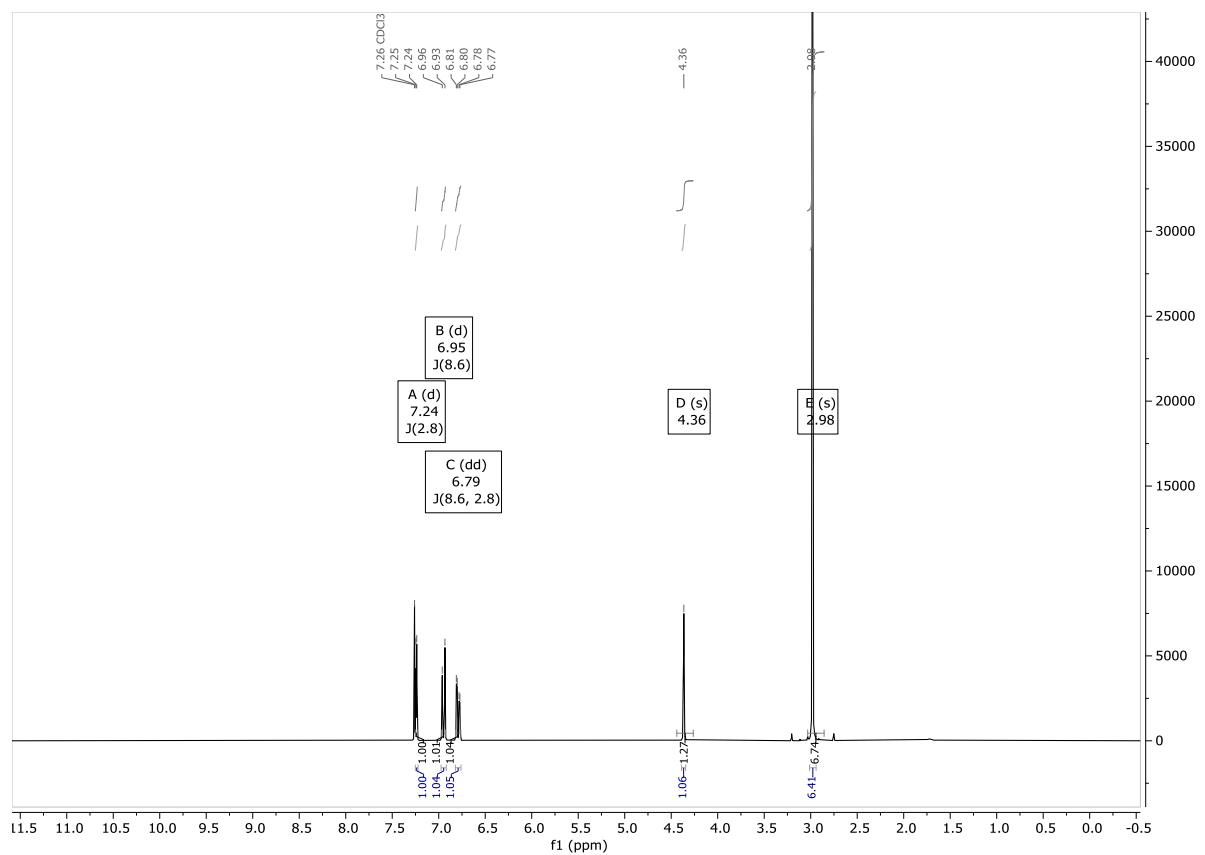


Abbildung 74: ^1H -NMR-Spektrum von Bis(4,4'-bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan 95.

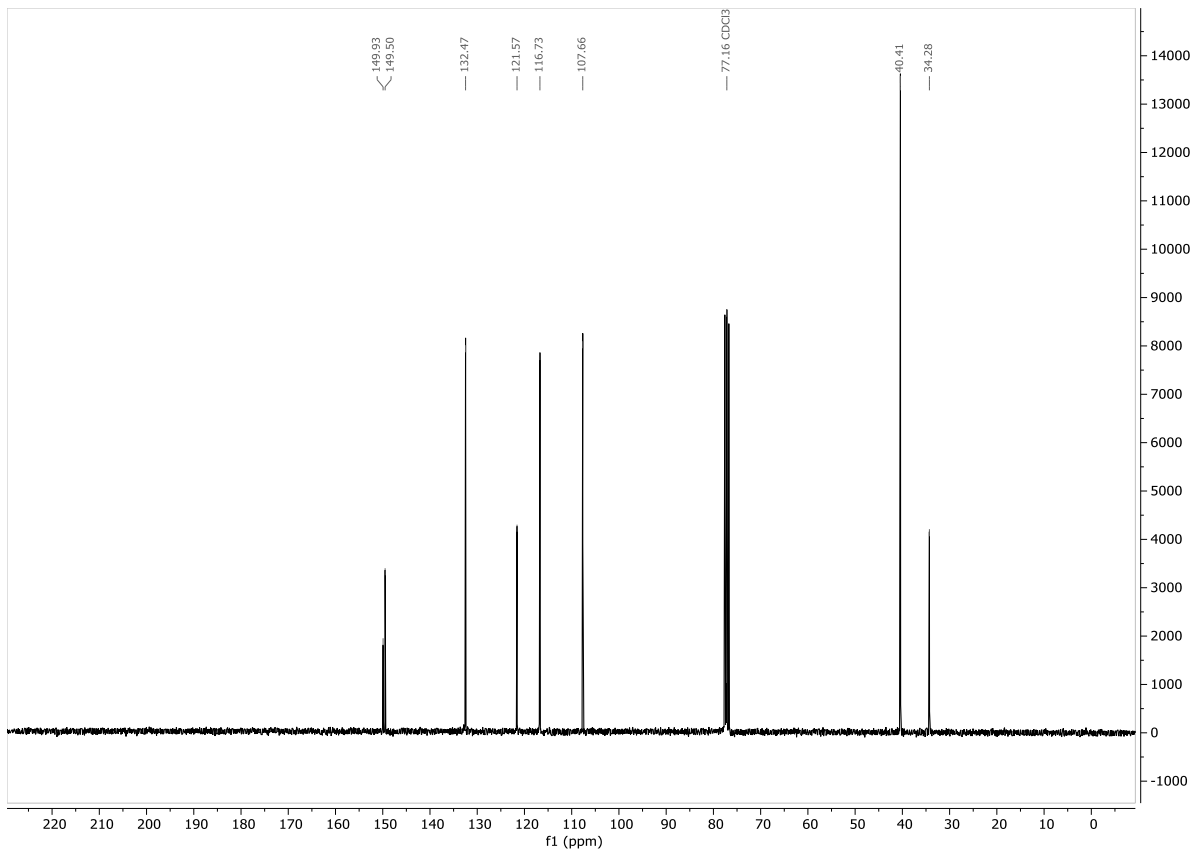


Abbildung 75: ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis(4,4'-Bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan 95.

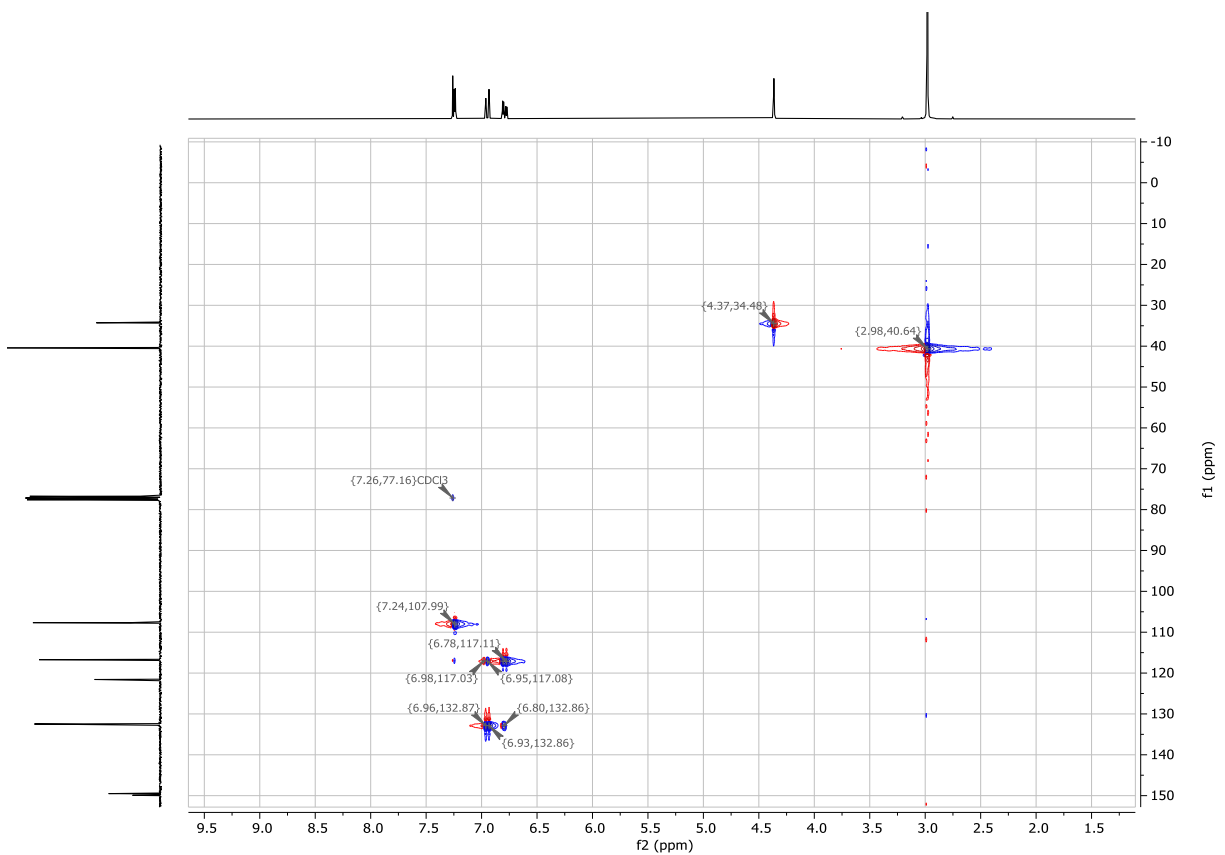


Abbildung 76: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum von Bis(4,4'-Bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan 95.

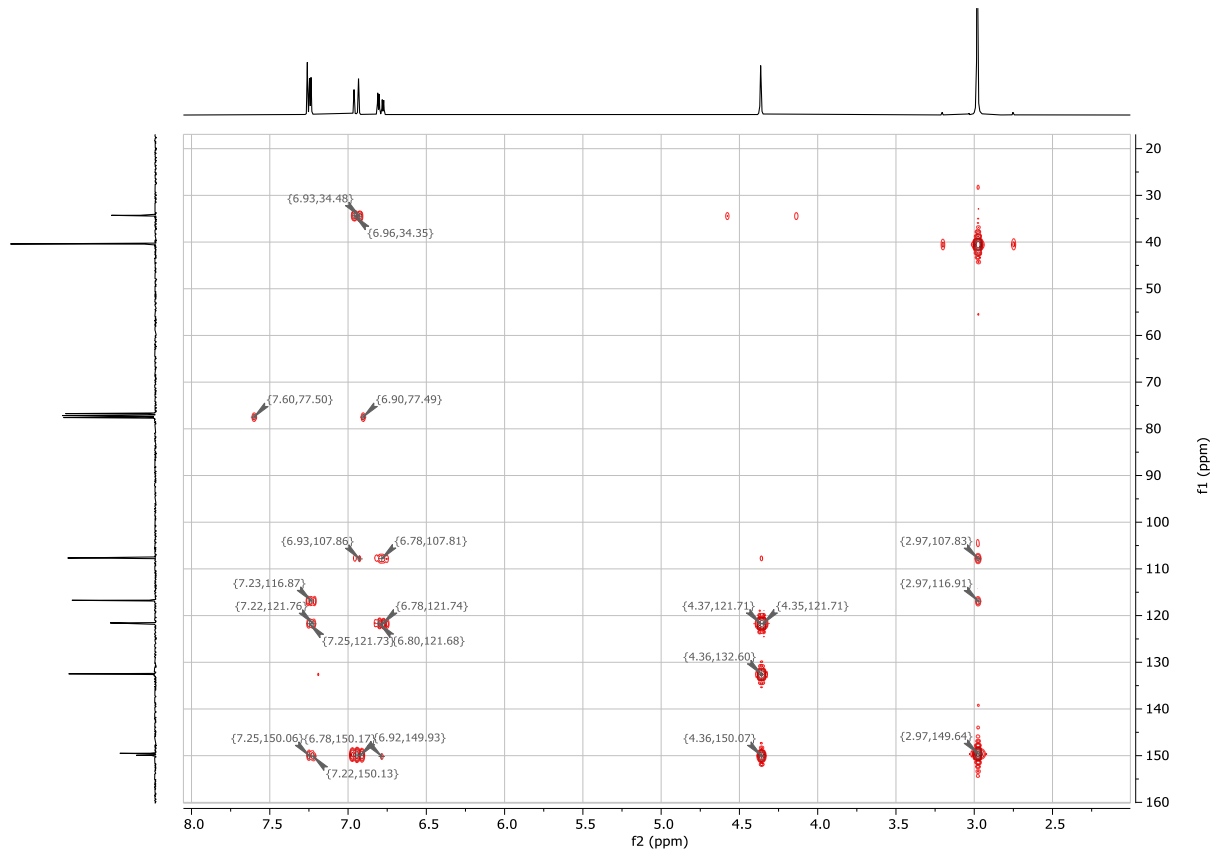


Abbildung 77: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von Bis(4,4'-Bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan 95.

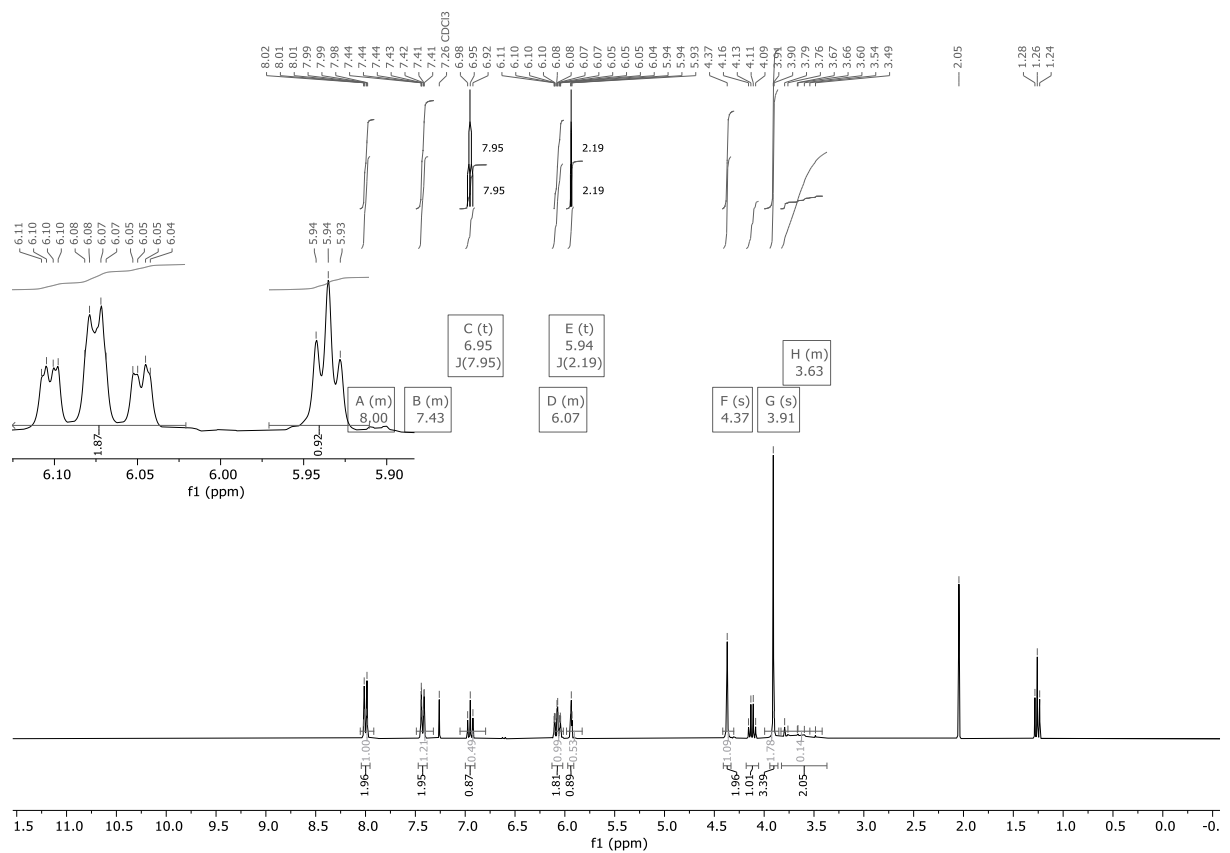


Abbildung 78: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 100.

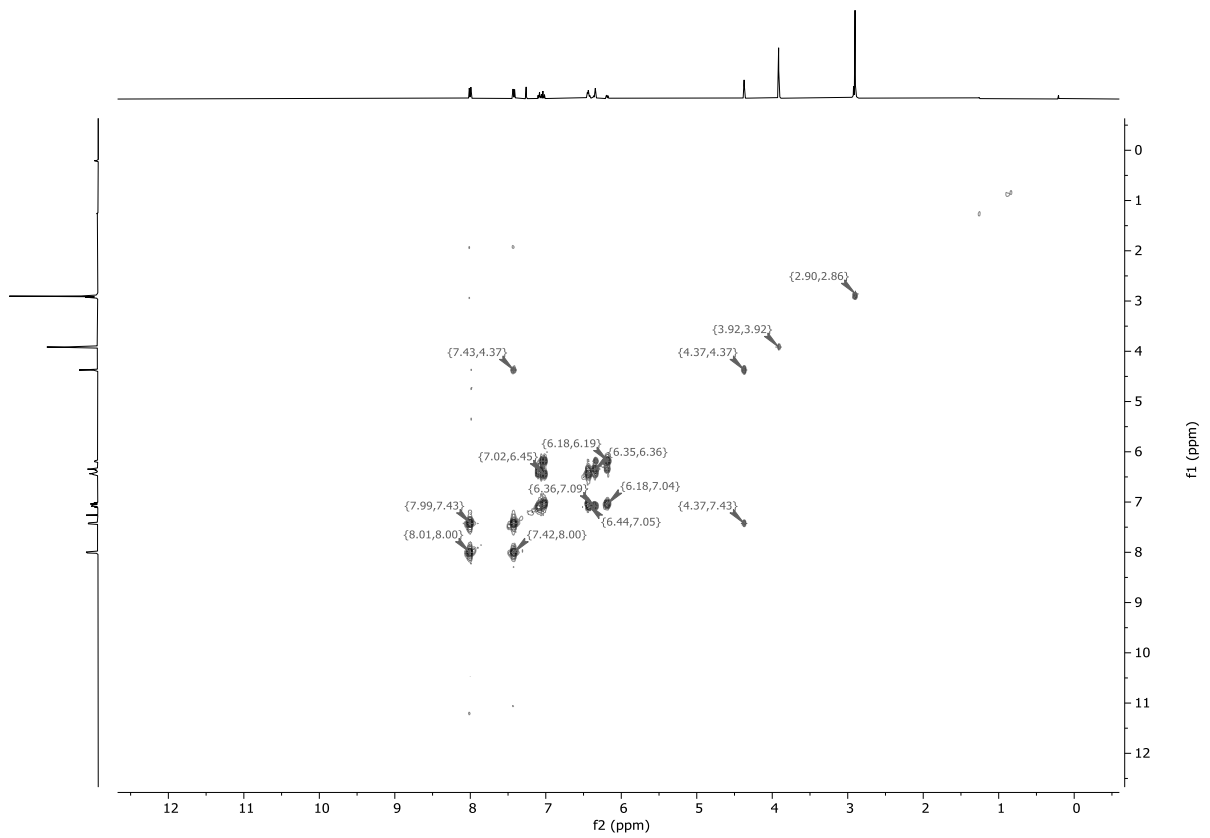


Abbildung 81: ^1H -COSY-NMR-Spektrum Verbindung 103.

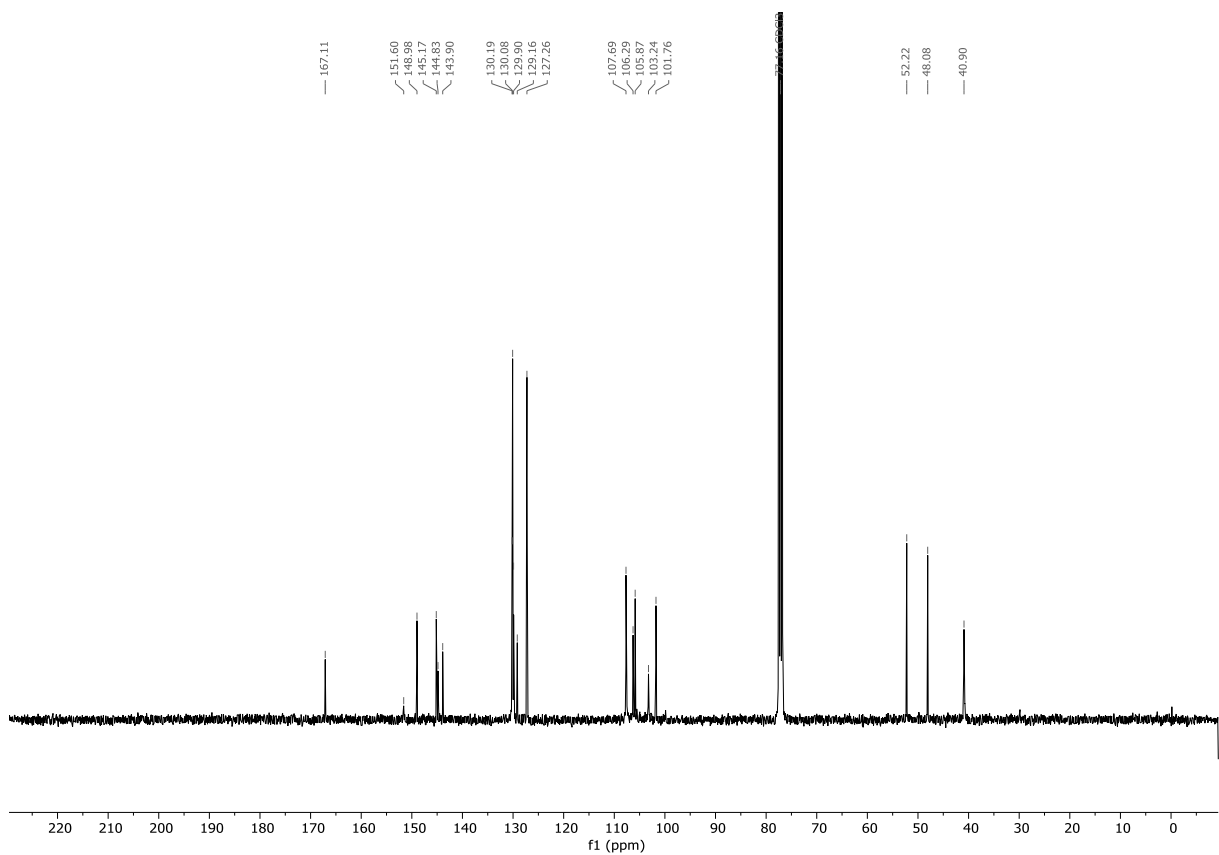


Abbildung 82: ^{13}C -NMR Verbindung 103.

