

MODULARE SYNTHESE
VON
DISKRETEN PORÖSEN ORGANISCHEN
KÄFIGVERBINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

Universität Ulm

vorgelegt von

Markus Willibald Schneider

aus Kleinnottersdorf

Ulm, 2015

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Joachim Ankerhold
Erstgutachter:	Prof. Dr. Michael Mastalerz
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Peter Bäuerle
Drittgutachter:	Prof. Dr. Arne Thomas
Tag der Promotionsprüfung:	14.04.2015

Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Ulm

*„Tu erst das Notwendige, dann das Mögliche
und plötzlich schaffst du das Unmögliche.“*

Franz von Assisi

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 2009 bis April 2013 im Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien an der Universität Ulm.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz für das interessante und herausfordernde Thema und die hervorragende Unterstützung bei theoretischen und praktischen Problemen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Peter Bäuerle danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe.

Ganz besonders gilt mein Dank auch den Lesern Hannelore Kast sowie Angelika und Bernhard Götz für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ein großer Dank geht an meine Kooperationspartner Herrn Dr. Oliver Presly und Frau Dr. Alexandra Griffin von der Firma Agilent Technologies für das Messen der Einkristallröntgenbeugungsdatensätze und an Herrn Dr. Holger Ott von der Bruker AXS GmbH sowie an Frau Prof. Dr. Iris M. Oppel von der RWTH Aachen für die Messungen und das Lösen der Kristallstrukturen. Herrn Lorenz G. Lechner danke ich für die Rasterelektronenmikroskopiebilder, Herrn Prof. Dr. Raphael Stoll und Herrn Hans-Jochen S. Hauswald für die Messung der ^{13}C -MAS-NMR Spektren sowie Herrn Prof. Siegfried R. Waldvogel und Herrn Malte Brutschy für die Ergebnisse der Quarzkristall-Mikrowaagenmessungen.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Institutsmitgliedern für die freundliche Atmosphäre und die Unterstützung bei jeglichen Problemen. Ein besonderer Dank gilt dabei meinen Laborkollegen und -kolleginnen Bernd Kohl, Gang Zhang, Sven Elbert, Hannelore Kast sowie Dr. Günther Götz für die Hilfe bei technischen Problemen.

Für die Messung zahlreicher Massenspektren möchte ich Dr. Markus Wunderlin danken und für das Starten der NMR-Messungen Dr. Sylvia Schmid und Dr. Stefan Haid sowie Ulrich Ziegler und Dr. Udo Werz für den NMR-Service. Ein herzlicher Dank gilt auch Bernhard Müller für die Messung der Röntgenstrukturen, Samuel Blessing für die Aufnahme von PXRDs und Cornelia Egger für zahlreiche Gassorptionsmessungen.

Zuletzt, aber im Besonderen, danke ich von ganzem Herzen meiner Familie für die großartige Unterstützung während all der vergangenen Jahre.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
1 Einleitung.....	1
1.1 Definition von porösen Materialien.....	1
1.2 Mikroporöse Netzwerkverbindungen.....	1
1.3 Diskrete Verbindungen.....	5
1.3.1 Metallorganische Käfigverbindungen.....	5
1.3.2 Organische Käfigverbindungen.....	6
1.3.3 Extrinsische versus intrinsische Mikroporosität.....	11
1.3.3.1 Extrinsisch poröse Materialien.....	13
1.3.3.2 Intrinsisch poröse Materialien.....	14
2 Aufgabenstellung.....	22
3 Theoretischer Teil.....	24
3.1 2,7,14-Triaminotriptycen als zentraler Baustein für den Aufbau von Käfigverbindungen.....	24
3.2 [4+6]-Käfigverbindungen.....	25
3.2.1 Synthese von Vorstufen für den Aufbau Peripherie-substituierter [4+6]- Käfigverbindungen.....	25
3.2.2 Synthese von [4+6]-Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Substituenten in der Peripherie.....	27
3.2.3 Nomenklatur von Käfigverbindungen.....	42
3.2.4 Heteroatomsubstituenten in der Peripherie von [4+6]-Käfigverbindungen.....	43
3.2.5 Veränderung der Polarität im Inneren der [4+6]-Käfigverbindung.....	46
3.2.5.1 Direkte Synthese von endo-modifizierten Käfigverbindungen.....	46
3.2.5.2 Postfunktionalisierung von Käfigverbindungen.....	51
3.2.6 Fixierung der [4+6]-Käfigverbindung durch Reduktion der Iminbindungen und Modifikationen am Käfiggerüst.....	57
3.2.7 Einfluss der Flexibilität und Einschränkung der Reversibilität auf die Käfigsynthese.....	61

3.2.7.1	Synthese einer flexiblen [4+6]-Käfigverbindung.....	61
3.2.7.2	Einschränkung der Reversibilität der Bindung durch die Bildung von Ketiminen.....	63
3.2.8	[4+6]-Käfigverbindung mit exo-gerichteten Hydroxylgruppen.....	65
3.2.9	Vergrößerung der Kavität von [4+6]-Käfigverbindungen	70
3.3	Synthese einer [8+12]-Käfigverbindung.....	77
3.4	[2+3]-Käfigverbindungen	79
3.4.1	Synthese von verschiedenen Bissalicylaldehydvorstufen	80
3.4.2	Synthese von [2+3]-Käfigverbindungen mit unterschiedlich großen Kavitäten im Käfiginneren	84
3.4.3	Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Funktionalitäten im Molekül	97
3.5	Eigenschaften von Käfigverbindungen.....	103
3.5.1	Theorie zur Bestimmung der Oberfläche von porösen Materialien	103
3.5.1.1	Definitionen.....	103
3.5.1.2	Theorie nach Langmuir	106
3.5.1.3	Theorie nach Brunauer-Emmett-Teller (BET)	108
3.5.1.4	<i>t</i> -Plot Methode.....	110
3.5.1.5	NLDFT-Methode.....	111
3.5.2	Thermogravimetrische Analyse der Käfigverbindungen	112
3.5.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Käfigverbindungen durch Stickstoffsorptionsmessungen.....	115
3.5.3.1	Oberflächenbestimmung der [4+6]-Käfigverbindungen	115
3.5.3.2	Messung der spezifischen Oberfläche innenfunktionalisierter [4+6]- Käfigverbindungen.....	130
3.5.3.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche von [2+3]-Käfigverbindungen.....	135
3.5.4	Adsorptionsverhalten der Käfigverbindungen gegenüber anderen Gasen wie CO ₂ , CH ₄ und H ₂	144
4	Zusammenfassung	153
5	Summary	156
6	Experimenteller Teil.....	159

6.1	Allgemeine Anmerkungen	159
6.1.1	Reaktionskontrolle und Trennmethoden	159
6.1.2	Geräte	159
6.1.3	Lösungsmittel und Reagenzien	162
6.2	Synthese	166
6.2.1	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	166
6.2.2	Iminkondensations- und weiterführende Reaktionen.....	215
6.2.2.1	Modellverbindungen	215
6.2.2.2	Synthese von Käfigverbindungen	221
6.2.2.2.1	[4+6]-Käfigverbindungen.....	221
6.2.2.2.2	[2+3]-Käfigverbindungen.....	250
7	Anhang	259
8	Abkürzungsverzeichnis	264
9	Literatur.....	267

1 Einleitung

1.1 Definition von porösen Materialien

Poröse Materialien sind sowohl in der Natur als auch in der Technik von großer Bedeutung. Für die Wasserdurchlässigkeit und -speicherung eines Bodens ist seine Porosität maßgebend. Im täglichen Leben werden poröse Materialien als Schaumstoffe zur Wärme- und Schallisolierung oder als Ionenaustauscher in Waschmitteln verwendet.^[1] Darüber hinaus werden sie in der heterogenen Katalyse und in der Gasspeicherung und -trennung eingesetzt.^[2] Die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) teilt poröse Materialien in drei Gruppen ein: Ist die Porenweite größer als 50 nm wird von einem makroporösen Material gesprochen, bei Porenweiten zwischen 2-50 nm handelt es sich um ein mesoporöses Material und bei kleiner 2 nm um ein mikroporöses Material.^[3] Im Weiteren Verlauf werden die mikroporösen Materialien näher betrachtet.

1.2 Mikroporöse Netzwerkverbindungen

Zu den bekanntesten Vertretern dieser Gruppe zählen Zeolithe,^[4] metallorganische Gerüstverbindungen (engl.: metal organic frameworks, MOFs),^[5] kovalent gebundene organische Gerüstverbindungen (engl.: covalent organic frameworks, COFs)^[6] und organische Polymere.^[7]

Zeolithe sind hochgeordnete kristalline Alumosilikate, welche aus einem starren dreidimensionalen Netzwerk bestehend aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut sind, die Hohlräume von definierter Größe enthalten. Ein Beispiel dafür ist das Y-Zeolith mit einer spezifischen Oberfläche von $904 \text{ m}^2/\text{g}$,^[8] das im Bereich des Hydrocrackens seit den sechziger Jahren als Katalysator eingesetzt wird.^[9] Zwölf SiO_4 -Tetraeder bilden beim Y-Zeolith einen Hohlraum mit einem Durchmesser von 7.4 \AA aus.^[2c]

1995 führten Yaghi et al. die Substanzklasse der MOFs ein.^[10] MOFs sind kristalline, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindungen und werden meist aus starren multifunktionellen organischen Liganden und Metallionen oder -clustern aufgebaut. Die organischen Liganden entsprechen Brückeneinheiten, die an einen Vernetzungspunkt oder Knoten geknüpft sind. Diese Knotenpunkte werden von den Metallionen oder -clustern gebildet.^[5] Erst kürzlich wurde von Farha und Mitarbeitern die metallorganische Gerüstverbindung **1** (NU-110E) vorgestellt, welche durch die Aktivierung mit superkritischem Kohlenstoffdioxid eine Oberfläche

von 7140 m²/g erreicht (Abbildung 1).^[11] Dies ist der bisher höchste publizierte Wert in der Literatur für ein poröses Material. NU-110E wird solvothermal aus dem organischen Liganden 1,3,5-Tris[[(1,3-carbonsäure-5-(4-ethynyl)phenyl)ethynyl]phenyl]benzol **2** und Kupfer(II)nitrat hergestellt.

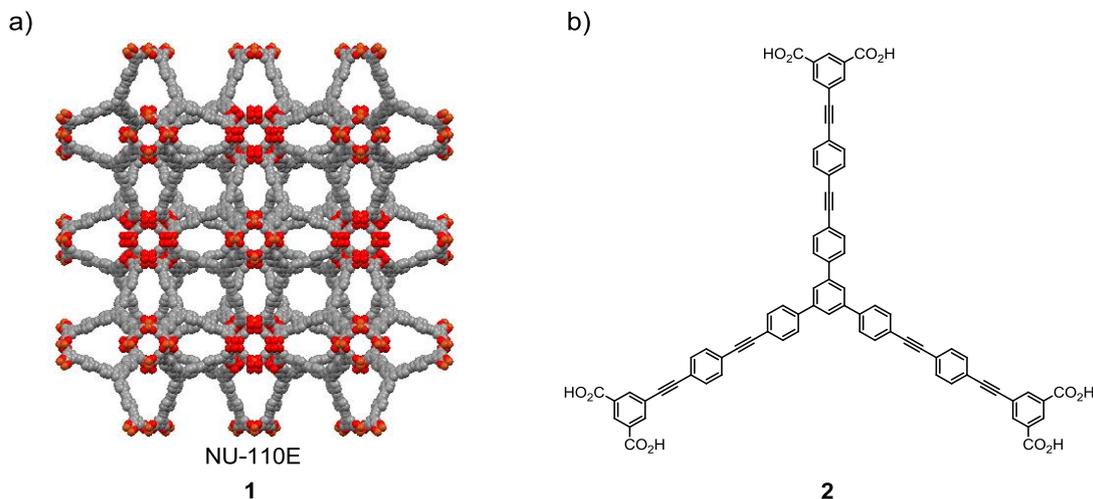
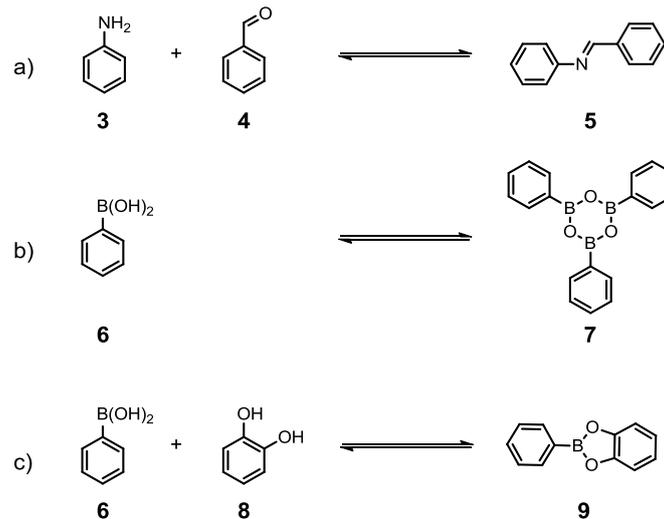


Abbildung 1: a) Kristallstruktur des MOFs NU-110E **1**; b) Organischer Ligand für die MOF Synthese.^[11]

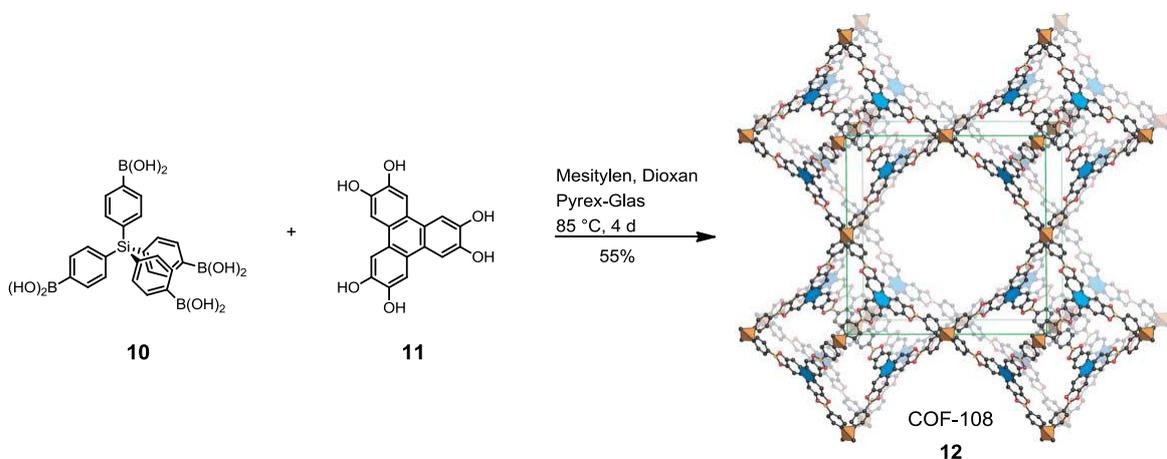
Neben der hohen Porosität haben metallorganische Gerüstverbindungen definierte Porengrößen, die durch die Wahl des Liganden einstellbar sind. Außerdem zeichnen sie sich durch eine gute thermische Stabilität aus, wodurch sie eine breite industrielle Anwendung finden.^[12]

2005 wurde zum ersten Mal, ebenfalls von Yaghi et. al, die Gruppe der kristallinen kovalent gebundenen organischen Gerüstverbindungen (COFs) beschrieben.^[6] Eine Besonderheit der COFs ist, dass sie nur aus leichten Elementen (C, H, O, B, N, Si) bestehen. Für die Synthese von COFs wird meist der Ansatz der dynamisch kovalenten Chemie (engl.: dynamic covalent chemistry, DCC) verwendet.^[13] Durch das von Jean-Marie Lehn eingeführte Konzept wird die reversible Bindungsbildung (z.B. zu Iminen **5**, Boroxinringen **7**, Boronsäureestern **9**, Disulfiden oder durch Alkenmetathese) ausgenutzt, wodurch sich Bindungen ausbilden, dann brechen und sich schließlich wieder neu ausbilden können (Schema 1). Somit bildet sich das thermodynamisch stabilste Produkt aus einer Vielzahl an möglichen Produkten, welche sich in der virtuellen kombinatorischen Bibliothek (engl.: virtual combinatorial library, VCL) befinden.^[13]



Schema 1: Beispiele für Bindungsmotive zum Aufbau von COFs: a) Imin; b) Boroxinring; c) Boronsäureester.

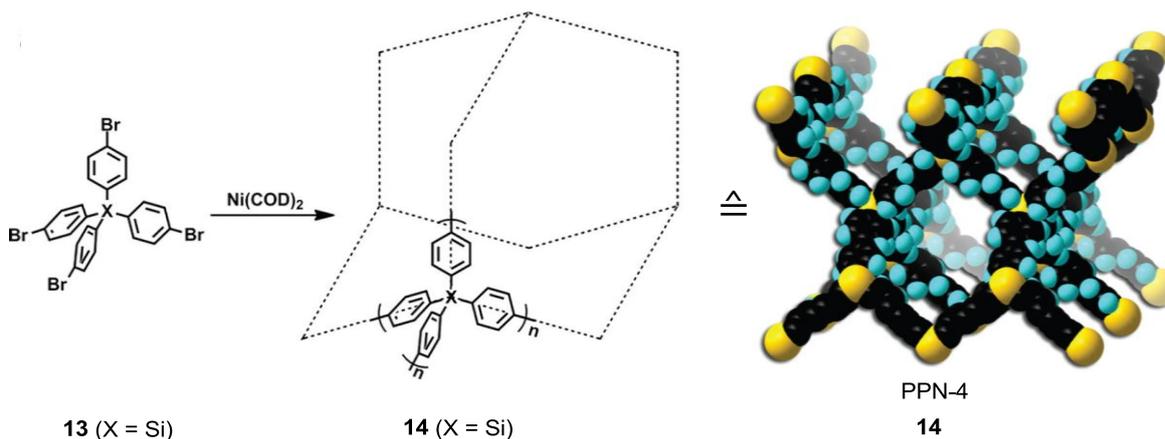
Durch Veränderung der Reaktionsparameter (Temperatur, Lösungsmittel, pH-Wert, Templat) kann die Produktbildung hin zu einem bestimmten Mitglied der VCL dirigiert werden. Für die Synthese von COFs werden Lösungsmittel mit einer geringen Eduktlöslichkeit zur Verlangsamung der Kondensationsreaktion bevorzugt, um eine möglichst gleichmäßige Struktur zu erhalten. Die Reversibilität der Bindungsbildung ist zudem von Vorteil, weil das System dadurch in der Lage ist, sich selbst zu „heilen“ und Defekte zu minimieren.^[12] Dadurch sind COFs in guten Ausbeuten und mit geordneten Strukturen zugänglich. Wird Tetra(4-dihydroxyborylphenyl)silan **10** als Edukt verwendet, bildet sich im Lösungsmittelgemisch Mesitylen/Dioxan COF-103 mit Boroxinringen als Bindungsmotiv. Bei der Co-Kondensation von **10** und **11** finden sich beide Bindungsmotive im erhaltenen dreidimensionalen Netzwerk **12** (COF-108) mit einer Ausbeute von 55% wieder (Schema 2).^[14]



Schema 2: Synthese von **12** (COF-108) durch Co-Kondensation von **10** und **11**. "From H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268-272. Reprinted with permission from AAAS."

Die spezifische Oberfläche nach BET von 4210 m²/g für COF-103 ist zwar geringer als für MOF NU-110E, aber dennoch vergleichbar mit den besten Werten für Oberflächen von MOFs (zum Vergleich: MOF-177^[8b] mit 4500 m²/g). Darüber hinaus hat COF-108 mit 0.17 g/cm³ die geringste Dichte aller kristallinen Materialien (zum Vergleich: MOF-177 mit 0.42 g/cm³).

Als weitere Gruppe der mikroporösen Netzwerkverbindungen sind die organischen Polymere zu nennen, zu welchen auch die COFs zählen, neben Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs), konjugierten mikroporösen Polymeren (CMPs), quervernetzten Polymeren (HCPs) und porösen aromatischen Netzwerken (PAFs).^[7] Der Unterschied zwischen porösen organischen Polymeren und COFs ist zum einen, dass COFs mikrokristallin sind, wogegen organische Polymere meist amorph vorliegen mit der Ausnahme einiger weniger Beispiele, welche in organischen Lösungsmitteln löslich sind.^[15] Zum anderen ist die Bindungsbildung bei COFs reversibel im Gegensatz zur Irreversibilität bei den Polymeren. Daher werden sie als eigenständige Gruppe betrachtet. Die interessantesten unter den mikroporösen organischen Polymeren sind die PAFs, da sie sehr hohe spezifische Oberflächen für amorphe Materialien aufweisen. Zhou und Mitarbeiter synthetisierten ausgehend von Tetrakis-(4-bromophenyl)silan **13** mit Hilfe einer optimierten Yamamoto-Homokupplung das Polymer **14** (PPN-4) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 6461 m²/g (Schema 3). Zusätzlich zur großen Oberfläche ist PPN-4 in der Lage 2121 mg/g (212 Gew.-%) Kohlenstoffdioxid bei 50 bar und 295 K zu adsorbieren und besitzt ebenfalls eine sehr hohe Wasserstoffspeicherkapazität von 158 mg/g (13.6 Gew.-%) bei 80 bar und 77 K.^[16]



Schema 3: Synthese von PPN-4. Mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben aus Lit [16].

1.3 Diskrete Verbindungen

1.3.1 Metallorganische Käfigverbindungen

Poröse Materialien bestehen nicht nur aus ausgedehnten Netzwerken wie MOFs, COFs oder Polymeren, sondern können auch aus diskreten Molekülen aufgebaut sein. Ein ähnlicher Ansatz wie bei MOFs wird für die Synthese von supramolekularen Käfigverbindungen (u.a. metallorganischen Polyedern (MOPs)) angewendet.^[17] Für die Synthese werden starre Liganden und Metallionen mit definiertem Koordinationsverhalten (beispielsweise: Pd, Pt, Ni, Co, Cu) ausgewählt, um dreidimensionale Strukturen mit definierten Hohlräumen und Funktionalitäten zu erhalten.^[13d, 17b, 18] Obwohl die supramolekularen Käfigverbindungen Hohlräume im Käfiginneren aufweisen, werden die wenigsten Verbindungen desolvatisiert und durch Gassorptionsmessungen auf ihre Porosität untersucht. Trotzdem finden sich Werte für spezifische Oberflächen in der Literatur, insbesondere bei MOPs. Für MOP-28 ist eine spezifische BET-Oberfläche von 914 m²/g beschrieben.^[19] Supramolekulare Käfigverbindungen werden dagegen oft als funktionale molekulare Reaktionskolben eingesetzt.^[20] Dadurch können inerte Reaktionspartner wie Triphenylen oder Perylen bei einer Diels-Alder-Reaktion beispielsweise mit einem Maleinimidderivat innerhalb der Käfigverbindung zur Reaktion gebracht werden (Abbildung 2). Nitschke et al. zeigten, dass es möglich ist, weißen Phosphor im Inneren einer metallorganischen Käfigverbindung zu stabilisieren.^[21]

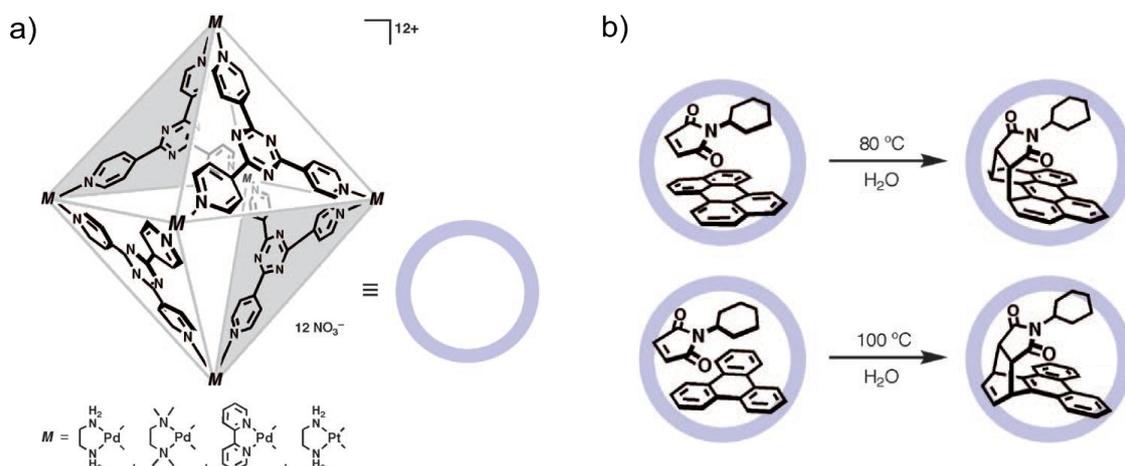
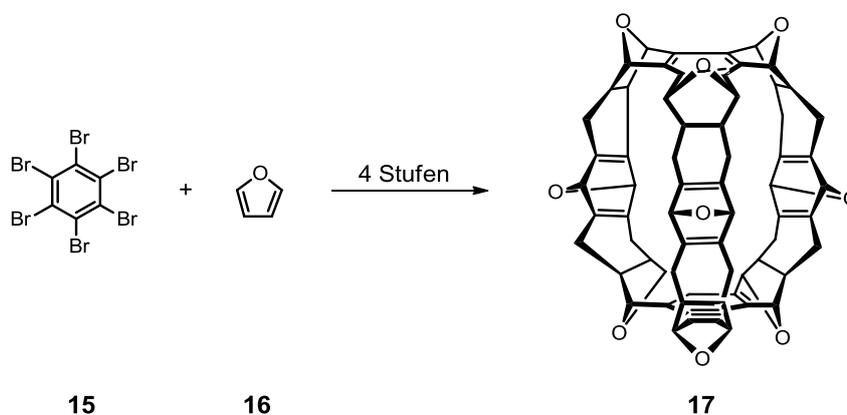


Abbildung 2: a) Oktaedrischer Koordinationskäfig; b) Diels-Alder-Reaktion von typischerweise inerten Arenen mit einem Maleinimid innerhalb des oktaedrischen Koordinationskäfigs. Mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben aus Lit [20].

1.3.2 Organische Käfigverbindungen

Supramolekulare Käfigverbindungen sind in hohen Ausbeuten aus einfachen Vorstufen durch Selbstorganisation zugänglich. Käfigverbindungen, die ausschließlich aus kovalenten Bindungen aufgebaut sind, finden sich dagegen seltener. Gründe dafür sind die irreversible Bindungsbildung und die oft erforderlichen mehrstufigen Syntheseschritte, weshalb die Verbindungen nur in einer geringen Gesamtausbeute zugänglich sind. Trinacren **17** beispielsweise ist in vier Stufen ausgehend von Hexabrombenzol **15** und Furan **16** in einer Gesamtausbeute von kleiner als 0.01% synthetisierbar (Schema 4).^[22]

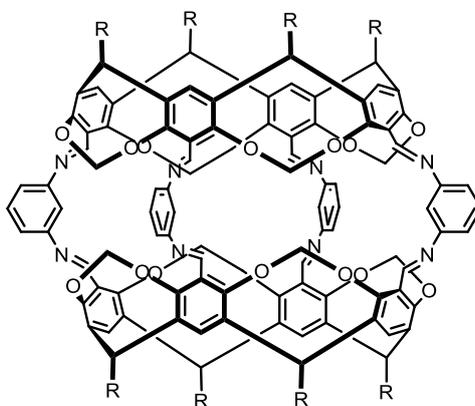


Schema 4: Synthese von Trinacren **17**.^[22]

Trotz der sehr niedrigen Gesamtausbeuten dieser organischen Käfigverbindungen werden sie zur Verwendung als Wirtsmoleküle hergestellt. Sie dienen als Rezeptoren für organische Gastmoleküle wie Kohlenwasserstoffe^[23], Kohlenhydrate^[24] und Steroide^[25] oder werden als Sensoren für die Erkennung von Anionen wie Nitraten^[26] und Fluoriden^[27] verwendet.^[13d]

Nach Einführung des Konzepts der DCC Ende der 90er Jahre war es möglich, organische Käfigverbindungen in hohen Ausbeuten und aus einfach zugänglichen Edukten in nur einem Syntheseschritt (Eintopf-Reaktion) zu synthetisieren. Am häufigsten findet sich für den Aufbau einer rein organischen Käfigverbindung das Bindungsmotiv der reversiblen Iminbindung. Außerdem werden Boronsäureester,^[28] Disulfidbindungen,^[29] Alkenmetathesen,^[30] die Resorcin-Aldehyd-Kondensation oder eine Kombination aus zwei Bindungsmotiven^[31] zur Synthese von Käfigverbindungen verwendet.^[13d] Erst durch die Kombination von DCC und metallocupramolekularer Chemie war es Stoddart et al. möglich, die Synthesen der borromäischen Ringe^[32] und der salomonischen Knoten^[33] zu verwirklichen. Ohne die dynamisch kovalente Chemie wären solche dreidimensionalen Molekültopologien nicht realisierbar gewesen.^[34]

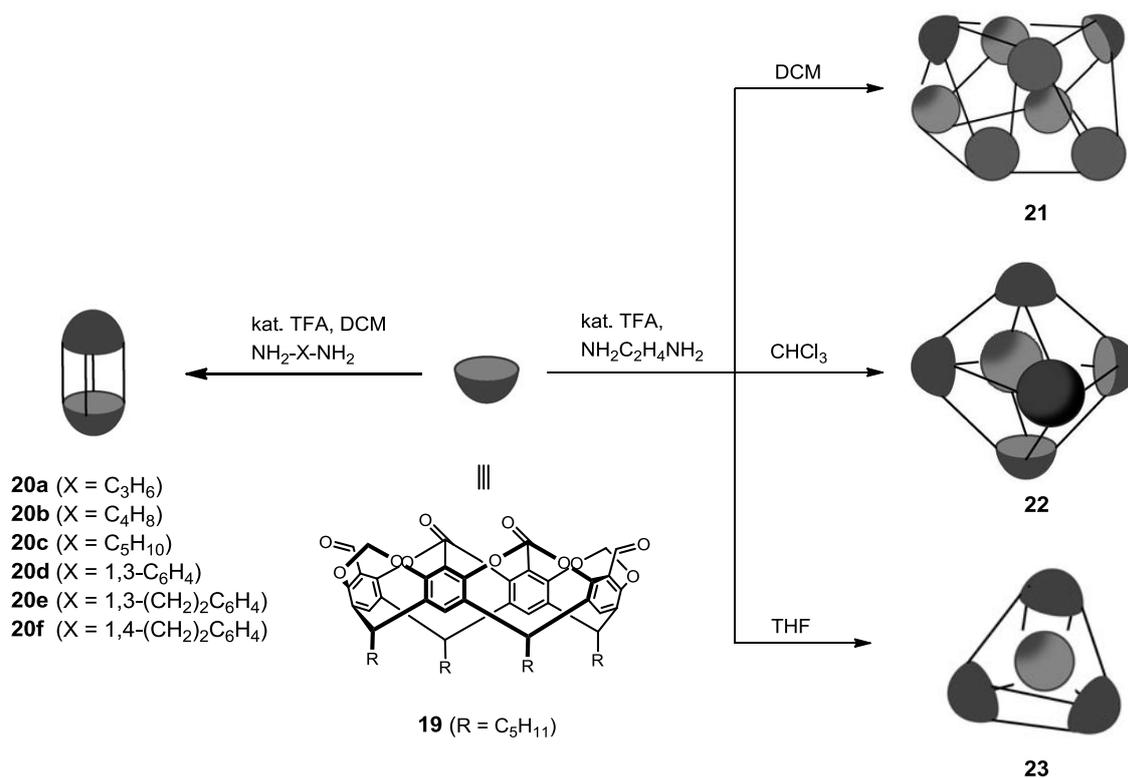
Schon vor der Einführung der DCC synthetisierten Cram und Quan 1991 den Hemicarceranden **18** durch eine achtfache Iminkondensationsreaktion ausgehend von vier 1,3-Diaminobenzolmolekülen mit zwei Resorcinarenmolekülen (Abbildung 3).^[35] Im weiteren Verlauf der Arbeit werden solche Reaktionen als [4+2]-Kondensationen bezeichnet, wobei die erste Zahl die Anzahl der Moleküle mit Amingruppen und die zweite Zahl die Anzahl der Moleküle mit Aldehydgruppen beschreibt, die für den Aufbau der Käfigverbindung benötigt werden. Die Verbindung **18** wurde nach einer viertägigen Reaktionszeit bei 65 °C in einer Ausbeute von 45% erhalten. Zunächst modifizierte Kaifer et al. diese Reaktion so, dass sie durch Zusatz von Magnesiumsulfat bei Raumtemperatur durchgeführt werden konnte.^[36] Durch die Addition von Trifluoressigsäure (TFA) war es anschließend sogar möglich, die Reaktionszeit auf 60 Minuten bei Raumtemperatur zu reduzieren.^[37]



18 (R = C₂H₄Ph)

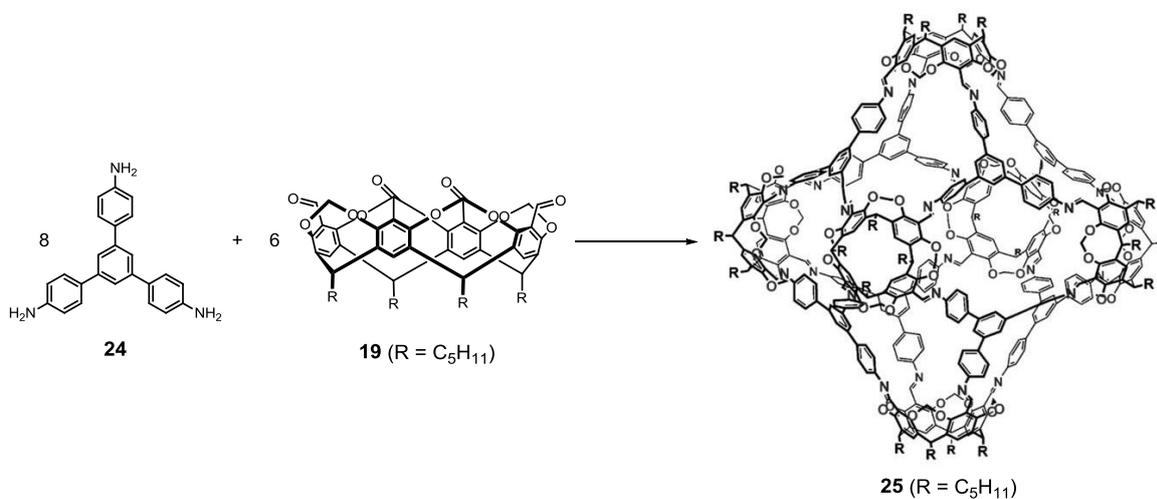
Abbildung 3: Hemicarcerand synthetisiert durch eine achtfache Iminkondensationsreaktion.^[35]

Warmuth und Mitarbeiter synthetisierten aus einem ähnlichen Resorcinaren **19**, bei dem die Reste Pentylgruppen anstelle der Phenylethylgruppen sind und 1,2-Diaminoethan im Lösungsmittel Chloroform durch Zugabe einer katalytischen Menge von TFA die oktaedrische Käfigverbindung **22** (Schema 5).^[38] Indem sie als einzige Komponente der Reaktion das Lösungsmittel variierten, waren sie in der Lage die dynamische Natur der Bindungsbildung zu zeigen. In Chloroform bildete sich ein oktaedrischer (**22**), in THF ein tetraedischer (**23**) und in Dichlormethan ein quadratisch-antiprismatischer Nanokäfig (**21**).^[39] Wurde anstelle des 1,2-Diaminoethan ein anderes Diamin mit längeren Ketten (Diaminopropan, Diaminobutan oder Diaminopentan) oder mit Phenylgruppen (Diaminobenzol, Phenylendimethylamin) verwendet, so entstanden die [4+2]-Hemicarceranden **20a-f**.^[13d, 38-40]



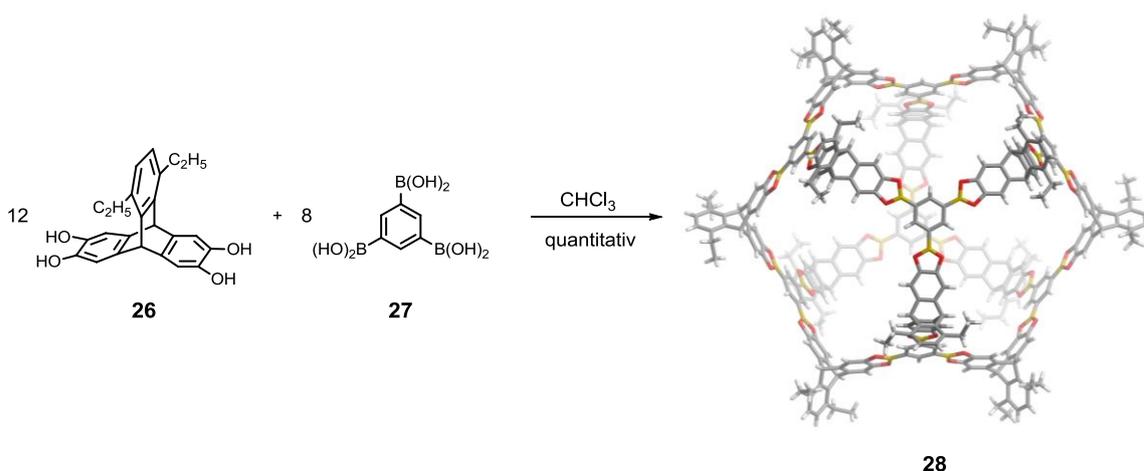
Schema 5: Synthese von verschiedenen Käfigverbindungen in Abhängigkeit des Lösungsmittels und die Bildung von [4+2]-Hemicarceranden aus **19** mit verschiedenen Diaminen.^[38-39] Mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben aus Lit [13d].

Die Arbeitsgruppe von Warmuth konnte durch die modulare Synthese des Resorcinarens **19** mit dem *D*_{3h}-symmetrischen 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol **22** ein [8+6]-Kondensationsprodukt isolieren, das die Form eines Rhombikuboktaeders aufweist (Schema 6). Der solvodynamische Durchmesser von **24** wird anhand von DOSY-NMR-spektroskopischen Messungen auf 3.9 nm geschätzt. Das Hohlraumvolumen, berechnet aus einem MM3-optimierten Modell mit einem Innendurchmesser von etwa 3 nm, beträgt 4700 Å³.^[41]



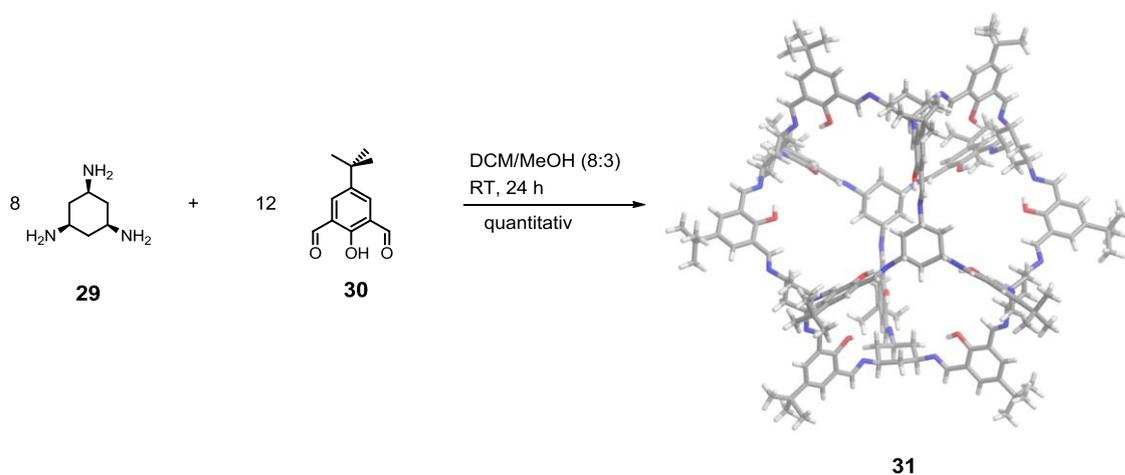
Schema 6: Synthese des Rhombikuboktaeders **25** durch eine [8+6]-Iminkondensationsreaktion. Mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben aus Lit [41].

Mastalerz et al. beschreiben die Synthese von zwölf Tetraol- **26** mit acht Triboronsäuremolekülen **27** zum Kuboktaeder **28** (Schema 7). Dabei werden in einem Syntheseschritt 24 neue Bindungen geknüpft. Aus DOSY-NMR-spektroskopischen Messungen wurde für **28** ein solvodynamischer Durchmesser von 2.54 nm berechnet. Obwohl dieser Wert im Vergleich zum Rhombikuboktaeder **25** niedriger ist, ergibt sich aus dem AM1-optimierten Modell von **28** für das Hohlraumvolumen mit 8277 \AA^3 ein fast doppelt so großer Wert. Darüberhinaus wurde nach Entfernung des Lösungsmittels ein stabiles poröses Material von **28** mit einer BET-Oberfläche von $3758 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten.^[42]



Schema 7: Synthese des Kuboktaeders **28** durch eine [12+8]-Kondensationsreaktion.^[42]

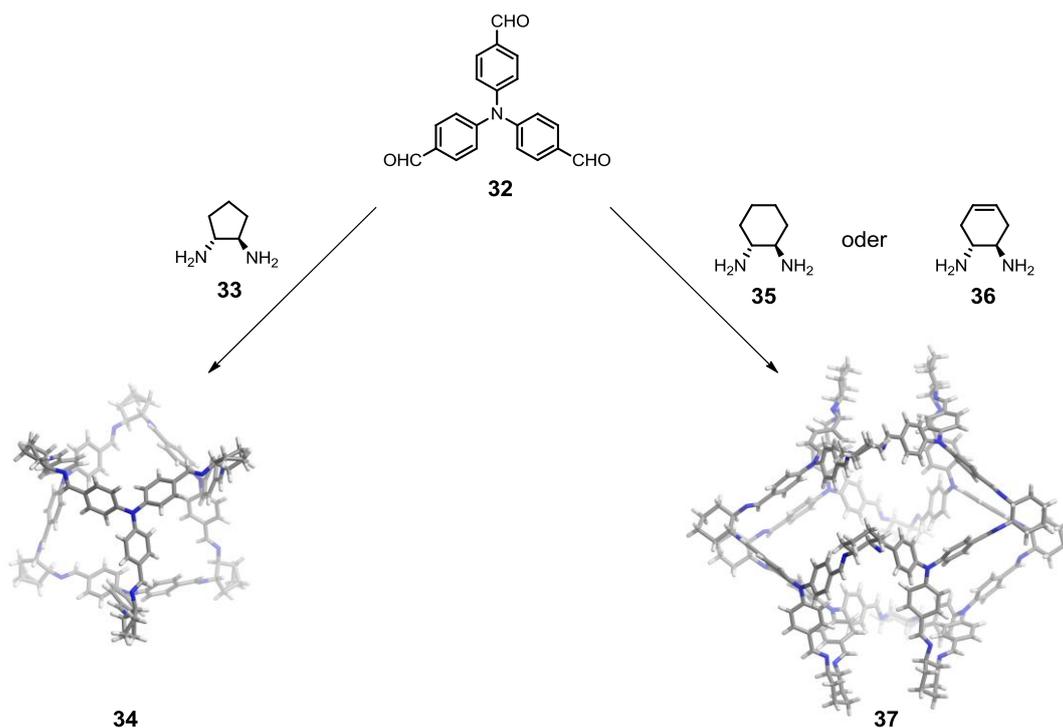
Sowohl die Arbeitsgruppen von Gawroński^[43] als auch von Cooper^[44] beschreiben ebenfalls, wie Mastalerz, die Synthese einer [12+8]- bzw. [8+12]-Kondensationsreaktion zu einer Käfigverbindung. Allerdings sind die Käfigverbindungen aus reversibel gebildeten Iminbindungen und nicht aus Boronsäureestern aufgebaut. Die Käfigverbindung **31** von Gawroński und Mitarbeitern wird aus den zwei einfach zugänglichen Edukten *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan (**29**) und dem Salicyldialdehyd **30** durch Rühren bei Raumtemperatur in dem Lösungsmittelgemisch DCM:Methan (8:3) in quantitativer Ausbeute hergestellt (Schema 8). Die kristalline Struktur der entstandenen Käfigverbindung wird zur O_h Symmetriegruppe gezählt. Käfigverbindung **31** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ und weist eine S_4 -Symmetrie auf. Das Hohlraumvolumen im Käfiginneren ist mit einem berechneten Wert von 2679 \AA^3 um den Faktor drei kleiner als bei dem Kuboktaeder **28**. Die quantitative Ausbeute der hochsymmetrischen Käfigverbindung **31** führen Gawroński et al. darauf zurück, dass der Entropieanteil der Symmetrie in reversiblen Reaktionen die treibende Kraft für die Bildung ist.^[43]



Schema 8: [8+12]-Iminkondensation zu der hochsymmetrischen Käfigverbindung **31**.^[43]

Die [12+8]-Käfigverbindungen der Arbeitsgruppe Cooper werden durch die Kondensationsreaktion des flexiblen Trialdehyds **32** mit einem chiralen Cyclohexan- bzw. Cyclohexendiamin **35** oder **36** in Ausbeuten zwischen 85-90% synthetisiert (Schema 9).^[44] Beide Käfigverbindungen kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $P2_13$ und haben eine tetraedrische T -Symmetrie. Die Untersuchung beider isostrukturellen [12+8]-Käfigverbindungen auf ihre Gassorptionseigenschaften ergab, dass das kristalline Material nach Entfernen des Lösungsmittels amorph wird und nicht mehr in der Lage ist, Stickstoff bei 77 K zu adsorbieren. Aus Molekulardynamik- und DFT-D3-Berechnungen geht hervor, dass die Käfige kollabieren und somit keine zugänglichen Poren mehr für die Adsorption von Stickstoffmolekülen bei 77 K vorhanden sind.

Wird anstelle der Cyclohexan- bzw. Cyclohexendiamine **35** oder **36** das Cyclopentandiamin **33** mit dem Trialdehyd **32** umgesetzt, so ist das thermodynamisch stabilste Produkt eine kleinere [6+4]-Käfigverbindung. Diese bleibt im Gegensatz zu den größeren [12+8]-Käfigverbindungen nach der Entfernung des Lösungsmittels formstabil und weist eine spezifische Oberfläche nach BET von $1333 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.^[45]



Schema 9: Modulare Synthese zu verschiedenen Käfigverbindungen.^[44-45]

Durch experimentelle Daten und den daraus abgeleiteten übereinstimmenden theoretischen Berechnungen konnten Cooper et al. einen Zusammenhang zwischen der Größe der entstehenden Käfigverbindung und der dazu verwendeten Diaminalkyl-Vorstufe ermitteln. Bei der Reaktion von 1,3,5-Triformylbenzol mit endständigen Diaminalkylen ist bei einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen (1,2-Diaminoethan, 1,4-Diaminobutan) die resultierende [4+6]-Käfigverbindung thermodynamisch bevorzugt, wogegen bei einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen (1,3-Diaminopropan, 1,5-Diaminopentan) die [2+3]-Käfigverbindung energetisch begünstigt ist.^[46] Durch ein anderes Experiment konnten Mukherjee und Mitarbeiter zeigen, dass sich aus einer Mischung von zwei unterschiedlichen Triaminen und zwei unterschiedlichen Dialdehyden, trotz der vielen Variationsmöglichkeiten, ausschließlich zwei spezifische Käfigverbindungen bilden.^[47]

1.3.3 Extrinsische versus intrinsische Mikroporosität

Poröse Materialien, welche aus diskreten Molekülen bestehen, können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Bei den extrinsisch porösen Materialien besitzt das Molekül selbst keine vordefinierten Hohlräume oder inneres freies molekulares Volumen. Die intrinsisch porösen Materialien dagegen bestehen meist aus rigiden Molekülen mit formtreuen Hohlräumen. Beispiele dafür sind Käfigverbindungen, aber auch Calixarene^[48] und Cucurbiturile.^[49] In der Literatur finden sich sehr viele

Kristallstrukturen potenzieller Kandidaten mit einer extrinsischen Porosität. Allerdings wurden bis jetzt nur wenige Verbindungen auf ihre permanente Porosität nach der Entfernung des Lösungsmittels untersucht. Denn entfernt man das Lösungsmittel aus dem porösen Clathrat, so gibt es drei Möglichkeiten für das kristalline Material (Abbildung 4, links):

Die Porenstruktur kollabiert und es bildet sich ein amorphes Material, welches nicht mehr porös ist (A). Eine Ausnahme bilden amorphe trinukleare Nickel-Salphen-Derivate von MacLachlan.^[50] Durch raumausfüllende Substituenten kommt es zu einer ineffizienten Packung, wodurch BET-Oberflächen von bis zu 499 m²/g erreicht werden. Ein weiteres nicht poröses Material bildet sich durch die Minimierung der Hohlräume, mit dem Resultat einer dichteren Packung (B). Nur wenn die Struktur erhalten bleibt, wie auf dem Weg C, bildet sich ein permanent poröses Material.

Bei Käfigverbindungen, also Verbindungen mit intrinsischer Porosität verhält es sich anders. Wird das kristalline poröse Clathrat desolvatisiert, so gibt es wiederum die drei bereits besprochenen Möglichkeiten (Abbildung 4, rechts). Entweder es bildet sich eine dichtere Packung (E), das Material wird amorph (D) oder die Struktur bleibt erhalten (F). Bei allen drei polymorphen Strukturen kann das Material aufgrund des definierten Hohlraums im Inneren der Moleküle permanent porös sein.

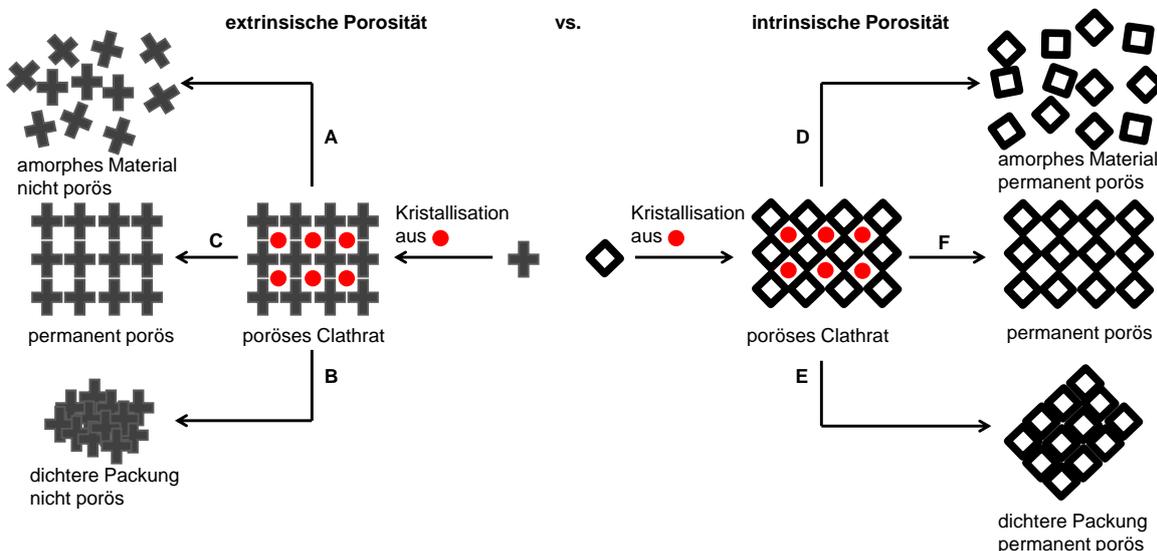


Abbildung 4: links: Bildung eines extrinsisch porösen Clathrats und die Möglichkeiten für das Material nach Entfernung des Lösungsmittels: A) Es bildet sich ein nichtporöses amorphes Material, B) eine dichtere kristalline Packung (nicht porös) oder C) ein extrinsisch permanent poröses Material. Rechts: Bildung eines intrinsisch porösen Clathrats mit ebenfalls drei Möglichkeiten, wobei alle Polymorphe permanent porös sein können. D) Bildung eines amorphen Materials, E) einer dichteren Packung oder F) Strukturerhaltung.^[51]

1.3.3.1 Extrinsic poröse Materialien

Eines der ersten Beispiele für ein poröses Material, bestehend aus diskreten Molekülen, ist das extrinsisch poröse Tris(*o*-phenylendioxy)cyclophosphazen (TPP) **38** (Abbildung 5). Obwohl die hexagonale Kristallstruktur von TPP bereits 1964 von Allcock und Siegel publiziert wurde,^[52] dauerte es noch bis zum Jahr 2000, bis Sozzani und Mitarbeiter mit Hilfe der ¹²⁹Xe-NMR Spektroskopie herausfanden, dass bei der Entfernung der eingeschlossenen Benzol-Lösungsmittelmoleküle unter milden Bedingungen (75 °C und 10⁻² Torr) die kanalartigen Hohlräume im Kristallgitter vollständig erhalten bleiben (kinetisches Polymorph).^[53] Wird das Lösungsmittel dagegen bei höheren Temperaturen entfernt, bildet sich das thermodynamisch stabilere, dichter gepackte kristalline Polymorph, welches nicht porös ist. Die Arbeitsgruppe von Hulliger ermittelte für das poröse kinetische TPP-Polymorph eine spezifische Oberfläche nach Langmuir von 240 m²/g.^[54] Darüberhinaus adsorbiert das Material von **38** 4.3 Gew.-% an CO₂ und 0.6 Gew.-% an CH₄ bei 800 mbar und 298 K.^[55] Atwood et al. fanden heraus, dass durch einen äußeren Stimulus, der Adsorption von CO₂, das nichtporöse kristalline Polymorph von TPP in das hexagonale poröse kristalline Polymorph mit eindimensionalen Kanälen im Festkörper transformiert werden kann.^[56]

Ein zweites diskretes Molekül mit extrinsischer Porosität ist das kristalline Material von 3,3',4,4'-Tetrakis(trimethylsilylethynyl)biphenyl (TTEB) **39** (Abbildung 5). Auf der Suche nach potenziellen Kandidaten mikroporöser Kristalle griffen McKeown und Mitarbeiter auf die Kristallstrukturdatenbank in Cambridge (Cambridge Structure Database, CSD) zurück, unter Berücksichtigung der folgenden Kriterien: 1) Die kalkulierte Dichte der Kristallstruktur sollte unter 0.9 g/cm³ liegen; 2) Die Verbindung sollte hauptsächlich aus starren aromatischen Molekülen bestehen, um Stabilität zu gewährleisten; und 3) Die vorhandenen Poren sollten einen Durchmesser kleiner als 10 Å haben, damit die Gasadsorption über relativ starke Multi-Wand-Wechselwirkungen stattfinden kann. Für TTEB trafen die Bedingungen zu, es wurde als geeigneter Kandidat ausgewählt und synthetisiert. Obwohl sich nach der Entfernung des Lösungsmittels das Volumen der Einheitszelle um 2% verkleinert, bleibt die kanalartige Struktur erhalten und eine spezifische BET-Oberfläche für TTEB von 278 m²/g wurde ermittelt. **39** ist ebenfalls in der Lage bis zu 0.8 Gew.-% an Wasserstoff bei 77 K und 10 bar aufzunehmen.^[57]

Die interessanteste Verbindung aus den wenigen vorhandenen Beispielen extrinsisch poröser Kristalle in der Literatur^[51] ist das Triptycentrisbenzimidazolone (TTBI) **40** von Mastalerz^[58] (Abbildung 5). Die Moleküle ordnen sich im kristallinen Zustand über Wasserstoffbrückenbindungen der Imidazoloneinheiten zu einer bandartigen Struktur an, wodurch sich zwei verschieden große Poren bilden. Eine Pore besteht aus zylindrischen Kanälen mit einem mittleren

Durchmesser von 14.5 Å und die andere Pore ist schlitzartig mit 3.8 bis 5.8 Å als orthogonaler Abstand zur Schlitzausrichtung und 20 Å in der Länge. Anhand von Pulverdiffraktogrammen bei unterschiedlichen Temperaturen wurde herausgefunden, dass es bereits bei niedrigen Temperaturen zu einer Phasenänderung im Material kommt. Deswegen wurde zur Aktivierung das Lösungsmittel durch Pentan ersetzt und **40** wurde schließlich bei 30 °C und 0.01 mbar desolvatisiert. Die erhaltene spezifische Oberfläche nach BET von 2796 m²/g übertrifft bei Weitem alle Werte von mikroporösen Materialien, welche aus diskreten organischen Molekülen aufgebaut sind. Die große Oberfläche wird durch das Fehlen von Überlappungen molekularer π -Ebenen durch π - π -Wechselwirkungen erklärt. Neben der großen spezifischen Oberfläche adsorbiert TTBI einerseits 15.9 Gew.-% Kohlenstoffdioxid, andererseits aber nur 1.5 Gew.-% an Methan bei 273 K und 1 bar sowie 2.2 Gew.-% an Wasserstoff bei 77 K und 1 bar.^[58]

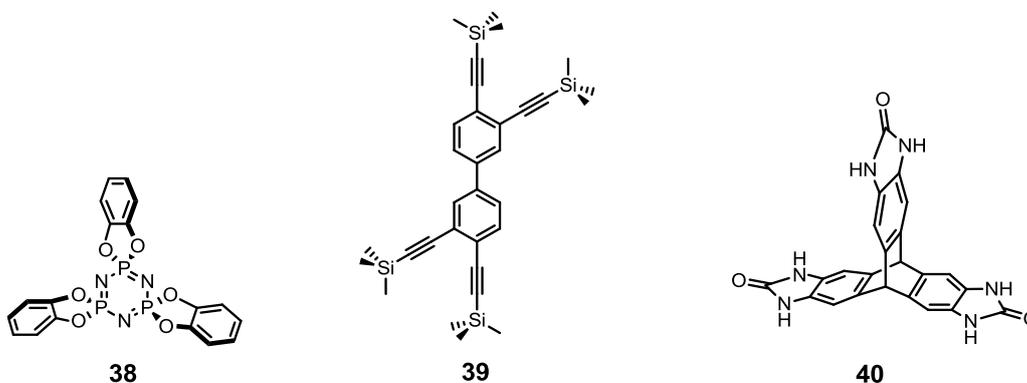


Abbildung 5: Beispiele von diskreten Molekülen, welche extrinsische permanent poröse Kristalle bilden.

1.3.3.2 Intrinsisch poröse Materialien

Im Gegensatz zu den extrinsisch porösen Materialien haben intrinsisch poröse Materialien den Vorteil, dass die Hohlräume nicht erst im Kristallverbund gebildet werden müssen. Kollabiert die Kristallstruktur nach Entfernung des eingeschlossenen Lösungsmittels sind die formtreuen Hohlräume im Molekülinneren trotzdem meist noch für Gäste zugänglich. Gegenüber Netzwerken haben diskrete Moleküle, insbesondere diejenigen mit intrinsischer Porosität, ebenfalls einige Vorteile. Diskrete Moleküle sind in organischen Lösungsmitteln löslich, wodurch es zum Beispiel möglich ist, poröse Dünnschichten aus Lösung zu prozessieren. Einhergehend mit der Löslichkeit der Moleküle ist die Möglichkeit der Modifikation von funktionellen Gruppen in Lösung sowie die einfachere Aufreinigung, womit verschiedene Eigenschaften eingestellt werden können. Zusätzlich können zwei oder mehr diskrete Moleküle mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Säure- und Base-Gruppen) beispielsweise durch Co-Kristallisation miteinander zu einem porösen Material gemischt werden.^[48b]

Makrozyklen besitzen typischerweise einen Hohlraum im Inneren und sind somit potenzielle Kandidaten für intrinsisch poröse Materialien. Besonders Calix[n]arene mit $n = 4-6$ Wiederholungseinheiten und Cucurbit[n]urile mit $n = 6, 7$ (CB[n]), welche auch zur Familie der Makrozyklen zählen, wurden auf ihre permanente Porosität untersucht. Calix[4]arene, wie z.B. **41**, hat einen beständigen kegelförmigen Hohlraum und bildet im kristallinen Zustand verknüpfte Kanäle aus (Abbildung 6). Für **41** wurde eine BET-Oberfläche von $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt und eine CO_2 -Aufnahmekapazität von 6.9 Gew.-% bei 640 Torr und 298 K.^[48] Cucurbit[n]urile formen einen tubusartigen hydrophoben Hohlraum und CB[6] **42** kristallisiert in einer wabenartigen Struktur mit einer BET-Oberfläche von $210 \text{ m}^2/\text{g}$ (Abbildung 6). Auch andere Gase wie zum Beispiel Kohlenstoffdioxid und Acetylen wurden untersucht. Anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt sich, dass die Acetylenmoleküle nur in den wabenartigen Poren zwischen den Molekülen adsorbieren. Dagegen finden sich bei der CO_2 -Adsorption zusätzlich zwei weitere CO_2 -Moleküle in dem tubusartigen Hohlraum jedes CB[6]-Moleküls wieder.^[49a, 49b]

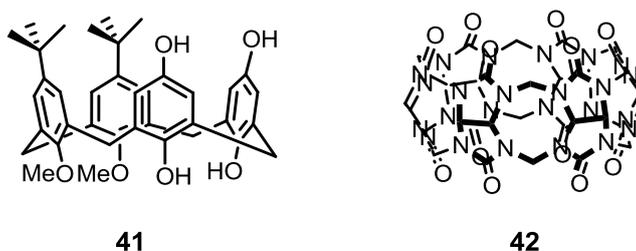
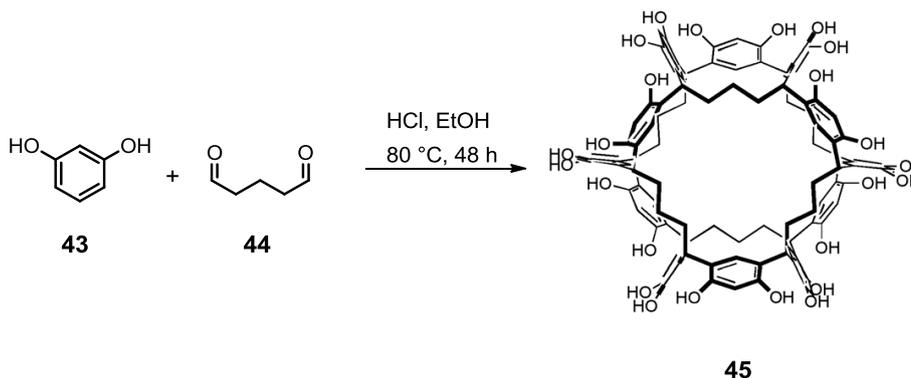


Abbildung 6: Intrinsisch poröse Makrozyklen.

Von Atwood und Mitarbeitern wurde das Cucurbit[7]uril näher untersucht.^[49c] Anders als bei den oben erwähnten kristallinen Verbindungen ist das Material von CB[7] amorph. Amorphe Materialien aus diskreten Molekülen fanden lange Zeit nur wenig Beachtung bei der Gassorption, da organische Moleküle im Festkörper die dichteste Packung erreichen wollen, um möglichst große attraktive inter- und intramolekulare Wechselwirkungen zu haben. Dies schließt wiederum die Bildung von Poren und Hohlräumen aus. Zudem ist es schwieriger, die intrinsische Struktur des amorphen molekularen Feststoffes wegen der geringeren Ordnung der Moleküle zu charakterisieren. Trotzdem wurde für CB[7] gezeigt, dass es bis zu 10 Gew.-% an CO_2 sowie 0.4 Gew.-% an CH_4 bei 297 K und 1 bar aufnehmen kann. Allerdings findet bei 77 K keine Stickstoffadsorption statt, da möglicherweise die kinetische Energie von N_2 zu niedrig für die Diffusion der Moleküle in die Poren ist. Die hohe CO_2 -Aufnahme wird auf die starken Wechselwirkungen der CO_2 -Moleküle mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome zurückgeführt.^[49c, 59] Daraus erklärt sich auch die doppelte Aufnahme an Kohlenstoffdioxid von CB[7] gegenüber dem amorphen Material von CB[6]. In einem Molekül CB[7] sind einerseits mehr Stickstoffatome vorhanden und andererseits ist der Hohlraum im Inneren des Moleküls

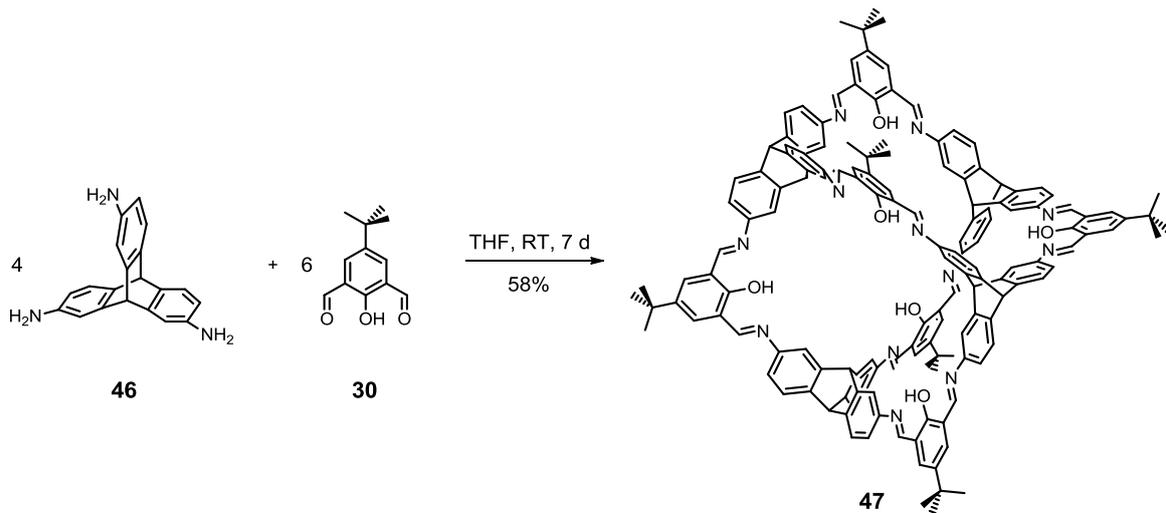
größer als bei CB[6], wodurch sich größere Poren ergeben. Der hohe Enthalpiewert von 40 kJ/mol für die CO₂-Adsorption bei geringer Bedeckung spricht für eine starke CO₂-Bindung in den Poren.^[49c]

Ein weiteres poröses amorphes Material wurde durch eine Salzsäure-katalysierte Eintopf-Kondensationsreaktion von Resorcin **43** mit 1,5-Pentandial **44** zu dem molekularen Wasserrad **45**, genannt Noria, synthetisiert (Schema 10). Anhand des per Größenausschlusschromatographie (engl.: size exclusion chromatography, SEC) ermittelten Reaktionsverlaufs zeigt sich, dass sich zu Beginn der Reaktion sowohl polymere als auch oligomere Verbindungen bilden, welche nach 48 h fast wieder vollkommen verschwunden sind und hauptsächlich Verbindung **45** vorliegt. Bei **45** handelt es sich damit um das thermodynamisch stabilste Produkt der VCL.^[13d, 60] Bei der Messung der spezifischen Oberfläche des Materials wurden bei drei verschiedenen Temperaturen, mit CO₂ als Adsorbat, Werte zwischen 280 und 350 m²/g ermittelt. Bei einem Druck von 30 bar und 298 K kann bis zu 11 Gew.-% an Kohlenstoffdioxid gespeichert werden. Im Gegensatz dazu ist die Adsorption von Stickstoff und Wasserstoff bei 77 K vernachlässigbar.^[61]



Schema 10: Synthese des molekularen Wasserrads Noria **45**.^[60-61] Mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben aus Lit [51].

Die meisten Beiträge zu permanent intrinsisch porösen organischen Verbindungen in der Literatur stammen von den drei Arbeitsgruppen Mastalerz, Zhang und Cooper.^[7b, 13d, 40, 42, 48b, 51, 62] Mastalerz war es möglich, durch die Verwendung des rigiden Triaminotriptycens **46** in einer zwölfwachen Iminkondensationsreaktion mit dem Salicyldialdehyd **30** die formtreue [4+6]-Käfigverbindung **47** mit endo-ständigen Hydroxylgruppen bei Raumtemperatur in THF in einer Ausbeute von 58% zu synthetisieren (Schema 11). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **47** konnte keine NMR-Spektroskopie zur vollständigen Strukturaufklärung durchgeführt werden, weshalb die Iminbindungen mit Natriumborhydrid zu Aminbindungen reduziert wurden. Den indirekten Strukturbeweis für die diskrete [4+6]-Käfigverbindung lieferten schließlich sowohl das ¹H- als auch das ¹³C-NMR Spektrum der reduzierten Verbindung.



Schema 11: Synthese der [4+6]-Käfigverbindung **47** mit endo-ständigen Hydroxylgruppen von Mastalerz.^[63]

Zhang und Mitarbeiter beschreiben eine Reihe trigonal prismatischer [2+3]-Käfigverbindungen **48-51** (Abbildung 7). Die Synthese verläuft über eine sechsfache Iminkondensationsreaktion eines 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzolderivats mit verschiedenen rigiden Dialdehyden mit anschließender in situ Reduktion der Iminbindung zur Aminbindung. Die erhaltenen [2+3]-Käfigverbindungen **48-51** haben wegen ihrer Flexibilität nur sehr geringe spezifische Oberflächen von unter 20 m²/g. Allerdings zeigen diese bei 293 K und 1 bar Selektivitäten von 36/1 bis 138/1 bei der Adsorption von CO₂ gegenüber N₂.^[64] Bei Betrachtung der absoluten CO₂-Speichermengen von 0.10-0.25 mmol/g (0.4-1.0 Gew.-%) sind diese im Vergleich zu anderen Verbindungen sehr gering. Aufgrund der ähnlichen Speicherkapazitäten der Käfigverbindungen **48-51**, ist die CO₂-Adsorption wahrscheinlich von der Anzahl der Amingruppen abhängig, während die unterschiedlichen Hohlraumvolumen der Käfigverbindungen einen direkten Einfluss auf die N₂-Adsorptionmenge haben.^[62, 64] Mittels einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung zwischen der Käfigverbindung **51** mit beispielsweise 1,4-Diethynylbenzol wurde ein Netzwerk generiert (Käfig zu Netzwerk-Strategie), wodurch die CO₂-Speicherkapazität auf 0.35 mmol/g (1.5 Gew.-%) angehoben werden konnte.^[64-65] Eine ähnliche Strategie wurde von Cooper beschrieben, indem er eine reduzierte Käfigverbindung mit Zink(II)nitrat umsetzte und so einen aus Käfigen bestehenden MOF (Käfig-MOF) aufbaute.^[66]

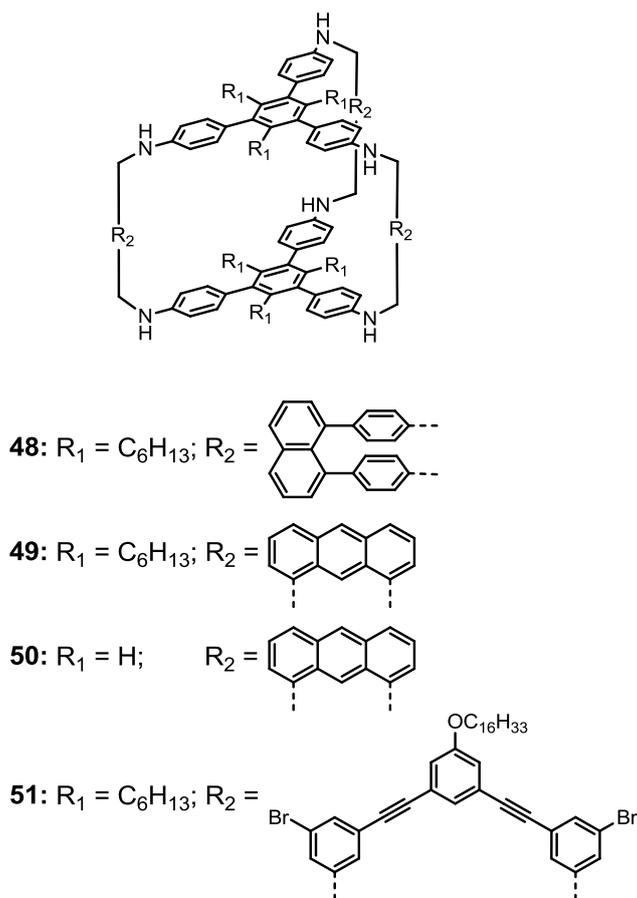


Abbildung 7: Verschiedene [2+3]-Käfigverbindungen der Arbeitsgruppe Zhang.

Von Cooper und Mitarbeitern wurde eine ähnliche [3+2]-Käfigverbindung vorgestellt, beruhend auf einer Kondensationsreaktion von 1,3,5-Tri(4-formylphenyl)benzol mit dem flexiblen 1,5-Diaminopentan zu **52** (Abbildung 8). Im Unterschied zu den Arbeiten von Zhang wird diese Käfigverbindung als Imin-Käfig isoliert. Aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse geht hervor, dass sich durch eine nicht perfekte Packung der Käfigmoleküle sehr enge eindimensionale Poren bilden. Die Hohlräume im Käfiginneren sind dagegen aufgrund der Flexibilität des Käfigmoleküls nicht zugänglich. Deswegen fällt die spezifische BET-Oberfläche von $99 \text{ m}^2/\text{g}$ für **52** sogar geringer aus als die Oberflächen extrinsisch poröser Materialien (TPP, TTEB). Trotz der kleinen Oberfläche adsorbiert das Material von **52** bis zu 3.76 mmol/g an Wasserstoff bei 77 K und 1.2 bar . Die CO_2 -Aufnahme ist mit 0.9 mmol/g (3.9 Gew.-%) bei 300 K und 1.2 bar um etwa das Vierfache größer als die Werte der [2+3]-Käfigverbindungen der Arbeitsgruppe Zhang.^[67]

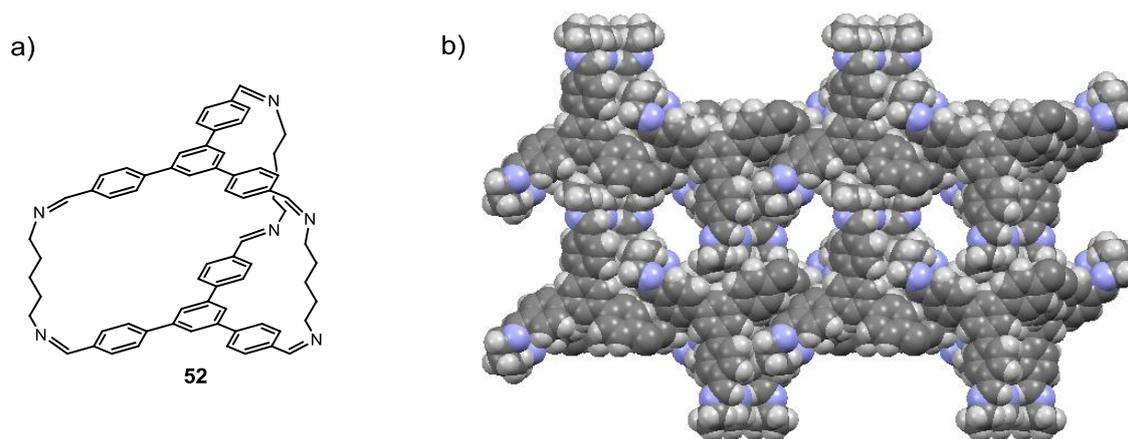


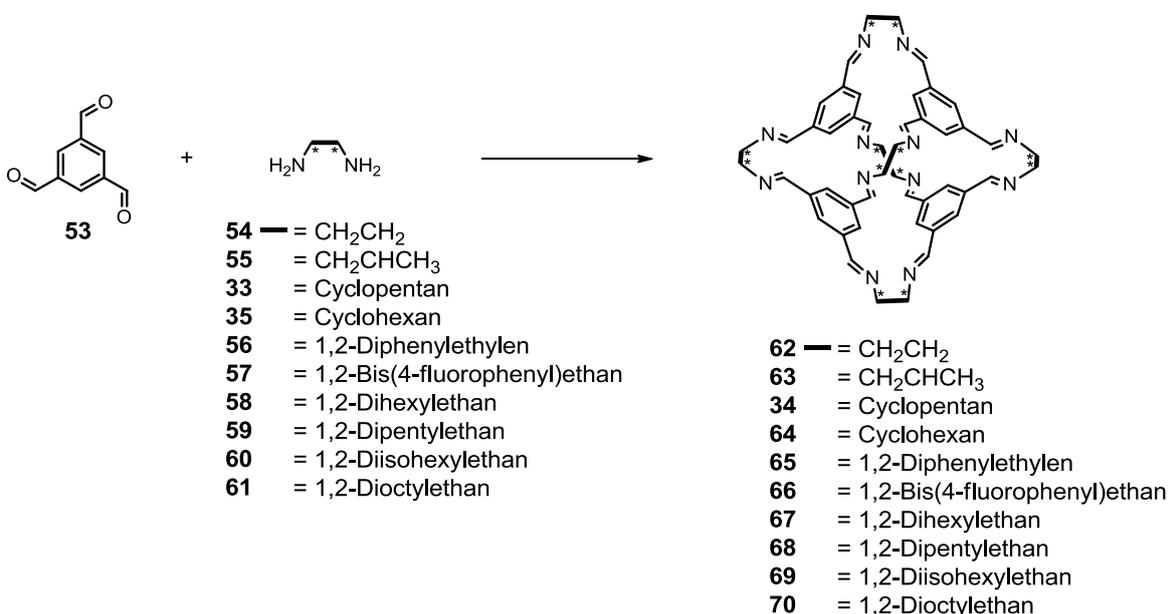
Abbildung 8: a) [3+2]-Käfigverbindung der Arbeitsgruppe Cooper; b) Packung einer 2 x 2 x 2 Einheitszelle mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse.^[67]

Wird für den modularen Aufbau von diskreten Käfigverbindungen ein kleinerer Trialdehyd wie 1,3,5-Triformylbenzol **53** und weniger flexible Diamine **33**, **35**, **54-61** für die Iminkondensationsreaktionen verwendet, so bilden sich größere [6+4]-Käfigverbindungen (Schema 12). Die Synthese der Käfigverbindungen wird normalerweise ohne Zugabe eines Katalysators durchgeführt. Wird jedoch zu den Käfigsynthesen von **62**, **63** oder **65** eine katalytische Menge an TFA gegeben, so sind nicht mehr die Käfigverbindungen **62**, **63**, **65** das thermodynamisch stabilste Produkt der VCL, sondern es bilden sich dreifach ineinander verbundene Käfigdimere aus.^[68]

Durch die Variation des Diamins zeigten Cooper et al., dass sich verschiedene Eigenschaften der resultierenden [4+6]-Käfigverbindungen einstellen lassen. Durch lange Alkylketten (Pentyl, Hexyl, Isohexyl, Octyl) in der Peripherie der Käfigmoleküle konnte der Schmelzpunkt bis auf 50 °C erniedrigt werden, im Vergleich zu über 300 °C ohne Alkylketten und sie stellten eine vollständige Newtonsche Flüssigkeit über 80 °C her, welche jedoch nicht porös ist.^[69] Bei der Verwendung von unterschiedlich raumausfüllenden Diaminen (z. B. 1,2-Diaminoethan **54**, 1,2-Diaminocyclopentan **33** oder 1,2-Diphenylethylendiamin **56**) für die Synthese der [6+4]-Käfigverbindungen ergaben sich spezifische BET-Oberflächen zwischen 24 und 854 m²/g.^[70] Dieser Unterschied ist auf die Substituenten in der Peripherie zurückzuführen, da das Grundgerüst bei jedem Käfig fast identisch ist. Durch den Einfluss der peripheren Gruppen gibt es im kristallinen Zustand Unterschiede in den Packungen, woraus sich durch die voluminösen Gruppen zusätzliche extrinsische Poren (zwischen verschiedenen Käfigmolekülen) ergeben. Die beste Anordnung der Käfigmoleküle im kristallinen Feststoff zur Erreichung eines dreidimensionalen Porennetzwerks mit einer großen Oberfläche ist, wenn die Porenfenster benachbarter Käfigmoleküle zueinander orientiert sind.^[51] Anhand theoretischer Berechnungen (DFT und Kraftfeldberechnungen) ist es der Arbeitsgruppe Cooper möglich, Gassorptionmessungen noch genauer zu interpretieren. Beispielsweise ist die Käfigverbindung **64** in der Lage bis zu 8 mmol/g

an Stickstoff aufzunehmen, obwohl die Einkristallröntgenstrukturanalyse dagegen spricht. Durch molekulardynamische Analysen des Fensterdurchmessers ist die hohe Stickstoffaufnahme jedoch rational erklärbar.^[71]

Außerdem zeigen Cooper et al. eine Möglichkeit zur An- und Ausschaltung der Porosität auf, indem der Feststoff von **62** durch einen äußeren Stimulus, wie einem Lösungsmittel (DCM, Ethylacetat, *o*-Xylol), drei verschiedene Polymorphe mit unterschiedlichen Gassorptionseigenschaften ausbilden kann. Im ersten Polymorph ist das Material nicht porös, im zweiten wird nur Wasserstoff adsorbiert, Stickstoff jedoch nicht und im dritten Polymorph werden beide Gase adsorbiert.^[72]



Schema 12: Synthese von unterschiedlichen in der Peripherie substituierten [4+6]-Käfigverbindungen der Arbeitsgruppe von Cooper.