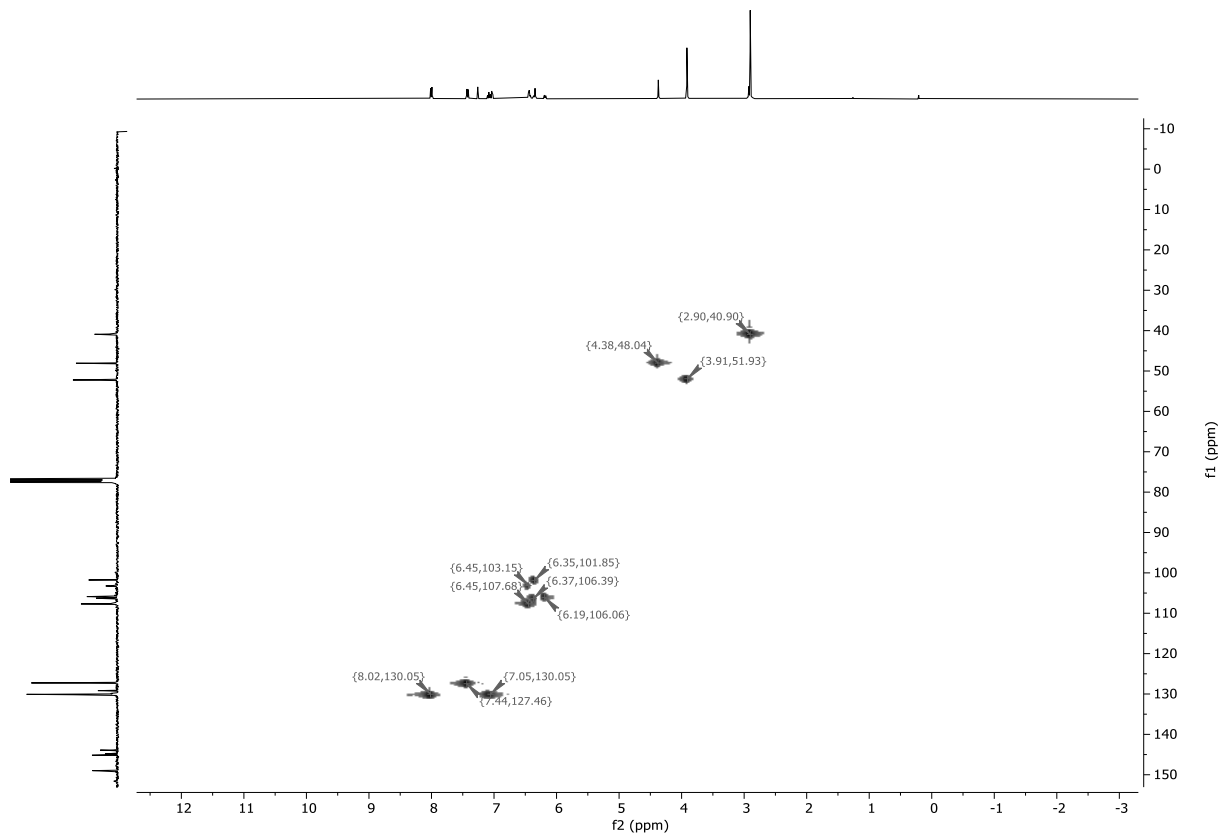


Abbildung 83: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 103.

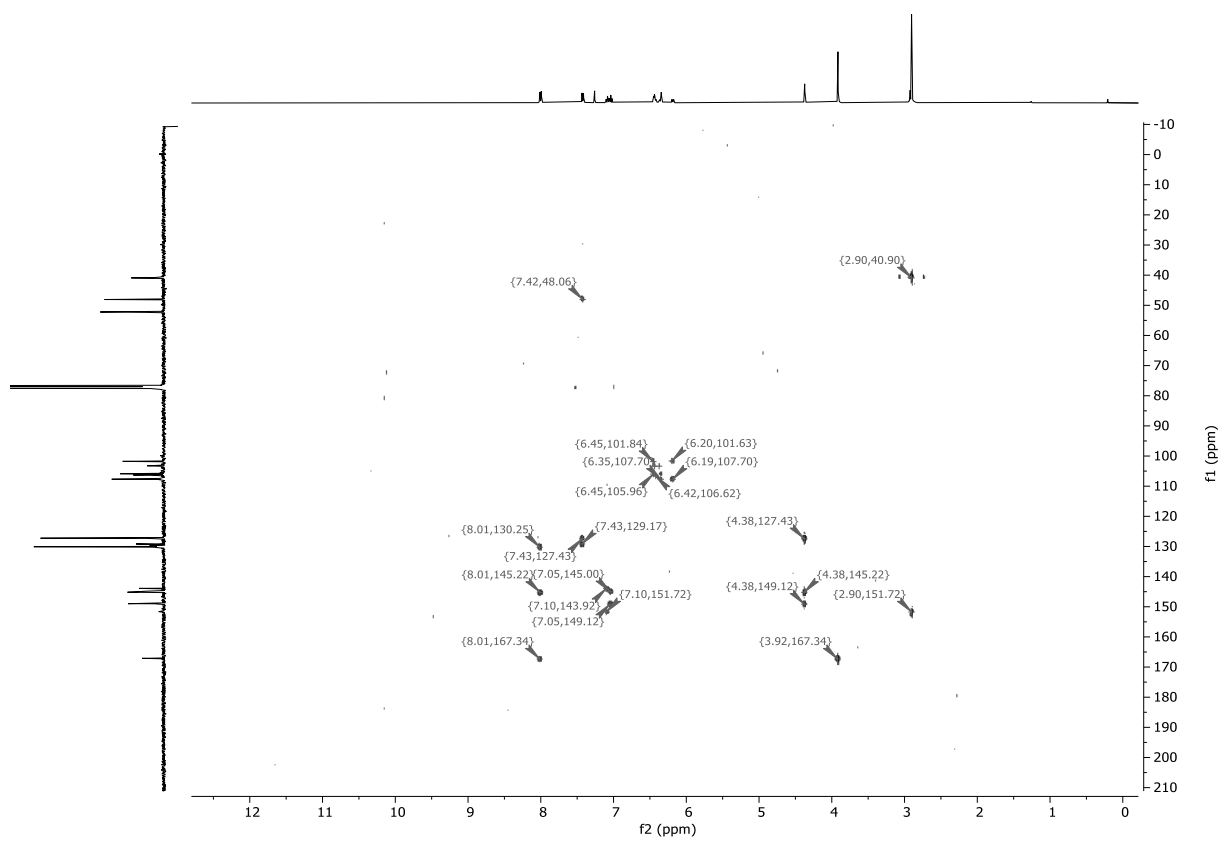


Abbildung 84: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 103.

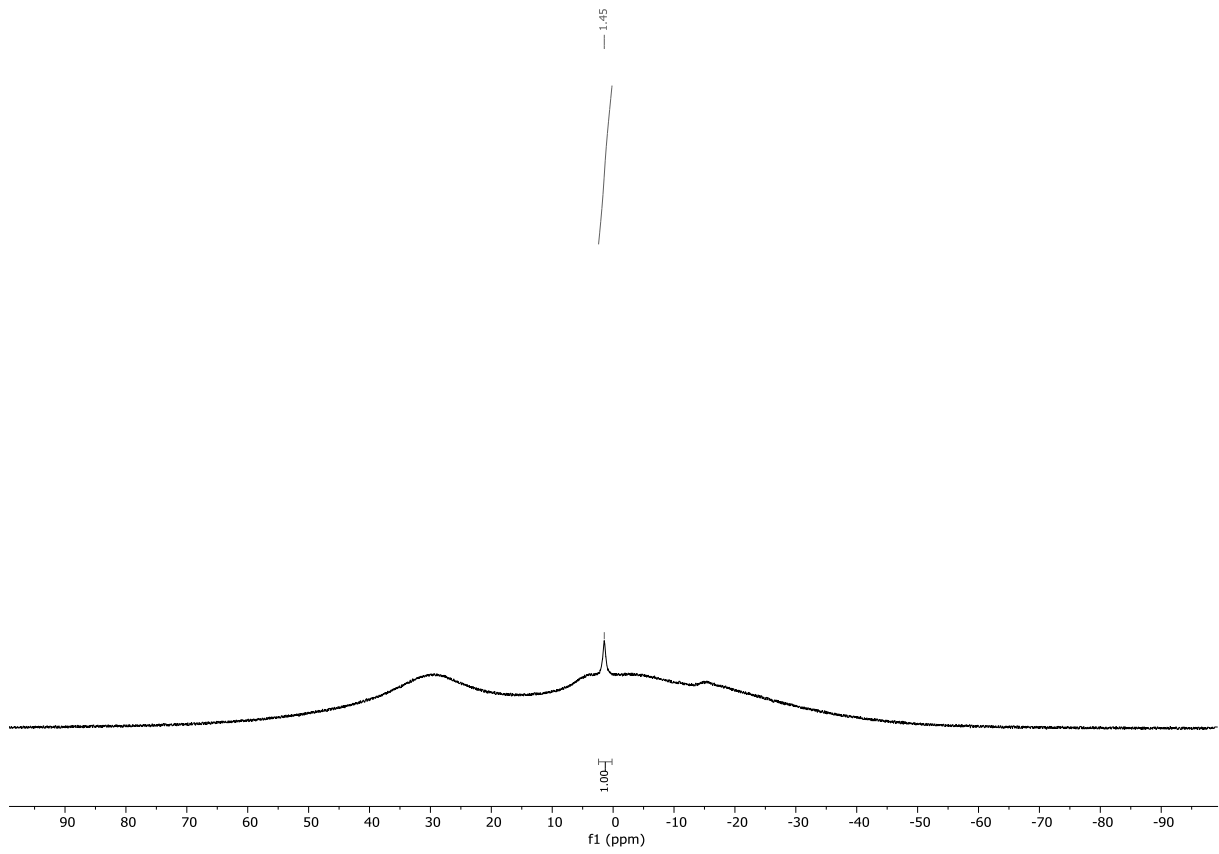


Abbildung 85: ^{11}B -NMR-Spektrum Verbindung 104.

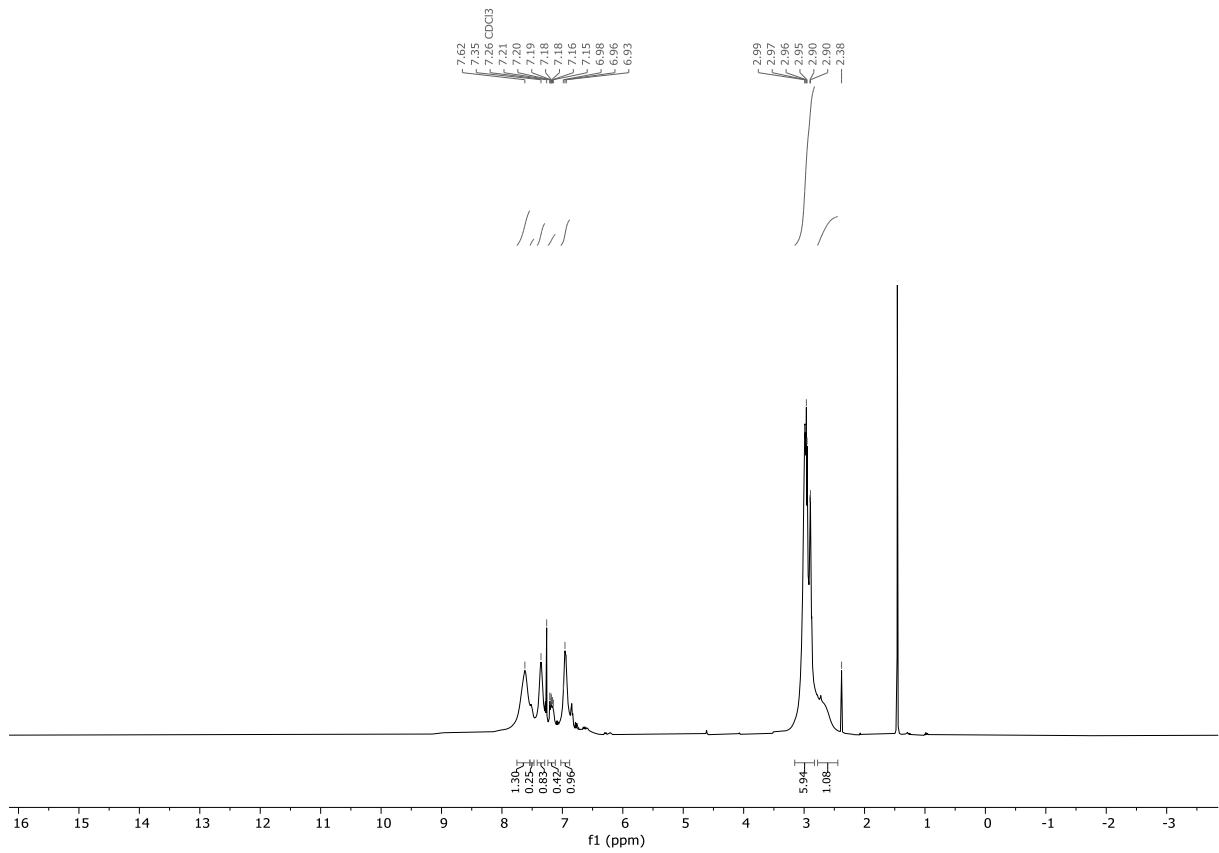


Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 104.

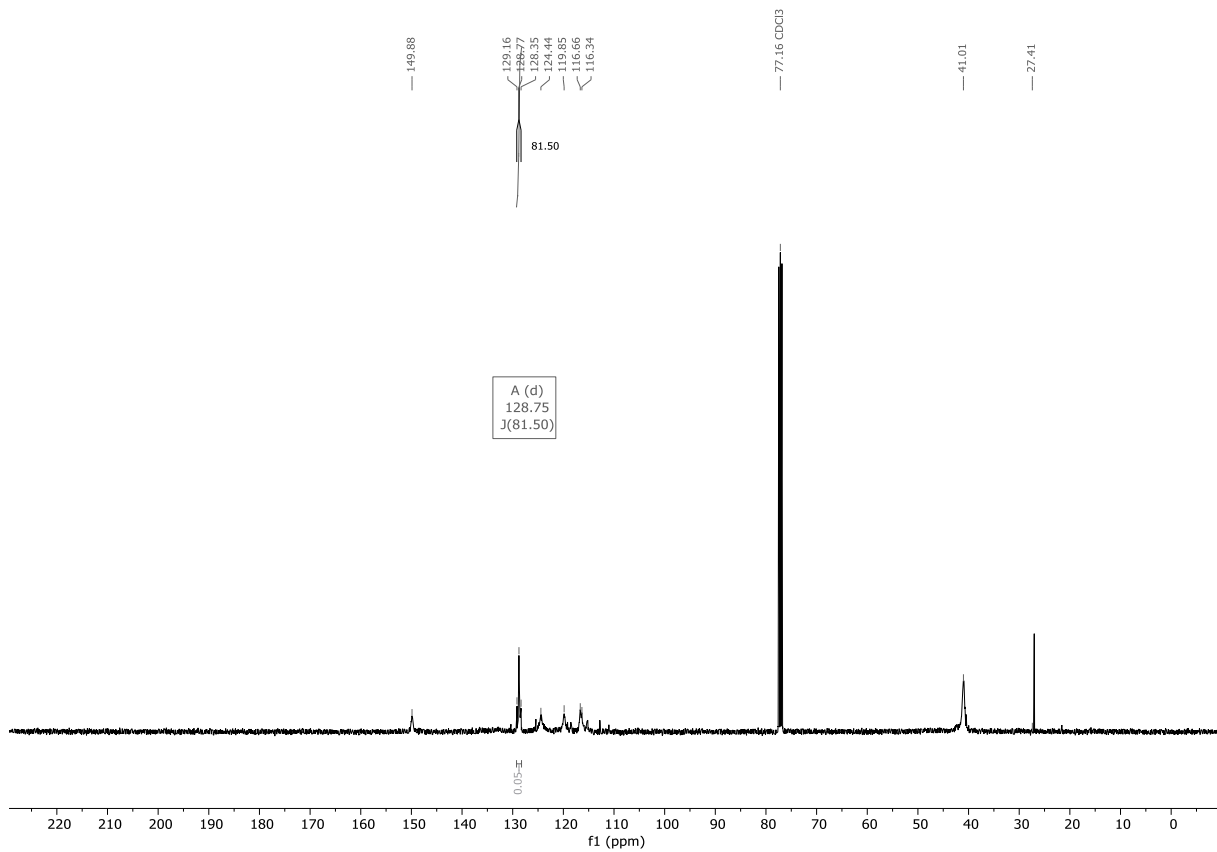


Abbildung 87: ¹³C-Spektrum Verbindung 104.

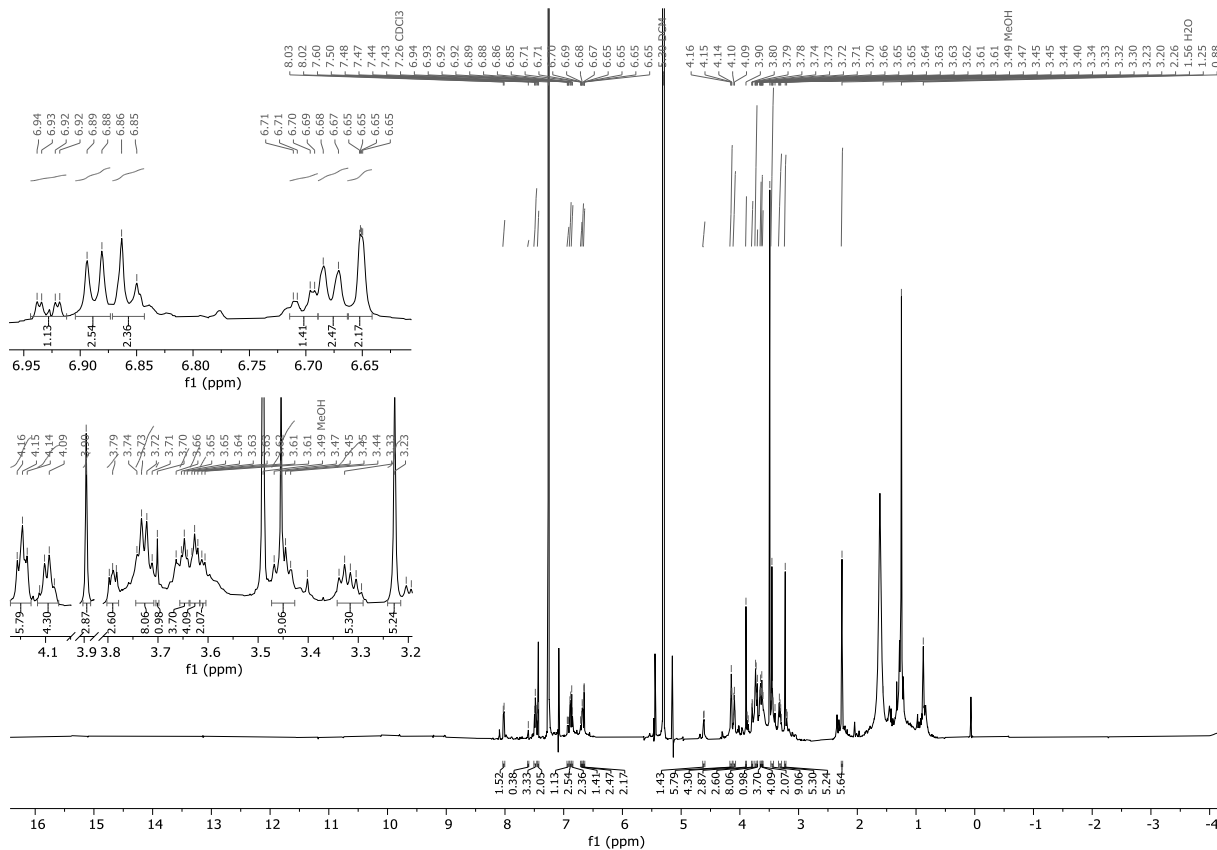


Abbildung 88: ¹H-NMR-Spektrum Verbindung 106.

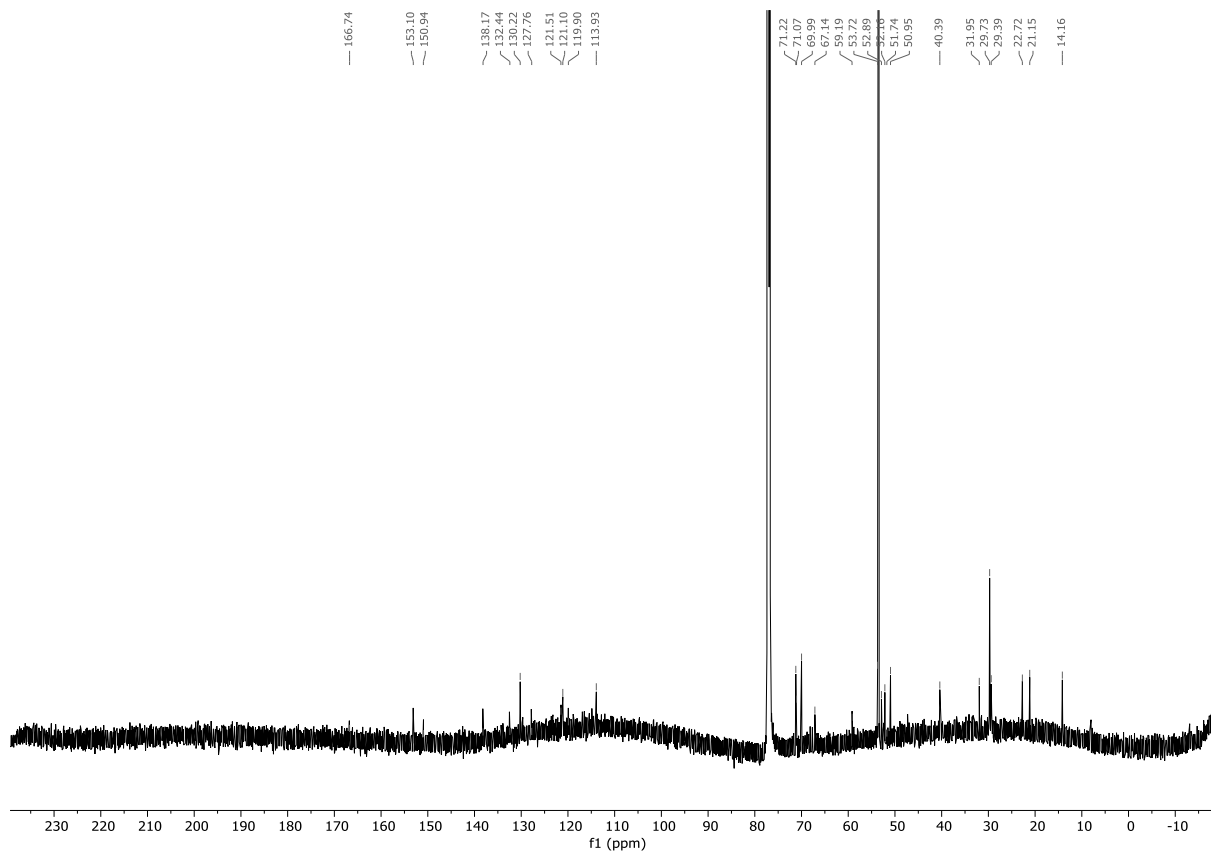


Abbildung 89: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 106.

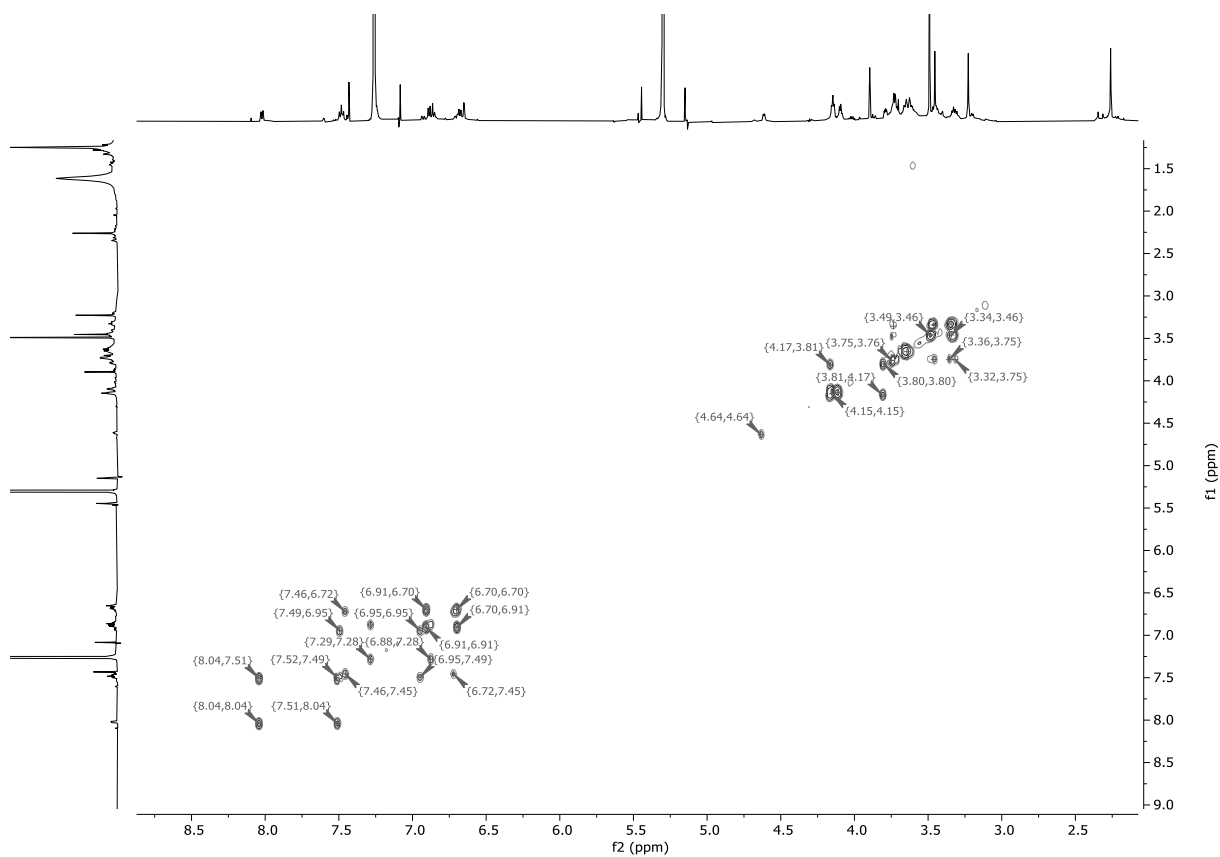


Abbildung 90: ^1H -COSY-NMR-Spektrum Verbindung 106.

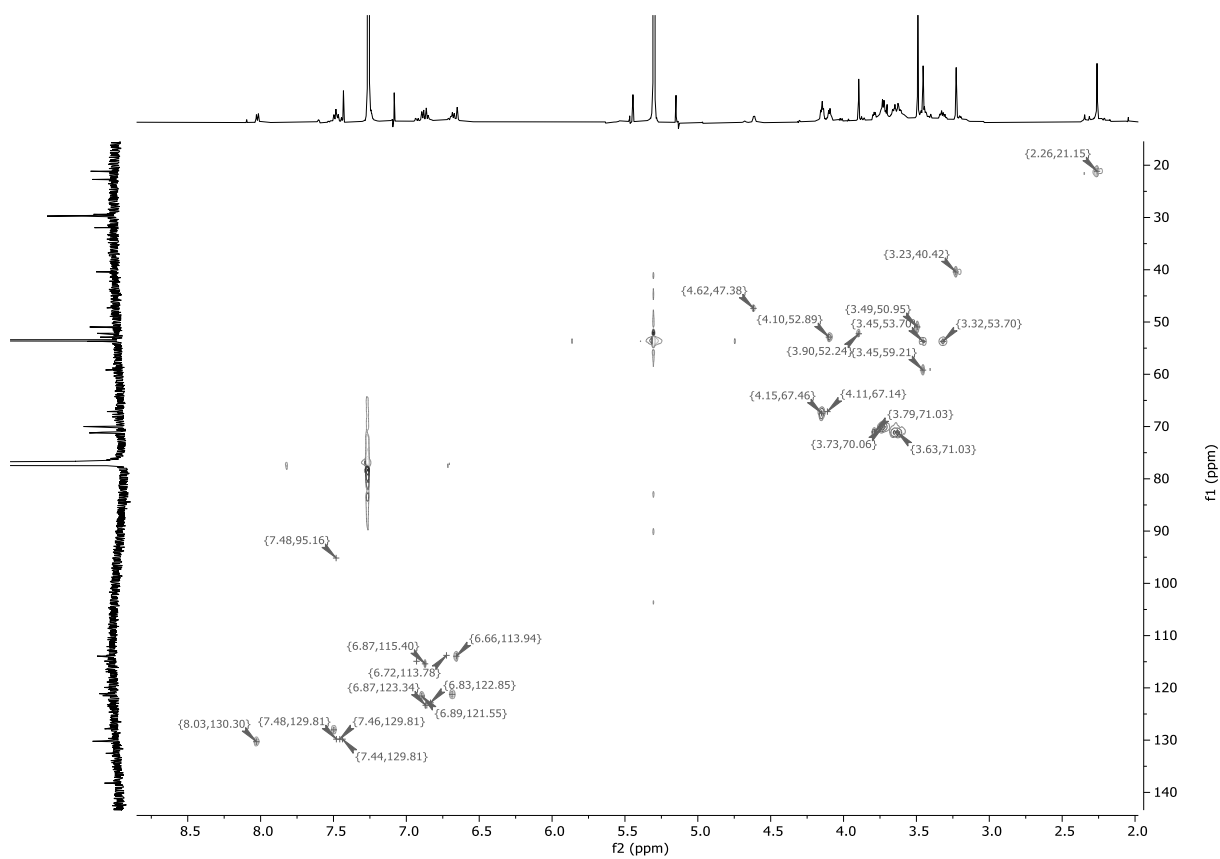


Abbildung 91: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 106.

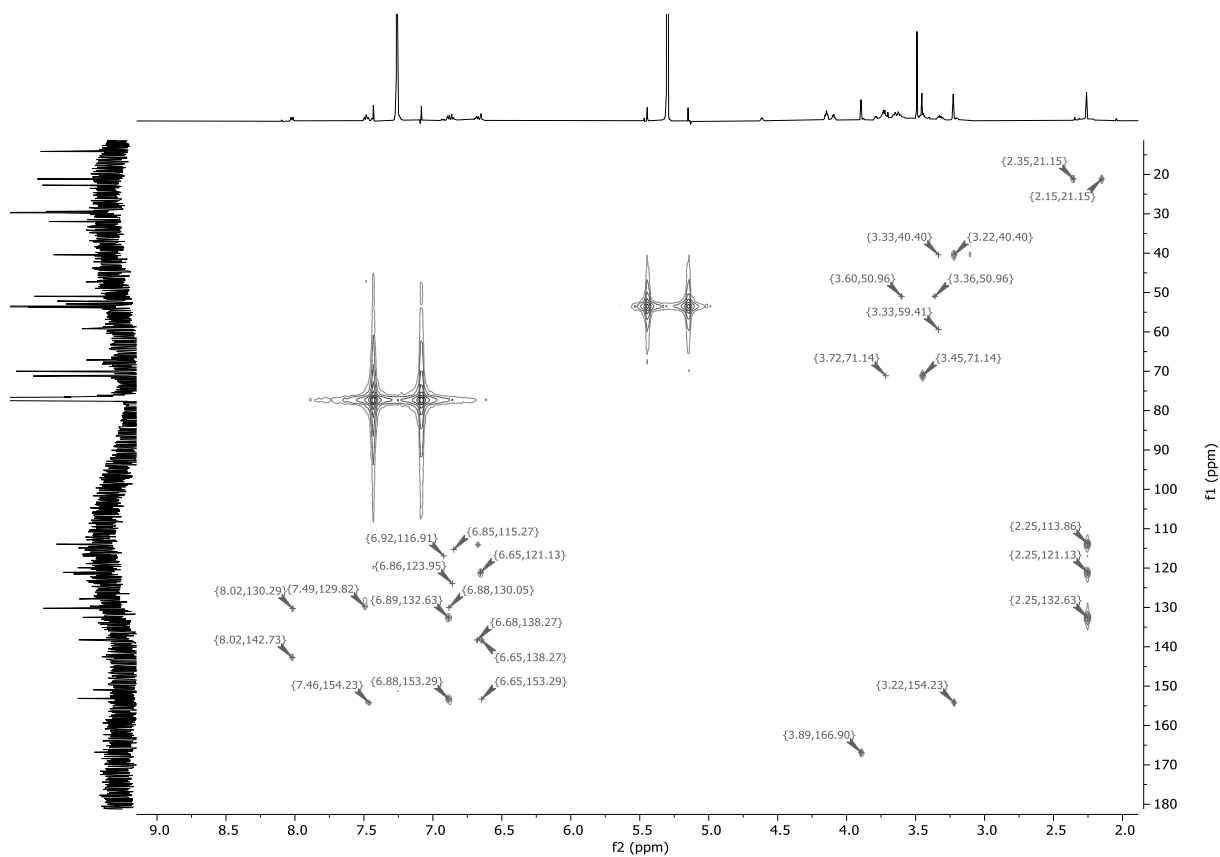


Abbildung 92: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 106.

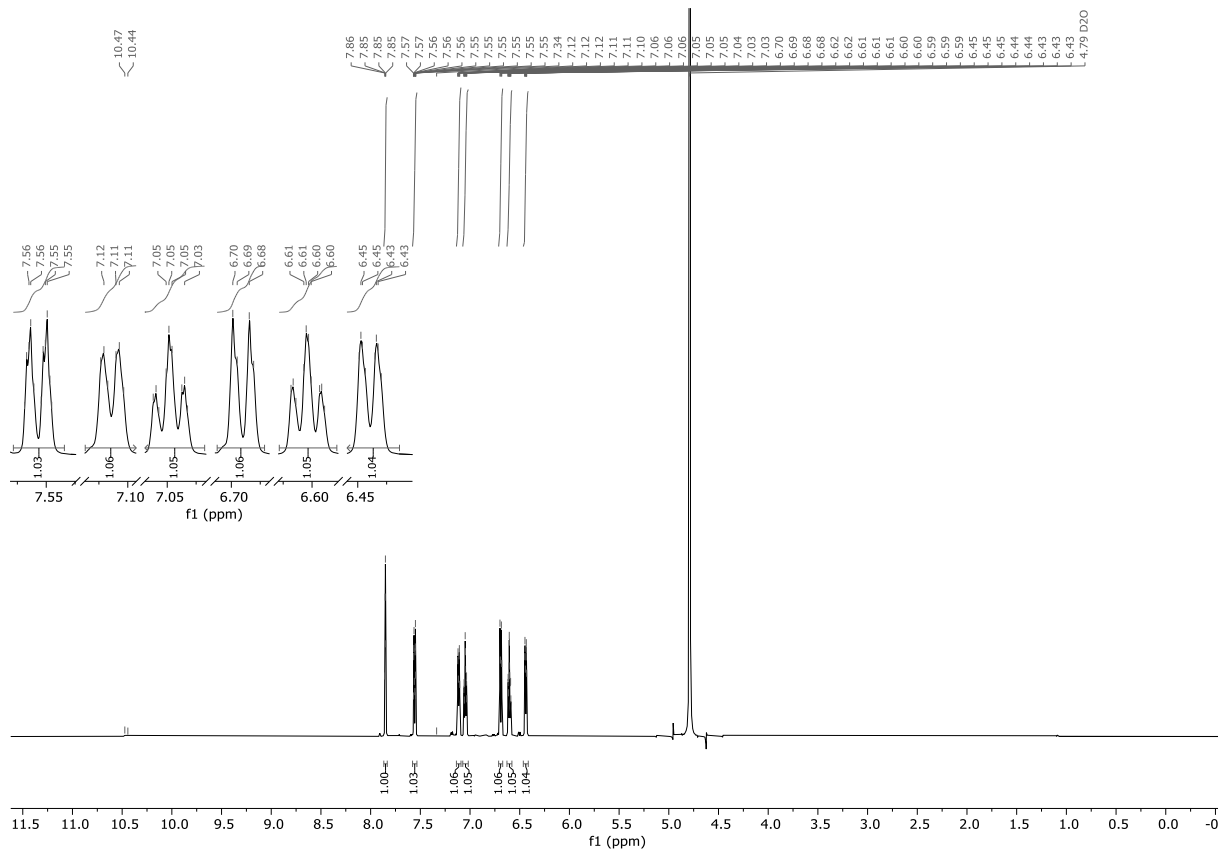


Abbildung 93: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 109- Acridon-2-sulfonsäure.

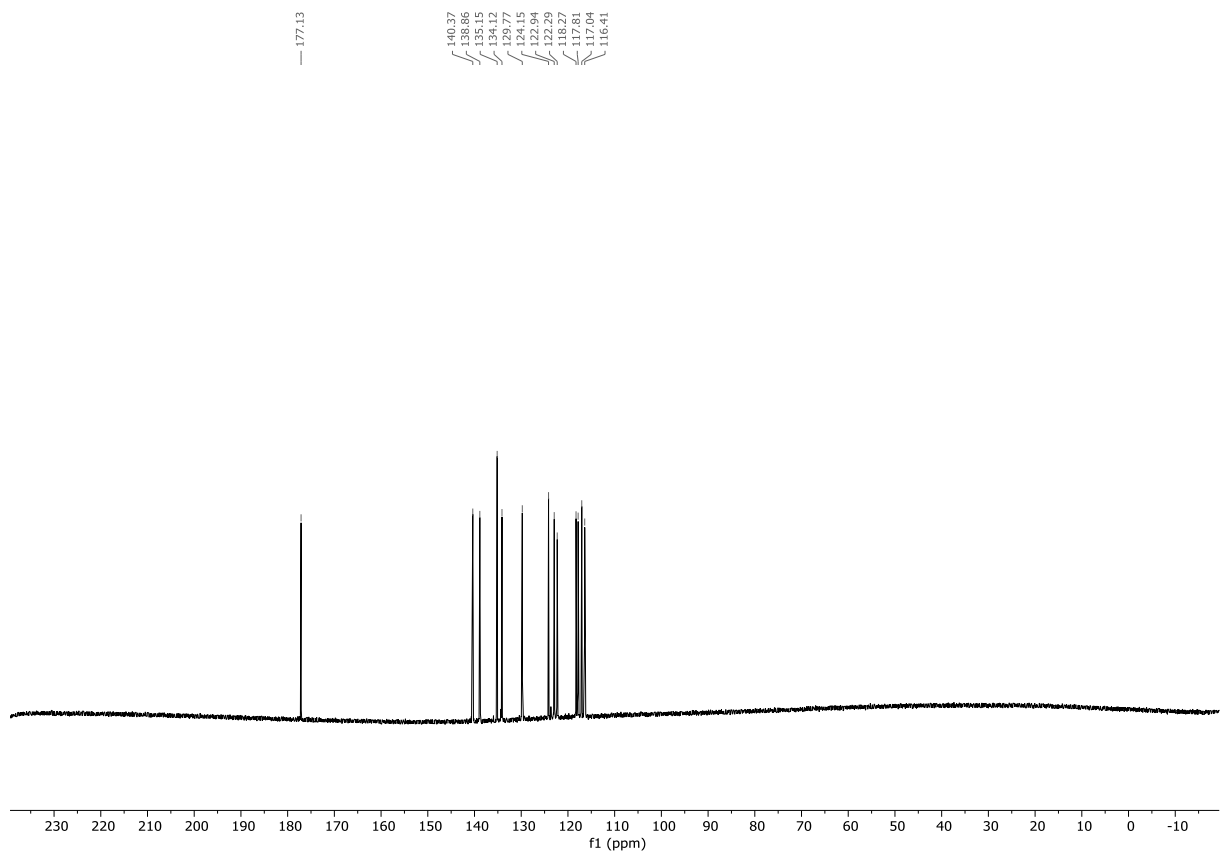


Abbildung 94: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 109, Acridon-2-sulfonsäure.

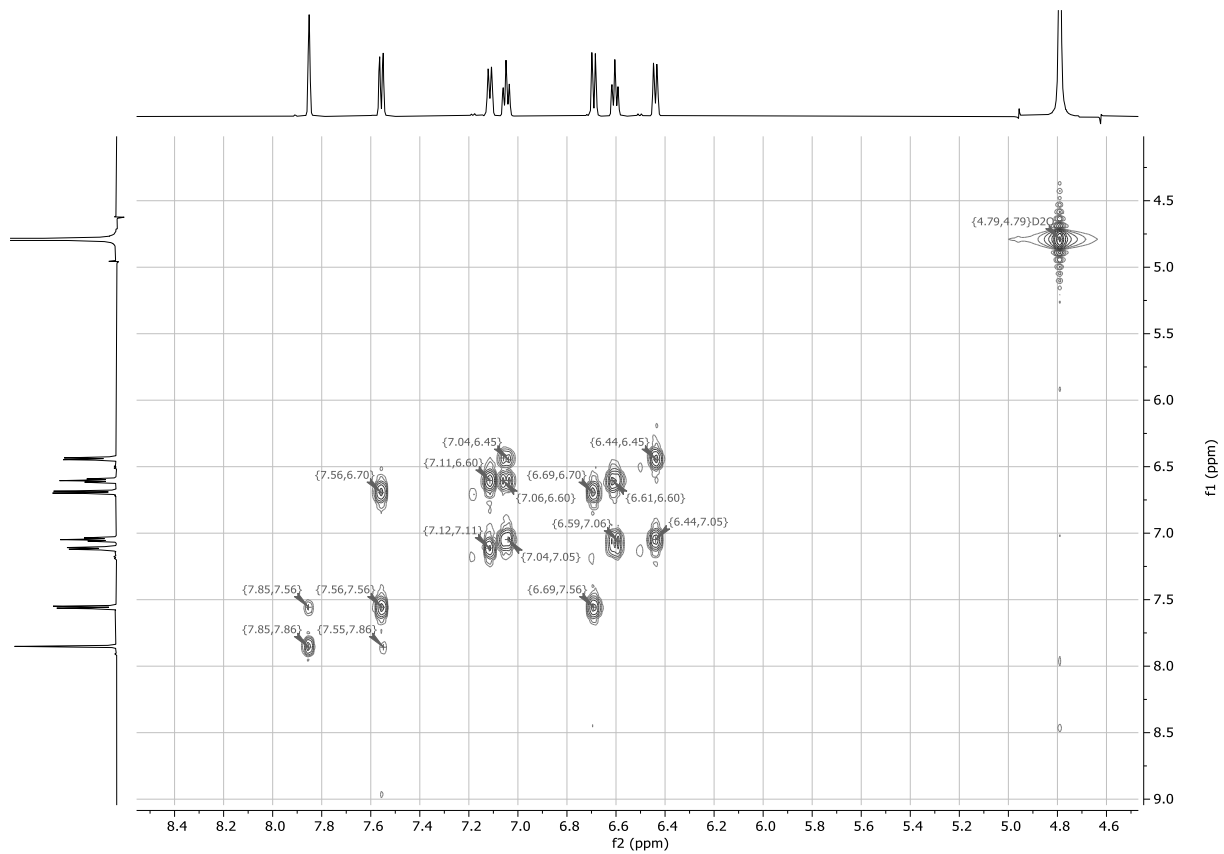


Abbildung 95: ^1H -COSY-NMR-Spektrum Verbindung 109.

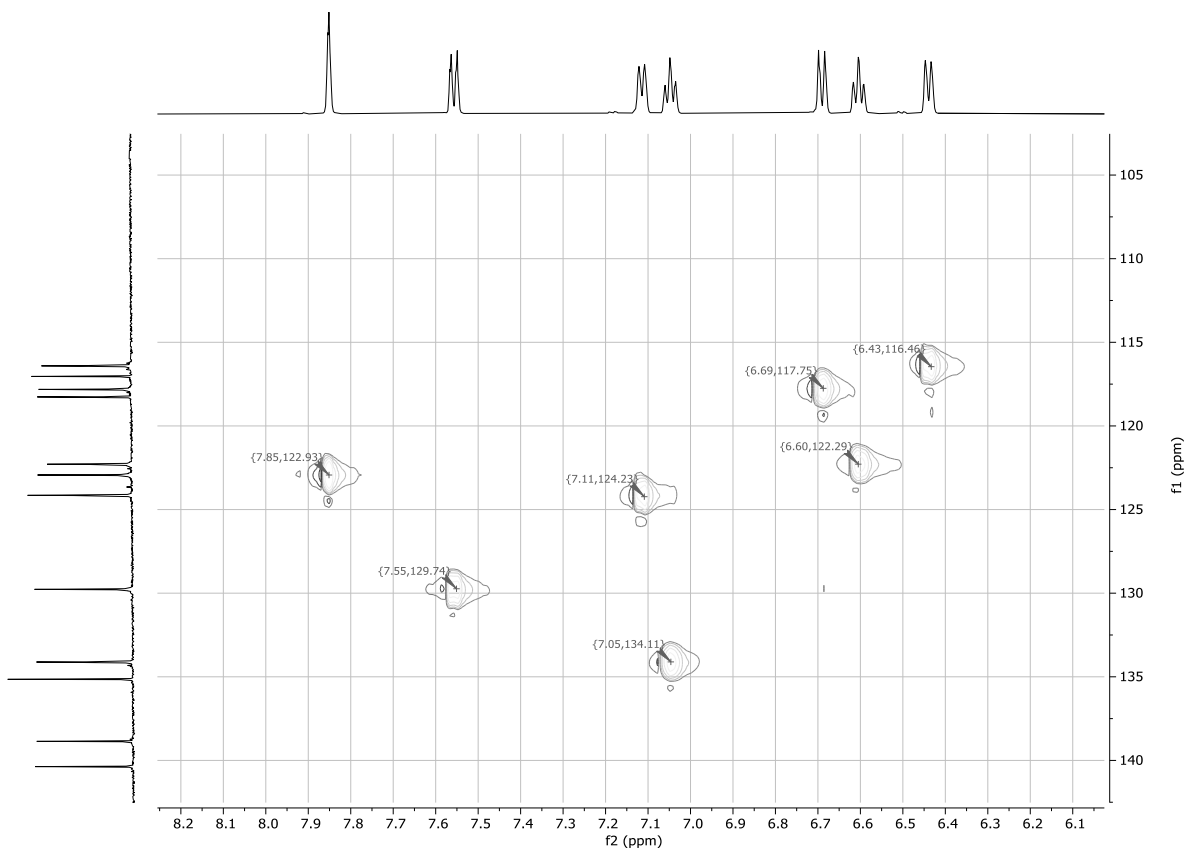


Abbildung 96: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 109, relevanter Ausschnitt.

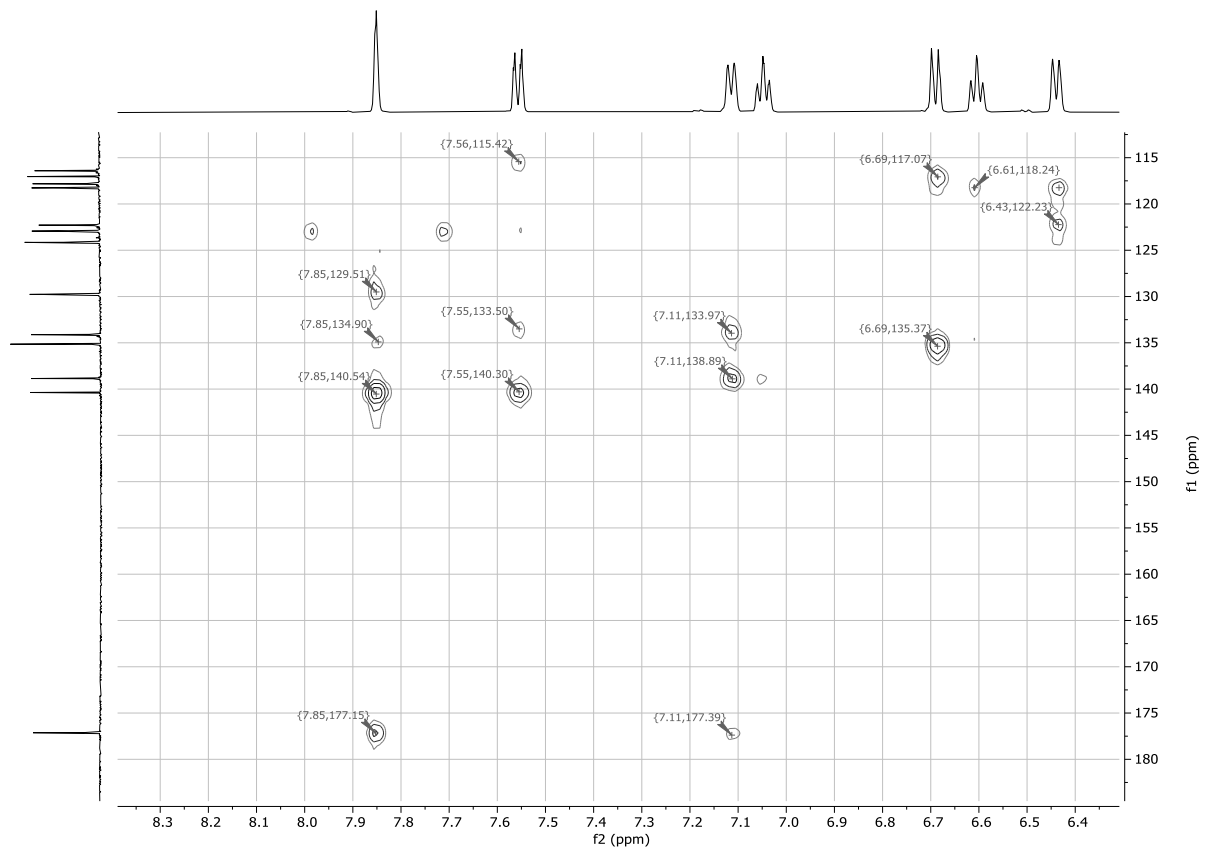


Abbildung 97: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 109.