Die klassischen Anwendungsmöglichkeiten von porösen Verbindungen finden sich in der Gastrennung und Gasspeicherung von z. B. Kohlenstoffdioxid, Methan oder Wasserstoff. Cooper et al. zeigen durch andere Einsatzgebiete die Vorteile von diskreten organischen Käfigverbindungen gegenüber Netzwerken auf. Wegen der Löslichkeit von diskreten Molekülen wurden zwei chirale Käfigmoleküle miteinander cokrystallisiert. Durch Monte-Carlo-Berechnungen ist es sogar möglich, das energetisch stabilste Produkt, also die Zusammensetzung des Cokrystals, vorherzubestimmen.^[45] Die Partikelgröße der Cokrystalle lässt sich zudem durch die Mischungsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten und über die Temperatur variieren. Daraus ergeben sich unterschiedliche Gassorptionsverhalten, je nachdem, ob die Partikel kleiner oder größer vorliegen und eine oktaedrische oder kugelartige Form besitzen.^[73]

Ein anderer Verwendungszweck ist die Herstellung von gemischten Matrixmembranen, bei welcher die Käfigverbindung **65** aus der Lösung in ein Polymer kristallisiert wird. Dadurch wird die Permeabilität der Membran erhöht, wobei die gute Selektivität erhalten bleibt. Durch den Zusatz der Käfigverbindung zeigt die Membran darüberhinaus eine bessere Widerstandsfähigkeit gegenüber der physikalische Alterung.^[74]

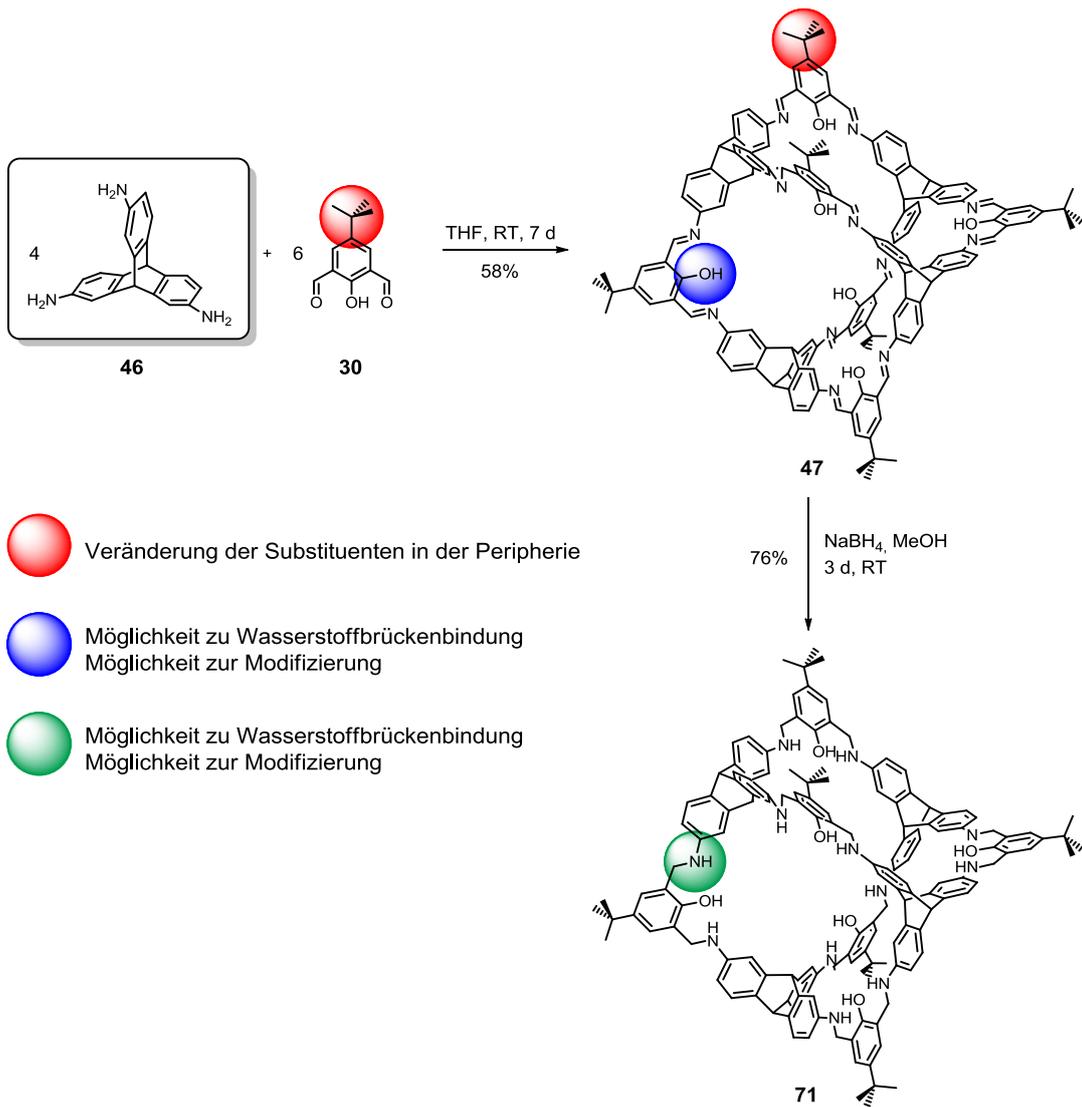
Unter Ausnutzung der Kavität im Käfiginneren kann das kristalline Material auch für die Trennung von organischen Molekülen nach Größe und Form verwendet werden. So lässt sich Mesitylen von seinem Konstitutionsisomer 4-Ethyltoluol chromatographisch trennen, da Mesitylen im Gegensatz zum 4-Ethyltoluol zu groß ist und nicht durch das Fenster ins Käfiginnere gelangen kann.^[75]

2 Aufgabenstellung

Bisher gibt es in der Literatur nur wenige Beispiele von Käfigverbindungen mit funktionellen Gruppen wie Hydroxyl- oder Halogengruppen im Käfiginneren oder in der Käfigperipherie. Ausgehend von der Käfigsynthese nach Mastalerz (Schema 13), ist ein Ziel dieser Arbeit, durch die modulare Synthese des Triaminotriptycens **46** mit unterschiedlich substituierten Dialdehyden (1,2-Diformyl-, 1,3-Diformyl- oder 1,4-Diformylbenzolderivate) eine Reihe verschiedener Käfigverbindungen zu synthetisieren und im Anschluss daran ihre Eigenschaften, insbesondere die Gassorptionseigenschaften, zu untersuchen. Zunächst soll durch Variation der Substituenten in der Peripherie der [4+6]-Käfigverbindungen **47** eine Serie von Verbindungen mit sehr kleinen bis raumausfüllenden Substituenten hergestellt werden – einerseits um die Durchführbarkeit der Synthesen von Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Löslichkeiten zu untersuchen, andererseits um den Einfluss der Substituenten auf die Packung der Käfigmoleküle im amorphen sowie im kristallinen Feststoff und die damit verbundenen möglicherweise unterschiedlichen Gassorptionseigenschaften zu studieren.

Eine weitere Zielsetzung ist es, den Einfluss der Hydroxylgruppen sowohl auf die Bildung von Käfigverbindungen als auch auf die Sorptionsfähigkeit des Materials verschiedener Gase zu untersuchen. Da die Hydroxylgruppe in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, kann sich bei der Bildung bzw. im Molekül selbst ein stabilisierender Sechsring zur Iminbindung formen. Außerdem wird durch die Hydroxylgruppe eine größere Affinität für polare Gase bei der Sorption erwartet.^[76] Durch Messungen der Enthalpie bei der Adsorption verschiedener Gase und durch den Austausch oder Modifizierung der Hydroxylgruppen soll dies untersucht werden.

Bei der reduzierten Käfigverbindung **71** besteht eine zusätzliche Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die sekundären Amingruppen. Ziel ist es, durch die Modifizierungen der Amin- und Hydroxylgruppen selektiv die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu hemmen. Anschließend soll der Einfluss auf die Sorptionseigenschaften von Gästen untersucht werden sowie die Auswirkung der deutlichen Zunahme der Flexibilität der Verbindungen gegenüber **47**, beruhend auf der sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoff- und des Stickstoffatoms.

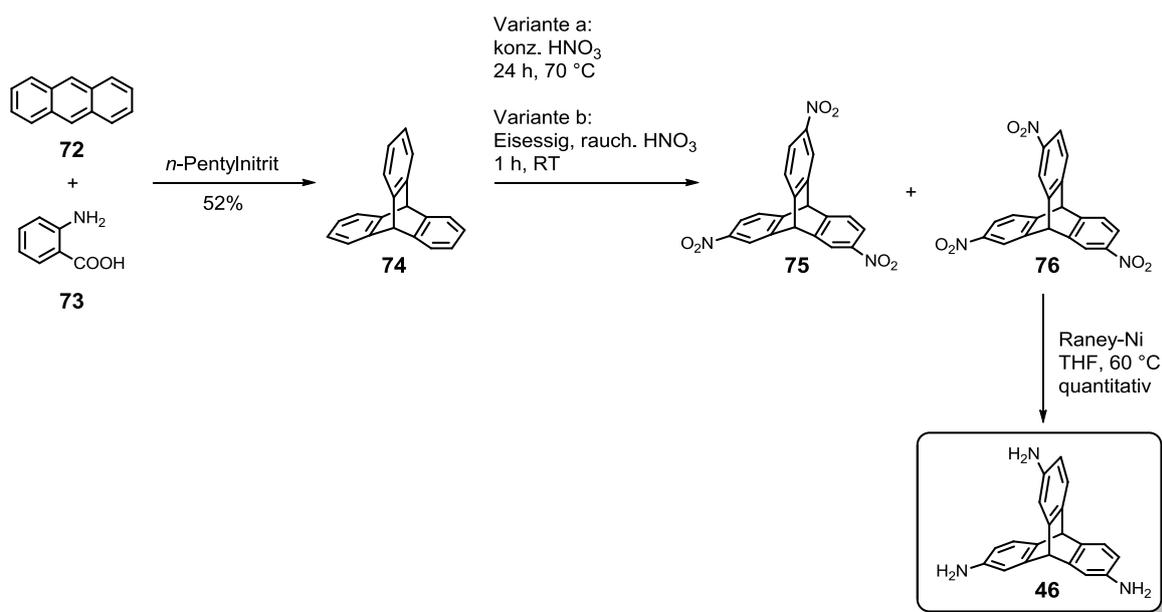


Schema 13: Synthese der [4+6]-Käfigverbindung **47** mit endo-ständigen Hydroxylgruppen von Mastalerz. Veränderungs- bzw. Modifikationsmöglichkeiten der Käfigverbindungen sind farblich dargestellt.^[63]

3 Theoretischer Teil

3.1 2,7,14-Triaminotriptycen als zentraler Baustein für den Aufbau von Käfigverbindungen

Ein zentraler Baustein für den modularen Aufbau von Käfigverbindungen ist das rigide 2,7,14-Triaminotriptycen **46**, mit welchem bereits von Mastalerz erfolgreich eine [4+6]-Käfigverbindung aufgebaut wurde.^[63] Die Synthese des Triaminotriptycens **46** startet mit einer Diels-Alder-Reaktion von Anthracen **72** mit Anthranilsäure **73** zum Triptycen **74** in 52% Ausbeute (Schema 14).^[77] Das Dienophil, ein Arin, wird dabei durch Zugabe von *n*-Pentylnitrit in situ aus **73** hergestellt. Anschließend wird das Triptycen **74** nach einer Literaturvorschrift von Chen et al. in konzentrierter Salpetersäure bei 70 °C zu den Trinitroverbindungen **75** und **76**, in einem statistischen Gemisch von 3:1, umgesetzt (Variante a).^[78] Eine effektivere Methode das Trinitroisomerengemisch herzustellen, ist Eisessig und rauchende Salpetersäure als Nitrierungsreagenzien zu verwenden (Variante b).^[79] Dabei reduziert sich zum einen die Reaktionszeit von 24 h auf nur eine Stunde. Zum anderen kann die Synthese in einem viermal so großen Maßstab als bei Variante a durchgeführt werden, weil weniger Lösungsmittel benötigt wird (bei gleicher Ansatzgröße entspricht dies einer Verringerung an Lösungsmittel um 50%). Durch wiederholte säulenchromatographische Aufreinigung der Isomerenmischung konnte das gewünschte Isomer **76** isoliert und mit Raney-Nickel quantitativ zum Triaminotriptycen **46** umgesetzt werden.



Schema 14: Synthese des Triaminotriptycens **46** als zentraler Baustein für die Käfigsynthesen.

3.2 [4+6]-Käfigverbindungen

3.2.1 Synthese von Vorstufen für den Aufbau Peripherie-substituierter [4+6]-Käfigverbindungen

Mit dem käuflich erhältlichen 5-*tert*-Butylsalicyldialdehyd **30** konnte bereits gezeigt werden, dass sich bei der Reaktion mit Triaminotriptycen **46** eine [4+6]-Käfigverbindung mit *tert*-Butylgruppen in der Peripherie des Käfiggerüsts bildet.^[63] Um den Einfluss der Substituenten in der Peripherie auf die Eigenschaften des Materials, wie die Löslichkeit und die Packung im Festkörper, zu untersuchen, wurde eine Reihe von Salicyldialdehyden **30**, **77-81** mit unterschiedlich großen Resten in 5-Position, beginnend mit einem Proton bis zu einem Triphenylmethylrest synthetisiert (Abbildung 9).

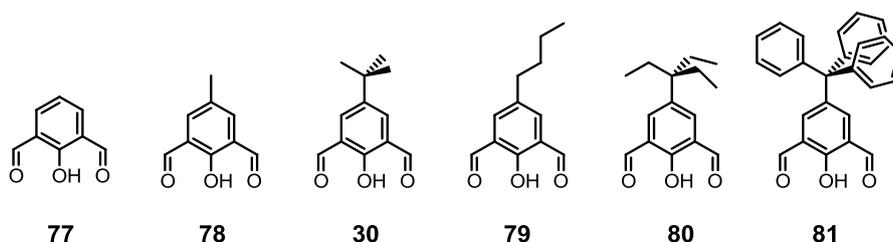
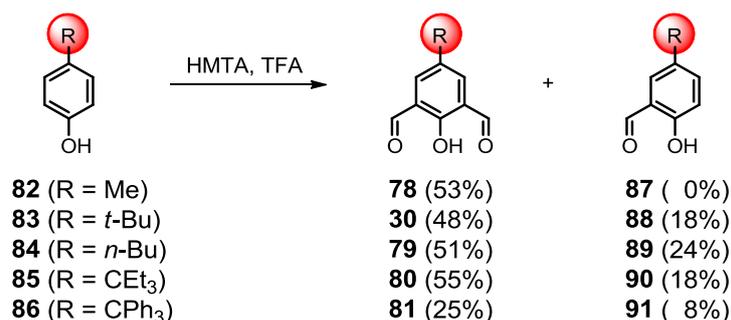


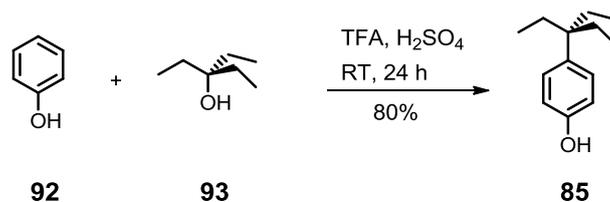
Abbildung 9: Salicyldialdehyde mit unterschiedlich großen Substituenten in 5-Position.

Die Salicyldialdehyde **30**, **78-81** wurden alle in einem Syntheseschritt hergestellt. Ausgehend von den substituierten phenolischen Verbindungen **82-86** wurden mittels einer zweifachen Duff-Formylierungsreaktion nach Svenstrup et al.^[80] mit TFA und Hexamethylentetramin (HMTA) sowohl die Salicylmonoaldehyde **87-91** als auch die gewünschten Salicyldialdehyde **30**, **78-81** erhalten, welche säulenchromatographisch voneinander trennbar sind (Schema 15).^[81] Die Ausbeuten der zweifachen Formylierungsreaktion befinden sich bei etwa 50%, mit Ausnahme des Salicyldialdehyds **81**. Hier konnte nur eine Ausbeute von 25% erreicht werden, da möglicherweise Nebenreaktionen am Triphenylmethylrest stattgefunden haben. Allerdings konnte weder durch NMR-Spektroskopie noch durch Dünnschichtchromatographie kein weiteres Nebenprodukt als der Salicylmonoaldehyd **91** identifiziert werden.



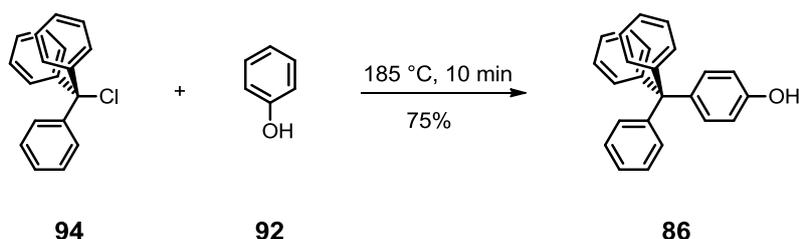
Schema 15: Synthese der Salicyldialdehyde **30**, **78-81** und Salicylmonoaldehyde **87-91** durch eine Duff-Formylierungsreaktion.

Vor der Durchführung der Duff-Formylierungsreaktion wurden die nicht käuflich zu erwerbenden, substituierten Phenole **85** und **86** synthetisiert. Verbindung **85** wird durch eine elektrophile aromatische Substitution von 3-Ethyl-3-propanol **93** an Phenol **92** in TFA und Schwefelsäure in 80% Ausbeute hergestellt (Schema 16).^[82]



Schema 16: Synthese von 4-(1,1-Diethylpropyl)phenol **85**.

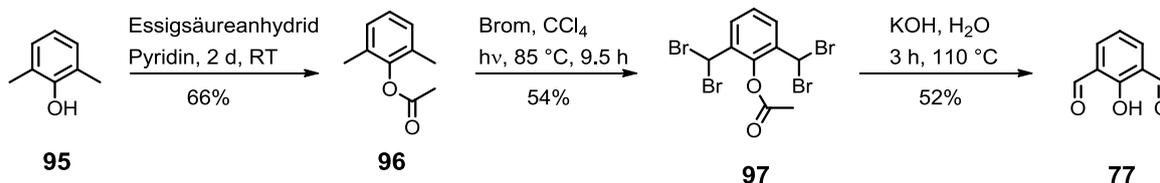
Das 4-Triptylphenol **86** bildet sich ebenfalls durch eine elektrophile Substitutionsreaktion von Triphenylchlormethan **94** an Phenol **92** bei 185 °C in einer Ausbeute von 75% (Schema 17).^[83]



Schema 17: Synthese von Triptylphenol **86**.

Für die Synthese des Salicylaldehyds **77** wurde eine Vorschrift von Feringa^[84] verwendet, weil unter Duff-Bedingungen ein Phenolharz entstehen würde. Die Synthese beginnt mit einer Veresterung der Hydroxylgruppe des Dimethylphenols **95** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin zu **96** (Schema 18). Die anschließende fotochemische Reaktion des Phenylacetats **96** mit Brom bei einer Reaktionstemperatur von 85 °C liefert die vierfach bromierte Verbindung **97** in 54% Ausbeute.

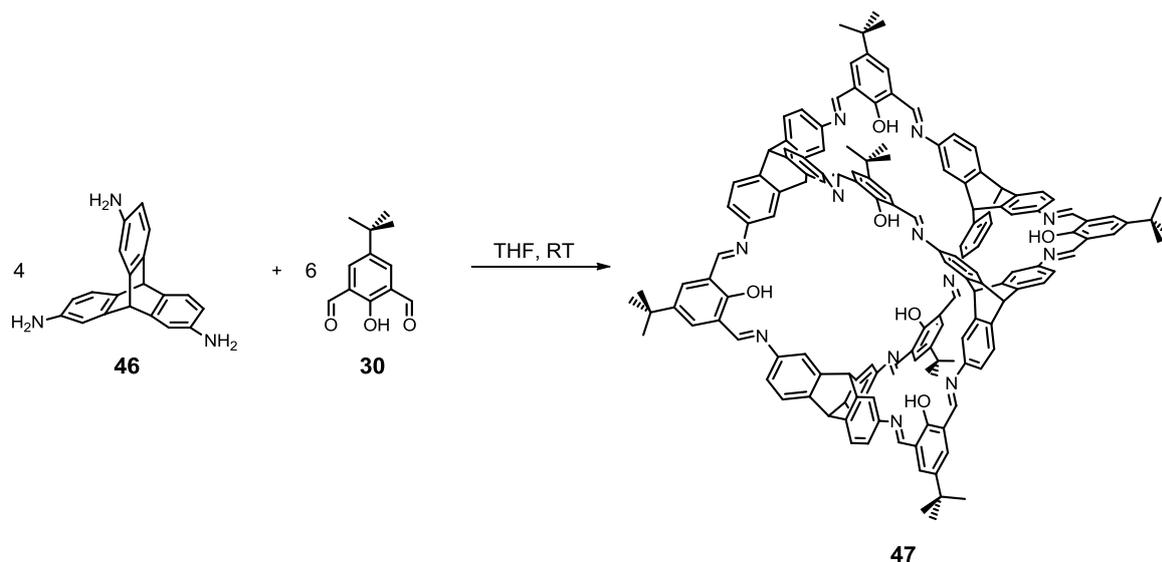
Zuletzt wurde **97** mit Hilfe einer wässrigen Kaliumhydroxidlösung in einer Ausbeute von 52% in den gewünschten Salicyldialdehyden **77** überführt. Einerseits werden bei dieser Reaktion die Bromatome durch Hydroxylgruppen substituiert, woraus sich nach der Erlenmeyer-Regel Wasser abspaltet und eine Aldehydgruppe entsteht, andererseits wird gleichzeitig die Schutzgruppe abgespalten.



Schema 18: Synthese des Salicyldialdehyds **77**.

3.2.2 Synthese von [4+6]-Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Substituenten in der Peripherie

Aufbauend auf den Arbeiten von M. Mastalerz wurde zu Beginn die Synthese zur bereits beschriebenen [4+6]-Käfigverbindung **47**, mit vier Äquivalenten Triaminotriptycen **46** und sechs Äquivalenten des selbst hergestellten *tert*-Butylsalicyldialdehyden **30**, wiederholt (Schema 19). Während der Synthese bildete sich, anders als bei Verwendung des käuflich erworbenen Salicyldialdehyden **30**, jedoch kein Niederschlag. Das gemessene MALDI-TOF Massenspektrum der Lösung in Abbildung 10a belegt, dass sich die Käfigverbindung **47** gebildet hat ($m/z = 2218$), der Basispeak befindet sich aber bei dem Wert $m/z = 676$, welches dem Kondensationsprodukt aus einem Molekül des Triaminotriptycens **46** mit zwei Molekülen des Salicyldialdehyden **30** entspricht. Ferner sind noch weitere Kondensationsprodukte bei $m/z = 865$, 957, 1146 und 1334 im Spektrum zu finden, die als Zwischenprodukte bei der Käfigbildung auftreten.



Schema 19: Synthese der Käfigverbindung **47**.

Beim Vergleich der Feststoffe des selbst synthetisierten und des gekauften Salicylaldehyds **30** ist ein deutlicher Farbunterschied zu erkennen. Der käuflich erworbene Salicyldialdehyd **30** weist eine starke Gelbfärbung auf, wogegen die selbst synthetisierte Verbindung **30** nahezu farblos ist. Allerdings wurde vor der säulenchromatographischen Aufreinigung der Verbindung eine ähnliche Gelbfärbung beobachtet. Dadurch kommt die Vermutung auf, dass sich noch Spuren an Säure aus dem Herstellungsprozess in der gekauften Verbindung befinden, wodurch die Iminkondensationsreaktion katalysiert wird. Zur Untersuchung dieser These wurde Eisessig mit einer Konzentration von 0.25 mol/L zur Reaktion hinzugefügt und nach fünf Tagen konnte, wie in der Literatur beschrieben, ein Feststoff isoliert werden. Das resultierende MALDI-TOF Massenspektrum des Rohmaterials ist in Abbildung 10b dargestellt. Im Vergleich zur Reaktion ohne Säure sind deutlich weniger Signale zu erkennen und der Basispeak bei $m/z = 2218$ ist der Käfigverbindung **47** zuzuordnen. Durch den Zusatz einer katalytischen Menge an Säure konnten von Warmuth und Mitarbeitern verschiedene Käfigverbindungen über Iminkondensationsreaktionen erfolgreich aufgebaut werden.^[38] Da als Säure Trifluoressigsäure eingesetzt wurde und bei der Synthese von **30** ebenfalls TFA Verwendung findet, wurde die Käfigsynthese im nächsten Schritt mit verschiedenen Konzentrationen an TFA durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass bei einer Menge von 2 mol% TFA der isolierte Feststoff ausschließlich aus der Käfigverbindung **47** besteht. Ein identisches Ergebnis wurde für den käuflich erworbenen Salicyldialdehyd **30** bei der Reaktion mit **46** erhalten. Im MALDI-TOF Massenspektrum ist jeweils nur ein Signal bei $m/z = 2218$ für die Käfigverbindung **47** zu erkennen. (Abbildung 10c). Nach Optimierung der Reaktion konnte die in der Literatur beschriebene Ausbeute von 58% auf 68% gesteigert werden.

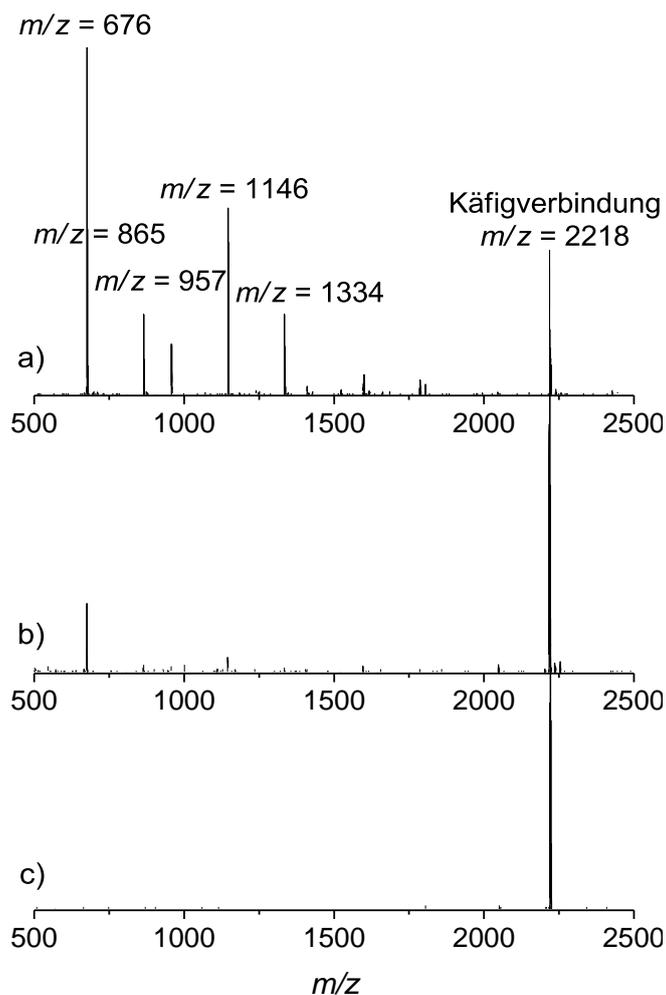


Abbildung 10: MALDI-TOF Massenspektren der Synthesen zur [4+6] Käfigverbindung **47**. Dabei wurde für die Reaktion der selbst synthetisierte Salicyldialdehyd **30** verwendet a) ohne Zusatz; b) mit Eisessig (Konzentration: 0.25 mol/L); c) mit TFA (2 mol% des eingesetzten Triaminotriptycens) bzw. ein käuflich erworbener Salicyldialdehyd **30**.

Ein weiterer Nachweis, dass es sich um die Käfigverbindung **47** handelt, ergibt sich durch die NMR-Spektroskopie. In Abbildung 11 ist das ^1H -NMR Spektrum von **47**, vermessen in $\text{DMSO-}d_6$ bei 360 K, dargestellt. Die geringe Anzahl von Signalen für ein so großes Molekül ist ein Indiz für eine hohe Symmetrie der Verbindung. Das breite Signal bei $\delta = 13.71$ ppm kann dabei den Hydroxylgruppen zugeordnet werden und die Resonanz der Iminprotonen ist bei $\delta = 9.16$ ppm zu finden. Das Singulett bei $\delta = 8.03$ ppm stammt von den aromatischen Protonen der phenolischen Untereinheit. Die Signale bei $\delta = 7.70$ (d, $J = 1.7$ Hz), 7.58 (d, $J = 7.9$ Hz) und 7.72 ppm (dd, $J = 1.8, 7.8$ Hz) können den aromatischen Protonen des Triptycengerüsts und die beiden Singulettis bei $\delta = 6.00$ und 5.77 ppm den Triptycenbrückenkopfatomen zugeordnet werden. Die Protonen der *tert*-Butylgruppen erscheinen bei $\delta = 1.34$ ppm.

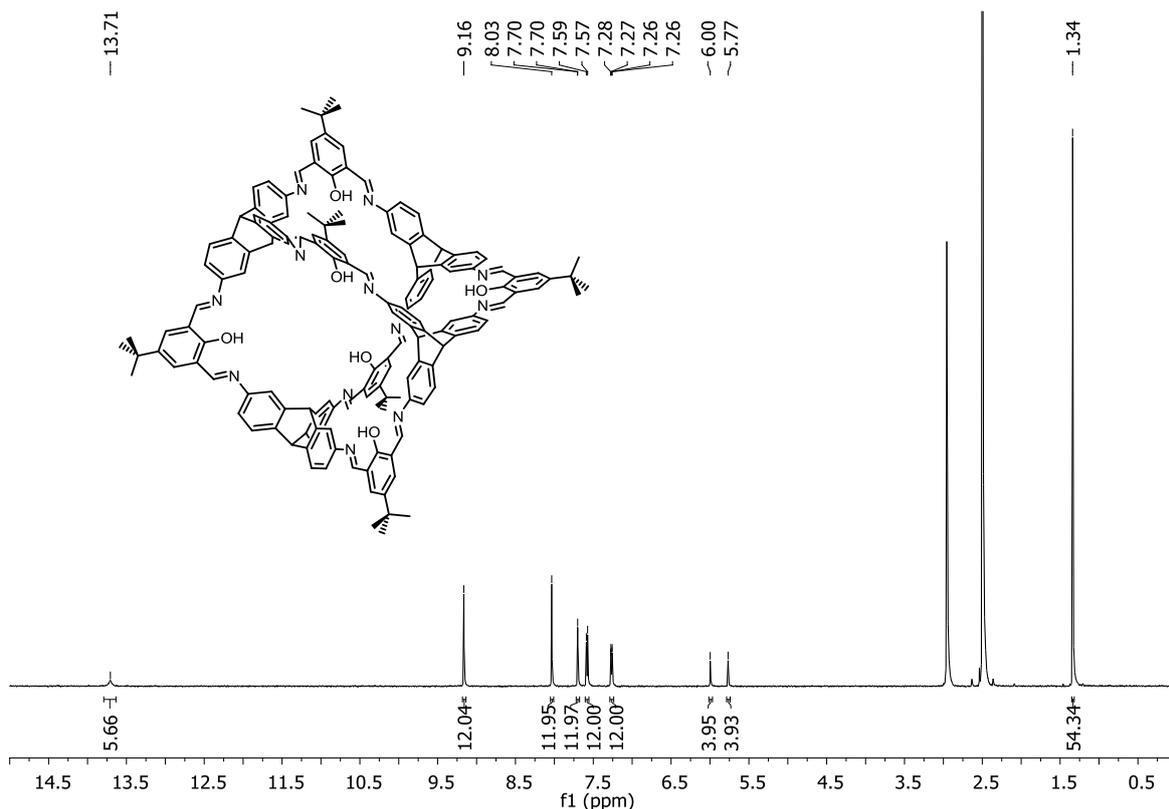


Abbildung 11: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 360 K) der [4+6]-Käfigverbindung **47**.

Im Anschluss an die Messung des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums bei 360 K wurde im abgekühlten NMR-Probenröhrchen die Bildung von Kristallen beobachtet. Dadurch animiert, lag es nahe die Kristallisation in einem Schraubdeckelglässchen zu wiederholen. In der Tat konnten aus einer 100 °C heißen gesättigten DMSO-Lösung durch langsames Abkühlen Kristalle von **47** erhalten werden. In den mikroskopischen Aufnahmen ist die Instabilität der Kristalle zu erkennen. Sobald sie aus der Mutterlauge entfernt werden, zerbrechen sie. Sind die Kristalle in eine Perfluoralkanmatrix eingeschlossen und werden mit einem Stickstoffstrom abgekühlt, so wird der Zerfall verlangsamt, dennoch brechen sie innerhalb weniger Minuten (Abbildung 12).

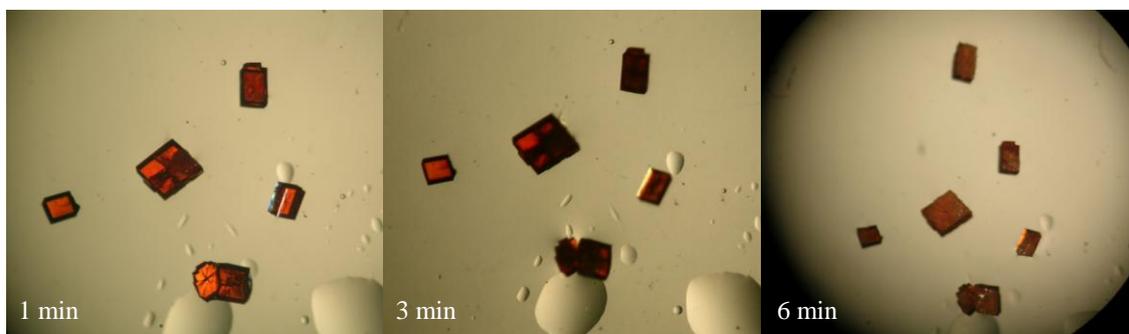


Abbildung 12: Mikroskopische Aufnahmen der Kristalle der Käfigverbindung **47** in einer Perfluoralkan-Matrix nach verschiedenen Zeiten.

Trotz des schnellen Zerfalls der Kristalle war es möglich, in einem geringen Zeitraum einen ausreichenden Röntgenbeugungsdatensatz für die Strukturlösung zu erhalten. **47** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ wobei die Elementarzelle mit den Längen $a = b = 29.149(3)$ Å, $c = 58.518(5)$ Å und einem Volumen von $V = 43060(7)$ Å³ zwölf Käfigmoleküle enthält (Abbildung 13). Mit den erhaltenen R -Werten $R1 = 0.3603$, $wR2$ (alle Daten) = 0.7525 und einer Auflösung von etwa 1 Å kann davon ausgegangen werden, dass die dargestellten Konnektivitäten der Realität entsprechen. Infolge der Vielzahl an ungeordneten Lösungsmittelmolekülen und der schwachen Streuung des Kristalls von **47** wurden die Daten mit der SQUEEZE-Routinefunktion in PLATON^[85] korrigiert. Dadurch konnten alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert werden, wodurch sich die R -Werte mit $R1 = 0.0585$ und $wR2$ (alle Daten) = 0.1642 verbesserten. Jedes Käfigmolekül ist C_{3v} -symmetrisch und kann als ein regelmäßiger Tetraeder mit einer Verdrillung von 32° um die gemeinsame Ecke von drei benachbarten Kanten betrachtet werden.^[86] Im kristallinen Zustand kann zwischen zwei verschiedenen Iminbindungen unterschieden werden. Einerseits bildet sich ein stabilisierender sechsgliedriger Ring mit einer Wasserstoffbrückenbindung von der Hydroxylgruppe zum Imin aus, andererseits ist die Orientierung der zweiten Iminbindung beeinflusst von der Abstoßung der freien Elektronenpaare des Stickstoff- und des Sauerstoffatoms, was zu dem größtmöglichen Abstand beider Atome führt.^[87] Die Triptycylbrückenkopffprotonen im Käfiginneren bilden einen leicht verzerrten Tetraeder mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 10.4 Å aus (Abbildung 13c). Die ins Käfiginnere gerichteten Hydroxylgruppen bilden dagegen, wie in Abbildung 13d dargestellt ist, einen leicht verzerrten Oktaeder mit einer mittleren Kantenlänge von $d(O\cdots O) = 10.54$ Å und einem Volumen von etwa 550 Å³ aus. In Abbildung 13b ist die Anordnung der Käfigmoleküle dargestellt. Es gibt eine π - π -Wechselwirkung zweier Phenoleinheiten, die coplanar zueinander in einem Abstand von 3.65 Å angeordnet sind. Eine weitere schwache Wechselwirkung findet sich zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen und den benachbarten Protonen der *tert*-Butylgruppen, welche einen Abstand von $d(OH\cdots H\text{-}tert\text{-Butyl}) = 2.26$ Å haben. Die Packung der Moleküle ist entlang der kristallographischen c -Achse in zwei Ebenen unterteilt. Beide Ebenen bestehen aus sechs Käfigmolekülen, wobei die Käfigmoleküle in der zweiten Ebene 60° um die c -Achse gedreht sind (Abbildung 13e). Die entstehenden Hohlräume sind alle dreidimensional untereinander verbunden und die berechnete Dichte des Materials ist mit 0.51 g/cm³ sehr niedrig.

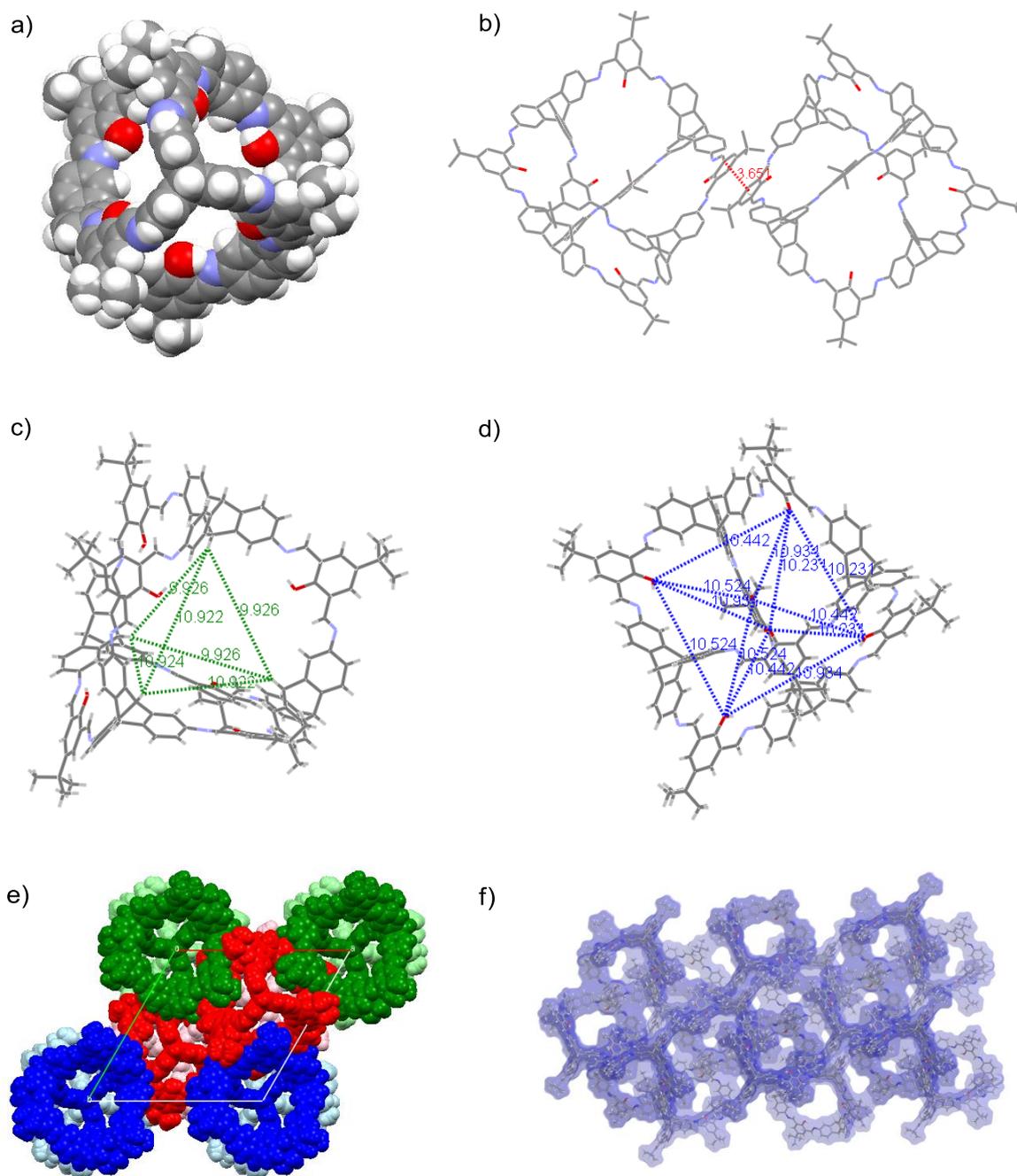
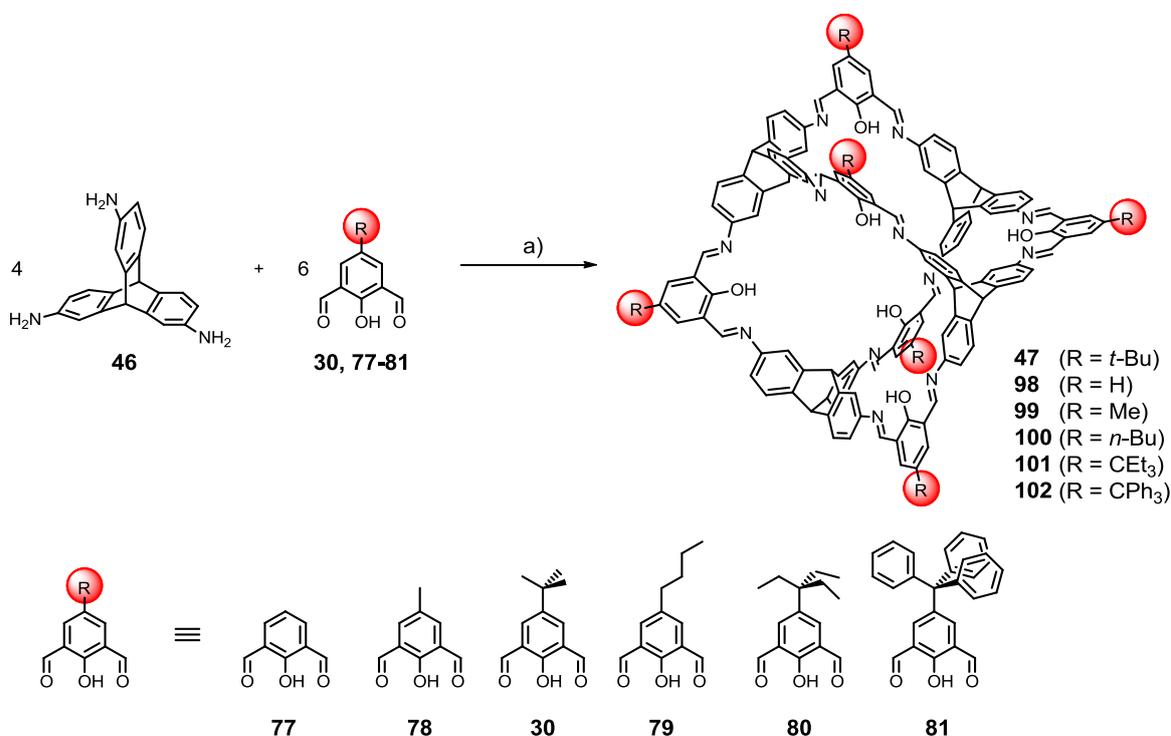


Abbildung 13: Kristallstruktur der Käfigverbindung **47**. a) Käfigmolekül entlang der kristallographischen *c*-Achse dargestellt als Kalottenmodell mit grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; rot: Sauerstoff und blau: Stickstoff.^[86] b) π - π -Wechselwirkung von zwei benachbarten Käfigmolekülen als Stäbchenmodell. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome weggelassen.^[86] c) Triptycylgruppenkopfatome bilden ein leicht verzerrtes Tetraeder im Käfiginneren. d) Hydroxylgruppen bilden ein leicht verzerrtes Oktaeder im Käfiginneren aus. e) Packung der Käfigmoleküle in der Elementarzelle entlang der kristallographischen *c*-Achse.^[86] f) Connolly Oberfläche (Probenradius 1,8 Å) einer $1,5 \times 1,5 \times 1,5$ Einheitszelle entlang einer unspezifischen kristallographischen Achse zur Veranschaulichung der zugänglichen Poren.

Im Folgenden wurden die entwickelten Bedingungen für die Synthese der Käfigverbindung **47** auf eine Reihe von Kondensationsreaktionen zwischen unterschiedlich substituierten Salicyldialdehyden **77-81** mit Triaminotriptycen **46** verwendet, um verschiedene endo-substituierte [4+6]-Käfigverbindungen **98-102** zu erhalten (Schema 20, Tabelle 1).



Schema 20: Synthese der [4+6]-Käfigverbindungen **47, 98-102**. a) Für Reaktionsbedingungen und Ausbeuten siehe Tabelle 1.^[81]

Bei der Käfigsynthese sowohl mit dem Salicyldialdehyd **77** als auch **78** konnten die Käfigverbindungen **98** und **99^{RT}** analog zu **47** bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 89% bzw. 71% hergestellt werden. Aufgrund der geringeren Löslichkeit der Käfigverbindungen **98** und **99^{RT}** im Vergleich zu **47** war es allerdings nötig, in einer verdünnten Lösung zu arbeiten sowie die Reaktionszeit auf elf Tage für **99^{RT}** und sogar auf 22 Tage für **98** zu verlängern, um eine analytisch reine Verbindung zu erhalten.

Für die Synthese mit größeren Substituenten in der Peripherie (-CEt₃, -CPh₃) musste eine andere Methode entwickelt werden, da es bei Raumtemperatur nicht möglich war, die Käfigverbindungen **101** und **102** zu isolieren. Die Durchführung der Kondensationsreaktion der Salicyldialdehyde **80** bzw. **81** mit Triaminotriptycen **46** in der Siedehitze von THF erwies sich am geeignetsten. Zusätzlich befand sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4 Å, zwischen Reaktionskolben und Rückflusskühler, um das entstehende Wasser bei der Iminbildung zu entfernen, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des Produktes verschoben

werden sollte (Abbildung 14). Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen wurde zur abgekühlten, klaren, roten Lösung *n*-Pentan zugegeben und die Käfigverbindungen konnten als orange Feststoffe in Ausbeuten von 52% für **101**^{THF} und 73% für **102**^{THF} erhalten werden. Da die Käfigverbindungen **101**^{THF} und **102**^{THF} eine deutlich kürzere Reaktionszeit in der Siedehitze von THF benötigen, wurde diese Methode als nächstes auf die Käfigsynthese der bereits hergestellten Verbindungen **47** und **99** angewendet. Wie erwartet konnten die Reaktionszeiten von sieben auf zwei Tage für **47**^A und von elf auf vier Tage für **99**^A verkürzt werden. Allerdings verringerten sich neben den Reaktionszeiten im Vergleich zu den Synthesen bei Raumtemperatur auch die Ausbeuten um bis zu 50% (für **47**^A wurde eine Ausbeute von 30% erhalten).

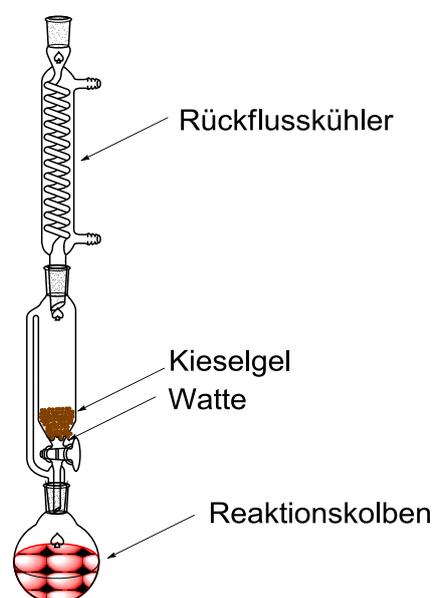


Abbildung 14: Reaktionsaufbau für die Synthese von Käfigverbindungen in der Siedehitze von THF.

Wird Salicyldialdehyd **79** in der Kondensationsreaktion mit **46** verwendet, ist es weder bei Raumtemperatur noch in der Siedehitze von THF möglich, die entsprechende Käfigverbindung **100** zu isolieren. Aus diesem Grund kam es zur Entwicklung einer dritten Methode für die Herstellung von [4+6]-Käfigverbindungen. Dafür wurde die Synthese zur Käfigverbindung **100** mit *n*-Butylgruppen in der Peripherie im binären Lösungsmittelgemisch THF/Acetonitril (1.6 : 1 v/v) durchgeführt und **100** in 56% Ausbeute als oranger Feststoff erhalten. Darüber hinaus konnte diese Methode auf die Synthese der Käfigverbindungen **101** und **102** übertragen werden. Geringe Veränderungen in der Zusammensetzung des binären Lösungsmittelgemisches THF/Acetonitril (1 : 1.36 v/v für **101**^{MeCN} und 1 : 1 v/v für **102**^{MeCN}) lieferten Ausbeuten von 73% für **101**^{MeCN} und 72% für **102**^{MeCN}, welche vergleichbar mit den Ausbeuten aus der zweiten Methode sind.

Die synthetisierten [4+6]-Käfigverbindungen **47**, **98-102** wurden alle vollständig mit FT-IR- und NMR-Spektroskopie sowie MALDI-TOF Massenspektrometrie charakterisiert und ergaben ausreichende Elementaranalysenergebnisse. Die charakteristischen analytischen Daten aller Käfigverbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Synthesen und charakteristischer analytischer Daten zu den Käfigverbindungen **47**, **98-102** unter verschiedenen Bedingungen.^[81]

Käfig ^[a]	Reaktionsbedingungen ^[b]			Charakteristische analytische Daten				
	<i>T</i>	<i>t</i> [d]	Ausbeute ^[c] [%]	MS ^[d] [<i>M</i>] ⁺ (<i>m/z</i>)	¹ H-NMR [ppm] ^[e]			IR [cm ⁻¹] ^[f]
					-CH=N-	Ar-H	Brückenkopf- protonen	v(-CH=N-)
47 ^{gek}	RT	7	68	2218	9.16	8.03	6.00, 5.77	1625, 1582
47 ^{selbst}	RT	7	60					
47 ^Δ	Δ	2	30					
98	RT	22	89	1882	n.v. ^[g]	n.v. ^[g]	n.v. ^[g]	1619, 1578
99 ^{RT}	RT	11	71	1965	9.10	7.79	5.99, 5.77	1623, 1584
99 ^Δ	Δ	4	65					
100	Δ	2	56	2218	9.11	7.81	5.99, 5.77	1624, 1581
101 ^{THF}	Δ	2	52	2469	9.16	7.95	5.99, 5.76	1624, 1581
101 ^{MeCN}	Δ	3	73					
102 ^{THF}	Δ	2	73	3334	9.02	7.83	5.91, 5.68	1622, 1579
102 ^{MeCN}	Δ	3	72					

[a] Zur Unterscheidung nach verschiedenen Methoden synthetisierten Käfigverbindungen wurden Endsilben ergänzt: ^{gek} synthetisiert mit dem gekauften Salicyldialdehyd bei RT, ^{selbst} synthetisiert mit dem selbst hergestellten Salicyldialdehyd bei RT, ^Δ synthetisiert in der Siedehitze des Lösungsmittels, ^{RT} synthetisiert bei RT, ^{THF} Lösungsmittel war absolutiertes THF, ^{MeCN} ein binäres Lösungsmittelgemisch von THF/MeCN wurde verwendet; [b] THF_{abs}, 2 mol% TFA; [c] isolierte Ausbeute; [d] die Matrix war Dithranol; [e] vermessen in DMSO-*d*₆ bei 360 K; [f] KBr-Pressling; [g] nicht vermessen.

In den IR-Spektren der Käfigverbindungen **47**, **98-102** ist die charakteristische Bande für die Streckschwingungen der Imin-Bindung zwischen $\tilde{\nu} = 1625$ und 1619 cm⁻¹ bzw. 1584 und 1578 zu beobachten. Wie bereits aus der Kristallstruktur von **47** hervorgeht, gibt es im Feststoff zwei unterschiedliche Orientierungen der Iminbindung. Diese sind erneut im IR-Spektrum wiederzufinden. Dabei ist die Schwingungsbande bei kleineren Wellenzahlen der Iminbindung zuzuordnen, welche einen stabilisierenden sechsgliedrigen Ring mit der benachbarten Hydroxylgruppe ausbildet. Dagegen findet sich die andere Iminbindung bei größeren

Wellenzahlen aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch die Hydroxylgruppe.^[88] Darüber hinaus ist im Spektrum keine Carbonylbande des verwendeten Salicyldialdehyds mehr zu erkennen, welche sich zwischen 1690 und 1660 cm^{-1} befinden würde. In Abbildung 15 ist ein Beispiel eines IR-Spektrums sowohl für den Salicyldialdehyd **30** als auch für die korrespondierende Käfigverbindung **47** dargestellt. Es zeigt die Verschiebung der Carbonylbanden des Edukts **30** bei 1687 und 1659 cm^{-1} zu den Iminbanden bei 1625 und 1582 cm^{-1} im Produkt **47**.

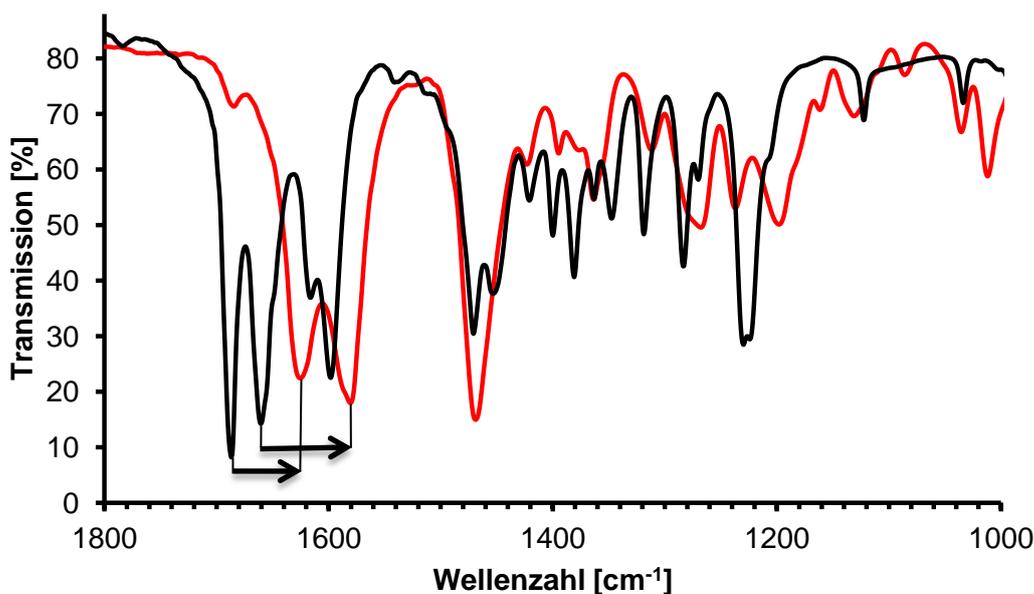


Abbildung 15: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des Salicyldialdehyd **30** (schwarze Linie) und der daraus synthetisierten Käfigverbindung **47** (rote Linie). Markiert sind die Verschiebungen der Streckschwingungsbanden von den Carbonylgruppen in **30** zu den Imingruppen in **47**.

In den MALDI-TOF Massenspektren der Käfigverbindungen **47**, **98-102** ist jeweils nur ein einziges Signal mit einer typischen Isotopenverteilung zu erkennen, die identisch zur berechneten Isotopenverteilung des Massenpeaks für jede [4+6]-Käfigverbindung ist (Abbildung 16). Durch Messungen bis zu Werten von $m/z = 10000$ konnten sowohl größere Kondensationsprodukte als auch catenierte Spezies ausgeschlossen werden, da kein weiteres Signal zu beobachten war.

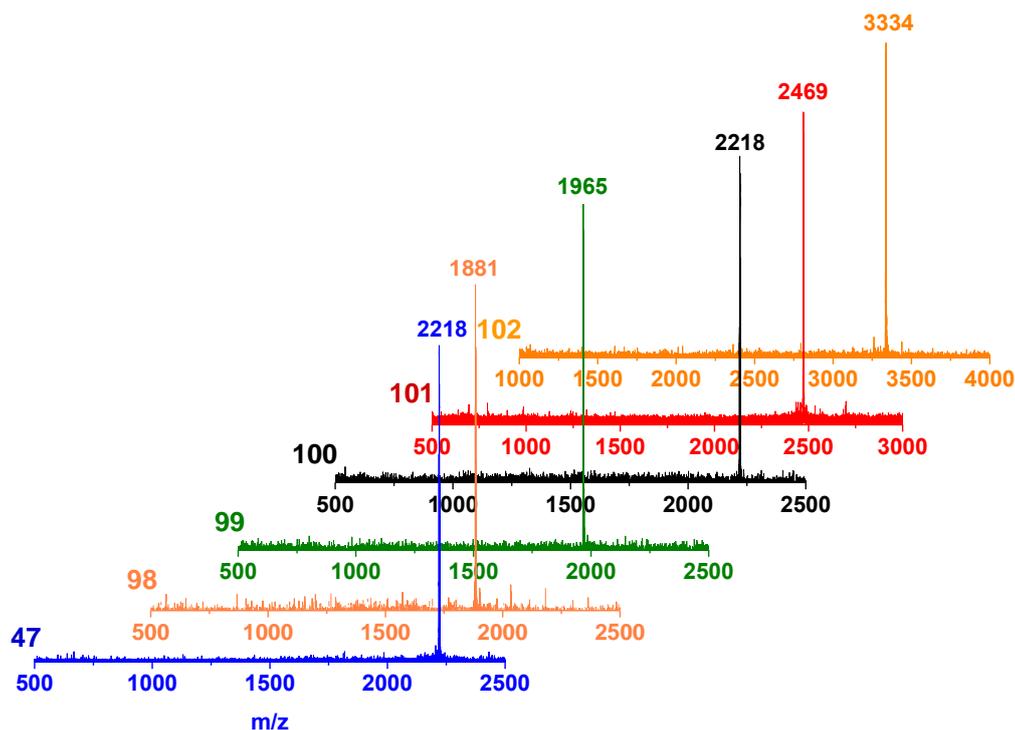


Abbildung 16: MALDI-TOF Massenspektren der [4+6]-Käfigverbindungen **47**, **98-102**.^[81]

Alle $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Käfigverbindungen **47**, **99-102** wurden in $\text{DMSO-}d_6$ bei 360 K vermessen. In diesen Spektren spiegelt sich die Ähnlichkeit der Käfigverbindungen wieder, da die chemischen Verschiebungen von den charakteristischen Protonen des Käfiggerüsts sehr ähnlich sind (Tabelle 1) und dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **47**, bis auf die Signale von den Protonen der Substituenten in der Peripherie, entsprechen (siehe Abbildung 11). Für die Käfigverbindungen **100-102** wurde zudem ein $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum in $\text{THF-}d_8$ aufgenommen. Wie bereits im $^1\text{H-NMR}$ sind die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne des Käfiggerüsts nahezu identisch. Das Signal für die Iminkohlenstoffkerne findet sich bei $\delta = 160.5$ ppm für **100** und **102** und bei $\delta = 160.2$ ppm für **101**. Weitere charakteristische Signale der Verbindungen **100** und **101** bei $\delta = 55.3$ und 54.2 ppm sind den Brückenkopfkohlenstoffkerne zuzuordnen. Ähnlich zum IR-Spektrum kann auch hier die Anwesenheit von Aldehydgruppen ausgeschlossen werden, da kein Signal im erwarteten Bereich um 200 ppm für einen Aldehydkohlenstoffkern vorhanden ist.

Anstelle von $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren in Lösung wurde wegen der schlechten Löslichkeit der Käfigverbindungen **47** und **99** jeweils ein $^{13}\text{C-MAS-NMR}$ Spektrum aufgenommen (Abbildung 17). Beim Vergleich beider Spektren ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Bei **47** sind scharfe Signale vorhanden, die ein Hinweis auf eine regelmäßige Anordnung der Käfigmoleküle im Festkörper sind. Dagegen finden sich im Spektrum der Käfigverbindung **99** hauptsächlich breite Signale. Dies deutet auf eine geringere Fernordnung der Käfigmoleküle im Festkörper hin.

Die breiten, schwachen Banden in beiden Spektren bei $\delta = 5$ und 188 ppm sind Rotationsseitenbanden. Zudem sind bei **47** zusätzlich im Material eingelagerte THF-Moleküle bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 66.3$ und 24.2 ppm zu erkennen. Das charakteristische Signal für die Triptycenbrückenkopfkohlenstoffkerne findet sich für **99** bei $\delta = 53.4$ ppm. Bei **47** können vier Signale bei $\delta = 55.6, 55.1, 53.9$ und 53.3 ppm mit zwei unterschiedlichen Intensitäten im Verhältnis 2:2:1:1 diesen Kernen zugeordnet werden. Anhand der Röntgeneinkristallstrukturanalyse würde eine solche Aufspaltung erwartet werden, wenn eine konformativ eingefrorene C_{3v} -symmetrische Molekülstruktur angenommen wird. Auf Grundlage dieser Annahme werden für die Kohlenstoffkerne, welche mit der phenolischen Hydroxylgruppe verbunden sind, zwei Signale mit ähnlicher Intensität für Verbindung **47** erwartet. Bei $\delta = 152.7$ und 150.8 ppm finden sich genau zwei solche Signale. Im Gegensatz dazu sind bei **99** diese Kohlenstoffkerne nicht zu identifizieren, da die Auflösung der Signale zu niedrig ist. Ein weiteres charakteristisches Signal von **99**, das der Methylkohlenstoffkerne, ist bei $\delta = 19.4$ ppm zu finden.^[81]

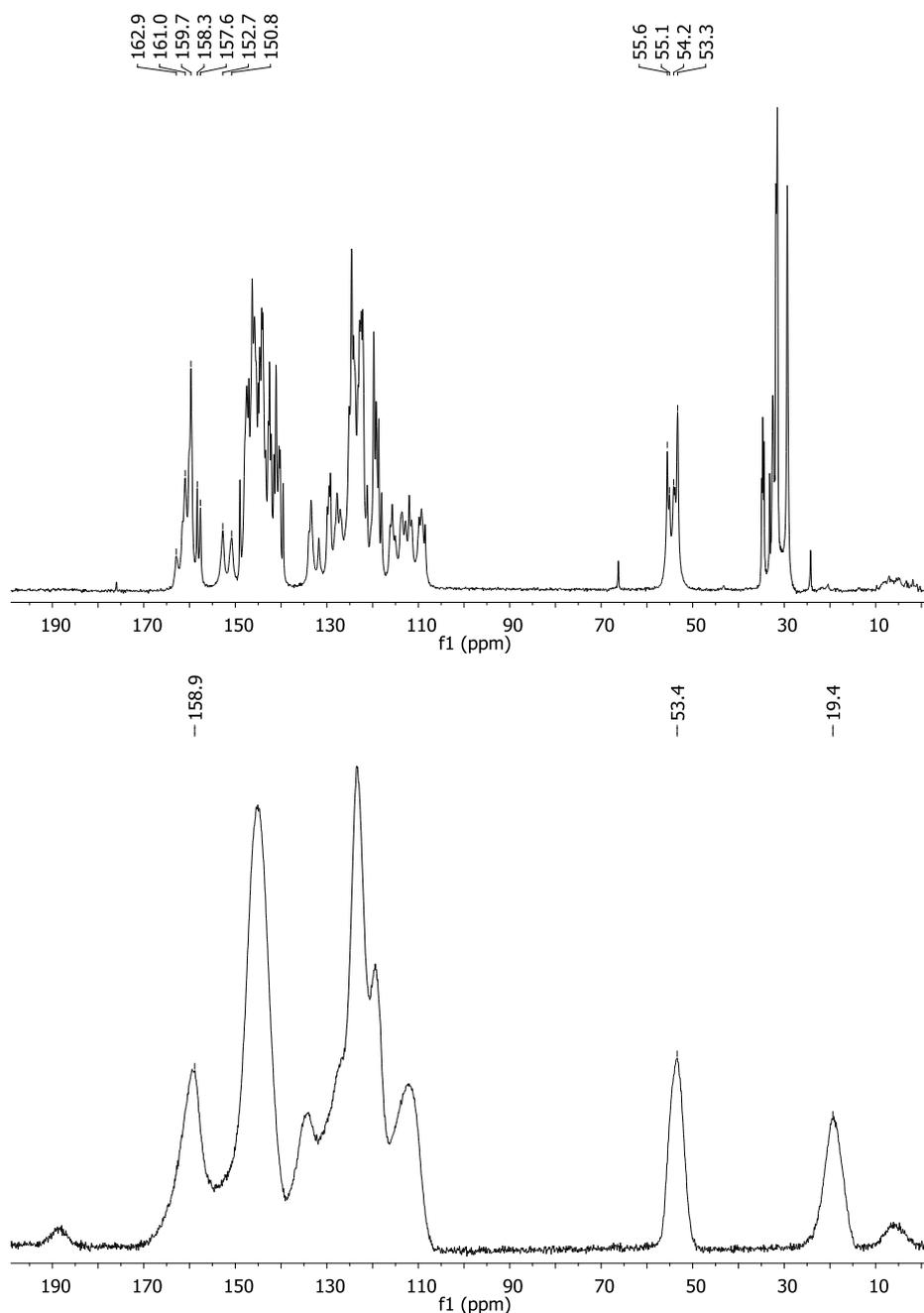


Abbildung 17: Vergleich der ^{13}C -MAS-NMR Spektren der Käfigverbindungen **47** (oben) und **99** (unten). Die breiten, schwachen Banden bei ungefähr 5 und 188 ppm sind Rotationsseitenbanden.^[81]

Darüber hinaus konnten alle Käfigverbindungen **47**, **98-102** kristallisiert werden und es bildeten sich rote Kristalle unterschiedlicher Größe. Das kristalline Material von **100-102** wurde erhalten, indem die bereits synthetisierte Käfigverbindung in absolutem THF gelöst wurde und Acetonitril, Pentan/Triethylamin oder Methanol über die Gasphase eindiffundierte. Allerdings konnte von diesen Verbindungen wegen der schlechten Streuintensität der vermessenen Kristalle kein ausreichender Röntgenbeugungsdatensatz erhalten werden. In den lichtmikroskopischen Aufnahmen ist, wie schon bei dem kristallinen Material von **47**, ein makroskopischer Zerfall der

Kristalle innerhalb von Sekunden zu beobachten. Das Verwittern und Brechen der Kristalle ist ein Hinweis auf ein schwach gebundenes cokristallisiertes Lösungsmittel, das nach der Entfernung der Kristalle aus ihrer Mutterlauge schnell verdampft.

Die schlecht löslichen Käfigverbindungen **98** und **99** wurden auf eine andere Weise kristallisiert. Durch Stehenlassen einer THF_{abs}-Lösung mit den Edukten **46** und **77** bzw. **78** bei Raumtemperatur ohne den Zusatz von TFA, wuchsen in zwei bis drei Wochen Kristalle heran, die bei **99** sogar qualitativ ausreichend für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse waren.

Die Käfigverbindung **99** kristallisiert in der triklinischen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit ist ein Käfigmolekül und 18 THF-Moleküle sowie ein ungeordnetes THF-Molekül enthalten (Abbildung 18a). Die Größe der Elementarzelle wird beschrieben durch die Längen $a = 19.6680(10)$, $b = 21.6239(11)$ und $c = 22.8285(13)$ Å sowie die Winkel $\alpha = 89.766(3)$, $\beta = 71.390(2)$ und $\gamma = 84.828(2)^\circ$, woraus sich ein Volumen von $V = 9160.68$ Å³ ergibt. Die R -Werte mit $R1 = 0.0842$ und $wR2$ (alle Daten) = 0.2619 sowie die Dichte von 1.196 g/cm³ sind etwas höher als bei der Käfigverbindung **47**, aber dafür wurde die Struktur mit den eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen gelöst. Jedes Käfigmolekül von **99** ist C_1 -symmetrisch, wogegen die Käfigmoleküle der Kristallstruktur von **47** C_{3v} -symmetrisch sind. Die Käfigmoleküle beider Verbindungen **47** und **99** besitzen eine formstabile Kavität, zwei Arten von Iminbindungen und die Hydroxylgruppen sind ins Innere der Käfigverbindung orientiert. Die Hydroxylgruppen wiederum formen einen Oktaeder mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 10.5 Å (Werte variieren zwischen 9.3 und 11.5 Å) aus, welcher wesentlich verzerrter als bei **47** ist (Abbildung 18b). Dennoch ist die Dimension der Kavitäten der Verbindungen **47** und **99** vergleichbar. Des Weiteren ordnen sich die Käfigmoleküle von **99** über π - π -Wechselwirkungen der Phenoleinheiten selbst an. Allerdings finden sich im Gegensatz zur Kristallstruktur von **47** drei verschiedene π - π -Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten Phenoleinheiten (Abbildung 18c). Der Unterschied findet sich in den Torsionswinkeln $O_1-C_1\dots C_2-O_2$ zweier benachbarter Phenoleinheiten. Es finden sich zwei π - π -Wechselwirkungen mit einem Torsionswinkel von 180° (Abbildung 18c blau markiert) sowie je einmal mit 61.9° (Abbildung 18c grün markiert) und 62.6°. Außerdem sind zwei CH- π -Wechselwirkungen zwischen einer Phenoleinheit und einer Triptyceneinheit zu erkennen, wovon eine in Abbildung 18c (rotes Molekül) mit einem Abstand von 2.4 Å dargestellt ist. Bei der Berechnung der Connolly-Oberfläche mit einem Porenradius von 1.8 Å von ausschließlich THF-Molekülen einer 2 x 2 x 2 Einheitszelle zeigt sich, dass eine dreidimensional verknüpfte Porenstruktur vorhanden ist (Abbildung 18d).

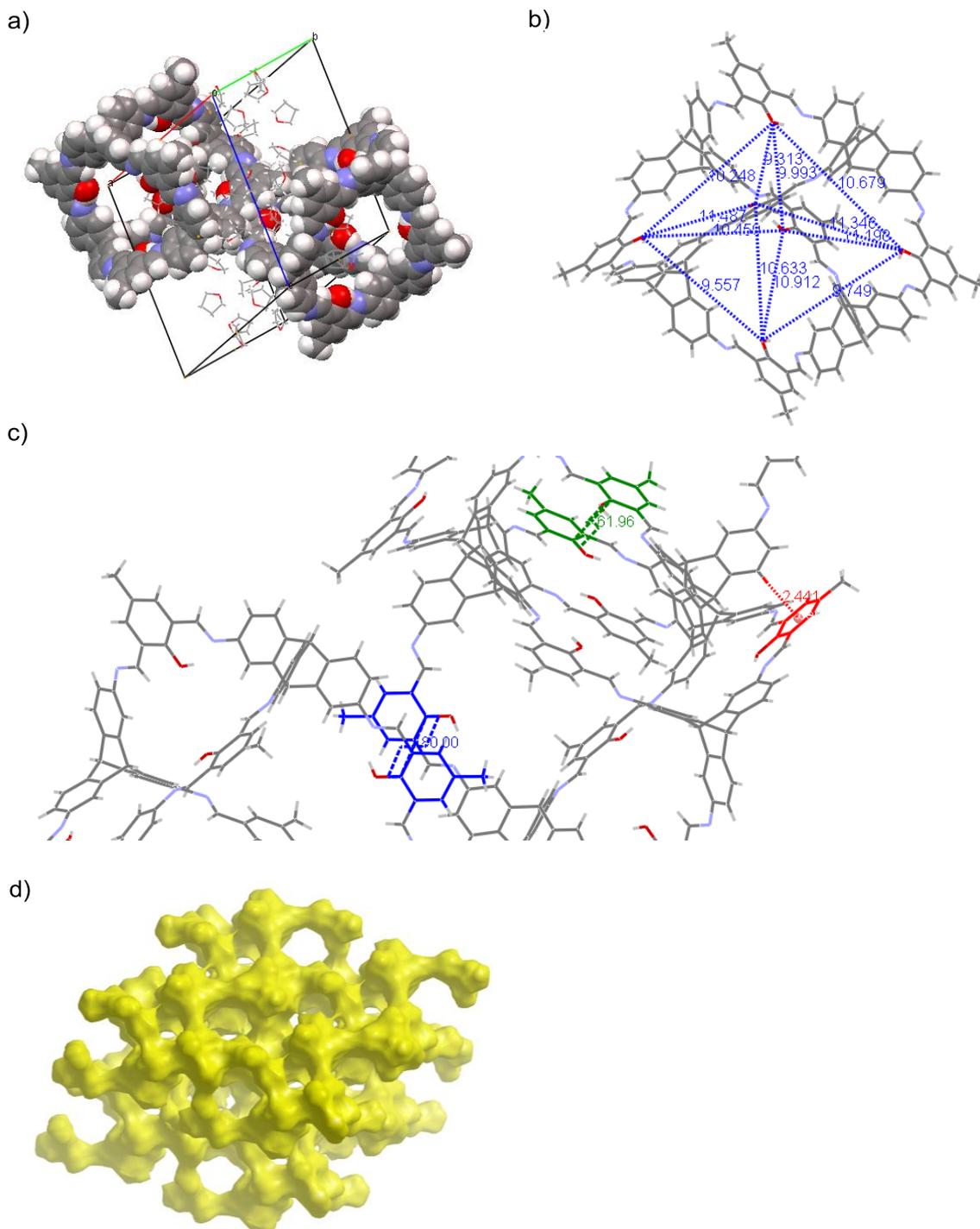


Abbildung 18: Kristallstruktur der Käfigverbindung **99**. a) Einheitszelle mit Käfigmolekülen dargestellt als Kalottenmodell. Die eingeschlossenen THF-Moleküle sind als Stäbchenmodell gezeigt mit grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; rot: Sauerstoff und blau: Stickstoff. b) Hydroxylgruppen bilden ein verzerrtes Oktaeder im Käfiginneren aus. c) Ausschnitt der Anordnung der Käfigmoleküle über unterschiedliche π - π -Wechselwirkungen dargestellt in blau mit einem Torsionswinkel O-C...C-O zweier benachbarter Phenoleinheiten von 180° und in grün mit einem Torsionswinkel von 61.9° . Außerdem ist eine CH- π -Wechselwirkung zwischen einer Phenoleinheit und einer Triptyceneinheit in rot mit einem Abstand von 2.4 \AA gezeigt. d) Porensystem der kristallinen Verbindung **99**, dargestellt als Connolly-Oberfläche mit einem Porenradius von 1.8 \AA einer $2 \times 2 \times 2$ Einheitszelle ausschließlich von den eingeschlossenen THF-Molekülen.^[81]

Es wurden drei verschiedene Synthesewege entwickelt, in einer Ein-Topf-Reaktion alkylsubstituierte [4+6]-Käfigverbindungen herzustellen. Je nach Löslichkeit der resultierenden Käfigverbindung wird die Reaktion bei Raumtemperatur oder in der Siedehitze von THF durchgeführt sowie in einem binären Lösungsmittelgemisch (MeCN/THF). Aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **47** und **99** geht hervor, dass die Dimensionen der Käfigmoleküle sowie die Volumen im Käfiginneren sehr ähnlich sind. Trotzdem finden sich auch Unterschiede, wie die Anordnung und die gegenseitigen Wechselwirkungen der Käfigmoleküle im Kristallverbund.

Um weitere Erkenntnisse über die Anordnung der Käfigmoleküle im kristallinen Zustand zu erhalten, wären die Kristallstrukturen der anderen Käfigverbindungen **98**, **100-102** interessant. Dadurch könnten Information über die gebildeten Poren, deren Größe und ob sie miteinander verbunden sind, gewonnen werden.

3.2.3 Nomenklatur von Käfigverbindungen

Die synthetisierten Käfigverbindungen werden nach IUPAC-Nomenklatur benannt. Bei allen bisher gezeigten [4+6]-Käfigverbindungen handelt es sich um einen Tricyclus mit 118 Kohlenstoffatomen und zwölf Stickstoffatome, welcher als dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]-hectaoctadeca bezeichnet wird (Abbildung 19, rot). Da die Triptycenbrückenkopfkohlenstoffatome gesättigt sind, wird Octahydro dem Namen vorangestellt. Zusätzlich werden die noch nicht im Tricyclus enthaltenen vier Triptycenbrückenkopfkohlenstoffatome (schwarz) mit der Positionsangabe und als methenyliden bezeichnet. Die fehlenden 18 Kohlenstoffatome sind metheno-Einheiten (blau). Wird Verbindung **47** als Beispiel verwendet, gibt es noch sechs *tert*-Butyl-Gruppen (grün).

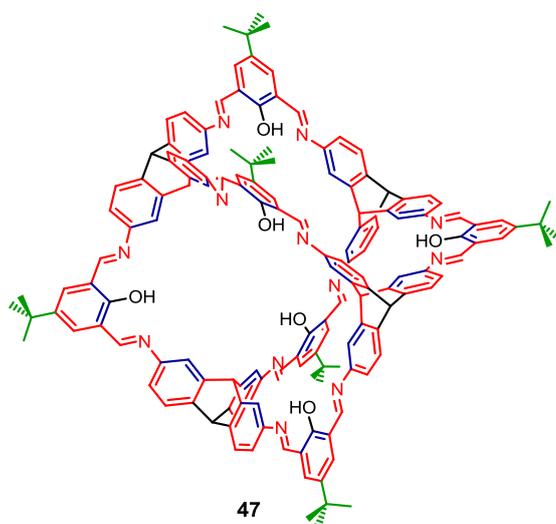


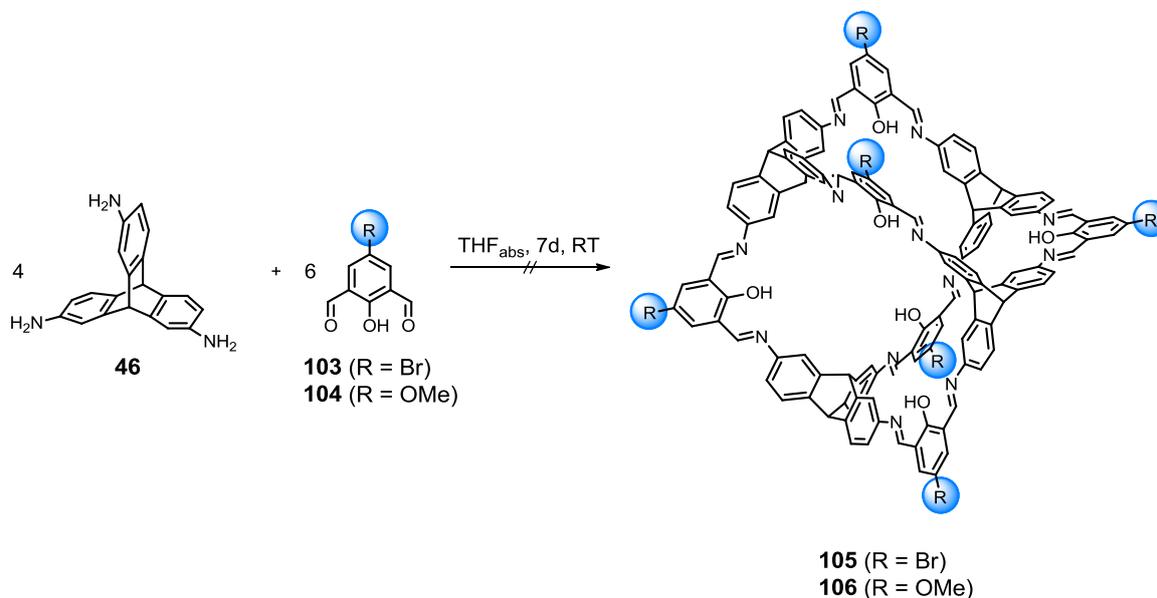
Abbildung 19: Farbliche Markierung der Verbindung **47** zur Übersicht der Nomenklaturbausteine. Der Tricyclus ist rot, die metheno-Einheiten blau, die methenyliden-Einheiten schwarz und die *tert*-Butylgruppen grün markiert.

Für **47** wird dadurch der Name 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]heptaoctadeca-9,29,49,69,89,111-hexol erhalten.

3.2.4 Heteroatomsubstituenten in der Peripherie von [4+6]-Käfigverbindungen

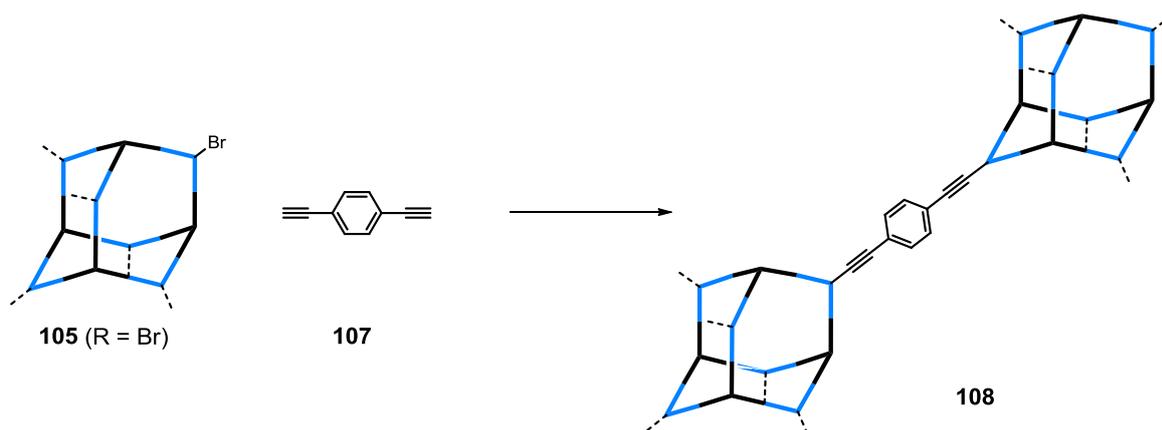
Als Vorstufen für den Aufbau von Käfigverbindungen mit Heteroatomen in der Peripherie wurden zunächst die Salicyldialdehyde **103** mit einem Bromatom und **104** mit einer Methoxygruppe synthetisiert. Ausgehend von 4-Bromphenol und 4-Methoxyphenol wurden **103** und **104** analog nach einer von Svenstrup et al. beschriebenen Synthesevorschrift durch eine zweifache Duff-Formylierung hergestellt.^[80]

Anschließend wurden diese Salicylaldehyde unter ähnlichen Bedingungen wie *tert*-Butylsalicyldialdehyd **30** mit Triaminotriptycen **46** bei Raumtemperatur und 2 mol% TFA in absolutem THF kondensiert, um die [4+6]-Käfigverbindung **105** und **106** zu erhalten (Schema 21).



Schema 21: Kondensationsreaktionsversuche von **46** mit **103** bzw. **104** zu den [4+6]-Käfigverbindung **105** bzw. **106**.

Die Käfigverbindung **101** stellt mit sechs Bromatomen in der Peripherie des Käfigmoleküls eine interessante Verbindung dar. Mittels Metall-katalysierten Kupplungsreaktionen wären dadurch kovalent verknüpfte Netzwerke^[64-65] möglich. In Schema 22 ist als Beispiel eine mögliche Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktion der Käfigverbindung **105** mit dem Diacetylbenzol **107** zum Netzwerk **108** dargestellt. Durch Variation der Diacetylverbindung können Netzwerke mit verschiedenen großen Poren und spezifischen Oberflächen realisiert werden.



Schema 22: Mögliche Sonogashira-Hagihara-Kupplungsreaktion der Käfigverbindung **105** mit **107** zum Netzwerk **108**.