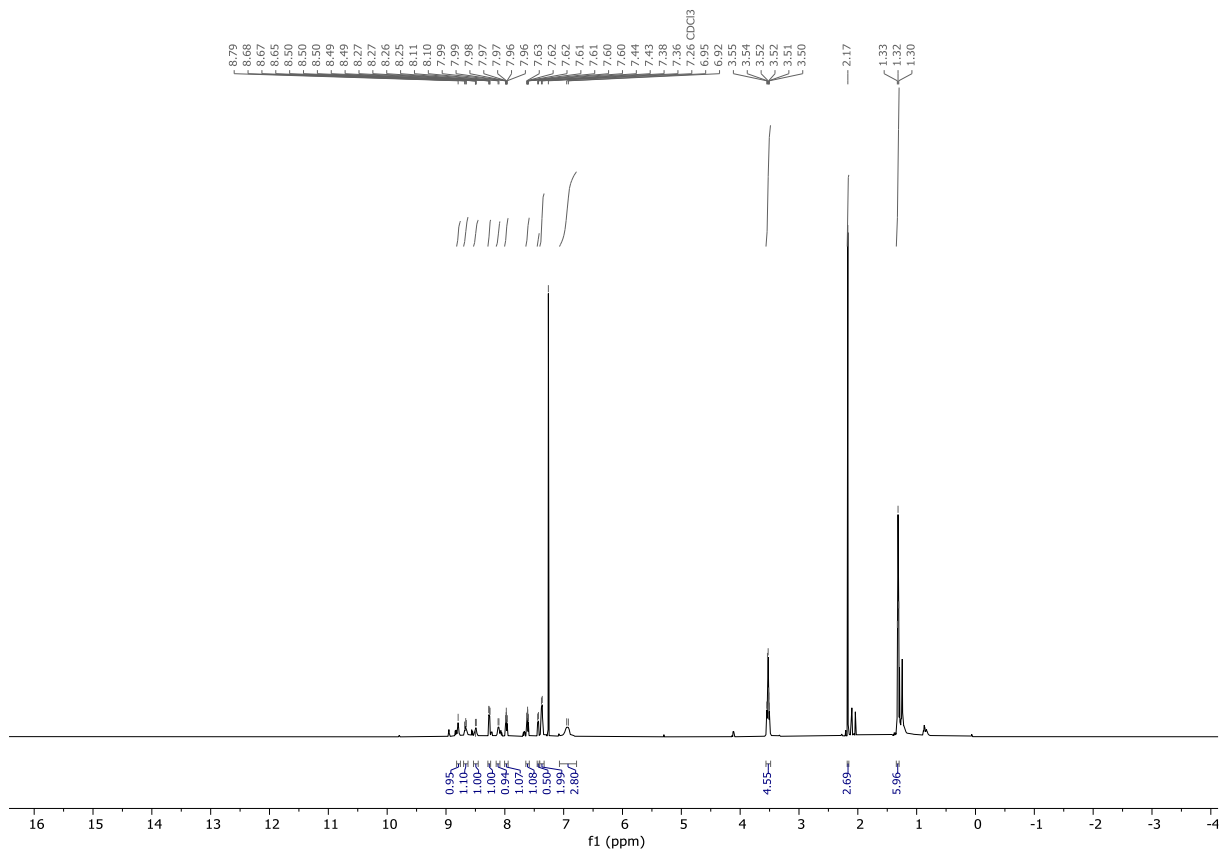


Abbildung 98: ¹H-NMR-Spektrum Verbindung 110+HOAc, protonierte Form.

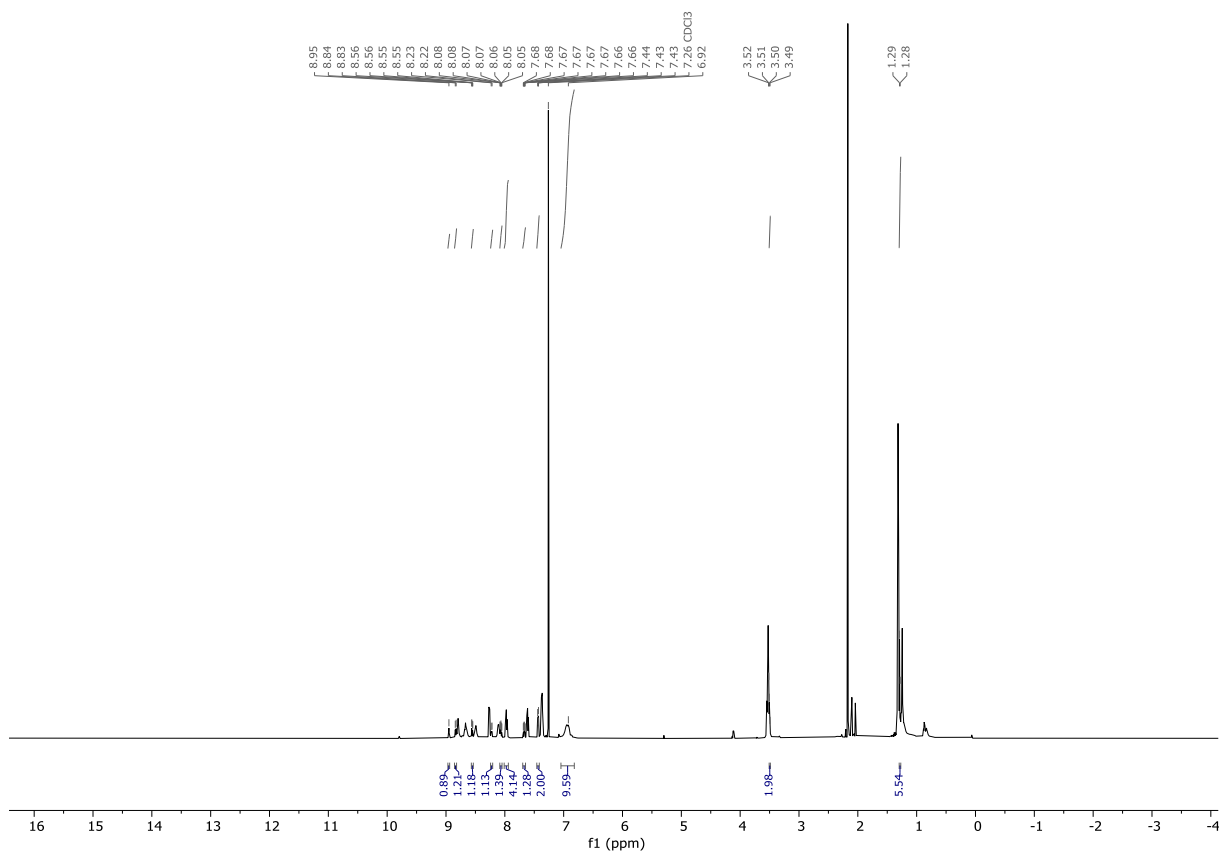


Abbildung 99: ¹H-NMR-Spektrum Verbindung 110, Peaks und Integration für 110 unprotoniert.

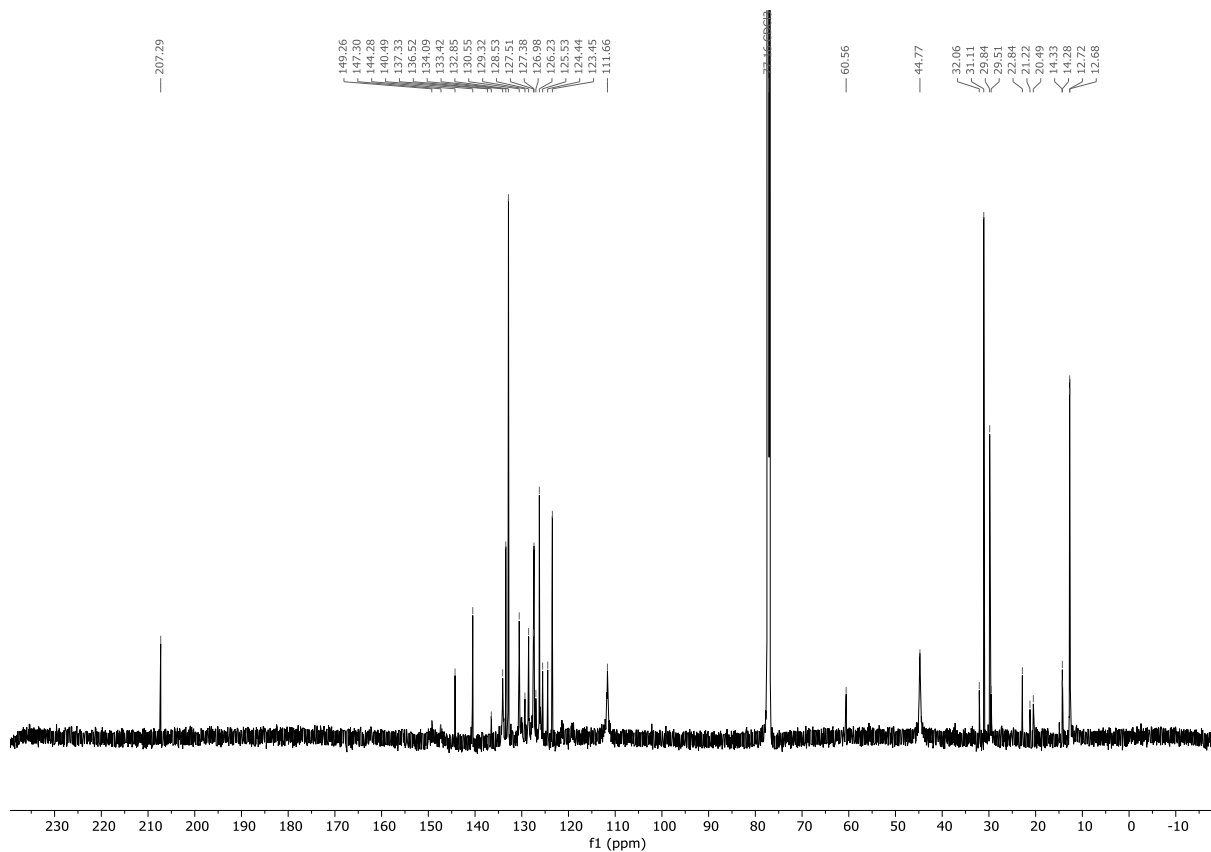


Abbildung 100: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 110+HOAc.

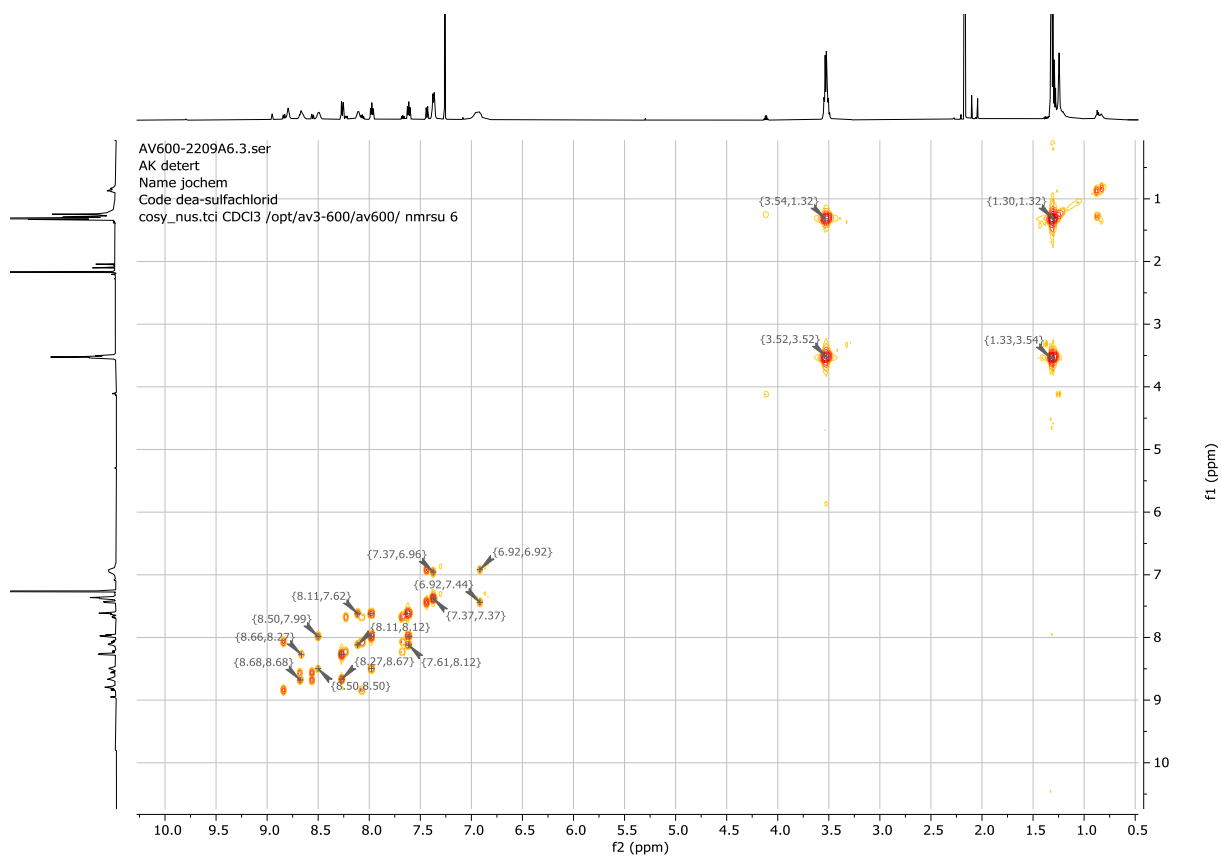


Abbildung 101: ^1H -COSY Spektrum Verbindung 110+HOAc.

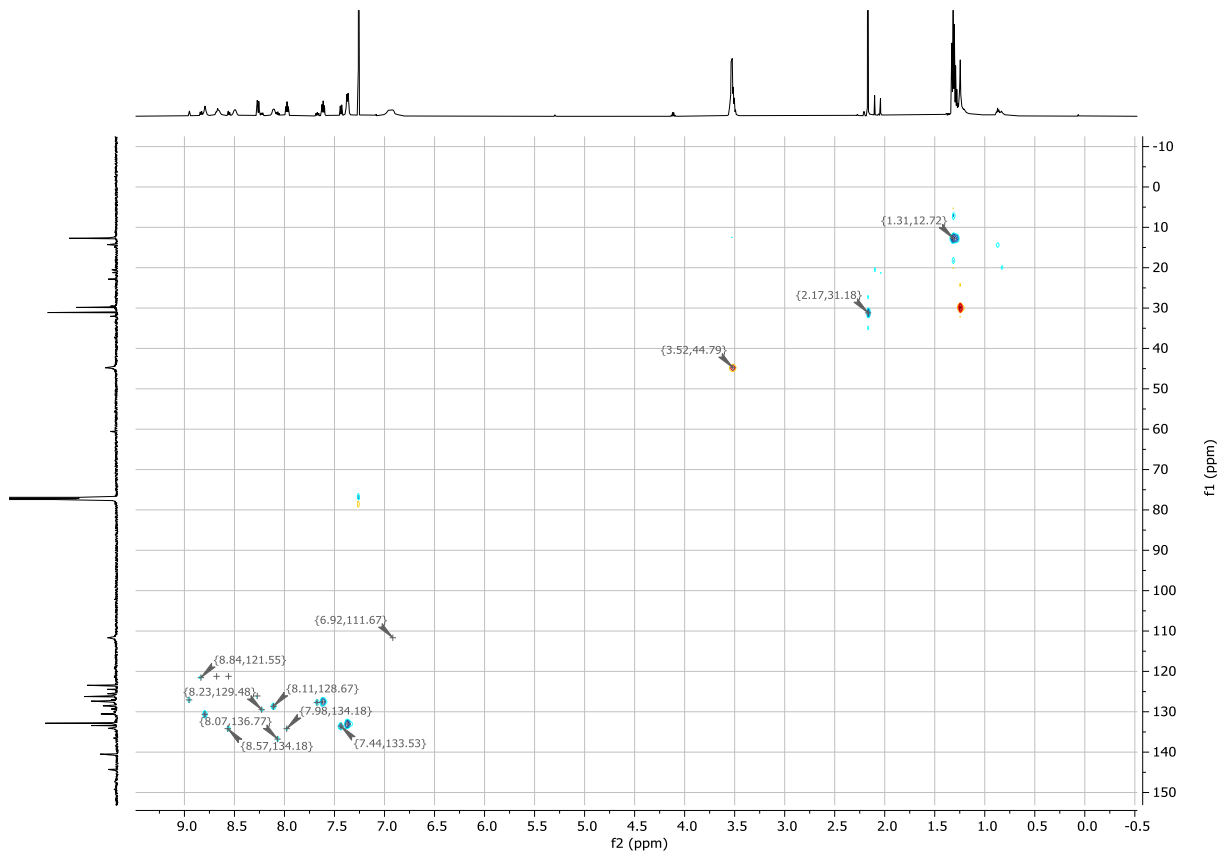


Abbildung 102: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 110+HOAc.

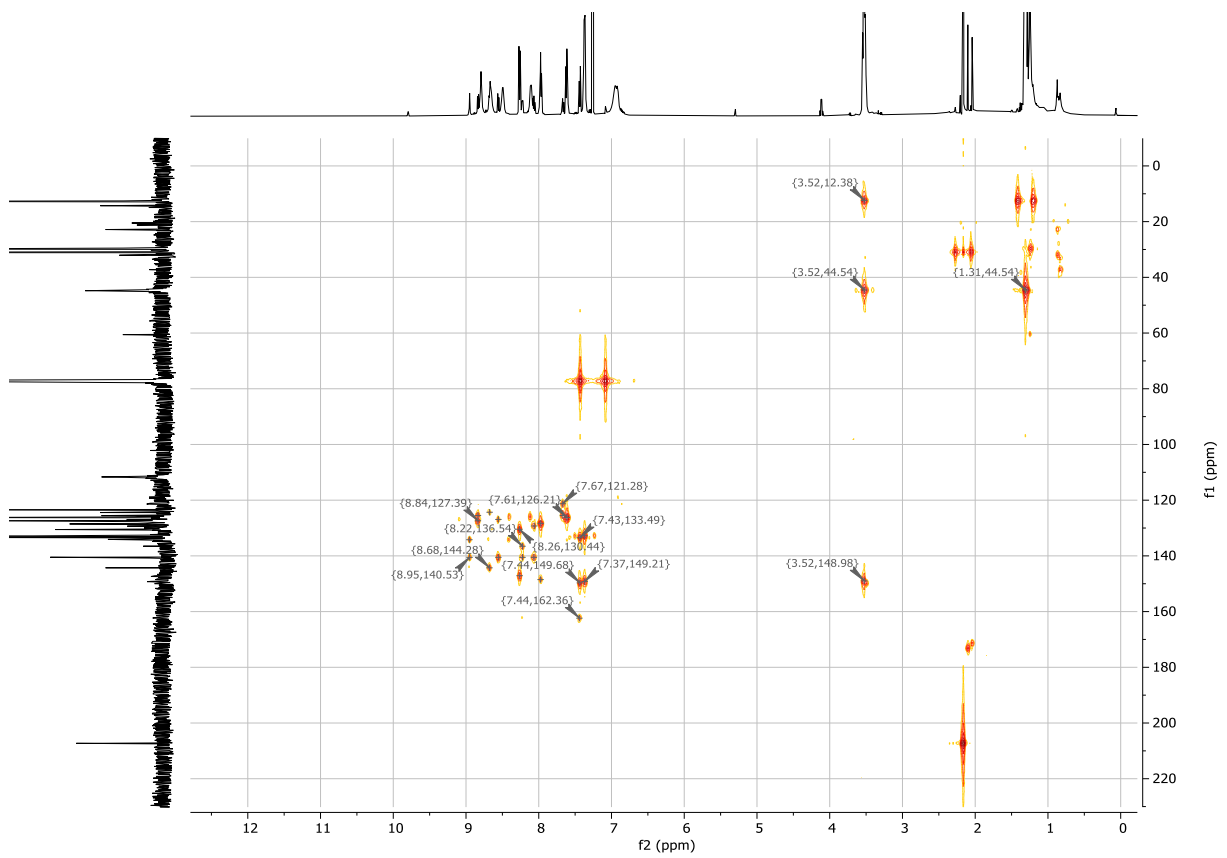


Abbildung 103: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 110+HOAc.

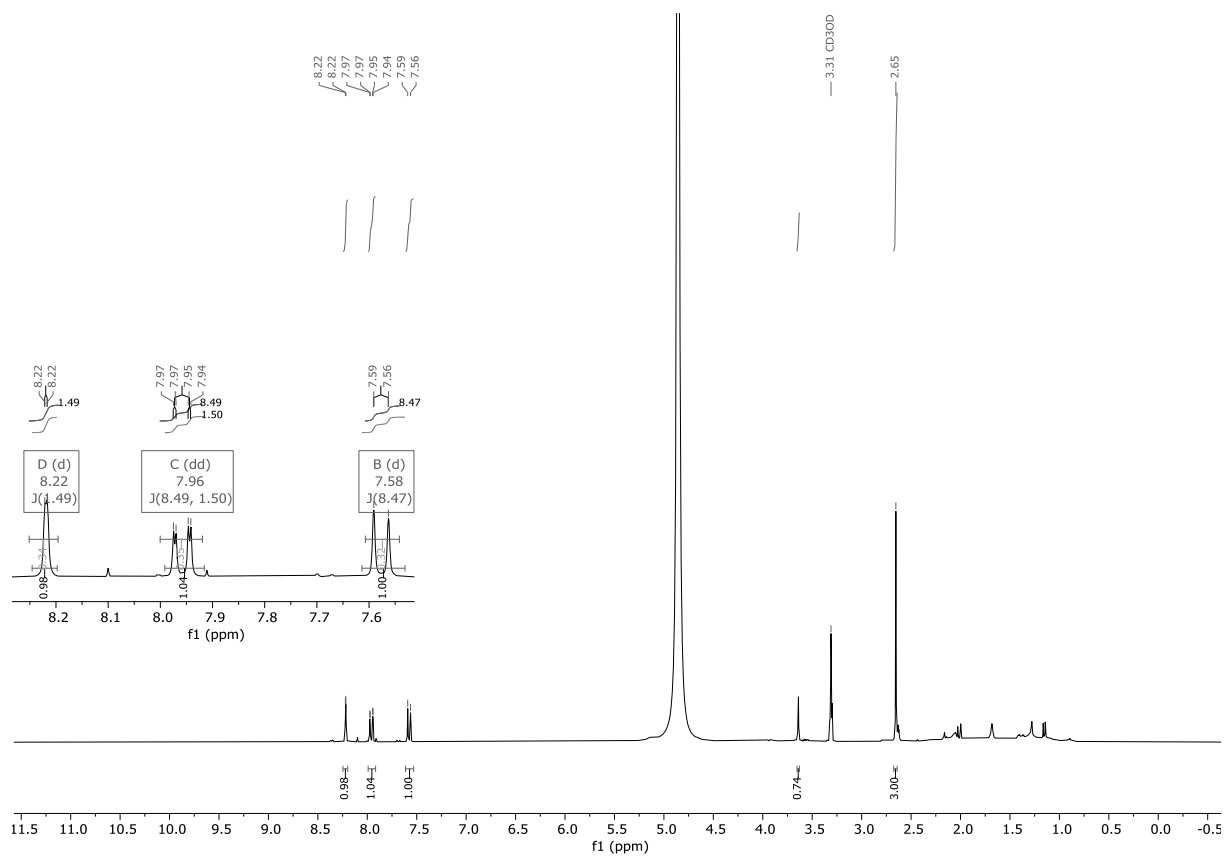


Abbildung 106: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Verbindung 115.

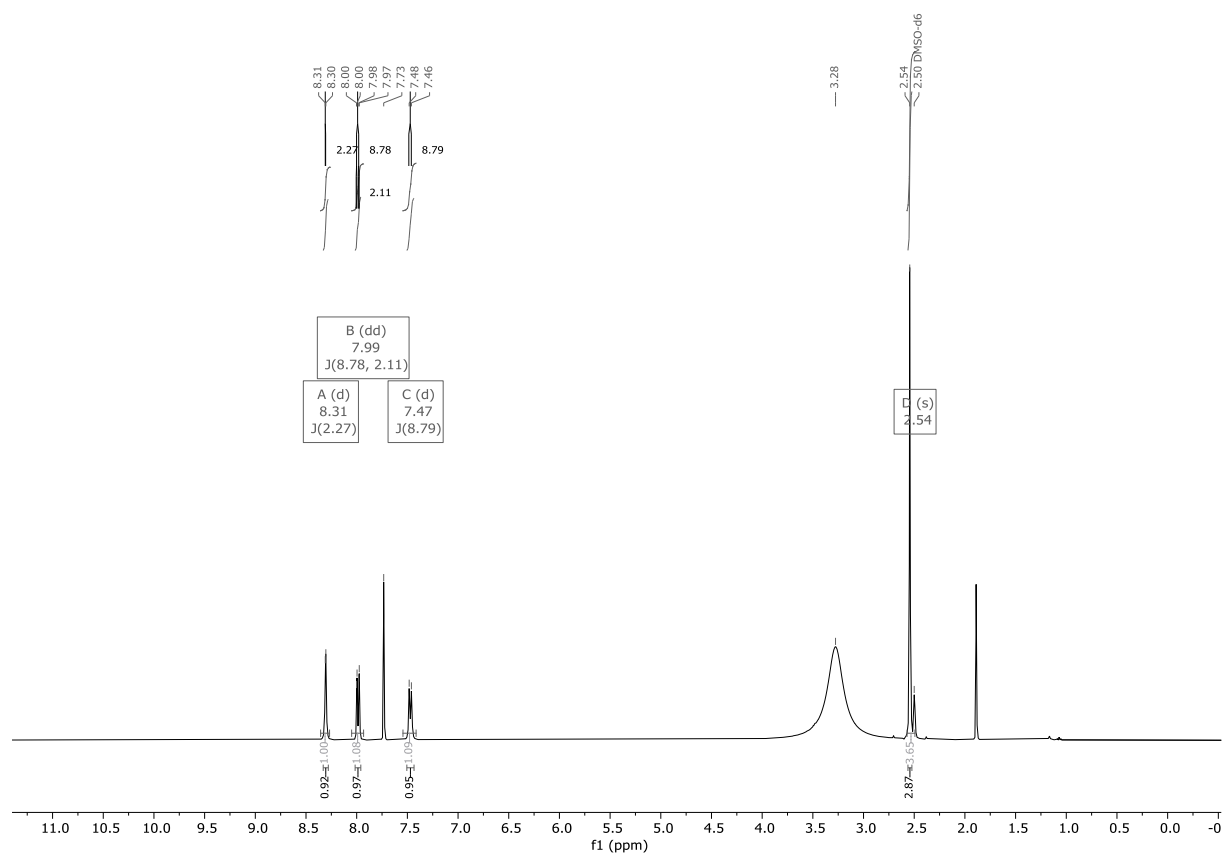


Abbildung 107: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Verbindung 122, 2-Methyl-5-nitrobenzimidazol.

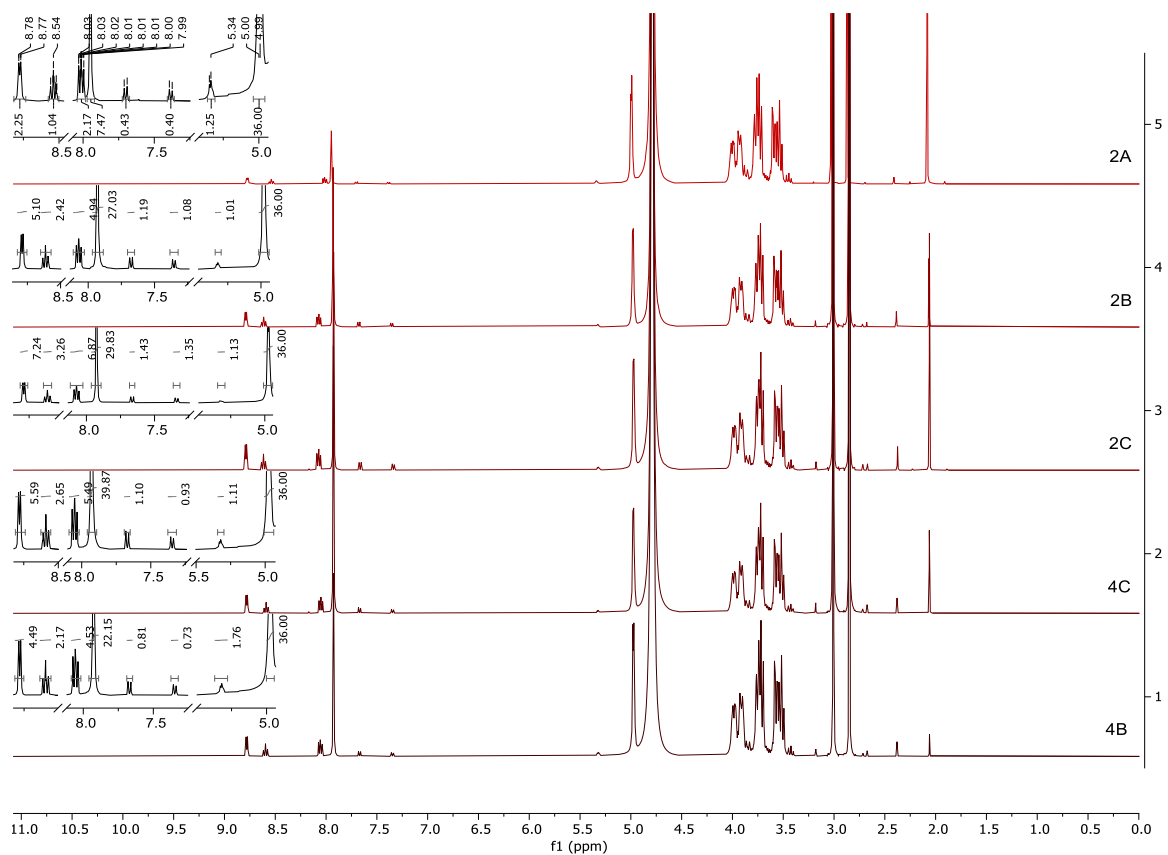


Abbildung 108: ^1H -NMR-Spektren Pyridyl-Tosyldextrane 126-2A-2C, - 4B-4C mit Vergrößerung des Aromatenbereichs und Integration.

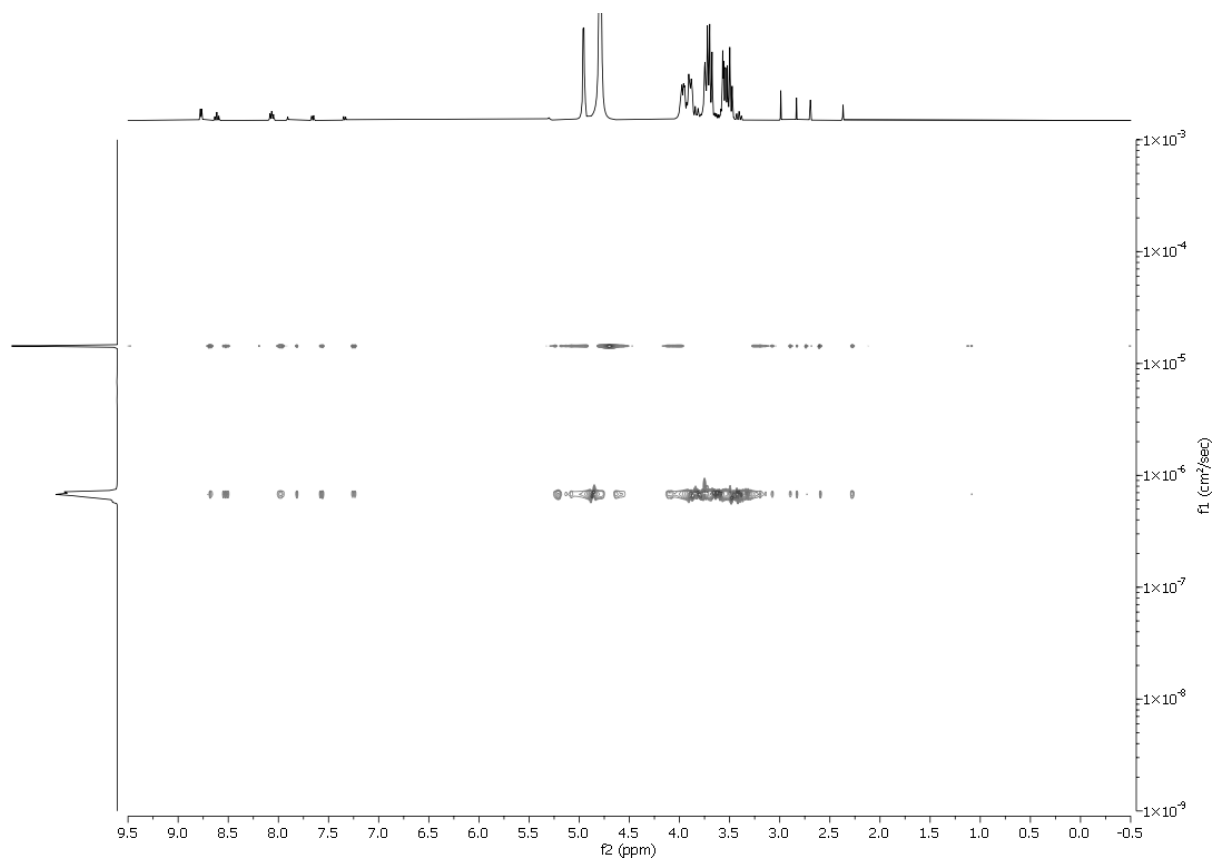


Abbildung 109: Transformiertes ^1H -DOSY-NMR, Verbindung 126-2C.

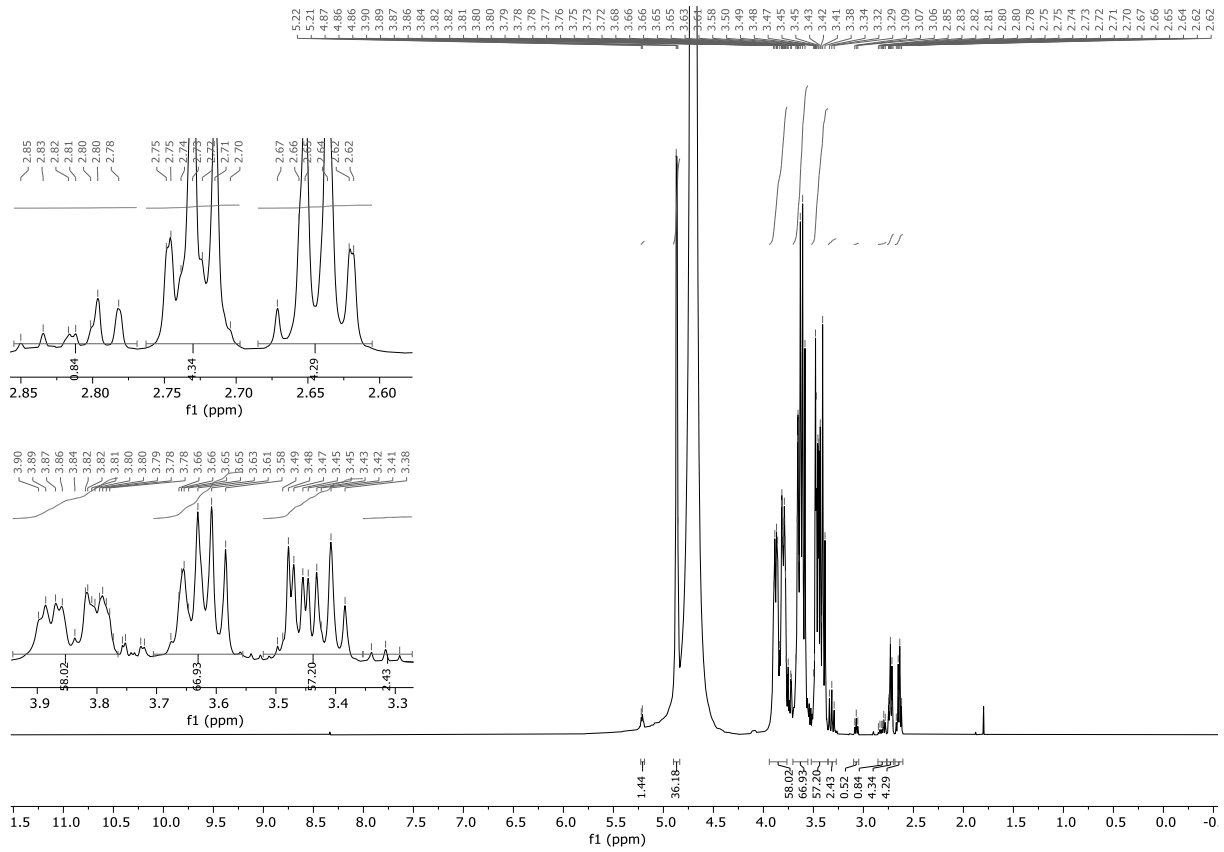


Abbildung 110: ^1H -NMR DETA-Dextran 131-D148.

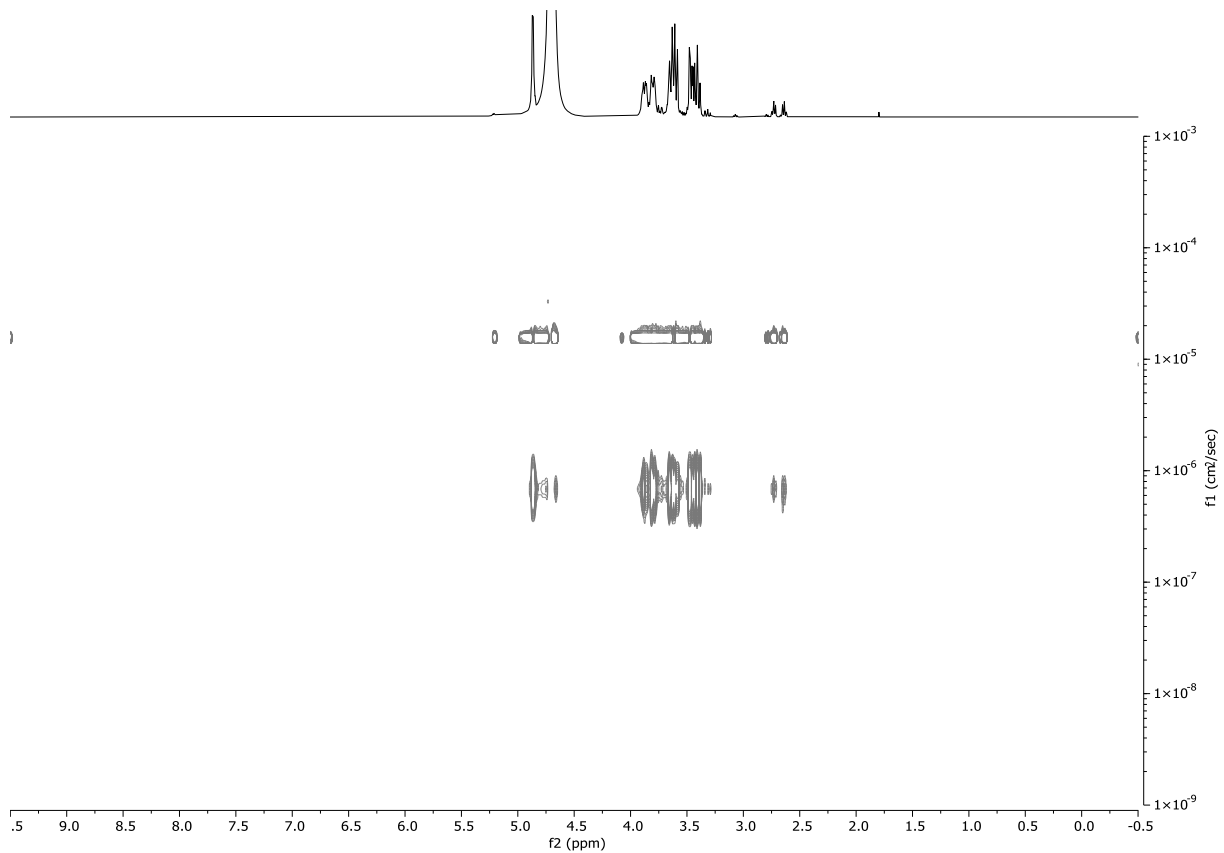
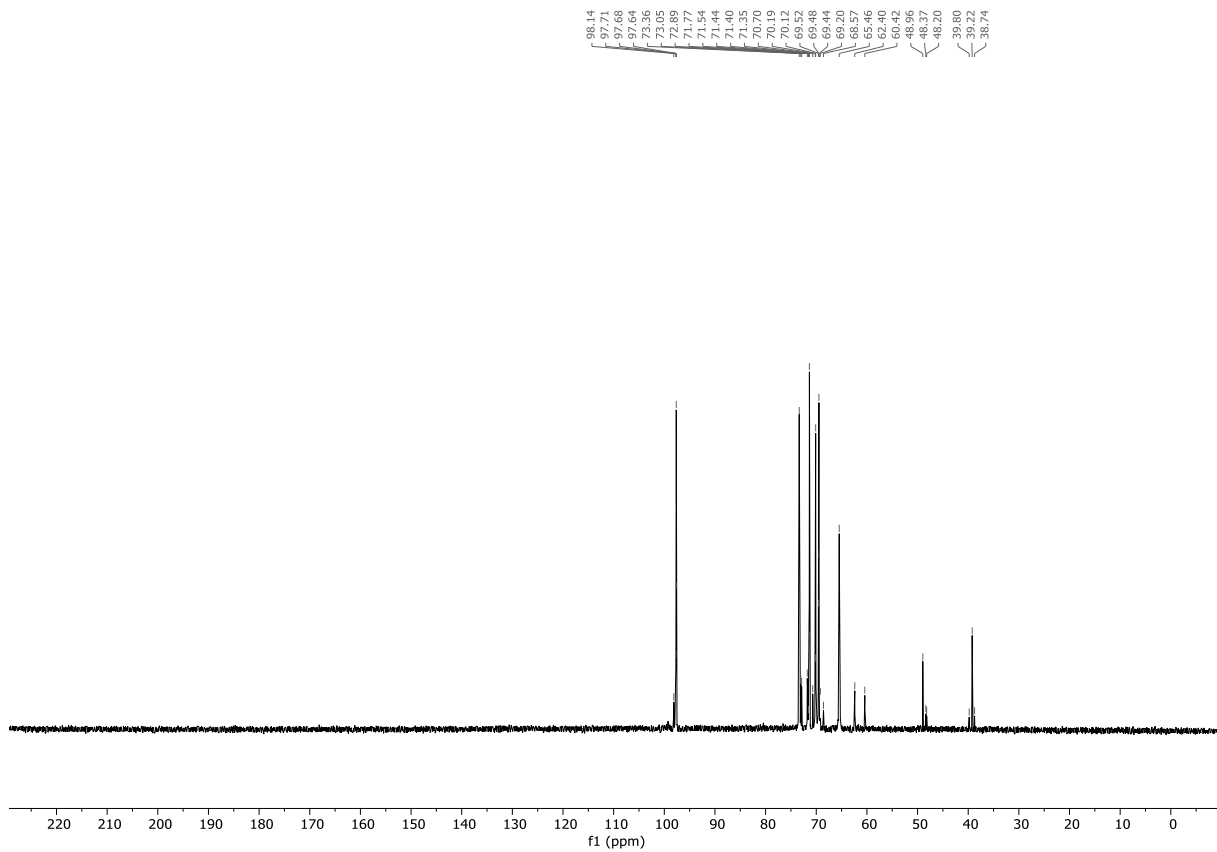


Abbildung 111: Transformiertes ^1H -DOXY-NMR-Spektrum Verbindung 131 DETA-Dextran D148.



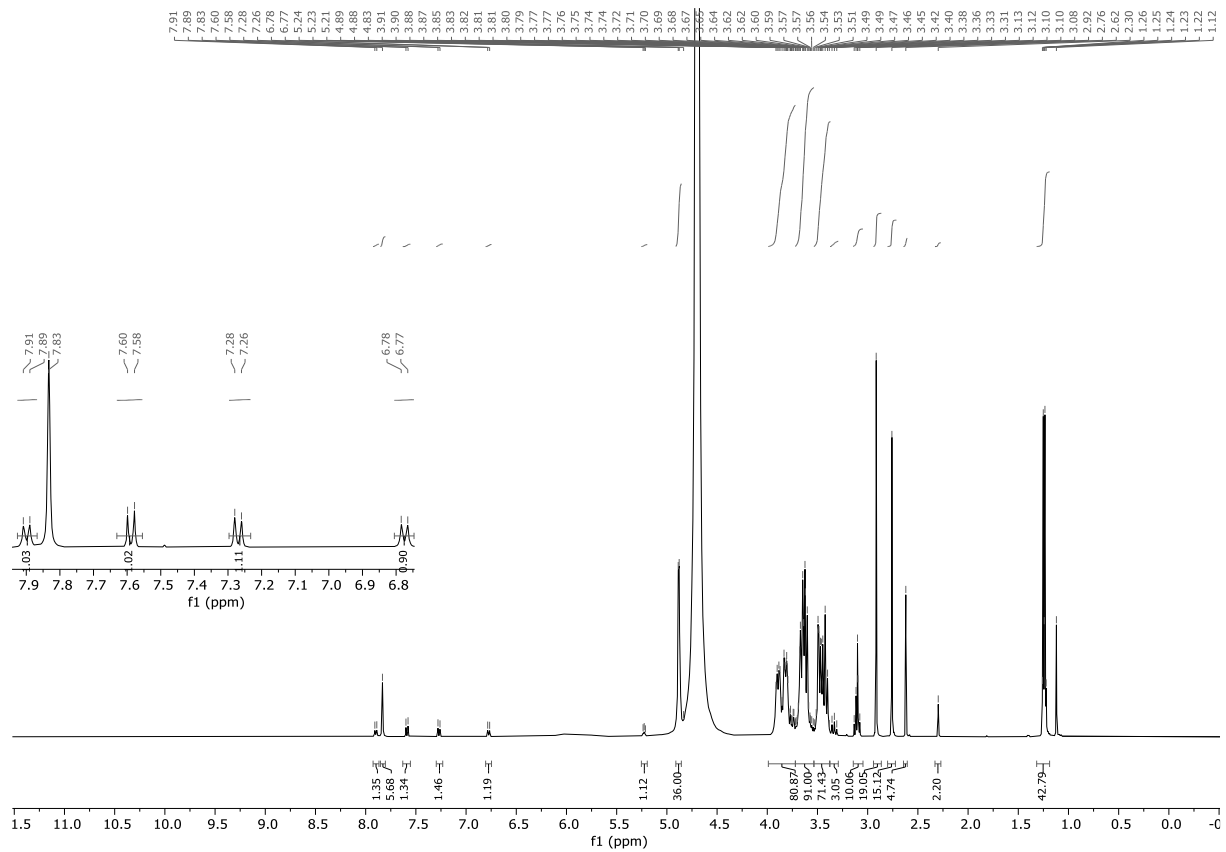


Abbildung 114: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Reaktionskontrolle Tosyldextran 127-D98 nach 24 Stunden.