Bei Käfigverbindung **106** befinden sich sechs Methoxygruppen in der Peripherie des Käfigmoleküls. Einerseits sollte durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, das Wasserstoffbrückenbindungen zur Methoxygruppe ausbildet wie z.B. Diole möglich sein, im kristallinen Verbund den Abstand zwischen zwei Käfigmolekülen einstellen zu können. Dadurch könnten verschiedene Porengrößen realisierbar sein.^[72] Andererseits ist **106** auch unter elektrochemischen Aspekten interessant. Mit der Spaltung der Ethergruppe wird eine Hydrochinoneinheit, die in einem schaltbaren Redoxprozess verwendet werden könnte, erhalten.^[89]

Die Synthese zu den Käfigverbindungen **105** und **106** wurde nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen abgebrochen und der entstandene Niederschlag separiert und analysiert. Aufgrund der geringen Löslichkeit der erhaltenen Feststoffe konnte kein ¹H-NMR Spektrum vermessen werden, weshalb sowohl die Feststoffe als auch die dazugehörigen Mutterlaugen aus den Reaktionen nur mittels MALDI-TOF MS untersucht worden sind. In Abbildung 20 sind die MALDI-TOF Massenspektren der Reaktionen abgebildet. Bei der Synthese zu Verbindung **105** sind im MALDI-TOF Massenspektrum des Feststoffes keine Werte größer als $m/z = 1700$ vorhanden. Dagegen ist in der Mutterlauge neben vielen Signalen mit kleineren Werten als $m/z = 2000$ ein schwaches Signal bei $m/z = 2355$ zu erkennen, welches der [4+6]-Käfigverbindung zugeordnet werden kann (Abbildung 20, links). Die anderen Signale entsprechen Zwischenprodukten der Reaktion zu

Käfigverbindung **105**. Der Basispeak bei $m/z = 791$ ist dem Kondensationsprodukt von zwei Triaminotriptycenmolekülen mit einem Salicyldialdehydmolekül zuzuordnen. Auffällig bei den Signalen bei $m/z = 791$, 1283 und 1476, welche den Kondensationsprodukten [2+1], [3+2] und [3+3] entsprechen, ist, dass in diesen Produkten keine Aldehydgruppen mehr zu finden sind. Dies ist gegensätzlich zu den Ergebnissen der Reaktion des Salicyldialdehyds **30** zur Käfigverbindung **47** ohne dem Zusatz einer Säure. Hierbei ist der Basispeak einem [1+2]-Kondensationsprodukt zuzuordnen und die Anzahl der noch vorhandenen Aldehydgruppen ist bei den weiteren Zwischenprodukten maximal.

Bei der Synthese zu Käfigverbindung **106** mit sechs Methoxygruppen in der Peripherie findet sich sowohl im MALDI-TOF Massenspektrum des Feststoffes (Abbildung 20, rechts) als auch der Mutterlauge ein Signal für die [4+6]-Käfigverbindung **106** bei $m/z = 2062$. In beiden Spektren sind vier weitere Signale mit $m/z = 624$, 786, 1067 und 1228 zu beobachten. Der Basispeak bei $m/z = 623$ entspricht dabei einem Kondensationsprodukt von einem Molekül Triaminotriptycen **46** mit zwei Molekülen des Salicyldialdehyden **104**. Bei der Synthese zur Käfigverbindung **106** ist erneut die maximale Anzahl an noch vorhandenen Aldehydgruppen in den Zwischenprodukten zu finden.

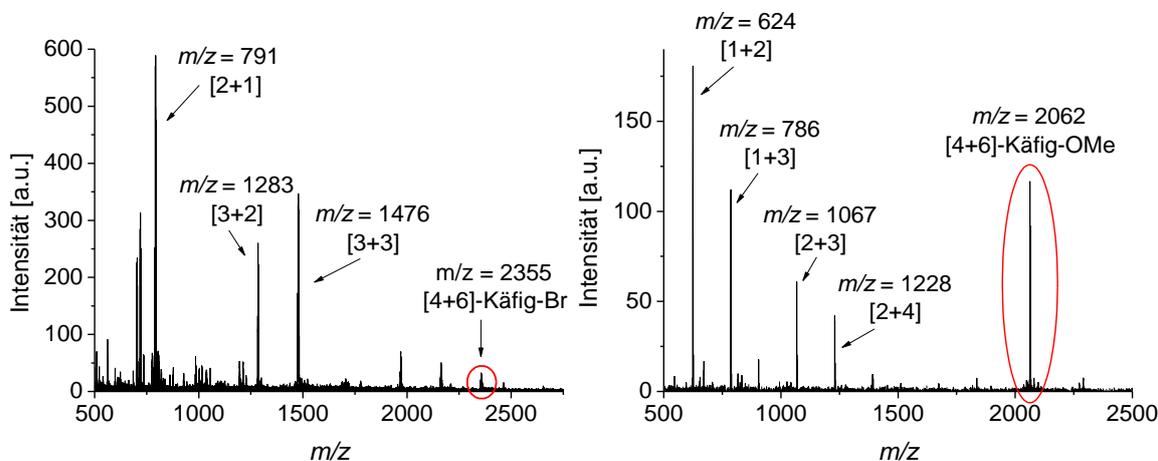


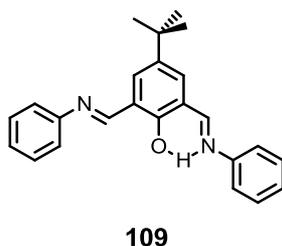
Abbildung 20: MALDI-TOF Massenspektren der Mutterlauge aus den Reaktionen von Triaminotriptycen **46** mit **103** (links) bzw. **104** (rechts). Markiert ist die jeweilige [4+6]-Käfigverbindung. Als Matrix wurde Dithranol verwendet.

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, neben Alkylsubstituenten auch Heteroatomsubstituenten in die Peripherie von Käfigmolekülen einzufügen. Die Synthesen müssen jedoch zur Isolation analytisch reiner Käfigverbindungen noch weiter optimiert werden. Veränderungsparameter sind die Reaktionstemperatur, die Zeit, das Lösungsmittel oder die Konzentration der Lösung, wodurch die Bildung der Käfigverbindungen begünstigt werden könnte.

3.2.5 Veränderung der Polarität im Inneren der [4+6]-Käfigverbindung

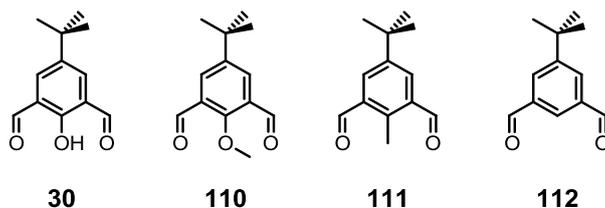
3.2.5.1 Direkte Synthese von endo-modifizierten Käfigverbindungen

Aus den Kristallstrukturen der Käfigverbindungen **47** und **99** ergibt sich ein stabilisierender Effekt der endo-ständigen Hydroxylgruppen für die Käfigverbindung, da sie mit einem der beiden Iminstickstoffe über eine Wasserstoffbrückenbindung einen stabilisierenden Sechsring ausbilden (Schema 23). Wird die Hydroxylgruppe durch eine Methylgruppe, ein Proton oder eine Methoxygruppe ersetzt, entfällt dieser Stabilisierungseffekt. Darüber hinaus verändert sich die Polarität des Käfiginneren, wodurch sich beispielsweise andere Eigenschaften bezüglich Adsorption von polaren und unpolaren Molekülen ergeben sollten. Die fehlende Fixierung einer Iminbindung durch die Hydroxylgruppe sollte die Reversibilität der Iminbindung erhöhen, wodurch Fehlstellen schneller korrigiert werden sollten. Die Stabilität der Käfigverbindung könnte allerdings durch die labilere Iminbindung abnehmen.



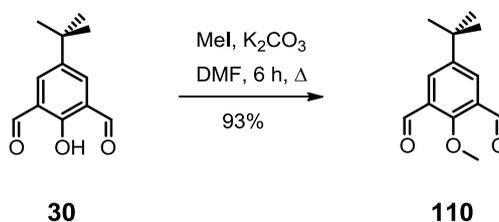
Schema 23: Stabilisierender Sechsring durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung des Hydroxylprotons zum Iminstickstoffatom.

Für die Synthese von [4+6]-Käfigverbindungen mit einer unterschiedlichen Polarität der Kavität wurden zunächst die Dialdehyde **110-112** mit einer *tert*-Butylgruppe in 5-Position hergestellt, um die erhaltenen Käfigverbindungen mit der [4+6]-Käfigverbindung **47** vergleichen zu können (Schema 24).



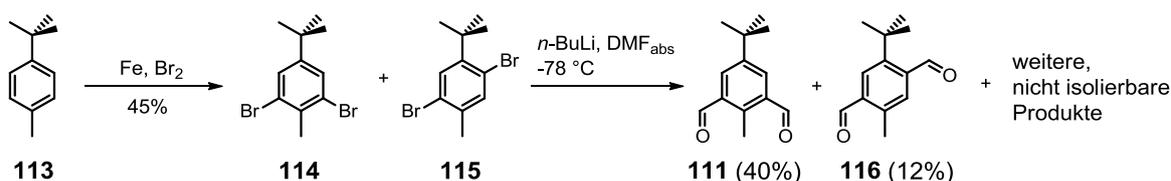
Schema 24: Unterschiedliche 1,3-Dialdehyde für die Synthese von endo-funktionalisierten [4+6]-Käfigverbindungen.

Verbindung **110** wird, wie bereits von Mastalerz^[63] beschrieben, über eine Williamson-Ethersynthese durch die Reaktion von **30** mit Iodmethan und Kaliumcarbonat, welches als Base fungiert, synthetisiert. Nach extraktiver Aufarbeitung wurde eine Ausbeute von 93% (Literatur: 82%)^[63] erhalten (Schema 25).



Schema 25: Williamson-Ethersynthese zu Verbindung **110**.

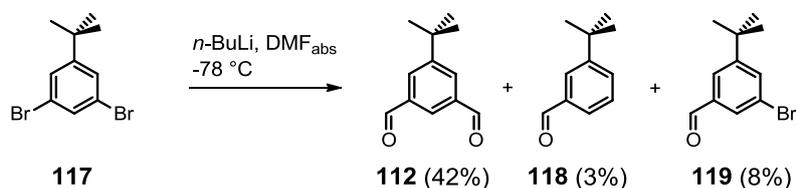
Die Synthese des 2-Methylisophthalaldehyds **111** startet mit einer zweifachen elektrophilen aromatischen Bromierung von 4-*tert*-Butyltoluol **113** unter Verwendung von Eisen als Katalysator (Schema 26). Nach einer Vakuumdestillation wird eine Isomerenmischung, bestehend aus Verbindung **114** und **115**, im Verhältnis von 1 zu 0.7 erhalten, welche auf diesem Weg nicht weiter aufgereinigt werden konnte. Higuchi und Mitarbeiter beschreiben zudem, dass dies auch säulenchromatographisch nicht möglich ist.^[90] Aus diesem Grund wurde die Mischung ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. Über einen Halogen-Lithium-Austausch mit *n*-Butyllithium und anschließender Zugabe von DMF_{abs} zur Reaktionsmischung, wurden die Bromatome durch Formylgruppen substituiert. Durch eine nachfolgende säulenchromatographische Aufreinigung konnte sowohl der 1,3-Dialdehyd **111** in einer Ausbeute von 40% als auch der 1,4-Dialdehyd **116** in 12% aus dem Gemisch isoliert werden. Weitere Produkte konnten jedoch nicht analysenrein erhalten werden.



Schema 26: Synthese der Dialdehyde **111** und **116**. Die Ausbeute der Dialdehyde bezieht sich auf die eingesetzte Menge der korrespondierenden Dibromverbindungen **114** und **115** (Verhältnis 1 : 0.7).

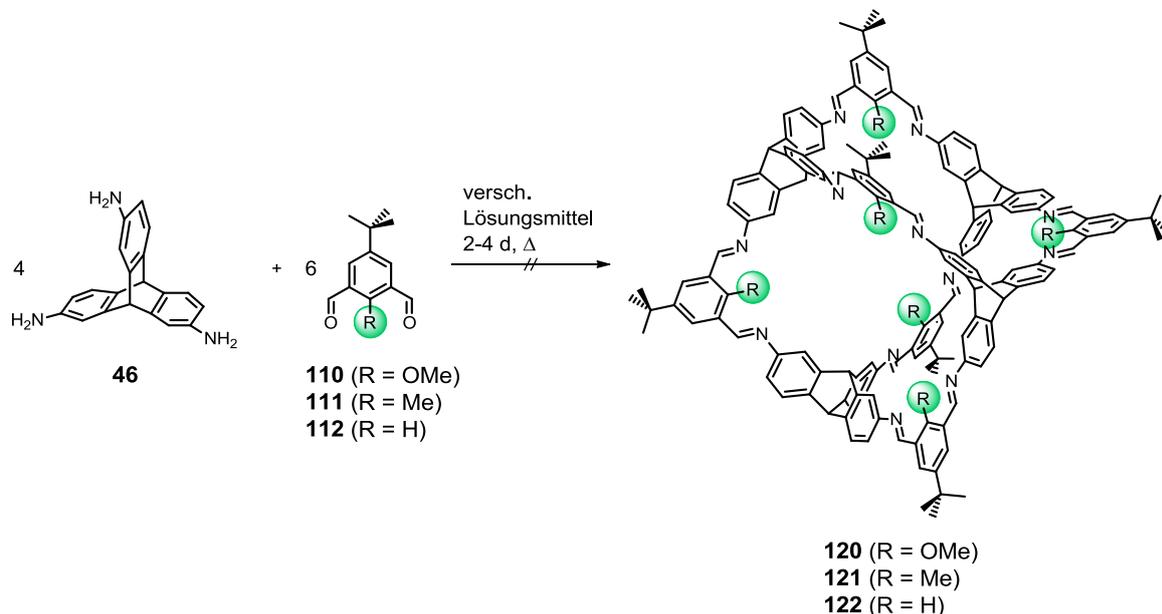
Isophthalaldehyd **112** wurde analog zur oben beschriebenen Synthese aus dem käuflich erworbenen 1,3-Dibromo-5-*tert*-butylbenzol **117** mit *n*-Butyllithium und DMF_{abs} in einer Ausbeute von 42% hergestellt (Schema 27). Als Nebenprodukte wurde der Monoaldehyd **118** und das 1-Brom-3-formylbenzolderivat **119** in 3% bzw. 8% Ausbeute isoliert. Die Nebenprodukte lassen

darauf schließen, dass einerseits zu wenig *n*-Butyllithium aufgrund des noch vorhandenen Bromatoms verwendet wurde und andererseits das DMF nicht vollständig wasserfrei war.



Schema 27: Synthese des Isophthalaldehyds **112**.

Im Anschluss an die Synthese der 1,3-Dialdehyde **110-112** wurden diese mit Triaminotriptycen **46** unter ähnlichen Bedingungen – in THF_{abs} , 2 mol% TFA und unter Rückfluss – kondensiert, die bereits erfolgreich bei Synthesen peripher substituierter [4+6]-Käfigverbindungen angewendet wurden (Schema 28). Nach einer Reaktionszeit von zwei bis vier Tagen wurden die Reaktionen beendet und der entstandene Feststoff (kleiner 5%) zur Charakterisierung von der Mutterlauge abgetrennt. Wegen der geringen Löslichkeit war es nicht möglich, $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Feststoffe zu messen, weshalb sowohl die Feststoffe als auch die Mutterlaugen mittels MALDI-TOF MS untersucht wurden.



Schema 28: Kondensationsversuche von Triaminotriptycen **46** mit verschiedenen 1,3-Dialdehyden **110-112** zu den innenfunktionalisierten Käfigverbindungen **120-122**.

In den MALDI-TOF Massenspektren der Feststoffe ist jeweils kein Signal für die [4+6]-Käfigverbindungen **120-122** zu erkennen, die bei Werten von $m/z = 2303$ für **120**, $m/z = 2207$ für **121** und $m/z = 2123$ für **122** erwartet werden. Alle Signale befinden sich bei Werten kleiner als

$m/z = 2000$, wobei der Basispeak entweder dem [1+2]- oder [1+3]-Kondensationsprodukt entspricht. Im Gegensatz dazu sind in den Massenspektren der Mutterlaugen die entsprechenden m/z -Werte für die Käfigverbindungen **120-122** sowie weitere Signale mit kleineren m/z -Werten zu beobachten. Dies ist ein Hinweis auf eine bessere Löslichkeit der Käfigverbindungen **120-122** im Lösungsmittel THF im Vergleich zu **47** mit endo-ständigen Hydroxylgruppen. Die erhaltenen Massenspektren für Verbindung **120** und **122** sind vergleichbar mit dem in Abbildung 21 gezeigtem MALDI-TOF Massenspektrum von **121**.

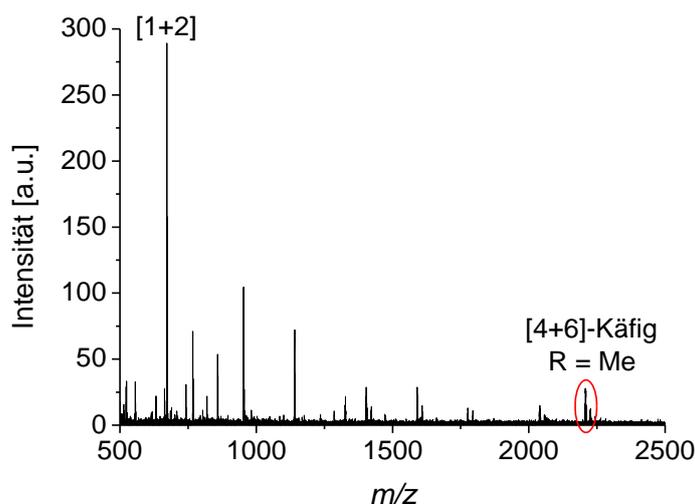


Abbildung 21: MALDI-TOF Massenspektrum der Mutterlauge der Kondensationsreaktion von **46** mit **111** zur [4+6]-Käfigverbindung **121**. Als Matrix wurde Dithranol verwendet.

Zur Isolierung der Käfigverbindungen wurde die Mutterlauge aus der Reaktion zu **122** näher untersucht, wofür *n*-Pentan zur THF-Lösung hinzugefügt wurde, um die Käfigverbindung zu präzipitieren. Diese Methode wurde bereits erfolgreich bei den Käfigverbindungen **101** und **102** mit sterisch anspruchsvollen Gruppen in der Peripherie angewendet, welche ebenfalls löslich in THF sind. In Abbildung 22 ist das MALDI-TOF Massenspektrum des isolierten Feststoffes abgebildet. Das Spektrum weist keine Verbesserung gegenüber dem Spektrum der Mutterlauge vor der Fällung mit *n*-Pentan auf. Innenfunktionalisierte Käfigverbindungen sind auf diese Weise nicht aufzureinigen, weil die Löslichkeiten der Zwischenprodukte und der Käfigverbindung möglicherweise zu ähnlich sind oder die reversible Iminbindung zu labil ist, sodass sich die Käfigverbindung zu schnell zersetzt.

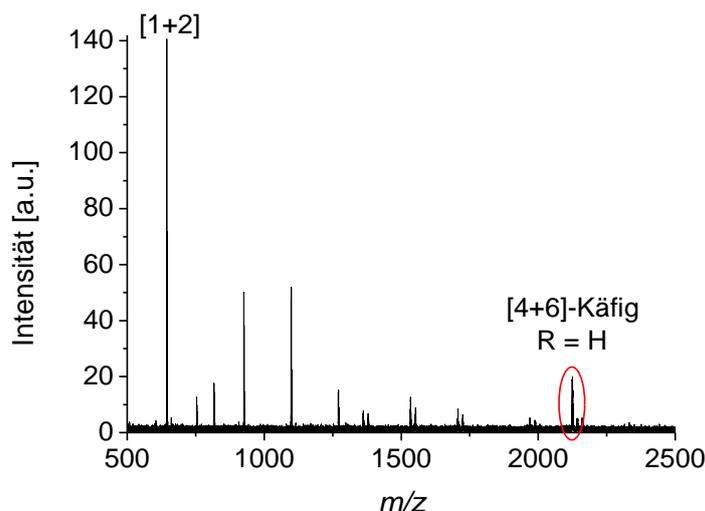


Abbildung 22: MALDI-TOF Massenspektrum des mit *n*-Pentan präzipitierten Feststoffes aus der Mutterlauge der Kondensationsreaktion von **47** mit **112** zur [4+6]-Käfigverbindung **122**. Als Matrix wurde Dithranol verwendet.

Unter den gewählten Bedingungen ist die Synthese zu innenfunktionalisierten Käfigverbindungen nicht möglich, weshalb die Reaktion zu **122** eingehender untersucht wurde. Dazu wurden Synthesen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und binären Lösungsmittelgemischen durchgeführt, analog zur Synthese der Käfigverbindung **100** mit *n*-Butylgruppen in der Peripherie, die ebenfalls nicht im Lösungsmittel THF isolierbar ist. Bei der Verwendung eines binären Lösungsmittelgemisches von THF und Acetonitril zeigte sich, dass bereits bei einem Verhältnis von 2:1 v/v kein Signal mehr bei $m/z = 2123$ für die [4+6]-Käfigverbindung **122** im MALDI-TOF Massenspektrum zu erkennen ist (Tabelle 2). Die Durchführung der Synthese in absolutiertem Toluol lieferte ein vergleichbares Ergebnis wie im Lösungsmittel THF, wobei sich aber ein größerer Anteil an Feststoff bildete.

Tabelle 2: Lösungsmiteinfluss auf die Kondensationsreaktion von **46** mit **112** zur Käfigverbindung **122**.

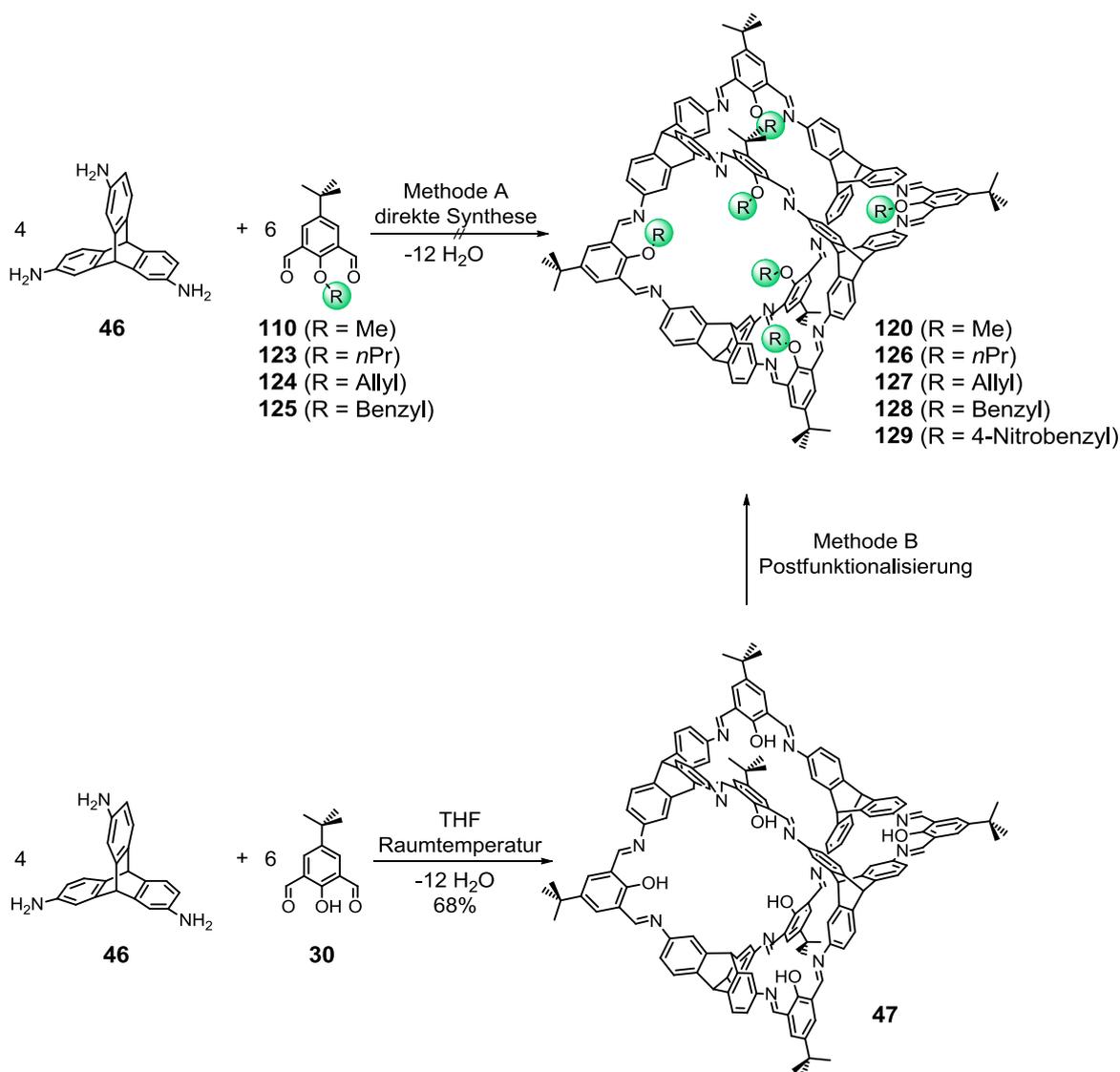
Versuch	THF _{abs} [ml]	Acetonitril _{abs} [mL]	Toluol _{abs} [mL]	Ergebnis MALDI-TOF Massenspektrum
1	6	---	---	Gemisch + Käfigverbindung
2	5	1	---	Gemisch + Käfigverbindung
3	4	2	---	Massen < $m/z = 1800$
4	3	3	---	Massen < $m/z = 1800$
5	2	4	---	Massen < $m/z = 1800$
6	1	5	---	Massen < $m/z = 1800$
7	---	---	4	Gemisch + Käfigverbindung

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass es nicht möglich ist die Kavität im Inneren von [4+6]-Käfigverbindungen durch Kondensationsreaktionen der verschiedenen 1,3-Dialdehyde **110-112** mit Triaminotriptycen **46** zu modifizieren, weil sich jeweils ein Gemisch aus verschiedenen Kondensationsprodukten bildet, die nicht trennbar sind.

Um dennoch die innenfunktionalisierten Käfigverbindungen zu synthetisieren können einerseits die Bedingungen (Temperatur, Zeit, Lösungsmittel) bei der Eintopf-Synthese noch weiter variiert werden, andererseits ist eine Mehrstufensynthese vielleicht erfolgsversprechender oder die Funktionalisierung einer bereits gebildeten Käfigverbindung.

3.2.5.2 Postfunktionalisierung von Käfigverbindungen

Da die direkte Synthese innenfunktionalisierter Käfigverbindungen nicht möglich ist, wurde eine neue Strategie entwickelt. Zunächst wurde die [4+6]-Käfigverbindung **47** mit endo-gerichteten Hydroxylgruppen hergestellt und in einem zweiten Schritt das Käfiginnere durch Reaktionen an den Hydroxylgruppen postmodifiziert. Die direkte Synthese von Triaminotriptycen **46** mit dem 1,3-Dialdehyd **110** hat gezeigt, dass sich die entsprechende Käfigverbindung **120** bildet, jedoch auch nach Optimierung der Reaktionsbedingungen nicht isolierbar ist. Anhand des komplizierten $^1\text{H-NMR}$ Spektrums des mit *n*-Pentan präzipitiertem Feststoffes wurde eine Ausbeute von 17% für die Käfigverbindung **120** berechnet. Dazu wurde Mesitylen als externer Standard zur Messung hinzugefügt (Abbildung 23b). Auf Grundlage der bekannten Bildung von **120** wurde als erstes durch eine sechsfache Williamson-Ethersynthese mit Iodmethan versucht, Methyl-Gruppen in die Kavität von **47** einzuführen, um **120** zu bilden (Schema 29, Methode B). Im Gegensatz zur direkten Synthese (Methode A) konnte die innenfunktionalisierte [4+6]-Käfigverbindung **120** nach Optimierung der Bedingungen (1.2 Äquivalente Iodmethan, DMF_{abs} , K_2CO_3 , 70 °C, 16 h) auf indirektem Weg durch die Veretherung der Hydroxylgruppen in 82%iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 29: Synthese der innenfunktionalisierten [4+6]-Käfigverbindungen **120**, **126-129** mittels zwei verschiedener Methoden.^[91]

Das ¹H-NMR Spektrum in Abbildung 23c der postfunktionalisierten Käfigverbindung **120**, hergestellt über die Methode B, zeigt eindeutig eine vollständige Umsetzung aller sechs Hydroxylgruppen durch das charakteristische Signal der Protonen der Methoxygruppen mit einem Integral von 18H bei einer Verschiebung von $\delta = 4.09$ ppm. Ansonsten sind im ¹H-NMR Spektrum dieselben Signale wie im Edukt der Käfigverbindung **47** vorhanden, da sich am Käfiggerüst nichts verändert hat (Abbildung 23). Der Unterschied der chemischen Verschiebungen der Signale ist einerseits wegen des Lösungsmittels, weil **47** in DMSO-*d*₆ und **120** in THF-*d*₈ gemessen wurde, andererseits ist die Hydroxylgruppe elektronenreicher als die Methoxygruppe, wodurch vor allem das Signal der aromatischen Protonen der phenolischen Untereinheit beeinflusst wird. Dieses Signal ist bei **120** im Gegensatz zu **47** um $\Delta\delta = 0.40$ ppm tieffeldverschoben. Die Reinheit der Verbindung **120** wurde des Weiteren durch Massenspektrometrie, IR- und ¹³C-NMR-

Spektroskopie, Elementaranalyse und schließlich durch Einkristallröntgenstrukturanalyse (siehe unten) bestätigt.

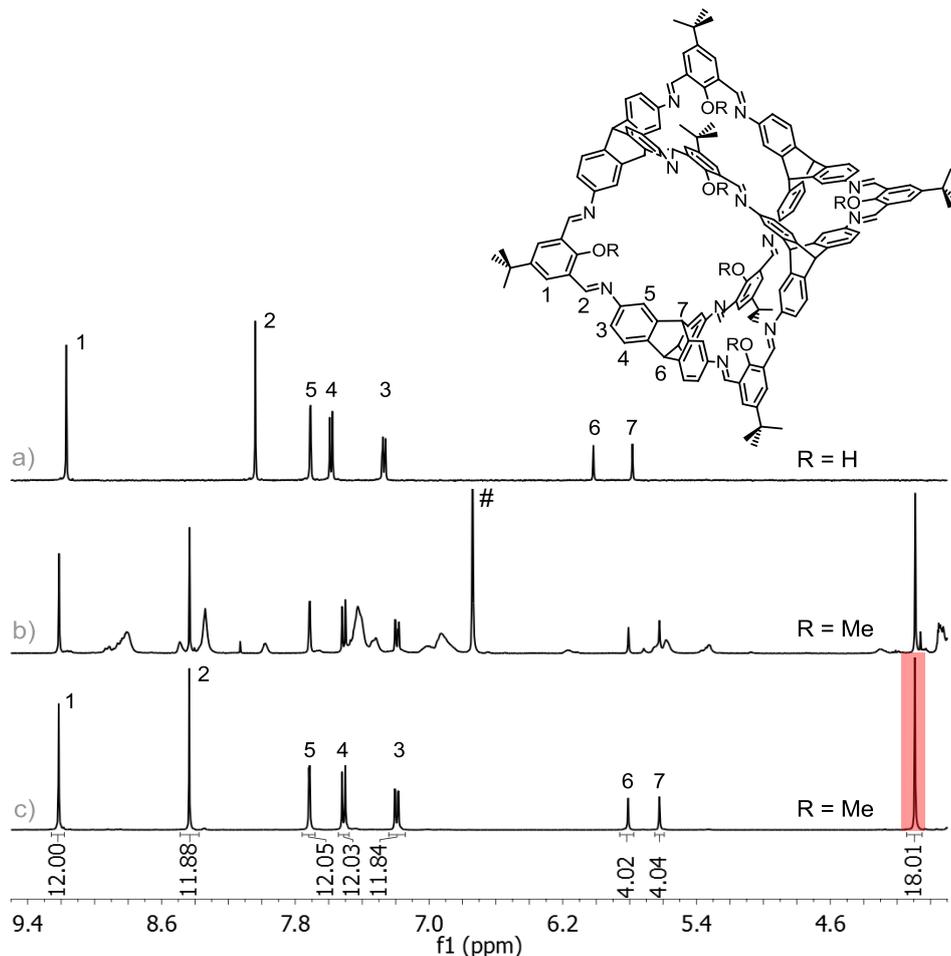


Abbildung 23: Ausschnitt von $^1\text{H-NMR}$ Spektren von a) Käfigverbindung **47** gemessen in $\text{DMSO-}d_6$ bei 360 K. b) Mit *n*-Pentan präzipitierter Feststoff aus der Kondensationsreaktion von **46** mit **110** gemessen in $\text{THF-}d_8$ bei RT (Methode A). Als interner Standard wurde Mesitylen zugefügt und das Signal ist mit # gekennzeichnet. c) Käfigverbindung **120** gemessen in $\text{THF-}d_8$ bei RT (Methode B). Rot markiert ist das Signal für die Protonen der Methoxygruppen.

Um die Grenzen der Postfunktionalisierung durch die Williamson-Ethersynthese zu untersuchen, wurden verschiedene Alkylhalogenide eingesetzt. Es stellte sich heraus, dass für diese Alkylhalogenide DMSO besser als Lösungsmittel geeignet ist aufgrund der erhöhten Löslichkeit der Käfigverbindung **47** bei 70 °C im Vergleich zu DMF. Dadurch konnten neben Methyl- (**120**) auch *n*-Propyl- (**126**), Allyl- (**127**) und Benzylsubstituenten (**128**) ins Käfiginnere mit Ausbeuten zwischen 62 und 81% eingeführt werden. Bei der Synthese der postfunktionalisierten Käfigverbindung **129** mit 4-Nitrobenzylsubstituenten konnte jedoch nur eine Ausbeute von 12% erzielt werden.

Im Vergleich zum Edukt **47** wurde bei allen postfunktionalisierten Käfigverbindungen **120**, **126-129** eine geringere Strukturstabilität beobachtet. Dabei nahm die Stabilität der Käfigverbindungen mit der Größe des Substituenten ab. Anhand von $^1\text{H-NMR}$ Spektren ist **120** bis zu einem Monat

lang stabil, wenn es bei Raumtemperatur in inerter Atmosphäre gelagert wird (**47** ist an Luft mindestens zwei Jahre stabil). Dagegen weisen die anderen Käfigverbindungen **126-128** bereits nach einer Woche, **129** sogar nach 24 h, die ersten Zersetzungsmerkmale im $^1\text{H-NMR}$ Spektren auf.

Anschließend wurde untersucht, ob sich die innenfunktionalisierten Käfigverbindungen direkt aus den Edukten Triaminotriptycen **46** und den entsprechenden Dialdehyden **123-125** realisieren lassen und ob es einen Einfluss der Größe der Substituenten auf die Bildung des Käfigmoleküls gibt (Schema 29, Methode A). Analog zur Synthese der innenfunktionalisierten Käfigverbindung **120** mit Dialdehyd **110** konnten über diese Methode die Käfigverbindungen **126-128** nicht isoliert werden. Aus den $^1\text{H-NMR}$ Spektren ließen sich Ausbeuten zwischen 23 und 38% berechnen. Interessanterweise nimmt die Ausbeute mit zunehmender Größe des Substituenten im Käfiginneren mit 17% für Methyl-, 24% für Propyl- und 38% Ausbeute für Benzylsubstituenten zu.

Wie bereits erwähnt, wurden von allen postfunktionalisierten Käfigverbindung ein MALDI-TOF Massenspektrum gemessen. In Abbildung 24 ist als Beispiel das erhaltene Massenspektrum von Verbindung **120** abgebildet. Zusätzlich zum Signal bei $m/z = 2302.8$ für die Käfigverbindung sind zwei weitere Signalfragmente zu erkennen, bei welchen eine bzw. zwei Methylgruppen während der Ionisation abgespalten wurden. So eine Fragmentierung wird auch bei allen anderen postfunktionalisierten Käfigverbindungen beobachtet.^[92]

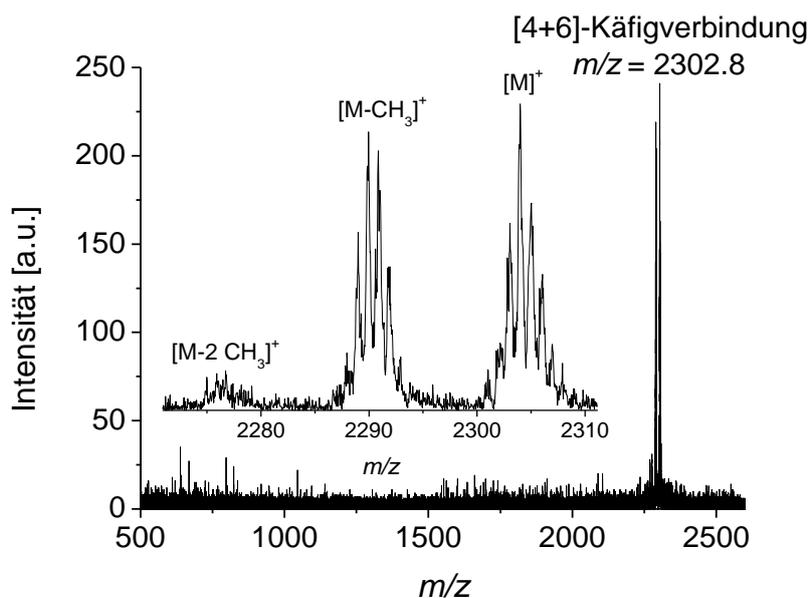


Abbildung 24: MALDI-TOF Massenspektrum (DCTB) der Käfigverbindung **120** mit einem Ausschnitt der relevanten Peakregion.

Wie oben erwähnt, konnten qualitativ ausreichende Kristalle der Käfigverbindung **120** für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse durch langsames verdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten werden. Die farblosen Kristalle mit Kantenlängen von 100 μm verwitterten jedoch sehr schnell, sobald sie aus der Mutterlauge entfernt werden. Jedoch nimmt die analytische Reinheit und die Stabilität der Verbindung nicht ab.

Aus der Strukturlösung des Röntgenbeugungsdatensatzes geht hervor, dass Käfigverbindung **120** in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert und sich sechs Käfigmoleküle in der Einheitszelle befinden (Abbildung 25). Da nicht alle THF-Moleküle genügend verfeinert werden konnten, wurde die Elektronendichte von den ungeordneten Lösungsmittelmolekülen, was 64% der Einheitszelle entspricht, durch die SQUEEZE-Routinefunktion in Platon^[85] entfernt. Dadurch wurden ähnliche R -Werte mit $R1 = 0.0553$ und $wR2$ (alle Daten) = 0.1549 wie bei der Kristallstruktur für Verbindung **47** erhalten. In der Kristallstruktur von **120** sind alle Hydroxylprotonen durch Methylgruppen substituiert, wodurch im Gegensatz zur Kristallstruktur von **47** nur eine Art von Iminbindung im Molekül zu finden ist. Die Orientierung der Iminbindung ist dabei von der Abstoßung der freien Elektronenpaare des Stickstoff- und des Sauerstoffatoms beeinflusst, was zu dem größtmöglichen Abstand beider Atome führt. Ein weiterer Unterschied zwischen den Kristallstrukturen ist in der Anordnung der Moleküle zu erkennen. Bei **47** sind die Käfigmoleküle über π - π -Wechselwirkungen zweier coplanar orientierter Phenoleinheiten angeordnet. Im Gegensatz dazu sind die Käfigmoleküle bei **120** über CH- π -Wechselwirkungen zwischen den Triptyceneinheiten und den Phenoleinheiten angeordnet, wie in Abbildung 25b dargestellt ist.

Es ergeben sich aber auch einige Gemeinsamkeiten zwischen den Kristallstrukturen von **47** und **120**. So sind die Käfigstrukturen formstabil, die Käfigmoleküle C_3 -symmetrisch und die Moleküldimensionen ähnlich. Die Triptycenenbrückenkopfprotonen im Käfiginneren von **120** bilden ein leicht verzerrtes Tetraeder mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 11.4 \AA (Abbildung 25d). Aufgrund der Ausbildung eines stabilisierenden sechsgliedrigen Ringes mit einer Iminbindung ist bei Verbindung **47** die Kantenlänge mit 10.4 \AA etwas geringer. Dagegen ist das verzerrte Oktaeder, gebildet durch die sechs Methylkohlenstoffatome mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 8.52 \AA kleiner als bei **47** mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 10.54 \AA mit den Sauerstoffatomen als Eckpunkte (Abbildung 25c). Die Dimensionen der Einheitszelle sind mit einer Länge der a - und b -Achse von 29.15 \AA für **47** und 30.37 \AA für **120** vergleichbar. Die c -Achse bei Käfigverbindung **47** ist mit 58.52 \AA allerdings doppelt so lang wie bei **120** mit 25.85 \AA . Dadurch enthält **47** auch die doppelte Anzahl an Käfigmolekülen wie **120**. Blickt man entlang der kristallographischen c -Achse, so ist die Anordnung der sechs Moleküle in der ersten Ebene ähnlich bis auf die unterschiedlichen Wechselwirkungen (π - π - bei **47** und CH- π -Wechselwirkungen bei

Innenfunktionalisierte [4+6]-Käfigverbindungen sind zwar nicht über eine Kondensationsreaktion von Triaminotriptycen **46** mit den Dialdehyden **110**, **123-125** synthetisierbar, dennoch eröffnet die Postfunktionalisierung der Käfigverbindung **47** die Möglichkeit eine Reihe an innenfunktionalisierten Käfigverbindungen analytisch rein herzustellen. Dabei können sowohl Alkyl- als auch Arylsubstituenten und sogar funktionelle Gruppen, wie eine Nitrogruppe, ins Käfiginnere eingeführt werden. Bei der Postfunktionalisierung wird die Löslichkeit der diskreten Käfigverbindungen in organischen Lösungsmitteln ausgenutzt, wodurch ein quantitativer Umsatz erreicht wird. Dies ist ein Vorteil gegenüber porösen Netzwerkverbindungen, da diese in heterogenen Reaktionen modifiziert werden und meist kein quantitativer Umsatz erreicht wird.^[93]

3.2.6 Fixierung der [4+6]-Käfigverbindung durch Reduktion der Iminbindungen und Modifikationen am Käfiggerüst

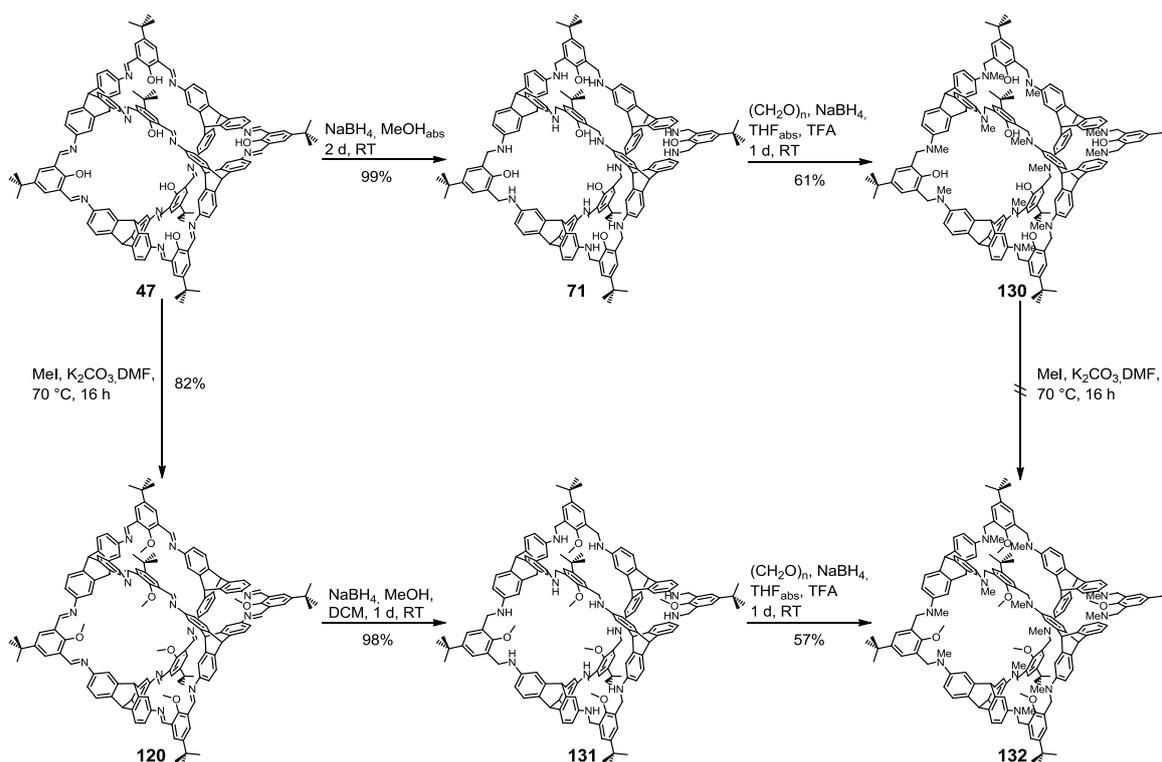
Eine Möglichkeit die reversiblen gebildeten Iminbindungen der [4+6]-Käfigverbindungen chemisch zu fixieren ist durch die Reduktion der Imingruppe zur Amingruppe gegeben. Dies ist ein weiteres Beispiel einer Postfunktionalisierung von Käfigverbindungen. Mastalerz zeigte bereits, dass die Käfigverbindung **47** erfolgreich mit Natriumborhydrid in Methanol zu **71** in einer Ausbeute von 76% umgesetzt werden kann (Schema 30).^[63] Durch Optimierung der Reaktion konnte sogar ein quantitativer Umsatz erreicht werden. Verbindung **71** weist eine gute Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln auf, wogegen **47** nur gering löslich ist. Der Grund dafür ist die größere Flexibilität von **71** wegen der Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung im Gegensatz zur rigideren Imin-Doppelbindung in Verbindung **47**.

Kürzlich wurde von der Arbeitsgruppe Cooper die Reduktion der Imin-Käfigverbindung **62** zu einer Amin-Käfigverbindung beschrieben. Mit Zink(II)nitrat konnte aus diskreten Käfigmolekülen eine metallorganische Gerüstverbindung, bestehend aus Käfigen aufgebaut werden.^[66] Zusätzlich wurde eine postsynthetische Modifikation der reduzierten Käfigverbindung beschrieben. Durch die Reaktion mit verschiedenen Säurechloriden wurde eine Serie von Dodecaamid-Käfigen in einem Syntheseschritt in Ausbeuten von etwa 50% hergestellt.^[94] Für die reduzierte Käfigverbindung **71** wäre diese Reaktion mit Säurechloriden ebenfalls denkbar, allerdings würden die vorhandenen Hydroxylgruppen zusätzlich zu Säureestern reagieren. Um den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen bei der Komplexierung von Gastmolekülen besser untersuchen zu können, ist jedoch eine selektive Reaktion der Amin- oder Hydroxylgruppen aufschlussreicher. Zur selektiven Methylierung der Amingruppen im Molekül **71** wurde daher die reduktive Aminierung mit Paraformaldehyd, Trifluoressigsäure und Natriumborhydrid als Reduktionsmittel verwendet.^[95]

Eine Ausbeute von 61% für **130** bedeutet, dass jede der zwölf reaktiven Stellen in etwa 96%iger Ausbeute reagiert hat. Die Aufreinigung von **130** erfolgt durch das Lösen der Substanz in Ethylacetat mit anschließender Addition von Methanol, wodurch ein Feststoff erhalten wird. Eine andere Möglichkeit ist, Käfigverbindung **130** säulenchromatographisch aufzureinigen. Allerdings werden schon Spuren von Stabilisatoren, die sich in den Lösungsmitteln befinden, komplexiert. Zusätzlich gestaltet sich deren Entfernung als sehr schwierig und ist mit großen Substanzverlusten verbunden.

Im Anschluss wurde versucht **132** durch eine Williamson-Ethersynthese mit Iodmethan und Kaliumcarbonat als Base aus **130** zu synthetisieren. Dabei konnte jedoch nur ein nicht identifizierbarer Feststoff isoliert werden. Das Problem dieser Reaktion könnte der verwendete Überschuss an Iodmethan sein, da es nicht nur nucleophil vom Phenolatanion angegriffen werden kann, sondern auch ein nucleophiler Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffes unter Bildung eines quartären Ammoniumsalzes erfolgen kann. Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen an Iodmethan hingegen würde wahrscheinlich zuerst das Phenolatanion reagieren, wobei aber ein Gemisch aus unreaktierten und reaktierten Hydroxylgruppen entstehen könnte, welches aller Wahrscheinlichkeit nach schwierig aufzutrennen sein würde. Deshalb wurde eine andere Syntheseroute für Verbindung **132** gewählt.

Hierbei wurden als erstes die sechs Hydroxylgruppen von **47** durch eine Williamson-Ethersynthese in einer Ausbeute von 82% methyliert, gefolgt von einer Reduktion der Iminbindungen mit Natriumborhydrid in 98%iger Ausbeute zu **131**. Durch die reduktive Aminierung von **131** mit Paraformaldehyd, Trifluoressigsäure und Natriumborhydrid ist schließlich **132** in einer Ausbeute von 57% synthetisierbar. Auffällig war die sehr geringe Löslichkeit von Käfigverbindung **132** in organischen Lösungsmitteln wie Ethylacetat oder THF im Vergleich zur guten Löslichkeit von **130** und **131**. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass sich die Polarität der Käfigverbindung **132** verringert hat und deshalb nicht mehr in der Lage ist Wasserstoffbrückenbindungen zu den Lösungsmittelmolekülen auszubilden, wogegen **130** sechs Wasserstoffbrückenbindungen, **131** zwölf und **71** sogar 18 davon ausbilden kann.



Scheme 30: Postsynthetische Modifikationen des Käfigmoleküls **47** durch Reduktion der Iminbindungen und selektive Reaktionen der Amin- und Hydroxylgruppen.

Die Charakterisierung der Verbindungen **130-132** ist durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und durch Elementaranalyse erfolgt. In Abbildung 26 sind Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ Spektren der reduzierten Verbindungen **71**, **130** und **131**, gemessen in $\text{THF-}d_8$ und von **132**, gemessen in CDCl_3 , dargestellt. Charakteristische Signale für Verbindung **71** sind das Dublett bei $\delta = 4.25$ ppm, das den benzylicchen Methylenprotonen zugeordnet werden kann, und das Tripletts bei $\delta = 5.12$ ppm der Aminprotonen, die mit den benachbarten Methylenprotonen koppeln ($J = 6.4$ Hz). Das Signal der Hydroxylprotonen ist als Singulett bei $\delta = 8.79$ ppm zu finden. Die weiteren Signale zwischen $\delta = 7.10$ - 6.36 ppm sind den aromatischen Protonen des Triptycengerüsts bzw. der phenolischen Einheit und die beiden Singulett bei $\delta = 5.02$ und $\delta = 4.93$ ppm den Protonen der Triptycenerückenkopfprotonen zuzuordnen. Die exo-ständigen Protonen sind dabei tieffeldverschobener als es die endo-ständigen Triptycenerückenkopfprotonen sind.

Befindet sich an der Stelle der Hydroxylgruppe eine Methoxygruppe (**131**), ist das Signal der Hydroxylprotonen verschwunden und für die Methoxyprotonen ist ein neues Signal bei $\delta = 3.78$ ppm zu sehen. Zudem gibt es eine Hochfeldverschiebung des Tripletts der Aminprotonen um $\Delta\delta = 0.36$ ppm zu $\delta = 4.76$ ppm (Abbildung 26b).

Ist wie in Verbindung **130** nicht die Hydroxylgruppe sondern die Amingruppe methyliert, so findet sich die Protonenresonanz der Hydroxylgruppe bei $\delta = 9.32$ ppm. Das Signal der Aminprotonen ist verschwunden und für die benzylicchen Methylenprotonen ergibt sich aufgrund des fehlenden

Kopplungspartners ein Singulett bei $\delta = 4.37$ ppm. Das Signal bei $\delta = 2.77$ ppm ist eindeutig den Methylaminprotonen zuzuordnen (Abbildung 26c).

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **132**, bei der sowohl die Hydroxylgruppen als auch die Amingruppen methyliert sind, ist eine Kombination der Spektren von **130** und **131**. So ist weder ein Signal für die Hydroxylprotonen noch für die Aminprotonen zu erkennen, dafür aber zwei unterschiedliche Signale für die jeweiligen Methylprotonen bei $\delta = 3.71$ ppm für die Methoxyprotonen und bei $\delta = 2.77$ ppm für die Methylaminprotonen. Analog zum Spektrum der Verbindung **130** ist für die benzylicen Methylenprotonen ein Singulett bei $\delta = 4.43$ ppm zu finden (Abbildung 26d).

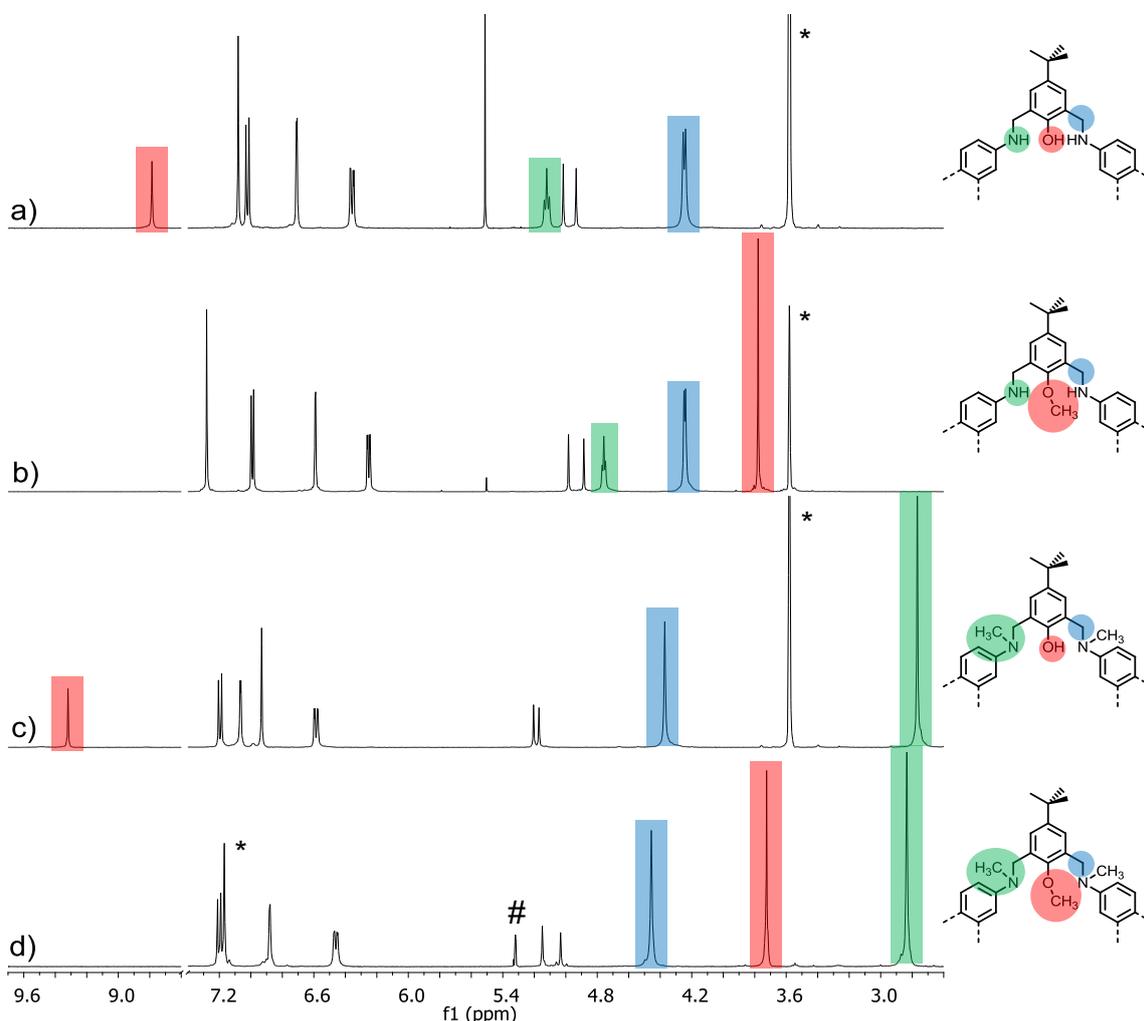
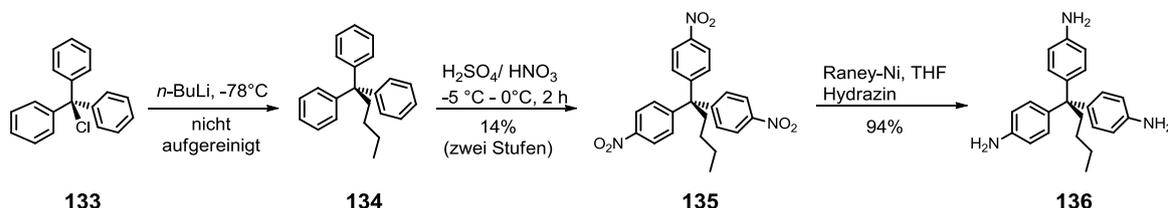


Abbildung 26: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ Spektren der reduzierten Käfigverbindungen a) **71**, b) **130**, c) **131** jeweils gemessen in $\text{THF-}d_8$ und d) **132** gemessen in CDCl_3 . Rechts neben den Spektren ist ein Ausschnitt der Verbindung gezeigt. Benzyliche Methylenprotonen sind in den Spektren blau markiert, Protonen in der Umgebung des Stickstoffes grün und in der Umgebung des Sauerstoffes rot. Mit * ist das Signal des Lösungsmittels und mit # noch vorhandenes Dichlormethan gekennzeichnet.

3.2.7 Einfluss der Flexibilität und Einschränkung der Reversibilität auf die Käfigsynthese

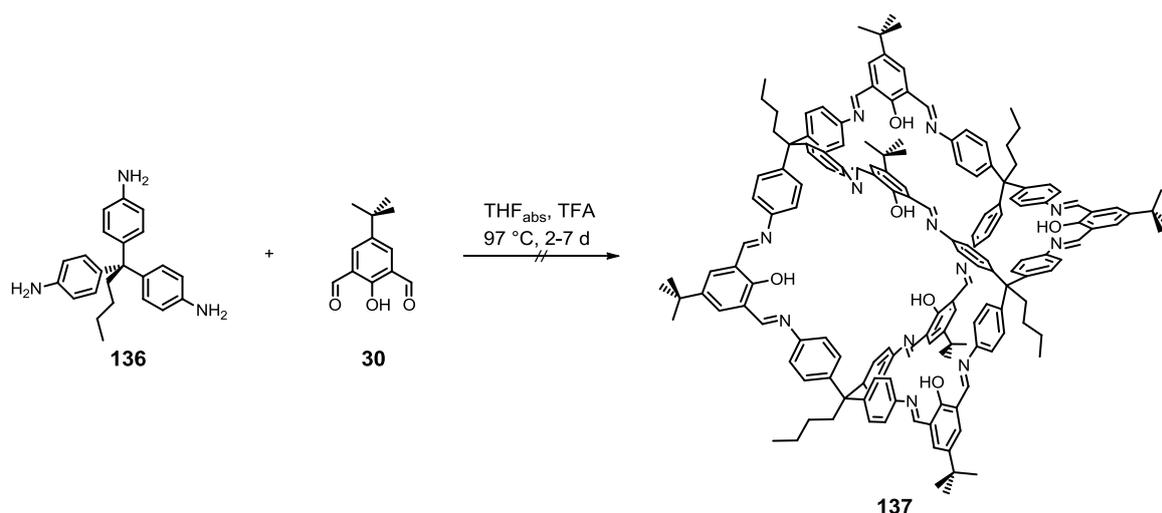
3.2.7.1 Synthese einer flexiblen [4+6]-Käfigverbindung

Bei der Verwendung des rigiden C_3 -symmetrischen Triaminotriptycens **46** kann eine Reihe von verschiedenen [4+6]-Käfigverbindungen in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Wird die Flexibilität eines Eduktes erhöht, so stehen mehrere Möglichkeiten zur Bildung von Nebenprodukten offen. Severin und Mitarbeiter konnten mit dem flexiblen C_3 -symmetrischen 1,1,1-Tris(4-aminophenyl)pentan **136** und metallomakrozyklischen Einheiten erfolgreich verschiedene Käfigverbindungen durch Iminkondensationsreaktionen synthetisieren.^[96] **136** ist zur Untersuchung des Einflusses der Flexibilität auf die Käfigbildung geeignet, da es eine ähnliche Geometrie wie das rigide Triaminotriptycen **46** besitzt. Somit sollte sich in einer Kondensationsreaktion mit einem 1,3-Dialdehyd ebenfalls eine [4+6]-Käfigverbindung bilden. Die Synthese von **136** startet mit einer S_N1 -Reaktion von Tritylchlorid **133** mit *n*-Butyllithium bei -78 °C zu **134** (Schema 31).^[97] Ohne einer weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt in einer Ausbeute von 14% ausgehend von **133** zur Trinitroverbindung **135** umgesetzt. Der letzte Schritt war die Reduktion der Nitrogruppen mit Raney-Nickel zum flexiblen Triamin **136** in 94%iger Ausbeute.



Schema 31: Synthese des C_3 -symmetrischen flexiblen Triamins **136**.

Anschließend wurde das flexible Triamin **136** mit dem Salicyldialdehyd **30** unter analogen Reaktionsbedingungen – Zusatz einer katalytischen Menge an TFA (2 mol%) und in der Siedehitze von THF_{abs} – umgesetzt, welche bereits bei dem rigiden Triamin-Baustein **46** zum Erfolg geführt haben (Schema 32). Nach einer Reaktionszeit von zwei bzw. sieben Tagen wurden die Synthesen beendet und jeweils ein MALDI-TOF Massenspektrum des Rohmaterials, einer klaren Lösung, aufgenommen.



Schema 32: Mögliche Kondensationsreaktion des flexiblen Triamins **136** mit dem Salicylaldehyd **30** zu der [4+6]-Käfigverbindung **137**.

In Abbildung 27 sind die MALDI-TOF Massenspektren der Reaktion nach zwei Tagen (links) und nach sieben Tagen (rechts) abgebildet. Nach zwei Tagen ist nur ein schwaches Signal für die [4+6]-Käfigverbindung **137** bei $m/z = 2403$ feststellbar, wogegen nach diesem Zeitraum die Synthesen mit dem rigiden Baustein **46** bereits abgeschlossen waren. Bei der Reaktion mit dem flexiblen Baustein **136** dominieren im Spektrum Signale der Zwischenprodukte der Kondensationsreaktion mit dem Basispeak bei $m/z = 722$, welcher der Kondensation eines Triaminmoleküls **136** mit zwei Molekülen von **30** entspricht. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf sieben Tage bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der [4+6]-Käfigverbindung **137**. Im MALDI-TOF Massenspektrum ist dies an der Veränderung des Basispeaks zu einem Wert von $m/z = 2403$ zu erkennen, der der Käfigverbindung zugeordnet werden kann. Zusätzlich sind noch weitere Signale mit größeren m/z -Werten als 2403 zu finden, die [4+7]-, [5+7]- oder [5+8]-Kondensationsprodukten entsprechen. Im Vergleich zur Synthese mit dem rigiden Triamintritypcen **46** wurden nie m/z -Werte größer als die korrespondierende [4+6]-Käfigverbindung gefunden. Obwohl die flexible [4+6]-Käfigverbindung **137** nach sieben Tagen wahrscheinlich das Hauptprodukt ist, war es nicht möglich, die Verbindung zu isolieren.

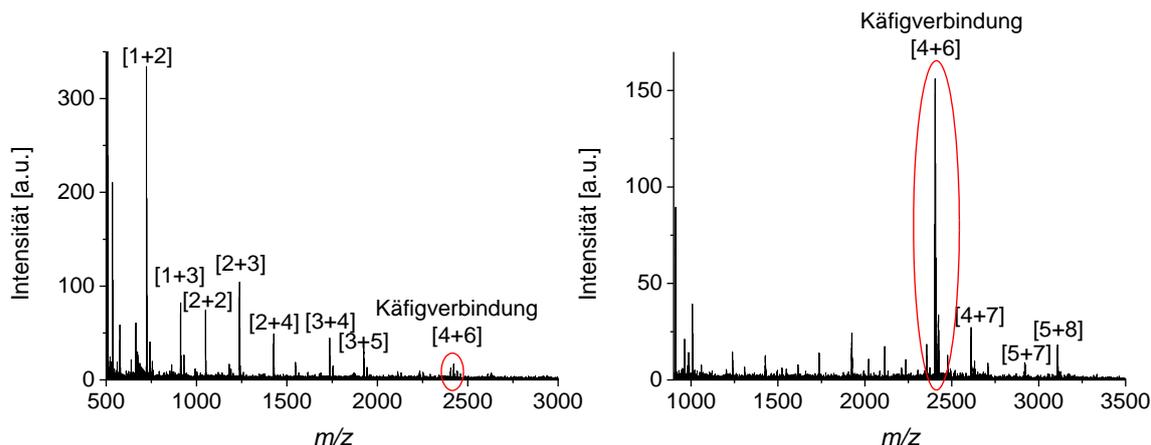
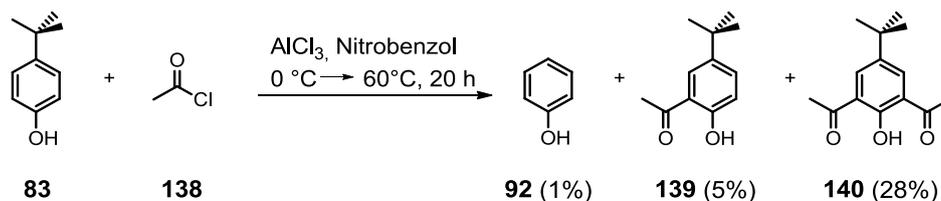


Abbildung 27: MALDI-TOF Massenspektren (Dithranol) des Rohproduktes der Reaktion von **136** mit **30** zu **137** nach zwei Tagen (links) und sieben Tagen (rechts).

Diese Ergebnisse zeigen, dass auch bei der Verwendung des flexiblen Triamins das thermodynamische Produkt die [4+6]-Käfigverbindung ist. Im Gegensatz zu rigiden Bausteinen benötigt die Bildung unter analogen Bedingungen deutlich mehr Zeit und die Isolation der Verbindung gestaltet sich schwieriger. Trotzdem ist es möglich flexible Verbindungen zu isolieren wie Beispiele aus der Literatur zeigen.^[67, 96]

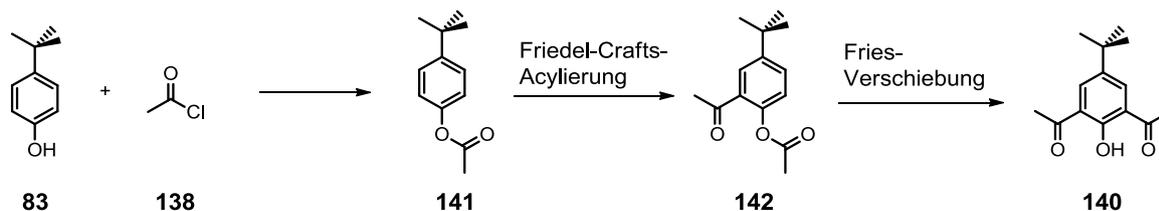
3.2.7.2 Einschränkung der Reversibilität der Bindung durch die Bildung von Ketiminen

Die Bildung einer Iminbindung ist ein reversibler Reaktionsschritt wobei das Gleichgewicht durch verschiedene Parameter wie der Temperatur oder durch das Entfernen des Produktes beeinflusst werden kann und sich somit auf der Seite des Produktes oder des Eduktes befindet. Wird anstelle eines Aldehyds ein Keton mit einem Amin umgesetzt, so bildet sich nicht ein Aldimin, sondern ein Ketimin aus. Einerseits verläuft die Ketiminbildung langsamer, andererseits ist die Bindung im Gegensatz zur Aldiminbindung stabiler oder sogar kinetisch inert.^[98] Aus diesem Grund wurde die Diacetylverbindung **140**, ausgehend von 4-*tert*-Butylphenol **83**, mit Acetylchlorid **138** und Aluminiumchlorid als Katalysator in einer Ausbeute von 28% synthetisiert (Schema 33). Als Nebenprodukte wurden die Monoacetylverbindung **139** in 5%iger Ausbeute und das Phenol **92** in 1%iger Ausbeute isoliert, das durch die Reversibilität der Friedel-Crafts-Alkylierung entstanden ist.



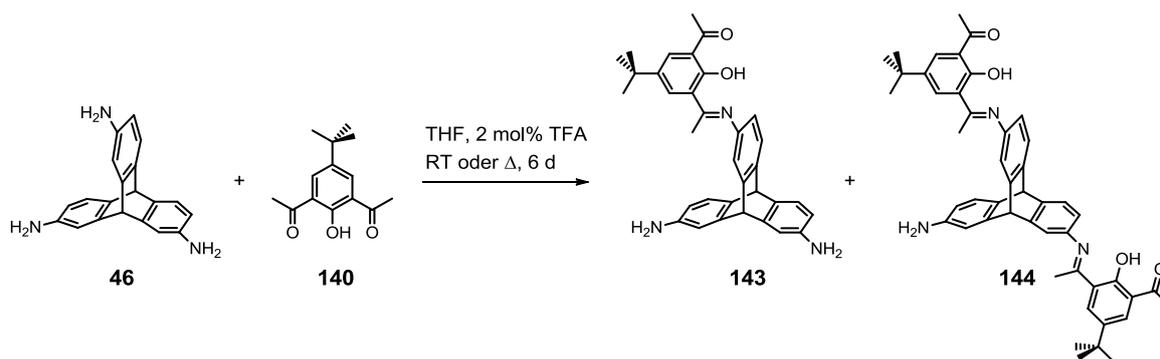
Schema 33: Synthese des Diacetylphenols **140**.

Die Eintopfsynthese zu **140** besteht vermutlich aus drei Reaktionsschritten und nicht nur aus einer zweifachen Friedel-Crafts-Acylierung wie es Reedijk et al.^[99] beschreiben (Schema 34). Zuerst bildet sich bei 0 °C der Acetylcater **141**, der bei niedrigeren Temperaturen weiter zu **142** durch eine Friedel-Crafts-Acylierung mit Aluminiumchlorid als Lewisäure und Acetylchlorid reagiert. Aufgrund der Deaktivierung des Aromaten durch die Acetylgruppe ist eine zweite Friedel-Crafts-Acylierung nicht mehr möglich. Dennoch bildet sich **140**, wenn die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht wird. Dadurch kommt es zu einer Fries-Verschiebung der Acetylgruppe des Esters und nach Aufarbeitung im sauren Milieu wird die Diacetylverbindung **140** erhalten.^[100]



Schema 34: Reaktionsschritte bei der Eintopfsynthese zu Verbindung **140**.

Im Anschluss an die Synthese der Vorstufe wurden vier Äquivalente des Triaminotriptycens **46** mit sechs Äquivalenten von **140** in THF und einer katalytischen Menge an TFA sowohl bei Raumtemperatur als auch in der Siedehitze miteinander umgesetzt (Schema 35). Nach sechs Tagen sind die Synthesen beendet und die Reaktionsmischungen mittels MALDI-TOF MS untersucht worden. Neben den Ausgangsverbindungen **46** und **140** wurden das [1+1]-Kondensationsprodukt **143** sowie das [1+2]-Produkt **144** identifiziert. Größere Kondensationsprodukte wurden dagegen nicht gefunden.



Schema 35: Im MALDI-TOF MS identifizierte Produkte der Kondensationsreaktion von Triaminoptycyen **46** mit **140** bei zwei unterschiedlichen Temperaturen.

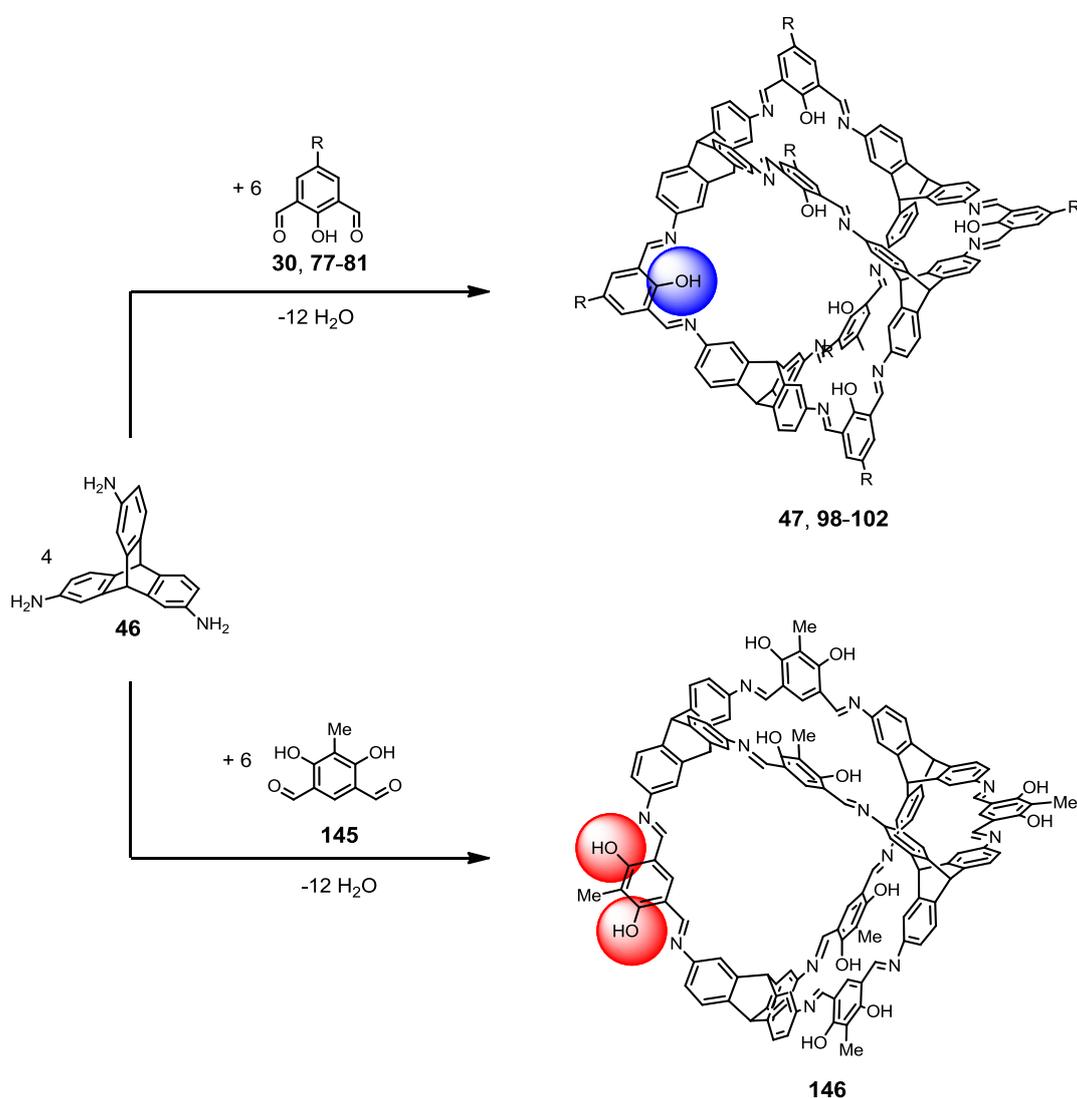
Dieses Ergebnis belegt die geringere Reaktivität von Ketonen gegenüber Aldehyden, bei welchen bereits nach kurzer Zeit kein Edukt mehr vorhanden ist. Die kinetisch inerte Bindung von Ketaminen ist interessant für die Langzeitstabilität des Produktes, dennoch könnte dies wiederum ein Problem bei der Synthese darstellen, weil die Selbstkorrektur während der Reaktion eingeschränkt wäre.

3.2.8 [4+6]-Käfigverbindung mit exo-gerichteten Hydroxylgruppen

Im Kapitel 3.2.2 wurden die Synthesen des Triaminoptycyen **46** mit verschiedenen Salicyldialdehyden **30**, **77-81** zu einer Reihe von [4+6]-Käfigverbindungen **47**, **98-102** mit fast identischer Kavität im Inneren des Käfigmoleküls vorgestellt. Sie haben jeweils sechs endo-gerichtete Hydroxylgruppen, die im kristallinen Zustand mit einer der beiden Iminbindungen über eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung einen stabilisierenden sechsgliedrigen Ring ausbilden (Schema 36).^[101] Wird der Salicyldialdehyd durch Resorcindialdehyd **145** ersetzt und ebenfalls mit Triaminoptycyen **46** umgesetzt, so bildet sich in einer zwölffachen Kondensationsreaktion die [4+6]-Käfigverbindung **146**. Im Gegensatz zu den Käfigverbindungen mit den endo-gerichteten Hydroxylgruppen, welche im Lösungsmittel THF, entweder bei Raumtemperatur oder in der Siedehitze des Lösungsmittels, sowie in einem Lösungsmittelgemisch von THF und Acetonitril synthetisiert wurden, konnte bei diesen Bedingungen keine Produktbildung von **146** beobachtet werden. Zusätzlich wurde die Kondensationsreaktion in den Lösungsmitteln Chloroform und Methanol durchgeführt. In den MALDI-TOF Massenspektren waren jedoch ausschließlich Signale von Kondensationsprodukten zu identifizieren, die Intermediate der Käfigverbindung **146** darstellen. Um die Löslichkeit der Intermediate sowie der Käfigverbindung **146** zu erhöhen und um eine höhere Reaktionstemperatur zu realisieren, wurde das Lösungsmittel

DMF untersucht, welches sich schließlich als geeignetes Lösungsmittel für die Synthese von **146** herausstellte, wie anhand des MALDI-TOF Massenspektrums in Abbildung 28 zu erkennen ist.

Die Kondensationsreaktion von **46** mit **145** wurde in DMF bei einer Temperatur von 110 °C durchgeführt und nach vier Tagen konnte die Käfigverbindung **146** mit exo-gerichteten Hydroxylgruppen in einer Ausbeute von 63% als oranger Feststoff erhalten werden. Obwohl **146** in den meisten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, war es möglich die Verbindung durch hochauflösende Massenspektrometrie, IR- und ¹³C-MAS-NMR Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse zu charakterisieren.



Schema 36: Modulare Synthese von zwei unterschiedlichen [4+6]-Käfigverbindungen je nach Wahl des 1,3-Dialdehyds. In blau ist eine endo-gerichtete Hydroxylgruppe und in rot exo-gerichtete Hydroxylgruppen einer Käfigverbindung markiert.^[102]

In Abbildung 28 ist das MALDI-TOF Massenspektrum von **146** mit nur einem Signal bei $m/z = 2061.7$ abgebildet, welches der Käfigverbindung entspricht. Die Isotopenverteilung im HR-MALDI Massenspektrum stimmt ebenfalls mit einer Abweichung von $\Delta m/z = 0.3$ ppm mit den kalkulierten Werten von **146** überein.

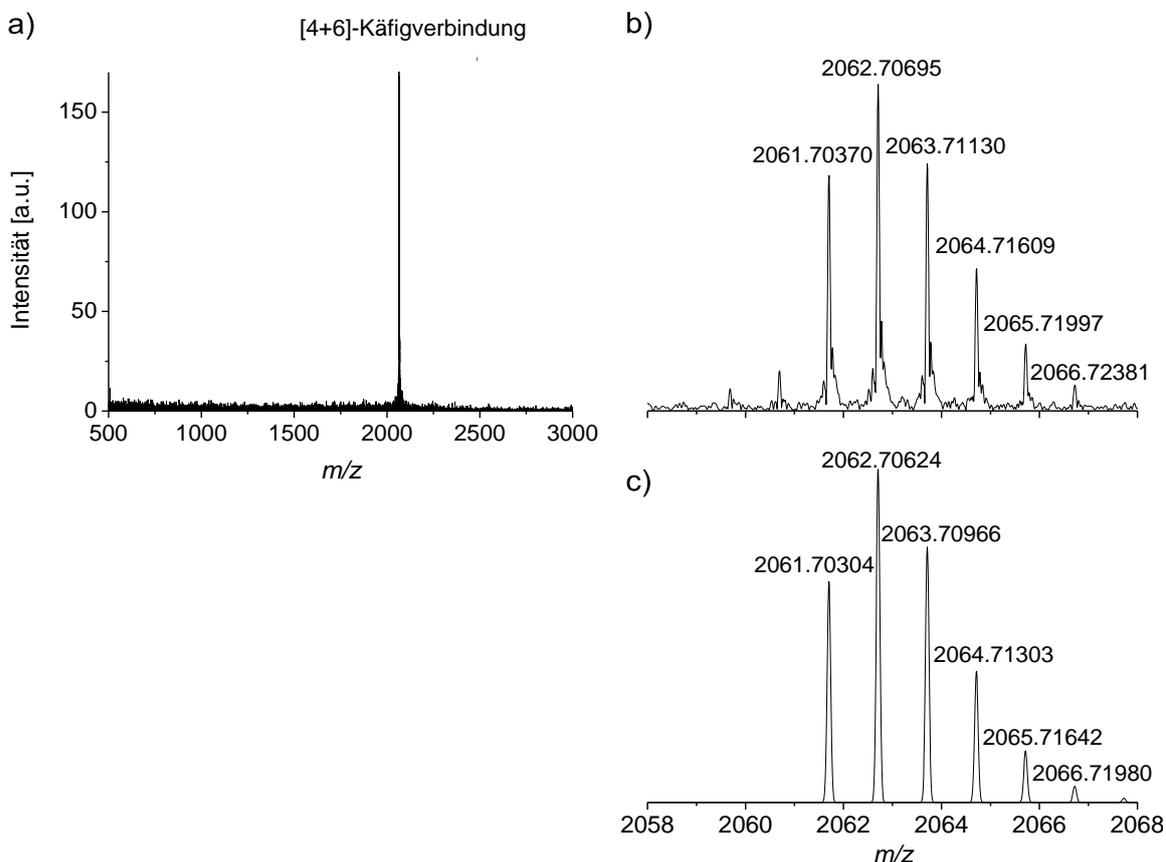
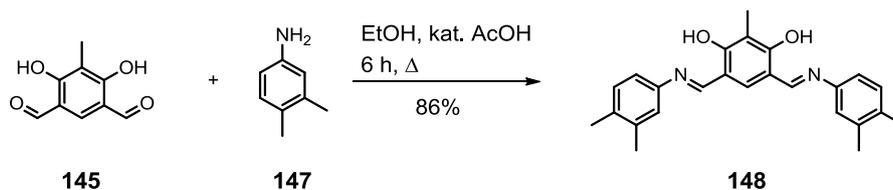


Abbildung 28: a) MALDI-TOF Massenspektrum der Käfigverbindung **146**. b) Ausschnitt des HR-MALDI Massenspektrums von **146**. c) Berechnete Isotopenverteilung für **146**.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **146** wurde die Modellverbindung **148** aus dem Resorcindialdehyd **145** und dem Anilinderivat **147** in 86%iger Ausbeute synthetisiert, um für einen indirekten Strukturbeweis die IR- und ^{13}C -NMR Spektren miteinander vergleichen zu können (Schema 37).