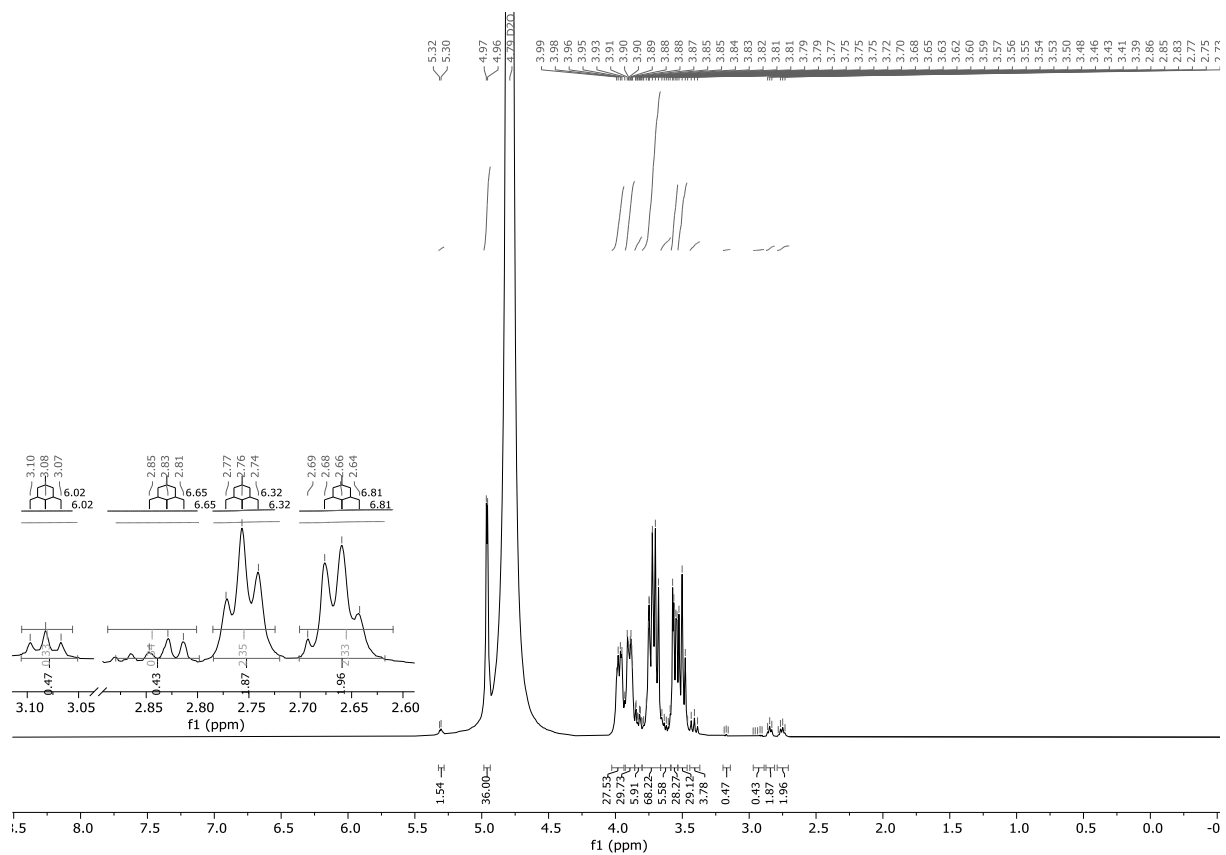


Abbildung 115: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum DETA-Dextran 132-D98.

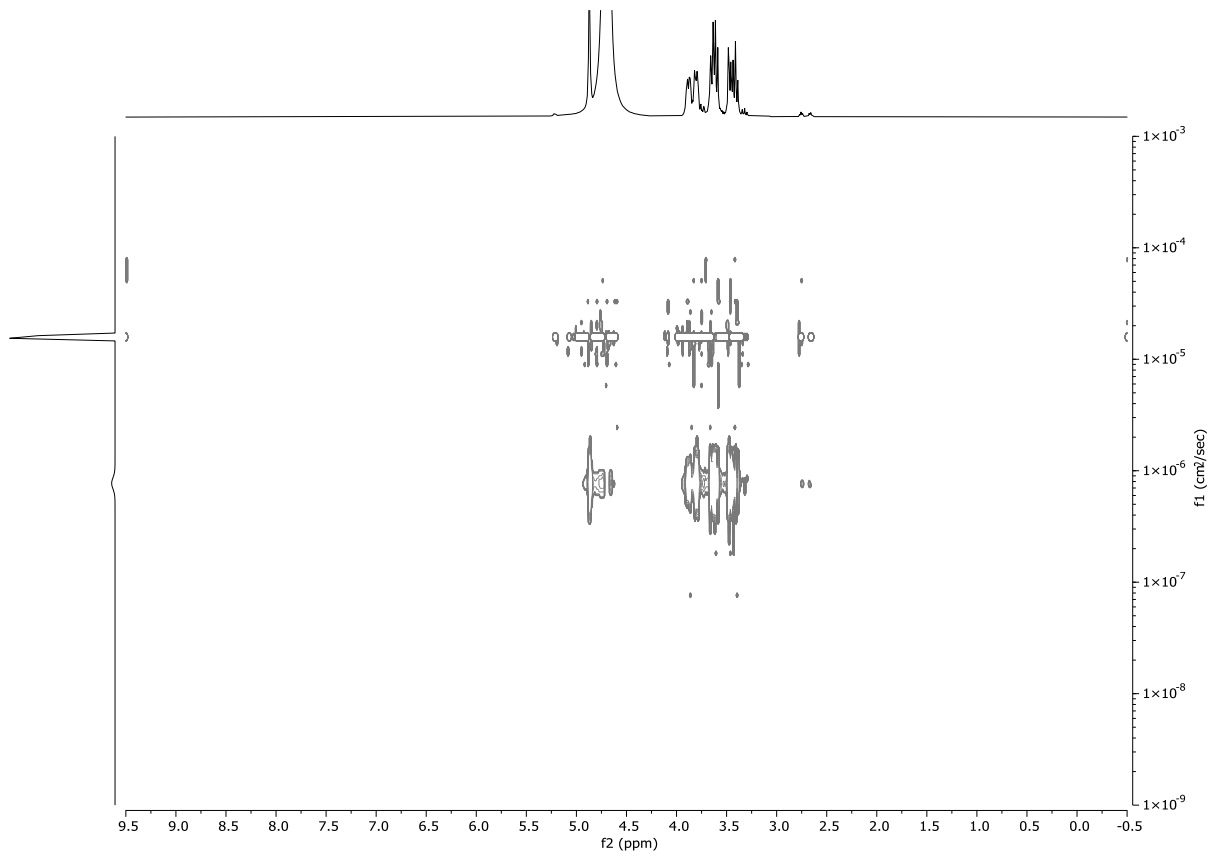


Abbildung 116: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum DETA-Dextran 131-D98.

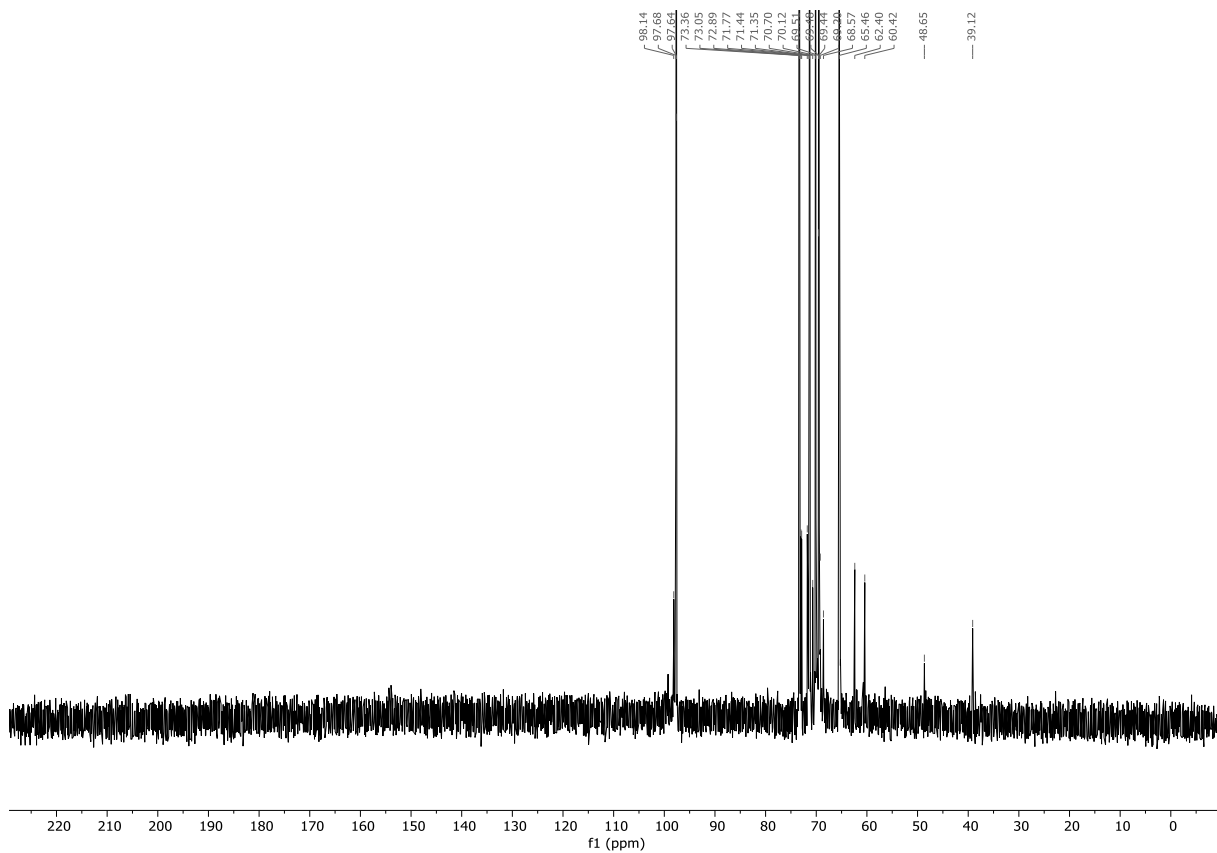


Abbildung 117: ^{13}C -NMR-Spektrum DETA-Dextran 131-D98.

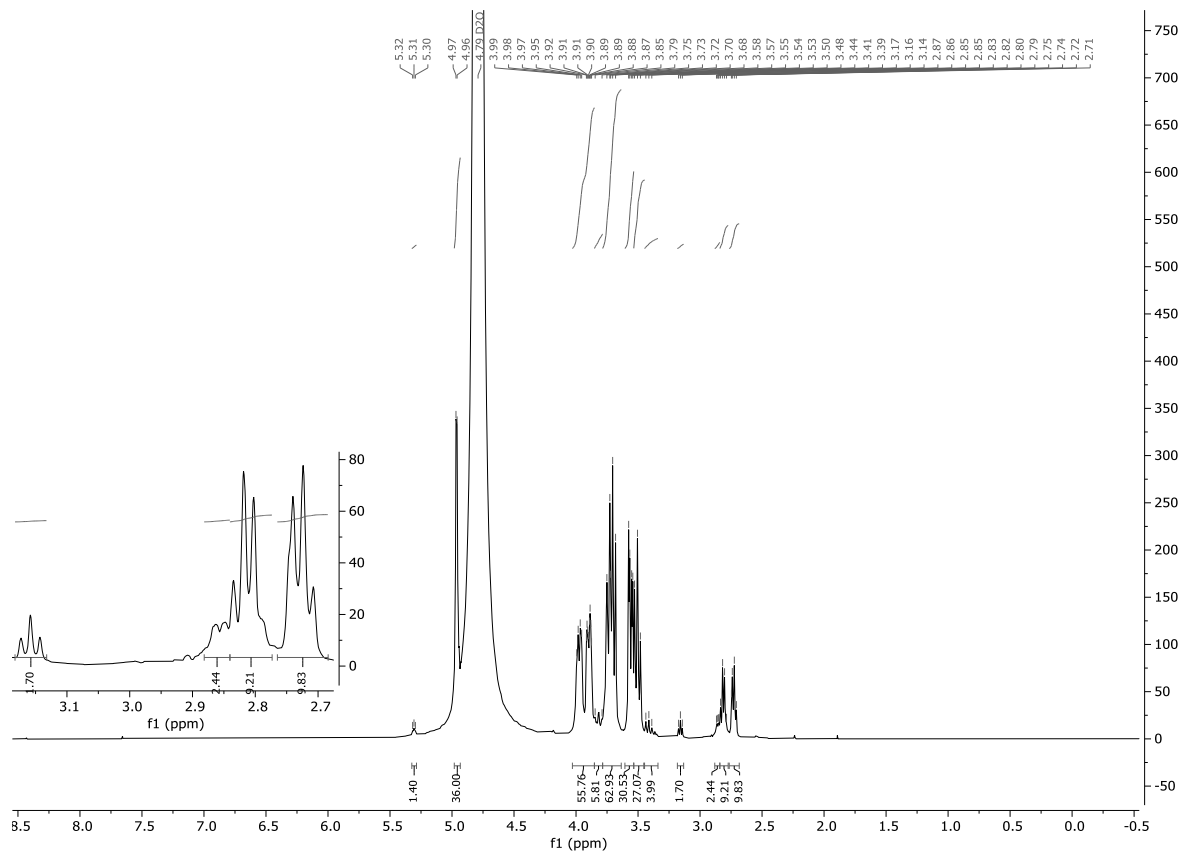


Abbildung 118: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 125, DADE-Aminodextran.

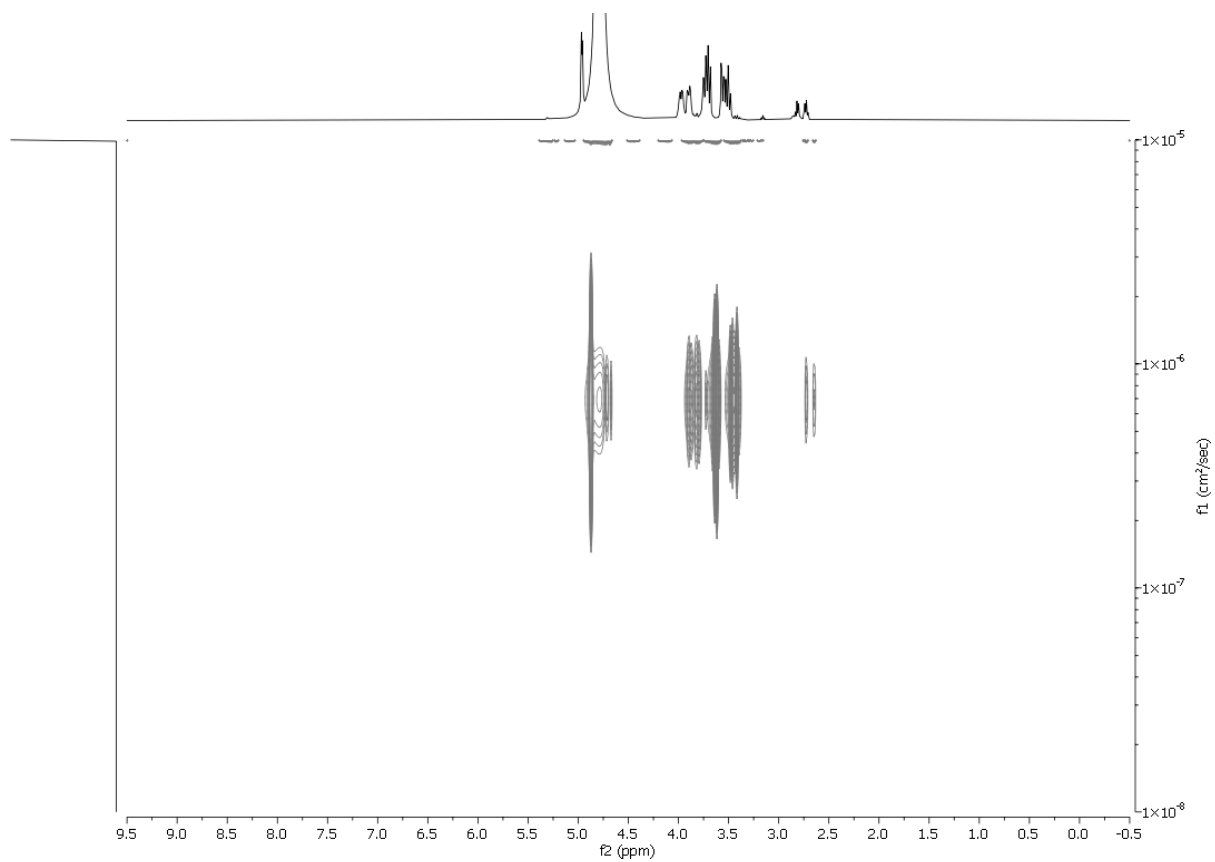


Abbildung 119: Transformiertes ^1H -DOSY-NMR Verbindung 125, DADE-Aminodextran.

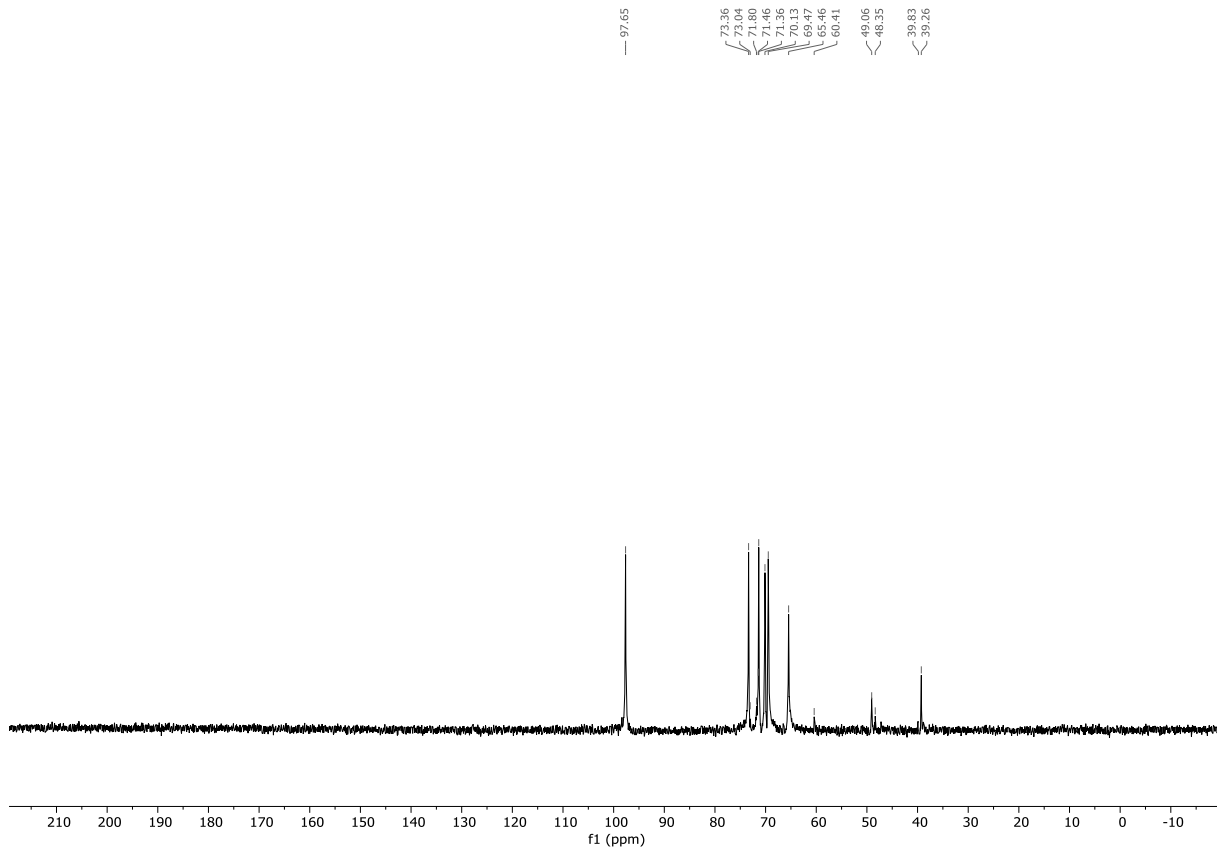


Abbildung 120: ^{13}C -NMR-Spektrum 125, DADE-Aminodextran.

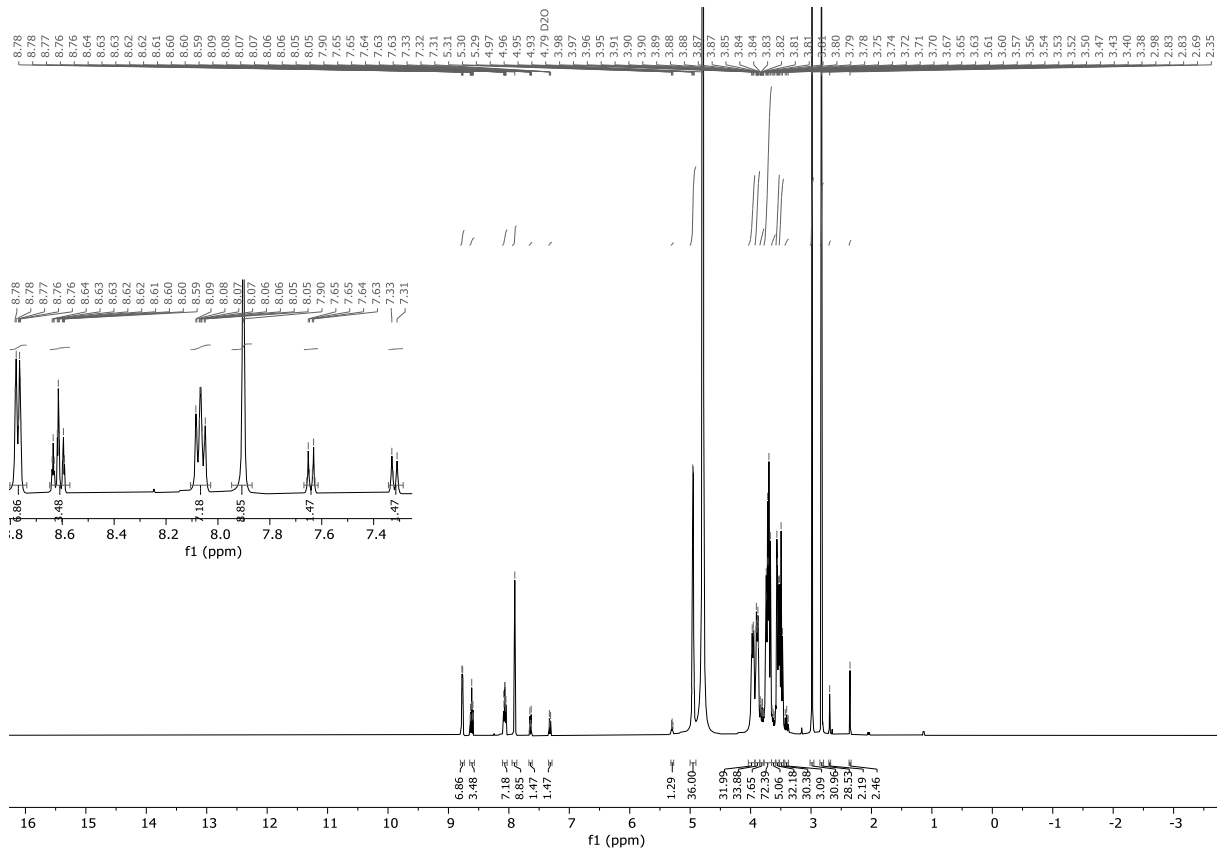


Abbildung 121: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz.

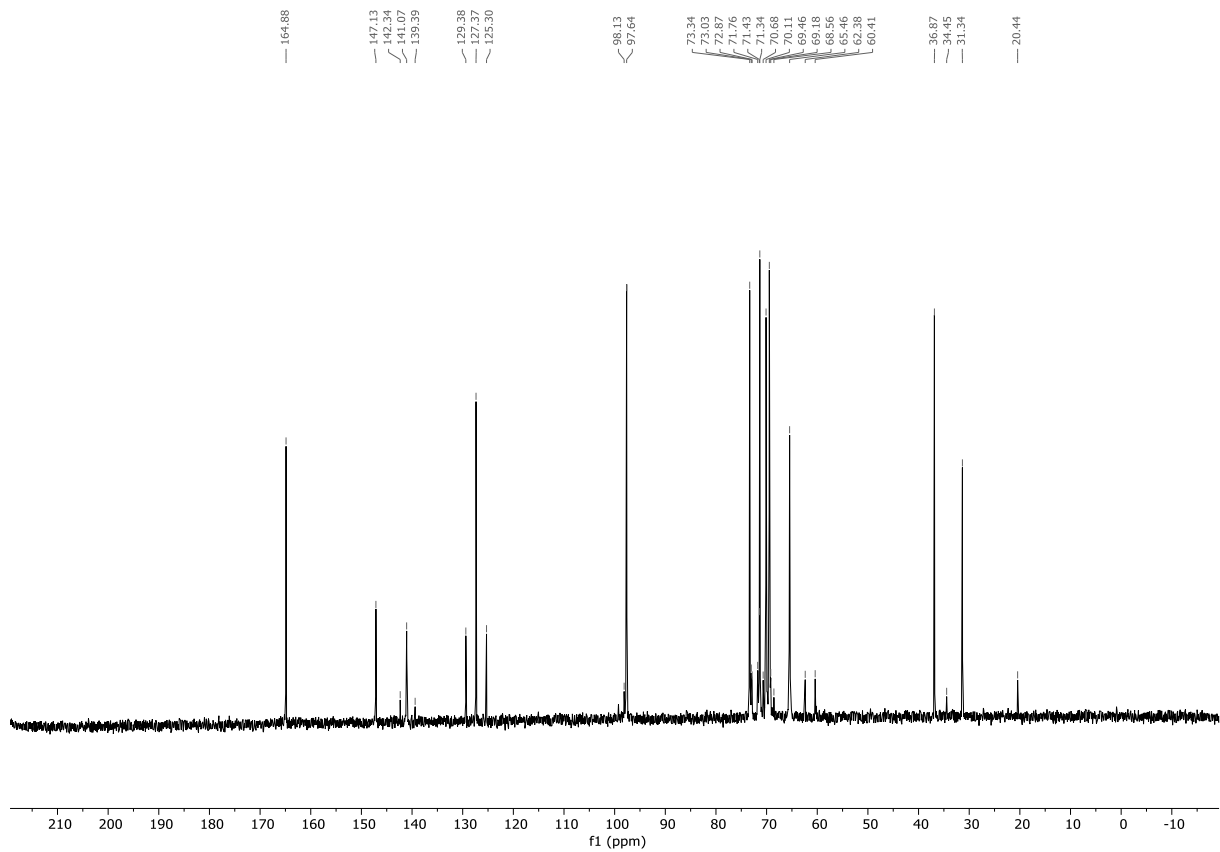


Abbildung 122: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz.

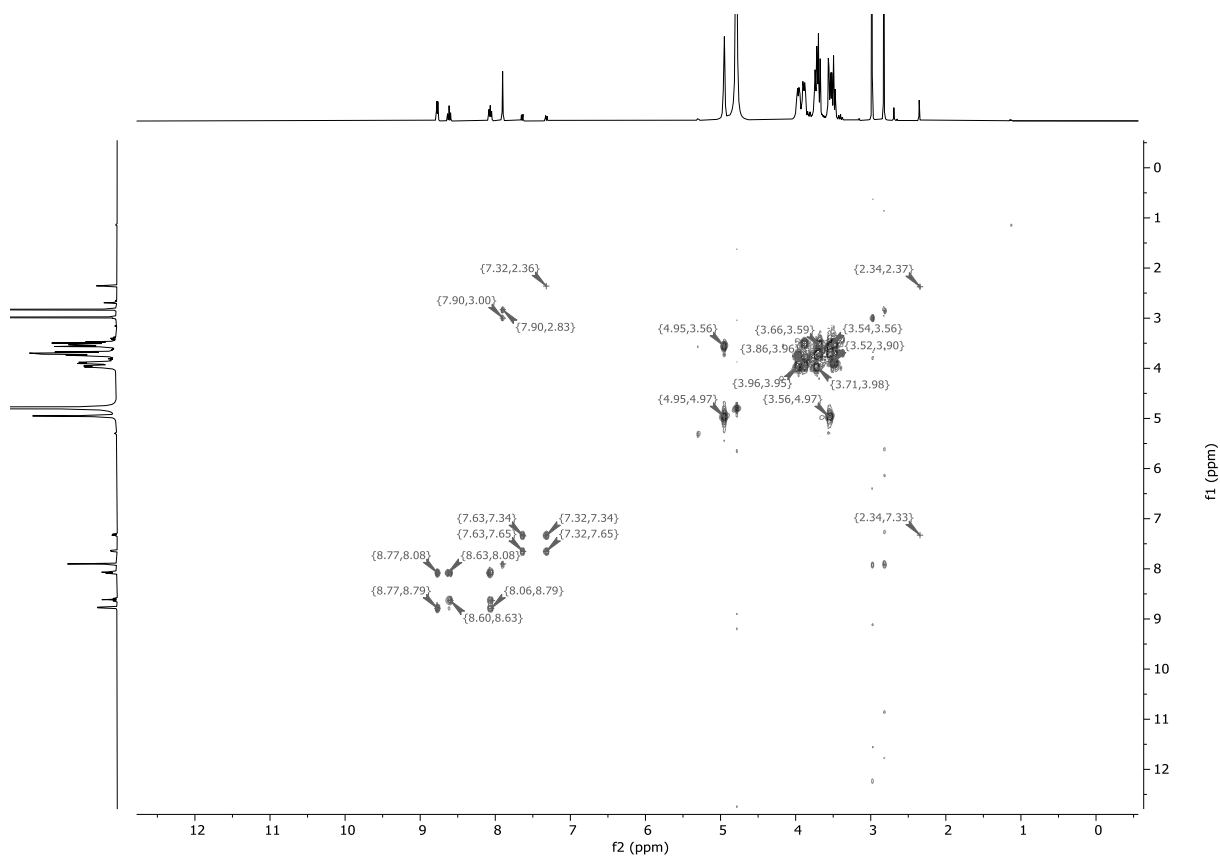


Abbildung 123: COSY Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz.

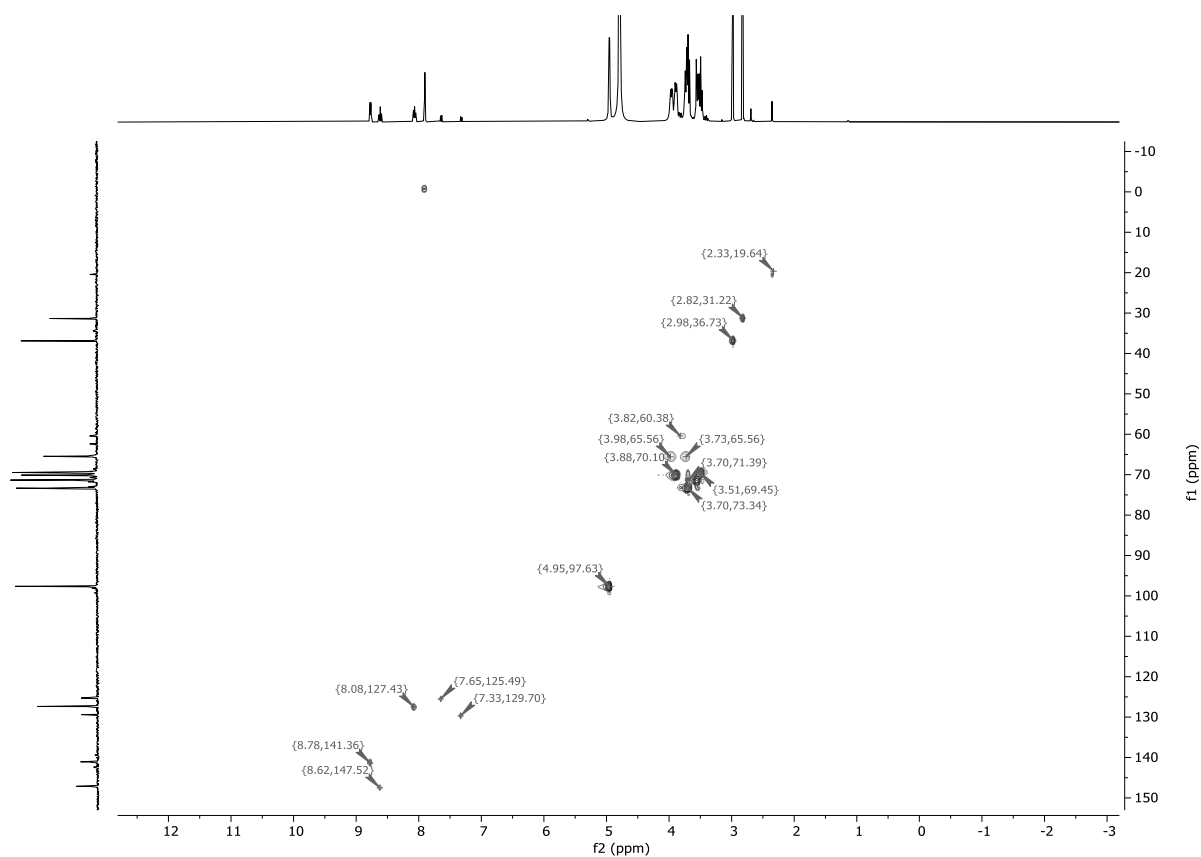


Abbildung 124: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz.

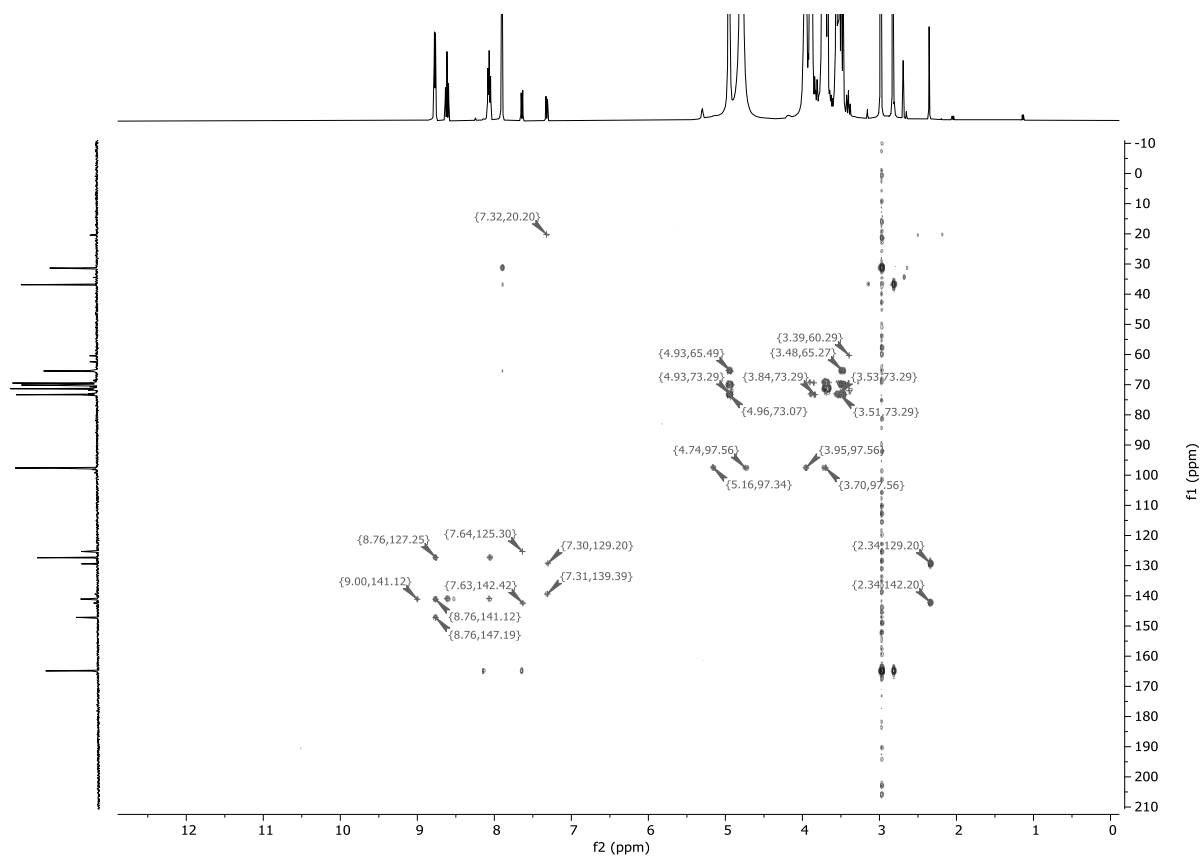
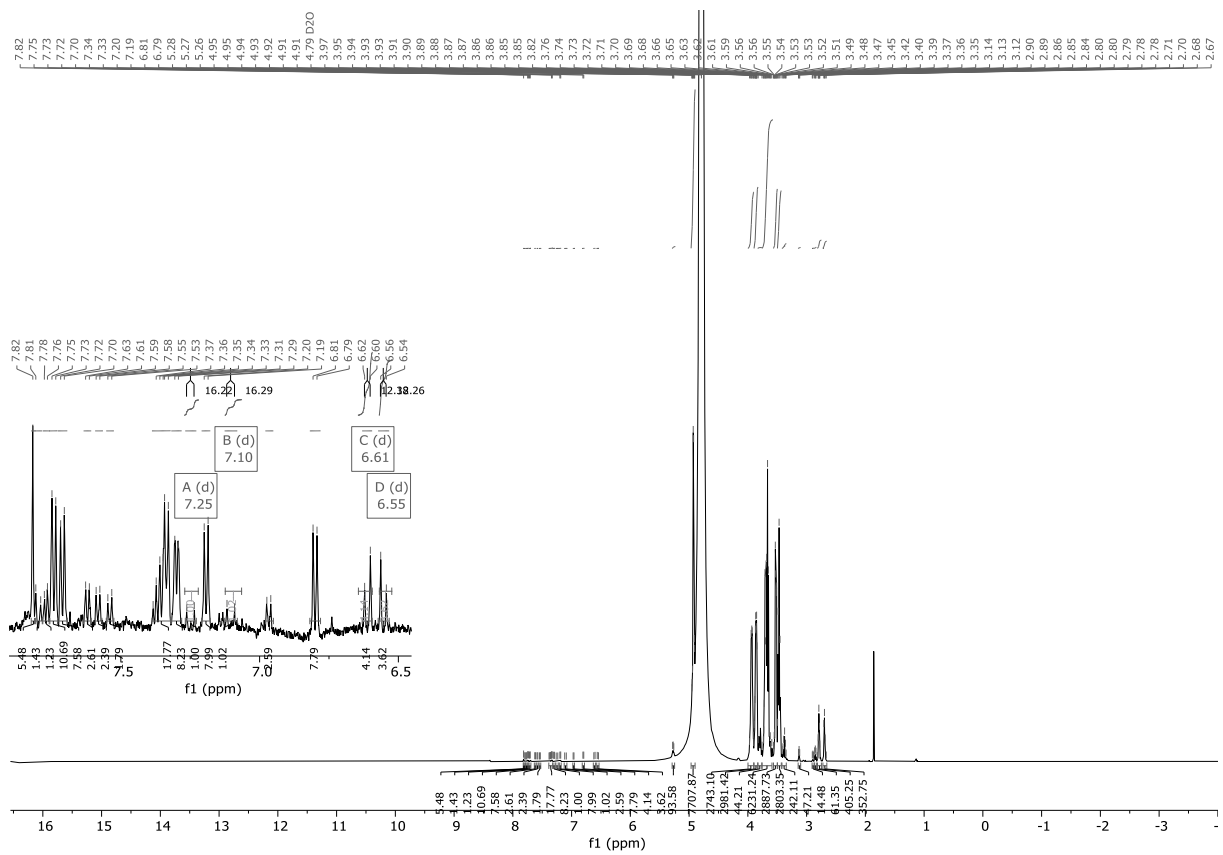
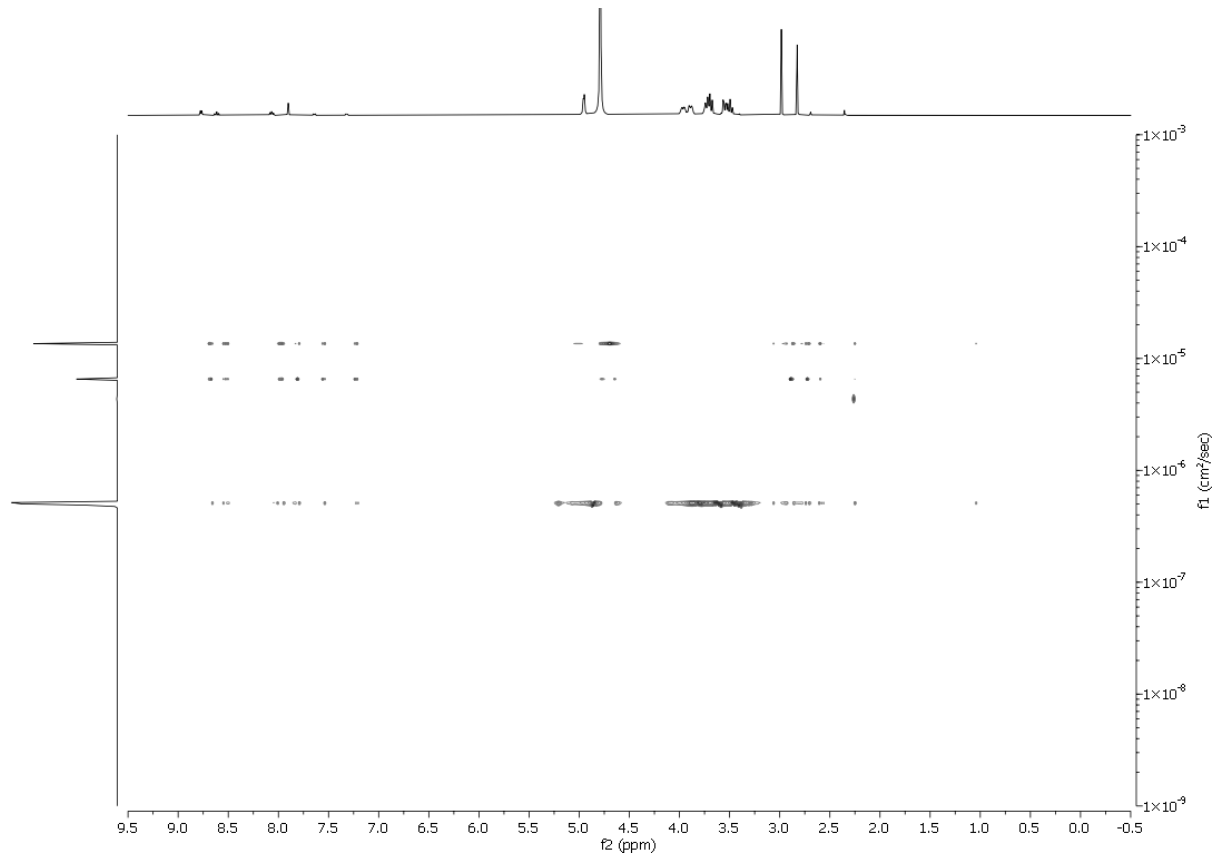


Abbildung 125: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz.



Verzeichnis der Abbildungen, Diagramme, Schemata und Tabellen

Abbildung 1: Entwicklung der Kronenether von Pedersen 1, über aliphatische Cycloether nach Lehn 2 zu funktionalisierbaren Cyclophanen 3. [20a]	13
Abbildung 2: Sandwich-Lithium Komplex mit zwei Äquivalenten 12-Krone-4. Rechts: 2D- Ansicht, rechts: 3D- Ansicht des Kraftfeld-Optimierten Moleküliions.[17].....	13
Abbildung 3: Acridinorange 5 und Rhodamin B, 6.	14
Abbildung 4: Schematische molekulare Veränderung durch Einfluss eines Stimulus (LA).	15
Abbildung 5: Acridiniumfarbstoffe, links: Syntheseprodukt von Ullmann, mitte: Silbersensor von Heijdenrijk, rechts: Methyltransferase-Sensor in der aktiven, demethylierten Form. Die Farben entsprechen dabei den Wellenlängen der Fluoreszenzmaxima.....	16
Abbildung 6: Bekannte Farbstoff-Kryptand-Konjugate, gefärbt nach ihren Fluoreszenzfarben. 15: 750 nm, 16: 540 nm bzw. 517 nm, 17: 570 nm, 18: 572 nm und 620 nm, 19:642 nm, 20: 533 nm.	18
Abbildung 7: Dextran 6000 aus <i>Leuconostoc</i> spp. $M+N+L=33$, $L,N>0$	21
Abbildung 8: Verlauf der Umlagerung von Tris-3,6,9-(4'-hexyloxyphenyl)tristriazolotriazin 27 zu 28 , Messung bei 25°C im 400 MHz NMR, Ausschnitt von 7,08 bis 7,72 ppm. [6b,76]	23
Abbildung 9: Verlauf der Umlagerung von Tris-3,6,9-(4'-hexyloxyphenyl)tristriazolotriazin, Messung bei 25°C im 400 MHz NMR, Ausschnitt von 0,08 bis 7,72 ppm.....	23
Abbildung 10: Kristallstruktur von 72, dem Kryptand-Präkursor auf Stufe der Nitroverbindung. Links: Einzelmolekül mit Fehlordnung am Stickstoff rechts unten. Rechts: Elementarzelle mit 4 Molekülen.	33
Abbildung 11: Kristallstruktur des BODIPY Farbstoffes.	43
Abbildung 12: Kristallstruktur von 95, links Elementarzelle, rechts: H- π -Wechselwirkung mit Abstand 2,8 bis 3,2 Å.	46
Abbildung 13: LC-MS Analyse des Reaktionsgemisches der Synthese von 106 nach 24 Stunden.	49
Abbildung 14: HPLC-Chromatogramm von Verbindung 106 in Acetonitril/Wasser mit TFA.....	50
Abbildung 15: Modellverbindungen für DFT-Berechnungen des Farbstoffes 106.....	53
Abbildung 16: Optimierte Struktur des Kryptand-Farbstoff-Konjugates, ORCA5.0.1, B3LYP/def2-SVP-D3BJ (Tightopt, Tightscf).	53
Abbildung 17: Berechnetes Absorptionsspektrum des Kryptand-Farbstoff-Konjugates (20 energieärmste Übergänge).	54
Abbildung 18: Kristallstruktur des NaBr-Kryptand (+DCM) Adduktes, Elementarzelle mit zwei Komplexen.	58
Abbildung 19: Vergrößerung auf die Komplexbildung eines Natriumions im Kryptand mit Atomradien der unbeteiligten Heteroatome am zentralen Anilinring.	59
Abbildung 20: Simuliertes Absorptionsspektrum von 110 nach TD-DFT B3LYP/def2-SVP (ORCA 5.0.1).	61
Abbildung 21: Kristallstruktur des Reaktivfarbstoffes N,N-Diethyl-4'-aminophenylacridin-2-sulfochlorid, links Elementarzelle, rechts Einzelmolekül.	63
Abbildung 22: Polymergebundenes Sulfonamid von 110 an DETA-Dextran. links: lyophilisiert, rechts oben: in 2M Natronlauge, rechts unten: in 2M Salzsäure.	63
Abbildung 24: Nicht isolierbares Sulfonsäure-Kryptand-Konjugat.	64
Abbildung 23: LC-MS Chromatogramm der versuchten Synthese von 111 mit Massenspektrogramm bei $t=3,55-3,70$ min.	64
Abbildung 25: Elementarzelle der Kristallstruktur von 122. Wasserstoffbrücken in grau gestrichelten Linien. ...	70
Abbildung 26: Zwischenprodukt aus der Tosylierung mit Pyridin. Die genaue Position der Substituenten kann nicht ermittelt werden.	74
Abbildung 27: Zwischenprodukt der Derivatisierung mit Tosylchlorid entsprechend der Nucleophilie der Hydroxylgruppen und sterischer Zugänglichkeit: Nur die endständigen, freien 6-Hydroxygruppen werden unter milden Bedingungen mit sterisch anspruchsvollen Basen verestert.	75
Abbildung 28: DASB-DETA-Dextran. rechts: Partikel in Wasser ohne Ultraschall, links: Lösung nach Behandlung mit Ultraschall.	77
Abbildung 29: Semiempirische Modellierung der Reaktion mit gefundenem Konformer für den Übergangszustand 1 t-TTT-rtt-TTT. gezeigt ist nur einer von vier Quadranten der 360° Rotationen.	79
Abbildung 30: zweiter von vier Quadranten der Modellierung mit ähnlichem Konformer für den Übergangszustand 1 t-TTT-rtt-TTT.	80
Abbildung 31: Am Übergangszustand beteiligte Grenzorbitale, gezeigt ist das LUMO.	81