Schema 37: Synthese der Modellverbindung **148**.

Die Banden im IR-Spektrum von **146** und der Modellverbindung **148** weisen eine große Übereinstimmung auf. Charakteristische Banden sind bei $\tilde{\nu} = 1624 \text{ cm}^{-1}$, die der Streckschwingung der Iminbande zuzuordnen ist, oder die C-O-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1169 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 29). Dies ist zusätzlich zur Massenspektrometrie ein weiterer Hinweis für die vorgeschlagene Struktur von **146**.

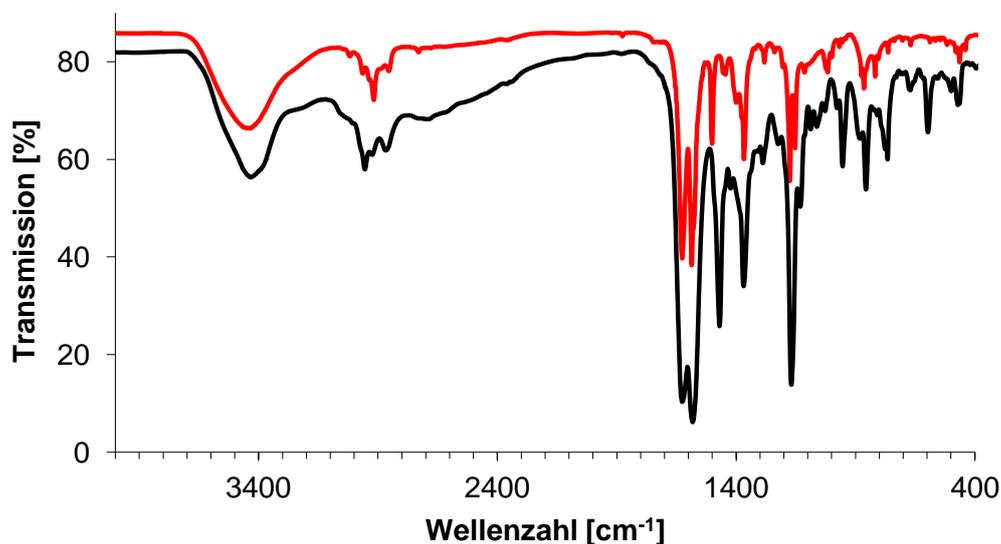


Abbildung 29: IR-Spektren der Käfigverbindung **146** (schwarz) und der Modellverbindung **148** (rot).

Wegen der schlechten Löslichkeit der Käfigverbindung **146** war es nicht möglich, ein NMR-Spektrum in Lösung zu erhalten. Deshalb wurde ein ¹³C-MAS-NMR Spektrum vom Feststoff aufgenommen. Im Gegensatz zu den Käfigverbindungen **47**, **98-102** mit endo-gerichteten Hydroxylgruppen werden für **146** keine Konformationsisomere erwartet, da jede Iminbindung durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert ist. Dadurch wird für die Käfigverbindung **146** ein ¹³C-MAS-NMR Spektrum mit sehr wenigen Signalen erhalten (Abbildung 30). Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne der Käfigverbindung **146** sind dabei in guter Übereinstimmung mit denen der Modellverbindung **148**, gemessen in DMSO-*d*₆. Das Signal bei $\delta = 7.4 \text{ ppm}$ kann den peripheren Methylkohlenstoffkernen der Resorcineinheit zugeordnet werden. Für die aromatischen Kohlenstoffkerne der Käfigverbindung finden sich fünf verbreiterte Signale zwischen $\delta = 110\text{-}150 \text{ ppm}$ im Spektrum. Bei der Modellverbindung **148** werden zwar mehr Signale erhalten, da diese Messung in Lösung stattfindet, allerdings sind die chemischen Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffkerne vergleichbar. Das breite Signal bei $\delta = 164.7 \text{ ppm}$ ist sowohl den Iminkohlenstoffkernen als auch den Kohlenstoffkernen, an welche die Hydroxylgruppen gebunden sind, zuzuordnen. Das zusätzliche Signal bei $\delta = 54.1 \text{ ppm}$ im Spektrum der Käfigverbindung **146** ist von den Kohlenstoffkernen der Triptycenbrückenköpfe.

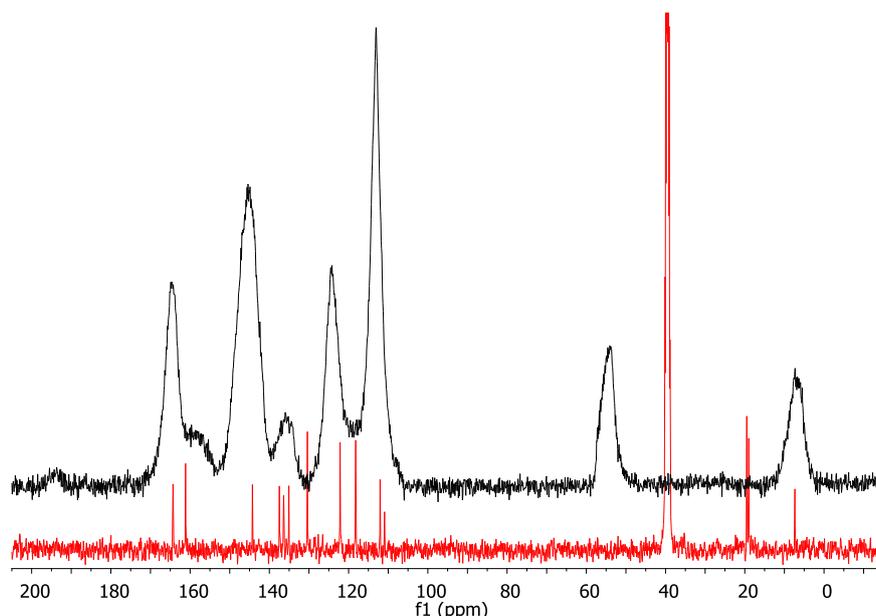


Abbildung 30: ^{13}C -MAS-NMR Spektrum der [4+6]-Käfigverbindung **146** (schwarz) und das ^{13}C -NMR Spektrum der Modellverbindung **148**, gemessen in $\text{DMSO-}d_6$ (rot).^[102]

In Abbildung 31 ist ein AM1-optimiertes Modell der Käfigverbindung **146** mit den Abständen der Methinylatome der Resorcineinheit und der Triptycenbrückenkopfprotonen dargestellt. Das Molekül ist T_d -symmetrisch und die Methinylatome bilden einen leicht verzerrten Oktaeder mit einer mittleren Kantenlänge von $d(\text{C}\cdots\text{C}) = 11.5 \text{ \AA}$ und einem Volumen von etwa 714 \AA^3 aus. Die Triptycenbrückenkopfprotonen bilden dagegen einen leicht verzerrten Tetraeder mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 10.7 \AA aus. Im Vergleich zur Kristallstruktur von **47** ist der Hohlraum im Käfiginneren größer ($V = 550 \text{ \AA}^3$) sowie die Kantenlängen des Oktaeders ($d = 10.5 \text{ \AA}$) und des Tetraeders ($d = 9.6 \text{ \AA}$).

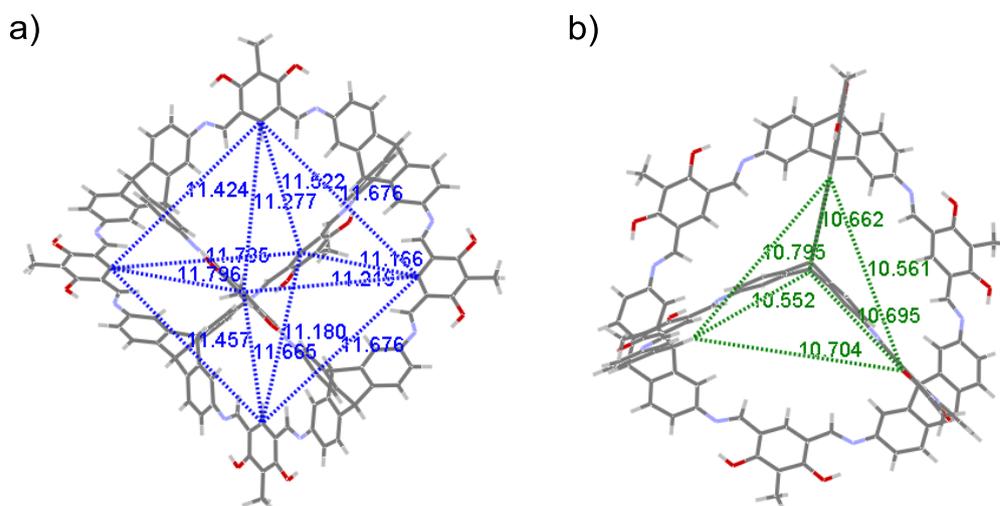
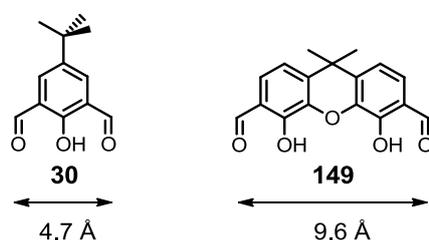


Abbildung 31: AM1-Modell der Käfigverbindung **146** mit a) Methinylatome bilden einen leicht verzerrten Oktaeder und b) Triptycenbrückenkopfprotonen bilden einen leicht verzerrten Tetraeder.

3.2.9 Vergrößerung der Kavität von [4+6]-Käfigverbindungen

Eine Vergrößerung der Kavität im Inneren der [4+6]-Käfigmoleküle bedeutet, dass der Abstand der ins Innere zeigenden Triptycenbrückenkopffprotonen vergrößert werden muss. Dies ist realisierbar, wenn der Abstand zwischen den beiden Iminbindungen im Käfigmolekül vergrößert wird, wenn also unter retrosynthetischen Aspekten die Aldehydgruppen des Eduktes einen größeren Abstand voneinander haben. Das Xanthenderivat **149** erfüllt diese Bedingung mit einem Abstand der Aldehydgruppen von 9.6 Å im Gegensatz zu 4.7 Å bei **30** (Schema 38). Außerdem kann das Xanthengerüst als nahezu planar angenommen werden wie Kristallstrukturen von Xanthenderivaten belegen.^[103]



Schema 38: Vergleich der Abstände der Formylgruppen verschiedener Dialdehyde.

Das Produkt der Kondensationsreaktion von Triaminotriptycen **46** und dem Xanthendialdehyd **149** sollte die [4+6]-Käfigverbindung **150**, die als AM1-Modell in Abbildung 32a dargestellt ist, resultieren. Im Vergleich zur Käfigverbindung **47** vergrößert sich der Abstand der Triptycenbrückenkopffprotonen von 9.6 Å auf 14.4 Å (Abbildung 32, schwarzer Pfeil). Ebenso ist der Abstand der Sauerstoffatome von 10.5 Å auf 14.7 Å vergrößert, welche einen Oktaeder im Käfiginneren bilden (Abbildung 32, roter Pfeil). Dadurch wird ein dreimal so hoher Wert für das Hohlraumvolumen im Inneren der Käfigverbindung **150** erhalten ($V = 1497 \text{ Å}^3$ gegenüber $V = 550 \text{ Å}^3$ für **47**).

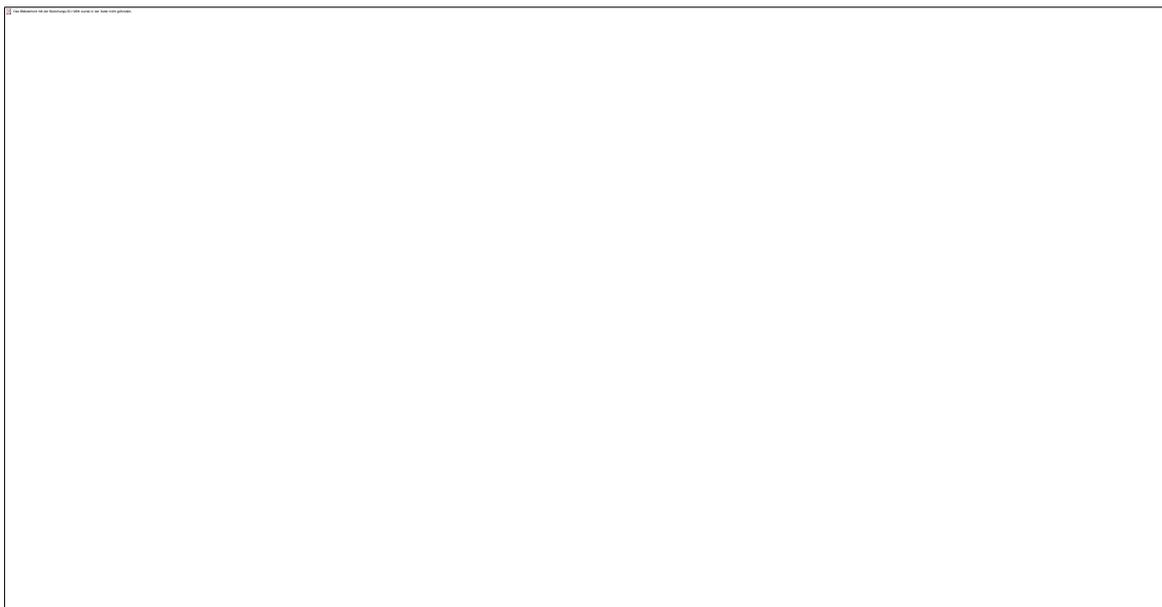
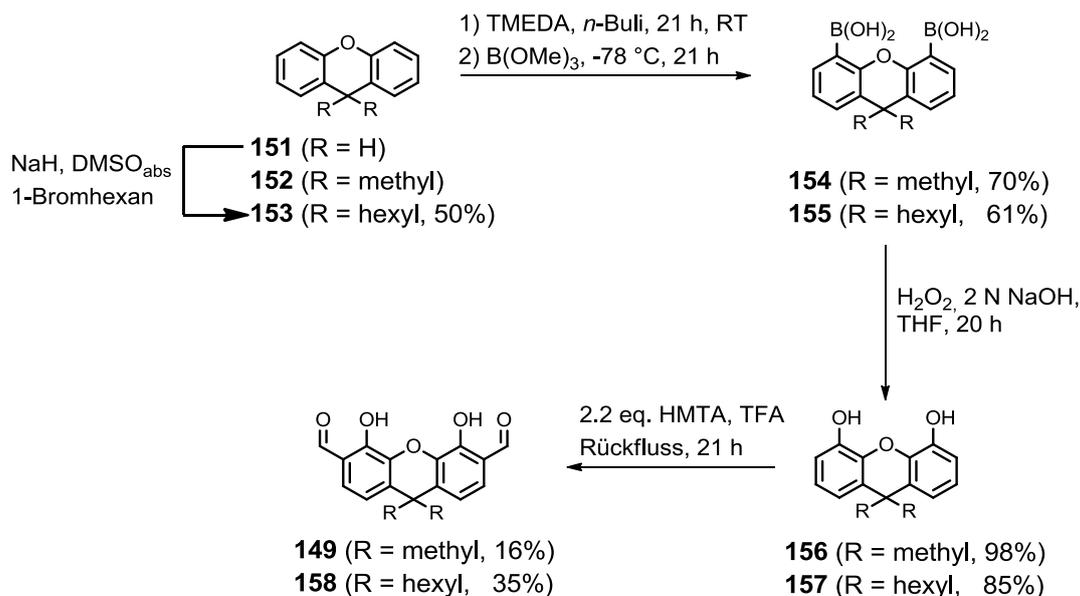


Abbildung 32: a) AM1-Modell der resultierenden Käfigverbindung **150** bei der Kondensationsreaktion von Triaminotriptycen **46** mit dem Xanthendialdehyd **149**. b) Kristallstruktur von **47**. Beide Moleküle sind als Stäbchenmodell dargestellt mit grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Sauerstoff und blau: Stickstoff. Die Distanz der Triptycenbrückenkopffprotonen ist mit einem schwarzen Pfeil und die der Sauerstoffatome mit einem roten Pfeil gekennzeichnet.

Die Synthese der Xanthendialdehyde **149** und **158**, die sich nur in der Länge der Alkylketten an der Position 9 des Moleküls unterscheiden, startet mit einer zweifachen Alkylierung des Xanthens **151** mit 1-Bromhexan (Schema 39). Nach einer Umkristallisation konnte **153** in einer Ausbeute von 50% erhalten werden. 9,9-Dimethylxanthen **152** wurde nicht selbst synthetisiert, da die Verbindung kommerziell erwerblich ist. Im Anschluss daran wurde **152** bzw. **153** zuerst in ortho-Position mit TMEDA und *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur zweifach lithiiert, gefolgt von der Addition von Trimethylborat bei -78 °C am nächsten Tag. Nach Aufarbeitung im sauren Milieu wurde **155** nach einer Umkristallisation aus *n*-Hexan in 61%iger Ausbeute isoliert. Verbindung **154** dagegen konnte durch Suspension in Chloroform und Filtrieren in 70%iger Ausbeute erhalten werden. Die nachfolgende Reaktion mit Wasserstoffperoxid und einer zwei molaren Natriumhydroxidlösung resultierte in den alkylsubstituierten 4,5-Dihydroxyxanthenen **156** in 98%iger und **157** in 85%iger Ausbeute. Zuletzt wurde eine zweifache Duff-Formylierungsreaktion mit HMTA und TFA durchgeführt und die Produkte **149** und **158** konnten in Ausbeuten von 16 bzw. 35% hergestellt werden. Aufgrund der starken Wechselwirkung mit dem Kieselgel wurden die Produkte durch Kristallisation und Größenausschlusschromatographie aufgereinigt, weil es säulenchromatographisch nicht möglich war.



Schema 39: Synthese der Xanthodialdehyde **149** und **158**.

Insgesamt können sich bei der Duff-Reaktion mit den Verbindungen **156** und **157** sechs verschiedene Produkte bilden. Anhand des ¹H-NMR Spektrums können aber alle Verbindungen mit einer meta-Substitution zur Hydroxylgruppe ausgeschlossen werden, da zwei Dubletts im Spektrum und keine Singulets vorhanden sind, wie es für solch ein Substitutionsmuster zu erwarten wäre. Aus den drei weiteren Möglichkeiten, die in Abbildung 33 dargestellt sind, kann **160** ebenfalls aufgrund des ¹H-NMR Spektrums ausgeschlossen werden. Sowohl die Protonen der Aldehydgruppe als auch die der Hydroxylgruppen sind nicht chemisch äquivalent, wodurch zwei Signalsätze resultieren würden. Allerdings ist nur ein Singulett für die Hydroxylprotonen bei $\delta = 11.27$ ppm sowie ein Singulett bei $\delta = 9.91$ ppm für die Protonen der Aldehydgruppen mit einem Integral von zwei zu erkennen. Jedoch kann nicht zwischen den Verbindungen **158** und **159** differenziert werden. Für beide wird ein ähnliches ¹H-NMR Spektrum erwartet, weshalb 2-D Heterokern korrelierte NMR-Spektren aufgenommen wurden.

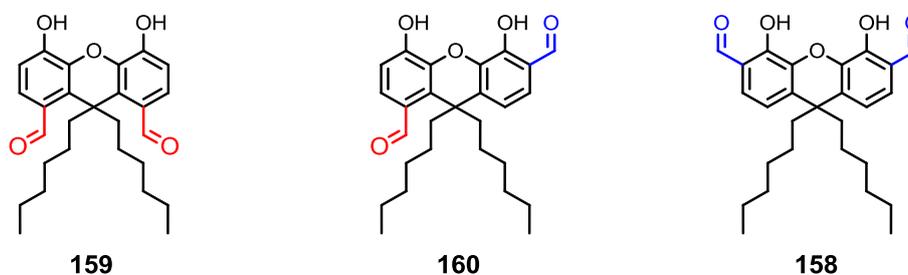


Abbildung 33: Prinzipiell mögliche Diformylierungsprodukte der Duff-Reaktion mit Verbindung **157**.

Aus dem HSQC-Experiment wurden Informationen über die 1J (C,H)-Kopplung erhalten, womit charakteristische Signale im ^{13}C -Spektrum zugeordnet werden konnten. Das Signal bei $\delta = 44.2$ ppm ist dem quartären aliphatischen Kohlenstoffkern des Xanthengerüsts zuzuordnen. Die Resonanz der Kohlenstoffkerne der Aldehydgruppen ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 195.8$ ppm zu finden.

Zur Differenzierung zwischen den Verbindungen **159** und **158** wurde im Anschluss daran ein HMBC-Experiment durchgeführt. In Abbildung 34 ist das zweidimensionale NMR-Spektrum mit den gemessenen 3J (C,H)-Kopplungen dargestellt. Der einzige Unterschied beider Verbindungen ist die 3J (C,H)-Kopplung zwischen dem quartären aliphatischen Kohlenstoffkern des Xanthengerüsts und einem aromatischen Proton bei 44.2 ppm/ 6.94 ppm. Nur im Molekül **158** kann diese Kopplung mit dem aromatischen H_c-Proton auftreten. Bei **159** ist die Position des H_c-Protons im Molekül durch eine Aldehydgruppe substituiert, wodurch es in diesem Fall keine Kopplung gibt. Alle weiteren 3J (C,H)-Kopplungen sind für beide Moleküle möglich.

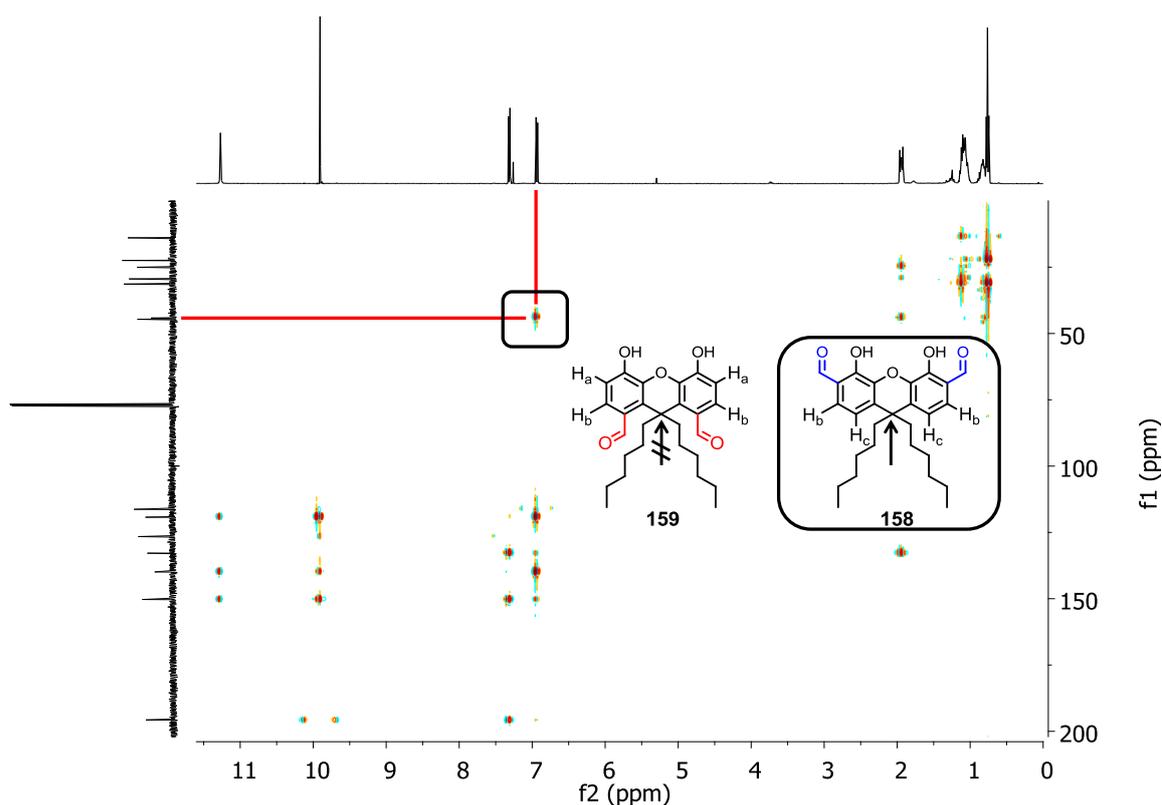
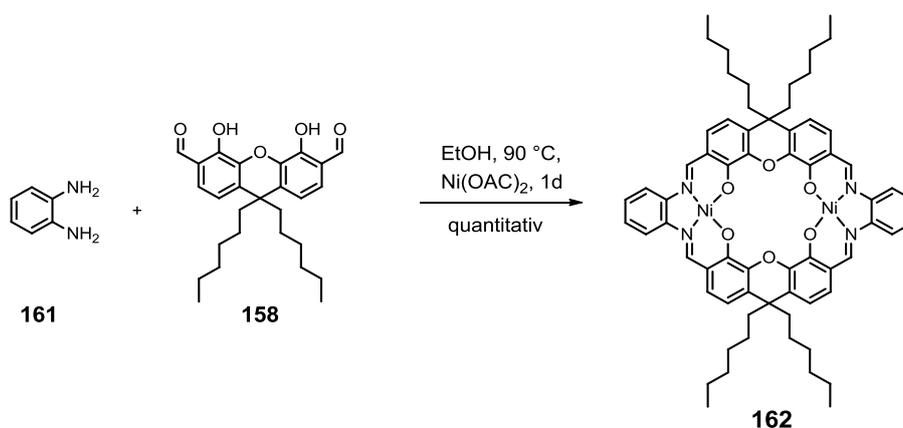


Abbildung 34: HMBC-Experiment (x-Achse: ^1H -NMR Spektrum, y-Achse: ^{13}C -NMR Spektrum) in $\text{DMSO-}d_6$ mit der isolierten Verbindung **158**. Makiert ist das entscheidende Signal zur Identifizierung des Moleküls.

Ein weiterer Beweis für die Bildung von **158** ist die Reaktion mit Phenylendiamin **161** und Nickel(II)acetat in Ethanol (Schema 40). Entsteht dabei der dargestellte Salphen-Ring **162** mit zwei komplexierten Nickelatomen, sollten die gemessenen UV/Vis-Daten mit Werten aus der Literatur übereinstimmen, was ein adäquater Nachweis für **158** wäre. Die erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie das MALDI-TOF Massenspektrum sind bereits Hinweise auf die vorgeschlagene Ringstruktur **162**. Die geringe Anzahl an Signalen im ^1H -NMR-Spektrum deutet auf eine symmetrische Verbindung hin. Charakteristische Signale sind dabei das Singulett bei $\delta = 8.13$ ppm für die Iminprotonen, zwei Signale bei $\delta = 7.70$ und 7.19 (dd, $J = 5.4, 3.0$ Hz) ppm für die aromatischen Protonen der Phenylendiimine sowie die Signale bei $\delta = 6.99$ und 6.55 (d, $J = 8.6$ Hz) ppm für die Protonen des Xanthengerüsts. Im MALDI-TOF Massenspektrum ist ein Signal bei $m/z = 1133.9$ zu finden, welches der vorgeschlagenen Ringstruktur **162** entspricht. Zusätzlich werden zwei weitere Signale bei $m/z = 1155.9$ und 1171.9 beobachtet. Hierbei handelt es sich um einen Komplex aus der Ringstruktur **162** und einem Natrium- bzw. Kaliumion.

Zum Vergleich der UV/Vis-Daten von Nickelsalphenen in der Literatur wurden UV/Vis-Spektren in unterschiedlicher Konzentration von **162** im Lösungsmittel DCM aufgenommen (Abbildung 35). In der Tat weist Verbindung **162** ein ähnliches Absorptionsverhalten wie in der Literatur bekannte Nickel-Salphenen auf.^[104] Bei niedriger Konzentration ($c \approx 9 \cdot 10^{-7}$ M) gibt es ein Maximum bei 366 nm aufgrund des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs und ein Maximum bei 491 nm, wobei es sich um eine MLCT-Bande handelt. Bei steigender Konzentration kommt es zu einem weiteren Maximum bei 513 nm, wegen einer intermolekularen Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen. Zusätzlich verschiebt sich bei zunehmender Konzentration der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang um 10 nm zu 376 nm.



Schema 40: Synthese des Nickel-Salphenrings **162**.

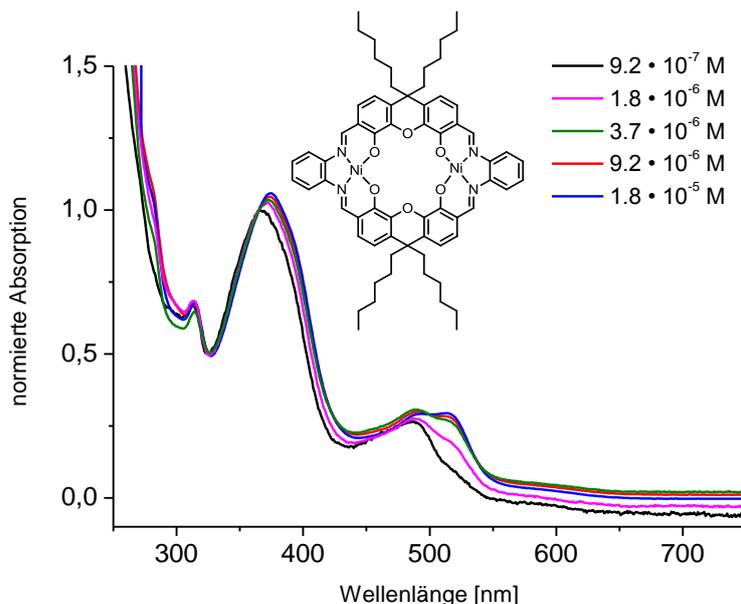
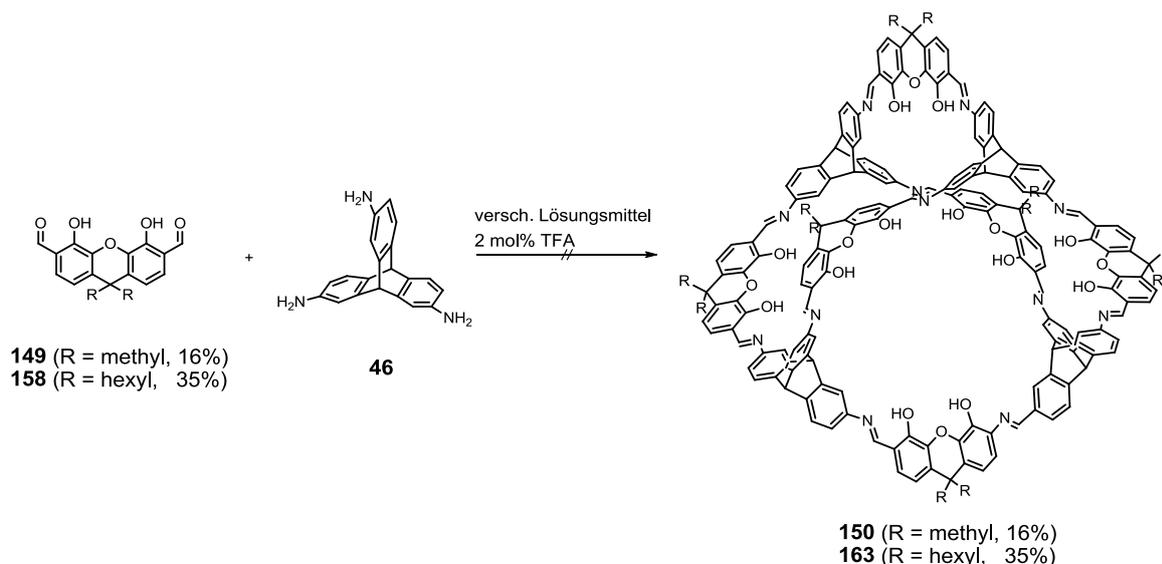


Abbildung 35: UV/Vis-Spektren von **162** in verschiedenen DCM-Konzentrationen.

Nach Bestätigung der Struktur der Isomere **149** und **158** durch zwei unterschiedliche Methoden, wurden sie im weiteren Verlauf mit Triaminotriptycen **46** unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt, um die entsprechenden [4+6]-Käfigverbindungen **150** und **163** zu erhalten (Schema 41, Tabelle 3). Analog zur Verbindung **146** mit exo-gerichteten Hydroxylgruppen sind beide Iminbindungen im Käfigmolekül von **150** und **163**, mit endo-gerichteten Hydroxylgruppen, durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, wobei die Orientierung der Iminbindungen unterschiedlich ist.

Nach einer Reaktionszeit von drei bis vier Tagen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden sowohl der Feststoff als auch die Mutterlauge mittels MALDI-TOF MS untersucht, da die NMR Spektroskopie keine Ergebnisse lieferte. In keinem Massenspektrum der Versuche 1 bis 6 konnte ein Signal bei $m/z = 2771$ für **150** oder $m/z = 3612$ für die Käfigverbindung **163** gefunden werden (Tabelle 3). Bei der Synthese mit Dialdehyd **149** entspricht der Basispeak im MALDI-TOF Massenspektrum einem [1+1]- oder [1+2]-Kondensationsprodukt. Zudem sind keine Werte über $m/z = 2000$ zu beobachten, was auf eine geringe Löslichkeit der Zwischenprodukte schließen lässt. Bei Verwendung des Dialdehyds **158** mit Hexylketten entspricht dagegen der Basispeak bei $m/z = 2507$ eine [3+4]-Kondensation. Dennoch ist keine Bildung der [4+6]-Käfigverbindung **163** zu erkennen.



Schema 41: Untersuchte Kondensationsreaktion von **149** und **158** mit Triaminotriptycenen **46** zu der [4+6]-Käfigverbindung **150** und **163**.

Tabelle 3: Bedingungen der durchgeführten Kondensationsreaktionen zu den [4+6]-Käfigverbindungen **150** und **163**.

Versuch	Dialdehyd	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Zeit [d]	Ergebnis: MALDI-TOF Massenspektren
Basissignal bei $m/z = 2507$					
1	158	THF _{abs}	90	3	entspricht [3+4]- Kondensationsprodukt
2	158	Toluol _{abs}	95	3	nicht messbar
3	149	THF _{abs}	75	4	Massen $< m/z = 1700$
4	149	Chloroform _{abs}	75	4	Massen $< m/z = 1700$
5	149	Methanol _{abs}	75	4	Massen $< m/z = 1400$
6	149	DMF _{abs}	110	4	Massen $< m/z = 2000$

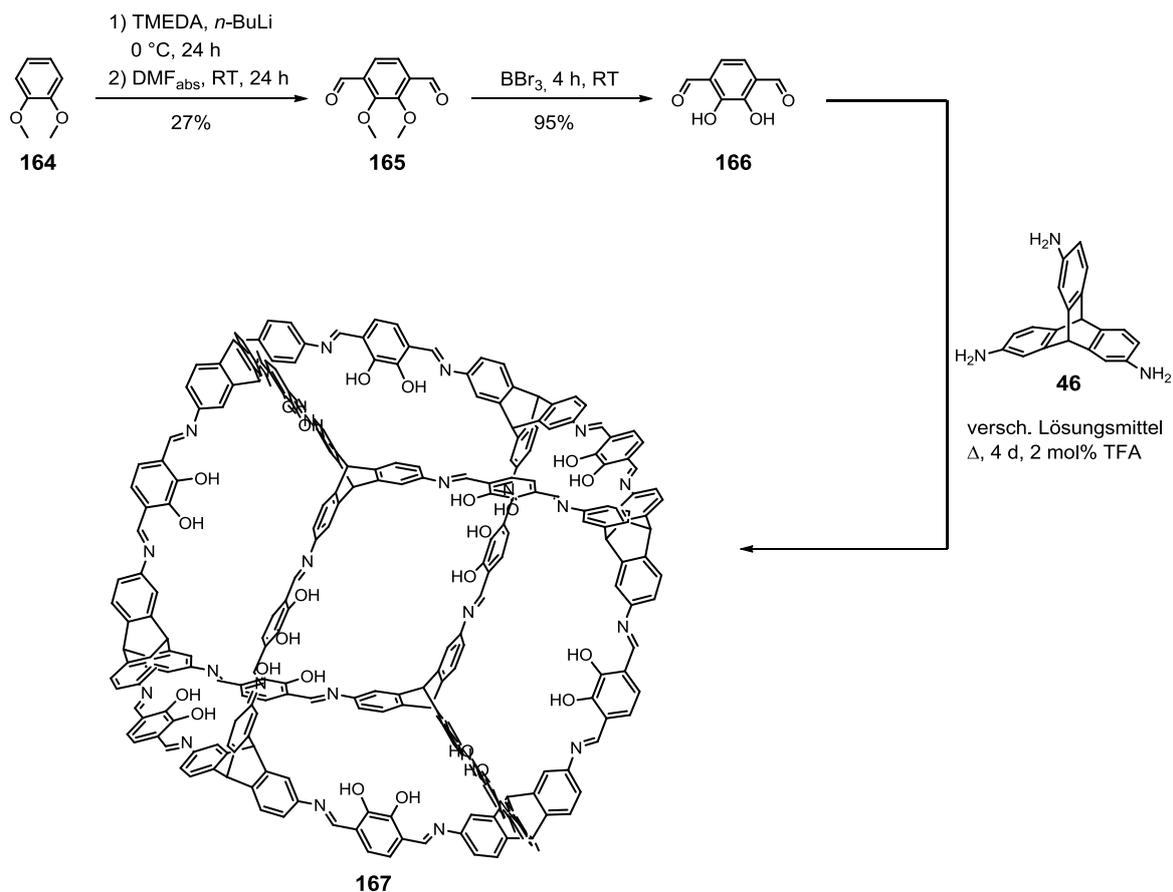
Eine Vergrößerung der Kavität im Inneren von [4+6]-Käfigverbindungen ist schwierig zu realisieren. Wird der Resorcindialdehyd **145** in einer Kondensationsreaktion mit Triaminotriptycenen **46** verwendet, so ist es möglich die [4+6]-Käfigverbindung **148** mit exo-ständigen Hydroxylgruppen zu isolieren. Die Zunahme des Volumens von $V = 550 \text{ \AA}^3$ für **47** auf $V = 714 \text{ \AA}^3$ im Käfiginneren resultiert aus der unterschiedlichen Orientierung der Iminbindungen in den Verbindungen. Bei einer weiteren Vergrößerung des Abstands der Formylgruppen, wie bei **149** bzw. **158**, würde sich eine [4+6]-Käfigverbindung mit dem dreifachen Volumen im Käfiginneren bilden. Jedoch war es nicht möglich diese Käfigverbindungen (**150** bzw. **163**) synthetisch herzustellen, noch ihre Bildung im MALDI-TOF Massenspektrum zu beobachten. Ein Grund dafür

ist die schlechte Löslichkeit der Edukte bzw. der korrespondierenden Käfigverbindungen, da bei der Reaktion von **158** (Hexylgruppen) mit **46** im Gegensatz zu **149** (Methylgruppen) größere *m/z*-Werte erhalten werden.

3.3 Synthese einer [8+12]-Käfigverbindung

Die Reaktion von Triaminotriptycen **46** mit einem 1,3-Diformylbenzolderivat resultiert jeweils in der Bildung einer [4+6]-Käfigverbindung. Wird dagegen ein 1,4-Diformylbenzolderivat, wie z. B. das Terephthalaldehydderivat **166**, in der Kondensationsreaktion verwendet, so wird ein [8+12]-Kondensationsprodukt erwartet, das die Form eines Kubus **167** besitzt (Schema 42). Das Triptycengerüst stellt dabei die Eckpunkte und das Terephthalderivat die Kanten des Kubus dar. In der Literatur sind nur wenige Verbindungen bekannt, die durch eine [8+12]-Iminkondensationsreaktion synthetisiert wurden.^[38, 42-43, 105] Trotzdem war es den Arbeitsgruppen von Mastalerz, Cooper und Gawroński möglich, die Struktur einer [8+12]-Käfigverbindung durch eine Röntgen-einkristallstrukturanalyse zu beweisen.

Für die Synthese des Kubus **167** wurde zunächst der Dialdehyd **166** nach einer Vorschrift von Nabeshima hergestellt.^[106] Die Synthese startet mit einer zweifachen ortho-Lithiierung von Veratrol **164** mit *n*-Butyllithium und TMEDA gefolgt von einer Addition von absolutiertem DMF. Nach der Aufarbeitung konnte **165** in 27%iger Ausbeute isoliert werden. Im Weiteren wurde Verbindung **165** mit Bortribromid zu dem 1,4-Dialdehyd **166** in 95%iger Ausbeute umgesetzt. Anschließend wurde die Kondensationsreaktion von **166** (zwölf Äquivalenten) mit **46** (acht Äquivalenten) zur Käfigverbindung **167** in verschiedenen Lösungsmitteln (DMF, Toluol, DMSO bei 110 °C und THF, Acetonitril in der Siedehitze) unter Zusatz von 2 mol% TFA untersucht.



Schema 42: Versuchte Synthese der [8+12]-Käfigverbindung **167**.

Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen wurden sowohl die Mutterlaugen als auch die abgetrennten Feststoffe durch MALDI-TOF MS untersucht. Ausschließlich in der DMF-Mutterlauge konnte ein Signal bei $m/z = 3956$ gefunden werden, das der Käfigverbindung **167** zugeordnet werden kann. In den Spektren aller anderen Reaktionen wurden dagegen nur kleinere m/z -Werte beobachtet oder es war nicht möglich, ein Spektrum des Materials zu bekommen. Zur Isolierung von **167** wurde die DMF-Mutterlauge mit Methanol versetzt. Jedoch konnte **167** nicht als Feststoff erhalten werden. Weitere Versuche die Käfigverbindung **167** zu synthetisieren und die Reproduzierbarkeit des Ergebnisses im Lösungsmittel DMF zu untersuchen wurden nicht durchgeführt.

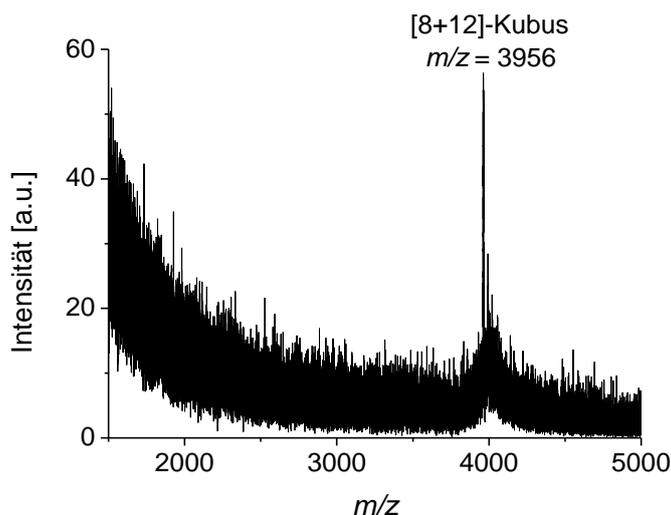
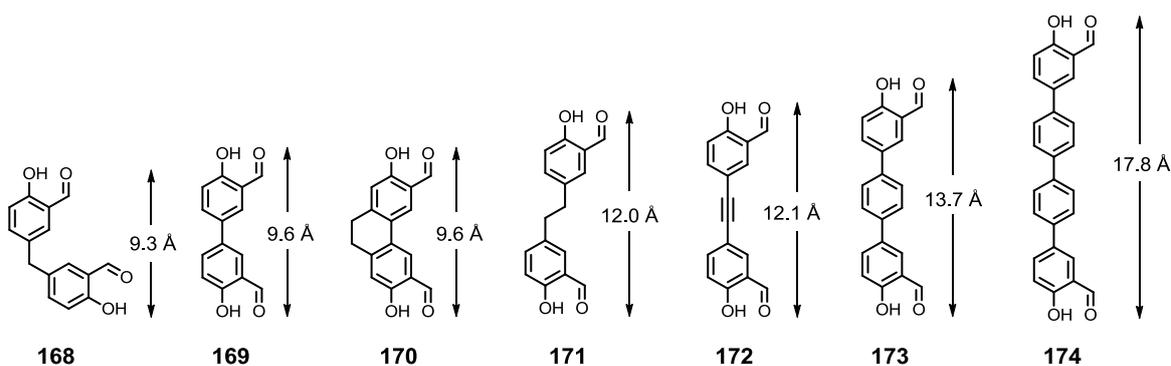


Abbildung 36: MALDI-TOF Massenspektrum der DMF-Mutterlauge aus der Reaktion von **166** mit **46** zur Käfigverbindung **167**.

3.4 [2+3]-Käfigverbindungen

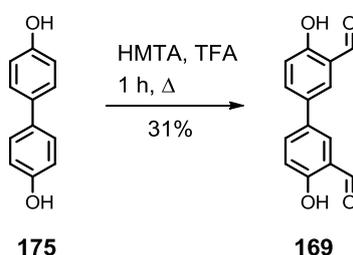
Diskrete organische Käfigverbindungen können durch Kondensationsreaktionen mit Triamino-triptycen **46** sowohl mit 1,3- als auch mit 1,4-Diformylbenzolderivaten synthetisiert werden, wobei unterschiedliche Käfigverbindungen ([4+6] oder [8+12]) resultieren. Eine weitere Möglichkeit zum modularen Aufbau von Käfigverbindungen besteht in der Verwendung von 1,2-Diformylbenzolderivaten, also von Phthalaldehydderivaten, wodurch [2+3]-Käfigverbindungen zugänglich sind. Da keine Synthese von Dihydroxyphthalaldehyd in der Literatur zu finden ist, wurden stattdessen die Bissalicylaldehyde **168-174** hergestellt, die eine ähnliche Verknüpfung aufweisen. Der Vorteil von Bissalicylaldehyden ist die einfachere Synthese und der variabel einstellbare Abstand zwischen den Aldehydgruppen ($O\cdots O$ -Abstand) von 9.3 Å bis zu 17.8 Å (Schema 43). Die Bissalicylaldehydeinheiten können dabei sowohl durch rigide Phenylgruppen als auch durch flexible Gruppen wie eine Ethylengruppe verknüpft sein, wodurch sich der Einfluss der Flexibilität auf die Käfigbildung untersuchen lässt.



Schema 43: Bissalicylaldehyde mit unterschiedlicher Länge.

3.4.1 Synthese von verschiedenen Bissalicylaldehydvorstufen

Der rigide Bissalicylaldehyd **169** wird durch eine zweifache Duff-Formylierung von 4,4'-Dihydroxybiphenyl **175** in einem Syntheseschritt in einer Ausbeute von 31% hergestellt (Schema 44). Bei der Synthesedurchführung ist darauf zu achten, dass die Reaktionsdauer nicht länger als drei Stunden beträgt, da sich ansonsten die Ausbeute durch die Bildung von Nebenprodukten, wie einer dreifachen und möglicherweise vierfachen Formylierung des Dihydroxybiphenyls **175**, verringert. Allerdings ist die Isolierung von diesen Nebenprodukten aufgrund ihrer Polarität und ihrer schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sehr schwierig.

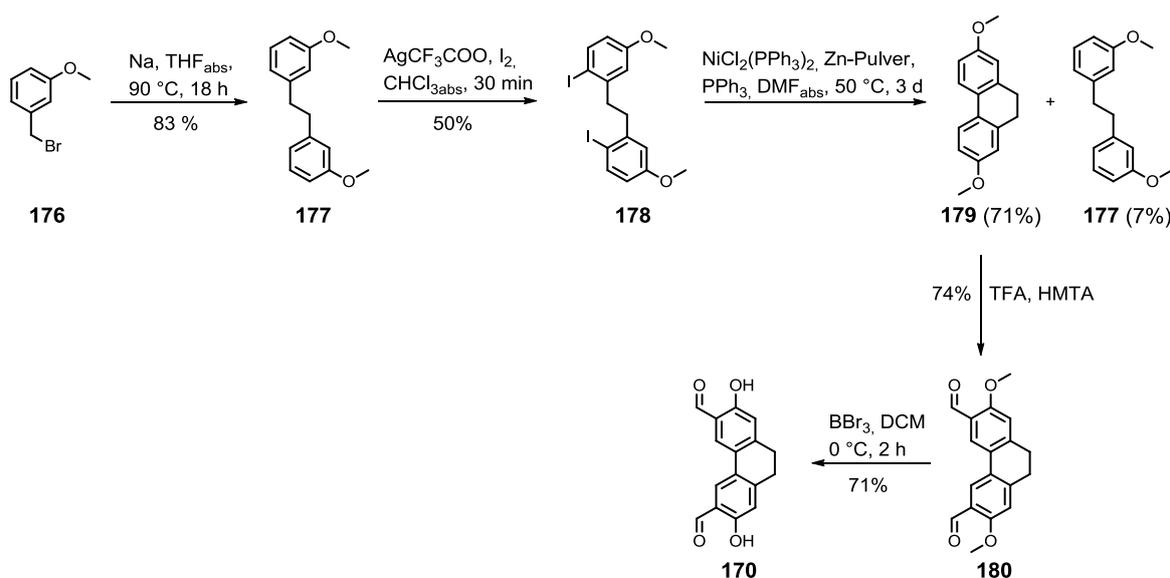


Schema 44: Synthese des Bissalicylaldehyds **169**.

Obwohl die Ausbeute dieser Reaktion bei nur 31% liegt, konnte gezeigt werden, dass **169** ebenfalls durch eine zweifache Duff-Formylierungsreaktion zugänglich ist. In der Literatur gibt es verschiedene mehrstufige Synthesen mit unterschiedlichen Ausbeuten zwischen 44%-91% für **169**.^[107] So finden sich Reaktionen, bei welchen das Biphenylgerüst durch eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion von Salicylaldehydderivaten aufgebaut wird oder es wird von 4,4'-Dimethoxybiphenyl ausgegangen.

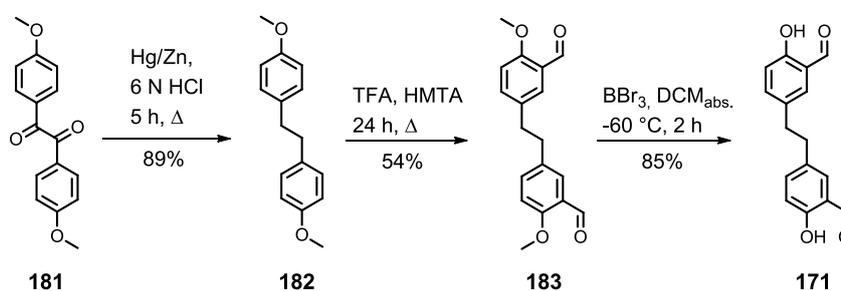
Der Bissalicylaldehyd **170** unterscheidet sich von **169** darin, dass die freie Rotation der Phenylringe um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung eingeschränkt ist, weil die beiden Phenylringe zusätzlich über eine Ethylengruppe verknüpft sind (Schema 45). Die Synthese des Bissalicylaldehyds **170** startet mit einer Wurtz-Kupplungsreaktion von 3-Methoxybenzylbromid **176** und Natrium zu dem Homokupplungsprodukt **177** in einer Ausbeute von 83%.^[108] Anschließend wurde versucht **177** jeweils in der para-Position zur Methoxy-Gruppe nach einer Literaturvorschrift von Heldrich und Mitarbeitern^[108] mit Tetrabutylammoniumiodid und Cerammoniumnitrat zu jodieren. Da keine Reaktion stattfand, wurde Silbertrifluoracetat und Iod in Chloroform als Iodierungsreagenz eingesetzt. Dadurch war **178** in einer Ausbeute von 50% zugänglich. Zur Aufreinigung wurde das Rohmaterial in Methanol suspendiert und eine Stunde im Ultraschallbad gereinigt, indem die Verunreinigungen herausgewaschen werden konnten. Als

nächstes wurde die Diiodverbindung **178** in einer intramolekularen Kupplungsreaktion nach Yamamoto mit einer stöchiometrischen Menge des luftstabilen Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-dichlorids und Zinkstaub bei milden Reaktionsbedingungen zu **179** umgesetzt. Das Zink diente dabei als Reduktionsmittel, um die katalytisch aktive Ni(0)-Spezies für den Katalysezyklus aus dem während der Reaktion entstehenden Nickel(II)iodid wieder zu generieren. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung ein Gemisch von **179** und der hydro-dejodierten Verbindung **177** im Verhältnis 23:1, berechnet aus dem NMR-Spektrum, erhalten. Indem der Feststoff mit Methanol gewaschen wurde, konnte die flüssige Verbindung **177** abgetrennt werden und **179** wurde in einer Ausbeute von 71% isoliert. Im Anschluss wurde **180** mit TFA und HMTA unter Duff-Bedingungen in einer Ausbeute von 74% synthetisiert. Im gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **180** sind ausschließlich Singulets zu sehen, was für eine symmetrische Verbindung spricht. Zudem geht aus den Integralen hervor, dass es sich um zwei Aldehydgruppen handelt. Die Position der Aldehydgruppen wurde durch die zweidimensionale NMR-Spektroskopie bestimmt (HMBC, HSQC). Da eine $^3J(\text{C,H})$ -Kopplung zwischen den aromatischen Protonen des Phenanthrengerüsts an 1- bzw. 8-Position mit dem Kohlenstoffkern der Ethylengruppe bei 28.2 ppm/ 7.21 ppm sowie Kopplungen der aromatischen Protonen des Phenanthrengerüsts an 4- bzw. 5-Position mit vier Kohlenstoffkernen (-CHO, -COCH₃, ArCCH₂ und ArC-CAr: $^3J(\text{C,H}) = 188.1, 160.4, 144.9, 125.5$ ppm/8.21 ppm) erhalten wurden, sind die Aldehydgruppen an 3- bzw. 6-Position des Phenanthrengerüsts lokalisiert. Im letzten Schritt wurde der Methylether mit Hilfe von Bortribromid gespalten und der Bissalicylaldehyd **170** in 71%iger Ausbeute erhalten.



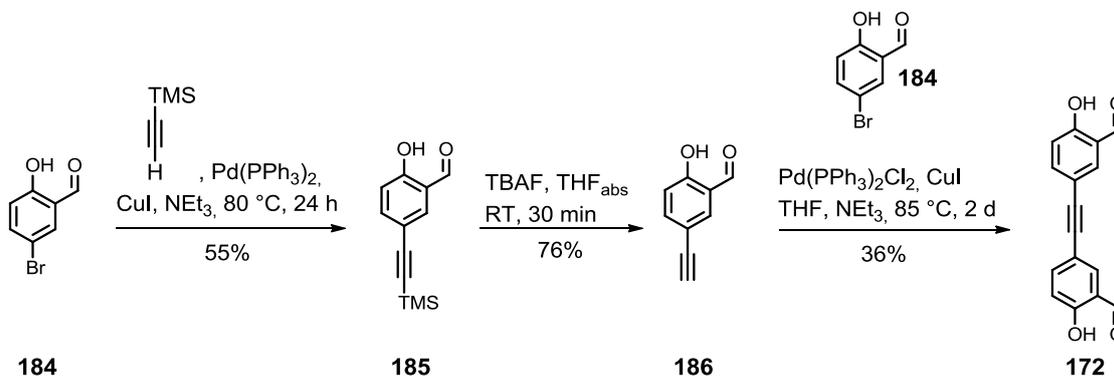
Schema 45: Synthese des rigiden Bissalicylaldehyds **170**.

Im Gegensatz zu den Bissalicylaldehyden **169** und **170** ist **171** durch die Verknüpfung der Salicylaldehydeinheiten mittels einer Ethylengruppe deutlich flexibler und der O...O-Abstand der Aldehydgruppen ist 2.4 Å größer als bei **169** und **170**. Der Bissalicylaldehyd **171** wird über drei Syntheseschritte in einer Gesamtausbeute von 40%, ausgehend von Anisil **181**, hergestellt (Schema 46). Zuerst wird durch eine Clemmensen-Reduktion Verbindung **182** in 89%iger Ausbeute synthetisiert. Hierbei ist es wichtig amalgamiertes Zink für die Reduktion zu verwenden, da ansonsten die Carbonylgruppen unterschiedlich reagieren. Entweder es findet keine Reaktion statt, sie werden nur zum Alkohol oder vollständig zum Alkyl reduziert. Im Anschluss folgt eine zweifache Duff-Formylierung von **182** zu **183**. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird schließlich der Methylether mit Bortribromid gespalten und **171** erhalten.



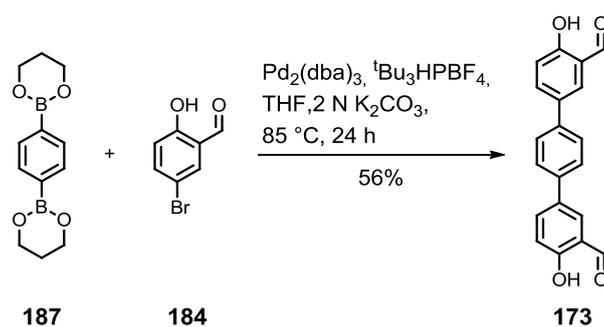
Schema 46: Synthese des flexiblen Bissalicylaldehyds **171**.

In Verbindung **172** ist die Ethylengruppe zwischen den Salicylaldehydeinheiten durch eine Acetylengruppe ersetzt, wodurch die Freiheitsgrade eingeschränkt werden und das Molekül im Vergleich zu **171** rigider wird. Beide Bissalicylaldehyde **171** und **172** haben einen ähnlichen O...O-Abstand der Aldehydgruppen mit etwa 12 Å. Bei der Synthese wurde zunächst **185** durch eine Sonogashira-Hagihari-Kreuzkupplung von 5-Bromsalicylaldehyd **184** mit Ethynyltrimethylsilan hergestellt (Schema 47).^[109] Nach der Abspaltung der TMS-Schutzgruppe durch TBAF wurde **186** in 76%iger Ausbeute erhalten. Der letzte Syntheseschritt zu **172** ist erneut eine Sonogashira-Hagihari-Kreuzkupplung von **186** mit 5-Bromsalicylaldehyd **184** in einer Ausbeute von 36%.^[110]



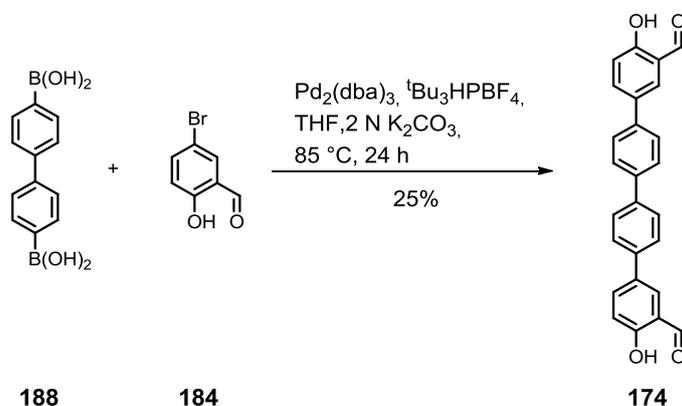
Schema 47: Synthese des Bissalicylaldehyds **172**.

Wurde 5-Bromsalicylaldehyd **184** dagegen in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit dem im Institut bereits vorhandenen Diboronsäureester **187** umgesetzt, bildete sich mit dem Katalysatorsystem Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat als Ligand der Bissalicylaldehyd **173** in einer Ausbeute von 56% (Schema 48). Im Molekül **173** ist der O...O-Abstand der Aldehydgruppen auf 13.7 Å vergrößert. Wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator für die Reaktion verwendet, sank die Ausbeute auf 48%. Deutlich stärker verringerte sich die Ausbeute (6-26%), wenn anstatt des 1,4-Phenylboronsäureesters die 1,4-Phenylendiboronsäure eingesetzt wurde. Ein Grund dafür ist deren geringere Nukleophilie.



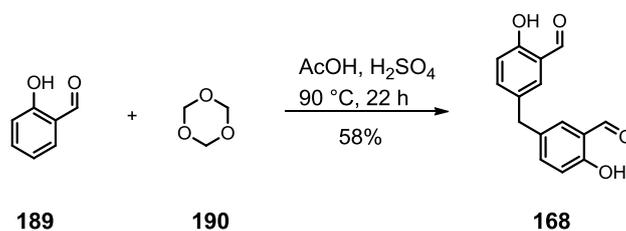
Schema 48: Synthese des Bissalicylaldehyds **173**.

Trotzdem wurde für die Synthese zum Bissalicylaldehyd **174** mit einem Quaterphenylgerüst eine Diboronsäure verwendet, da Verbindung **188** kommerziell erwerblich ist (Schema 49). Analog zur Reaktion zu **173** wurde 5-Bromsalicylaldehyd **184** in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit 4,4'-Biphenyldiboronsäure **188** umgesetzt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produktes **174**, konnte das Rohmaterial nicht säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Dennoch konnte durch Waschen mit Ethylacetat und durch Kristallisation aus DMF und Petrolether **174** in 25% Ausbeute analysenrein isoliert werden. Der O...O-Abstand der Aldehydgruppen ist innerhalb der Serie der Bissalicylaldehyde **168-174** mit 17.8 Å am größten.



Schema 49: Synthese des Bissalicylaldehyds **174**.

Zuletzt wurde **168** nach einer Synthese von C. S. Marvel und N. Tarköy in einem Syntheseschritt aus Salicylaldehyd **189** und Trioxan **190** unter Säurekatalyse in einer Ausbeute von 58% (Literaturausbeute ist 48%) hergestellt.^[111] Dieser Bissalicylaldehyd **168** unterscheidet sich von den anderen Bissalicylaldehyden **169-174** zum einen durch den O...O-Abstand der Aldehydgruppen, da er mit 9.3 Å am geringsten ist. Zum anderen ist **168** aufgrund der Methylengruppe nicht planar. Das Kohlenstoffatom der Methylengruppe ist tetraedisch koordiniert und somit weisen die Salicylgruppen einen Bindungswinkel von 113.5° im kristallinen Zustand auf.^[112] In den anderen Bissalicylaldehyden beträgt dieser Winkel etwa 180°.



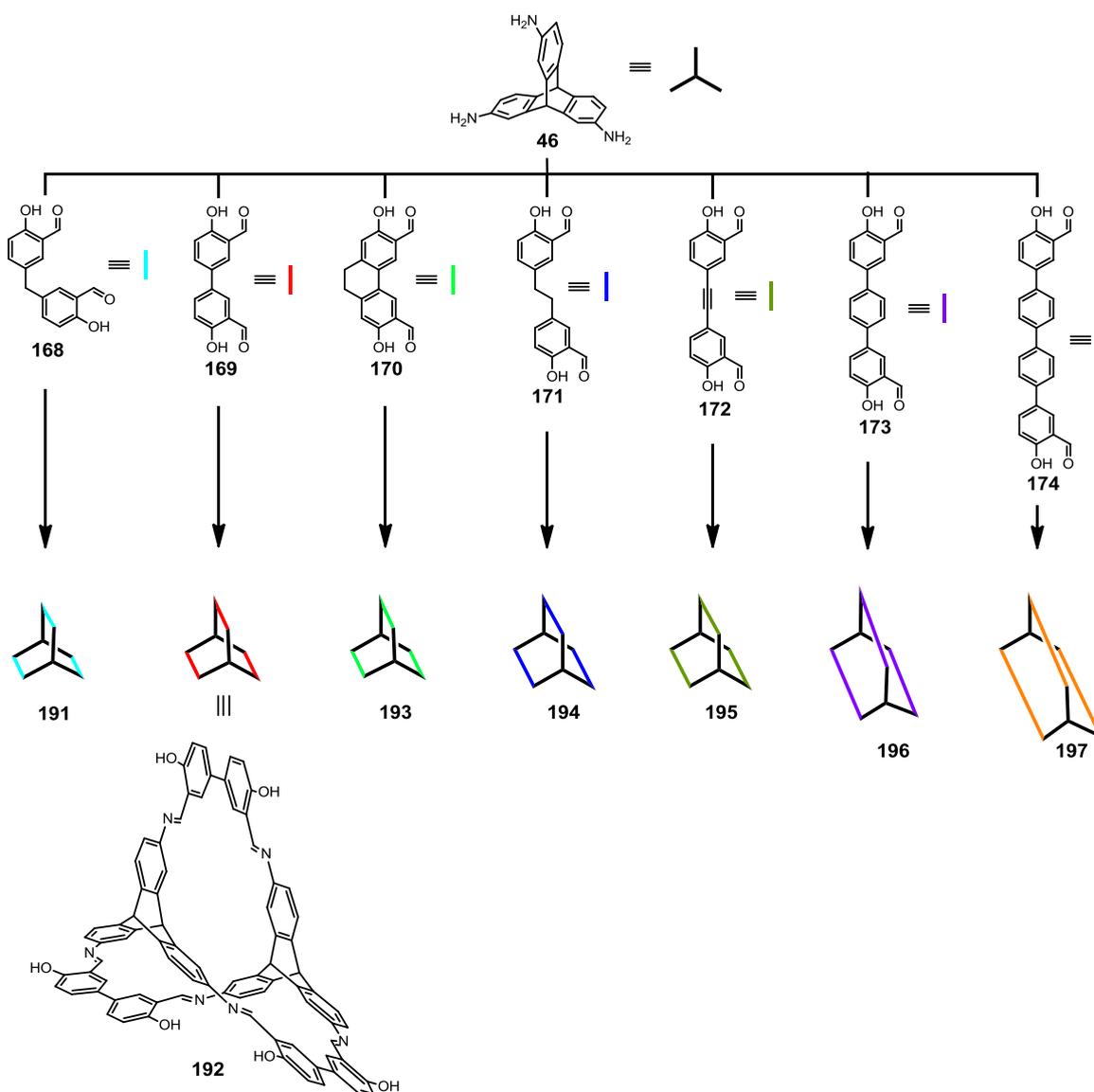
Schema 50: Synthese des Bissalicylaldehyds **162**.^[111]

3.4.2 Synthese von [2+3]-Käfigverbindungen mit unterschiedlich großen Kavitäten im Käfiginneren

Nach der Synthese der Bissalicylaldehyde **168-174** wurden diese im nächsten Schritt zum Aufbau der Käfigverbindungen mit Triaminotriptycen **46** umgesetzt. Die Form der gebildeten [2+3]-Käfigmoleküle entspricht einem leicht verzerrten Prisma, bei dem die Iminbindungen an den Ecken zu finden sind. Die beiden gleichseitigen Dreiecke, gebildet von Triptycenmolekülen sind durch drei Bissalicyleinheiten verbunden (Schema 51). Bei diesen Käfigverbindungen kann dadurch die Länge des Moleküls variabel mit unterschiedlich großen Bissalicylaldehyden eingestellt werden, wodurch sich das Hohlraumvolumen im Käfiginneren (als Eckpunkte wurden die Iminkohlenstoffatome verwendet) von 247 Å³ für **192** bis auf 513 Å³ für **197** vergrößern lässt. Die Hydroxylgruppen befinden sich bei den [2+3]-Käfigverbindungen **191-197** in der Peripherie und tragen aufgrund der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten Stickstoff der Iminbindung jeweils zur Stabilisierung der Käfigverbindung bei. In der Literatur sind nur wenige Beispiele von [2+3]-Käfigverbindungen bekannt, die durch Iminkondensationsreaktionen von Trialdehyden bzw. Dialdehyden mit Diaminen bzw. Triaminen aufgebaut und auch isoliert wurden.^[47, 64, 67] Jedoch sind keine funktionellen Gruppen für Folgereaktionen, wie zum Beispiel die exo-gerichteten Hydroxylgruppen in den Käfigverbindungen **191-197**, vorhanden. Weitere und teils auch funktionalisierte [2+3]-Käfigverbindungen werden von Zhang^[64-65, 113] und

Alfonso^[114] mit dem Unterschied beschrieben, dass die Iminbindungen zur Erhöhung der Gerüststabilität und zur besseren Aufreinigung des Materials in situ zu Aminbindungen reduziert wurden.

Die Synthesen der [2+3]-Käfigverbindungen **191-197** wurden zuerst unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei den [4+6]-Käfigverbindungen in der Siedehitze von THF mit einer katalytischen Menge an TFA durchgeführt. Auf diesem Weg konnten lediglich die beiden rigiden Käfigverbindungen **192** und **193** direkt analysenrein erhalten werden. Die anderen Käfigverbindungen mussten anschließend durch Kristallisation aufgereinigt werden oder die Käfigverbindungen wurden direkt aus den Edukten in einem Gemisch aus DMF und Methanol kristallisiert. In Tabelle 4 sind die Reaktionsbedingungen und charakteristische analytische Daten der Massenspektrometrie sowie IR- und NMR-Spektroskopie der Käfigverbindungen aufgeführt.



Schema 51: Iminkondensationsreaktion von Triaminotriptycen **46** mit verschiedenen Bissalicylaldehyden **168-174** zu den korrespondierenden [2+3]-Käfigverbindungen **191-197**.

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen für die Synthese der [2+3]-Käfigverbindungen **191-197** und charakteristische analytische Daten.

Käfig ^[a]	Reaktionsbedingungen ^[b]			Charakteristische analytische Daten			
	<i>T</i>	<i>t</i> [d]	Ausbeute ^[d] [%]	MS ^[e]	¹ H-NMR [ppm] ^[f]		IR [cm ⁻¹] ^[g]
				[<i>M</i>] ⁺ (<i>m/z</i>)	-CH=N-	Brückenkopf-H	v(-CH=N-)
191 ^Δ	Rfl.	2	0	--- ^[h]	--- ^[h]	--- ^[h]	--- ^[h]
191 ^{krist}	RT	17	1	1259	n.v. ^[i]	n.v. ^[i]	n.v. ^[i]
192 ^Δ	Rfl.	2	69	1215	9.16	5.75, 5.72	1626
192 ^{krist}	RT	6	n.d.				
193 ^Δ	Rfl.	2	81	1296	9.27	5.74, 5.70	1625
193 ^{krist}	RT	14	15				
194 ^{Δ, krist}	Rfl.	17 ^[c]	10	1301	8.90	5.68, 5.67	1622
195 ^Δ	Rfl.	4	0	--- ^[h]	--- ^[h]	--- ^[h]	--- ^[h]
195 ^{krist}	RT	90	25	1289	9.14	5.73, 5.70	1625
196 ^{Δ, krist}	Rfl.	25 ^[c]	11	1445	n.v. ^[i]	n.v. ^[i]	1626
197 ^{krist}	RT	5	5	1673	n.v. ^[i]	n.v. ^[i]	1622

[a] Zur Unterscheidung der Käfigverbindungen, synthetisiert nach verschiedenen Methoden, wurde ein postskriptischer Index angefügt: ^Δ synthetisiert in der Siedehitze von THF mit 2 mol% TFA, ^{krist} Edukte wurden bei Raumtemperatur in DMF/MeOH ohne TFA stehen gelassen, ^{Δ, krist} Kombination aus beiden Varianten, bei welcher der Feststoff aus der Synthese zur Aufreinigung der Substanz kristallisiert wurde; [b] THF_{abs}, 2 mol%, TFA in der Siedehitze und DMF_{abs}/Methanol bei RT, außer bei **192** wurde THF bei RT verwendet; [c] Reaktionsdauer setzt sich zusammen aus 3-4 d der Reaktion in der Siedehitze und Kristallisation bei RT; [d] isolierte Ausbeute; [e] als Matrix wurde Dithranol verwendet; [f] vermessen in THF-*d*₈ bei RT; [g] vermessen in einem KBr-Pressling; [h] keine Substanz vorhanden zur Messung; [i] nicht vermessen.

Bei den Synthesen zu den Käfigverbindungen **192** und **193** bildete sich während der Reaktion ein Feststoff, der ausschließlich aus der entsprechenden Käfigverbindung besteht, wie in den ¹H-NMR Spektren, gemessen in THF-*d*₈, in Abbildung 37a und c zu erkennen ist. Charakteristische Peaks sind das Singulett bei $\delta = 12.69$ ppm der Hydroxylprotonen sowie die Singuletts bei $\delta = 9.16$ bzw. 9.27 ppm der Iminprotonen von Verbindung **192** bzw. **193**. Die Signale zwischen $\delta = 7.94$ und 6.84 ppm sind den aromatischen Protonen des Triptycengerüsts und des Biphenylgerüsts zuzuordnen. Die beiden Singuletts bei $\delta = 5.75$ und 5.72 ppm (**192**) bzw. $\delta = 5.74$ und 5.70 ppm (**193**) sind von den Protonen der Triptycenerückkopfatome, wobei die Protonen im Käfiginneren hochfeldverschoben im Vergleich zu den exo-ständigen Protonen sind.

Im Weiteren existiert ein Zusammenhang zwischen der unterschiedlichen Rigidität der Bissalicylaldehyde **169** und **170** und der resultierenden Ausbeute der Käfigverbindung. Das Edukt **170** ist durch die eingeschränkte Rotationsfähigkeit der Phenylringe rigider als **169** mit freier

Drehbarkeit der Phenylringe. Die Ausbeute liegt bei der rigideren Verbindung **193** mit 81% höher als bei **192** mit einer Ausbeute von 69%.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese beider Käfigverbindungen ist die Kristallisation bei Raumtemperatur. Dabei wurden die Edukte der Käfigverbindung **192** in THF gelöst und über die Gasphase Diethylether hineindiffundiert. Bei **193** wurden die Lösungsmittel DMF und Methanol verwendet. Wichtig bei der Kristallisation war, dass keine katalytische Menge an TFA zugegeben wurde, da sonst ein amorphes Gemisch von verschiedenen Kondensationsprodukten sowie der Käfigverbindung präzipitierte. Die analytischen Daten der Massenspektrometrie, NMR- und IR-Spektroskopie als auch die Elementaranalysenergebnisse beider Polymorphe stimmen mit der Struktur der Verbindungen überein.

Zusätzliche Beispiele für den Zusammenhang zwischen Rigidität bzw. Flexibilität und der Ausbeute der Käfigverbindungen finden sich bei den Bissalicylaldehyden **168** und **171**. Durch die Zunahme der Flexibilität von **171** aufgrund einer Ethylengruppe im Molekül erhöht sich sowohl die Löslichkeit der Käfigverbindung **194** als auch die der Nebenprodukte, sodass nach der Kondensationsreaktion eine nahezu klare THF-Lösung erhalten wurde. Auffällig war die Gelbfärbung im Gegensatz zur rötlichen Färbung aller anderen bisherigen Käfigsynthesen. Ein Grund dafür ist die unterbrochene Konjugation durch die Ethylengruppe im Molekül. Nach Abkühlung der gelblichen Lösung wurde *n*-Pentan zugegeben und vom erhaltenen Feststoff wurde ein ¹H-NMR Spektrum in THF-*d*₈ aufgenommen, das neben den Käfigsignalen viele undefinierte Signale von Nebenprodukten aufweist (Abbildung 37e). Für die Berechnung der prozentualen Bildung der [2+3]-Käfigverbindung **194** wurde die Region um $\delta = 9.00$ ppm integriert, bei welcher typischerweise die Signale der Iminprotonen zu finden sind. Im erhaltenen Feststoff wurde eine Bildung von etwa 33% für die Käfigverbindung berechnet, welches etwa 14% der gesamten Produktbibliothek entspricht. Wahrscheinlich wird durch die höhere Anzahl an Rotationsfreiheitsgraden der beiden Salicylaldehydeinheiten eine größere Anzahl an möglichen Nebenprodukten der virtuellen kombinatorischen Bibliothek gebildet. Daraus würde eine Steigerung an unterschiedlich verknüpften oligomeren und polymeren Nebenprodukte resultieren. Da die Verbindung **194** säulenchromatographisch wegen der Reversibilität der Iminbindung nicht aufgereinigt werden kann, wurde sie in DMF/Methanol kristallisiert. Dadurch konnte die [2+3]-Käfigverbindung **194** in einer Ausbeute von 10% isoliert werden. Sowohl durch das ¹H-NMR Spektrum mit definierten Signalen (Abbildung 37f) als auch mittels ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie, MALDI-TOF MS und Elementaranalyse wurde die Reinheit von **194** bestätigt.

Bei Verwendung des Bissalicylaldehyds **168** ist im ¹H-NMR Spektrum des Rohmaterials nach der Reaktion mit Triaminotriptycen **46** in der Siedehitze von THF nur ein breites Signal ohne

charakteristische Signale der Käfigverbindung **191** erkennbar (Abbildung 37g). Dies deutet darauf hin, dass sich aufgrund der Orientierung der Aldehydgruppen hauptsächlich oligomere und polymere Produkte gebildet haben.

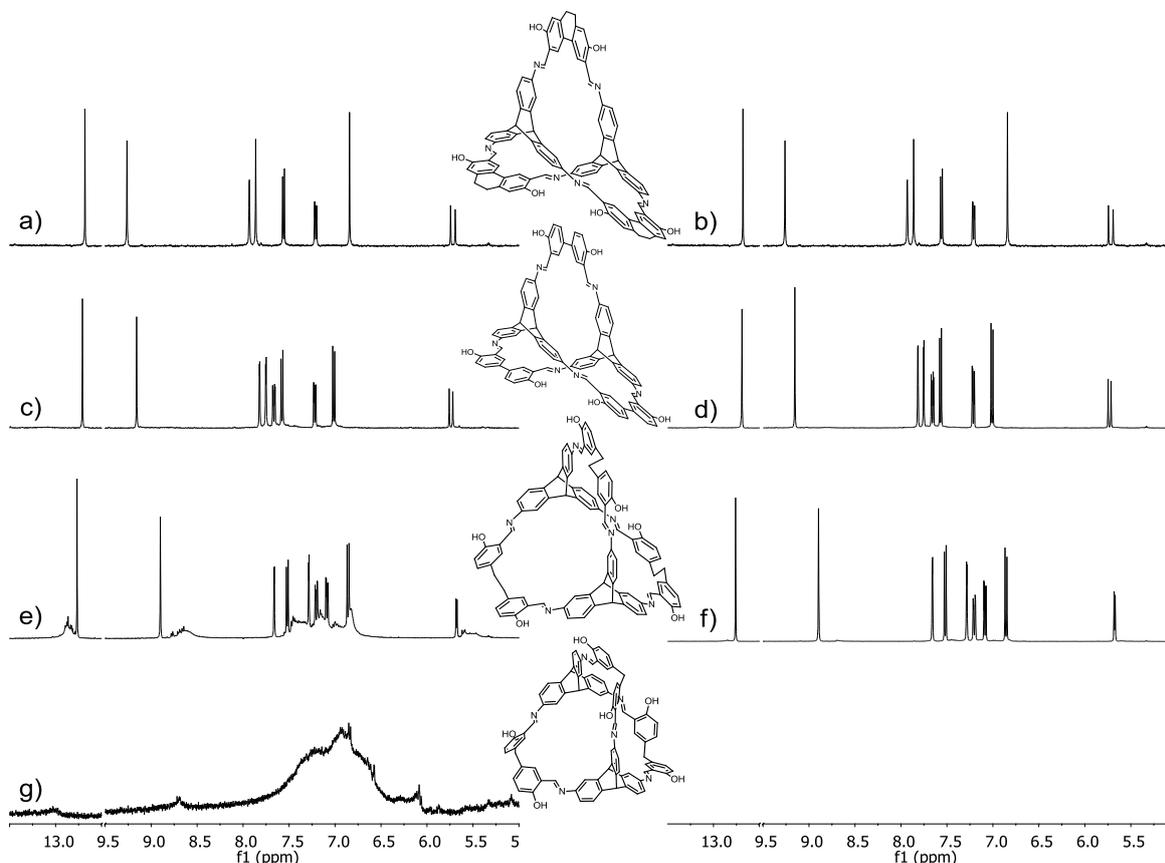


Abbildung 37: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ Spektren (THF-d_8 , 400 MHz) von a) der [2+3]-Käfigverbindung **192**, synthetisiert in THF; b) dem kristallinen Material von **192**; c) der [2+3]-Käfigverbindung **193**, synthetisiert in THF; d) dem kristallinen Material von **193**; e) dem erhaltenen Feststoff aus der Reaktion von **171** mit **46** zu **194** in THF; f) dem kristallinen Material der [2+3]-Käfigverbindung **194**; g) dem erhaltenen Feststoff aus der Reaktion von **168** mit **46** zu **191** in THF.

Wiederum war es aber möglich durch Kristallisation die Käfigverbindung **191** herzustellen, indem die Edukte in DMF gelöst wurden und Methanol langsam über die Gasphase eindiffundierte. Nach fünf Tagen bildeten sich zwei bis drei einzelne Kristalle, von welchen anschließend ein MALDI-TOF Massenspektrum vermessen wurde, das in Abbildung 38 gezeigt ist. Es ist nur ein Signal bei $m/z = 1259.8$ zu erkennen, welches der Käfigverbindung **191** zugeordnet werden kann. Die Strukturlösung mit dem gemessenen Röntgenbeugungsdatensatz war bisher nicht erfolgreich, was ein endgültiger Beweis für die Käfigstruktur wäre. Da die Reproduzierbarkeit der Kristallisation gering ist, konnte nur noch ein IR-Spektrum mit einem charakteristischen Signal bei $\tilde{\nu} = 1622 \text{ cm}^{-1}$ für die Imin-Streckschwingung vermessen werden.

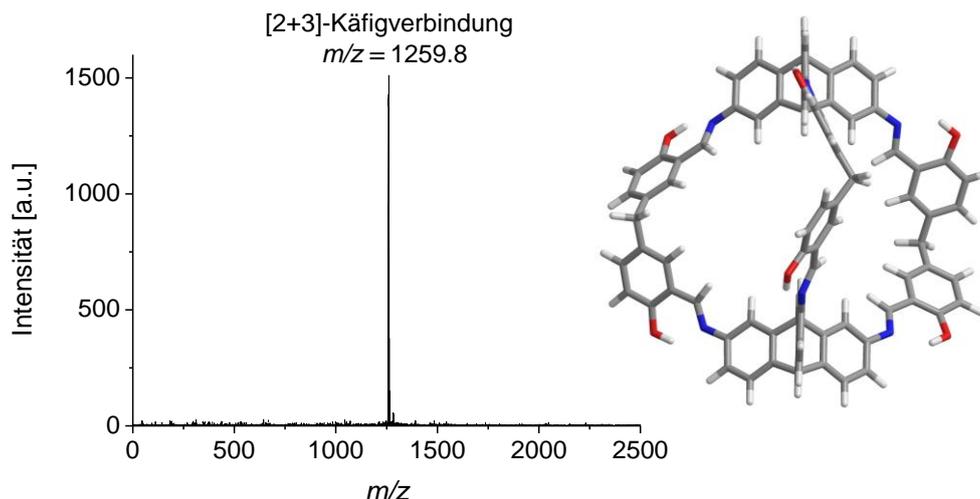


Abbildung 38: MALDI-TOF Massenspektrum (Dithranol) des kristallinen Materials der [2+3]-Käfigverbindung und AM1 kalkuliertes Modell von **191**.

Der Bissalicylaldehyd **172** hat einen ähnlichen O \cdots O-Abstand der Aldehydgruppen wie **171**, allerdings unterscheidet er sich durch eine rigide Acetylengruppe zwischen den beiden Salicyl-einheiten anstelle einer flexiblen Ethylengruppe. Dadurch ist auch das Hohlräumvolumen der resultierenden [2+3]-Käfigverbindungen **194** und **195** mit 322 Å³ bzw. 305 Å³ sehr ähnlich. Die Kondensationsreaktion von Triaminotriptycen **46** mit dem Bissalicylaldehyd **172** zu **195** wurde zunächst in der Siedehitze von THF durchgeführt. Allerdings ist im MALDI-TOF Massenspektrum des erhaltenen Feststoffes ein Gemisch aus der [2+3]-Käfigverbindung mit $m/z = 1289.4$ und aus verschiedenen Kondensationsnebenprodukten zu sehen (Abbildung 39a). Erfolgte die Synthese bzw. eine Kristallisation bei Raumtemperatur ohne den Zusatz von TFA, indem die Edukte in DMF gelöst wurden und Methanol über die Gasphase eindiffundierte, so bildete sich innerhalb von 90 Tagen ein kristallines Material der Käfigverbindung **195** in einer Ausbeute von 25%. Die Reinheit der Verbindung wurde einerseits durch das HR-MALDI Massenspektrum belegt, in welchem ein Signal bei $m/z = 1289.4$ zu erkennen ist (Abbildung 39b). Die Isotopenverteilung stimmt mit einer Abweichung von $\Delta m/z = 2.1$ ppm mit den kalkulierten Werten von **195** überein. Andererseits wurde die Struktur durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse bestätigt.

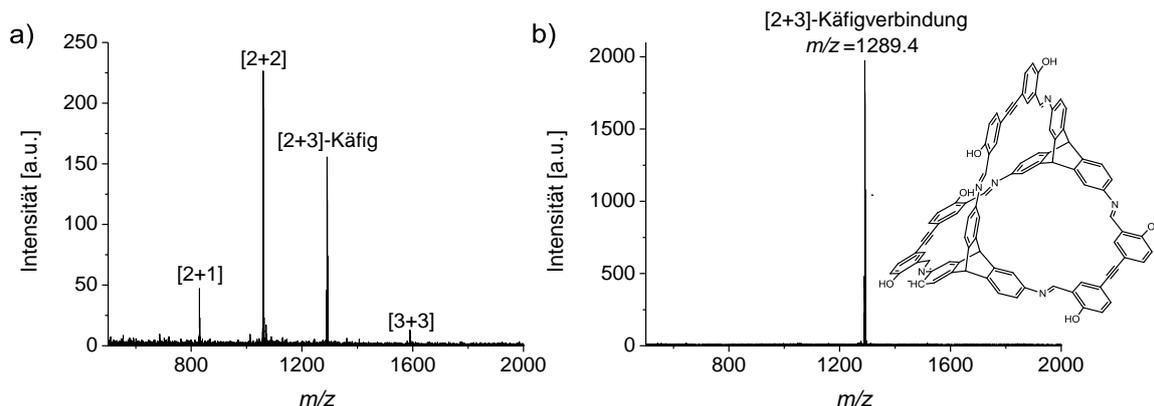


Abbildung 39: a) MALDI-TOF Massenspektrum (Dithranol) des Feststoffes aus der Synthese von **46** mit **172** zu **195** in der Siedehitze von THF. b) HR-MALDI Massenspektrum des kristallinen Materials von **195**.

In lichtmikroskopischen Aufnahmen des kristallinen Materials von **195** ist zu erkennen, dass die Verbindung nadelförmige Kristalle bildet, die auch nach der Verdampfung des Lösungsmittels nur geringe Verwitterungen oder Alterungen zeigen, was an der Klarheit der Kristalle zu erkennen ist. Dies ist ein möglicher Hinweis auf stark gebundene oder eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle im Kristallverbund.

Im Gegensatz dazu zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Käfigverbindungen **192-194** nach Verdampfung des Lösungsmittels eine starke Abnahme der Qualität der Kristalle, indem sie im Falle von **192** und **193** ihre Farbe von rot nach grau-rot verändern. Bei **194** sind Momentaufnahmen nach jeder Sekunde (bei einer Gesamtdauer von drei Sekunden) dargestellt (Abbildung 40). Die Farbe wechselt von gelb nach grau, während das Lösungsmittel verdampft. Die schnelle Verwitterung bzw. Alterung der Kristalle ist ein Hinweis auf eine mögliche Porosität. Dennoch hat die Abnahme der Qualität der Kristalle keinen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Verbindung, diese bleibt identisch. Lediglich das Lösungsmittel verdampft aus den Hohlräumen des Kristallverbunds, wodurch diese Farbänderung zustande kommt.

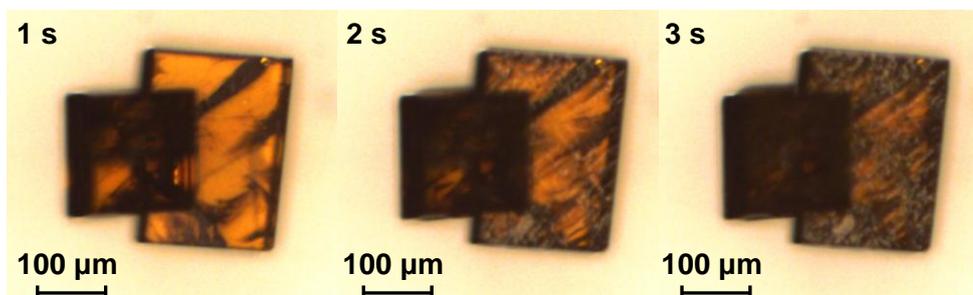


Abbildung 40: Lichtmikroskopische Aufnahme des kristallinen Materials der [2+3]-Käfigverbindung **194** nach verschiedenen Zeiten.

Eine weitere Vergrößerung des Hohlraumvolumens im Käfiginneren der [2+3]-Käfigverbindung auf 373 \AA^3 wird durch die Kondensationsreaktion mit dem Bissalicylaldehyd **173** erreicht. Aus der Käfigsynthese in siedendem THF resultiert ein schwer löslicher roter Feststoff, der im MALDI-TOF Massenspektrum eine Vielzahl an Kondensationsprodukten aufweist. Auffällig ist, dass neben dem Signal für die [2+3]-Käfigverbindung **196** auch höhere Kondensationsprodukte wie [3+3]-, [4+3]- und [4+4]-Kondensationen zu finden sind (Abbildung 41). Aufgrund der m/z -Werte ist bei den höheren Kondensationsprodukten mindestens eine Aldehyd bzw. Amingruppe im Molekül vorhanden.

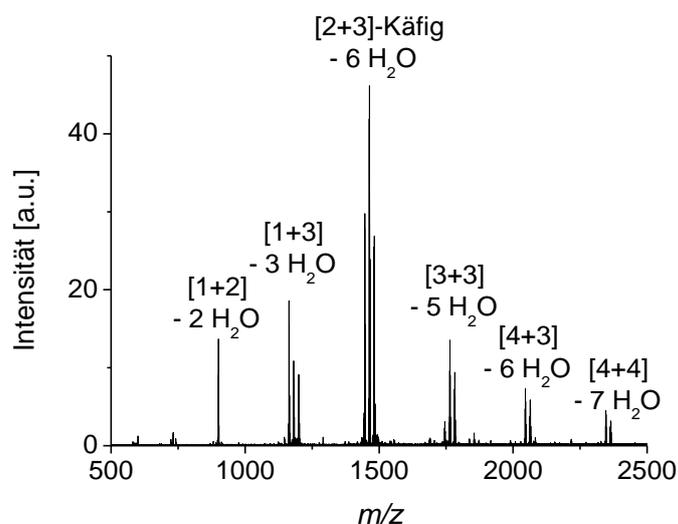


Abbildung 41: MALDI-TOF Massenspektrum (Dithranol) des Feststoffes aus der Synthese von **46** mit **173** zu **196** in der Siedehitze von THF.

Ein Grund für die Bildung der Nebenprodukte liegt wahrscheinlich an der Orientierung der Aldehydgruppen. Die Kristallstruktur des Dimethylterphenyls in Abbildung 42 zeigt, dass die beiden Methylgruppen in anti-Stellung zueinander stehen.^[115] In Analogie dazu sollten sich die Aldehydgruppen des Bissalicylaldehyds **173** ebenfalls in einer anti-Stellung im Festkörper anordnen. Da sich während der Reaktion ein Feststoff bildet, könnte sich die energetisch günstigste Orientierung, also eine anti-Stellung der Aldehydgruppen, erneut ausbilden, welche durch Folgereaktionen mit Amingruppen zur Bildung von höheren Kondensationsprodukten führen würde.

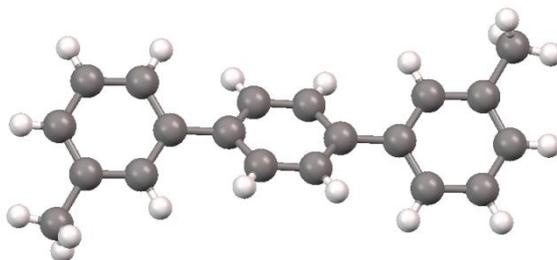


Abbildung 42: Kristallstruktur des 3,3''-Dimethyl-1,1':4',1''-terphenyl.^[115]

Zur Isolierung der Käfigverbindung **196** aus dem Gemisch wurde das Rohmaterial in warmen DMF gelöst und der unlösliche Rückstand über einen Spritzenfilter abgetrennt. Zur klaren rötlichen Lösung diffundierte dann Methanol über die Gasphase in einem geschlossenen Glas über eine Dauer von 25 Tagen hinein, wobei sich rote Kristalle in einer Ausbeute von 11% bildeten. Wegen der sehr schlechten Löslichkeit von **196** in organischen Lösungsmitteln konnte von dieser Verbindung keine NMR-Spektroskopie durchgeführt werden. Allerdings stimmt das HR-MALDI Massenspektrum der Kristalle mit nur einem Signal bei $m/z = 1443.5$ sowie die zugehörige Isotopenverteilung sehr gut mit den berechneten Werten der [2+3]-Käfigverbindung **194** überein (Abbildung 43).

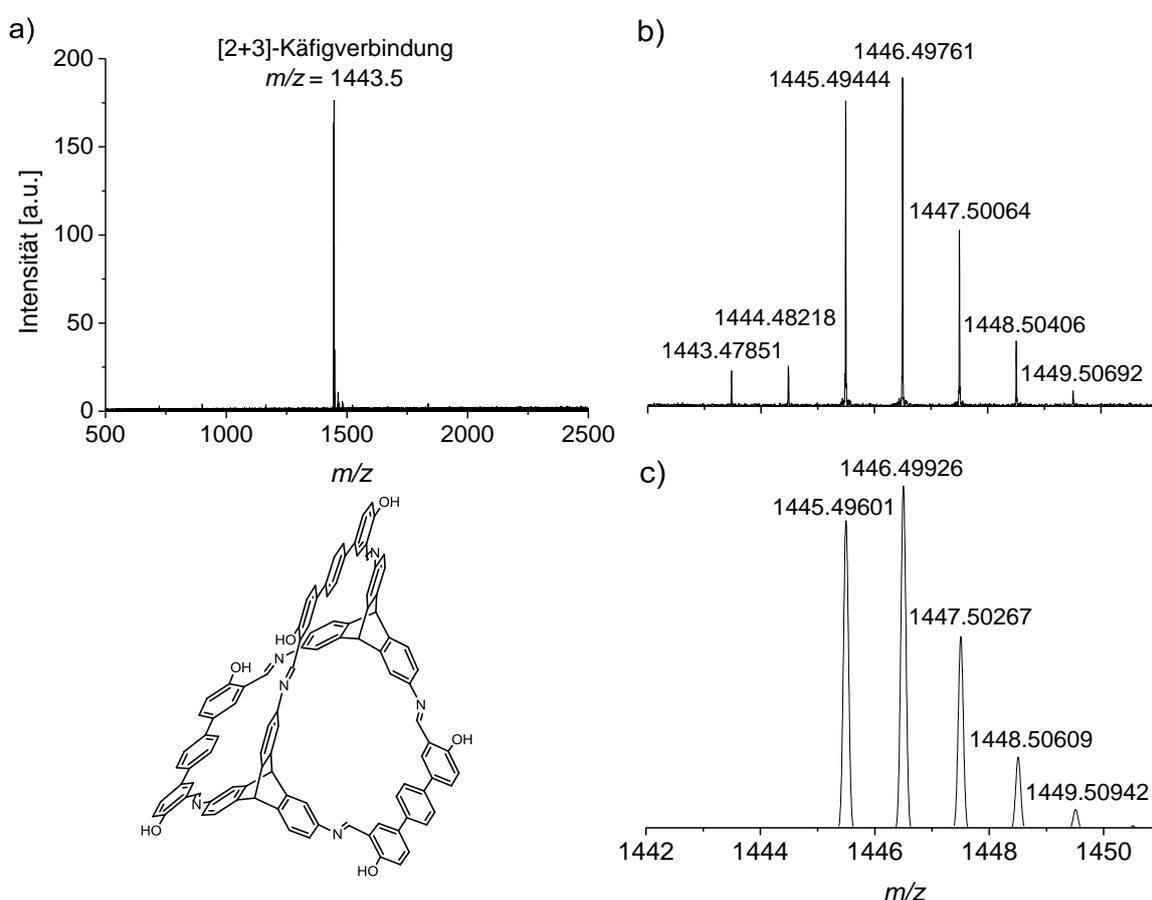


Abbildung 43: a) HR-MALDI Massenspektrum der Käfigverbindung **196**. b) Ausschnitt des HR-MALDI Massenspektrums von **196**. c) Berechnete Isotopenverteilung für **196**.

In Abbildung 44 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von **196** gezeigt. Obwohl es bisher nicht möglich war, eine Einkristallröntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten, deutet diese Aufnahme darauf hin, dass die Käfigverbindung eine hexagonale Kristallstruktur besitzt, da der Kristall eine Kombination aus einem hexagonalen Prisma und einer Pyramide darstellt.

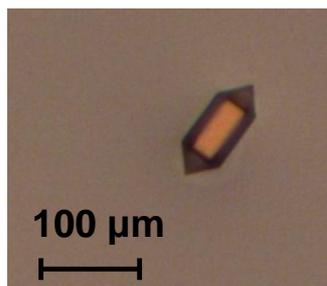


Abbildung 44: Lichtmikroskopische Aufnahme des kristallinen Materials der [2+3]-Käfigverbindung **196**.

Die Synthese mit dem Bissalicylaldehyd **174** zur Käfigverbindung **197** wurde nicht in siedendem THF durchgeführt, weil bereits die Käfigverbindung **196** mit Terphenyleinheiten eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufwies. Daher wurde davon ausgegangen, dass die Löslichkeit bei **197** mit Quaterphenyleinheiten noch weiter abnimmt und die Bildung der Käfigverbindung nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurden beide Edukte **174** und **46** getrennt voneinander in warmen DMF gelöst, anschließend zusammengegeben und Methanol wurde über die Gasphase langsam eindiffundiert. Bereits nach einer Stunde wurde eine Kristallisation beobachtet, jedoch zur Ausbeutesteigerung wurden die nadelförmigen Kristalle erst nach fünf Tagen filtriert. Wie erwartet konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit keine NMR-Spektroskopie durchgeführt werden. Dadurch erfolgte die Charakterisierung der Kristalle durch IR-Spektroskopie, durch die ein typisches Signal bei $\tilde{\nu} = 1622 \text{ cm}^{-1}$ für die Iminstreckschwingung beobachtet werden konnte. Zudem wurde ein passendes Elementaranalysenergebnis für die [2+3]-Käfigverbindung **197** erhalten. Das HR-MALDI Massenspektrum in Abbildung 45 zeigt ein Signal bei $m/z = 1673.5$, das der Käfigverbindung **197** entspricht.

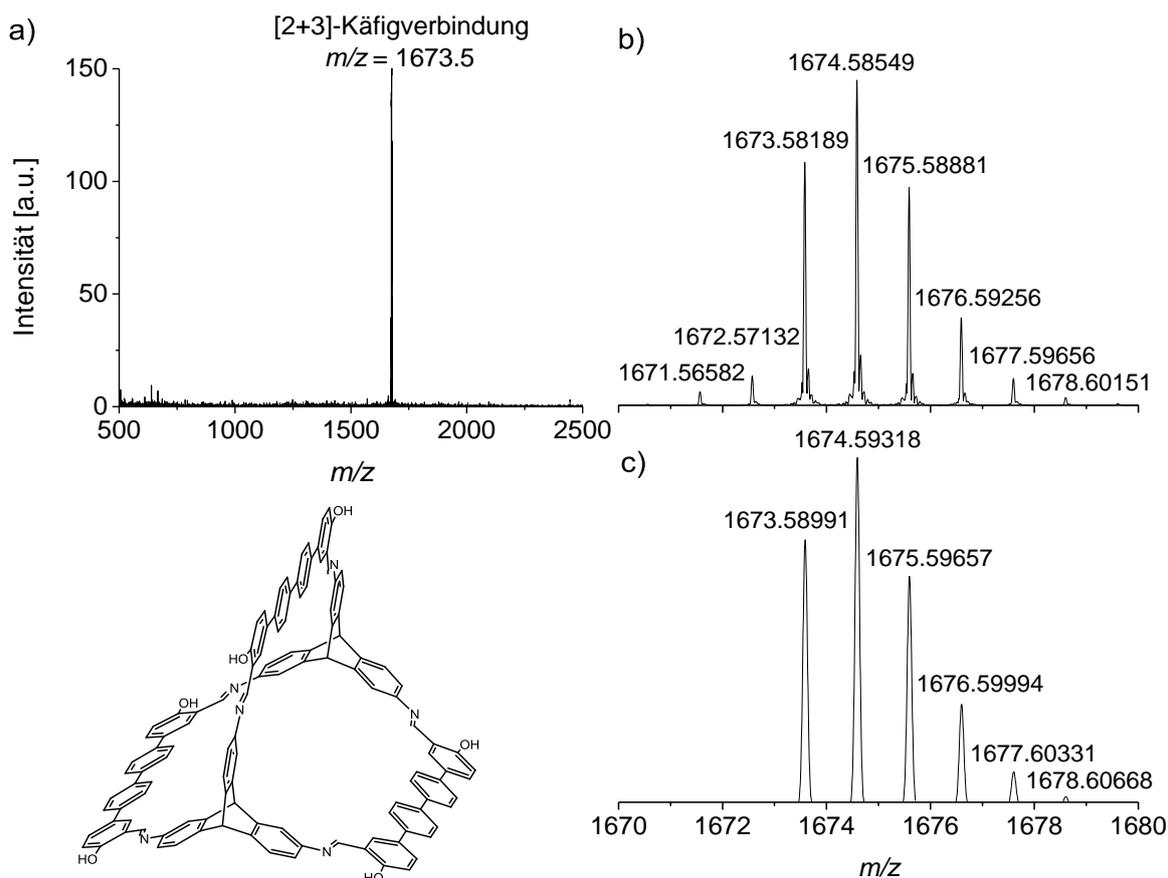


Abbildung 45: a) HR-MALDI Massenspektrum der Käfigverbindung **197**. b) Ausschnitt des HR-MALDI Massenspektrums von **197**. c) Berechnete Isotopenverteilung für **197**.

Von allen [2+3]-Käfigverbindungen **191-197** war es möglich, kristallines Material zu erhalten, das sowohl durch lichtmikroskopische Aufnahmen als auch durch Pulverröntgendiffraktogramme (werden in Abschnitt 3.5.3 diskutiert) nachgewiesen werden konnte. Allerdings konnte bisher nur von den Käfigverbindungen **192** und **193** ein lösbarer Röntgenbeugungsdatensatz für die Strukturlösung erhalten werden. Die [2+3]-Käfigverbindung **192** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Käfigmoleküle und 13 THF-Moleküle (Abbildung 46). Nach der Korrektur der Daten durch die SQUEEZE Routinefunktion in Platon^[85] wurden die R -Werte: $R1 = 0.0644$ und $wR2$ (alle Daten) = 0.1802 erhalten. Die kalkulierte Dichte ohne Lösungsmittelmoleküle liegt mit $\rho = 0.868 \text{ g/cm}^3$ etwas höher als bei den größeren [4+6]-Käfigverbindungen, aber noch in dem Bereich für ein potentiell poröses Material.^[57] Der Hohlraum im Käfiginneren ist formstabil und lässt sich am besten durch ein verzerrtes Prisma mit einer durchschnittlichen Höhe von $h = 7.145 \text{ \AA}$ und der Länge der Dreiecksfläche $a = 8.945 \text{ \AA}$ beschreiben, wenn die Kohlenstoffatome der Iminbindung als Ecken betrachtet werden (Abbildung 46b). Die Biphenyleinheiten weisen unterschiedliche Torsionswinkel von $20\text{-}38^\circ$ auf und durch die systematische Fehlordnung eines aromatischen Ringes ist die Käfigverbindung C_i -symmetrisch. Die Käfigmoleküle ordnen sich über drei

verschieden starke Wechselwirkungen an, wobei zwei in Abbildung 46c zwischen zwei Käfigmolekülen aufgezeigt sind. Hierbei gibt es zwei π - π -Wechselwirkungen eines aromatischen Triptycenerings mit einem aromatischen Ring der Biphenyleinheit, welche in einem Abstand von 3.33 Å angeordnet sind. Neben diesen starken Wechselwirkungen findet sich zweimal eine schwache Wechselwirkung einer Hydroxylgruppe mit einem Triptycenproton, das sich im Abstand von $d(\text{OH}\cdots\text{H-Triptycen}) = 2.59 \text{ \AA}$ befindet. Zuletzt ist noch eine CH- π -Wechselwirkung zwischen Triptyceneinheiten vorhanden. In den gebildeten Hohlräumen befinden sich THF-Moleküle, welche ein dreidimensionales Porensystem aufbauen, dass in Abbildung 46d als Connolly-Oberfläche der THF Moleküle mit einem Porenradius von 1.8 Å dargestellt ist.^[116]

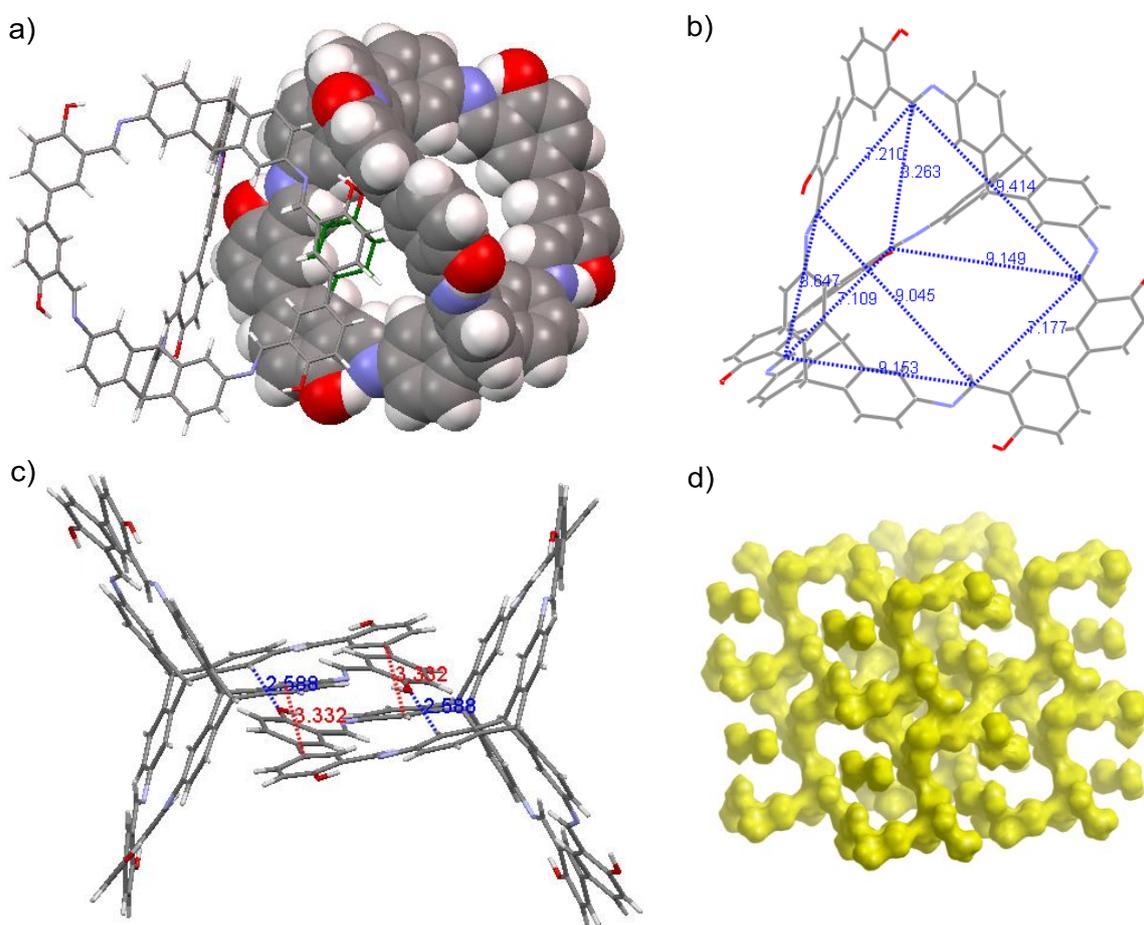


Abbildung 46: Kristallstruktur der Käfigverbindung **192**. a) Asymmetrische Einheit mit einem Käfigmolekül, dargestellt als Kalottenmodell und das andere Käfigmolekül als Stäbchenmodell mit grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; rot: Sauerstoff und blau: Stickstoff. Die systematische Fehlordnung eines aromatischen Ringes ist in grün gezeigt. b) Stäbchenmodell eines Käfigmoleküls mit den Abständen der Iminkohlenstoffatome zur Darstellung des Hohlraumes im Käfiginneren. c) π - π - (rot) und OH \cdots H-Triptycen-Wechselwirkung (blau) zweier Käfigmoleküle dargestellt als Stäbchenmodell. d) Porensystem der kristallinen Verbindung **192**, gezeigt als Connolly-Oberfläche der THF Moleküle mit einem Porenradius von 1.8 Å einer 2 x 2 x 2 Einheitszelle ausschließlich von eingeschlossenen THF-Molekülen.^[116]

Die [2+3]-Käfigverbindung **193** kristallisiert wie schon die [4+6]-Käfigverbindung **47** in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (Abbildung 47). Die Elementarzelle, mit den Längen $a = b = 19.129(3)$ Å und $c = 50.923(6)$ Å und einem Volumen von $V = 16137(6)$ Å³, enthält sechs Käfigmoleküle. Im Vergleich zu **47** sind die Längen a , b und c hier etwa 10 Å kleiner. Durch die schwache Streuung des Kristalls und einer Vielzahl ungeordneter Lösungsmittelmoleküle wurden die Daten erneut mit der SQUEEZE-Routinefunktion in Platon^[85] korrigiert. Dadurch wurden R -Werte von $R1 = 0.0876$ und $wR2$ (alle Daten) = 0.2301 und eine etwas geringere Dichte des Materials von $\rho = 0.804$ g/cm³ im Vergleich zu **192** erhalten. Die Käfigverbindung ist formstabil und die Kavität im Käfiginneren ist etwas größer als bei **192**. Die durchschnittliche Länge der Dreiecksflächen des verzerrten Prismas ist nahezu identisch mit $a = 8.983$ Å, jedoch ist die Höhe mit $h = 9.233$ Å um 2.1 Å größer. Die Käfigmoleküle sind C_3 -symmetrisch und ordnen sich über ähnliche Struktureinheiten wie bei **192** selbst über π - π -, CH- π - und OH \cdots H-Triptycenen-Wechselwirkungen an (Abbildung 47d). Durch die Packung der Moleküle bildet sich wiederum ein dreidimensional verknüpftes Porennetzwerk aus, in welchem sich die Lösungsmittelmoleküle befinden (Abbildung 47c).^[116]

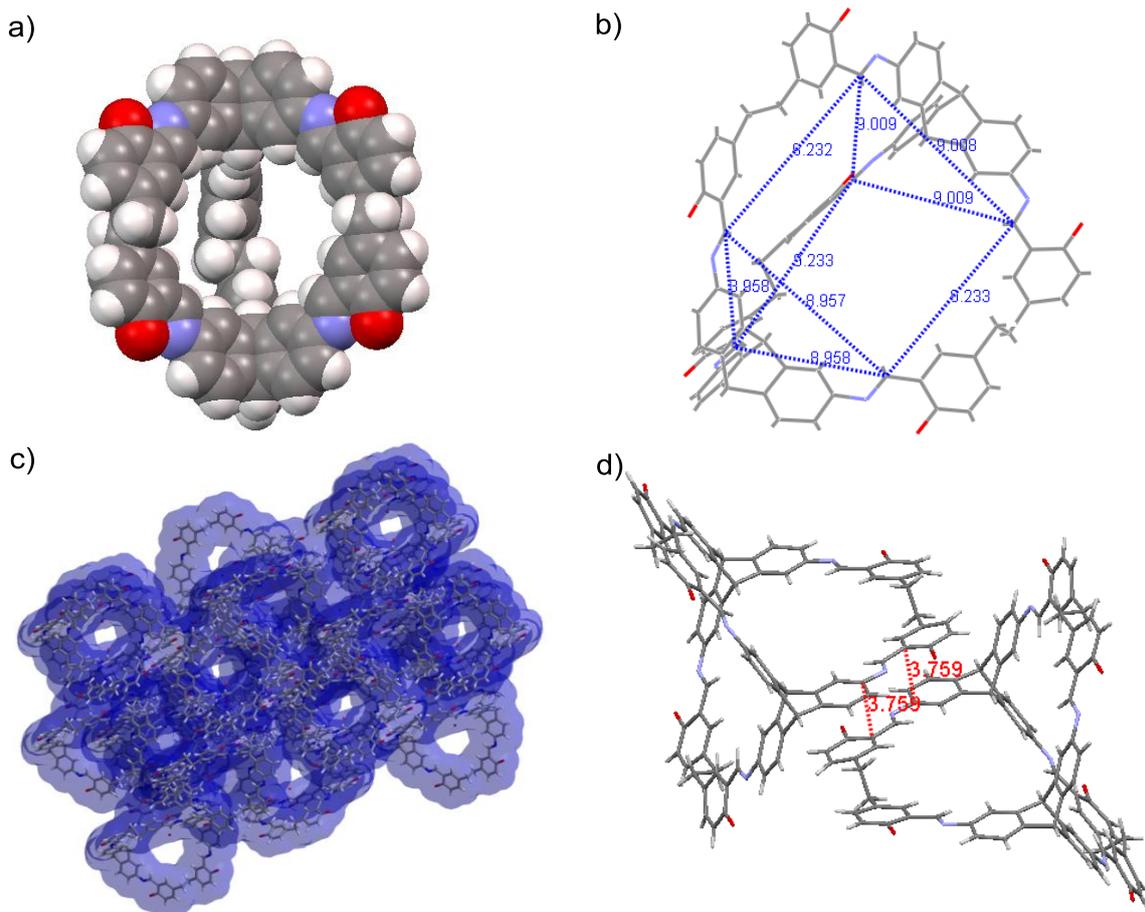


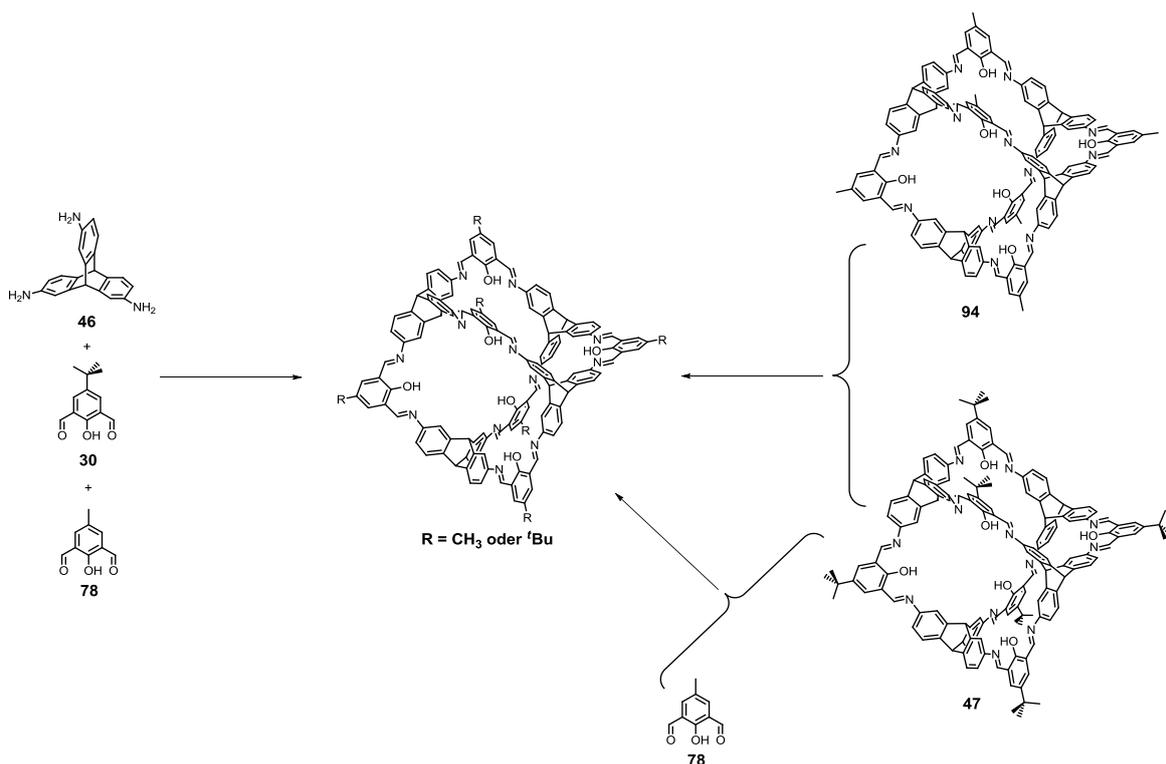
Abbildung 47: Kristallstruktur der Käfigverbindung **193**. a) Dargestellt als Kalottenmodell mit grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff; rot: Sauerstoff und blau: Stickstoff. b) Stäbchenmodell eines Käfigmoleküls mit den Abständen der Iminkohlenstoffatome zur Darstellung des Hohlraumes im Käfiginneren. c) Packung einer $2 \times 2 \times 2$ Einheitszelle ohne Lösungsmittelmoleküle, dargestellt als Connolly-Oberfläche mit einem Porenradius von 1.8 Å. d) π - π -Wechselwirkung zweier Käfigmoleküle dargestellt als Stäbchenmodell.^[116]

Zusammenfassend wurde eine Reihe an [2+3]-Käfigverbindungen **191-197** mit einem unterschiedlichen Hohlraumvolumen im Käfiginneren synthetisiert. Dabei stellte sich heraus, dass mit zunehmender Größe des Hohlraumvolumens die Ausbeuten der Käfigverbindungen geringer wurden, da einerseits die Flexibilität zunahm und andererseits sich die Löslichkeit sowohl der Bissalicylaldehyde (Biphenyl zu Quarterphenyl) als auch der korrespondierenden Käfigverbindungen verringerte. Sind sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome im Bissalicylaldehyd vorhanden, so vergrößert sich die Anzahl an möglichen Nebenprodukten durch die Zunahme der Flexibilität und die Ausbeute der Käfigverbindung nahm ebenfalls ab. Aufgrund der Reversibilität der Iminbindungen stellt die Kristallisation eine Möglichkeit dar, diese Käfigverbindungen aufzureinigen.

Als Nächstes wäre die Synthese von Käfigverbindungen von Interesse, bei welchen zusätzliche funktionelle Gruppen (Halogen-, Schwefel-, Aminverbindungen) entweder in der Peripherie oder im Käfiginneren vorhanden sind, um unterschiedliche Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten zu erhalten.

3.4.3 Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Funktionalitäten im Molekül

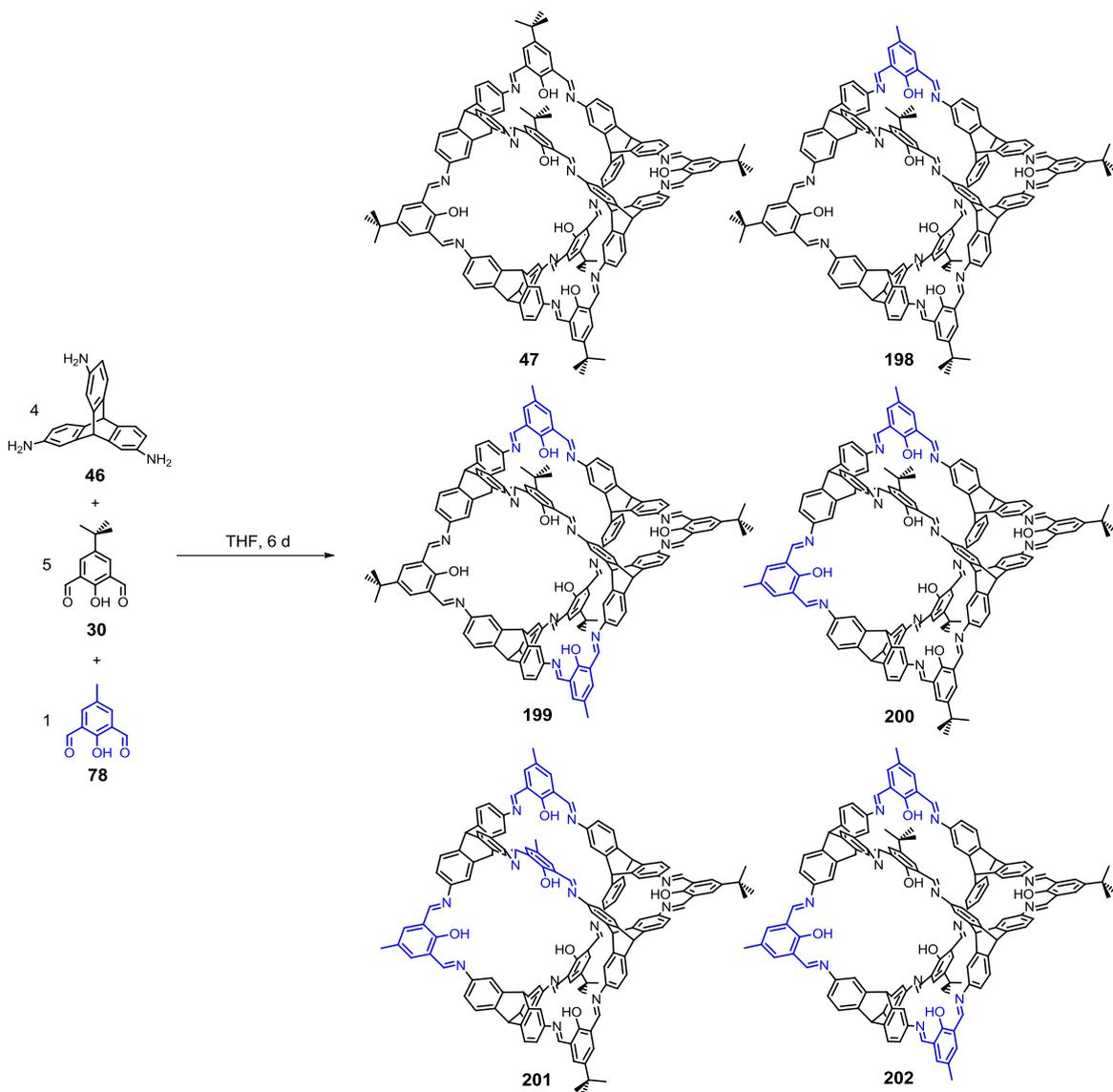
Alle bisher aufgeführten Käfigverbindungen sind symmetrische Verbindungen, aufgebaut aus zwei Komponenten. Nicht symmetrische Verbindungen bzw. Verbindungen mit mehreren Funktionalitäten sind dagegen schwieriger herzustellen. Unter Ausnutzung der dynamischen Natur der Iminbindung sollten sich unter geeigneten Bedingungen zwei unterschiedliche Funktionalitäten in einem Käfigmolekül mischen lassen.^[117] Eine andere Möglichkeit ist die binäre oder ternäre Cokristallisation von enantiomerenreinen Käfigverbindungen.^[45, 73] Cooper und Mitarbeiter waren in der Lage eine Reihe von Käfigverbindungen mit zwei unterschiedlichen Funktionalitäten innerhalb eines Käfigmoleküls zu synthetisieren. Sie beschreiben drei verschiedene Experimente, die ebenfalls mit den Käfigverbindungen **47**, **94** und **102** sowie deren Edukten **46**, **30** und **78** durchgeführt wurden (Schema 52).



Schema 52: Übersicht der durchgeführten Reaktionen zur Herstellung von Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Funktionalitäten.

Im ersten Experiment wurden die Edukte, das Triaminotriptycenes **46** mit den beiden Salicyldialdehyden **30** mit einer *tert*-Butylgruppe und **78** mit einer Methylgruppe in der Peripherie, im Verhältnis 4:5:1 kokondensiert (Schema 53). Dies führt zu einer statistischen Gleichgewichtsverteilung an Käfigprodukten mit einer bestimmten Anzahl an *tert*-Butylgruppen und Methylgruppen in der Peripherie (insgesamt befinden sich sechs Alkylgruppen in der Peripherie). Diese Käfigverbindungen werden im Folgenden als $30^t78^m46^4$ bezeichnet, wobei *t* und *m* die Anzahl an *tert*-Butyl- bzw. Methylgruppen in der Peripherie darstellen. Das MALDI-TOF Massenspektrum des isolierten Feststoffes zeigt nach einer Reaktionszeit von sechs Tagen vier verschiedene Signale von Käfigverbindungen, die aus $30^678^046^4$ (**47**), $30^578^146^4$ (**198**), $30^478^246^4$ (**199** oder **200**) und $30^378^346^4$ (**201** oder **202**) zusammengesetzt sind (Abbildung 48). Das Basissignal bei $m/z = 2175.1$ entspricht **198** mit dem eingesetzten Verhältnis von 5:1 (*tert*-Butyl- zu Methylsalicylaldehyd). Käfigverbindungen mit mehr als drei Methylgruppen in der Peripherie werden dagegen nicht gebildet, weil zu wenig des korrespondierenden Aldehyds **78** in der Reaktion eingesetzt wurde. Befinden sich zwei oder mehr unterschiedliche Gruppen in der Peripherie, so können zudem Isomere auftreten. Die Käfigverbindung mit der Zusammensetzung $30^478^246^4$ kann dabei als *cis* (**200**) oder *trans* Isomer (**199**) vorliegen und bei $30^378^346^4$ unterscheidet man zwischen einer meridionalen (**202**) oder facialen Anordnung (**201**). Ein ähnliches Ergebnis bei der Mischung verschiedener Edukte wurde auch von Cooper erhalten.^[117]

Im Weiteren zeigte die Arbeitsgruppe, dass sich durch den Einsatz unterschiedlicher Stöchiometrien der verwendeten Edukte die Zusammensetzungen der Produktgemische veränderten.



Schema 53: Synthese von Mischkäfigen durch die Verwendung von zwei verschiedenen Salicyldialdehyden.

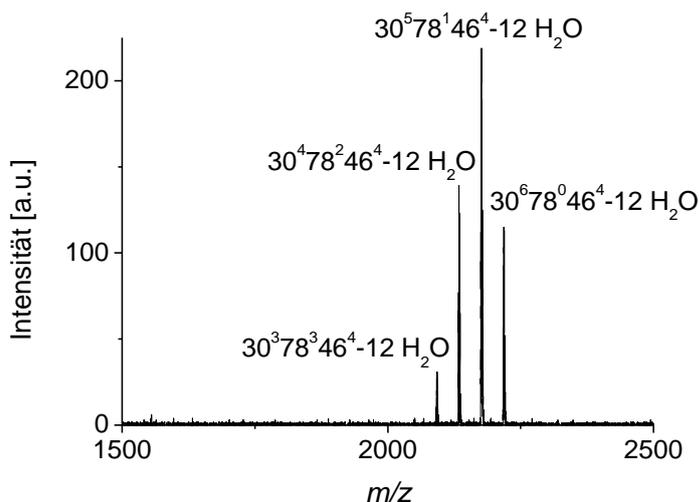
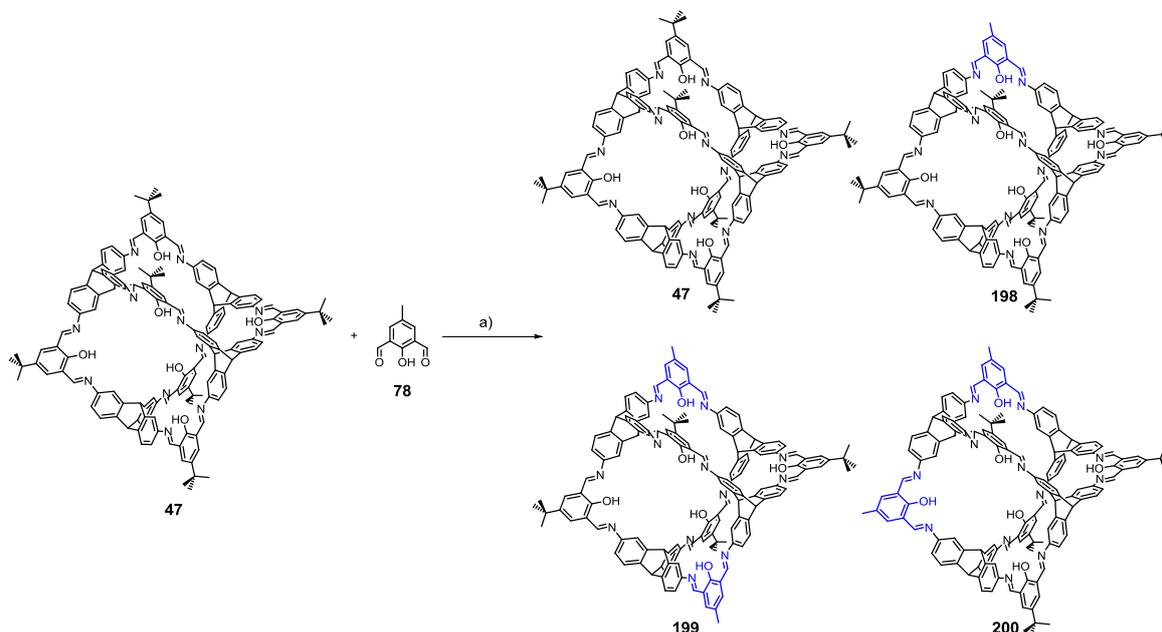


Abbildung 48: MALDI-TOF Massenspektrum (Dithranol) aus der Kondensationsreaktion **46** mit **30** und **78** im Verhältnis 4:5:1.

Eine weitere Möglichkeit, Käfigverbindungen mit gemischten Funktionalitäten zu synthetisieren stellt der Austausch einer Salicylbisimineinheit durch eine andere dar. Dafür wurde die Käfigverbindung **47** mit *tert*-Butylgruppen in der Peripherie bei verschiedenen Bedingungen mit dem Salicyldialdehyd **78** mit einer Methylgruppe umgesetzt (Schema 54, Tabelle 5). Wurde die Reaktion in absolutiertem THF und in inerter Argonatmosphäre durchgeführt, war die Reversibilität der Iminbindungen nicht gegeben, da sowohl im MALDI-TOF Massenspektrum des Feststoffes als auch in der Mutterlauge ausschließlich ein Signal bei $m/z = 2218$ für die Käfigverbindung **47** gefunden wurde.

Wurde zur Reaktion entweder Wasser oder eine Säure wie TFA addiert, wurde im MALDI-TOF Massenspektrum der Feststoffe ebenfalls nur ein Signal für die Käfigverbindung **47** beobachtet. Anders verhielt es sich bei den Massenspektren der Mutterlaugen. Hier zeigte sich, dass die Iminbindung sowohl gegen Säure als auch gegen Wasser labiler ist, da Kondensationsprodukte mit dem Salicyldialdehyd **78** bei Massen kleiner als $m/z = 1450$ identifiziert werden konnten, was einer Zusammensetzung von je zwei Triptycentriamin- und Methylsalicyldialdehydmolekülen und drei Molekülen des *tert*-Butylsalicylaldehyds entspricht ($30^3 78^2 46^2$). Eine Käfigverbindung mit unterschiedlichen Alkylgruppen in der Peripherie war dennoch nicht zu finden. Wurde zum Mischungsversuch der Käfigverbindung **47** mit dem Salicylaldehyd **78** Säure und Wasser hinzugefügt, so waren im MALDI-TOF Massenspektrum des resultierenden Feststoffes die Käfigverbindungen **47**, **198** mit einer Methylgruppe und **199** bzw. **200** mit zwei Methylgruppen in der Peripherie zu erkennen. Bei ähnlichen Mischungsversuchen der Arbeitsgruppe Cooper bildeten sich die Käfigverbindungen mit gemischten Gruppen in der Peripherie bereits ohne den Zusatz von Säure oder Wasser. Ein Grund dafür könnte die fehlende Stabilisierung der Iminbindungen durch

die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der benachbarten Hydroxylgruppen wie bei Käfigverbindung **47** sein, wodurch die Iminbindungen labiler sind.



Schema 54: Mischungsversuche der Käfigverbindung **47** mit dem Salicyldialdehyd **78** zu Käfigverbindungen mit gemischten Funktionalitäten. a) Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

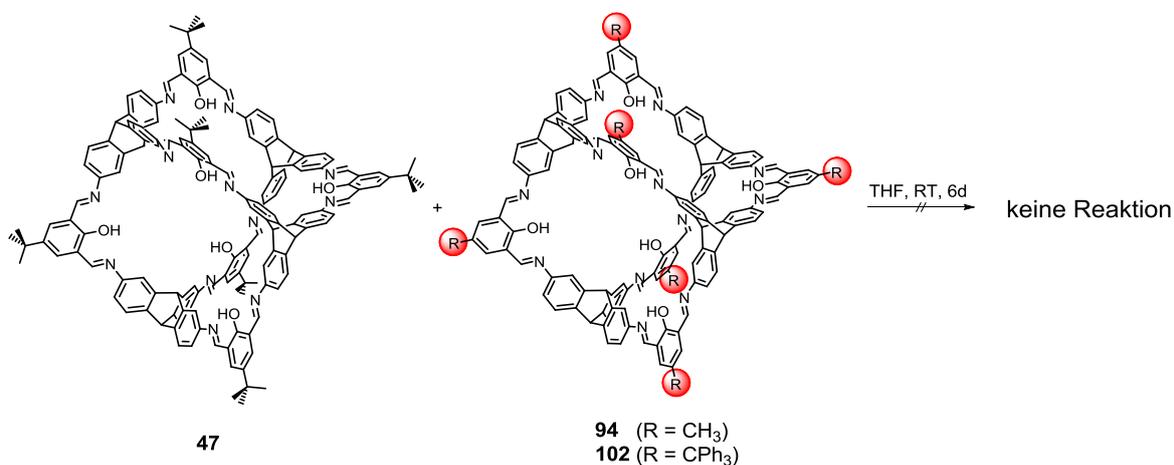
Tabelle 5: Reaktionsbedingungen für die Mischungsversuche der Käfigverbindung **47** mit Salicyldialdehyd **78** und die Ergebnisse der Massenspektrometrie.

Versuch	Käfig 47	Dialdehyd 78	Lösungs- mittel	TFA ^[a]	Wasser ^[a]	<i>t</i> ^[a]	<i>T</i>	Ergebnisse (MALDI- TOF MS) ^[b]
1	1 Äquiv.	2 Äquiv.	THF _{abs}	---	---	5 d	RT	nur 47
2	1 Äquiv.	2 Äquiv.	THF _{abs}	ja	---	5 d	RT	nur 47
3	1 Äquiv.	3 Äquiv.	THF _{abs}	ja	---	11 d	RT	nur 47
4	1 Äquiv.	3 Äquiv.	THF _{abs}	ja	ja	11 d	RT	47, 198, 199, 200
5	1 Äquiv.	3 Äquiv.	THF _{abs}	---	ja	11 d	RT	nur 47

[a]: Zur Reaktion hinzugefügt; [b]: in Dithranol vermessen; Ergebnisse sind vom isolierten Feststoff der Reaktion.

Die unterschiedliche Stabilität der Käfigverbindungen der Arbeitsgruppe von Cooper und der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen zeigt sich ebenfalls im dritten Experiment zur Darstellung von Käfigverbindungen mit gemischten Gruppen in der Peripherie. Hierbei wurden zwei bereits synthetisierte Käfigverbindungen **47** und **94** bzw. **102** miteinander bei Raumtemperatur in THF_{abs} unter Argon für mehrere Tage gemischt (Schema 55). Wahrscheinlich aus einem ähnlichen Grund wie oben war keine Reaktion bzw. kein Austausch bei den

Käfigverbindungen zu beobachten, wogegen Cooper et al. die Bildung von gemischten Käfigverbindungen beschreiben. In den MALDI-TOF Massenspektren konnten ausschließlich jeweils zwei Signale für die Edukte **47** und **94** bzw. **102** gefunden werden, was die Stabilität der Käfigverbindungen, sogar in Lösung, belegt.



Schema 55: Mischung zweier Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Funktionalitäten.

Die Mischungsversuche zeigen, dass die Käfigverbindungen in einem absolutierten Lösungsmittel ohne Säurespuren stabil sind, da keine Fragmente im MALDI-TOF MS beobachtet wurden. Erst durch Zusatz von Wasser oder einer Säure ist die Rückreaktion der Iminbildung zu erkennen, wodurch sich Produkte mit zwei verschiedenen Gruppen in der Peripherie bilden können. Werden bei der Synthese der Käfigverbindung zwei verschiedene Salicyldialdehyde **30** und **78** mit Triaminotriptycen **46** verwendet, so bildet sich ein statistisch verteiltes Gemisch von Käfigverbindungen je nach eingesetzter Menge der Dialdehyde.

3.5 Eigenschaften von Käfigverbindungen

3.5.1 Theorie zur Bestimmung der Oberfläche von porösen Materialien

3.5.1.1 Definitionen

Nach der erfolgreichen Synthese einer Vielzahl von Käfigverbindungen wird im Folgenden näher auf die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen eingegangen. Aufgrund des Hohlraums im Inneren der Käfigmoleküle sind sie potenziell dafür geeignet, verschiedene Gase zu adsorbieren, falls diese Hohlräume zugänglich sind. Unter Adsorption wird dabei die Anreicherung von einem oder mehreren Teilchen an einer Grenzfläche verstanden.^[118] Im Falle der Gasadsorption wird die Gas-Festkörper-Grenzfläche, also die Festkörperoberfläche, betrachtet. Der zu adsorbierende Stoff wird als Adsorptiv bezeichnet, der Stoff, auf dem adsorbiert wird, als Adsorbens, was dem erhaltenen Feststoff der Käfigverbindungen entspricht.^[118] Der Komplex aus adsorbiertem Teilchen und der Festkörperoberfläche wird Adsorbat genannt.^[118] Abhängig von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und der Oberfläche wird der Adsorptionsprozess in die chemische und physikalische Sorption unterteilt.^[118b]

Bei der chemischen Sorption (Chemisorption) wird eine chemische Bindung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche ausgebildet, welche meist kovalenter Natur ist. Dadurch ist das Adsorbat auf der Oberfläche lokalisiert und die Migrationsfähigkeit eingeschränkt.^[118a] Die Adsorptionsenthalpie liegt in der Größenordnung von 200 kJ/mol. Außerdem bildet sich bei der Chemisorption üblicherweise nur eine Monolage von chemisch gebundenen Adsorbaten auf der Oberfläche aus.^[118a, 119]

Bei der physikalischen Sorption (Physisorption) ist das Adsorbat durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden. Diese Kräfte bestehen aus Dispersions-, Dipol-Dipol- (Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen), Dipol-induzierten Dipol-Kräften (Wechselwirkung zwischen Dipol und polarisierbarem Molekül) und Quadrupolwechselwirkungen. Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind relativ schwach, wogegen deren Reichweite relativ groß ist.^[118b, 119] Für die Oberflächenbestimmung ist die Physisorption sehr gut geeignet, da die Adsorptionsenthalpie in der Größenordnung der Kondensationsenthalpien liegt, also um 20 kJ/mol.^[119] Dabei gibt es während der Adsorptionsmessung keine strukturellen Veränderungen der Oberfläche. Im Weiteren können sich im Gegensatz zur Chemisorption Multilagen von Adsorbaten ausbilden und die Poren füllen sich für eine Porenbestimmung vollständig mit dem Adsorptiv. Das physikalische

Adsorptionsgleichgewicht stellt sich ebenfalls rasch ein, da keine Aktivierungsenergie benötigt wird. Eine Ausnahme stellt die Adsorption in engen Poren dar, da dort die Diffusion die Adsorptionsrate limitieren kann.^[118a] Ein letzter Vorteil der Physisorption ist ihre vollständige Reversibilität, wodurch sowohl der Adsorptions- als auch der Desorptionsprozess untersucht werden kann.^[118a, 119]

Die Physisorption lässt sich durch das Lennard-Jones-Potenzial beschreiben, bei welchem der Gleichgewichtsabstand zweier Teilchen (hier: des Adsorptivs von der Oberfläche) durch zwei entgegengesetzte Kräfte bestimmt wird (Abbildung 49). Die eine Komponente ist eine weitreichende, aber schwach anziehende Kraft, die andere Komponente eine kurzreichweitige, stark abstoßende Kraft. Das Lennard-Jones-Potenzial wird durch die folgende Formel beschrieben:

$$V = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

mit r den Abstand der Teilchen, ε der Tiefe des Potenzials und r_0 den Abstand bei dem das Potenzial $V = 0$ wird. Der Term $-\left(\frac{r_0}{r}\right)^6$ beschreibt die anziehende, Term $\left(\frac{r_0}{r}\right)^n$ die abstoßende Kraft. Aus mathematischen Gründen wird häufig $n = 12$ gewählt.^[119] Für große Entfernungen geht das Lennard-Jones-Potenzial gegen null. Bei Annäherung der Teilchen wird bis zum Gleichgewichtsabstand, dem Potenzialminimum, Energie frei. Um die Teilchen noch näher zusammenzubringen muss Energie aufgewendet werden.^[119]

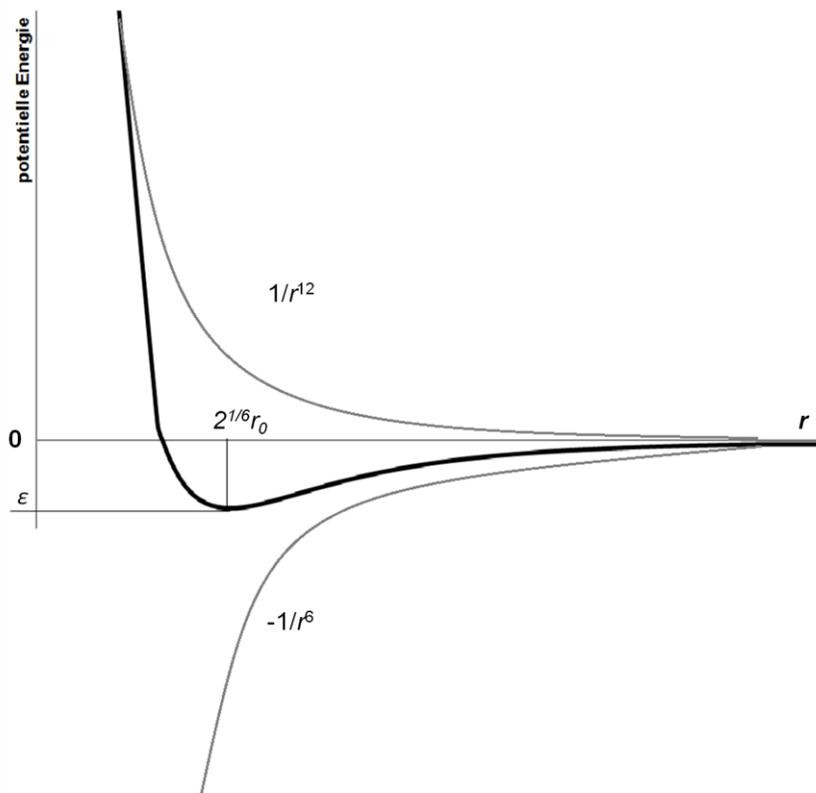


Abbildung 49: Graphische Darstellung des Lennard-Jones-Potenzials.^[119]

Für die Einteilung von porösen Materialien schlug 1985 die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) vor, Poren nach ihren inneren Porendurchmesser zu klassifizieren.^[3] Poren mit einem Porendurchmesser kleiner als 2 nm werden danach als Mikroporen bezeichnet. Bei einem Porendurchmesser zwischen 2-50 nm spricht man von Mesoporen und wenn sie größer als 50 nm sind von Makroporen. Des Weiteren publizierte die IUPAC eine Klassifikation von sechs Sorptionsisothermen, die bei Gassorptionsexperimenten auftreten können (Abbildung 50).

Die reversible Typ I Isotherme ist konkav zur x-Achse und nähert sich bei steigendem relativen Druck einem Maximalwert für die adsorbierte Menge an. Dieser Isothermentyp ist charakteristisch für mikroporöse Materialien. Aufgrund des engen Porendurchmessers und des hohen Adsorptionspotenzials werden die Mikroporen bei niedrigen P/P_0 -Werten gefüllt. Dies zeigt sich in dem steilen Anstieg der Isotherme in diesem Druckbereich.

Die Typ II Sorptionsisotherme ist typisch für nicht poröse oder makroporöse Materialien. Am Wendepunkt B ist eine Monolage adsorbiert und es beginnt die Multilagenadsorption.

Eine selten beobachtete Isotherme ist die reversible Typ III Isotherme. Sie ist konvex zur x-Achse und besitzt keinen Punkt B. Dies ist ein Hinweis, dass die anziehenden Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen relativ schwach sind, wohingegen die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen.

Für mesoporöse Materialien ist die Typ IV Isotherme typisch. Charakteristisch ist die Hysterese, die mit dem Auftreten der Porenkondensation verbunden ist. Die eingeschränkte Aufnahme über einen bestimmten Bereich bei hohen P/P_0 spiegelt sich in dem Plateau der Isotherme wieder, welches ein Hinweis auf die vollständige Porenfüllung ist.

Die Typ V Isotherme zeigt sowohl eine Hysterese als auch eine Porenkondensation. Das Adsorptionsverhalten zu Beginn ist vergleichbar mit der Typ III Isotherme, die in die Typ IV Isotherme übergeht.

Ein Spezialfall ist die Typ VI Isotherme mit einer stufenweisen Multilagenadsorption an einer einheitlichen, nicht porösen Oberfläche, insbesondere durch sphärische, symmetrische, unpolare Adsorptive.^[3, 118a]

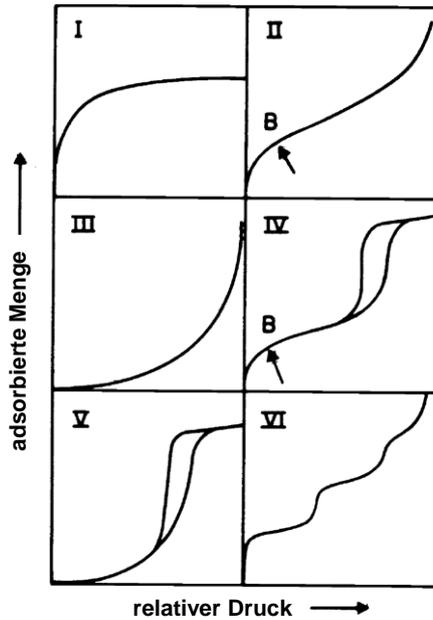


Abbildung 50: IUPAC Klassifikation der Sorptionsisothermen. Mit freundlicher Genehmigung wiedergegeben aus Lit [3].

3.5.1.2 Theorie nach Langmuir

Für die Bestimmung der Oberfläche wurden verschiedene theoretische Modelle entwickelt, die in der Lage sind, die Anzahl an benötigten Adsorbatmolekülen mit einer bekannten Querschnittsfläche vorherzusagen, die nötig sind, einen Feststoff mit einer Monolage zu bedecken.

Die einfachste theoretische Beschreibung einer Isotherme ist nach Langmuir, welche von folgenden Annahmen ausgeht:^[118a, 119]

1. Durch die Adsorption entsteht höchstens eine Monolage adsorbierter Moleküle auf der Oberfläche.
2. Alle Adsorptionsstellen sind gleichwertig.
3. Die Adsorption eines Teilchens wird nicht durch die benachbarten Adsorptionsplätze beeinflusst.

Ausgehend von der kinetischen Gastheorie ist die Anzahl an Teilchen N , welche pro Sekunde auf die Oberfläche treffen, gegeben durch

$$N = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (2)$$

mit N_A als Avogadrozahl, P dem Druck des Adsorbats, M dem Molekulargewicht des Adsorbats, R der Gaskonstante und T der absoluten Temperatur. Die Anzahl der Stöße pro Fläche pro Sekunde auf eine unbesetzte Oberfläche ist

$$\frac{dN}{dt} = kP\theta_0 \quad (3)$$

mit θ als Bedeckungsgrad und $k = N_A/\sqrt{2\pi MRT}$. Die Anzahl an Molekülen pro Flächeneinheit, die nach dem Stoß adsorbiert werden ist dann

$$N_{ads} = kP\theta_0 A_1 \quad (4)$$

mit A_1 als Kondensationskoeffizient. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, ob ein Molekül nach dem Stoß adsorbiert wird.

Die Rate, dass ein adsorbiertes Molekül die Oberfläche wieder verlässt, ist gegeben durch

$$N_{des} = N_m \theta_1 \nu_1 e^{-E/RT} \quad (5)$$

mit N_m als Anzahl der adsorbierten Moleküle in einer kompletten Monolage und θ_1 als Anteil der besetzten Oberfläche durch adsorbierte Moleküle. E ist die Adsorptionsenergie und ν_1 die Vibrationsfrequenz des Adsorbats.

Im Gleichgewicht ist die Adsorptionsrate gleich der Desorptionsrate und mit $\theta_0 = 1 - \theta_1$ gilt

$$N_m \theta_1 \nu_1 e^{-E/RT} = kPA_1 - \theta_1 kPA_1 \quad (6)$$

daraus ergibt sich

$$\theta_1 = \frac{kPA_1}{N_m \nu_1 e^{-E/RT} + kPA_1} \quad (7)$$

und durch Substitution mit

$$K = \frac{kA_1}{N_m \nu_1 e^{-E/RT}} \quad (8)$$

wird aus Gleichung 7:

$$\theta_1 = \frac{KP}{1 + KP} \quad (9)$$

Mit der Annahme, dass die Adsorptionsenergie E konstant ist, was für eine energetisch einheitliche Oberfläche spricht, gilt für die Belegung bis zu einer Monolage:

$$\theta_1 = \frac{N}{N_m} = \frac{W}{W_m} \quad (10)$$

Der Quotient W/W_m ist die adsorbierte Masse relativ zu der adsorbierten Masse in einer kompletten Monolage. Daraus ergibt sich die Langmuir-Gleichung mit:

$$\boxed{\frac{W}{W_m} = \frac{KP}{1 + KP}} \quad (11)$$

Stellt man Gleichung (11) um, so ergibt sich:

$$\frac{P}{W} = \frac{1}{KW_m} + \frac{P}{W_m} \quad (12)$$

Wird P/W gegen P in einem Diagramm aufgetragen, so entspricht die Steigung $1/W_m$ und $1/KW_m$ dem y-Achsenschnittpunkt.

Damit lässt sich die Oberfläche S_t [m^2] berechnen mit:

$$S_t = N_m A_x = \frac{W_m N_A A_x}{M} \quad (13)$$

mit A_x als Querschnittsfläche des Adsorbats.^[118a] Die spezifische Oberfläche S wird erhalten, indem die gesamte Oberfläche S_t durch das Probengewicht m dividiert wird:

$$S = \frac{S_t}{m} \quad (14)$$

Anwendung findet die Langmuir-Gleichung nur bei der Typ I Isotherme. Hier kann davon ausgegangen werden, dass sich nur eine Monolage ausbildet. Bei den anderen Isothermentypen II - VI bildet sich nicht nur eine Monolage aus, sondern eine Vielzahl an Moleküllagen wodurch die Annahmen nicht mehr stimmen und es zu Ungenauigkeiten kommen kann.

3.5.1.3 Theorie nach Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Für die Beschreibung der Isothermen ist die Theorie nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Theorie) besser geeignet. Sie ist eine Erweiterung der Langmuir-Theorie und vergrößert die Adsorption von nur einer Monolage zur Adsorption von Multilagen. Die Vereinfachung der sich gegenseitig nicht beeinflussenden und gleichwertigen Adsorptionsplätze ist auch hier gültig. Ausgehend von der Langmuir-Theorie (Gleichung 6), dass ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption des Adsorbats in der ersten Lage vorliegt, gilt:

$$N_m \theta_1 \nu_1 e^{-E/RT} = kP\theta_0 A_1 \quad (15)$$

Daraus ergibt sich für die n-te Lage

$$N_m \theta_n \nu_n e^{-E_n/RT} = kP\theta_{n-1} A_n \quad (16)$$

Die BET-Theorie geht davon aus, dass für die zweite und die folgenden Schichten ν (Vibrationsfrequenz des Adsorbats), E (Adsorptionsenergie) und A (Kondensationskoeffizient) konstant bleiben. Diese Annahme gilt nur, weil diese Schichten alle äquivalent zum flüssigen Zustand sind. Durch diese Annahme kann Gleichung 16 mit H als Kondensationsenthalpie für die erste (Gleichung 15 bleibt unverändert) und zweite Schicht (Gleichung 17) folgendermaßen umgeformt werden:

$$N_m \theta_1 \nu_1 e^{-E/RT} = kP\theta_0 A_1 \quad (15)$$

$$N_m \theta_2 \nu_1 e^{-H/RT} = kP\theta_1 A \quad (17)$$

Allgemein gilt für die zweite und höheren Schichten entsprechend:

$$N_m \theta_n \nu_1 e^{-H/RT} = kP\theta_{n-1} A \quad (18)$$

Wird Gleichung 15 nach dem Verhältnis des Bedeckungsgrades θ_1/θ_0 aufgelöst, kann dieses Verhältnis der Konstanten α gleichgesetzt werden.

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = \frac{kPA_1}{N_m v_1 e^{-E_1/RT}} = \alpha \Rightarrow \theta_1 = \alpha \theta_0 \quad (19)$$

Bei der Umformung der Gleichung 17, welche allgemein für alle Schichten gilt, entspricht das Verhältnis des Bedeckungsgrades θ_n/θ_{n-1} der Konstanten β .

$$\frac{\theta_n}{\theta_{n-1}} = \frac{kPA}{N_m v e^{-H/RT}} = \beta \Rightarrow \theta_n = \beta \theta_{n-1} = \alpha \beta^{n-1} \theta_0 \quad (20)$$

Die Gesamtanzahl an adsorbierten Molekülen im Gleichgewicht ist:

$$N = N_m \theta_1 + 2N_m \theta_2 + \dots + nN_m \theta_n = N_m (\theta_1 + 2\theta_2 + \dots + n\theta_n) \quad (21)$$

Durch Substitution von $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ mit $\alpha\theta_0, \alpha\beta\theta_0, \alpha\beta^2\theta_0, \dots$ (siehe Gleichung 20) ergibt sich:

$$\frac{N}{N_m} = \alpha\theta_0 (1 + 2\beta + 3\beta^2 + \dots + n\beta^{n-1}) \quad (22)$$

Werden α und β als konstant angenommen, also die Verhältnisse der Bedeckungsgrade sind konstant, kann man schreiben:

$$\alpha = C\beta \quad (23)$$

womit für C folgt, wenn α und β durch den Bedeckungsgrad substituiert werden (Gleichung 19 bzw. 20):

$$C = \frac{A_1 v_2}{A_2 v_1} e^{(E_1 - H)/RT} \quad (24)$$

Wird in Gleichung 22 α durch $C\beta$ ersetzt, erhält man:

$$\frac{N}{N_m} = C\theta_0 (\beta + 2\beta^2 + 3\beta^3 + \dots + n\beta^n) \quad (25)$$

Das Ergebnis der Summation ist $\beta/(1-\beta)^2$. Dadurch ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\theta_0\beta}{(1-\beta)^2} \quad (26)$$

Außerdem beträgt die Summe der Bedeckungsgrade aller Schichten 1.

$$1 = \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n \quad (27)$$

Nach θ_0 aufgelöst erhält man:

$$\theta_0 = 1 - (\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n \quad (28)$$

Wird θ_0 in Gleichung 26 substituiert, ergibt sich

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n \right) \quad (29)$$

Setzt man für $\theta_n = \alpha\beta^{n-1}\theta_0$ (Gleichung 20) und für $\alpha = C\beta$ (Gleichung 23) ein, gilt

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - C\theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n \right) \quad (30)$$

Als Summe erhält man:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \beta^n = \frac{\beta}{1-\beta} \quad (31)$$

Aus Gleichung 26 ist bereits folgender Zusammenhang bekannt:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\theta_0\beta}{(1-\beta)^2} \Rightarrow \frac{N}{N_m} \frac{1}{\theta_0} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \quad (26)$$

Wird $C\beta/(1-\beta)^2$ in Gleichung 30 und das Ergebnis der Summe aus Gleichung 31 eingesetzt, ergibt sich:

$$1 = \frac{1}{\theta_0} \left(1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta} \right) \quad (32)$$

Wird diese Gleichung nach θ_0 aufgelöst und in Gleichung 26 eingesetzt, erhält man:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)(1-\beta+C\beta)} \quad (33)$$

mit $\beta = P/P_0$ und $N/N_m = W/W_m$ wird die BET-Gleichung erhalten:

$$\frac{1}{W \left[\frac{P}{P_0} - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (34)$$

Die gesamte Oberfläche kann, wie schon bei der Langmuir-Theorie, erneut mit der Formel

$$S_t = \frac{W_m N_A A_x}{M} \quad (13)$$

berechnet werden. Zur Berechnung der Oberfläche werden die gemessenen Volumenwerte im Druckbereich von $P/P_0 = 0.01-0.1$ verwendet, da bei mikroporösen Materialien nur in diesem Bereich ein linearer Zusammenhang dieser Gleichung vorhanden ist. Die spezifische Oberfläche eines Materials ergibt sich, indem die gesamte Oberfläche durch die Masse der Probe dividiert wird.^[118a]

3.5.1.4 *t*-Plot Methode

Mit Hilfe der *t*-Plot Methode können aus den Stickstoffsorptionsmessungen bei 77 K das Mikroporenvolumen und die Mikroporenoberfläche bei Anwesenheit von Meso- oder Makroporen für ein Material bestimmt werden.^[118a, 120] Dabei findet die Gleichung von de Boer Anwendung, wodurch die statistische Dicke des adsorbierten Films *t* erhalten wird.

$$t \text{ (Å)} = \left[\frac{13.99}{\log(P_0/P) + 0.034} \right]^{1/2} \quad (35)$$

Wird das adsorbierte Gasvolumen gegen t aufgetragen, so erhält man einen t -Plot. Dabei sollte der Graph linear sein (bei Mikroporen ab $P/P_0 = 0.1$), bei Extrapolation gegen die y -Achse ist der positive Schnittpunkt i equivalent zum Mikroporenvolumen V_{mikro} .

$$V_{mikro}(cm^3) = i \cdot 0.00157 \quad (36)$$

Ist der Schnittpunkt bei 0, so liegen keine Mikroporen vor und die Oberfläche, welche aus der Steigung des Graphen erhalten wird, entspricht der BET-Oberfläche. Sind dagegen Mikroporen vorhanden, ist die Mikroporenoberfläche S_{mikro} das Ergebnis der gesamten BET-Oberfläche S_{BET} minus der externen Oberfläche S_{ext} .

$$S_{mikro} (m^2/g) = S_{BET} - S_{ext} \quad (37)$$

3.5.1.5 NLDFT-Methode

Für die Beschreibung des Sorptions- und Phasenverhaltens eines Adsorptivs bei Mikroporen stellt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ein probates Mittel dar.^[118a, 120] Makroskopische Theorien, wie beispielsweise die BJH-Methode, führen dagegen zu einer ungenügenden Erfassung des Porendurchmessers. Jedoch erst die nicht örtliche Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) ermöglicht eine weitgehend korrekte Beschreibung der lokalen Adsorptivstruktur in engen Poren, da sowohl die Wechselwirkungen zwischen den Adsorptiven als auch die Adsorptiv-Feststoff-Wechselwirkung betrachtet wird. Für die Analyse des Porendurchmessers und der Porengrößenverteilung wird die generalisierte Adsorptionsisothermengleichung (GAI) verwendet (Gleichung 38). Hierbei wird eine Reihe von kalkulierten Sorptionsisothermen, Kernel genannt, an verschiedenen Porenmodellen mit der experimentell erhaltenen Isotherme korreliert.

$$N(P/P_0) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N(P/P_0, W) f(W) dW \quad (38)$$

Dabei sind $N(P/P_0)$ die Daten der Adsorptionsisotherme, die experimentell erhalten werden, W ist der Porendurchmesser, $N(P/P_0, W)$ die Isotherme einer einzelnen Pore mit dem Durchmesser W und $f(W)$ ist die Funktion der Porengrößenverteilung.

Aus der GAI-Gleichung erschließt sich, dass die gesamte Isotherme aus einer Vielzahl an Isothermen individueller und einzelner Poren multipliziert mit deren relativen Verteilung $f(W)$ über einem Bereich von Porendurchmessern besteht. Durch die DFT bzw. Monte Carlo Computersimulationen können die $N(P/P_0, W)$ Isothermen für ein bestimmtes System von Adsorptiv und Adsorbent erhalten werden. Damit lässt sich die GAI-Gleichung numerisch lösen und die Porengrößenverteilung wird erhalten.

3.5.2 Thermogravimetrische Analyse der Käfigverbindungen

Die Ermittlung der Temperatur, bei der das eingeschlossene Lösungsmittel aus den Kristallen verdampft, sowie die Ermittlung der Temperaturstabilität der synthetisierten Käfigverbindungen ist notwendig, um geeignete Bedingungen zur Behandlung des Materials für die Gassorptionsmessungen zu finden. Dafür wurde von allen Käfigverbindungen eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Die [4+6]-Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Substituenten in der Peripherie **47**, **98-102** wurden nach der Synthese bei RT im Vakuum getrocknet und zeigen bei der TGA-Messung in einem Argonstrom bis zu einer Temperatur von 400 °C keinen Gewichtsverlust (Abbildung 51). Anschließend verringert sich die Masse, was auf die Zersetzung der Verbindungen zurückzuführen ist. Die erhaltenen Schmelzpunkte der Käfigverbindungen von über 410 °C, gemessen an Luft, korrelieren mit den Ergebnissen der TGA-Messungen. Zudem ist die hohe Temperaturstabilität dieser diskreten Verbindungen mit Literaturwerten organischer (COFs) sowie metallorganischer Netzwerke (MOFs) vergleichbar.^[5a, 121] Sowohl die Käfigverbindung **98** als auch die kristallinen Materialien der Käfigverbindungen **47** und **99** wurden vor der TGA-Messung lediglich an Luft getrocknet und weisen bis etwa 200 °C einen Gewichtsverlust zwischen 10-20% auf. Die Massenabnahme beruht auf der Verdampfung eingeschlossener Lösungsmittelmoleküle in den Poren der Materialien. Danach ist bis zu einer Temperatur von 420 °C kein weiterer Massenverlust zu beobachten, was sich durch ein Plateau in Abbildung 51 (braune, blau gestrichelte und grün gestrichelte Kurve) äußert. Analog zu den getrockneten Käfigverbindungen beginnt anschließend die Zersetzung des Materials.

Die Käfigverbindung **146** mit exo-gerichteten Hydroxylgruppen wurde vor der TGA-Messung nicht getrocknet, woraus ein Massenverlust von 41% bis zu einer Temperatur von 220 °C resultiert (Abbildung 51, violette Kurve). Nach der Verdampfung des Lösungsmittels DMF ist die Käfigverbindung bis zu einer Temperatur von 420 °C, bei welcher die Zersetzung des Materials einsetzt, stabil. Dieses Ergebnis deckt sich erneut mit dem gemessenen Schmelzpunkt, der größer als 410 °C ist.

Ein komplizierterer Verlauf der TGA-Kurve ergibt sich bei der reduzierten Käfigverbindung **71**. Erkennbar sind zwei Gewichtsverluste bei unterschiedlichen Temperaturen und zwei Plateaus bis zum Beginn der Zersetzung bei 340 °C (Abbildung 51, hellblaue Kurve). Bis 120 °C gibt es eine Massenabnahme um 3% und nach einem kleinen Plateau eine weitere Verringerung der Masse um 3% zwischen 250 °C und 340 °C. Da als Lösungsmittel nur THF verwendet wurde, ist eine mögliche Erklärung, dass die THF-Moleküle unterschiedlich stark im Material koordiniert sind. Ein Teil kann mittels Wasserstoffbrückenbindungen zu den Amin- oder Hydroxylgruppen stark gebunden sein und der andere Teil befindet sich ohne diesen Einfluss in den Poren, wodurch die

Moleküle bereits bei niedrigeren Temperaturen entfernt werden können. Zudem konnte durch ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum einer bei 200 °C behandelten Probe von **71** eine Veränderung der Struktur nachgewiesen werden, wodurch dieses Material bei niedriger Temperatur (80 °C) desolvatisiert werden muss.