Abbildung 32: Am Übergangszustand beteiligte Grenzorbitale, gezeigt ist der Übergang rtt-rrt-TTT mit HOMO.	81
Abbildung 33: Berechnetes IR-Spektrum Verbindung 107 (mit Kaliumion), B3LYP(D4)/def2-SVP, tightSCF, defgrid2, RIJCOSX.	149
Abbildung 34: Berechnetes IR-Spektrum Verbindung 106, B3LYP(D4)/def2-SVP, tightSCF, defgrid2, RIJCOSX. .	149
Abbildung 35: Berechnetes IR-Spektrum Verbindung 110, B3LYP/de2TZVP defgrid2 TightSCF TightOpt RIJCOSX CPCM(Chloroform).	150
Abbildung 36: Berechnetes IR-Spektrum TAK mit Kaliumion, M06-2X/SapporoDZP2012, defgrid2, RIJCOSX. ...	150
Abbildung 37: Berechnetes IR-Spektrum TAK 39 mit Natriumion, M06-2X/SapporoDZP2012, defgrid2, RIJCOSX.	151
Abbildung 38: Umlagerung 1, berechnetes IR-Spektrum in dgauss, BLYP/6-31G(d,p).....	151
Abbildung 39: Umlagerung 2, berechnetes IR-Spektrum des Übergangszustands in dgauss, BLYP/6-31G(d,p).	152
Abbildung 40: Umlagerung 3, berechnetes IR-Spektrum des Übergangszustands in dgauss, BLYP/6-31G(d,p).	153
Abbildung 41: berechnetes IR-Spektrum t-TTT dgauss, BLYP/6-31G(d,p).	153
Abbildung 42: Berechnetes IR-Spektrum r-TTT in ORCA 4.2.1.	159
Abbildung 43: Berechnetes IR-Spektrum rrt-TTT in ORCA 4.2.1.	159
Abbildung 44: Berechnetes IR-Spektrum rtt-TTT in ORCA 4.2.1.	160
Abbildung 45: Berechnetes IR-Spektrum t-TTT in ORCA 4.2.1.	160
Abbildung 46: ¹ H-NMR-Spektrum 2-Chlorethylmethylether, Verbindung 31.	202
Abbildung 47: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 37, Kryptand-Präkursor Anilin-Stufe.	202
Abbildung 48: ¹ H-COSY-NMR-Spektrum Verbindung 37, Kryptand-Präkursor Anilin-Stufe.	203
Abbildung 49: ¹³ C-NMR-Spektrum Verbindung 37.	203
Abbildung 50: ¹ H- ¹³ C-HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 37.	204
Abbildung 51: ¹ H- ¹³ C-edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 37.	204
Abbildung 52: ¹ H-NMR-Spektrum Hydroxyethylnitrokresol 67(verdünnte Lösung).	205
Abbildung 53: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 71, O-Methoxyethyl-5-methyl-2-nitrophenol.....	206
Abbildung 54: ¹ H-NMR-Spektrum Kryptand 39.	206
Abbildung 55: ¹³ C-NMR-Spektrum Kryptand 39.	207
Abbildung 56: ¹ H-COSY des Kryptanden 39.	207
Abbildung 57: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 68, O-(Tosyloxyethyl)nitrokresol.	208
Abbildung 58: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 72.	208
Abbildung 59: ¹³ C-NMR-Spektrum Verbindung 72.	209
Abbildung 60: ¹ H-COSY Verbindung 72.	209
Abbildung 61: ¹ H- ¹³ C-edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 72.	210
Abbildung 62: ¹ H- ¹³ C-HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 72.	210
Abbildung 63: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 79, Keton und Enol-Form.....	211
Abbildung 64: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 85.	211
Abbildung 65: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 86.	212
Abbildung 66: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 87.	212
Abbildung 67: ¹³ C-NMR-Spektrum Verbindung 87.	213
Abbildung 68: ¹ H-COSY-NMR-Spektrum Verbindung 87.	213
Abbildung 69: ¹ H- ¹³ C-edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 87.	214
Abbildung 70: ¹ H- ¹³ C-HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 87.	214
Abbildung 71: ¹ H-NMR-Spektrum der meso-H-BODIPY Verbindung 92.	215
Abbildung 72: ¹³ C-NMR-Spektrum der meso-H-BODIPY Verbindung 92.	215
Abbildung 73: ¹⁹ F-NMR-Spektrum der meso-H-BODIPY Verbindung 92.....	216
Abbildung 74: ¹ H-NMR-Spektrum von Bis(4,4'-Bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan 95.	216
Abbildung 75: ¹³ C-NMR-Spektrum von Bis(4,4'-Bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan 95.	217
Abbildung 76: ¹ H- ¹³ C-edHSQC-NMR-Spektrum von Bis(4,4'-Bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan 95.	217
Abbildung 77: ¹ H- ¹³ C-HMBC-NMR-Spektrum von Bis(4,4'-Bis(dimethylamino)-2,2'-dinitro)phenylmethan 95. .	218
Abbildung 78: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 100.	218
Abbildung 79: ¹ H-NMR-Spektrum Verbindung 102.	219

Abbildung 80: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 103.....	219
Abbildung 81: ^1H -COSY-NMR-Spektrum Verbindung 103.....	220
Abbildung 82: ^{13}C -NMR Verbindung 103.....	220
Abbildung 83: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 103.....	221
Abbildung 84: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 103.....	221
Abbildung 85: ^{11}B -NMR-Spektrum Verbindung 104.....	222
Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 104.....	222
Abbildung 87: ^{13}C -Spektrum Verbindung 104.....	223
Abbildung 88: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 106.....	223
Abbildung 89: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 106.....	224
Abbildung 90: ^1H -COSY-NMR-Spektrum Verbindung 106.....	224
Abbildung 91: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 106.....	225
Abbildung 92: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 106.....	225
Abbildung 93: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 109- Acridon-2-sulfonsäure.....	226
Abbildung 94: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 109, Acridon-2-sulfonsäure.....	226
Abbildung 95: ^1H -COSY-NMR-Spektrum Verbindung 109.....	227
Abbildung 96: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 109, relevanter Ausschnitt.....	227
Abbildung 97: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 109.....	228
Abbildung 98: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 110+HOAc, protonierte Form.....	229
Abbildung 99: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 110, Peaks und Integration für 110 unprotoniert.....	229
Abbildung 100: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 110+HOAc.....	230
Abbildung 101: ^1H -COSY Spektrum Verbindung 110+HOAc.....	230
Abbildung 102: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 110+HOAc.....	231
Abbildung 103: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 110+HOAc.....	231
Abbildung 104: ^1H -NMR Verbindung 112.....	232
Abbildung 105: ^{13}C -NMR Verbindung 112.....	232
Abbildung 106: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 115.....	233
Abbildung 107: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 122, 2-Methyl-5-nitrobenzimidazol.....	233
Abbildung 108: ^1H -NMR-Spektren Pyridyl-Tosyl-dextrane 126-2A-2C,- 4B-4C mit Vergrößerung des Aromatenbereichs und Integration.....	234
Abbildung 109: Transformiertes ^1H -DOSY-NMR, Verbindung 126-2C.....	234
Abbildung 110: ^1H -NMR DETA-Dextran 131-D148.....	235
Abbildung 111: Transformiertes ^1H -DOXY-NMR-Spektrum Verbindung 131 DETA-Dextran D148.....	235
Abbildung 112: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 131 DETA-Dextran D148.....	236
Abbildung 113: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 131 DETA-Dextran D148.....	236
Abbildung 114: ^1H -NMR-Spektrum Reaktionskontrolle Tosyl-dextran 127-D98 nach 24 Stunden.....	237
Abbildung 115: ^1H -NMR-Spektrum DETA-Dextran 132-D98.....	237
Abbildung 116: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum DETA-Dextran 131-D98.....	238
Abbildung 117: ^{13}C -NMR-Spektrum DETA-Dextran 131-D98.....	238
Abbildung 118: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 125, DADE-Aminodextran.....	239
Abbildung 119: Transformiertes ^1H -DOSY-NMR Verbindung 125, DADE-Aminodextran.....	239
Abbildung 120: ^{13}C -NMR-Spektrum 125, DADE-Aminodextran.....	240
Abbildung 121: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz....	240
Abbildung 122: ^{13}C -NMR-Spektrum Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz....	241
Abbildung 123: COSY Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz.....	241
Abbildung 124: ^1H - ^{13}C -edHSQC-NMR-Spektrum Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz.....	242
Abbildung 125: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum Verbindung 126, Pyridyl-Tosyl-Dextran, mit DMF als interner Referenz.....	242
Abbildung 126: Transformiertes ^1H -DOSY-NMR-Spektrum Verbindung 126.....	243
Abbildung 127: ^1H -NMR-Spektrum Verbindung 132, DETA-Dextran-4-(N,N-Dimethylamino-2-styryl)benzoesäureamid.....	243

<i>Diagramm 1: Absorption bei unterschiedlichen Salzlösungen., normiert auf die höchste Absorption in Acetonitril bei 205 nm.....</i>	<i>40</i>
<i>Diagramm 2: Absorptionsverhalten gegen steigende Kaliumhexafluorophosphat-Konzentrationen, normiert auf die höchste Absorption der 0,0001 M Lösung bei 208 nm.</i>	<i>40</i>
<i>Diagramm 3: oben links, Fluoreszenzverhalten gegen Kaliumsalzlösungen, angeregt bei 520 nm.....</i>	<i>41</i>
<i>Diagramm 4: oben rechts, Fluoreszenzverhalten gegen Kaliumsalzlösungen, angeregt bei 510 nm.</i>	<i>41</i>
<i>Diagramm 5: unten links, Fluoreszenzverhalten gegen Kaliumsalzlösungen, angeregt bei 500 nm.</i>	<i>41</i>
<i>Diagramm 6: Exzitationsspektrum, Intensität der Fluoreszenz bei variabler Anregungswellenlänge.</i>	<i>41</i>
<i>Diagramm 7: Emissionswert bei 531 nm gegen Logarithmus der Konzentrationsverhältnisse.</i>	<i>42</i>
<i>Diagramm 8: Absorptionsspektren meso-H-BODIPY-Farbstoff in verschiedenen Lösemitteln, normiert auf die maximale Absorption in Dichlormethan.</i>	<i>44</i>
<i>Diagramm 9: Fluoreszenzspektren meso-H-BODIPY Farbstoff, Anregung bei 500 nm, normiert über die Absorptionswerte bei 500 nm im jeweiligen Lösemittel.</i>	<i>45</i>
<i>Diagramm 10: Fluoreszenzspektren des Diaminoacridin-Kryptand-Konjugates in Methanol mit steigender KPF₆-Konzentration.....</i>	<i>51</i>
<i>Diagramm 11: Exzitationsspektrum in ACN ohne Kalium. Das Signal bei 262 nm entspricht der halben Wellenlänge des Fluoreszenzsignals.</i>	<i>51</i>
<i>Diagramm 12: Exzitationsspektrum in methanolischer, 1mM KPF₆ Lösung mit Absorptionsmaximum bei 480 nm. Das Signal bei 262 nm entspricht der halben Wellenlänge des Fluoreszenzsignals.</i>	<i>51</i>
<i>Diagramm 13: Fluoreszenzsignal gegen Kaliumkonzentration von Verbindung 106.</i>	<i>52</i>
<i>Diagramm 14: Fluoreszenzsignal gegen die Wurzel der Kaliumkonzentration mit linearer Regression.</i>	<i>52</i>
<i>Diagramm 15: Absorptionsspektren von 112 in Lösungen mit Kaliumcarbonat bei 10⁻⁵g/L Analyt.</i>	<i>66</i>
<i>Diagramm 16: Exzitationsspektrum von 112 in neutralem Wasser bei 10⁻⁵g/mol.....</i>	<i>67</i>
<i>Diagramm 17: Fluoreszenz Eigenschaften im Vergleich bei unterschiedlicher Basizität durch Kaliumcarbonatlösungen, 10⁻⁵g/mol Analyt 112.....</i>	<i>67</i>
<i>Diagramm 18: Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen den negativen dekadischen Logarithmus der Hydroxid-Konzentration der Lösungen.....</i>	<i>68</i>
<i>Diagramm 19: Fluoreszenzspektren Verbindung 112 in wäßriger Schwefelsäure.....</i>	<i>68</i>
<i>Diagramm 20: Fluoreszenzverhalten einer Schicht aus Polymergebundenem Dimethylaminostyrylbenzamid 132. Oben: links Differenz aus Fluoreszenz und Basisfluoreszenz in HPLC-grade Acetonitril; rechts lineare Regression des Fluoreszenzsignals gegen den Wasseranteil in Acetonitril. Unten: links Fluoreszenzspektren in Ethanol mit steigendem Wassergehalt; rechts lineare Regression des Signals gegen den Volumenanteil.</i>	<i>78</i>
<i>Diagramm 21: Berechneter Reaktionsverlauf der TTT-Umlagerung über ORCA 4.2.1.....</i>	<i>82</i>
<i>Schema 1: Mögliche Wege zu 9-(4'-Dialkylamino)arylacridinen.....</i>	<i>15</i>
<i>Schema 2: Jablonski-Schema. S0: Grundzustand, *: angeregter Zustand, S1: erster angeregter Zustand, S2: zweiter angeregter Zustand, T1: erster Triplett-Zustand. hv: Lichtquantenemission (fl, ph) oder Absorptionen (abs). Die Farbe repräsentiert Wellenlängen unterschiedlicher Energien. Gewellte Pfeile: strahlungsfreie Übergänge.....</i>	<i>19</i>
<i>Schema 3: Umlagerung noch Dimroth, die sowohl in substantia als auch in Pyridin stattfanden. Dimroth geht hier von einer Ringöffnung unter Bildung von Diazomethyl aus. [77].....</i>	<i>22</i>
<i>Schema 4: Umlagerung des tangentialen zum radialen Tristriazolotriazin über zwei Intermediate.</i>	<i>22</i>
<i>Schema 5: Kryptandsynthese nach He et al.</i>	<i>26</i>
<i>Schema 6: Synthese des Acridinfarbstoffes mit Linker.</i>	<i>27</i>
<i>Schema 7: Synthese des Acridinfarbstoffes mit Tolylsäure-Linker.</i>	<i>27</i>
<i>Schema 8: Zugang zu Substitutionsmuster aus Acridon 45.....</i>	<i>28</i>
<i>Schema 9: Synthese des Seitenarmes über Ethylcarbonatschutzgruppe 65.</i>	<i>31</i>
<i>Schema 10: Aktivierung zum Alkylierungsagens für die Synthese des Kryptand-Präkursoren.....</i>	<i>32</i>
<i>Schema 11: Mehrstufige Synthese zum zentralen Anilinring des Kryptanden.</i>	<i>32</i>
<i>Schema 12: Kondensation und Reduktion zum Präkursoren des Kryptanden in zwei Stufen. Reduktion mit an Aktivkohle adsorbiertem pyrophorem Eisen.</i>	<i>33</i>
<i>Schema 13: Cyclisierung zum Kryptanden über vierfache Alkylierung in hohen Verdünnungen.</i>	<i>34</i>

Schema 14: Vilsmeier-Haack-Synthese, Erzeugung des Formiminiumchlorids im ersten Schritt, elektrophile aromatische Substitution im zweiten Schritt und Hydrolyse des Imins zum Aldehyd in Schritt 3.	35
Schema 15: Umesterung zum Acetessigsäurebenzylester.	36
Schema 16: Michael-Addition von Acetylaceton an Methylacrylat.	36
Schema 17: Ablauf der Pyrrolbildung in der Eintopfsynthese.	36
Schema 18: Synthese der blockierten Pyrrol-2-carbonsäure oder des Gemisches aus Methylester und freier Säure.	37
Schema 19: Reaktionsweg zum benötigten α -H-Pyrrol.	37
Schema 20: Synthese des Kryptand-BODIPY-Konjugates.	38
Schema 21: Fehlgeschlagene Derivatisierungsversuche des Fluorophor-Kryptand-Konjugates.	39
Schema 22: Gefundenes Nebenprodukt der BODIPY Synthese.	43
Schema 23: Reduktive Methylierung von 3-Bromanilin mit Formaldehyd.	45
Schema 24: Reduktive Methylierung von 3-Nitroanilin und Reduktion zum Phenylendiamin.	46
Schema 25: Synthese des einfach N-blockierten 3-Phenylendiamins mit Linker-Einheit Tolylsäure.	47
Schema 26: Fehlgeschlagene Chan-Lam Variante über den Borsäurepinakolester.	47
Schema 27: Syntheseweg des Diaminoacridinfarbstoffes.	48
Schema 28: Kondensation zum Reaktivfarbstoff. Die Farben entsprechen dabei den beobachtbaren Fluoreszenzen in Lösung.	61
Schema 29: Kopplung des Säurechlorides 110 an DETA-Dextran.	65
Schema 30: Beobachtete Reaktion beim Versuch der Chinoxalinsynthese zu 126 mit der stattdessen erhaltenen Verbindung 115.	69
Schema 31: Kristallstruktur von Verbindung 115 in der Elementarzelle mit je 4 Molekülen und 4 Molekülen Kristallwasser. Wasserstoffbrücken als graue gestrichelten Linien.	69
Schema 32: Syntheseweg zum Nitrobenzimidazol 122 aus der geplanten Synthese von 121.	70
Schema 33: Durchgeführte Synthese zum DETA-Dextran 125 nach der patentierten Variante zu Dextranen mit benachbarten Aminen im Gerüst, die Wiederholungseinheiten sind bedingt durch die biologische Quell variabel. N, L und M beschreiben die Anzahl der Glucoseeinheiten im Polymer, die zusammen $N+L+M+4= 36$ im Durchschnitt beträgt.	72
Schema 34: Synthese der N,N-Dimethylamino-4-styrylbenzoesäure.	76
Schema 35: Synthese der DASB-DETA-Dextrane. $N+M+L= 32$ im Durchschnitt, $L>0$	77
Schema 36: Mögliche Ringöffnungen zum zweiten Übergangszustand.	88
Schema 37: Stimulus Antwort von Verbindung 132 im Fall von Wasser.	90
Schema 38: Mögliche Reaktion des Acridin-Konjugates 112 abhängig vom pH-Wert des Mediums.	91
Tabelle 1: Kryptandsynthese Optimierung über vier Parameter.	35
Tabelle 2: Berechnetes Absorptionsspektrum über TDDFT.	55
Tabelle 3: Grenzorbitale von Modellverbindung 107. Orbitalenergien in eV.	56
Tabelle 4: Berechnete Struktur und Grenzorbitale des Kaliumkomplexes von Verbindung 108. Orbitalenergien in eV.	57
Tabelle 5: Grenzorbitale des Komplexes aus Kryptand und Kaliumion.	60
Tabelle 6: Grenzorbitale und Struktur nach DFT-Rechnung des Sulfochlorides 110.	62
Tabelle 7: Dextran-Modifikationen und erreichte Substitutionsgrade, über $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. * Inklusive Pyridiniumsignale. **Reaktionszeit nur 6 Stunden statt 24 Stunden. ***mit Lithiumchlorid als Auxiliar.	73
Tabelle 8: Berechnete NMR-Verschiebungen der Intermediate.	83
Tabelle 9: Werte und Differenzen der Koordinaten nach beiden DFT-Methoden am Beispiel von TS2.	84
Tabelle 10: Bindungslängen nach QTAIM-Analyse.	86
Tabelle 11: Strukturen der QTAIM-Analyse mit Nummerierung der kritischen Punkte (KP).	87
Tabelle 12: Umlagerung 3, berechnetes IR-Spektrum des Übergangszustands.	154
Tabelle 13: Berechnete IR-Frequenzen Übergangszustand 1 via ORCA B3LYP/def2-DZV.	156
Tabelle 14: Berechnete IR-Frequenzen Übergangszustand 2 via ORCA B3LYP/def2-DZV.	157
Tabelle 15: Berechnete IR-Frequenzen Übergangszustand 3 via ORCA B3LYP/def2-DZV.	158
Tabelle 16: Koordinaten Triazakryptand-Kaliumion-Komplex B3LYP/def2-DZV, def2-J, RIJCOSX, grid2, tightscf.	161

Tabelle 17: Koordinaten DFT-Berechnung Triazakryptand 39 mit Natriumion, M06-2X/SapporoDZP2012.	162
Tabelle 18: Koordinaten DFT-Berechnung Verbindung 110.	163
Tabelle 19: Koordinaten DFT-Berechnung Verbindung 107, B3LYP/Def2-SVP (D3BJ).	164
Tabelle 20: Koordinaten DFT-Berechnung Verbindung 108 (mit Kaliumion), B3LYP/def2-SVP (D4), Tightopt. ...	166
Tabelle 21: Startkoordinaten für PES ttt2pm6-5-finalpos_charge dist_2 0—180/0—90.	167
Tabelle 22: Berechnete Energien der potentiellen Energiehyperfläche.	169
Tabelle 23: Übersicht berechnete Energien der Umlagerungsschritte in dgauss B88LYP/6-31G(d,p).	173
Tabelle 24: Koordinaten t-TTT, dgauss B88LYP/6-31G(d,p).	174
Tabelle 25: Übergangszustand 1, dgauss B88LYP/6-31G(d,p)	175
Tabelle 26: Übergangszustand 2 dgauss B88LYP/6-31G(d,p)	176
Tabelle 27: Übergangszustand 3 dgauss B88LYP/6-31G(d,p)	177
Tabelle 28: r-TTT Koordinaten.	178
Tabelle 29: Koordinaten rrt-TTT.	179
Tabelle 30: Koordinaten rtt-TTT.	180
Tabelle 31: Koordinaten t-TTT.	181
Tabelle 32: Koordinaten Übergangszustand 1 t-TTT zu rtt-TTT.	183
Tabelle 33: Koordinaten Übergangszustand 2 rtt-TTT zu rrt-TTT.	184
Tabelle 34: Koordinaten Übergangszustand 3, rrt-TTT zu r-TTT.	185
Tabelle 35: Parameter zu 39a, Triazakryptand•Natriumbromid•DCM.	186
Tabelle 36: Koordinaten 39a Triazakryptand•Natriumbromid•DCM.	187
Tabelle 37: Strukturparameter 39a, Triazakryptand•Natriumbromid•DCM.	189
Tabelle 38: Messparameter Einkristallröntgenbeugung Verbindung 72.	191
Tabelle 39: Koordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}} = (1/3) * \sum \sum i j a_i \cdot a_j \cdot a_{ij}$ für C,N,O; Koordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für H, sowie Wasserstoffbrücken für Verbindung 72.	192
Tabelle 40: Messparameter Einkristallröntgenbeugung Verbindung 110.	193
Tabelle 41: Koordinaten und Auslenkungsparameter für C,N,O (äquivalente) sowie H (isotrope) in Å für Verbindung 110.	194
Tabelle 42: Messparameter für Verbindung 122, 2-Methyl-5-nitrobenzimidazol•H ₂ O.	195
Tabelle 43: Koordinaten und Auslenkungsparameter für C,N,O (äquivalente) sowie H (isotrope) in Å für Verbindung 122, sowie Wasserstoffbrücken.	196
Tabelle 44: Messparameter für Verbindung 92.	197
Tabelle 45: Koordinaten und Auslenkungsparameter für C,N,O (äquivalente) sowie H (isotrope) in Å für Verbindung 92.	198
Tabelle 46: Messparameter für Verbindung 115.	199
Tabelle 47: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (Schweratome, Å ²), isotrope Auslenkungsparameter für Wasserstoffatome, sowie Wasserstoffbrücken von Verbindung 115.	200