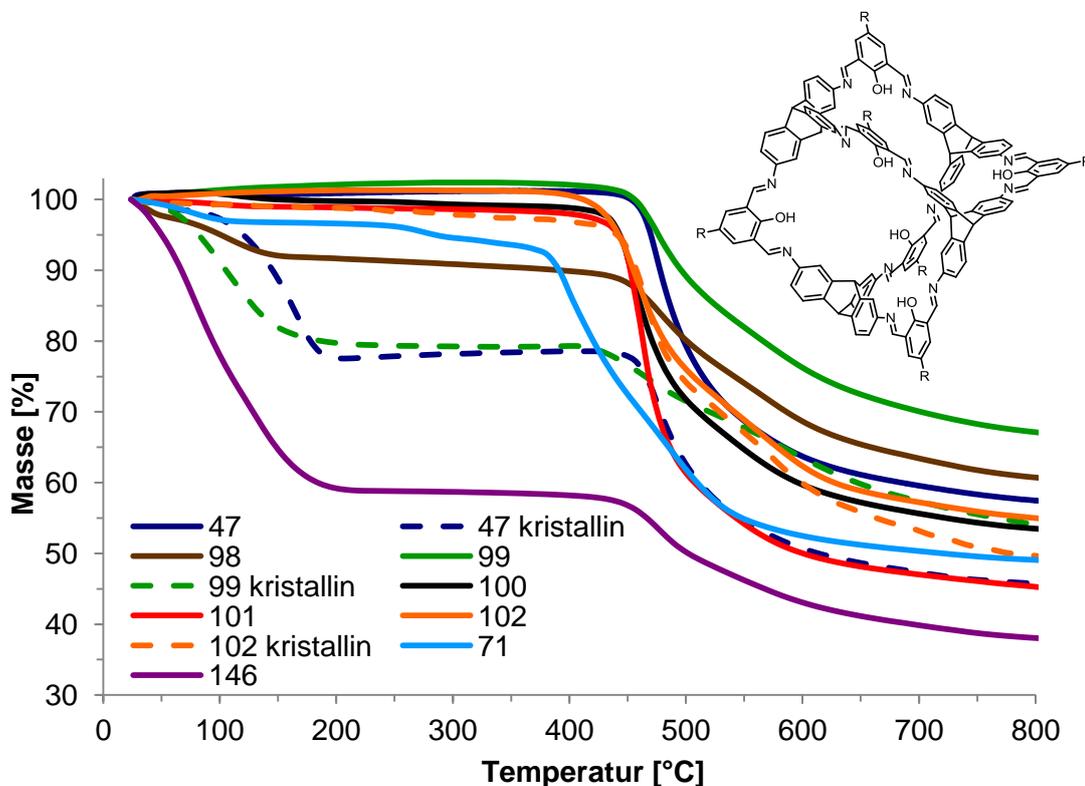


Abbildung 51: TGA-Messungen der Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Substituenten in der Peripherie. Von **47** (R = *t*-Bu; blaue Kurve), das aus DMSO kristallisierte Material von **47** (gestrichelte blaue Kurve), von **98** (R = H; braune Kurve), von **99** (R = Me; grüne Kurve) und dem kristallinen Material von **99** (gestrichelte grüne Kurve), von **100** (R = *n*-Bu; schwarze Kurve), von **101** (R = CEt₃; rote Kurve), von **102** (R = CPh₃; orange Kurve) und dem kristallinen Material von **102** (gestrichelte orange Kurve). Außerdem sind noch die TGA-Messungen der reduzierten Käfigverbindung **71** (hellblaue Kurve) und von **146** mit exo-gerichteten Hydroxylgruppen (violette Kurve) dargestellt.

Die thermogravimetrischen Analysen der innenfunktionalisierten [4+6]-Käfigverbindungen **120**, **126-129** ergeben je nach Substituent ein unterschiedliches thermisches Verhalten. Je größer die Substituenten im Käfiginneren sind, desto geringer ist die thermische Stabilität der Käfigverbindung (Abbildung 52). Aus diesem Grund ist **47**, mit Hydroxylgruppen im Inneren der Kavität, am stabilsten mit einer Zersetzungstemperatur von 400 °C, wogegen das kristalline sowie das direkt synthetisierte Material von **120** mit Methylgruppen nur noch bis 350 °C und **126** mit Propylgruppen bis etwa 320 °C stabil ist. Der Verlauf der TGA-Kurven dieser Materialien bis zum Beginn der Zersetzung ist vergleichbar mit den Käfigverbindungen **47**, **98-102** mit verschiedenen Substituenten in der Peripherie. Eine Gewichtsabnahme aufgrund des Verdampfens eingeschlossener Lösungsmittelmoleküle ist bis zu einer Temperatur von 200 °C zu erkennen mit einem anschließend konstanten Massenwert, bis es zur Zersetzung des Materials kommt. Einen anderen Verlauf der TGA-Kurve weist Käfigverbindung **127** mit Allyl-Substituenten auf. Bis zu einer

Temperatur von 250 °C ist kein Massenverlust zu beobachten, jedoch danach von 6% bis 400 °C. Bei diesen Temperaturen sollte bereits das Lösungsmittel verdampft sein, weshalb eine mögliche Erklärung für die Gewichtsreduzierung eine chemische Veränderung im Molekül wäre, wie die Spaltung des Allylethers. Ähnlich verhalten sich die Käfigverbindungen **128** und **129** mit Benzyl- und Nitrobenzylgruppen bei der TGA-Messung. Bei **128** verdampft zunächst eingeschlossenes Lösungsmittel bis zu einer Temperatur von 120 °C, gefolgt von einem weiteren Massenverlust zwischen 290-370 °C, der auf die Spaltung des Benzylethers zurückzuführen ist. Die chemische Veränderung der Verbindung **129** findet bereits bei etwa 220 °C statt, wie aus der TGA-Kurve hervorgeht.

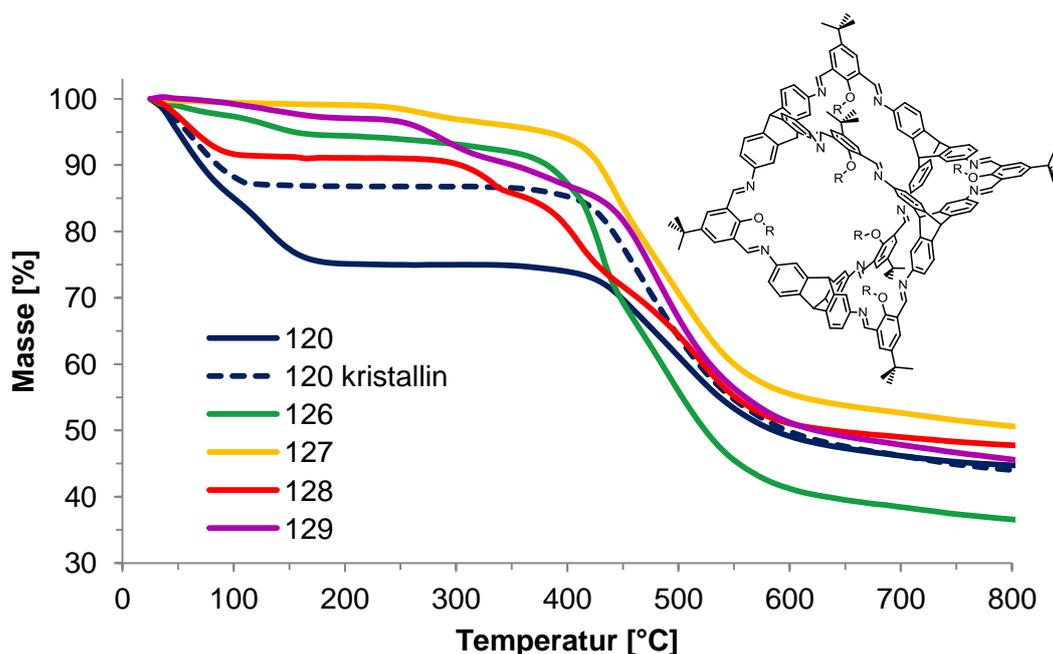


Abbildung 52: TGA-Messungen der innenfunktionalisierten [4+6]-Käfigverbindungen **120** (R = Methyl, blaue Kurve) und dem kristallinen Material von **120** (gestrichelte blaue Kurve), **126** (R = Propyl, grüne Kurve), **127** (R = Allyl, gelbe Kurve), **128** (R = Benzyl, rote Kurve) und **129** (R = 4-Nitrobenzyl, violette Kurve).

Die TGA-Messungen der [2+3]-Käfigverbindungen **192-197** sind vergleichbar mit den größeren [4+6]-Käfigverbindungen **47, 98-102**. Alle Materialien sind bis zu einer Temperatur von 400 °C stabil, danach beginnt die Zersetzung (Abbildung 53). Außerdem ist je nach Verbindung ein Massenverlust zwischen 11-14% bis etwa 200 °C zu erkennen, welcher auf das Verdampfen der eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen ist.

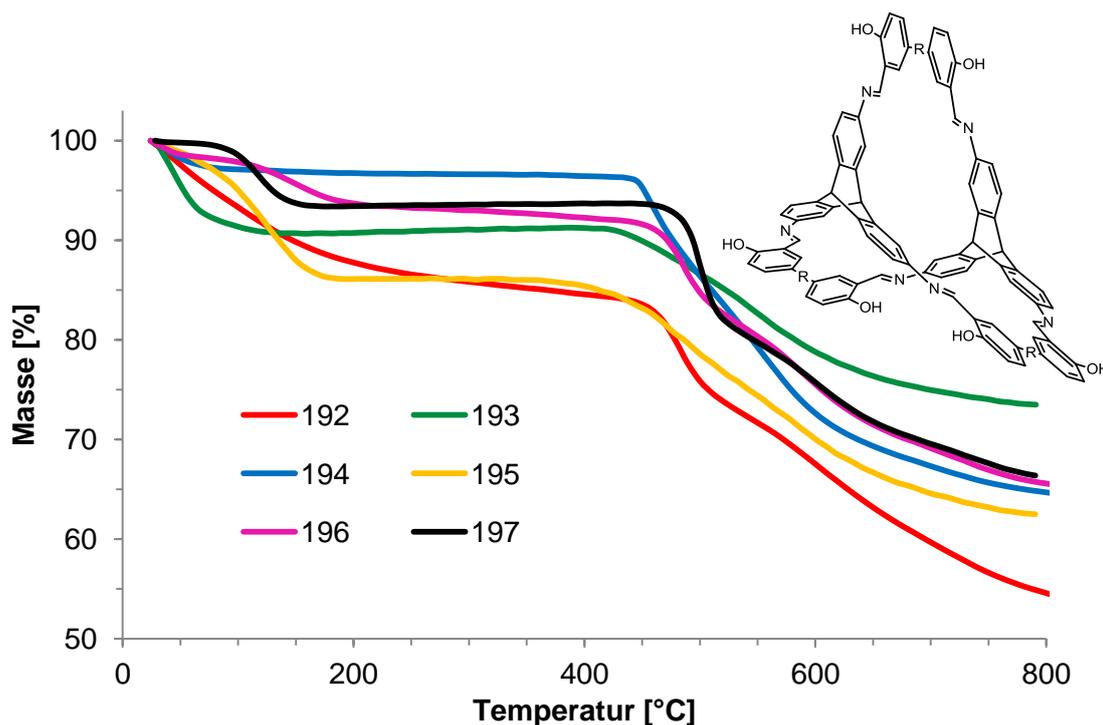


Abbildung 53: TGA-Messungen der [2+3]-Käfigverbindungen **192** (Biphenyl, rote Kurve), **193** (Dihydrophenanthren, grüne Kurve), **194** (1,2-Diphenylethan, blaue Kurve), **195** (Tolan, gelbe Kurve), **196** (Terphenyl, rosa Kurve) und **197** (Quarterphenyl, schwarze Kurve).

3.5.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Käfigverbindungen durch Stickstoffsorptionsmessungen

3.5.3.1 Oberflächenbestimmung der [4+6]-Käfigverbindungen

Für die Stickstoffsorptionsmessungen wurden die Materialien zuvor aktiviert, indem das Lösungsmittel auf Grundlage der Ergebnisse der TGA-Messungen entfernt wurde. Dafür wurde zum einen die Temperatur so ausgewählt, dass noch keine Zersetzung der Käfigverbindungen stattfindet und zum anderen wurde ein Vakuum von $6 \cdot 10^{-2}$ mbar verwendet. Die Käfigverbindungen **98-102** wurden daher vor der Stickstoffsorptionsmessung bei 77 K für 24 h und Käfigverbindung **47** für 3 h im Vakuum bei 200 °C behandelt. Da die Käfigverbindung **146**, mit exo-gerichteten Hydroxylgruppen, eine höhere Temperaturstabilität aufweist, wurde das Material für 10 h bei 280 °C im Vakuum getrocknet. Im Gegensatz dazu zeigt das Material der reduzierten Käfigverbindung **71** eine geringere Temperaturstabilität auf, weshalb es nur bei 80 °C und $6 \cdot 10^{-2}$ mbar für 6 h behandelt wurde. Alle Ergebnisse der anschließenden Stickstoffsorptionsmessungen der Käfigverbindungen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Als erstes wurden die Materialien der Käfigverbindung **47** – bei RT in THF synthetisiert (**47^{RT}**) und aus einer 100 °C heißen DMSO-Lösung kristallisiert (**47^{krist}**) – näher untersucht. Aufgrund der Kristallstruktur wurde für die Materialien eine Porenweite von etwa 10.53 Å erwartet, da dies dem Abstand der Hydroxylgruppen im Käfiginneren zueinander entspricht. Somit sollte das Material von **47** mikroporös sein und eine Typ I Isotherme aus der Stickstoffsorptionsmessung resultieren, was auch eintrat (Abbildung 54). Allerdings weisen die beiden Materialien **47^{RT}** (Dreiecke) und **47^{krist}** (Quadrate) eine unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit von Stickstoff auf. Zu Beginn steigen beide Isothermen steil an und bei einem relativen Druck von $P/P_0 = 0.01$ ist bereits ein Volumen von $V = 300 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei **47^{RT}** beziehungsweise von $V = 450 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei **47^{krist}** erreicht. Anschließend verlaufen die Isothermen gegen einen Grenzwert mit einem Volumen von $V_{max} = 470 \text{ cm}^3/\text{g}$ bzw. $V_{max} = 650 \text{ cm}^3/\text{g}$ bis zu einem relativen Druck von etwa $P/P_0 = 0.95$. Bei **47^{RT}** verändert sich die Typ I Isotherme bei einem relativen Druck von $P/P_0 = 0.5$ in eine Typ II Isotherme nach IUPAC. Bei **47^{krist}** ist dies nicht zu beobachten.^[3] Der Anteil der Mikroporen an der Gesamtoberfläche beträgt nach der *t*-Plot Analyse bei **47^{RT}** 80%, die restlichen 20% werden Makroporen zugeschrieben.^[122] Für **47^{krist}** liegt der Mikroporenanteil mit 91% höher als bei **47^{RT}**. Aufgrund der höheren Stickstoffaufnahmekapazität von **47^{krist}** ist die berechnete spezifische Oberfläche^[123] nach BET von 2071 m²/g und 2327 m²/g nach Langmuir deutlich erhöht im Vergleich zu **47^{RT}** mit 1375 m²/g nach BET und 1566 m²/g nach Langmuir. In der Literatur gibt es nur sehr wenige Materialien, die aus diskreten organischen Molekülen bestehen und deren spezifische Oberfläche größer ist.^[51] Dies ist einerseits das von Mastalerz synthetisierte Triptycentrisbenzimidazolone mit extrinsischer Porosität und einer spezifischen Oberfläche von 2796 m²/g nach BET und 3020 m²/g nach Langmuir.^[58] Andererseits der von Gang et. al hergestellte Kuboktaeder mit intrinsischer Porosität und einer BET-Oberfläche von 3758 m²/g.^[42] Im Vergleich zum diskreten metallorganischen Polyeder MOP-28 mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 919 m²/g bzw. 1100 m²/g nach Langmuir, werden diese Werte deutlich von der Käfigverbindung **47** übertroffen.^[19] Zudem sind die Oberflächen höher als die der meisten konjugierten mikroporösen Polymere (CMPs)^[124] und vergleichbar mit kovalent verknüpften organischen Netzwerken (COFs, POFs).^[86, 125]

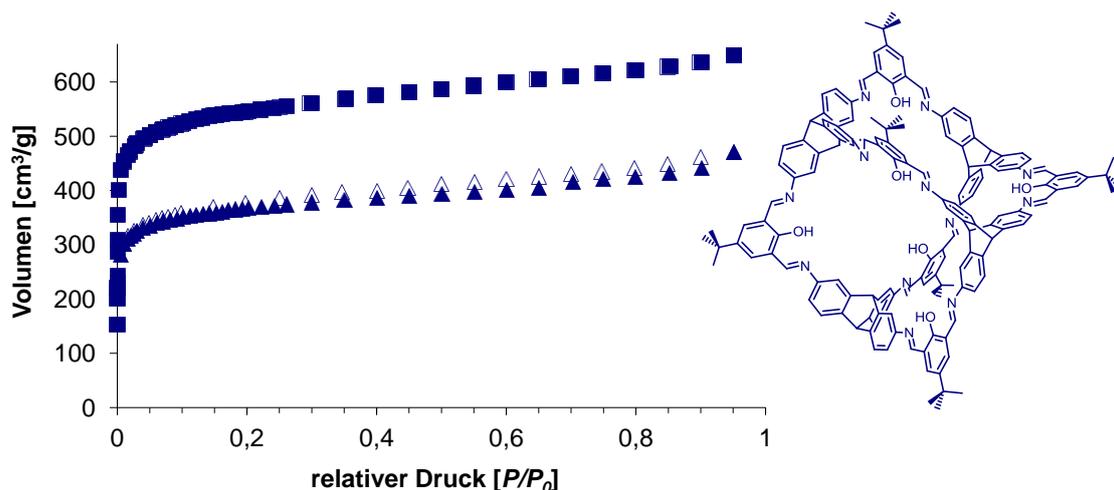


Abbildung 54: Stickstoffadsorptions- (gefüllte Symbole) und Stickstoffdesorptionsisothermen (offene Symbole) der kristallinen Käfigverbindungen mit Quadraten für 47^{krist} und mit Dreiecken für 47^{RT} , gemessen bei einer Temperatur von 77 K.

Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Oberfläche von 47^{krist} und 47^{RT} ist sowohl das von der t -Plot Analyse berechnete Mikroporenvolumen als auch das Porenvolumen, welches mittels der nicht örtlichen Dichtefunktionaltheorie (engl.: non-local density functional theory, NLDFT) mit dem Modell der Stickstoffsorption bei 77 K an Kohlenstoff erhalten wird, bei 47^{krist} ($V_{\text{mikro}} = 0.77 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{pore}} = 0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$) deutlich größer als bei 47^{RT} ($V_{\text{mikro}} = 0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{pore}} = 0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$). Bei der Porengrößenverteilung findet sich bei beiden Materialien von 47 ein Maximum bei etwa 5 und 11 Å (Abbildung 55). Der Porendurchmesser von 11 Å stimmt mit den Abständen der Hydroxylgruppen zueinander im Käfiginneren überein. Ein weiteres Maximum bei 8.5 Å ist allerdings nur bei 47^{krist} zu erkennen. Durch das Vorhandensein einer dritten Pore gibt es bei 47^{krist} möglicherweise weitere zugängliche Hohlräume für die Stickstoffadsorption, die wegen der Anordnung der Moleküle bei 47^{RT} nicht vorhanden sind.

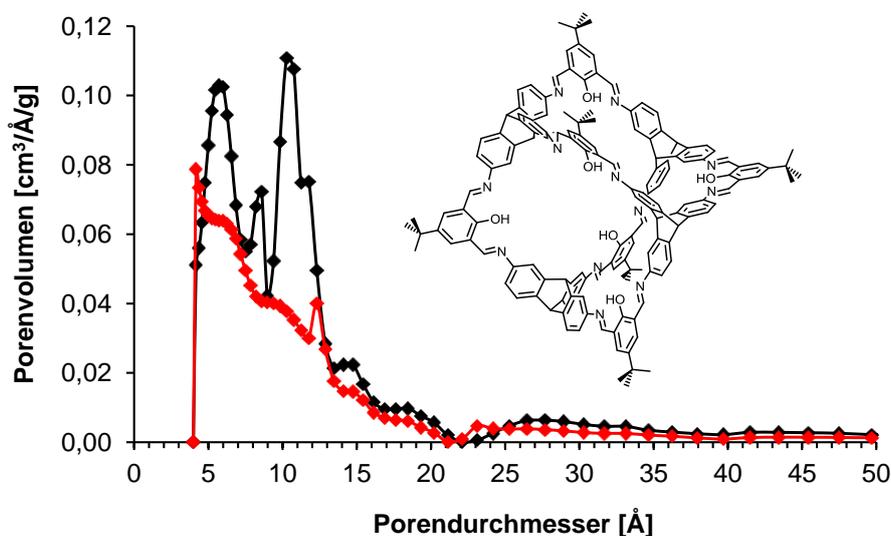


Abbildung 55: Porengrößenverteilung nach NLDFT der verschiedenen Polymorphe der Käfigverbindung 47 . Die schwarze Kurve ist von 47^{krist} und die rote Kurve von 47^{RT} .

Zur Verifizierung, dass sich das Material während der Stickstoffsorptionsmessung strukturell nicht verändert hat, wurde das Material anschließend mittels IR- und $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie, MALDI-TOF Massenspektrometrie und PXRD-Messung untersucht. Die Spektren sind identisch mit denen des frisch synthetisierten Materials von **47**, weshalb davon ausgegangen wird, dass sich das Material vor und nach der Messung nicht verändert hat. Neben diesen Belegen für die thermische Stabilität von **47** im Bereich von 77-473 K ist das Material auch langzeitstabil. Ein IR- und $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sowie ein MALDI-TOF Massenspektrum des Materials von **47**, das über zwei Jahre lang in einem Schraubdeckelglas an Luft gelagert wurde, zeigten keinerlei Zersetzungen oder Alterungen der Käfigverbindung.^[86]

Wie gerade erwähnt, sind die Pulverröntgendiffraktogramme von **47^{RT}** und **47^{krist}** vor und nach der Stickstoffsorptionsmessung identisch (Abbildung 56a und b). Allerdings unterscheiden sich beide Diffraktogramme (**47^{RT}** und **47^{krist}**) voneinander, was darauf schließen lässt, dass es sich um zwei unterschiedliche kristalline Polymorphe handelt. Die Arbeitsgruppe von Cooper belegte sogar durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse, dass eine Käfigverbindung drei unterschiedliche Polymorphe ausbildet, je nachdem aus welchen Lösungsmitteln die Verbindung kristallisiert wird.^[72] Bemerkenswert sind die unterschiedlichen Gassorptionseigenschaften der drei Polymorphe, da die Sorptionsfähigkeit des Materials hinsichtlich Stickstoff und Wasserstoff je nach Polymorph ein- oder ausgeschaltet ist.

Beim Vergleich der beiden Pulverröntgendiffraktogramme mit dem Berechneten der Kristallstruktur, ergeben sich viele Übereinstimmungen für das aus DMSO kristallisierte Material **47^{krist}** (Abbildung 56b und c). Auffällig ist, dass die Reflexe bei **47^{krist}** zu größeren 2θ -Werten verschoben sind, wodurch sich die Elementarzelle verkleinert. Der Grund dafür ist, dass die Röntgenbeugungsdaten mit den Lösungsmittelmolekülen im Kristall gemessen wurden, aber das Diffraktogramm von **47^{krist}** mit getrocknetem Material – also ohne Lösungsmittelmoleküle – erhalten wurde. Aus dem kalkulierten PXRD kann der Reflex bei $2\theta = 6.06^\circ$ den hkl -Werten 2, -1, 0 sowie der Reflex bei $2\theta = 9.07^\circ$ den hkl -Werten 0, 0, 6 zugeordnet werden. Daraus lassen sich für ein trigonales Gitter mit der quadratischen Form der Braggschen Gleichung^[126]

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4h^2 + k^2 + hk}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (39)$$

mit λ als verwendete Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung in Å, die Zellparameter $a = b$ und c berechnen. Im gemessenen PXRD finden sich diese zwei Reflexe bei $2\theta = 6.47^\circ$ und 9.04° . Somit ergeben sich für die Zellparameter $a = b = 27.30879$ Å und für $c = 58.6469$ Å. Durch die Entfernung des Lösungsmittels haben sich die Zellparameter a und b um 1.84 Å verkleinert und c ist nahezu identisch.

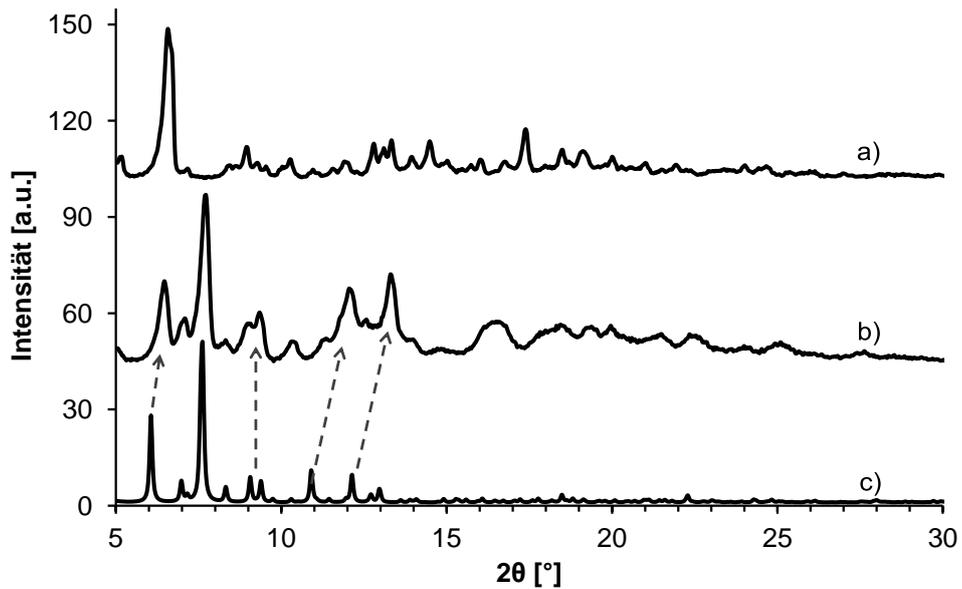


Abbildung 56: Vergleich der Pulverröntgendiffraktogramme von a) 47^{RT} , b) 47^{krist} und c) dem Berechneten aus der Einkristallröntgenstruktur von 47 . a und b wurden nach der Stickstoffsorptionsmessung aufgenommen. Mit Pfeilen ist die Verschiebung der Reflexe dargestellt.

Die Kristallinität beider Polymorphe von 47 ist ebenfalls im Rasterelektronenmikroskop (engl.: scanning electron microscope, SEM) erkennbar (Abbildung 57). Das Material von 47^{RT} ist mikrokristallin und die Kristallite haben eine Länge von bis zu $1\ \mu\text{m}$. Im Vergleich dazu sind die Dimensionen der Kristalle bei 47^{krist} mit einer Kantenlänge von $12\ \mu\text{m}$ um ein Vielfaches größer.

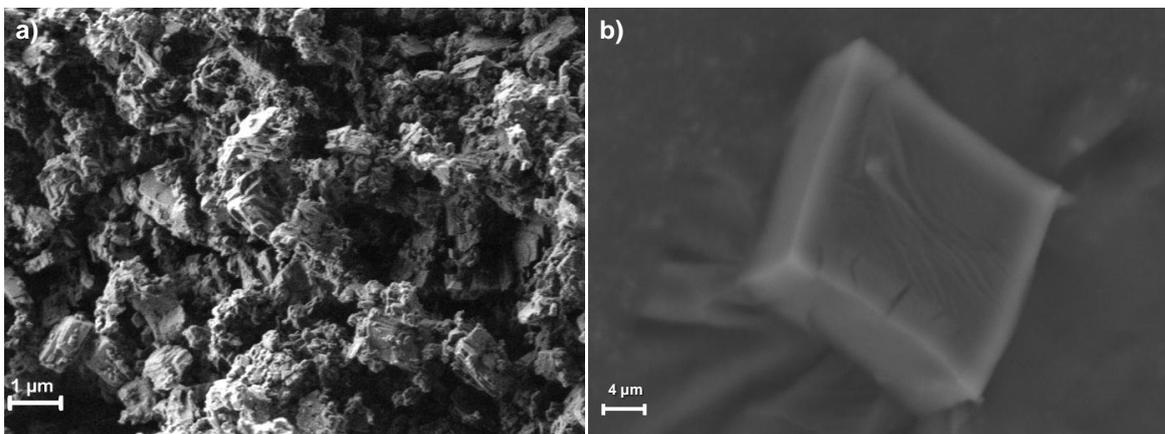


Abbildung 57: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme von a) 47^{RT} und b) 47^{krist} .

Tabelle 6: Zusammenfassung der Stickstoffsorptionsmessungen der [4+6]-Käfigverbindungen **47**, **71**, **98-102** und **146** mit den verschiedenen Polymorphen.

Käfig	Polymorph	SO_{BET} [m ² /g]	SO_{Langmuir} [m ² /g]	$V_{\text{mikro}}^{[a]}$ [cm ³ /g]	$V_{\text{pore}}^{[b]}$ [cm ³ /g]	Mikroporen -fläche ^[a] [%]	Porenver- teilung ^[b] [Å]
47^{RT}	kristallin (α)	1377	1566	0.42	0.60	80	5, 11
47^A	teilweise kristallin	951	1084	0.29	0.48	79	4, 11
47^{krist}	kristallin (β)	2071	2327	0.77	0.86	91	5.5, 8.5, 10
98	amorph	196 ^[c]	223 ^[c]	0.03 ^[c]	0.13	30 ^[c]	30
99^{RT}	größtenteils amorph	729	821	0.23	0.37	73	5, 11
99^A	größtenteils amorph	700	810	0.23	0.34	76	5, 9, 11
99^{krist}	kristallin	1291	1404	0.48	0.51	93	4, 6, 8
100^A	amorph, Kugeln	158	182	0.02	0.11	18	11, 34
100^{krist}	kristallin	174	196	0.03	0.11	45	5, 7.5, 12, 20, 27
101^{A, THF}	amorph	727	817	0.19	0.36	66	4, 15
101^{A, MeCN}	amorph, Kugeln	38	42	n.v. ^[d]	n.v. ^[d]	n.v. ^[d]	n.v. ^[d]
101^{krist}	kristallin	309	365	0.07	0.21	47	7, 14, 18, 28
102^{A, THF}	amorph	690	789	0.19	0.34	67	7.5, 12
102^{A, MeCN}	amorph, Kugeln	36	39	n.v. ^[d]	n.v. ^[d]	n.v. ^[d]	n.v. ^[d]
102^{krist}	kristallin	22	25	0.00	0.01	0	--- ^[e]
146	amorph	919	1037	0.30	0.48	75	5.5, 8.2, 11.8
71	amorph	0	0	--- ^[e]	--- ^[e]	--- ^[e]	--- ^[e]
71^{aktiv}	amorph	252 ^[c]	289 ^[c]	0.02 ^[c]	0.13	11	6.5, 14, 16

[a]: Berechnet mit der t -Plot Methode. [b]: Berechnet mit der NLDFT Methode. [c]: Anhand der Desorptionsisotherme kalkuliert. [d]: nicht vermessen. [e]: kein Ergebnis erhalten.

Der Einfluss der Molekülpackung im Festkörper ist ein wichtiges Kriterium für die Stickstoffaufnahme Kapazität, wie die verschiedenen Polymorphe der Käfigverbindung **47** belegen. Deswegen wurden als nächstes die [4+6]-Käfigverbindungen **98-102** mit unterschiedlich großen Substituenten in der Peripherie, die reduzierte Verbindung **71** sowie die Käfigverbindung **146** mit exo-gerichteten Hydroxylgruppen mittels Stickstoffsorptionsmessungen untersucht, um herauszufinden, inwieweit die molekulare Struktur der Käfigmoleküle die Bildung von zugänglichen Poren durch ein Gas im korrespondierenden Material beeinflusst. Nach der Aktivierung der Materialien durch die Entfernung des Lösungsmittels wurde bei den Stickstoffsorptionsmessungen bei 77 K für die direkt synthetisierten Käfigverbindungen **99^{RT}**, **99^Δ**, **101^{Δ, THF}** und **102^{Δ, THF}** eine sehr ähnliche Isotherme erhalten, die als Typ I Isotherme betrachtet werden kann (Abbildung 58). Eine etwas höhere Stickstoffaufnahme zeigt die exo-funktionalisierte Käfigverbindung **146**. Die reduzierte Verbindung **71** weist dagegen eine deutlich geringere Sorptionsfähigkeit von Stickstoff gegenüber den anderen Käfigverbindungen auf. Ein Grund dafür ist die größere Flexibilität der Käfigstruktur, da die Iminbindungen zu Aminbindungen reduziert wurden. Dies äußert sich auch in einer geringeren Temperaturstabilität der Verbindung, weshalb das Lösungsmittel bei 80 °C anstelle von 200 °C entfernt wurde.

Bei allen Isothermen ist ein starker Volumenanstieg bei $P/P_0 = 0.95$ zu beobachten, der auf einer einsetzenden Kapillarkondensation beruht. Im Druckbereich von $P/P_0 = 0.5 - 0.95$ finden sich kleine Hysteresen zwischen den Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Diese deuten darauf hin, dass während der Gasadsorption und -desorption Umlagerungen des Käfiggerüsts oder des Käfigs selbst in der Packung des Materials stattfinden oder eine größere Anzahl an unterschiedlichen Porengrößen vorliegt. Dieses Phänomen wird vor allem bei amorphen Materialien beobachtet, wozu auch die Käfigverbindungen **71**, **99^{RT}**, **99^Δ**, **101^{Δ, THF}**, **102^{Δ, THF}** und **146** zählen, wie aus den Pulverröntgendiffraktogrammen hervorgeht.^[73]

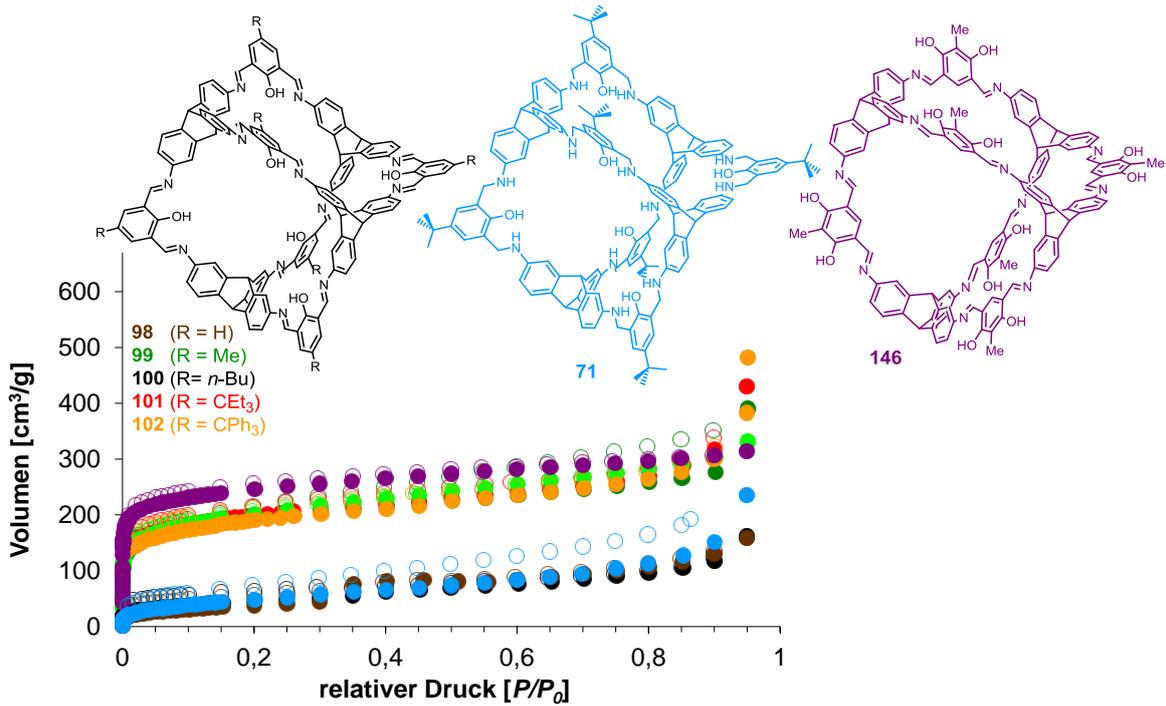


Abbildung 58: Stickstoffadsorptions- (gefüllte Symbole) und Stickstoffdesorptionsisothermen (offene Symbole) der amorphen Materialien von verschiedenen Käfigverbindungen, gemessen bei einer Temperatur von 77 K. Die Isothermen mit braunen Kreisen sind von **98^A**, mit dunkelgrünen Kreisen von **99^A**, mit hellgrünen Kreisen von **99^{RT}**, mit schwarzen Kreisen von **100^A**, mit roten Kreisen von **101^{A, THF}**, mit orangenen Kreisen von **102^{A, THF}**, mit violetten Kreisen von **146** und mit hellblauen Kreisen von **71**.

Ein weiterer Beweis, dass es sich bei den Materialien um amorphe Verbindungen handelt, ist in den REM-Bildern zu erkennen (Abbildung 59). Es sind weder Strukturen im Material noch Kanten zu sehen, welche auf vorhandene Kristalle schließen lassen. Eine Ausnahme stellt **99^A** dar, wo sich kleine kristalline Domänen im REM-Bild finden. Dennoch ist der überwiegende Teil des Materials amorph, wodurch keine Reflexe im PXRD erkennbar sind.

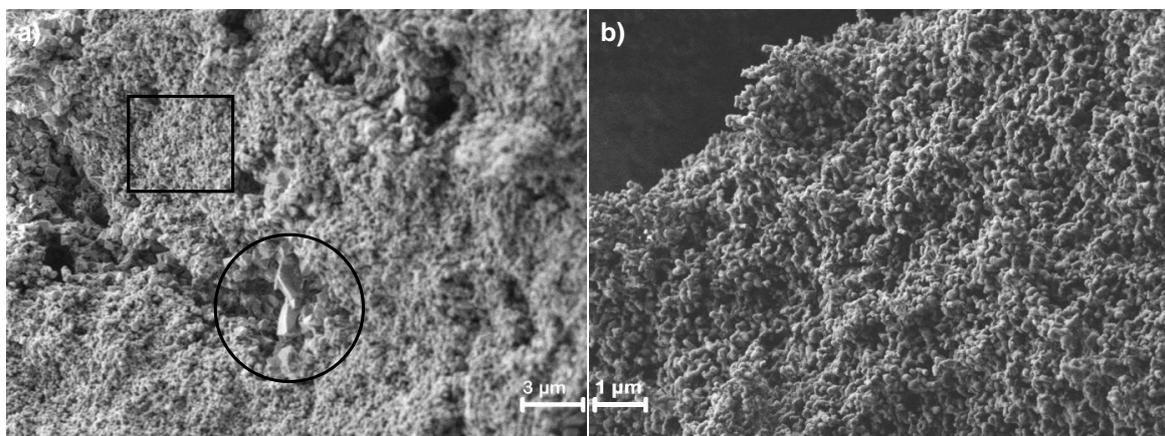


Abbildung 59: REM-Aufnahmen der Käfigverbindungen a) **99^A** und b) **101^{A, THF}**. In a) ist mit einem Quadrat ein amorpher Teil und mit einem Kreis ein kristalliner Teil markiert.

Aufgrund der ähnlichen Isothermen von **99^{RT}**, **99^A**, **101^{A, THF}**, **102^{A, THF}** liegen die berechneten BET-Oberflächen alle bei etwa 700 m²/g, unabhängig davon, ob die Substituenten in der Peripherie klein sind wie Methylsubstituenten oder voluminös wie Tritylsubstituenten (Tabelle 6). Dies lässt vermuten, dass die Stickstoffsorption hauptsächlich in den Hohlräumen im Inneren der Käfigverbindungen stattfindet, da das Volumen der Kavität bei allen Käfigen nahezu identisch ist. Im Vergleich dazu, wird für die [4+6]-Käfigverbindung **146** mit der Annahme, dass das Hohlraumvolumen gleich dem zugänglichen molekularen Innenvolumen (engl.: internal free molecular volume, IFMV) ist und ausgehend von einer ineffizienten Packung im Festkörper eine größere spezifische Oberfläche erwartet. Es wird eine Typ I Isotherme erhalten und tatsächlich ist die Stickstoffaufnahmekapazität gegenüber den anderen amorphen Käfigverbindungen erhöht, wodurch sich eine berechnete spezifische BET-Oberflächen von 919 m²/g ergibt (Abbildung 58, Tabelle 6).^[102] Dennoch ist die spezifische Oberfläche deutlich geringer zu den beiden kristallinen Polymorphen von **47** mit BET-Oberflächen von 1377 bzw. 2071 m²/g.

Bei der reduzierten Käfigverbindung **71** wird nur eine sehr geringe Menge an Stickstoff adsorbiert und eine BET-Oberfläche, berechnet aus der Desorptionsisotherme, von 252 m²/g erhalten. Das Material muss allerdings zuerst aktiviert werden, indem **71** in THF gelöst und mit *n*-Pentan präzipitiert wird (Abbildung 58, Tabelle 6). Ansonsten ist das Material, ähnlich der reduzierten Käfigverbindungen von Zhang, nicht porös.^[64] Die Isotherme kann als eine Mischung aus einer Typ II Isotherme und einem Anteil einer Typ I Isotherme interpretiert werden, wodurch das Material hauptsächlich makroporös ist.

Mit der Ausnahme der reduzierten Verbindung **71** ergeben sich für die amorphen Käfigverbindungen einige Zusammenhänge. So befinden sich für **99^{RT}**, **99^A**, **101^{A, THF}**, **102^{A, THF}**, **146** die Verhältnisse der Mikroporenvolumen zum gesamten Porenvolumen der Oberfläche im Bereich von 66% bis 76%. Außerdem sind die Werte für das Mikroporenvolumen der Käfigverbindungen mit $V_{mikro} = 0.19$ bis 0.23 cm³/g bzw. mit 0.30 cm³/g etwas höher für **146** und ebenso das Porenvolumen mit $V_{pore} = 0.30$ bis 0.37 cm³/g ähnlich. Käfigverbindung **71^{aktiv}** hat ein Porenvolumen von $V_{pore} = 0.13$ cm³/g.

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Werte für die Porengrößenverteilung nach der NLDFT-Methode voneinander (Abbildung 60). Die Porendurchmesser der amorphen Käfigverbindung **99^{RT}**, mit zwei Maxima bei 5 und 11 Å, ist mit der mikrokristallinen Verbindung **47^{RT}** vergleichbar. Wird dagegen die Synthese der Käfigverbindung **99** in der Siedehitze von THF durchgeführt (**99^A**), so wird ein weiteres Maximum bei 9 Å beobachtet.^[81] Die NLDFT-Methode liefert für das Porenvolumen von **146** ebenfalls drei Maxima bei 5.5, 8.2 und 11.8 Å ähnlich zu **99^A** (Abbildung 60).^[102] Mit größer werdenden Substituenten in der Peripherie der Käfigverbindung verschieben sich die Maxima. Für das Material der Käfigverbindung **97^{A, THF}** wird ein Maximum

bei 4 und 15 Å erhalten. Der kleinere Porendurchmesser ist aufgrund der peripheren Substituenten, welche die Porenfenster ins Innere der Käfige verkleinern. Im Gegensatz deutet der große Porendurchmesser von 15 Å auf eine ineffiziente Packung hin. Bei **98^Δ** THF mit noch größeren Substituenten ist das Porenfenster ins Käfiginnere geschlossen, da die Maxima mit 7.5 und 12 Å zu groß sind. Die Poren bilden sich bei diesem Material hauptsächlich zwischen den Käfigmolekülen. Für die reduzierte Verbindung **71^{aktiv}** finden sich ebenfalls größere Porendurchmesser mit Maxima bei 14 und 16 Å wieder. Dennoch ist auch ein Maximum bei 6.5 Å vorhanden, das für eine Pore im Käfiginneren spricht. Trotz der Unterschiede in der Porengrößenverteilung resultiert im Gegensatz zu den polymorphen Verbindungen von **47** eine ähnliche Stickstoffaufnahmekapazität mit Ausnahme von **71^{aktiv}**.

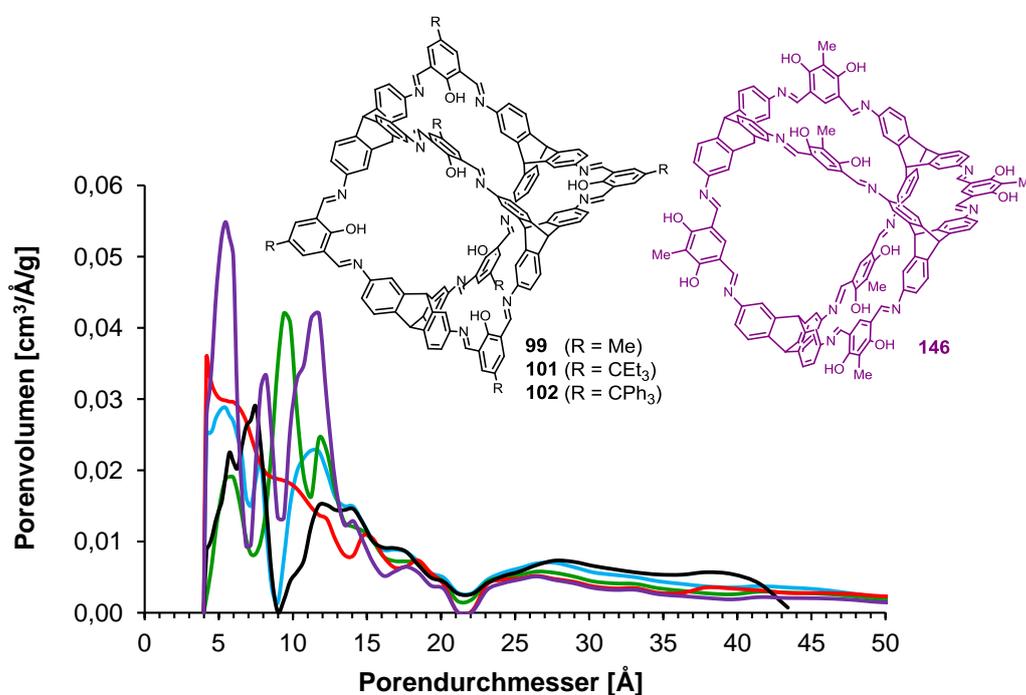


Abbildung 60: Porengrößenverteilung nach NLDFT der verschiedenen amorphen [4+6]-Käfigverbindungen. Die hellblaue Kurve ist von **99^{RT}**, die grüne Kurve von **99^Δ**, die rote Kurve von **101^Δ**, THF, die schwarze Kurve von **102^Δ**, THF und die violette Kurve von **146**.

Die Käfigverbindungen **98** und **100** vervollständigen neben den Verbindungen **99**, **101** und **102** die Reihe für verschieden große Substituenten in der Peripherie von [4+6]-Käfigverbindungen, zeigen aber eine deutlich geringere Stickstoffaufnahme (Abbildung 58, Tabelle 6). **100^Δ**, mit *n*-Butylgruppen in der Peripherie, konnte nicht wie **101** und **102** analytisch rein isoliert werden, indem das Material mit *n*-Pentan aus der THF-Lösung präzipitiert wurde. Erst in einem Lösungsmittelgemisch von THF und Acetonitril wurde **100^Δ** erfolgreich synthetisiert. Die Untersuchung der Morphologie durch Pulverröntgendiffraktometrie ergab, dass das Material amorph ist. In den REM-Bildern zeigt sich allerdings ein Unterschied in der Morphologie zu den

anderen amorphen Käfigverbindungen **99^{RT}**, **99^A**, **101^{A, THF}**, **102^{A, THF}** und **146**. Die Käfigverbindung **100^A** bildet nahezu homodisperse Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $374 \text{ nm} \pm 76 \text{ nm}$ ($n = 60$) aus (Abbildung 61a). Um zu ermitteln, ob die Bildung von homodispersen Kugeln aufgrund der *n*-Butylgruppen in der Peripherie der Käfigverbindung oder aus der Synthese resultiert, wurden die Käfigverbindungen **101^{A, MeCN}** und **102^{A, MeCN}** zusätzlich in einem binären Lösungsmittelgemisch (THF/MeCN) synthetisiert. In der Tat konnte im Rasterelektronenmikroskop bei beiden Käfigverbindungen eine Kugelbildung festgestellt werden (Abbildung 61b). Dieses Ergebnis belegt, dass die Morphologie durch die Synthese einstellbar und von der molekularen Struktur der Verbindung unabhängig ist. Der durchschnittliche Durchmesser der Kugeln beträgt $142 \pm 43 \text{ nm}$ ($n = 60$) für **101^{A, MeCN}** und $274 \pm 70 \text{ nm}$ ($n = 60$) für Verbindung **102^{A, MeCN}**.

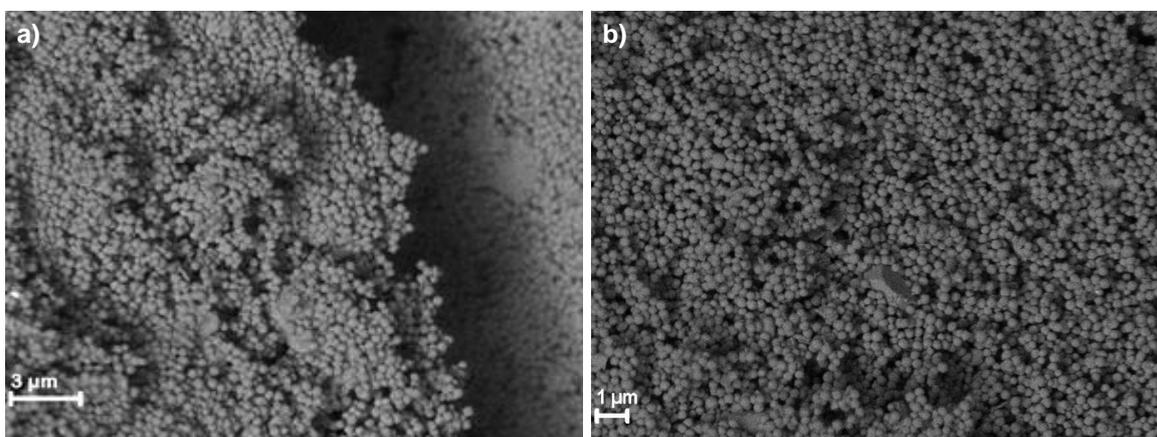


Abbildung 61: REM-Aufnahmen der Käfigverbindungen a) **100^A** und b) **102^{A, MeCN}**.

Die geringere Stickstoffaufnahme von **100^A** mit $V_{max} = 161 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $P/P_0 = 0.95$ im Vergleich zu **99^{RT}**, **99^A**, **101^{A, THF}**, **102^{A, THF}** und **146** ist wahrscheinlich auf die Morphologie des Materials zurückzuführen. Von unendlichen Koordinationspolymeren (engl.: infinite coordination polymers, ICs) ist bekannt, dass amorphe kugelförmige Anordnungen weniger porös sind als kristalline.^[127] Der Verlauf der Isotherme von **96^A** ist vergleichbar mit der Isotherme der reduzierten Verbindung **71^{aktiv}**, welche als eine Mischung aus einer Typ II Isotherme und einem kleinen Anteil einer Typ I Isotherme interpretiert werden kann, wodurch das Material hauptsächlich makroporös ist (Abbildung 58). Dies spiegelt sich auch an dem geringen Mikroporenanteil von 11% an der gesamten Oberfläche wider, kalkuliert aus der *t*-Plot Methode (Tabelle 6). Die berechnete spezifische Oberfläche beträgt nach BET $158 \text{ m}^2/\text{g}$ und nach Langmuir $182 \text{ m}^2/\text{g}$ mit einem Porenvolumen von $V_{pore} = 0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ein weiterer Hinweis des Einflusses der Morphologie auf die Höhe der Stickstoffsorptionskapazität wird durch die Messung einer Stickstoffsorptionsisotherme der Käfigverbindungen

101^A, MeCN und **102^A, MeCN** erhalten. Die spezifischen BET-Oberflächen von $38 \text{ m}^2/\text{g}$ für **97^A, MeCN** und $36 \text{ m}^2/\text{g}$ für **98^A, MeCN** liegen etwa um den Faktor 20 niedriger, als wenn die Materialien im Lösungsmittel THF synthetisiert werden und keine Struktur des Materials im REM erkennbar ist.

Bei Käfigverbindung **98**, mit einem Wasserstoffatom als kleinsten Substituenten in der Peripherie, kann nur auf Grundlage einer PXRD-Messung eine Aussage über die Morphologie des Materials gemacht werden. Im Diffraktogramm der Verbindung finden sich keine Reflexe, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das Material amorph vorliegt (Abbildung 62). Anhand der gemessenen Isotherme resultiert für das Material eine spezifische BET-Oberfläche $196 \text{ m}^2/\text{g}$, welche vergleichbar zu den amophen Materialien mit einer kugelförmigen Anordnung (**100^A**) ist. Allerdings sollte diese Messung wiederholt und verifiziert werden, da im Bereich von $P/P_0 = 0.3$ - 0.5 das adsorbierte Volumen kurzzeitig abgenommen hat (Abbildung 58).

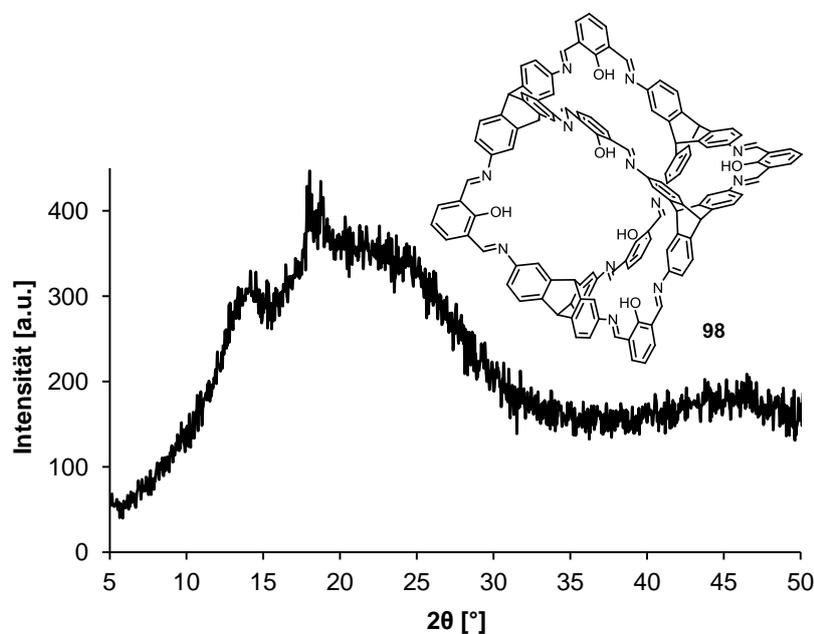


Abbildung 62: PXRD der Käfigverbindung **98**.

Die beiden kristallinen Polymorphe der Käfigverbindung **47** sind sehr unterschiedlich in ihrer Stickstoffaufnahmekapazität, woraus unterschiedlich spezifische Oberflächen resultieren. Dagegen verhalten sich die amophen Käfigverbindungen **99^{RT}**, **99^A**, **101^A, THF** und **102^A, THF** sehr ähnlich. Um herauszufinden, inwieweit sich das amorphe vom kristallinen Material derselben Käfigverbindung unterscheidet und wie verschieden sich die kristallinen Materialien der Käfigverbindungen zueinander verhalten, wurde genügend kristallines Material der Käfigverbindungen **99^{krist}**, **100^{krist}**, **101^{krist}** und **102^{krist}** für eine Stickstoffsorptionsmessung bei 77 K hergestellt. Das Stickstoffsorptionsverhalten ist bei den Käfigverbindungen **99^{krist}**, **101^{krist}** und **102^{krist}** im Vergleich

zu den amorphen Materialien dieser Käfigverbindungen und auch untereinander sehr unterschiedlich (Abbildung 63). So zeigt die Isotherme des kristallinen Materials von **99^{krist}** eine fast ideal verlaufende Typ I Isotherme, was sich in einem hohen Anteil der Mikroporenoberfläche von 93% zur gesamten Oberfläche und in einem Mikroporenvolumen von $V_{mikro} = 0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ widerspiegelt (Abbildung 63, Tabelle 6). Die spezifische BET-Oberfläche beträgt $1291 \text{ m}^2/\text{g}$ und ist vergleichbar mit der spezifischen Oberfläche des mikrokristallinen Materials von **47^{RT}**, welches ebenfalls in THF synthetisiert wurde (Abbildung 63, blaue Dreiecke). Dagegen wird mit zunehmender Größe der Substituenten in der Peripherie die spezifische BET-Oberfläche mit $309 \text{ m}^2/\text{g}$ für **101^{krist}**, $174 \text{ m}^2/\text{g}$ für **100^{krist}** und $22 \text{ m}^2/\text{g}$ für **102^{krist}** und der Anteil der Mikroporenoberfläche zur gesamten Oberfläche geringer (Abbildung 63, Tabelle 6). Das Material von **102^{krist}** kann sogar als nicht porös betrachtet werden. Bei den Materialien **101^{krist}** und **102^{krist}** sind die Werte zudem wesentlich niedriger als für das amorphe Polymorph dieser Käfigverbindung. Eine mögliche Erklärung ist die dichtere Packung der Käfigmoleküle im kristallinen Zustand, wodurch die Porenfenster wegen der größeren Substituenten blockiert werden, sodass sie nicht mehr für die Stickstoffmoleküle zugänglich sind. Damit nimmt das adsorbierte Gasvolumen und somit die Oberfläche ab. Je voluminöser die Substituenten in der Peripherie sind, desto geringer ist die spezifische Oberfläche. Allerdings war es aufgrund der schlechten Streuung der Einkristalle bisher nicht möglich, den endgültigen Beweis durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu erbringen.

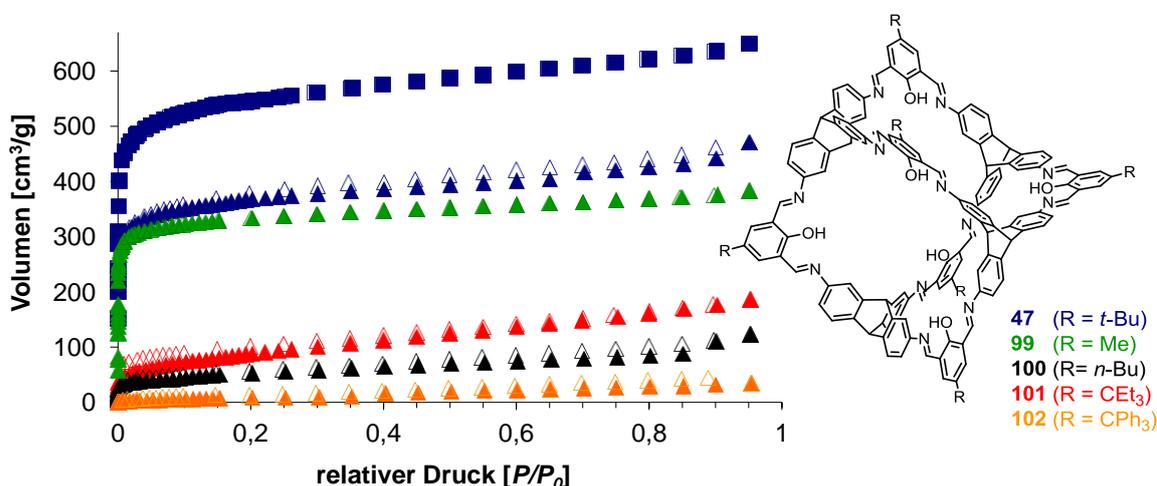


Abbildung 63: Stickstoffadsorptions- (gefüllte Symbole) und Stickstoffdesorptionsisothermen (offene Symbole) der kristallinen Materialien von verschiedenen Käfigverbindungen, gemessen bei einer Temperatur von 77 K. Die Isothermen mit blauen Quadraten sind von **47^{krist}**, mit blauen Dreiecken von **47^{RT}**, mit grünen Dreiecken von **99^{krist}**, mit schwarzen Dreiecken von **100^{krist}**, mit roten Dreiecken von **101^{krist}** und mit orangenen Dreiecken von **102^{krist}**.

Die Mikroporenanalyse mittels NLDFT-Methode ergibt von **99^{krist}** eine sehr enge Porengrößenverteilung mit drei Maxima bei 4, 6 und 8 Å (Abbildung 64). Im Vergleich dazu wurden bei **47^{RT}** nur zwei Maxima bei 5 und 11 Å erhalten. Für die Käfigverbindungen mit

voluminöseren Substituenten in der Peripherie sind zudem Porenweiten bis zu 28 Å zu finden, was zusätzlich dafür spricht, dass es sich teilweise um ein makroporöses Material handelt.

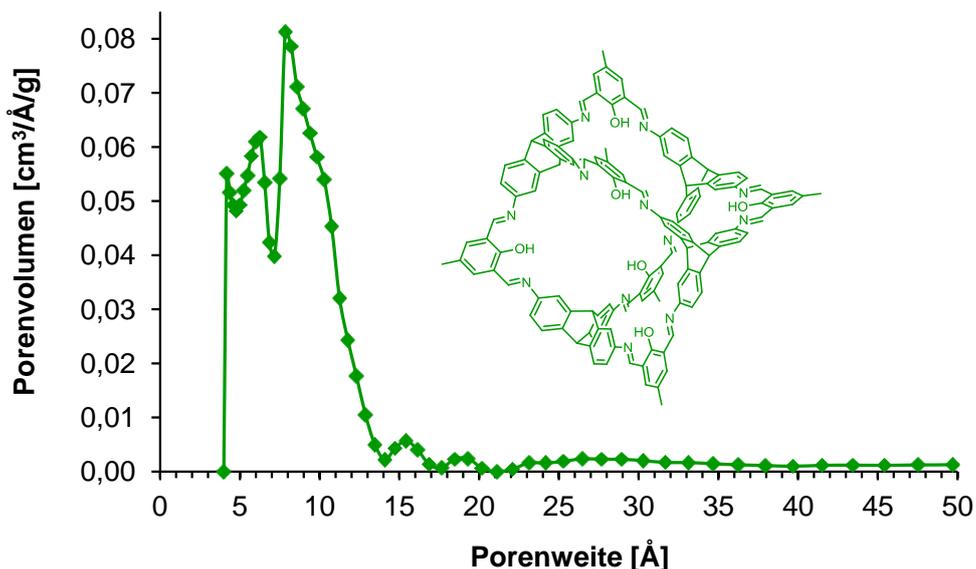


Abbildung 64: Porengrößenverteilung nach NLDFT der Käfigverbindung **99^{krist}**.

Das Pulverröntgendiffraktogramm von **99^{krist}** zeigt nach der Stickstoffsorptionsmessung eine Verschiebung der Reflexe zu größeren 2θ -Werten gegenüber dem berechneten PXRD aus der Kristallstruktur an (Abbildung 65). So ist der Reflex bei $2\theta = 5.2^\circ$, der den hkl-Werten 1,0,1 zugeordnet werden kann, nach $2\theta = 5.3^\circ$ verschoben. Die größte Verschiebung findet sich bei den Reflexen bei $2\theta = 6.4^\circ$ und 6.5° (hkl-Werte = 1,1,-1 bzw. 0,2,0), die im PXRD nach der Stickstoffsorptionsmessung erst bei $2\theta = 13.1^\circ$ und 13.4° wiederzufinden sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die Einheitszelle nach dem Entfernen des Lösungsmittels verkleinert hat. Zusätzlich sind einige Reflexe im berechneten PXRD aus der Einkristallstrukturanalyse, wie $2\theta = 9.1^\circ$ (hkl-Wert = 2,0,1), nicht mehr im gemessenen PXRD zu erkennen oder durch andere Reflexe überlagert.

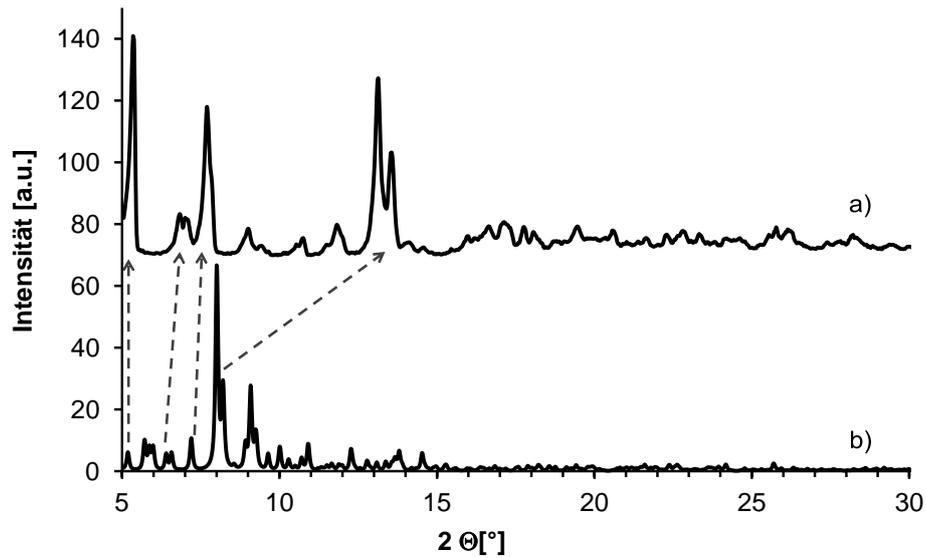


Abbildung 65: Vergleich der Pulverröntgendiffraktogramme von a) 99^{krist} nach der Stickstoffsorptionsmessung und b) dem berechneten PXRD aus der Einkristallröntgenstruktur von 99^{krist} . Mit Pfeilen ist die Verschiebung der Reflexe dargestellt.

Die Kristallinität der Käfigverbindungen **100-102** wurde zusätzlich zu den PXRD-Messungen und den lichtmikroskopischen Aufnahmen durch REM-Bilder bestätigt. Im Rasterelektronenmikroskop sind bei den Materialien der einzelnen Käfigverbindungen definierte Kanten und Flächen von Kristallen zu erkennen (Abbildung 66).

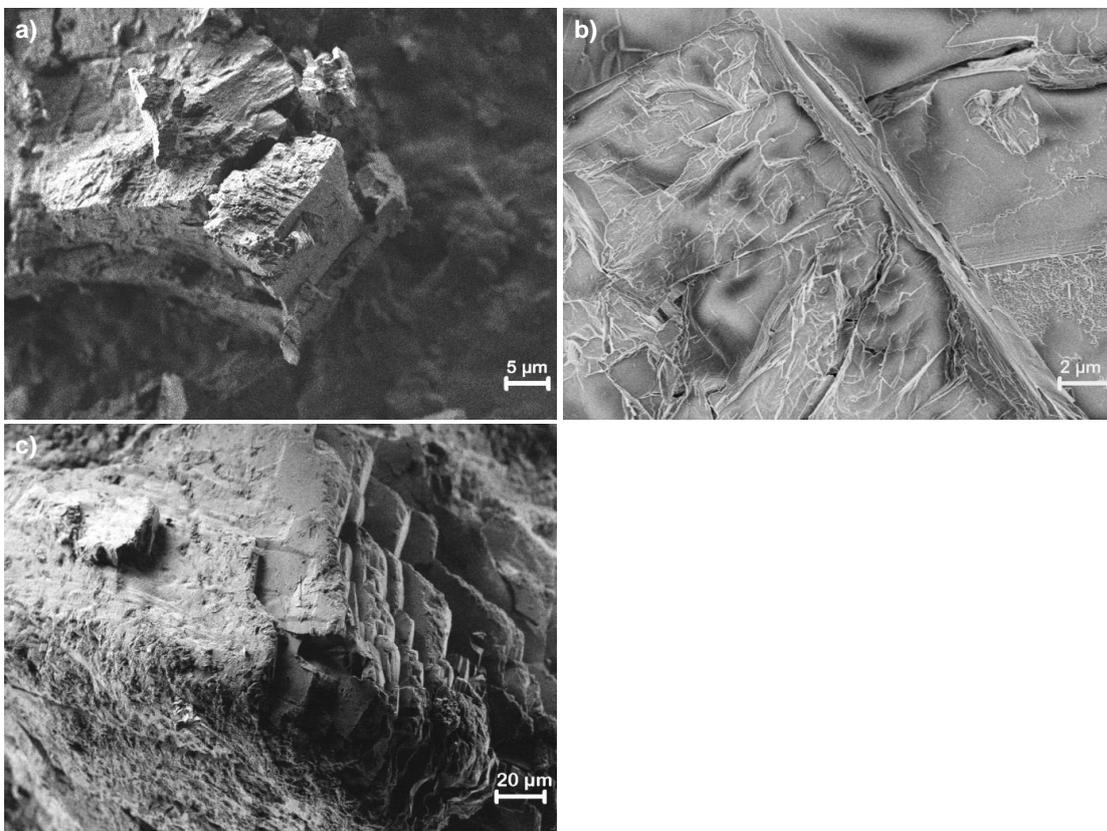


Abbildung 66: REM-Bilder des kristallinen Materials der Käfigverbindungen a) 100^{krist} , b) 101^{krist} und c) 102^{krist} .

Aus den Messungen der [4+6]-Käfigverbindungen geht hervor, dass bei kristallinen Materialien die Substituenten in der Peripherie des Käfigmoleküls eine wichtige Rolle für die Porosität des Materials spielen. Je größer sie sind, desto geringer wird die spezifische Oberfläche, wobei **47** mit der größten spezifischen Oberfläche für diskrete Käfigverbindungen eine Ausnahme darstellt. Dagegen spielen die Substituenten in der Peripherie von amorphen Materialien nur eine untergeordnete Rolle. Hier sind die Dimension der Kavität im Käfiginneren sowie die Morphologie des Materials wichtige Größen für die Stickstoffsorptionskapazität. Die amorphen Materialien, die makroskopische Kugeln ausbilden, sind vergleichbar mit ihren kristallinen Polymorphen. Im Gegensatz dazu zeigen die amorphen Materialien ohne eine erkennbare makroskopische Struktur ein anderes Sorptionsverhalten. Dieses Resultat ergänzt die Ergebnisse für adamantoide [4+6]-Käfigverbindungen, die von Cooper et al. für racemische Mischungen von Käfigen veröffentlicht wurden.^[128]

3.5.3.2 Messung der spezifischen Oberfläche innenfunktionalisierter [4+6]-Käfigverbindungen

Die innenfunktionalisierten [4+6]-Käfigverbindungen **120**, **126-129** haben alle ein identisches Käfiggerüst mit *tert*-Butylgruppen in der Peripherie. Trotz der unterschiedlich großen Substituenten im Inneren der Käfigverbindungen sollte die Anordnung der Käfigmoleküle im Festkörper ähnlich sein, womit die spezifische Oberfläche des Materials vom zugänglichen Volumen der Kavität im Käfiginneren abhängig wäre. Das bedeutet, dass die spezifische Oberfläche mit der Größe der Substituenten abnimmt. Dafür wurde das Material der frisch hergestellten Käfigverbindungen **120**, **126-129** aufgrund der TGA-Messungen zunächst bei 200 °C und $6 \cdot 10^{-2}$ mbar für 3 h getrocknet und anschließend mittels Stickstoffsorptionsmessungen bei 77 K untersucht. Für die Reproduzierbarkeit der Messungen war darauf zu achten, dass die Stickstoffsorption wegen der geringen Stabilität dieser Verbindungen möglichst schnell nach der Synthese durchgeführt wurde. Zusätzlich wurde von den Käfigverbindungen **126-129** lediglich eine 10-Punkt Adsorptionsisotherme zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche gemessen, um das Ergebnis nicht durch Zerfallsprodukte der Verbindung während der Messung zu verfälschen. Aus Stabilitätsversuchen ging hervor, dass die Verbindungen etwa eine Woche stabil sind, bevor sie nichtidentifizierbare Zerfallsprodukte bilden. Sorptionsmessungen, wie bei **120**, können durchaus mehrere Tage bis zu einer Woche andauern. Da sich bei der Käfigverbindung **129** mit Nitrobenzylsubstituenten im Käfiginneren bereits nach wenigen Stunden unbekannte Zerfallsprodukte bildeten, konnte keine Stickstoffisotherme ermittelt werden. Im Gegensatz dazu war die Stabilität von **120** deutlich höher, wodurch sowohl eine Adsorptions- als auch eine

Desorptionsisotherme im Druckbereich von $P/P_0 = 3.85 \cdot 10^{-6} - 0.95$ gemessen werden konnte. Das Ergebnis der Sorptionsmessungen ist, dass mit größer werdenden Substituenten im Käfiginneren die spezifische Oberfläche abnimmt (Abbildung 67, Tabelle 7). Die Käfigverbindung **120^{am}** mit Methylsubstituenten zeigt mit einer spezifischen BET-Oberfläche von $824 \text{ m}^2/\text{g}$ den höchsten Wert in dieser Serie. Befinden sich Propylsubstituenten im Inneren der Käfigverbindung, wie bei **126**, sinkt die BET-Oberfläche auf $494 \text{ m}^2/\text{g}$ ab und bei dem allylierten Käfig **127** beträgt sie noch $333 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei noch größeren Substituenten wie bei **128** mit Benzylsubstituenten sind die Hohlräume im Inneren der Käfigverbindung nahezu vollständig gefüllt, wodurch sich nur noch eine spezifische BET-Oberfläche von $119 \text{ m}^2/\text{g}$ ergibt. Obwohl Verbindung **129** mit Nitrobenzylsubstituenten nicht untersucht wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das Material nicht porös ist, da der Substituent im Vergleich zur Benzylgruppe in **128** nochmals größer ist, wodurch die Kavität im Käfiginneren nahezu ausgefüllt ist.

Im Vergleich der spezifischen BET-Oberflächen mit anderen Käfigverbindungen liegt der Wert für **120^{am}** mit $824 \text{ m}^2/\text{g}$ höher als für alle amorphen [4+6]-Käfigverbindungen **99-102** mit einem ähnlichen Käfiggerüst, aber unterschiedlichen Substituenten in der Peripherie. Bei diesen Materialien werden nur Oberflächen bis etwa $700 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht.

Da bei den Käfigverbindungen **99-102** die spezifische Oberfläche stark von der Morphologie des Materials abhängt und aus PXRD Messungen hervorgeht, dass das Material von **120^{am}** amorph ist, wurde ausreichend kristallines Material von **120** für eine Stickstoffsorptionsmessung hergestellt und unter identischen Bedingungen wie das amorphe Material bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $6 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ für 3 h getrocknet. Entgegen der Erwartung unterscheidet sich die erhaltene Isotherme von **120^{krist}** (**200**) nur wenig von der Isotherme für das amorphe Material **120^{am}** (Abbildung 67, blau). Zusätzlich ist die spezifische BET-Oberfläche von $741 \text{ m}^2/\text{g}$, der Mikroporenanteil an der gesamten Oberfläche (76% für **120^{am}** und 75% für **120^{krist}** (**200**)), das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung sehr ähnlich (Tabelle 7).

In unserer Arbeitsgruppe wurde bereits gezeigt, dass es möglich ist, den Verlust der Kristallinität und somit der Porosität zu verhindern, indem das höhersiedende Lösungsmittel komplett durch ein Lösungsmittel mit niedrigerem Siedepunkt ausgetauscht wird.^[58] Wandte man diese Methode auf das kristalline Material von **120** an, konnte das Material **120^{krist}** (**RT**) aktiviert werden, wenn zuerst das Lösungsmittel mit *n*-Pentan ausgetauscht und danach bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt wurde. Die anschließende Stickstoffsorptionsmessung resultierte in der Adsorption von etwa der doppelten Volumenmenge ($V_{max} = 544 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $P/P_0 = 0.95$) an Stickstoff sowie in einer doppelt so hohen spezifischen Oberfläche nach BET mit $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zu dem amorphen Material (Abbildung 67, Tabelle 7). In dieser Arbeit weist nur die kristallisierte [4+6]-

Käfigverbindung **47^{krist}** mit 2071 m²/g eine größere Oberfläche auf, wogegen die direkt synthetisierte Verbindung von **47^{RT}** eine geringere Oberfläche hat.

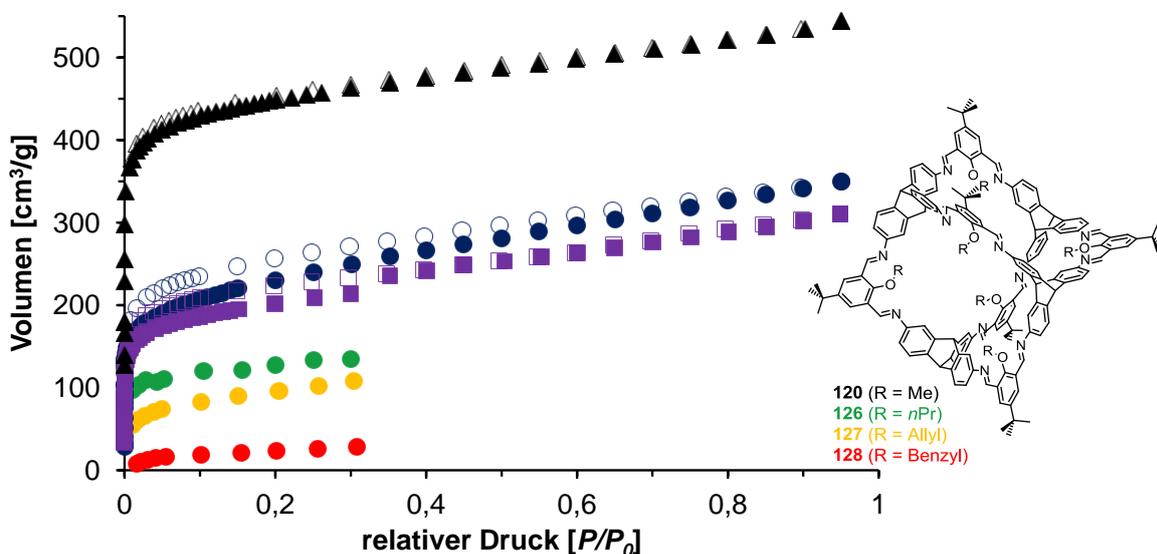


Abbildung 67: Stickstoffadsorptions- (gefüllte Symbole) und -desorptionsisothermen (offene Symbole) der innenfunktionalisierten Käfigverbindungen, gemessen bei einer Temperatur von 77 K. Die Isothermen mit schwarzen Dreiecken sind von **120^{krist} (RT)**, mit violetten Quadraten von **120^{krist} (200)**, mit blauen Kreisen von **120^{am}**, mit grünen Kreisen von **126**, mit gelben Kreisen von **127** und mit roten Kreisen von **128**.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Stickstoffsorptionsmessungen der innenfunktionalisierten [4+6]-Käfigverbindungen **120**, **126-129**.

Käfig	SO _{BET} [m ² /g]	SO _{Langmuir} [m ² /g]	V _{mikro} ^[a] [cm ³ /g]	V _{pore} ^[b] [cm ³ /g]	Mikroporen- fläche ^[a] [%]	Porenweite- maxima ^[b] [Å]
120^{am}	824	923	0.28	0.43	76	5.5, 6.5, 7.8, 11.7
120^{krist} (200)	741	832	0.25	0.38	75	4.2, 6.5, 11.8, 30.0
120^{krist} (RT)	1700	1889	0.63	0.71	90	6.3, 10.3
126	494	518	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]
127	333	359	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]
128	119	141	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]
129	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]	n.v. ^[c]

[a]: Berechnet mit der *t*-Plot Methode. [b]: Berechnet mit der NLDFT Methode. [c]: nicht vermessen.

Bei der Porengrößenverteilung verhalten sich die beiden Materialien **120^{am}** und **120^{krist} (200)** ähnlich. Es sind sowohl Maxima bei einem Porendurchmesser von etwa 5, 6,5 und 11,8 Å zu

finden. Dagegen zeigt **120^{krist} (RT)** zwei scharfe Maxima bei einer Porenweite von 6.3 Å und 10.3 Å, die vergleichbar mit den Porendurchmessern von **47** sind (Abbildung 68).

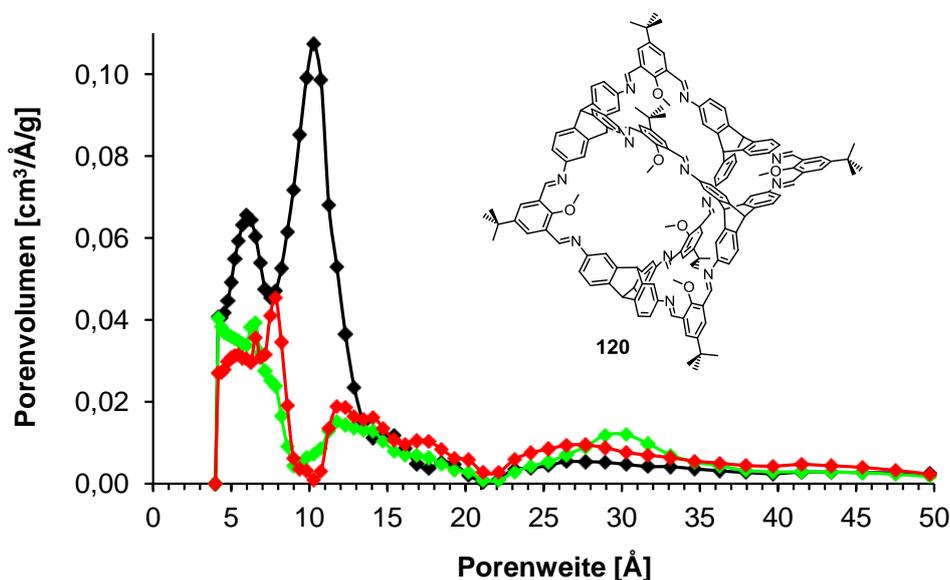


Abbildung 68: Porengrößenverteilung nach der NLDFT-Methode der Käfigverbindungen **120^{am}** (rot), **120^{krist} (200)** (grün) und **120^{krist} (RT)** (schwarz).

Nach der Oberflächenbestimmung wurden alle Käfigverbindungen erneut mittels IR- und ¹H-NMR Spektroskopie zur Überprüfung der Stabilität der Verbindungen untersucht. Alle Spektren vor und nach der Messung waren identisch, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich die Verbindungen während der Messung nicht verändert haben. Zusätzlich wurde im Anschluss an die Stickstoffsorptionsmessung die Morphologie von allen Käfigverbindungen durch PXRD-Messungen bestimmt. Diese ergaben, dass die direkt synthetisierten Materialien **120^{am}**, **126-128** hauptsächlich amorph sind, wie beispielsweise das Diffraktogramm von **128** in Abbildung 69 zeigt. Dennoch sind drei Reflexe bei $2\theta = 7.6, 9.1$ und 13.2° zu erkennen. Diese Reflexe sind ebenfalls im PXRD des kristallinen Materials von **120^{krist} (RT)** sowie annähernd auch in dem kalkulierten PXRD aus der Kristallstruktur wiederzufinden (Abbildung 70). Die Unterschiede zwischen den Diffraktogrammen von **120^{krist} (RT)** und dem Kalkulierten aus der Kristallstruktur sind entweder durch den Lösungsmittelaustausch oder auf die Desolvation zurückzuführen. Die vorhandenen Reflexe im amorphen Material deuten darauf hin, dass sich die Käfigmoleküle in einer ähnlichen Weise wie die Käfigmoleküle im kristallinen Material anordnen. Da aber ansonsten keine weiteren Reflexe mehr vorhanden sind, wird angenommen, dass die Verbindung überwiegend amorph ist. Bei **120^{am}** sind diese Reflexe nicht so stark ausgeprägt. Zudem offenbart sich im Pulverröntgendiffraktogramm des Materials **120^{krist} (200)** nach der Stickstoffsorptionsmessung schließlich der Grund für die Ähnlichkeit der Isothermen zwischen **120^{am}** und **120^{krist} (200)**. Während der Entfernung des Lösungsmittels bei 200 °C kollabierte die

Porenstruktur des kristallinen Materials und das Material wurde amorph (Abbildung 70). Dieses Phänomen, des Kollabierens der Porenstruktur während der Entfernung des Lösungsmittels ist speziell bei extrinsisch porösen Kristallen bekannt und oft einhergehend mit dem Verlust der Porosität.^[51, 129] Ein Vorteil von intrinsisch porösen Kristallen ist, dass sie auch im amorphen Zustand, wegen des Hohlraums im Inneren des Moleküls, porös sein können.

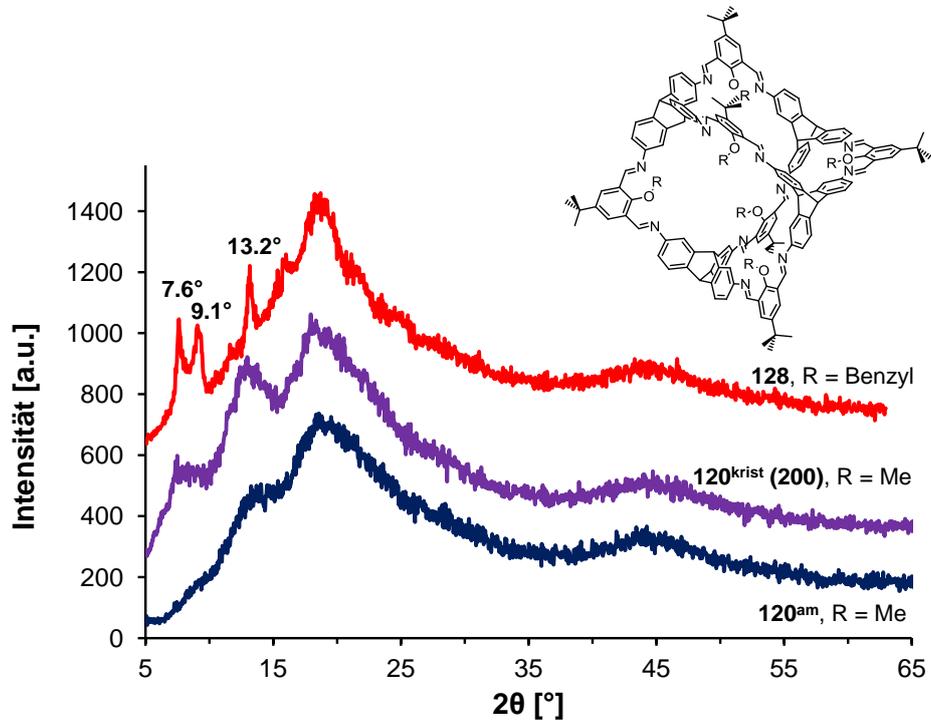


Abbildung 69: PXR D des amorphen Materials der Käfigverbindung 120^{am} direkt aus der Synthese (blau), vom kollabierten kristallinen Material 120^{krist} (200) (lila) und der der Käfigverbindung 128 nach der Stickstoffsorption.

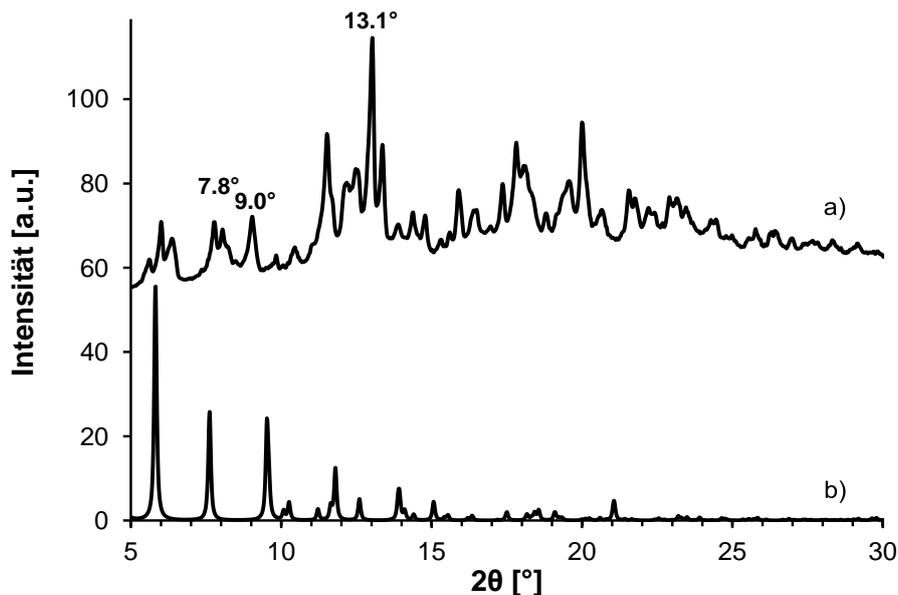
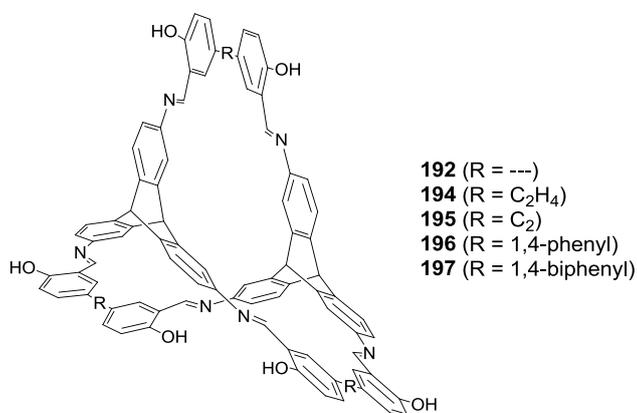


Abbildung 70: a) PXR D des kristallinen Materials der Käfigverbindung 120^{krist} (RT) und b) des berechneten PXR Ds aus der Kristallstruktur.

3.5.3.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche von [2+3]-Käfigverbindungen

In der Literatur finden sich Kondensationsreaktionen von Triaminen und Dialdehyden bzw. Diaminen und Trialdehyden der Arbeitsgruppen Cooper^[67] und Zhang^[64-65], bei denen sich poröse formstabile [2+3]-Käfigverbindungen bilden. Die BET-Oberflächen sind allerdings mit 10 m²/g bzw. 99 m²/g deutlich niedriger als die Werte der [4+6]-Käfigverbindungen. Der Grund dafür ist, dass die Kavität im Käfiginneren durch die Flexibilität der Verbindung zu klein für die Adsorption von Stickstoffmolekülen ist und die Oberfläche hauptsächlich aus der Anordnung der Käfige im Festkörper resultiert (extrinsische Porosität).^[67] Für die [2+3]-Käfigverbindungen **192-197** wird eine höhere Stickstoffsorptionsfähigkeit erwartet, weil sie im Gegensatz zu den Käfigen von Cooper und Zhang aus rigiden Bausteinen aufgebaut sind (Schema 56). Zusätzlich erfüllen die kristallographischen Daten von **192** und **194** McKeown's Kriterien für potenziell poröse Kristalle: 1) Die kalkulierte Dichte der Kristallstruktur sollte unter 0.9 g/cm³ liegen. Die Dichte von **192** und **194** beträgt 0.87 bzw. 0.80 g/cm³; 2) Die Verbindung sollte hauptsächlich aus starren aromatischen Molekülen bestehen, um Stabilität zu gewährleisten, was besonders auf **192** zutrifft; und 3) Die vorhandenen Poren sollten einen Durchmesser kleiner als 10 Å haben, damit die Gasadsorption über relativ starke Multi-Wand-Wechselwirkungen stattfinden kann.^[57]



Schema 56: Verschiedene synthetisierte [2+3]-Käfigverbindungen.

Aufgrund der TGA-Messungen, aus der eine Stabilität der Verbindungen bis 400 °C hervorgeht, wurden alle [2+3]-Käfigverbindungen **192-197** vor der Stickstoffsorptionsmessung bei 300 °C und 6·10⁻² mbar für 3 h getrocknet. Die Isotherme des kristallinen Materials der Käfigverbindung **192** kann als Typ I Isotherme klassifiziert werden mit einer sehr geringen Hysterese zwischen Adsorption und Desorption (Abbildung 71). Eine sehr geringe Hysteresekurve deutet auf ein einheitliches Material mit einer engen Porengrößenverteilung hin, wie bereits bei den mikroporösen kristallinen [4+6]-Käfigverbindungen festzustellen war. Aus der NLDFT-Methode

ergibt sich wie erwartet eine sehr enge Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei 4.2 Å. Die adsorbierte Menge an Stickstoff bei $P/P_0 = 0.95$ ist mit $V_{max} = 286 \text{ cm}^3/\text{g}$ vergleichbar mit den Werten der amorphen [4+6]-Käfigverbindungen **99^{RT}**, **99^A**, **101^{A, THF}** und **102^{A, THF}**. Die berechnete spezifische BET-Oberfläche beträgt $744 \text{ m}^2/\text{g}$ und nach Langmuir $835 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabelle 8). Diese Oberflächenwerte von **192** übertreffen sogar in der Literatur beschriebene Oberflächen von größeren [4+6]-Käfigverbindungen und auch viele der in dieser Arbeit vorgestellten [4+6]-Käfigverbindungen.^[51, 70a] Der Mikroporenanteil an der gesamten Oberfläche beträgt 81% nach der *t*-Plot Methode und das Porenvolumen liegt mit $V_{pore} = 0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ etwas geringer als bei den [4+6]-Käfigverbindungen **99^{RT}**, **99^A**, **101^{A, THF}** und **102^{A, THF}**.

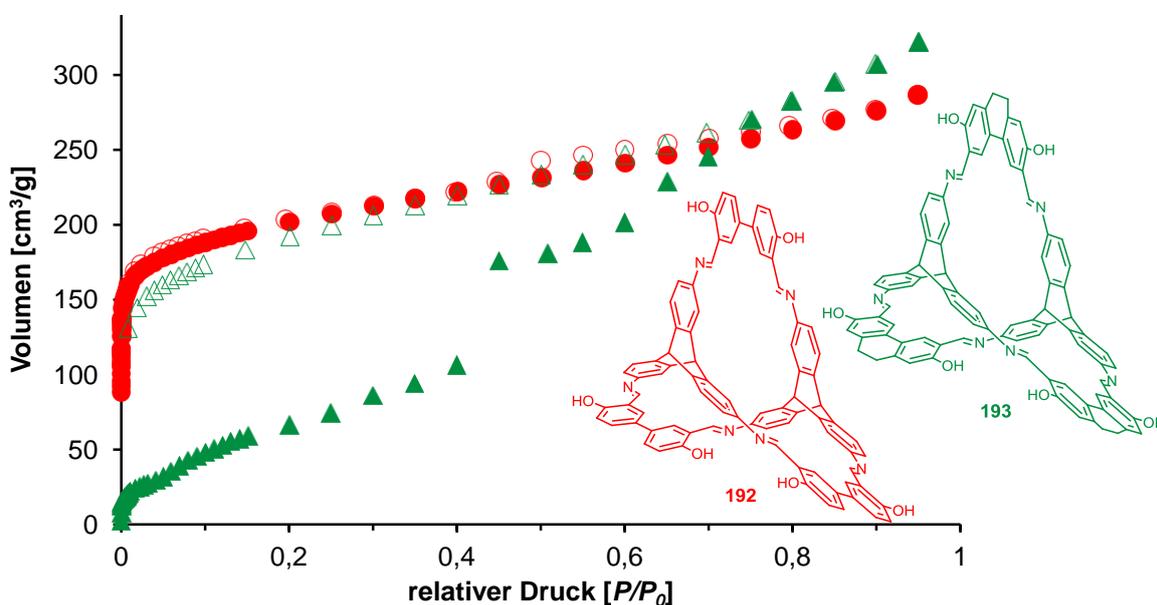


Abbildung 71: Stickstoffadsorptions- (gefüllte Symbole) und Stickstoffdesorptionsisothermen (offene Symbole) der Käfigverbindungen **192** (rote Kreise) und **193** (grüne Dreiecke), gemessen bei einer Temperatur von 77 K.

Im Gegensatz dazu zeigt die direkt synthetisierte Verbindung **193** ein völlig anderes Sorptionsverhalten von Stickstoff bei 77 K als **192**, obwohl beide Verbindungen sehr ähnlich sind (Abbildung 71). In der Adsorptionsisotherme sind zwei Stufen bei $P/P_0 = 0.03$ und $P/P_0 = 0.45$ zu erkennen. Bei $P/P_0 < 0.03$ findet zunächst eine Adsorption der Stickstoffmoleküle in zugänglichen Mikroporen der Verbindung statt. Anschließend gibt es eine Adsorption vermutlich in größeren Poren, wodurch das adsorbierte Gasvolumen erneut zunimmt. Bei $P/P_0 = 0.45$ ist eine sprunghafte Steigerung des adsorbierten Volumens zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass es sich um einen Durchbruchpunkt handelt, an dem ausreichend Druck vorhanden ist die Diffusionsbarriere zu weiteren Poren zu überwinden.^[130] Wahrscheinlich ergibt sich eine kleine Veränderung im Molekül bzw. in der Anordnung der Moleküle im Festkörper, wodurch verschlossene Poren zugänglich werden. Eine stufenweise Adsorption ist ein Hinweis auf eine breite

Porengrößenverteilung, wie sie auch auf Grundlage der NLDFT-Methode erhalten wurde.^[70c] Eine mögliche Veränderung im Molekül stellt die Ethylbrücke der Dihydrophenantreneinheit dar. Zunächst sind die Poren verschlossen, ab einem relativen Druck von $P/P_0 = 0.45$ jedoch ist die Aktivierungsenergie zur Überwindung der Barriere genügend groß, was mit strukturellen Veränderungen des Materials zusammenhängt.^[130-131] Bei diskreten Molekülen wurde eine stufenweise Adsorptionsisotherme bisher nur ein einziges Mal in der Literatur von der Arbeitsgruppe Cooper beschrieben.^[70c] Sie zeigten anhand einer Röntgenkristallstrukturanalyse, dass sich das Volumen im Käfiginneren um etwa 6.4% vergrößert hat. Einhergehend ist eine Strukturänderung, wodurch sich aus zunächst isolierten Poren ein dreidimensionales Porennetzwerk ausbildet. Diese Veränderung wurde durch die Adsorption von Stickstoffmolekülen bei 77 K verursacht. Erfolgt die Stickstoffsorptionsmessung allerdings bei einer höheren Temperatur von 195 K, ist aufgrund der höheren kinetischen Energie sowohl der Käfigmoleküle als auch der Stickstoffmoleküle keine Hysterese zu beobachten.

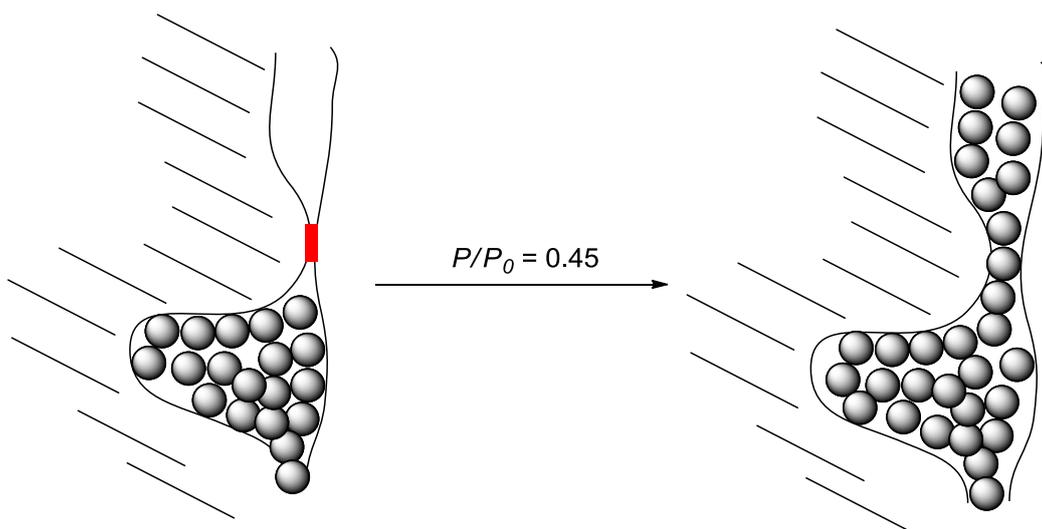


Abbildung 72: Darstellung der Poren, die sich zwischen den Käfigmolekülen bilden. Die Kugeln stellen adsorbierte Stickstoffmoleküle dar. Links gibt es eine Diffusionsbarriere (rot), welche ab einem relativen Druck von $P/P_0 = 0.45$ verschwindet. Dadurch steigt rechts das adsorbierte Gasvolumen nochmals an.

Die Desorptionsisotherme dagegen kann als Typ I Isotherme beschrieben werden, wodurch sich eine große Hysterese zwischen Adsorption und Desorptionsisotherme ausbildet. Interessanterweise ist die Desorptionsisotherme von **193** dem Verlauf der Isothermen von **192** sehr ähnlich, was sich auch in den berechneten spezifischen BET-Oberflächen von $698 \text{ m}^2/\text{g}$ für **193** anhand der Werte der Desorptionsisotherme und von $744 \text{ m}^2/\text{g}$ für **192** widerspiegelt (Tabelle 8). Beide Käfigverbindungen haben ein fast identisches Hohlraumvolumen im Inneren des Käfigmoleküls. Die beobachtete Hysterese ist ein Hinweis darauf, dass die Stickstoffmoleküle in den Poren gefangen gehalten werden (engl.: trapping effect)^[132] bzw. ist auf eine Veränderung der Käfigmoleküle

zurückzuführen.^[70c] Berechnet man die Oberfläche von **193** mittels der Werte aus der Adsorptionsisotherme, wird mit 216 m²/g ein deutlich niedriger Wert für die BET-Oberfläche erhalten. Das Porenvolumen von $V_{pore} = 0.14$ cm³/g liegt etwa bei 50% des Wertes der Käfigverbindung **192**.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Stickstoffsorptionsmessungen der [2+3]-Käfigverbindungen **192-197**.

Käfig	SO _{BET} [m ² /g]	SO _{Langmuir} [m ² /g]	V _{mikro} ^[a] [cm ³ /g]	V _{pore} ^[b] [cm ³ /g]	Mikroporen- fläche ^[a] [%]	Porenweite- maxima ^[b] [Å]
192	744	835	0.25	0.26	81	4.2
193	216	254	0	0.14	0	sehr breite
	698 ^[c]	795 ^[c]	0.23 ^[c]		73 ^[c]	Verteilung
194^{am}	101	117	0	0.07	0	6, 14, 17.6, 27.6
194^{krist}	30	204	0	0.008	0	sehr breite Verteilung
195	35	42	0	0.19	0	sehr breite
	423 ^[c]	480 ^[c]	0.16 ^[c]		86 ^[c]	Verteilung
196	41	49	0	0.28	0	sehr breite
	626 ^[c]	712 ^[c]	0.23 ^[c]		85 ^[c]	Verteilung
197	19	22	0	0.04	0	14, 17.6, 20

[a]: Berechnet mit der *t*-Pot Methode. [b]: Berechnet mit der NLDFT-Methode. [c]: Anhand der Desorptionsisotherme kalkuliert.

Die Untersuchungen nach den Sorptionsmessungen mittels ¹H-NMR Spektroskopie und MALDI-TOF MS ergaben, dass sich das Material nicht verändert hat. Des Weiteren weist das Pulverröntgendiffraktogramm des kristallinen Materials von **192** vor und nach der Oberflächenbestimmung keine Unterschiede auf (Abbildung 73a-c). Allerdings stimmen die kalkulierten Reflexe aus der Kristallstruktur nicht mit den gemessenen Reflexen überein, was einerseits an den unterschiedlichen Messbedingungen (100 K bzw. RT) und andererseits am Entfernen der Lösungsmittelmoleküle mit einer einhergehenden Strukturveränderung liegen kann. Im Gegensatz dazu ist das Material von **193**, das in der Siedehitze von THF synthetisiert wurde, wie aus dem PXRD hervorgeht, amorph, womit sich das unterschiedliche Stickstoffsorptionsverhalten zusätzlich begründen lässt (Abbildung 73d).

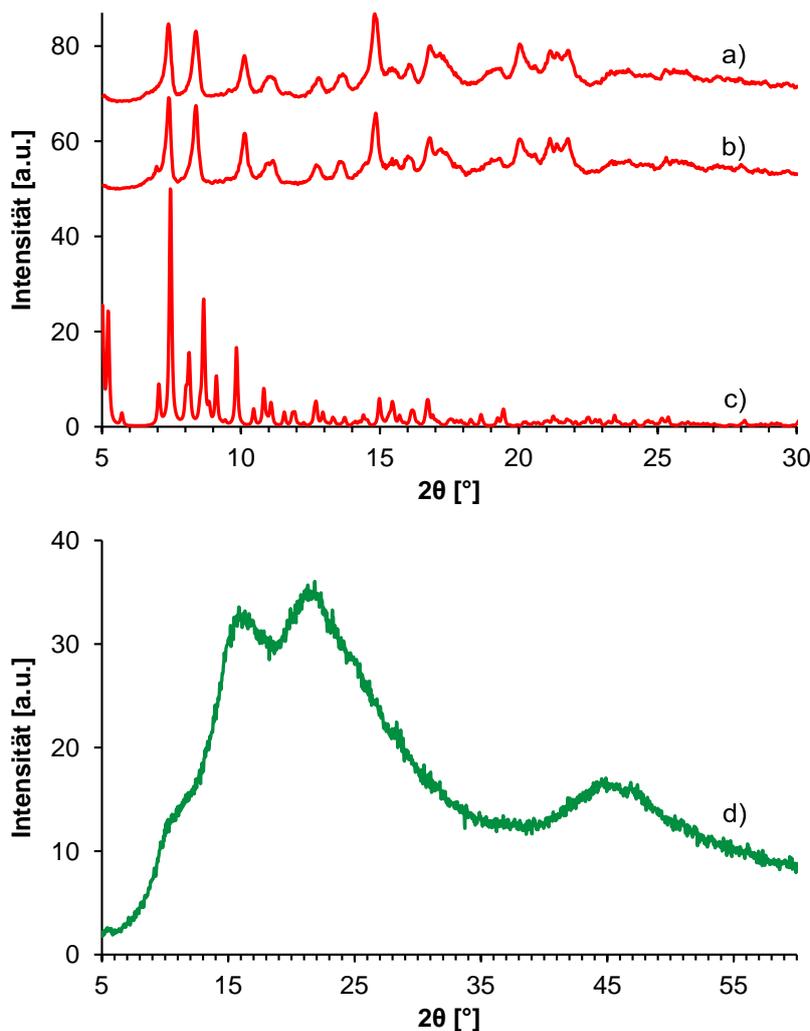


Abbildung 73: PXRD des kristallisierten Materials der Käfigverbindung **192**. a) Vor der Stickstoffsorptionsmessung; b) nach der Stickstoffsorptionsmessung und c) berechnetes PXRD aus der Kristallstruktur von **192**. d) PXRD der Käfigverbindung **193**.

Ausgehend von der Kristallstruktur der Käfigverbindung **194** mit einer flexiblen Ethyleneinheit, wird wegen des größeren Hohlraumvolumens im Käfiginneren im Vergleich zu **192** erwartet, dass das Material porös ist und möglicherweise eine größere spezifische Oberfläche besitzt. Jedoch weisen flexible Käfigverbindungen meist nur eine geringe Porosität auf, da die Poren nach Entfernung des Lösungsmittels minimiert werden.^[64, 67] Die Stickstoffsorptionsmessung von **194**^{krist} bei 77 K ergab, dass das Material nur ein Volumen von $V_{max} = 25 \text{ cm}^3/\text{g}$ an Stickstoff bei $P/P_0 = 0.95$ adsorbiert, was etwa einem Zehntel von **192** entspricht (Abbildung 74). Die berechnete spezifische BET-Oberfläche mit $30 \text{ m}^2/\text{g}$ und $204 \text{ m}^2/\text{g}$ nach Langmuir ist um ein Vielfaches kleiner als bei der Käfigverbindung **192** (Tabelle 8). Aus der t -Plot Analyse kann geschlossen werden, dass die Adsorption der Stickstoffmoleküle hauptsächlich an der Oberfläche des Materials und weniger in den Poren stattfindet. Dies ist ein Hinweis auf sehr kleine Poren, in welchen die Adsorption von Stickstoff bei 77 K kinetisch gehemmt ist.

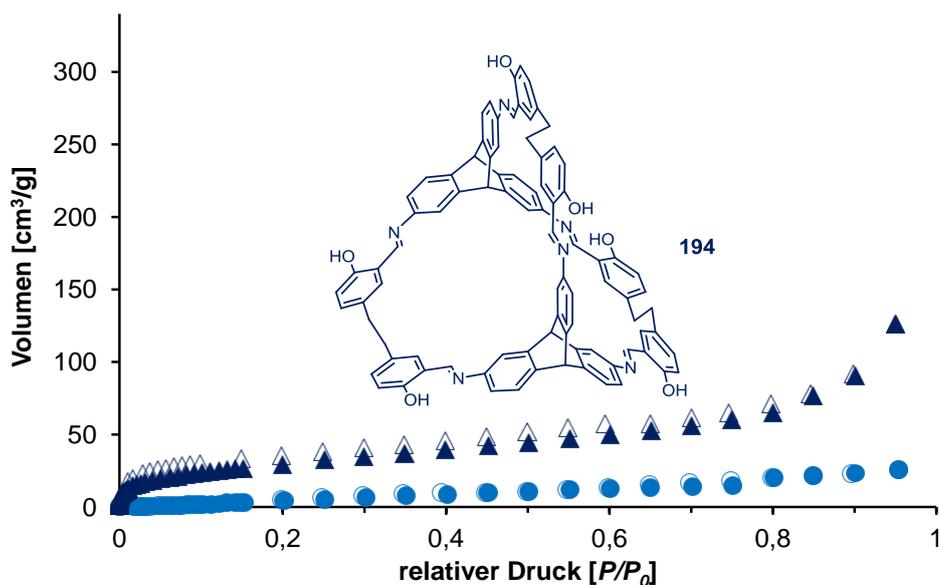


Abbildung 74: Stickstoffadsorptions- (gefüllte Symbole) und Stickstoffdesorptionsisothermen (offene Symbole) der kristallinen Käfigverbindung **194** (hellblaue Kreise) und des amorphen Materials von **194** (blaue Dreiecke), gemessen bei einer Temperatur von 77 K.

Die Stabilität der Verbindung **194**^{krist} wurde durch identische ¹H-NMR und MALDI-TOF Massenspektren vor und nach der Stickstoffsorptionsmessung belegt. Bei den Pulverröntgendiffraktogrammen verhält es sich anders (Abbildung 75). Die Struktur des Materials ist wahrscheinlich unter den verwendeten Bedingungen (300 °C) zur Entfernung des Lösungsmittels nicht stabil, somit resultiert eine Phasenumwandlung zu einem anderen kristallinen Polymorph, da die PXRDs vor und nach der Stickstoffsorptionsmessung verschieden sind. Auffällig ist, dass die Reflexe sowohl vor als auch nach der Sorptionsmessung zwar eine ähnliche Verschiebung haben, dennoch wurden aus einem Reflex wie bei $2\theta = 10.23^\circ$, 15.31° , 20.82° und 22.41° jeweils mehrere Reflexe (z. B. $2\theta = 10.07^\circ$ und 10.36°). Ein weiterer Hinweis, dass das kristalline Material von **194**^{krist} bei veränderten Bedingungen zu einer Phasenumwandlung neigt, ist durch den Vergleich des kalkulierten PXRDs aus der Einkristallröntgenkristallstruktur mit den gemessenen Diffraktogrammen gegeben, weil sie keine Gemeinsamkeiten aufweisen.

Die spezifische Oberfläche hängt bei den [4+6]-Käfigverbindungen **47**, **99**, **101** und **102** meist stark von der Polymorphie des Materials ab. So kann sich die Stickstoffsorptionsfähigkeit zwischen kristallinen Polymorphen oder zwischen kristallinem und amorphem Material sehr unterscheiden. Daher wurde das Material von **194** in THF in Lösung gebracht und mit *n*-Pentan präzipitiert, wodurch ein amorphes Material von **194**^{am} erhalten wurde, wie das PXRD belegt (Abbildung 75a). Die anschließende Stickstoffsorptionsmessung ergibt für **194**^{am} mit $101 \text{ m}^2/\text{g}$ eine etwas höhere BET-Oberfläche als für das kristalline Material. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits von Cooper beschrieben, dass eine durch Gefriertrocknen erhaltene amorphe Probe mehr Stickstoff aufnimmt als die kristalline Verbindung. Die höhere Aufnahmekapazität beruht

auf der Vergrößerung der Porengrößenverteilung durch die ineffiziente Packung der Käfigmoleküle.^[73] Trotzdem findet die Adsorption der Stickstoffmoleküle nach der *t*-Plot Analyse sowohl im amorphen **194^{am}** als auch im kristallinen Material **194^{krist}** hauptsächlich an der äußeren Oberfläche des Materials und nicht in den Poren statt. Der Verlauf der Isotherme, die als Typ II Isotherme beschrieben werden kann, bestätigt diesen Sachverhalt.

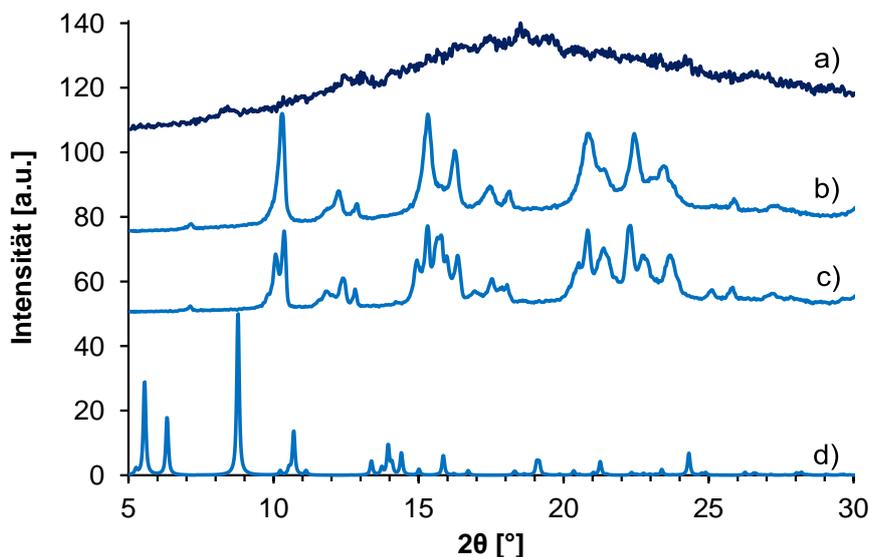


Abbildung 75: PXRD des Materials der Käfigverbindung **194**. a) Präzipitiertes Material aus *n*-Pentan; b) kristallisiertes und bei RT im Vakuum getrocknetes Material (vor der Stickstoffsorptionsmessung); c) Material bei 300 °C im Vakuum getrocknet (nach der Stickstoffsorptionsmessung) und d) berechnet aus der Kristallstruktur von **194**.

Die Käfigverbindung **195** hat ein vergleichbares Hohlraumvolumen im Käfiginneren wie **194**, allerdings mit dem Unterschied, dass die Verbindung durch die Acetylengruppe anstelle der Ethylengruppe rigider ist. Dadurch sollten die Hohlräume bei der Lösungsmittelentfernung stabil und zugänglich bleiben. In Abbildung 76 sind die Isothermen der Stickstoffsorptionsmessung des kristallisierten Materials von **195** abgebildet. Sowohl die Adsorptions- als auch die Desorptionsisotherme zeigen einen ähnlichen Verlauf wie das amorphe Material von **193**. Es ist ein stufenweiser Anstieg vorhanden bis zu einem maximal adsorbierten Volumen bei $P/P_0 = 0.95$ von $V_{max} = 152 \text{ cm}^3/\text{g}$, das nur halb so groß im Vergleich zu den Käfigverbindungen **192** und **193**, jedoch höher als bei **194** ist. In der anschließenden Untersuchung der Morphologie des Materials stellte sich heraus, dass das kristalline Material während der Entfernung des Lösungsmittels kollabiert ist und sich ein amorphes Polymorph ausgebildet hat (Abbildung 77). Daher wird angenommen, ähnlich wie für das Material von **193**, dass die Ursache für die Adsorptionssprünge möglicherweise eine druckinduzierte Öffnung von Poren durch eine minimale Vergrößerung des Hohlraumvolumens oder eine Neuordnung der Moleküle im Festkörper ist, wodurch Poren für Stickstoffmoleküle zugänglich werden. Die berechnete spezifische BET-Oberfläche, ausgehend

von der Adsorptionsisotherme, ergibt schließlich einen Wert von $SO_{\text{BET}} = 35 \text{ m}^2/\text{g}$ und ausgehend von der Desorptionsisotherme wird ein höherer Wert von $SO_{\text{BET}} = 432 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten (Tabelle 8).

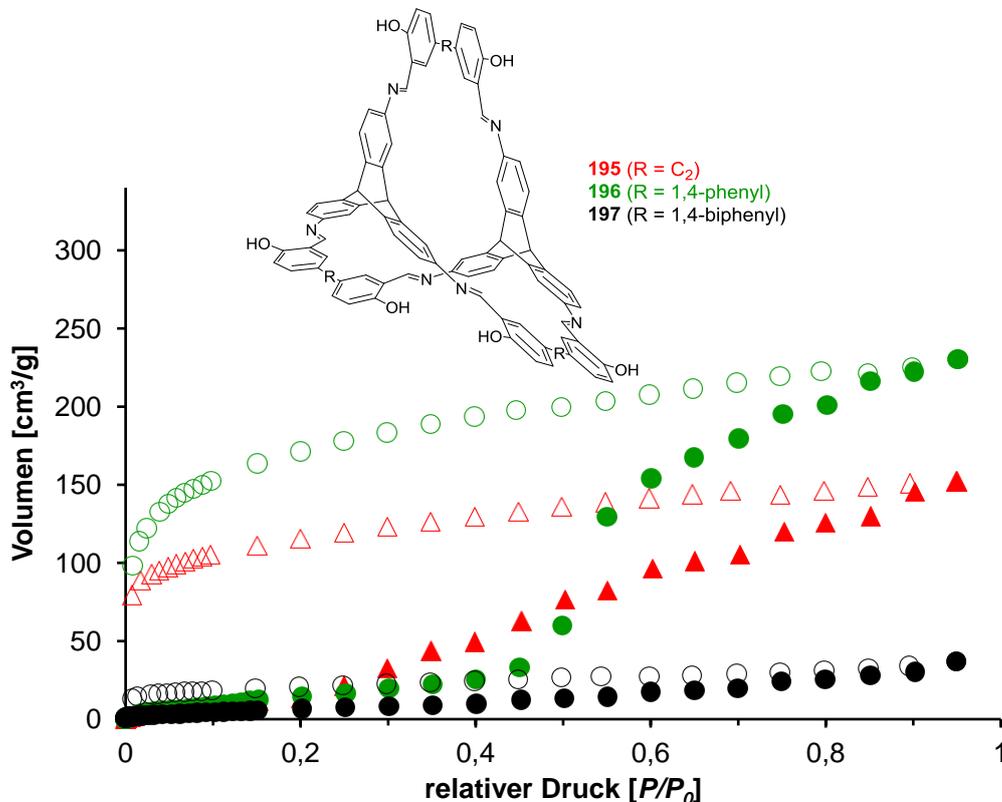


Abbildung 76: Stickstoffadsorptions- (gefüllte Symbole) und Stickstoffdesorptionsisothermen (offene Symbole) der Käfigverbindungen **195** (rote Dreiecke), **196** (grüne Kreise) und **197** (schwarze Kreise), gemessen bei 77 K.

Im Fall der Verbindung **196** mit Terphenyleinheiten ist die Diffusionsbarriere bereits deutlich ausgeprägt, bevor eine Adsorption überhaupt möglich ist (Abbildung 76). Erst ein Druck von $P/P_0 = 0.45$ bewirkt eine Veränderung im Molekül, mit welcher eine Adsorption in den Poren stattfinden kann.^[130-131] Diese Veränderung findet wahrscheinlich an dem zentralen aromatischen Benzolring der Terphenyleinheit statt. Ab einem Druck von $P/P_0 = 0.45$ verändert sich die Orientierung des Ringes, so dass Gasmoleküle in die geöffneten Poren eindringen können, was durch den rapiden Anstieg des adsorbierten Volumens sichtbar wird. Bei $P/P_0 = 0.95$ wird ein maximales Stickstoffvolumen von $V_{\text{max}} = 230 \text{ cm}^3/\text{g}$ adsorbiert. Die Desorptionskurve verläuft erneut – wie schon bei den [2+3]-Käfigverbindungen **193** und **194** – wie eine Typ I Isotherme, woraus eine große Hysterese resultiert. Solche starken Hysteresen werden sonst meist nur in flexiblen MOFs beobachtet.^[133] Die aus der Adsorptionsisotherme kalkulierte BET-Oberfläche ist mit $41 \text{ m}^2/\text{g}$ vergleichbar mit den Werten von **195**, dagegen erhält man aus der Desorptionsisotherme eine BET-Oberfläche von $626 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Porenvolumen beträgt nach der NLDFT-Methode $V_{\text{pore}} = 0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ und hat damit den größten Wert der [2+3]-Käfigverbindungen (Tabelle 8). Der Verlauf der Isothermen von **196** wurde durch mehrere unabhängige

Stickstoffsorptionsmessungen bestätigt. Im Pulverdiffraktogramm sind nach der Sorptionsmessung bei **196** noch Reflexe bei 2θ -Werten zwischen $15\text{-}25^\circ$ zu erkennen, was auf eine gewisse Orientierung der Käfigmoleküle schließen lässt. Dennoch weist das Material hauptsächlich amorphe Anteile auf (Abbildung 77).

Zuletzt wurde das Stickstoffsorptionsverhalten von **197**, der Käfigverbindung mit dem größten Hohlraumvolumen im Käfiginneren, näher untersucht (Abbildung 76). Das Material weist nur eine sehr geringe Stickstoffadsorption auf, die vergleichbar ist mit der kristallinen Käfigverbindung **194**. Die Adsorption findet hauptsächlich an der Oberfläche des Materials und nicht in den Poren statt. Möglicherweise ist die Stickstoffsorption, wie bei **194**, bei 77 K kinetisch gehemmt und der kinetische Durchmesser des Stickstoffmoleküls ist mit 3.64 \AA zu groß für die im Material vorliegenden Poren bzw. es ist eine größere Aktivierungsenergie nötig, um die Barriere zur freien Zugänglichkeit zu den Poren zu überwinden.^[134] Das Material der Käfigverbindung **197** bleibt im Gegensatz zu den kollabierten Verbindungen **195** und **196** während der Entfernung des Lösungsmittels stabil und es lässt sich keine Veränderung des kristallinen Materials vor und nach der Stickstoffsorptionsmessung erkennen (Abbildung 77). Auffällig ist, dass bei der Stickstoffsorptionsmessung ausschließlich der amorphen Verbindungen **193**, **195** und **196** eine große Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme gefunden wurde. Hier scheint es einfacher, durch Druck eine Veränderung im Molekül oder in der Anordnung der Moleküle im Festkörper zu bewirken als im kristallinen Zustand.

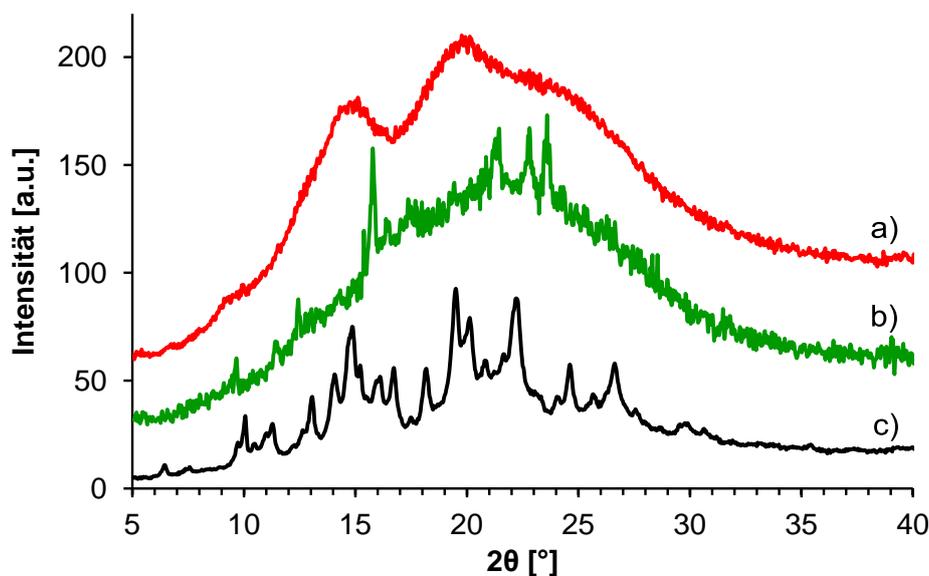


Abbildung 77: PXRD nach der Stickstoffsorptionsmessung der Materialien der Käfigverbindungen a) **195**, b) **196** und c) **197**.

Wie die Ergebnisse der Stickstoffsorptionen der [2+3]-Käfigverbindungen zeigen, kann aus einem größeren Hohlraumvolumen im Käfiginneren nicht direkt auf eine größere Stickstoffadsorptionskapazität gefolgert werden. Weitere Faktoren wie die Morphologie (amorph oder kristallin) oder die Flexibilität des Käfiggerüsts haben einen entscheidenden Einfluss auf die adsorbierte Stickstoffmenge.

3.5.4 Adsorptionsverhalten der Käfigverbindungen gegenüber anderen Gasen wie CO₂, CH₄ und H₂

Neben der Stickstoffsorption für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Käfigverbindungen wurden noch weitere Gase – wie Kohlenstoffdioxid, Methan und Wasserstoff – bei verschiedenen Bedingungen adsorbiert. Für diese Gase stehen die Gesichtspunkte der Speicherung und Trennung/Aufreinigung von Gasgemischen, also der selektiven Adsorption, im Vordergrund.^[134] Bei der Trennung von Gasgemischen ist es wichtig, die physikalischen Eigenschaften der zu adsorbierenden Gase, wie die Größe und Form des Moleküls sowie die Polarisierbarkeit, das Dipolmoment und das Quadrupolmoment, zu kennen.^[131d] In Tabelle 9 sind dazu die wichtigsten Werte für N₂, CO₂, CH₄ und H₂ aufgelistet. Neben den verschiedenen kinetischen Durchmessern der Gasadsorbate mit CO₂ als kleinstem Molekül (3.3 Å) ist beispielsweise ein weiterer Unterschied, dass das polare Kohlenstoffdioxid im Gegensatz zum unpolaren Methan ein Quadrupolmoment besitzt, wodurch es elektrische Wechselwirkungen zum Adsorbens aufbauen kann.

Tabelle 9: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Gase.^[131d]

Adsorbat	Siedepunkt [K]	kinetischer Durchmesser [Å]	Polarisierbarkeit ·10 ²⁵ [cm ³]	Quadrupolmoment ·10 ²⁶ [esu ^[a] cm ²]
N ₂	77.35	3.64	17.403	1.52
CO ₂	216.55	3.3	29.11	4.30
CH ₄	111.66	3.758	25.93	0
H ₂	20.27	2.827-2.89	8.042	0.662

[a]: esu = elektrostatische Einheit

Von besonderem Interesse ist die Abtrennung und Lagerung von Kohlenstoffdioxid (engl.: carbon capture and sequestration, CCS), das bei der Nutzung fossiler Brennstoffe in Kohlekraftwerken entsteht.^[134-135] Erdgas besteht typischerweise aus 80-95% Methan und ist mit Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und anderen Gasen verunreinigt. Da aber Methan immer mehr aus Deponiegasen

gewonnen wird, wird auch eine effiziente Abtrennung von CO₂ zunehmend wichtiger. Es befindet sich zwischen 40-60% an CO₂ in den verwendeten Deponiegasen.^[136] Für die Trennung der CO₂/CH₄-Gemische als auch der CO₂/N₂-Gemische werden am häufigsten wässrige Aminlösungen als Adsorbentien eingesetzt. Dabei wird das Kohlenstoffdioxid als Carbamat an primäre und sekundäre Amine und durch eine basenkatalysierte Hydratisierung als Hydrogencarbonat an tertiäre Amine gebunden.^[137] Weitere Möglichkeiten der Abtrennung von CO₂ stellen Membrane und die Adsorption an porösen Feststoffen, zu welchen neben Zeolithen, MOFs, COFs, organischen Polymeren oder Metalloxiden auch diskrete Käfigverbindungen zählen, dar.^[134-135] Die CO₂-Emission soll durch die Abscheidung und Speicherung von CO₂ mit solchen Materialien um bis zu 80-90% verringert werden.^[134]

Bei Wasserstoff steht die Speicherung und die Verwendung als Energieträger an erster Stelle. Dabei ist gerade die Speicherung dieses Gases ein Problem. Der Aufwand, das Gas zu verflüssigen und zu lagern, ist wegen des Siedepunktes bei 20.27 K sehr hoch. Dadurch ist die Komprimierung des Gases bei Raumtemperatur mit Drücken von 35.5 bis 71 MPa in neuartigen Tanks aus Leichtgewichtsmaterialien weit verbreitet. Im Weiteren sind Metallhydride und auch mikroporöse Materialien wie MOFs von Interesse.^[138] Sowohl metallorganische als auch kovalent organische Netzwerke und Polymere sind bereits bezüglich der Speichermöglichkeiten und Trennung von N₂, CO₂, CH₄ und H₂, sowie anderer Gase gut untersucht. Dagegen gibt es von diskreten mikroporösen Materialien nur wenige Daten. Da inzwischen die spezifischen Oberflächen von diskreten Molekülen sogar Werte über 3000 m²/g erreicht haben,^[42] können sie als gleichwertige Konkurrenten von MOFs, COFs oder Polymeren betrachtet werden. Aus diesem Grund wurde nicht nur die Stickstoffsorption der Materialien, sondern auch das Adsorptionsverhalten anderer Gase untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss der Polarität der Kavität im Käfiginneren durch die Bestimmung der Adsorptionswärme bei der Kohlenstoffdioxid- und Methanadsorption näher analysiert.

Die [4+6]-Käfigverbindung **47^{RT}** adsorbiert mit 5.6 mmol Wasserstoff pro Gramm bei 77 K und 1 bar etwas mehr als **146** mit 4.6 mmol Wasserstoff pro Gramm (Abbildung 78, Tabelle 10). Für **47^{RT}** entspricht dies einer Aufnahme von 1.1 Gew.-% und für **146** von 0.9 Gew.-%. Diese Werte sind ähnlich denen der diskreten Käfigverbindungen CC2, CC3 oder CC9, die von Cooper et al.^[70a, 70b] beschrieben wurden, sie sind aber höher als für die porösen TTEB-Kristalle^[53] mit 3.9 mmol/g, die bei einem Druck von 10 bar ermittelt wurden. Zudem sind die Werte vergleichbar mit der Wasserstoffaufnahmekapazität von kovalent organischen Gerüstverbindungen bei 1 bar und 77 K.^[139] Die höchsten beschriebenen Werte von diskreten Molekülen für die Wasserstoffaufnahme stammen von der Käfigverbindung CC4' von Cooper^[70c] mit 9.49 mmol/g bei 1.2 bar

(1.9 Gew.-%) und der Verbindung TTBI, einem extrinsisch porösen Molekülkristall aus unserer Arbeitsgruppe^[58] mit einer Aufnahme von 10.8 mmol/g, was 2.2 Gew.-% entspricht.

Eine mögliche Anwendung für Wasserstoff ist der Einsatz als Treibstoff in Autos. Jedoch werden mindestens 4 kg an Wasserstoff für eine Strecke von einigen hundert Kilometer benötigt.^[139]

Daher wurde von der U.S. Behörde für Energy (Department of Energy, DOE) für 2015 das Ziel ausgegeben, dass dafür Materialien benötigt werden, die 5.2 Gew.-% und 40 g H₂/L bei einem maximalen Druck von 100 bar und einer Minimaltemperatur von -30 °C speichern können.^[139-140]

Sowohl Käfigverbindungen, MOFs als auch andere Materialien erreichen diese Vorgaben bisher nicht.^[140]

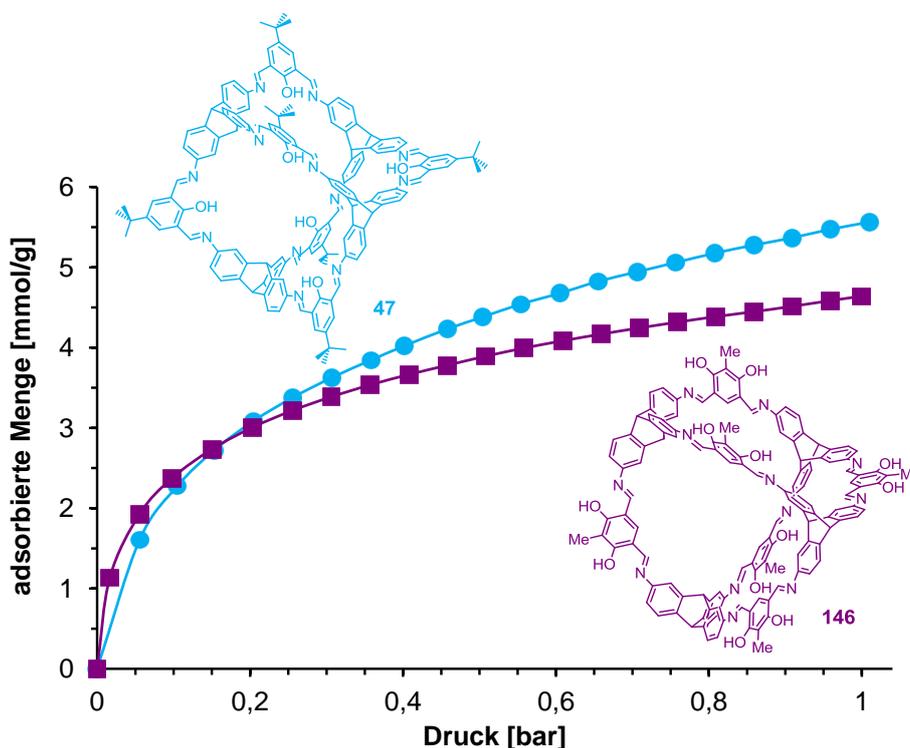


Abbildung 78: H₂-Adsorptionsisothermen der [4+6]-Käfigverbindungen **47^{RT}** (blau) und **146** (violett) bei 77 K.

Für die Adsorption von CO₂ und CH₄ wurden neben den beiden [4+6]-Käfigverbindungen **47^{RT}** und **146** auch das kristalline Polymorph **47^{krist}** und die beiden kleineren [2+3]-Käfigverbindungen **192** und **194^{krist}** untersucht. Bei einem Druck von 1 bar und 273 K wurden für die [4+6]-Käfigverbindung **47^{RT}** eine CO₂-Adsorption von 2.1 mmol/g und für das aus DMSO kristallisierte Polymorph **47^{krist}** 2.6 mmol/g erhalten, was 9.3 Gew.-% und 11.8 Gew.-% an adsorbiertem CO₂ entspricht (Abbildung 79, Abbildung 81a, Tabelle 10). Dabei ist die höhere CO₂-Aufnahme des Polymorphs **47^{krist}** mit der wesentlich höheren Oberfläche im Gegensatz zu **47^{RT}** zu erklären (SO_{BET} = 2071 m²/g gegenüber 1377 m²/g). Diese Werte sind wiederum vergleichbar mit den CO₂-Aufnahmekapazitäten der [4+6]-Käfigverbindungen CC2 und CC3^[70a], jedoch um den Faktor zehn größer als die beschriebenen Käfigverbindungen ZC der Gruppe von Zhang^[64-65] (Tabelle 10).

Deutlich höhere CO₂-Aufnahmekapazitäten zeigen die kleineren kristallinen [2+3]-Käfigverbindungen **192** und **194^{krist}**. Die rigide Verbindung **192** adsorbiert bei 298 K und 1 bar 2.7 mmol/g (11.9 Gew.-%) und die flexible Verbindung **194^{krist}** sogar 3.3 mmol/g (14.4 Gew.-%). Interessanterweise adsorbiert **194^{krist}** mehr CO₂ als **192**, obwohl angenommen wurde, dass die flexible Käfigverbindung **194^{krist}** aufgrund der Stickstoffsorptionsergebnisse bei 77 K nicht porös ist. Dies bekräftigt die Annahme der kinetischen Hemmung der Stickstoffadsorption bei 77 K des Materials von **194^{krist}**. Ein Grund dafür ist der etwas kleinere kinetische Durchmesser von CO₂ mit 3.3 Å im Gegensatz zu 3.64 Å von N₂, weshalb das Kohlenstoffdioxid in kleinere Poren als Stickstoff eindringen kann.

Die sehr hohe Adsorption von CO₂ im amorphen Material von **146** mit 3.3 mmol/g oder 14.8 Gew.-% bei 273 K und 1 bar lässt sich durch die günstigen elektrostatischen Wechselwirkungen von CO₂ mit den Hydroxylgruppen erklären (Abbildung 79, Tabelle 10).^[134] Obwohl die spezifische BET-Oberfläche von **146** nur etwa halb so groß ist wie bei **47^{krist}**, ist die CO₂-Aufnahmekapazität deutlich erhöht. Dies begründet sich wahrscheinlich auf der doppelten Anzahl an Hydroxylgruppen im Molekül **146** im Gegensatz zu **47^{krist}**, womit das Material polarer wird und somit mehr CO₂ adsorbieren kann. Beim Vergleich der Kohlenstoffdioxidadsorption mit literaturbekannten Materialien übertrifft **146** alle bisherigen Werte von amorphen porösen Verbindungen, gebildet aus diskreten Molekülen. So adsorbiert das amorphe Cucurbit[7]uril nur 10 Gew.-% bei 1 bar und 297 K^[49c] und Noria 11 Gew.-% bei 30 bar und 298 K.^[61] Nur der TTBI-Kristall besitzt als Vertreter der diskreten Moleküle mit 15.9 Gew.-% unter denselben Bedingungen eine höhere CO₂-Aufnahmekapazität.^[58] Außerdem weisen die meisten mikroporösen organischen Polymere bei 1 bar und 273 K eine geringere CO₂-Aufnahme als **146** auf. Noch größere Unterschiede finden sich bei 298 K zwischen der [2+3]-Käfigverbindung **194^{krist}** und bei porösen Polymeren. Hier sind die Aufnahmekapazitäten der Polymere jeweils kleiner als 3 mmol/g (**194^{krist}** adsorbiert 3.3 mmol/g).^[141] Ebenfalls können die dargestellten Käfigverbindungen **47**, **146**, **192** und **194^{krist}** mit CO₂-Adsorptionskapazitäten von MOFs bei Standardbedingungen konkurrieren und übertreffen beispielsweise die Aktivkohle Norbit RB2^[142] mit 2.5 mmol/g bei 298 K und 1 bar.^[143] Allerdings finden sich bei den MOFs auch Verbindungen, welche über 8 mmol/g CO₂ bei 298 K und 1 bar adsorbieren können.^[144]

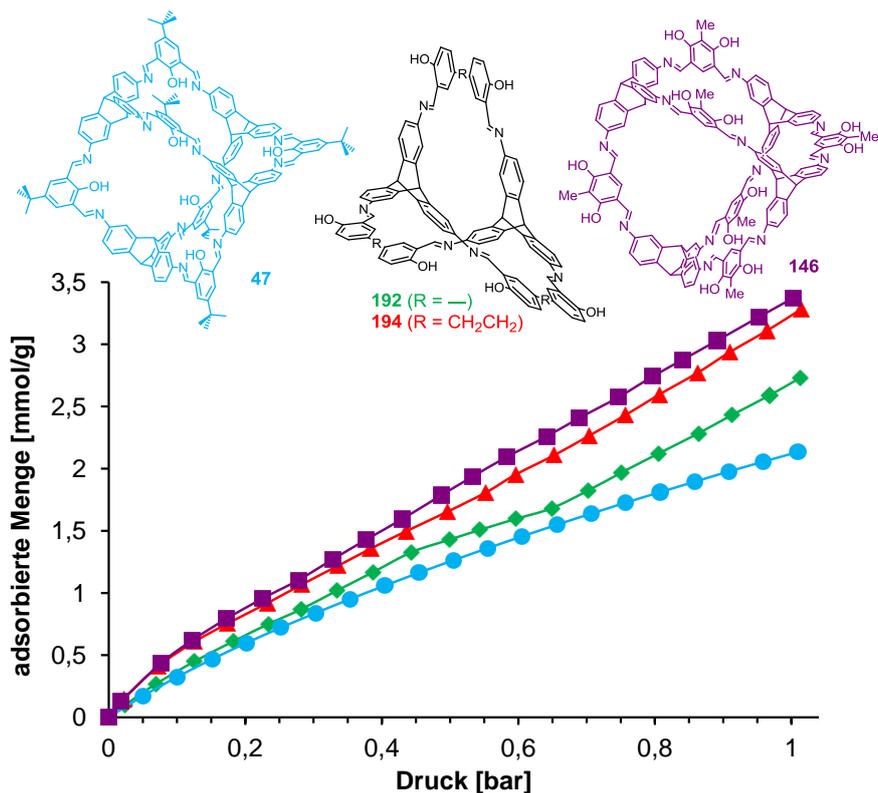


Abbildung 79: CO₂-Adsorptionsisothermen der [4+6]-Käfigverbindungen **47^{RT}** (blau) und **146** (violett) bei 273 K sowie der [2+3]-Käfigverbindungen **192** (grün) und **194^{krist}** (rot) bei 298 K.

Um Informationen über das Material hinsichtlich des Adsorptionsverhaltens gegenüber unpolaren Gasen zu erhalten, wurde zudem die Methanadsorption bei den verschiedenen Käfigverbindungen **47**, **146**, **192** und **194^{krist}** untersucht. Hierbei ist der Unterschied zwischen den Käfigverbindungen **47**, **146** und **192** nur sehr gering. Sie adsorbieren 0,6 bis 0,7 mmol Methan pro Gramm bei 1 bar und 273 K oder 298 K für **192**, was 0,9 bis 1,1 Gew.-% entspricht. Erneut ist die Aufnahme von **47^{krist}** etwas größer als die des Polymorphs **47^{RT}** (Abbildung 80, Abbildung 81b und Tabelle 10). Die geringste CH₄-Aufnahmekapazität zeigt die flexible [2+3]-Käfigverbindung **194^{krist}** mit nur 0,2 mmol/g oder 0,5 Gew.-% bei 1 bar und 298 K. Neben dem größeren kinetischen Durchmesser des Methanmoleküls von 3,758 Å im Vergleich zu 3,3 Å für das CO₂-Molekül stellt das fehlende Quadrupolmoment einen weiteren Grund für die geringere Aufnahme von Methan dar (Tabelle 9). Dadurch können sich im Fall von CO₂ günstige Wechselwirkungen ausbilden, die zu einer erhöhten Aufnahmekapazität führen.^[134] Anders als bei den hier gezeigten Käfigverbindungen **47**, **146**, **192** und **194^{krist}** sind in den Käfigverbindungen CC2 und CC3 der Arbeitsgruppe Cooper keine Hydroxylgruppen vorhanden, wodurch sich einerseits die geringere CO₂-Aufnahme als auch andererseits die deutlich höhere Methanadsorptionskapazität von bis zu 1,5 mmol/g für CC3 erklären lässt (Tabelle 10).^[70a]

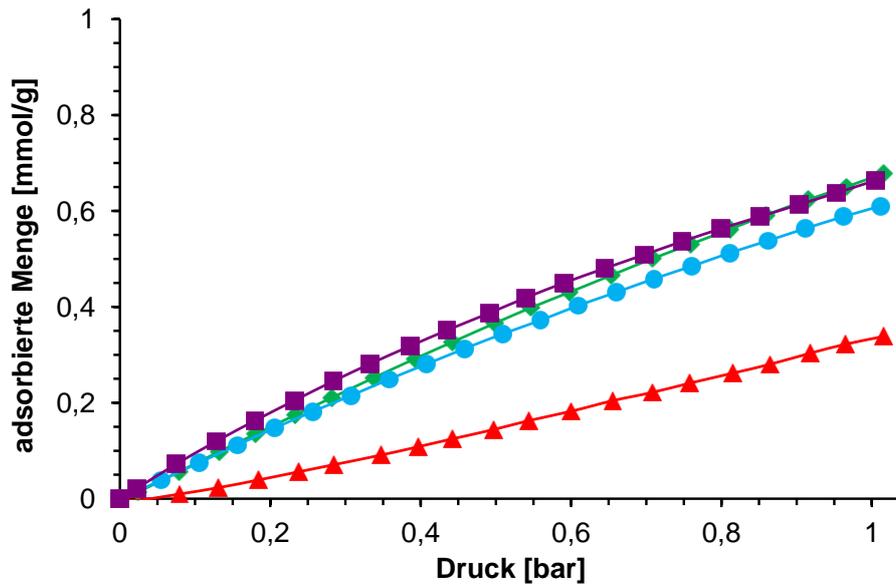


Abbildung 80: CH₄-Adsorptionsisothermen der [4+6]-Käfigverbindungen **47^{RT}** (blau) und **146** (violett) bei 273 K sowie der [2+3]-Käfigverbindungen **192** (grün) und **194^{krist}** (rot) bei 298 K.

Beim Vergleich der absoluten Werte der CO₂- und CH₄-Gasadsorption fällt auf, dass bei beiden Polymorphen von **47** zehnmal mehr Kohlenstoffdioxid als Methan adsorbiert wird. In einem Gemisch aus beiden Gasen sollte es dadurch möglich sein Methan anzureichern. Bei der [4+6]-Käfigverbindung **146** sind die Werte der CO₂-Adsorption um das 16-fache gegenüber der CH₄-Adsorption erhöht und bei der flexiblen [2+3]-Käfigverbindung **194^{krist}** sogar um das 29-fache. Gegenüber anderen porösen diskreten Molekülen ist dieser Unterschied zwischen den Werten der CO₂- und CH₄-Gasadsorption sehr hoch. Sogar bei TTBI ist die CO₂-Aufnahme nur um das zehnfache gegenüber der CH₄-Aufnahme erhöht, obwohl das Material die höchsten absoluten Werte für die Adsorptionen aufweist. Bei den Käfigverbindungen CC2 und CC3 fällt das Verhältnis der CO₂-Adsorption gegenüber der CH₄-Adsorption mit 7:1 bzw. 4:1 noch geringer aus.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Adsorption verschiedener Gase bei unterschiedlichen Käfigverbindungen

Verbindung	Adsorbierte Menge (Gew-%) bei 1 bar [mmol/g]					ΔH_{ads} [kJ/mol]	
	CO ₂	CO ₂	CH ₄	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄
	273 K	283 K	263 K	273 K	77 K		
47^{RT}	2.1 (9.3)	– ^[a]	– ^[a]	0.6 (0.9)	5.6 (1.1)	– ^[a]	– ^[a]
47^{krist}	2.6 (11.8)	2.1 (9.3)	0.9 (1.5)	0.7 (1.1)	– ^[a]	60.6	40.7
120^{krist}	2.5 (11.0)	1.9 (8.4)	0.7 (1.2)	0.6 (0.9)	– ^[a]	12.2	36.1
146	3.3 (14.8)	– ^[a]	– ^[a]	0.6 (0.9)	4.6 (0.9)	– ^[a]	– ^[a]
192	2.7 ^[b] (11.9)	– ^[a]	– ^[a]	0.6 ^[b] (0.9)	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]
194^{krist}	3.2 ^[b] (14.4)	– ^[a]	– ^[a]	0.3 ^[b] (0.5)	5.9 (1.1)	– ^[a]	– ^[a]
CC2^[70a]	3.0 (13.2)	– ^[a]	– ^[a]	1.1 (1.7)	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]
CC3^[70a]	2.5 (11.0)	– ^[a]	– ^[a]	1.5 (2.4)	5.0 (1.0)	– ^[a]	– ^[a]
CC4^[70c]	1.5 ^[d] (6.6)	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	9.5 ^[e] (1.2)	– ^[a]	– ^[a]
CC9^[70b]	1.9 (8.4)	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	3.5 (0.7)	– ^[a]	– ^[a]
ZC^[65a]	0.2 ^[b] (0.8)	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]
TTBI^[58]	3.6 (15.8)	– ^[a]	– ^[a]	0.9 (1.5)	10.8 (2.2)	– ^[a]	– ^[a]
TTEB^[57]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	3.9 ^[f] (0.7)	– ^[a]	– ^[a]
Noria^[61]	2.5 ^[g] (11.0)	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]
CB[7]^[49c]	2.3 ^[h] (10.1)	– ^[a]	– ^[a]	0.2 ^[h] (0.4)	– ^[a]	40.0	– ^[a]
Norbit							
RD2^[143]	2.5 ^[b] (11.0)	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]	– ^[a]
MIL-100^[145]	2.1 ^[i] (9.3)	– ^[a]	– ^[a]	0.2 ^[i] (0.4)	– ^[a]	62	19

[a]: keine Angabe. [b]: gemessen bei 298 K. [d]: gemessen bei 293 K. [e]: bei 1.2 bar. [f] bei 10 bar. [g]: gemessen bei 30 bar und 298 K. [h]: 297 K. [i]: gemessen bei 303 K, Werte sind aus der Graphik der Literaturstelle [141] entnommen.

Die hohen Kohlenstoffdioxidaufnahmen der Käfigverbindungen **47**, **146**, **192** und **194^{krist}** sind wahrscheinlich auf den Einfluss der Hydroxylgruppen zurückzuführen. Um diese Annahme zu bestätigen, wurden die Adsorptionswärmen der Käfigverbindungen **47^{krist}** mit Hydroxylgruppen im Käfiginneren und **120^{krist}** mit Methoxygruppen anstelle der Hydroxylgruppen ermittelt. Dafür wurde zunächst die Gasadsorption von CO₂ und CH₄ bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wobei bei höherer Temperatur die Aufnahmekapazität geringer ausfällt (Abbildung 81a, b). Aus diesen Werten wurden anschließend mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung (Gl. 40) die Adsorptionswärmen berechnet:^[146]

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (40)$$

Mit der Annahme, dass die Verdampfungsenthalpie unabhängig von der Temperatur ist, erhält man:

$$\frac{\ln p_2}{\ln p_1} = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (41)$$

mit p_1 und T_1 als Ausgangszustand und p_2 und T_2 als Endzustand bei gleichem Volumen. R steht für die Gaskonstante und ΔH_{ads} für die Adsorptionswärme.^[119] In Abbildung 81c, d sind die berechneten Adsorptionswärmern der Käfigverbindungen beider Gase dargestellt. Dispersionswechselwirkungen spielen bei der Adsorption von Gasmolekülen die wichtigste Rolle, insbesondere wenn es sich um kovalente organische Materialien handelt.^[147] Deswegen ist der Einfluss der Oberfläche und der Porengröße bei der Adsorption von unpolaren Gasen wie Methan groß. Daher ähnelt sich der erhaltene Kurvenverlauf für die Adsorptionswärme von Methan für **47^{krist}** und **120^{krist}** mit $\Delta H_{ads} = 40.7$ kJ/mol für **47^{krist}** und $\Delta H_{ads} = 36.1$ kJ/mol für **120^{krist}** sehr (Tabelle 10). Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass für die Adsorption von Methan nur Dispersionswechselwirkungen verantwortlich sind. Die leicht erhöhte CH₄-Aufnahmekapazität von **47^{krist}** (0.7 mmol/g bei 273 K und 1 bar) gegenüber **120^{krist}** (0.6 mmol/g) unter gleichen Bedingungen ist auf die höhere spezifische Oberfläche von **47^{krist}** zurückzuführen. Wie schon erwähnt, wird die Adsorption von CO₂, einem polaren Gas, zusätzlich durch günstige Wechselwirkungen unterstützt. In diesem Fall sollte es einen messbaren Effekt zwischen den Käfigverbindungen **47^{krist}** und **120^{krist}** geben, weil die Porenoberfläche von **47^{krist}** mit Hydroxylgruppen polarer ist als **120^{krist}** mit Methoxygruppen. In der Tat zeigen beide Verbindungen einen sehr unterschiedlichen Kurvenverlauf der Adsorptionswärme bei geringer Bedeckung. Die polarere Verbindung **47^{krist}** weist schon bei geringer Bedeckung ($V = 0.14$ cm³/g oder 0.015 Molekülen CO₂) einen sehr hohen Wert von $\Delta H_{ads} = 60$ kJ/mol auf, welcher bei steigender Bedeckung sehr schnell auf $\Delta H_{ads} = 25$ kJ/mol ($V = 0.8$ cm³/g oder 0.083 Molekülen CO₂) abfällt und sich schließlich zwischen $\Delta H_{ads} = 25$ -27 kJ/mol einpendelt. Für die weniger polare Verbindung **120^{krist}** wurde bei $V = 0.16$ cm³/g (0.016 Molekülen CO₂) im Gegensatz dazu eine sehr geringe Adsorptionswärme von $\Delta H_{ads} = 12$ kJ/mol erhalten, die bei steigender Bedeckung einen Wert von etwa $\Delta H_{ads} = 22$ kJ/mol erreicht. Der hohe Wert von $\Delta H_{ads} = 60$ kJ/mol für die Adsorptionswärme von CO₂ bei geringer Bedeckung des Materials **47^{krist}** kann wahrscheinlich damit erklärt werden, dass sich zusätzliche Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenstoffdioxidmolekül und der Hydroxylgruppe in Form einer Wasserstoffbrückenbindung ausbilden.^[148] Der schnelle Abfall der Adsorptionswärme bei **47^{krist}** erklärt sich damit, dass zunächst die Adsorptionsplätze mit der höchsten Affinität für CO₂ belegt werden, die wahrscheinlich in der Nähe der Hydroxylgruppen zu finden sind. Adsorptionsplätze mit einer geringeren Affinität werden erst bei höherem Volumen belegt.^[143] Bei 273 K und $P/P_0 = 0.99$ sind schließlich etwa 6 CO₂-Moleküle pro Käfig sowohl bei **47^{krist}** als auch bei **120^{krist}** vorhanden.

In der Literatur finden sich nur wenige Materialien mit einer so hohen Adsorptionswärme. Ein Beispiel ist die metallorganische Gerüstverbindung MIL-100 mit einer Adsorptionswärme von $\Delta H_{\text{ads}} = 62 \text{ kJ/mol}$. Llewellyn et al. erklären dies durch eine Koordination des CO_2 -Moleküls direkt an das lewis-saure Chrom(III)-ion.^[145] Materialien mit Adsorptionswärmen bis zu 90 kJ/mol finden sich bei der Flüssigkeit Monoethanolamin (MEA).^[143] Bei der Käfigverbindung 120^{krist} gibt es dagegen keine Möglichkeit für eine Wasserstoffbrückenbindung über die Hydroxylgruppe, was sich in dem niedrigen Wert für die Adsorptionswärme von $\Delta H_{\text{ads}} = 12 \text{ kJ/mol}$ widerspiegelt. Dieses Ergebnis zeigt, dass es nicht ausreicht, die Poren nur bezüglich der Oberfläche und des Porenvolumens einzustellen, sondern je nach Anwendung sind auch die funktionellen Gruppen sowie ein flexibles Gerüst, das selektiv Gase adsorbiert, von Bedeutung.

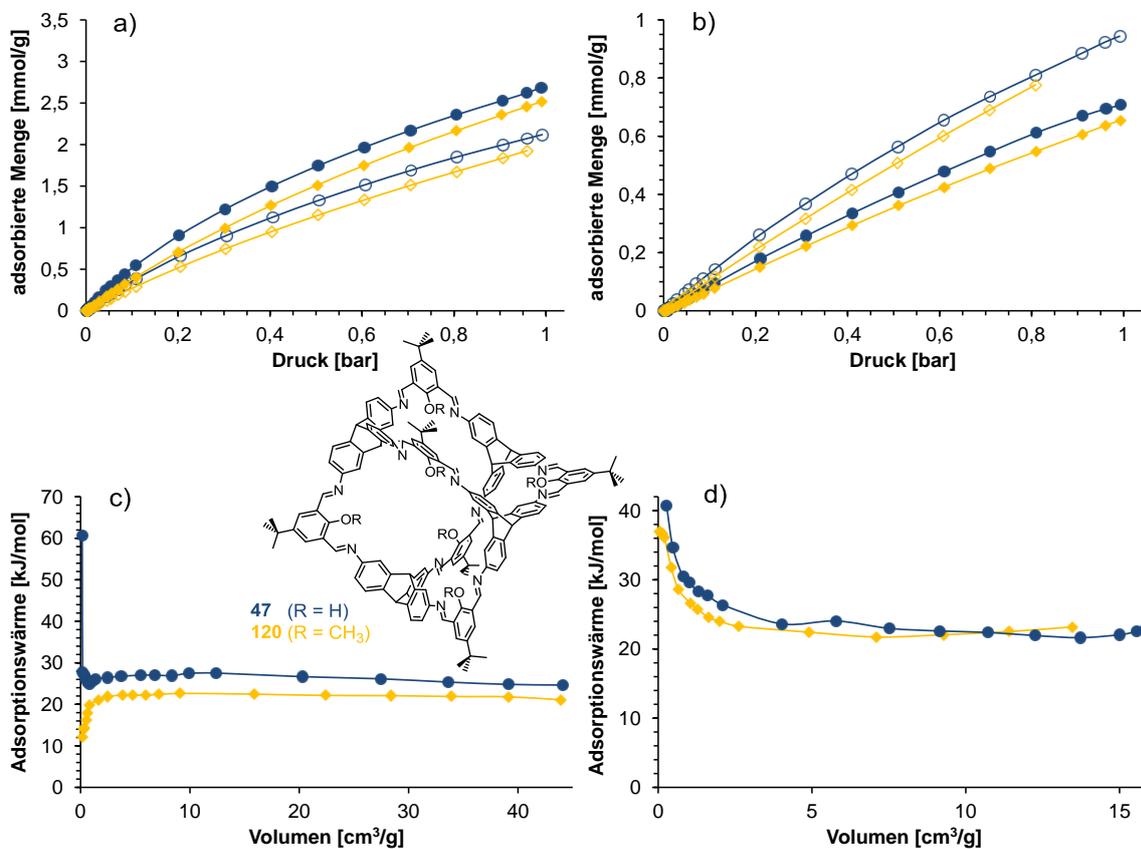
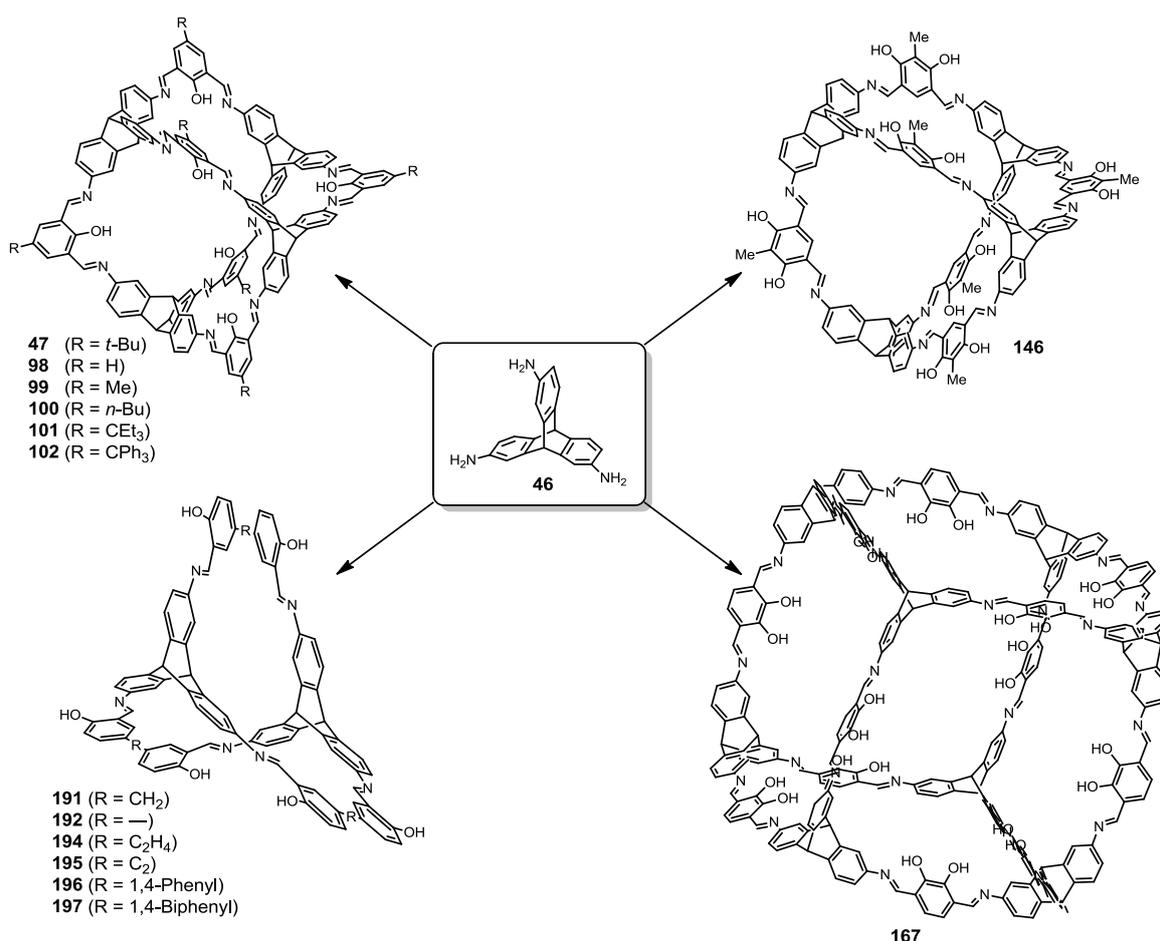


Abbildung 81: a) CO_2 -Adsorptionsisothermen der Käfigverbindungen 47^{krist} (blau) und 120^{krist} (gelb) bei 273 K (gefüllte Kreise) und 283 K (offene Kreise). b) CH_4 -Adsorptionsisothermen der Käfigverbindungen 47^{krist} (blau) und 120^{krist} (gelb) bei 273 K (gefüllte Kreise) und 263 K (offene Kreise). c) Adsorptionswärme von CO_2 bei unterschiedlicher Belegung von 47^{krist} (blau) und 120^{krist} (gelb). d) Adsorptionswärme von CH_4 bei unterschiedlicher Belegung von 47^{krist} (blau) und 120^{krist} (gelb).

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit schafft die Basis für den modularen Aufbau von porösen, kovalent verknüpften, diskreten Käfigverbindungen und deren Sorptionseigenschaften. Die Synthese der Käfigverbindungen erfolgte in einer Eintopf-Reaktion durch eine mehrfache Iminkondensation von Triaminotriptycen **46** mit unterschiedlich substituierten Dialdehyden. Je nach Wahl des eingesetzten Dialdehyds resultierten [2+3]-, [4+6]- oder [8+12]-Käfigverbindungen in guten Ausbeuten (Schema 57). Alle Käfigverbindungen besitzen in die Peripherie oder ins Käfiginnere orientierte Hydroxylgruppen, die einen stabilisierenden Effekt durch die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten Stickstoff hervorrufen. Die Bildung von Käfigverbindungen ohne Hydroxylgruppen wurde durch MALDI-TOF MS bestätigt, jedoch konnten die Verbindungen aufgrund der Labilität der Iminbindungen nicht isoliert werden.

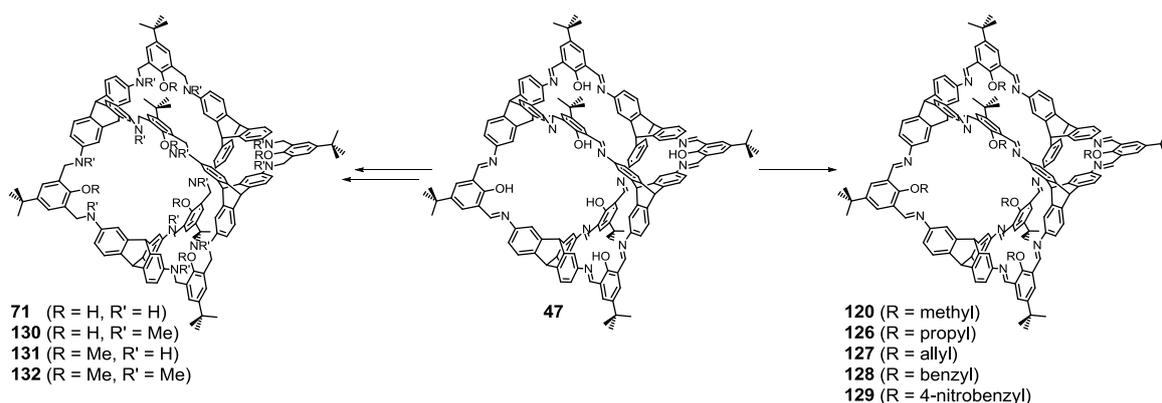


Schema 57: Modulare Synthese verschiedener Käfigverbindungen ausgehend von Triaminotriptycen **46**.

Die Stickstoffsorptionsmessungen der [4+6]-Käfigverbindungen **47**, **98-102**, **146** ergaben, dass die spezifische Oberfläche von der Morphologie des Materials – kristallin, amorph oder kugelförmig amorph – abhängig ist. Im kristallinen Material **99-102** wird die Stickstoffaufnahme zudem von der Größe der Substituenten in der Peripherie stark beeinflusst. Je voluminöser die Substituenten waren, desto geringer war aufgrund verschlossener Poren die Stickstoffaufnahme und somit die Oberfläche. Ein Spezialfall ist die [4+6]-Käfigverbindung **47** mit einer BET-Oberfläche von $S_{\text{O}_{\text{BET}}} = 2071 \text{ m}^2/\text{g}$. In dieser Arbeit ist dies der höchste Wert der synthetisierten Käfigverbindungen. Bei amorphen Materialien ist die spezifische Oberfläche dagegen unabhängig von den Substituenten in der Peripherie. Wichtiger ist die Größe der Kavität im Käfiginneren. Bei einem identischen Hohlraumvolumen (**99**, **101**, **102**) ist die adsorbierte Stickstoffmenge ebenfalls ähnlich und verändert sich je nach Vergrößerung des Volumens, wie bei **146**, oder je nach Verkleinerung (**126-129**) in derselben Weise.

Bei der Synthese der [2+3]-Käfigverbindungen wurde der Zusammenhang zwischen der Zunahme der Flexibilität der Bissalicylaldehyde und der Verringerung der Ausbeute der resultierenden Käfigverbindungen festgestellt. Durch Variation der Länge der Bissalicylaldehyde ließ sich das Hohlraumvolumen im Käfiginneren der [2+3]-Käfigverbindungen **192-197** im Bereich von 247 \AA^3 bis 513 \AA^3 einstellen. Allerdings erhöhte sich die spezifische Oberfläche der [2+3]-Käfigverbindungen im Gegensatz zu den [4+6]-Käfigverbindungen nicht mit der Zunahme des Hohlraumvolumens. Die einzelnen Käfigverbindungen **192-197** wiesen eine sehr unterschiedliche Tendenz zur Stickstoffadsorption auf. Zusätzlich wurde bei den amorphen Verbindungen **193**, **195** und **197** neben einer stufenweisen Adsorption von Stickstoff eine große Hysterese zwischen den Adsorptions- und Desorptionsisothermen beobachtet. Ein anderes Gassorptionsverhalten zeigte die kristalline, flexible Käfigverbindung **194**. Auf Grundlage der Stickstoffsorptionsmessung bei 77 K wurde angenommen, dass das Material nicht porös ist. Im Vergleich dazu adsorbierte **194** aber 14,4 Gew.-% CO_2 bei 298 K und 1 bar. Dadurch wird auf eine kinetische Hemmung bei der Stickstoffadsorption bei 77 K geschlossen.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Stabilität der Käfigverbindungen untersucht, indem die Käfigverbindung **47** postfunktionalisiert wurde. Dadurch waren die Käfigverbindungen **120**, **126-129** mit unterschiedlich großen Substituenten im Käfiginneren in guten Ausbeuten zugänglich (Schema 58). Im Vergleich zu **47** zeigten die postfunktionalisierten Käfigverbindungen eine deutlich geringere Stabilität, die auf das Fehlen der stabilisierenden Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Zudem ergab sich ein positiver Einfluss der Hydroxylgruppen bei **47** im Vergleich zu **120**, der sich bei der Adsorption des polaren Gases CO_2 in der Adsorptionswärme bei niedriger Belegung widerspiegelte.



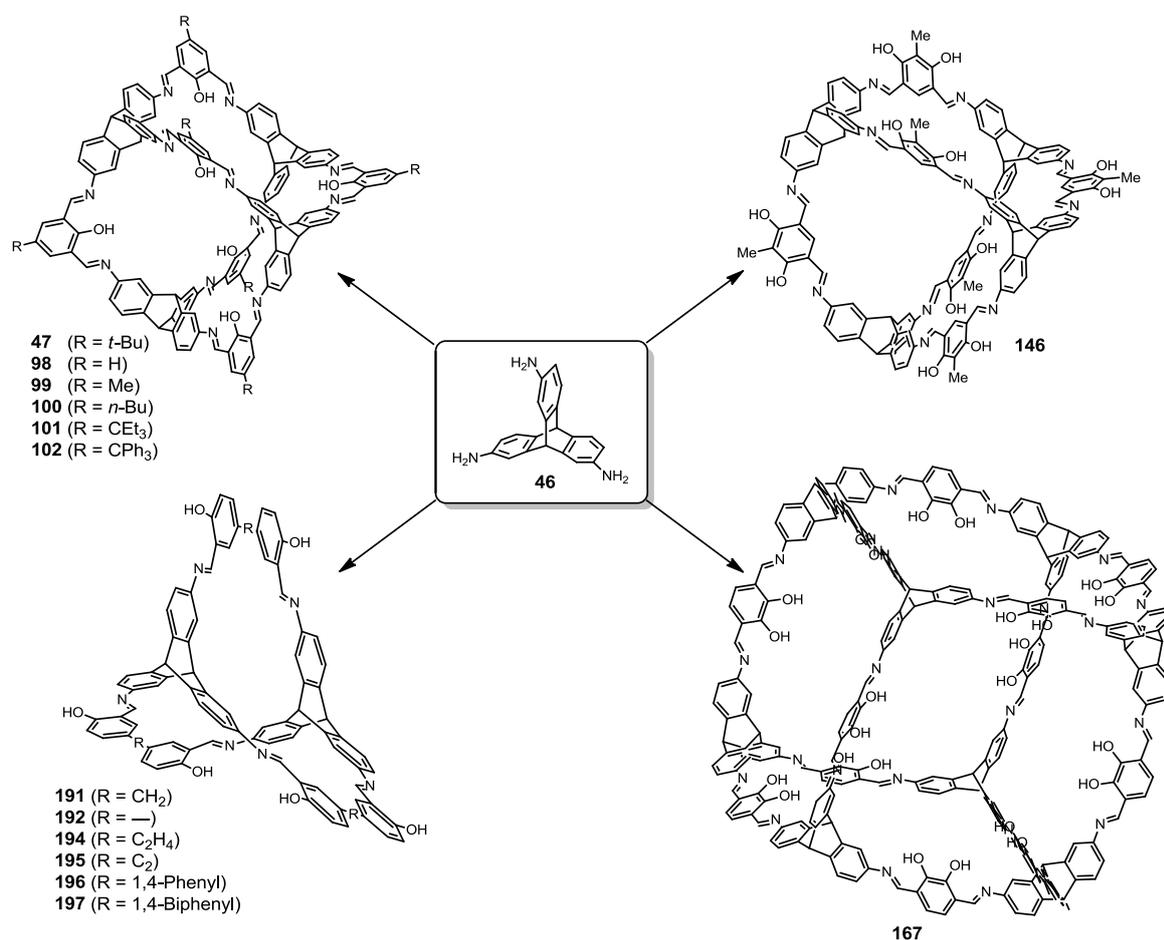
Schema 58: Postfunktionalisierungen ausgehend von der Käfigverbindung **47**.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit bestand in der Reduktion der Käfigverbindung **47** zu **71** und in der anschließenden selektiven Modifizierung der Amin- und Hydroxylgruppen zu den Käfigverbindungen **130-132** in sehr guten Ausbeuten (Schema 58). Durch die Erhöhung der Flexibilität der Verbindung **71** sank die spezifische Oberfläche gegenüber dem rigiden Molekül **47** drastisch. Erst nach Aktivierung des Materials konnte überhaupt eine Stickstoffadsorption gemessen werden.

Als Fazit dieser Arbeit lässt sich feststellen, dass sie eine Grundlage für die Herstellung von porösen Käfigverbindungen sowohl durch Iminkondensationsreaktionen als auch durch weiterführende Modifikationen am Käfiggerüst liefert. Durch die Morphologie des Materials und die Flexibilität der Verbindungen können zudem die Gassorptionseigenschaften beeinflusst werden. Die meisten Käfigverbindungen sind in organischen Lösungsmitteln löslich, wodurch sich neben den typischen Anwendungsmöglichkeiten von porösen Netzwerken die Möglichkeit ergibt, poröse Filme herzustellen, welche beispielsweise als Sensor Anwendung finden.^[149] Durch weitere Modifikationen des Käfiggerüsts und durch die Entwicklung und Vorhersage von Kristallstrukturen ist noch viel Potenzial vorhanden, sowohl höhere spezifische Oberflächen zu erhalten als auch die Selektivität gegenüber verschiedenen Gasen bzw. Molekülen zu erhöhen.

5 Summary

This thesis is the basis for the modular synthesis of porous, covalent bonded, discrete organic cage compounds and their sorption properties. The syntheses of cage compounds were carried out in a one-pot reaction through imine condensation of triaminotriptycene **46** with various substituted dialdehydes. Depending on the used dialdehyd a [2+3]-, [4+6]- or [8+12]-cage compound was obtained (Scheme 59). All isolated cage compounds have hydroxyl groups either orientated towards the periphery or to the interior of the cage. Moreover, they form a stabilizing six-membered ring via hydrogen bonding to an adjacent nitrogen atom. Alternatively, the formation of cage compounds with no hydroxyl groups were confirmed by MALDI-TOF MS, but they could not isolated due to labile imine bonds.



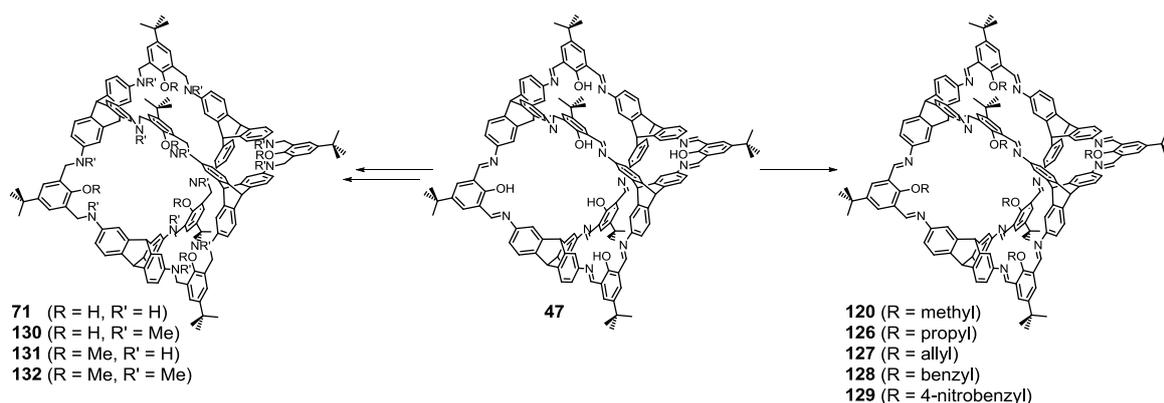
Scheme 59: Modular syntheses of various cage compounds with triaminotriptycene **46** as starting material.

Nitrogen sorption measurements of cage compounds **47**, **98-102**, **146** showed, that the specific surface area dependent on material morphology – crystalline, amorphous or spherical amorphous. Furthermore, the nitrogen sorption capacity strongly depends on the substituents in the periphery

of cage compounds **99-102** for the crystalline materials. With increasing size of the substituents, the nitrogen uptake dropped, as well as the surface area, due to the formation of closed voids. A special case is the [4+6]-cage compound **47** with a BET surface area of $SO_{\text{BET}} = 2071 \text{ m}^2/\text{g}$. This is the highest value reported in this thesis for porous cage compounds. In contrast, the specific surface area of amorphous materials is independent on the substituent in the periphery of the cage compounds. An important factor is the size of the cavity in the cage interior. Is the cavity volume identical (**99**, **101**, **102**), the adsorbed nitrogen volume is also similar and changed with increasing volume as for **146**, or decrease (**126-129**) in the same way.

For the syntheses of [2+3]-cage compounds a connection was identified between the influence of flexible precursors and the resulting yield of the cage compounds. With increasing flexibility the yield dropped. The void space in the interior of [2+3]-cage compounds **192-197** was adjustable from 247 \AA^3 to 513 \AA^3 with bisalicylic aldehydes of different lengths. However, the specific surface area did not increase with increasing void space. Nitrogen sorption behaviour of each cage compound **192-197** is different. Amorphous cage compounds **193**, **195** and **197** showed a stepwise nitrogen adsorption and a hysteresis between the adsorption and desorption isotherm. A different gas sorption behaviour was observed for the crystalline, flexible cage compound **194**. Based on the nitrogen sorption measurements at 77 K, it was thought that the material is not porous. However, **194** adsorbed 14.4 wt% CO_2 at 298 K and 1 bar. For this reason a kinetic inhibition is assumed for the nitrogen adsorption at 77 K.

In addition, the influence of hydroxyl groups on cage stability was investigated. Therefore, cage compound **47** was postfunctionalized, whereby cage compounds **120**, **126-129** with various substituents in the cage interior were accessible in good yields (Scheme 60). In comparison to **47**, the stability of the postfunctionalized cage compounds were considerably lower because of absence of stabilizing hydroxyl groups. Furthermore, a positive influence of the hydroxyl groups in **47** in comparison to **120** with methoxy groups was reflected in the isosteric heats of adsorption of the polar gas CO_2 .



Scheme 60: Postfunctionalization of cage compound **47**.

An additional part of this thesis was the reduction of cage compound **47** to **71**. Subsequently, selective modifications of the amine and hydroxyl groups add up to cage compounds **130-132** in good yields (Scheme 60). The increasing flexibility of molecule **71** yielded a dramatically lower surface area than the rigid molecule **47**. Nitrogen adsorption was not measured until the material was activated.

In conclusion, this thesis provides a basis for the preparation of porous cage compounds by imine condensation reactions and for further cage modifications. The morphology of the material and flexibility of the compounds can affect the gas sorption properties. Most cage compounds are soluble in organic solvents and besides the typical applications of porous networks, the opportunity arises to produce porous films, which are used for example as a sensor application.^[149] Additional modifications of the cage structure and crystal engineering offers a lot of potential to obtain both, higher specific surface areas and increasing selectivity to different gases or molecules.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Anmerkungen

6.1.1 Reaktionskontrolle und Trennmethoden

Dünnschichtchromatographie: Dünnschichtchromatographie (DC) wurde mit Aluminiumplatten, beschichtet mit Kieselgel der Firma Merck Si60 F₂₅₄, durchgeführt. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch die Absorption von UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm oder 366 nm.

Flashchromatographie: Zur Produkttrennung oder -aufreinigung wurde die Flashchromatographie verwendet, indem Kieselgel 60 der Firma Macherey-Nagel (Korngröße 40-63 µm) als stationäre Phase und Glassäulen mit einem Teflonhahn eingesetzt wurden. Zudem wurde ein Überdruck angelegt. Die Herstellung des Eluationsgemisches erfolgte volumetrisch und wurde so gewählt, dass die R_f -Werte der zu isolierenden Substanz bei etwa 0.1-0.3 lagen.

Chromatographie: Für die Trennung der Trinitrotriptycenisomere **75** und **76** wurde die Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 der Firma Merck (Korngröße 63-200 µm) ohne Anlegen eines Überdrucks durchgeführt.

Destillation: Destillationen wurden mit einer Kurzwegdestillationsapparatur bei verminderten Druck durchgeführt.

6.1.2 Geräte

Schmelzpunktmessgerät: Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi Melting Point B-545 gemessen und wurden nicht korrigiert.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Vario EL oder Elementar Vario Micro Cube gemessen. Für die Verbindungen wurde eine Abweichung von $\Delta_{C,H,N} = \pm 0.4\%$ toleriert.

IR-Spektroskopie: IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Spectrum 2000 FT-IR Spektrometer aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Pressling und Flüssigkeiten als Film zwischen zwei Natriumchloridfenstern gemessen. Angegeben ist die Lage der Absorptionsbande $\tilde{\nu}$

in cm^{-1} und die Banden wurden mit folgenden Abkürzungen charakterisiert: s = stark, m = mittel und w = schwach.

UV/Vis-Spektroskopie: UV/Vis-Spektren wurden in einer DCM-Lösung (Merck Uvasol Lösungsmittel) in einer 1 cm Küvette mit einem Perkin Elmer Lambda 19 Spektrometer aufgenommen. Die Absorptionsbande λ wurde in nm angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie: $^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden auf den Spektrometern Bruker DRX 400 (400 MHz) oder Bruker AMX 500 (500 MHz) bei 298 K gemessen, sofern nicht anders angegeben. Die chemischen Verschiebungen δ wurden in parts per million (ppm) gegen den Restgehalt an nicht deuteriertem Lösungsmittel ($\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm für CDCl_3 , $\delta_{\text{H}} = 5.32$ für CD_2Cl_2 , $\delta_{\text{H}} = 5.91$ für $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $\delta_{\text{H}} = 2.50$ für $\text{DMSO-}d_6$ und $\delta_{\text{H}} = 3.58$ für $\text{THF-}d_8$) als interner Standard angegeben. Die Kopplungskonstanten J wurden in Hertz (Hz) angegeben. Für die Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sex = Sextett, m = Multipllett, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett, ddd = Dublett von Dublett von Dublett, ddt = Dublett von Dublett von Triplett und überlagerte Signale wurden in „ “ dargestellt. Die zugehörigen Protonen der Signale wurden durch eine kursive Schreibweise im Strukturausschnitt hervorgehoben.

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektroskopie: $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren wurden auf den Spektrometern Bruker DRX 400 (100 MHz) oder Bruker AMX 500 (125 MHz) gemessen und durch die Einstrahlung eines ^1H -Breitbandimpulses entkoppelt. Die Spektren wurden bei 298 K aufgenommen, sofern nichts anderes angegeben ist. Die chemischen Verschiebungen δ wurden in parts per million (ppm) gegen den internen Lösungsmittelstandard ($\delta_{\text{C}} = 77.2$ ppm für CDCl_3 , $\delta_{\text{C}} = 54.0$ für CD_2Cl_2 , $\delta_{\text{C}} = 74.2$ für $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $\delta_{\text{C}} = 39.52$ für $\text{DMSO-}d_6$ und $\delta_{\text{C}} = 67.6$ für $\text{THF-}d_8$) angegeben. Die Multiplizitäten der ^{13}C -Signale wurden durch HMBC- und HSQC-Experimente ermittelt und es wurden dieselben Abkürzungen wie bei den $^1\text{H-NMR}$ Spektren verwendet.

$^{13}\text{C-MAS-NMR}$ Spektren wurden mit einem Bruker DS400WB aufgenommen, mit Adamantan als externen Standard ($\delta_{\text{C}} = 38.48$ ppm) und dem Pulsprogramm CP4C.98. Die Parameter waren wie folgt: Rotationsfrequenz: 10 KHz and 12KHz, 7000 scans, D1: 3s, Aq: 50ms, Kontaktpuls: 4ms, Breitbandentkopplung: TPPM, BF1: 100.564993 MHz, O1p 100ppm, SW 267.3 ppm, BF2 399.94, O2p: 8ppm, p3: 3us.^[150]

Brechungsindex: Von Flüssigkeiten wurden die Brechungsindizes mit einem Abbe Refractometer Typ G bei 20 ± 1 bzw. 25 ± 1 °C gemessen.

Massenspektrometrie: CI-Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT SSQ-7000 aufgenommen und die m/z -Werte wurden als dimensionslose Zahlen angegeben. Die Peakintensität wurde in Prozent relativ zum Basispeak angegeben, dabei wurden nur Peaks mit einer Intensität größer als 5% aufgeführt. Die MALDI-TOF Spektren wurden mit einem Bruker Daltonik Reflex III und Dithranol oder DCTB als Matrix aufgenommen. Hochaufgelöste MALDI Spektren wurden mit dem Bruker solariX aufgenommen. Bei einer Abweichung der gefundenen Masse zur berechneten Masse einer Verbindung von weniger als 5 ppm wurde sie als authentisch angenommen.

Thermogravimetrische Analyse: Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem Mettler Toledo, TGA/SDTA 851 durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 °C/min bei einem Stickstofffluss von 50 mL/min. Dargestellt wurde der Massenverlust in Prozent (%) bei einer Temperatur T .

Röntgenkristallstrukturanalyse: Zur Röntgenkristallstrukturanalyse wurde ein Bruker 9 Prospector Diffraction System, ein Oxford Diffraction SuperNova Atlas Dual System oder Bruker Duo System mit einer Kupfer-Mikrofokusquelle und fokussierender Mehrschichtspiegeloptik benutzt. Die Daten wurden mit SHELXTL-97^[151] und der SQUEEZE Routinefunktion in PLATON^[85a] verfeinert.

Pulverröntgendiffraktometrie: Pulverröntgendiffraktogramme wurden mit einem PANalytical X'Pert MPD Pro mittels einer monochromatischen Kupferstrahlung ($K_{\alpha 1} = 1.5405980 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Lage der Reflexe wurde in 2θ angegeben.

Gassorptionmessungen: Stickstoffadsorptions- und desorptionsmessungen wurden bei 77 K mit dem Gerät AUTOSORB-1 oder Quadrasorb (für eine 10-Punkte-Adsorption) des Herstellers Quantachrome GmbH durchgeführt. Jedes Material wurde vor der Messung bei einer Temperatur, ermittelt aus den TGA-Messungen, im Vakuum getrocknet. Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche nach BET oder Langmuir wurde für die Querschnittsfläche eines Stickstoffmoleküls ein Wert von 0.162 nm^2 angenommen und das adsorbierte Volumen im Druckbereich $P/P_0 = 0.01-0.1$ verwendet. Zur Ermittlung der Porengrößenverteilungen wurde die nichtlineare Dichtefunktionaltheorie (NLDFT- N_2 -carbon kernel bei 77 K auf der Grundlage des Porenschlitzmodells)^[152] auf die Daten der Isothermen angewendet. Die Adsorptionen von CO_2 , CH_4 und H_2 wurden von der Quantachrome GmbH in Odelzhausen, Deutschland mit dem Gerät AUTOSORB-1 durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie: Rasterelektronenmikroskopiebilder wurden mit einem Zeiss NVision 40 Argon Crossbeam Mikroskop oder mit einem Zeiss DSM962 aufgenommen.

Lichtmikroskopie: Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Zeiss Axio Imager.M1m aufgenommen, die Größenskalierung wurde jeweils in den Bildern eingefügt.

6.1.3 Lösungsmittel und Reagenzien

Alle Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders beschrieben, direkt verwendet oder nach gängigen Vorschriften aufgereinigt bzw. absolutiert und über Molsieb 4Å gelagert.

Aceton: Technisch; von der Firma Prolabo.

Acetonitril: Bezogen von der Firma Fluka, getrocknet über Calciumhydrid in der Siedehitze unter Argon und über Molekularsieb 4Å gelagert.

CDCl₃: Deutero GmbH, 99.8%.

Chloroform: Bezogen von der Firma Prolabo. Getrocknet durch Lagerung über Molsieb 4Å.

1,2-Dichlorethan: Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 99+%.

Dichlormethan: Bezogen von der Firma Prolabo. Absolutiert über Calciumhydrid in der Siedehitze und anschließend abdestilliert und über Molsieb 4Å gelagert.

Dichlormethan-d₂: Von der Firma Euriso-Top.

Diethylenglykoldiethylether: Von der Firma Merck bezogen, zur Synthese.

Diethylether: Bezogen von der Firma Prolabo. Getrocknet über Natrium und unter Argon in der Siedehitze bis zur Blaufärbung der Lösung durch das zugesetzte Benzophenon. Anschließend abdestilliert und über Molsieb 4Å gelagert.

Dimethylformamid: Bezogen von der Firma Prolabo. Für mehrere Stunden in der Siedehitze über Bariumoxid und unter Argon getrocknet mit anschließender Destillation in einem Behälter mit Molsieb 4Å.

Dimethylsulfoxid: Getrocknet; von der Firma AppliChem. Zur Lagerung wurde Molsieb 4Å zugegeben.

Dimethylsulfoxid-d₆: Deutero, 99.5%.

Eisessig/ konz. Essigsäure: Bezogen von der Firma Prolabo.

Ethanol: Fassware; getrocknet über Magnesium in der Siedehitze und unter Argon. Anschließend abdestilliert und über Molsieb 4Å gelagert.

Ethylacetat: Bezogen von der Firma Prolabo.

n-Hexan: Bezogen von der Firma Prolabo.

Mesitylen: Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98+%.

Methanol: Technisch; von der Firma Prolabo. Absolutiert über Magnesium in der Siedehitze und unter Argon. Anschließend wurde es abdestilliert und über Molsieb 4Å gelagert.

Nitrobenzol: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.

n-Pentan: Bezogen von der Firma Prolabo. Für den Lösungsmittelaustausch wurde *n*-Pentan von der Firma Alfa Aesar verwendet, spectrophotometric grade 99+% min.

Petrolether 40-65 °C: Bezogen von der Firma Prolabo.

Pyridin: Bezogen von der Firma Merck.

Salpetersäure konz.: Bezogen von der Firma AppliChem, 65%.

Salpetersäure rauchend: Bezogen von der Firma Merck, 100%.

Salzsäure: Bezogen von der Firma Prolabo, 35%.

Schwefelsäure: Technisch; von der Firma Prolabo bezogen, 95%.

Tetrachlorethan: Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98+%.

Tetrachlorethan-*d*₂: Deutero GmbH, 99.5%.

Tetrachlorkohlenstoff: Bezogen von der Firma Riedel-de Haën AG.

Tetrahydrofuran: Bezogen von der Firma Prolabo. In der Siedehitze über Natrium und unter Argon getrocknet bis zur Blaufärbung der Lösung durch das zugesetzte Benzophenon. Anschließend abdestilliert und über Molsieb 4Å gelagert.

Tetrahydrofuran-*d*₈: Deutero GmbH, 99.5%.

Triethylamin: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese. In der Siedehitze über Calciumhydrid und unter Argon getrocknet und über Molekularsieb 4Å gelagert.

Trifluoressigsäure: Gespendet von Solvay Fluor GmbH, 99.9%.

Toluol: Bezogen von der Firma Prolabo. In der Siedehitze über Natrium und unter Argon getrocknet bis zur Blaufärbung der Lösung durch das zugesetzte Benzophenon. Anschließend abdestilliert und über Molsieb 4Å gelagert.

In den Reaktionen eingesetzte Chemikalien

Acetylchlorid (138): Bezogen von der Firma Fluka, p.a..

Aktivkohle: Bezogen von der Firma Merck.

Aluminiumchlorid: Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 99%.

Anthracen (72): Bezogen von der Firma Merck, 97%.

Anthranilsäure (73): Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98%.

Benzylbromid: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.

4,4'-Biphenyldiboronsäure (188): Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 95%.

Anisil (181): Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98+%.

Bis(triphenylphosphin)nickel(II)dichlorid: Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98%.

Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese, enthält 15.2% Palladium.

Bortribromid: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.

Brom: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.

5-Bromo-2-hydroxy-1,3-benzoldicarboxaldehyd (103): Laborbestand.

5-Bromosalicylaldehyd (184): Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98%.

1,3-Dibromo-5-tert-butylbenzol (117): Bezogen von der Firma Fluorochem, 96+%.

4-tert-Butyl-2,6-diformylphenol (30): Bezogen von der Firma Aldrich, 96%.

n-Butyllithium: Bezogen von der Firma Acros Organics, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan.

4-n-Butylphenol (84): Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98%.

4-tert-Butylphenol (83): Bezogen von der Firma Merck.

4-tert-Butyltoluol (113): Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.

Celite 545: Bezogen von der Firma Merck.

1,2-Diaminobenzol (161): Laborbestand.

DCTB: Laborbestand.

1,4-Di(1,3,2-dioxaborinan-2-yl)benzol (187): Laborbestand.

4,4'-Dihydroxybiphenyl (175): Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 99%.

4,6-Dihydroxy-5-methyl-1,3-diformylbenzol (145): Bezogen von der Firma Frontier Scientific, 96%.

3,4-Dimethylanilin (147): Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98%.

2,6-Dimethylphenol (95): Bezogen von der Firma Merck, 98%.

9,9-Dimethylxanthen (152): Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98+%.

Dithranol: Bezogen von der Firma Aldrich, 98.5%.

Eisenpulver: Laborbestand.

Essigsäureanhydrid: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.

3-Ethyl-3-propanol (93): Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 97%.

Ethynyltrimethylsilan: Bezogen von Chemische Fabrik, Karl Bucher GmbH.

Hexamethylenetetramin: Bezogen von der Firma Merck, 99%.

Hexylbromid: Bezogen von der Firma Aldrich, 98%.

Hydraziniumhydroxid: Bezogen von der Firma Merck, etwa 100% N_2H_5OH , zur Synthese.

2-Hydroxy-5-methoxy-1,3-benzoldicarboxaldehyd (104): Laborbestand.

Iod: Bezogen von der Firma Prolabo, sublimiert.

Iodmethan: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese, stabilisiert mit Silber.

1-Iodpropan: Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98+%, stabilisiert mit Kupfer.

3-Iod-1-propen: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.

Kaliumhydroxid: Bezogen von der Firma Prolabo.

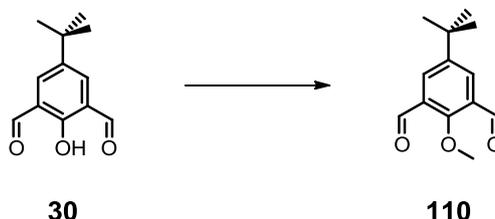
Kupfer(I)iodid: Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.

- Maleinsäureanhydrid:** Bezogen von der Firma Merck, 99%.
- 3-Methoxybenzylchlorid (176):** Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98+%.
- p*-Kresol (82):** Bezogen von der Firma Merck, 98%.
- Natrium:** Bezogen von der Firma Merck, Stangen gelagert in der Schutzflüssigkeit Paraffinöl, zur Synthese.
- Natriumborhydrid:** Bezogen von der Firma Merck.
- Natriumhydrid:** Laborbestand, 60 wt% in Mineralöl.
- Natriumiodid:** Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 99.5% min.
- Nickel(II)acetat-tetrahydrat:** Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 98+%.
- 4-Nitrobenzylbromid:** Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.
- Paraformaldehyd:** Laborbestand.
- n*-Pentylnitrit:** Bezogen von der Firma Merck.
- Phenol (92):** Bezogen von der Firma Prolabo, 99.9%.
- Quecksilber(II)chlorid:** Bezogen von der Firma Merck, zur Analyse.
- Raney-Nickel:** Bezogen von der Firma Degussa, mit 50% Nickel und 50% Aluminium. Aktiviert nach üblichen Methoden.^[153]
- Salicylaldehyd (189):** Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.
- Silbertrifluoracetat:** Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.
- Tetra-*n*-butylammoniumfluorid-trihydrat:** Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.
- N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin:** Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.
- Trimethylborat:** Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.
- Trioxan (190):** Bezogen von der Firma Merck, zur Synthese.
- Triphenylchlormethan (94):** Bezogen von der Firma Merck, 98%.
- Triphenylphosphan:** Laborbestand.
- Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0):** Bezogen von der Firma Alfa Aesar.
- Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat:** Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 97%.
- Veratrol (164):** Bezogen von der Firma Alfa Aesar, 99%.
- Wasserstoffperoxidlösung:** Bezogen von der Firma Prolabo, 30%.
- Xanthen (151):** Bezogen von der Firma Aldrich, 99%.
- Zink-Pulver:** Bezogen von der Firma Merck.

6.2 Synthese

6.2.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Synthese von 5-(*tert*-Butyl)-2-methoxy-1,3-benzoldicarbaldehyd (**110**)^[63]



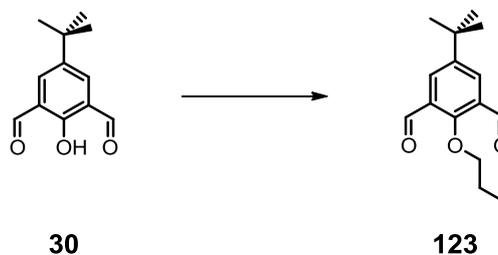
4-*tert*-Butyl-2,6-diformylphenol **30** (600 mg, 2.90 mmol) und Kaliumcarbonat (2.35 g, 17.0 mmol) werden in 30 mL DMF suspendiert, Iodmethan (0.18 mL, 2.90 mmol) wird addiert und 6 h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT fügt man Wasser (60 mL) und DCM (60 mL) hinzu und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser (je 60 mL), dreimal mit einer 1 N Ammoniumchloridlösung (je 70 mL) und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen im FV erhält man 600 mg (93%) des Ethers **110** als blassgelben Feststoff.

Schmp: 83-85 °C (Lit.-Schmp: 82-84 °C).^[63]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.42 ppm (s, 2H, -CHO), 8.14 (s, 2H, Ar-CH), 4.06 (s, 3H, -OCH₃), 1.35 (s, 9H, -CCH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[63]

Synthese von 5-(*tert*-Butyl)-2-propoxy-1,3-benzoldicarbaldehyd (**123**)



4-*tert*-Butyl-2,6-diformylphenol **30** (302 mg, 1.46 mmol) und Kaliumcarbonat (1.18 g, 8.54 mmol) werden in 15 mL DMF suspendiert, 1-Iodpropan (0.14 mL, 1.44 mmol) wird addiert und 16 h bei

70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT fügt man Wasser (30 mL) und DCM (30 mL) hinzu und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser (je 40 mL), einmal mit einer 1 N Ammoniumchloridlösung (je 75 mL) und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung (40 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das gelbe viskose Öl flashchromatographisch (DCM) aufgereinigt und nach dem Trocknen im FV erhält man:

1. Fraktion mit $R_f = 0.6$: 320 mg (88%) des Ethers **123** als einen weißen Feststoff.

Schmp: 39-40 °C.

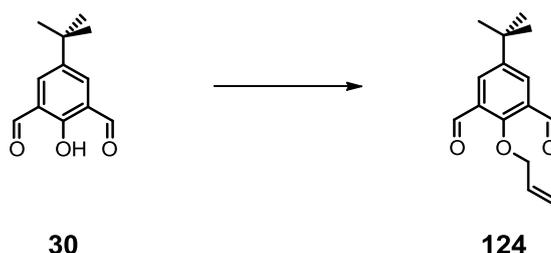
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.41$ ppm (s, 2H, -CHO), 8.13 (s, 2H, Ar-H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂), 1.92 (sext, $J = 7.3$ Hz, 2H, -OCH₂CH₂CH₃), 1.35 (s, 9H, -CCH₃), 1.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, -OCH₂CH₂CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 189.1$ ppm (d, Ar-CHO), 163.1 (s, Ar-CO), 148.2 (s, Ar-C-5), 131.9 (d, Ar-C-4,6), 129.7 (s, Ar-C-1,3), 82.2 (t, -OCH₂), 35.0 (s, -CCH₃), 31.2 (q, -CCH₃), 23.4 (t, -OCH₂CH₂), 10.5 (q, -OCH₂CH₂CH₃).

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3070$ cm⁻¹ (w), 2966 (s), 2873 (s), 2750 (w), 1688 (s), 1578 (s), 1479 (s), 1459 (s), 1412 (m), 1401 (m), 1383 (s), 1366 (m), 1291 (w), 1242 (s), 1212 (s), 1123 (w), 1108 (m), 1059 (m), 1038 (w), 988 (m), 957 (s), 909 (m), 826 (w), 805 (w), 745 (w), 722 (m), 648 (m), 623 (m), 553 (m).

MS (CI): m/z (%) = 293 (8), 290 (11), 298 (50), 278 (21) $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 277 (67), 266 (10), 265 (56), 264 (9), 263 (15), 251 (9), 250 (52), 249 (83) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 248 (55) $[\text{M}]^+$, 247 (59), 237 (5), 235 (14), 234 (6), 233 (37), 232 (5), 231 (25), 224 (5), 223 (38), 221 (14), 209 (14), 208 (63), 207 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 206 (22), 205 (60), 193 (11), 192 (5), 191 (35), 179 (10), 178 (12), 165 (7), 151 (15), 150 (22), 87 (25).

Elementaranalyse: C₁₅H₂₀O₃ (248.32 g/mol)
berechnet: C 72.55, H 8.12
gefunden: C 72.56, H 8.11

Synthese von 5-(*tert*-Butyl)-2-(2-propen-1-yloxy)-1,3-benzoldicarbaldehyd (124)

4-*tert*-Butyl-2,6-diformylphenol **30** (300 mg, 1.46 mmol) und Kaliumcarbonat (1.26 g, 8.97 mmol) werden in 16 mL DMF suspendiert und 3-Iod-1-propen (0.14 mL, 1.53 mmol) wird addiert. Die gelbe Suspension wird 16 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT fügt man Wasser (30 mL) und DCM (30 mL) hinzu und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser (je 40 mL), einmal mit einer 1 N Ammoniumchloridlösung (75 mL) und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung (40 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im FV erhält man 280 mg (78%) des Ethers **124** als ein gelbes Öl.

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.5465$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.40$ ppm (s, 2H, Ar-CHO), 8.14 (s, 2H, Ar-H), 6.10 (ddt, $J = 16.4, 10.4, 6.0$ Hz, 1H, -OCH₂CHCH₂), 5.43 (dd, $J = 17.1, 1.4$ Hz, 1H, -OCH₂CHCH₂), 5.37 (dd, $J = 10.4, 1.1$ Hz, 1H, -OCH₂CHCH₂), 4.63 (dt, $J = 6.0, 1.1$ Hz, 2H, -OCH₂), 1.36 (s, 9H, -CH₃).

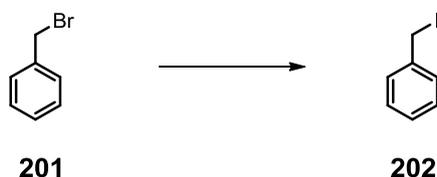
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 189.2$ ppm (d, Ar-CHO), 162.2 (s, Ar-CO), 148.5 (s, Ar-C-5), 132.0 (d, Ar-C-4,6), 131.7 (d, -OCH₂CH), 129.9 (s, Ar-C-1,3), 120.4 (t, -OCH₂CHCH₂), 80.4 (t, -OCH₂), 35.0 (s, -CCH₃), 31.2 (q, -CCH₃).

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3083$ cm⁻¹ (w), 2965 (s), 2908 (m), 2869 (s), 2753 (w), 1686 (s), 1578 (s), 1478 (s), 1397 (s), 1366 (s), 1291 (m), 1242 (s), 1210 (s), 1108 (m), 978 (s), 828 (w), 805 (w), 757 (w), 722 (m), 662 (w), 637 (m), 606 (w), 553 (m).

MS (CI): m/z (%) = 275 (74) [M+C₂H₆]⁺, 264 (16), 263 (58), 262 (17), 261 (43), 249 (24), 248 (60), 247 (100) [M+H]⁺, 246 (50) [M]⁺, 245 (60), 244 (9), 235 (17), 233 (15), 232 (13), 231 (52), 229 (18), 228 (35), 221 (9), 220 (15), 219 (59), 217 (13), 208 (10), 207 (53) [M-C₃H₅]⁺, 206 (46), 205 (13), 203 (18), 191 (48), 189 (10), 164 (13), 163 (64), 149 (8), 85 (48).

Elementaranalyse: C₁₅H₁₈O₃ (246.30 g/mol)
 berechnet: C 73.15, H 7.37
 gefunden: C 73.10, H 7.37

Synthese von Benzyljodid (**202**)^[154]



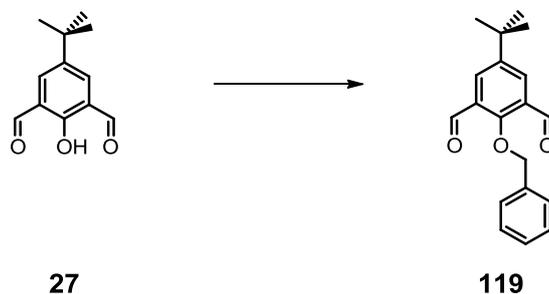
Zu Natriumiodid (18.0 g, 120 mmol), gelöst in 80 mL Aceton, wird in einem mit Aluminiumfolie abgedunkelten Kolben Benzylbromid **201** (7.2 mL, 60.6 mmol) zugegeben und bei RT für 23 h gerührt. Anschließend werden Wasser (50 mL) und Diethylether (100 mL) addiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit Diethylether (100 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen erhält man 9.1 g (68%) des Benzyljodids **202**, das bei 0 °C als rötlicher Feststoff vorliegt.

Schmp: 23-24 °C (Lit.-Schmp: 23 °C).^[155]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.42-7.38 ppm (m, 2H, Ar-CH), 7.34-7.23 (m, 3H, Ar-CH), 4.48 (s, 2H, CH₂I).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[155-156]

Synthese von 5-(*tert*-Butyl)-2-(phenylmethoxy)-1,3-benzoldicarbaldehyd (**125**)



4-*tert*-Butyl-2,6-diformylphenol **30** (310 mg, 1.50 mmol) und Kaliumcarbonat (1.22 g, 8.83 mmol) werden in 17 mL DMF suspendiert, Benzyljodid **202** (0.19 mL, 1.51 mmol) wird addiert und 16 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT fügt man Wasser (30 mL) und DCM (30 mL) hinzu und

die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser (je 40 mL), einmal mit einer 1 N Ammoniumchloridlösung (75 mL) und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung (40 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das gelb viskose Öl flashchromatographisch (PE/DCM 1:1) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

1. Fraktion mit $R_f = 0.24$: 324 mg (76%) des Ethers **125** als einen weißen Feststoff.

Schmp: 57-58 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.28$ ppm (s, 2H, -CHO), 8.13 (s, 2H, Ar-H), 7.41-7.34 (m, 5H, -OCH₂Ar-H), 5.14 (s, 2H, -OCH₂), 1.36 (s, 9H, -CH₃).

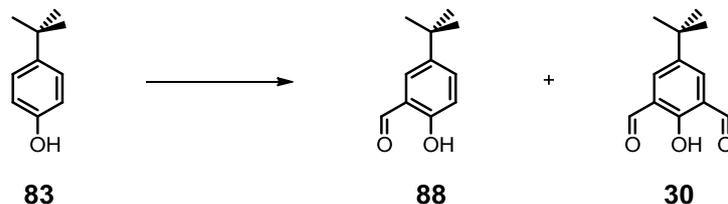
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 189.0$ ppm (d, Ar-CHO), 161.9 (s, Ar-CO), 148.5 (s, Ar-C-5), 134.8 (s, Ar'-C-1-CH₂), 132.1 (d, Ar-C-4,6), 130.0 (s, Ar-C-1,3), 129.4 (d, Ar'-C-4), 129.1 (d, Ar'-C-3,5), 128.9 (d, Ar'-C-2,6), 81.8 (t, -OCH₂), 35.0 (s, -CCH₃), 31.2 (q, -CCH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3068$ cm⁻¹ (w), 3038 (w), 2953 (s), 2909 (w), 2871 (m), 1682 (s), 1581 (s), 1498 (w), 1479 (s), 1459 (s), 1413 (m), 1397 (m), 1366 (s), 1288 (w), 1250 (s), 1212 (s), 1112 (m), 1084 (w), 1030 (w), 972 (s), 953 (m), 920 (w), 909 (w), 855 (w), 801 (w), 757 (w), 745 (m), 721 (w), 700 (m), 654 (w), 627 (w), 581 (w), 551 (m), 516 (w), 500 (w), 473 (w).

MS (CI): m/z (%) = 325 (10) $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 297 (14) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 296 (5) $[\text{M}]^+$, 269 (5), 213 (7), 207 (14) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 206 (6), 205 (37), 92 (9), 91 (100) $[\text{Benzyl}]^+$.

Elementaranalyse: C₁₉H₂₀O₃ (296.36 g/mol)
berechnet: C 77.00, H 6.80
gefunden: C 77.13, H 6.90

Synthese von 5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxybenzaldehyd (88**) und 5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd (**30**)^[80]**



4-*tert*-Butylphenol **83** (8.03 g, 53.0 mmol) und HMTA (15.4 g, 110 mmol) werden in 95 mL wasserfreier TFA unter Argon gelöst und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man die Lösung auf eine Mischung von 150 mL DCM und 200 mL einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung und rührt das Gemisch 3 h bei RT. Danach werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit DCM (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird zweimal mit einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung (je 150 mL), einmal mit Wasser (200 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (200 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand (12 g) flash-chromatographisch (DCM) aufgereinigt und nach dem Trocknen im FV erhält man:

1. Fraktion mit $R_f = 0.56$: 1.79 g (18%) von 5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxybenzaldehyd **88** als farblose Flüssigkeit.

Brechungsindex: $n_D^{25} = 1.5375$.

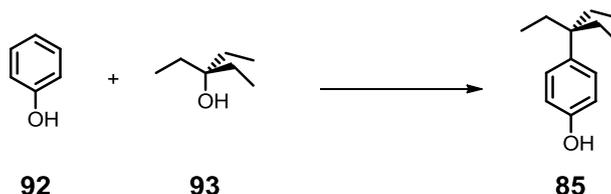
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.86$ ppm (s, 1H, -OH), 9.89 (s, 1H, -CHO), 7.59 (dd, $J = 8.7$, 2.5 Hz, 1H, Ar-4-H), 7.51 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-6-H), 6.94 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-3-H), 1.33 (s, 9H).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[80]

2. Fraktion mit $R_f = 0.33$: 5.39 g (48%) des Salicyldialdehyds **30** als blassgelben Feststoff.

Schmp: 104-105 °C (Lit.-Schmp: 102-103 °C).^[80]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.42$ ppm (s, 2H, -OH), 10.19 (s, 2H, -CHO), 7.92 (s, 2H, Ar-H), 1.29 (s, 9H, -CCH₃).

Synthese von 4-(1,1-Diethylpropyl)-phenol (85)^[82]

Phenol **92** (5.58 g, 59.3 mmol) wird in 37 mL wasserfreier TFA gelöst und 3-Ethyl-3-propanol **93** (7.8 mL, 55.0 mmol) gefolgt von 0.7 mL konzentrierter Schwefelsäure werden addiert. Nach 24 h Rühren bei RT fügt man 40 mL DCM und 40 mL Wasser hinzu. Danach werden die Phasen getrennt und das Produkt wird aus der wässrigen Phase zweimal mit DCM (je 35 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird einmal mit Wasser (100 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung (100 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der gräuliche Rückstand aus 8 mL Petrolether umkristallisiert und nach dem Trocknen im FV erhält man 8.56 g (80%) des Phenols **85** als weißen Feststoff.

Schmp: 80-81 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.20-7.11 ppm (m, 2H, Ar-3,5-*H*), 6.81-6.74 (m, 2H, Ar-2,6-*H*), 4.60 (s, 1H, -OH), 1.62 (q, J = 7.4 Hz, 6H, -CH₂CH₃), 0.64 (t, J = 7.4 Hz, 9H, -CH₂CH₃).

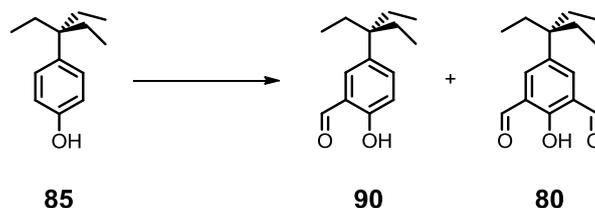
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 152.9 ppm (s, Ar-COH), 139.7 (s, Ar-C-4), 128.1 (d, Ar-C-3,5), 114.7 (d, Ar-C-2,6), 43.2 (s, -CEt₃), 28.9 (t, -CH₂CH₃), 8.1 (q, -CH₂CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3245 cm⁻¹ (s), 3022 (w), 2965 (s), 2935 (m), 2876 (m), 1611 (m), 1598 (m), 1515 (s), 1466 (m), 1455 (m), 1380 (m), 1371 (m), 1337 (w), 1296 (m), 1246 (s), 1205 (m), 1182 (m), 1113 (w), 1072 (w), 1036 (w), 1013 (w), 920 (w), 877 (w), 827 (s), 759 (m), 734 (w), 714 (w), 650 (w), 567 (m), 540 (w), 497 (w), 477 (w).

MS (CI): m/z (%) = 194 (8), 193 (59) [M+H]⁺, 192 (15) [M]⁺, 191 (11), 177 (5), 163 (38), 121 (5), 107 (11), 100 (7), 99 (100).

Elementaranalyse: C₁₄H₂₀O₂ (192.30 g/mol)
 berechnet: C 81.20, H 10.48
 gefunden: C 81.22, H 10.48

Synthese von 5-(1,1-Diethylpropyl)-2-hydroxybenzaldehyd (90) und 5-(1,1-Diethylpropyl)-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd (80)



4-(1,1-Diethylpropyl)-phenol **85** (4.50 g, 23 mmol) und HMTA (7.55 g, 53.9 mmol) werden in 43 mL wasserfreier TFA unter Argon gelöst und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man die Lösung auf 400 mL einer 1:1 Mischung aus DCM und einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung und rührt das Gemisch über Nacht bei RT. Danach werden die Phasen getrennt und das Produkt wird aus der wässrigen Phase zweimal mit DCM (je 200 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird zweimal mit einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung (je 200 mL), einmal mit Wasser (200 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (200 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das rote Öl (5.47 g) flashchromatographisch (1. EA:PE 1:3; 2. EA/PE 1:1) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

1. Fraktion mit $R_f = 0.11$: 0.96 g (18%) des Salicylmonoaldehyds **90** als blassgelbe Flüssigkeit.

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.539$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.83$ ppm (s, 1H, -OH), 9.89 (s, 1H, -CHO), 7.49 (dd, $J = 8.8, 2.5$ Hz, 1H, Ar-4-H), 7.42 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-6-H), 6.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-3-H), 1.67 (q, $J = 7.4$ Hz, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.67 (t, $J = 7.4$ Hz, 9H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 197.0$ ppm (d, Ar-CHO), 159.4 (s, Ar-COH), 138.9 (s, Ar-C-5), 135.8 (d, Ar-C-4), 131.9 (d, Ar-C-6), 120.1 (s, Ar-C-1), 117.2 (d, Ar-C-3), 43.2 (s, CEt_3), 28.6 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.9 (q, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3190$ cm^{-1} (w), 2965 (s), 2936 (s), 2878 (s), 2736 (w), 1654 (s), 1621 (m), 1590 (s), 1486 (s), 1375 (s), 1318 (m), 1282 (s), 1238 (s), 1210 (s), 1167 (s), 1137 (m), 1101 (m), 1074 (w), 1037 (w), 1011 (m), 935 (m), 884 (m), 864 (m), 834 (s), 776 (s), 741 (s), 715 (s), 649 (m), 610 (m).

MS (CI): m/z (%) = 221 (22) $[M+H]^+$, 192 (13), 191 (100) $[M-CHO]^+$, 190 (8), 149 (52), 136 (6), 135 (72), 133 (9), 121 (7), 105 (5).

Elementaranalyse: $C_{14}H_{20}O_2$ (220.31 g/mol)
berechnet: C 76.33, H 9.15
gefunden: C 76.24, H 9.24

2. Fraktion mit $R_f = 0.03$: 3.20 g (55%) des Salicyldialdehyds **80** als blassgelbes Harz.

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.560$.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 11.46$ ppm (s, 1H, -OH), 10.25 (s, 2H, -CHO), 7.89 (s, 2H, Ar-H), 1.71 (q, $J = 7.4$ Hz, 6H, $-CH_2CH_3$), 0.67 (t, $J = 7.4$ Hz, 9H, $-CH_2CH_3$).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 192.3$ ppm (d, Ar-CHO), 161.5 (s, Ar-COH), 139.4 (s, Ar-C-5), 136.1 (d, Ar-C-4,6), 122.7 (s, Ar-C-1,3), 43.4 (s, CEt_3), 28.5 (t, $-CH_2CH_3$), 7.7 (q, $-CH_2CH_3$).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030$ cm^{-1} (w), 2966 (s), 2937 (m), 2878 (s), 2763 (w), 1688 (s), 1661 (s), 1600 (s), 1459 (s), 1424 (m), 1396 (m), 1378 (m), 1306 (s), 1290 (w), 1271 (m), 1229 (s), 1185 (m), 1115 (m), 1075 (w), 1037 (w), 1009 (w), 983 (s), 889 (m), 803 (w), 763 (m), 713 (m), 619 (s), 571 (w), 524 (m), 449 (s).

MS (CI): m/z (%) = 249 (60) $[M+H]^+$, 247 (8), 220 (16), 219 (100) $[M-CHO]^+$, 178 (8), 177 (66), 164 (6), 163 (61), 161 (9), 133 (7), 121 (8), 115(7), 107 (5), 105 (6), 103 (8), 91 (8), 77 (8).

Elementaranalyse: $C_{15}H_{20}O_3$ (248.32 g/mol)
berechnet: C 72.55, H 8.12
gefunden: C 72.49, H 8.24

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.46 ppm (s, 1H, -OH), 10.22 (s, 2H, -CHO), 7.77 (s, 2H, Ar-H), 2.64 (t, 2H, J = 7.7 Hz, Ar-CH₂), 1.65-1.57 (m, 2H, Ar-CH₂CH₂), 1.40-1.31 (m, 2H, Ar-CH₂CH₂CH₂), 0.94 (t, J = 7.3 Hz, 3H, -CH₃).

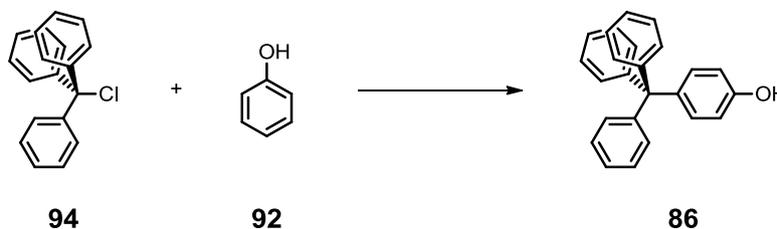
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 192.3 ppm (d, -CHO), 162.1 (s, Ar-COH), 137.5 (d, Ar-C-4,6), 134.8 (s, Ar-C-5), 123.1 (s, Ar-C-1,3), 34.3 (t, Ar-CH₂), 33.4 (t, Ar-CH₂CH₂), 22.3 (t, -CH₂CH₃), 14.0 (q, -CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (m), 3027 (m), 2956 (s), 2937 (s), 2874 (s), 2857 (s), 2783 (w), 1685 (s), 1651 (s), 1600 (s), 1533 (w), 1455 (s), 1406 (m), 1384 (m), 1339 (m), 1331 (m), 1309 (s), 1264 (s), 1217 (s), 1155 (w), 1103 (w), 1007 (w), 980 (s), 971 (s), 915 (m), 887 (w), 812 (m), 768 (s), 749 (s), 648 (s), 608 (s), 556 (w), 510 (m), 442 (w).

MS (CI): m/z (%) 235 (15) [M+C₂H₆]⁺, 208 (13), 207 (100) [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₁₂H₁₄O₃ (206.24 g/mol)
 berechnet: C 69.88, H 6.84
 gefunden: C 69.64, H 6.71

Synthese von 4-Triphenylmethylphenol (**86**)^[158]



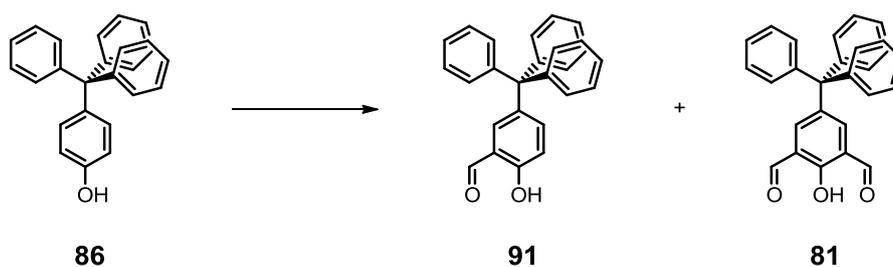
Triphenylchlormethan **94** (20.6 g, 74.4 mmol) und Phenol **92** (10.3 g, 109 mmol) werden 10 min auf 185 °C erhitzt, wobei sich ein weißer Feststoff bildet. Nach dem Abkühlen auf RT addiert man 60 mL Wasser, filtriert den Feststoff, kristallisiert aus Essigsäure um und erhält nach dem Trocknen 18.6 g (75%) von **86** als weißen Feststoff.

Schmp: 284-285 °C (Lit.-Schmp: 283-285 °C).^[159]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.35 ppm (s, 1H, -OH), 7.28 (t, *J* = 7.6 Hz, 6H, Ar'-3,5-*H*), 7.18 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, Ar'-4-*H*), 7.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H, Ar'-2,6-*H*), 6.90 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-2,6-*H*), 6.67 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-3,5-*H*).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[159-160]

Synthese von 2-Hydroxy-5-(triphenylmethyl)-benzaldehyd (91) und 2-Hydroxy-5-(triphenylmethyl)-1,3-benzoldicarbaldehyd (81)



4-Triphenylmethylphenol **86** (5.00 g, 14.8 mmol) und HMTA (6.66 g, 47.5 mmol) werden in 55 mL wasserfreier TFA unter Argon gelöst und 5 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man die Lösung auf 400 mL einer 1:1 Mischung aus DCM und einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung und rührt das Gemisch über Nacht bei RT. Danach werden die Phasen getrennt und das Produkt wird aus der wässrigen Phase zweimal mit DCM (je 200 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird zweimal mit einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung (je 200 mL), einmal mit Wasser (200 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (200 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand (5.9 g) flashchromatographisch (DCM:PE 1:3) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

1. Fraktion mit $R_f = 0.15$: 0.41 g (8%) des Salicylaldehyds **91** als weißen Feststoff.

Schmp: 184-185 °C (Lit.-Schmp: 184-186 °C).^[161]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.02 ppm (s, 1H, Ar-OH), 9.72 (s, 1H, Ar-CHO), 7.43 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar-6-*H*), 7.35 (dd, *J* = 8.8 Hz, 2.2 Hz, 1H, Ar-4-*H*), 7.18-7.30 (m, 15H, Ar'-*H*), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar-3-*H*).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[161]

2. Fraktion mit $R_f = 0.04$: 1.44 g (25%) des Salicyldialdehyds **81** als blassgelben Feststoff.

Schmp: 217-219 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 11.62$ ppm (s, 1H, -OH), 10.18 (s, 2H, -CHO), 7.82 (s, 2H, Ar'-H), 7.33 („t“, 6H, $J = 7.6$ Hz, Ar'-3,5-H), 7.24 („t“, 3H, $J = 7.3$ Hz, Ar'-4-H), 7.15 („d“, 6H, $J = 7.3$ Hz, Ar'-2,6-H).

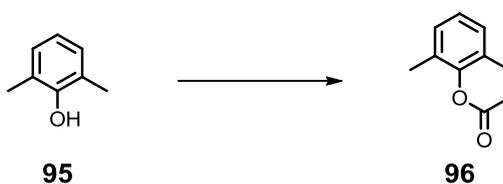
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 192.0$ ppm (d, -CHO), 160.7 (s, Ar-COH), 145.7 (s, Ar'-C-1), 138.3 (s, Ar-CCAr'₃), 137.9 (d, Ar-C-4,6), 130.3 (d, Ar'-C-2,6), 128.1 (d, Ar'-C-3,5), 126.4 (d, Ar'-C-4), 123.1 (s, Ar'-C-1,6), 63.7 (s, Ar'₃-C-Ar).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435$ cm⁻¹ (m), 3056 (m), 3029 (m), 2925 (w), 2871 (w), 1963 (w), 1687 (s), 1655 (s), 1618 (s), 1596 (s), 1492 (s), 1456 (s), 1422 (m), 1396 (m), 1366 (m), 1305 (s), 1272 (w), 1227 (s), 1156 (w), 1133 (m), 1086 (w), 1034 (w), 995 (s), 984 (s), 929 (w), 884 (w), 851 (w), 773 (m), 748 (s), 708 (s), 664 (m), 636 (m), 605 (s), 526 (m).

MS (CI): m/z (%) = 421 (16) [M+C₂H₆]⁺, 394 (30), 393 (100) [M+H]⁺, 392 (13) [M]⁺, 316 (10), 315 (44) [M-C₆H₅]⁺.

Elementaranalyse: C₂₇H₂₀O₃ (392.45 g/mol)
 berechnet: C 82.63, H 5.14
 gefunden: C 82.38, H 5.16

Synthese von 2,6-Dimethylphenylacetat (**96**)^[84]



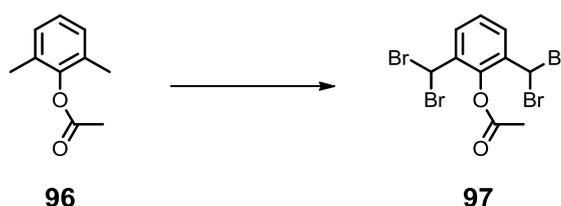
Unter Eiskühlung wird zu 2,6-Dimethylphenol **95** (20.4 g, 0.17 mmol) 40 mL einer 1:1 Mischung aus Pyridin und Essigsäureanhydrid addiert und man rührt die Mischung 2 d bei RT. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit einer 2 M wässrigen Natriumhydroxidlösung (50 mL) gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. **96** wird bei einer Temperatur von 102 °C und einem Druck von 20 mbar destilliert und man erhält 18.0 g (66%) des Acetats **96** als eine klare Flüssigkeit.

Siedepunkt: 102 °C bei 20 mbar (Lit.-Siedepunkt: 116-117 °C bei 17 Torr).^[162]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.07-7.04 ppm (m, 3H, Ar-*H*), 2.34 (s, 3H, CH₃COO-), 2.16 (s, 6H, Ar-CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[162-163]

Synthese von 2,6-Bis(dibromomethyl)-phenylacetat (97)^[84]

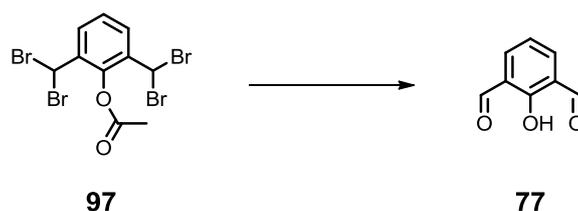


2,6-Dimethylphenylacetat **96** (17.3 g, 105 mmol) wird in 250 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Unter Rühren bei 85 °C und Belichtung mit einem 47 W-Hg-Dampfhochdrucklampe tropft man innerhalb von 3 h langsam Brom (21.3 mL, 416 mmol) zu. Anschließend wird die Reaktionsmischung weitere 9.5 h belichtet und bei 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT trennt man die zwei Phasen und destilliert Tetrachlorkohlenstoff ab. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und *n*-Hexan wird addiert, wobei sich ein Niederschlag bildet, der abfiltriert wird. Nach dem Trocknen erhält man 27 g (54%) des Tetrabromids **97** als hellbeigen Feststoff.

Schmp: 137 °C (Lit.-Schmp: 142-143 °C).^[84]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 ppm (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ar-3,5-*H*), 7.44 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, Ar-4-*H*), 6.64 (s, 2H, -CHBr₂), 2.51 (s, 3H, -OOCCH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[84]

Synthese von 2-Hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd (77)^[84]

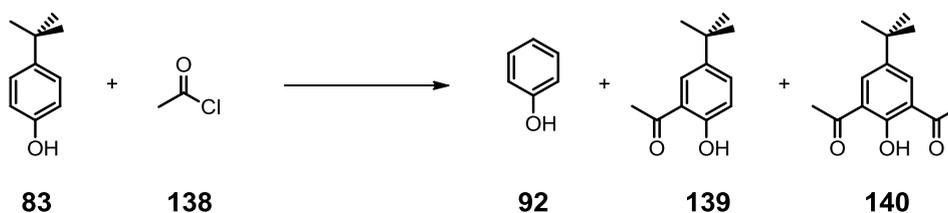
2,6-Bis(dibromomethyl)-phenylacetat **97** (18.2 g, 41.6 mmol) und Kaliumhydroxid (17.8 g, 318 mmol) werden in 150 mL Wasser suspendiert und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Danach kühlt man die Reaktion auf RT ab und filtriert das Gemisch in 250 mL einer 20%igen wässrigen Salzsäurelösung. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und aus Wasser mit einer Spatelspitze Aktivkohle umkristallisiert. Nach dem Trocknen im FV erhält man 3.3 g (52%) des Salicyldialdehyds **77** als weißen Feststoff.

Schmp: 123-124 °C (Lit.-Schmp: 120-121 °C).^[84]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.66 ppm (s, 1H, -OH), 10.25 (s, 2H, -CHO), 7.97 (d, J = 7.6 Hz, 2H, Ar-4,6-H), 7.14 (t, J = 7.6 Hz, 1H, Ar-5-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (w), 3072 (w), 3033 (w), 2872 (w), 1682 (s), 1669 (s), 1614 (m), 1586 (s), 1471 (m), 1436 (m), 1406 (m), 1382 (m), 1344 (m), 1307 (s), 1262 (m), 1225 (s), 1166 (w), 1076 (w), 1014 (w), 984 (w), 960 (s), 848 (m), 796 (s), 750 (s), 728 (m), 653 (s), 585 (m), 550 (w), 508 (m), 429 (w).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[84]

Synthese von Phenol (92), 1-[5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxyphenyl]ethanon (139) und 1,1'-(5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxyl-1,3-phenylen)bisethanon (140)^[164]

Aluminiumchlorid (10.7 g, 79.9 mmol) wird in 20 mL Nitrobenzol unter Argon gelöst, 4-*tert*-Butylphenol **83** (2.0 g, 13.3 mmol) hinzugefügt und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wird langsam

Acetylchlorid **138** (2.9 mL, 40.6 mmol) zugetropft, sodass eine Temperatur von 10 °C nicht überschritten wird. Nach erfolgter Zugabe rührt man die Mischung 20 h bei 60 °C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf RT gekühlt und auf 40 mL einer eisgekühlten 6 M Salzsäurelösung gegeben. Das Gemisch wird filtriert und dreimal mit Toluol (je 20 mL) gewaschen. Nach Entfernung der Lösungsmittel löst man den Rückstand in Chloroform (50 mL), wäscht die organische Phase zweimal mit Wasser (je 50 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (50 mL) und trocknet diese über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand flashchromatographisch (DCM:PE 1:1) aufgereinigt und nach dem Trocknen im FV erhält man:

1. Fraktion mit $R_f = 0.52$: 15 mg (1%) Phenol **92** als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.29\text{-}8.19$ ppm (m, 2H, Ar-H), 7.76-7.66 (m, 1H, Ar-H), 7.61-7.51 (m, 2H, Ar-H).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[165]

2. Fraktion mit $R_f = 0.22$: 146 mg (5%) 1-[5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxyphenyl]-ethanon **139** als farblose Flüssigkeit.

Brechungsindex: $n_D^{25} = 1.531$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.00$ ppm (s, 1H, -OH), 7.55 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-6-H), 7.41 (dd, $J = 8.8$ Hz, 2.5 Hz, 1H, Ar-4-H), 6.80 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-3-H), 2.52 (s, 6H, -CCH₃O), 1.19 (s, 9H, -C(CH₃)₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[166]

3. Fraktion mit $R_f = 0.06$: 873 mg (28%) von **140** als gelben Feststoff.

Schmp: 60-62 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 13.24$ ppm (s, 1H, -OH), 8.01 (s, 2H, Ar-H), 2.67 (s, 6H, -COCH₃), 1.30 (s, 9H, -C(CH₃)₃).

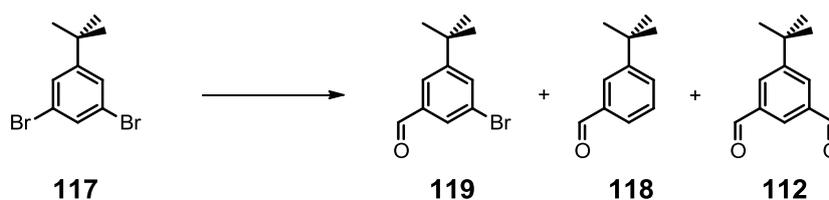
$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 202.1$ ppm (s, -CO), 159.2 (s, Ar-COH), 140.9 (s, Ar-C-5), 133.2 (d, Ar-C-4,6), 123.4 (s, Ar-C-1,3), 34.0 (s, -C(CH₃)₃), 30.9 (q, -C(CH₃)₃), 29.5 (q, -COCH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 (w), 2958 (m), 2874 (m), 2732 (w), 1669 (s), 1639 (s), 1598 (m), 1474 (m), 1448 (s), 1412 (m), 1396 (w), 1362 (s), 1327 (w), 1312 (w), 1275 (m), 1251 (s), 1208 (w), 1159 (s), 1137 (w), 1096 (w), 1021 (m), 977 (m), 943 (w), 907 (w), 832 (w), 795 (m), 736 (w), 668 (m), 640 (w), 599 (m), 587 (m), 552 (w), 519 (w), 440 (w).

MS (CI): m/z (%) = 275 (10), 264 (11) $[M+C_2H_6]^+$, 263 (63), 237 (7), 236 (67), 235 (100) $[M+H]^+$, 234 (37) $[M]^+$, 233 (9), 219 (31), 217 (6).

Elementaranalyse: C₁₄H₁₈O₃ (234.29 g/mol)
 berechnet: C 71.77, H 7.74
 gefunden: C 71.97, H 7.87

Synthese von 3-Bromo-5-*tert*-butylbenzaldehyd (119), 3-*tert*-Butylbenzaldehyd (118) und 5-(*tert*-Butyl)-1,3-benzoldicarbaldehyd (112)^[167]



1,3-Dibromo-5-*tert*-butylbenzol **117** (1.0 g, 3.4 mmol) wird unter Argon in 24 mL THF_{abs} gelöst und auf -78 °C gekühlt. Danach wird *n*-BuLi (4.3 mL, 6.9 mmol) langsam zugetropft, 30 min gerührt und DMF_{abs} (0.27 mL, 3.5 mmol) zugegeben. Nach weiteren 30 min bei -78 °C addiert man langsam *n*-BuLi (8.6 mL, 13.8 mmol), rührt die Mischung 1 h und fügt nochmals DMF_{abs} (1.0 mL, 13 mmol) hinzu. Die Reaktion wird auf RT erwärmt und nach 1 h werden 20 mL einer 2 N Salzsäurelösung und 70 mL Diethylether zugegeben. Die Phasen werden getrennt und man extrahiert das Produkt aus der wässrigen Phase dreimal mit Diethylether (je 40 mL) und trocknet die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der gelbe ölige Rückstand flashchromatographisch (1. DCM:PE 1:1; 2. DCM: PE 1:0) aufgereinigt und nach dem Trocknen im FV erhält man:

1. Fraktion mit $R_f = 0.26$: 70 mg (8%) von **119** als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.99 ppm (s, 1H, -CHO), 7.72 (s, 1H, Ar-4-*H*), 7.52 (s, 1H, Ar-2-*H*), 7.47 (s, 1H, Ar-6-*H*), 1.35 (s, 9H, -CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[168]

2. Fraktion mit $R_f = 0.25$: 20 mg (3%) von **118** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.02$ ppm (s, 1H, -CHO), 7.91 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, Ar-2-H), 7.71-7.66 (m, 2H, Ar-4,6-H), 7.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, Ar-5-H), 1.36 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

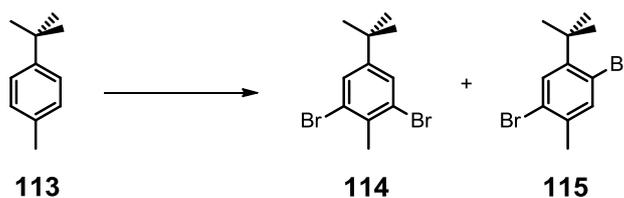
Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[169]

3. Fraktion mit $R_f = 0.05$: 277 mg (42%) des Dialdehyds **112** als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.12$ ppm (s, 2H, -CHO), 8.20 (s, 3H, Ar-H), 1.43 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[170]

Synthese von 1,3-Dibromo-5-(tert-butyl)-2-methylbenzol (114) und 1,4-Dibromo-5-(tert-butyl)-2-methylbenzol (115)^[90]



Zu 4-*tert*-Butyltoluol **113** (8.0 mL, 46.5 mmol) gelöst in 6 mL Chloroform und Eisenpulver (41.6 mg, 0.75 mmol) wird innerhalb von einer 1 h bei RT Brom (5.12 mL, 100 mmol) zugetropft. Nach Ende der Zugabe rührt man die Mischung 5 h bei 60 °C. Nach dem Abkühlen auf RT werden 50 mL einer 1 M Natriumthiosulfatlösung und 50 mL DCM addiert und die Phasen getrennt. Das Produkt wird viermal mit DCM (je 50 mL) aus der wässrigen Phase extrahiert, die vereinigte organische Phase einmal mit einer 1 M Natriumthiosulfatlösung (100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der schwarze Rückstand bei 29 mbar und 150 °C destilliert und man erhält 6.45 g (52%) eines Gemisches von **114** und **115** (Verhältnis 1:0.7) als farblose Flüssigkeit.

1,3-Dibromo-5-(*tert*-Butyl)-2-methylbenzol **114**.

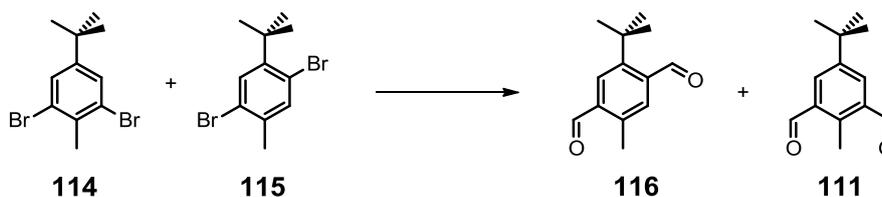
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ ppm (s, 2H, -Ar-H), 2.53 (s, 3H, $-\text{CCH}_3$), 1.28 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

1,4-Dibromo-5-(*tert*-Butyl)-2-methylbenzol **115**.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.55$ ppm (s, 1H, -Ar-6-*H*), 7.45 (s, 1H, -Ar-3-*H*), 2.32 (s, 3H, - CCH_3), 1.48 (s, 9H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[90]

Synthese von 5-(*tert*-Butyl)-2-methyl-1,4-benzoldicarbaldehyd (116) und 5-(*tert*-Butyl)-2-methyl-1,3-benzoldicarbaldehyd (111)



Ein Gemisch von **114** und **115** (2.01 g, 6.57 mmol, Verhältnis 1: 0.7) wird unter Argon in 30 mL THF_{abs} gelöst und auf -78 °C gekühlt. Danach wird *n*-BuLi (4.3 mL, 13.1 mmol) langsam zugeotropft, 30 min gerührt und DMF_{abs} (0.5 mL, 6.5 mmol) zugegeben. Nach weiteren 30 min bei -78 °C addiert man langsam *n*-BuLi (16.3 mL, 26.2 mmol), rührt die Mischung 1 h und fügt nochmals DMF_{abs} (2.0 mL, 26.0 mmol) hinzu. Die Reaktion wird auf RT erwärmt und nach 1 h werden 60 mL einer 2 N Salzsäurelösung und 100 mL Diethylether zugegeben. Die Phasen werden getrennt und das Produkt aus der wässrigen Phase dreimal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase trocknet man über Natriumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der gelbe ölige Rückstand flashchromatographisch (1. DCM:PE 1:3; 2. DCM: PE 1:0) aufgereinigt und nach dem Trocknen im FV erhält man:

4. Fraktion mit $R_f = 0.20$ (DCM:PE 1:1): 90 mg (12%) des 1,4-Dialdehyds **116** als weißen Feststoff.

Schmp: 59-60 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.87$ ppm (s, 1H, Ar-C-1-CHO), 10.35 (s, 1H, Ar-C-4-CHO), 7.91 (s, 1H, Ar-6-*H*), 7.76 (s, 1H, Ar-3-*H*), 2.67 (s, 3H, - CCH_3), 1.54 (s, 9H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 192.5$ ppm (d, Ar-CHO), 192.5 (d, Ar-CHO), 149.9 (s, Ar-C-5), 139.0 (s, Ar-C-2-Me), 138.4 (s, Ar-C-4), 136.6 (s, Ar-C-1), 133.4 (d, Ar-C-3), 129.7 (d, Ar-C-6), 35.7 (s, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.0 (q, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.6 (q, - CCH_3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3434 cm^{-1} (w), 2972 (m), 2927 (w), 2910 (w), 2781 (w), 2747 (w), 1699 (s), 1684 (s), 1606 (m), 1549 (m), 1491 (w), 1477 (m), 1416 (m), 1391 (m), 1378 (w), 1370 (w), 1359 (w), 1291 (m), 1261 (m), 1194 (s), 1179 (m), 1157 (w), 1040 (w), 1007 (w), 928 (w), 912 (w), 896 (m), 850 (m), 809 (s), 738 (w), 629 (w), 605 (w), 479 (w).

MS (CD): m/z (%) = 233 (17) $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 221 (15), 206 (14), 205 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 204 (7) $[\text{M}]^+$, 189 (9).

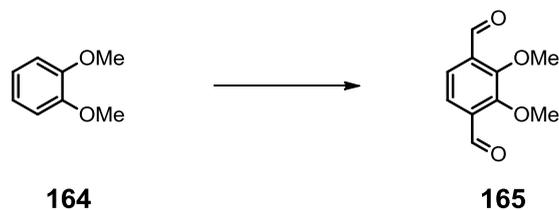
Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (204.26 g/mol)
 berechnet: C 76.44, H 7.90
 gefunden: C 76.67, H 7.91

5. Fraktion mit $R_f = 0.10$ (DCM:PE 1:1): 300 mg (40%) 1,3-Dialdehyds **111** als weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.44 ppm (s, 2H, $-\text{CHO}$), 8.08 (s, 2H, Ar-H), 2.96 (s, 3H, $-\text{CCH}_3$), 1.38 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[171]

Synthese von 2,3-Dimethoxy-1,4-benzoldicarbaldehyd (165)^[106]



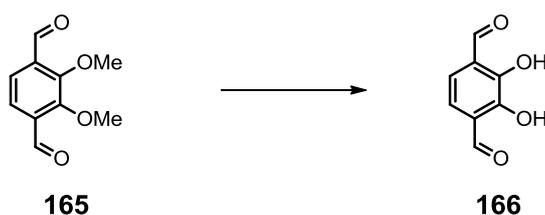
Zu Veratrol **164** (1.50 g, 10.8 mmol) und TMEDA_{abs} (8.2 mL, 54.3 mmol), gelöst in 38 mL absolutiertem Diethylether, wird bei 0 °C unter Argon *n*-BuLi (34.5 mL, 55.2 mmol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe erhitzt man die Mischung 20 h unter Rückfluss. Anschließend wird auf RT gekühlt, DMF_{abs} (4.7 mL, 61.1 mmol) zugegeben und über Nacht weitergerührt. Danach fügt man 30 mL Wasser hinzu und extrahiert das Produkt aus der wässrigen Phase viermal mit Chloroform (je 30 mL). Die vereinigte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der braune ölige Rückstand flashchromatographisch (Chloroform) und anschließend durch Kristallisation aus *n*-Hexan und DCM aufgereinigt. Man erhält 590 mg (27%) von **165** als einen gelben Feststoff.

Schmp: 101-102 °C (Lit.-Schmp: 100-101 °C).^[106]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.45 ppm (s, 2H, -CHO), 7.64 (s, 2H, Ar-H), 4.06 (s, 6H, -OCH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[106]

Synthese von 2,3-Dihydroxy-1,4-benzoldicarbaldehyd (166)^[106]

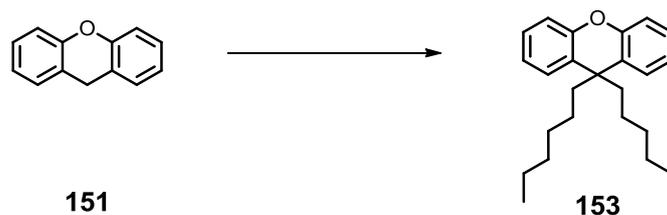


Zu 2,3-Dimethoxy-1,4-benzoldicarbaldehyd **165** (342 mg, 1.76 mmol), gelöst in 15 mL absolutiertem DCM, wird unter Argon Bortribromid (0.7 mL, 7.3 mmol) zugegeben und 4 h bei RT gerührt. Danach addiert man 10 mL Wasser, rührt das Gemisch weiter über Nacht und trennt die zwei Phasen. Das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit Chloroform (je 15 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und dem Trocknen im FV erhält man 280 mg (95%) des Brenzcatechins **166** als hellbraunen Feststoff.

Schmp: 144 °C (Lit.-Schmp: 140-143 °C).^[106]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.92 ppm (s, 2H, -OH), 10.03 (s, 2H, -CHO), 7.28 (s, 2H, Ar-H).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[106]

Synthese von 9,9-Dihexylxanthen (153)^[172]

Natriumhydrid wird unter Argon mit *n*-Pentan (30 mL) gewaschen und anschließend im FV getrocknet. Anschließend addiert man 26 mL trockenes DMSO und rührt die Mischung 2 h bei 70 °C. Nach dem Abkühlen auf RT wird Xanthen **151** (2.32 g, 12.7 mmol), gelöst in 24 mL trockenem DMSO, zugetropft, wobei sich die Suspension rot färbt. Im Anschluss tropft man Hexylbromid (4.3 mL, 30.5 mmol) langsam zu, rührt die Mischung 1.5 h bei RT und gibt sie auf 200 mL Wasser. Das Produkt wird aus der wässrigen Phase fünfmal mit Diethylether (je 100 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird aus Ethanol umkristallisiert und nach dem Trocknen im FV erhält man 2.2 g (50%) des Xanthens **153** als weißen Feststoff.

Schmp: 81-82 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.28 ppm (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H, Ar-1,8-*H*), 7.18 (ddd, J = 8.2, 7.3, 1.6 Hz, 2H, Ar-3,6-*H*), 7.06 (td, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H, Ar-2,7-*H*), 6.99 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 2H, Ar-4,5-*H*), 1.94-1.86 (m, 4H, -CCH₂), 1.16-1.00 (m, 12H, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 0.89-0.79 (m, 4H, -CH₂CH₃), 0.76 (t, J = 7.0 Hz, 6H, -CH₂CH₃).

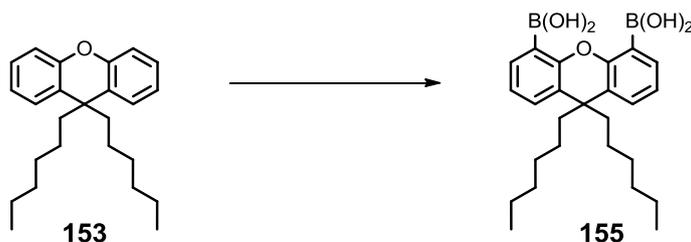
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 151.9 ppm (s, Ar-CO), 127.3 (d, Ar-C-3,6), 126.3 (Ar-C-1,8), 125.8 (s, -C-CC₆H₁₃), 123.1 (d, Ar-C-2,7), 116.1 (d, Ar-C-4,5), 45.5 (t, -CCH₂), 42.3 (s, C-9,9'), 31.7 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 29.8 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 24.9 (t, -CH₂CH₃), 22.7 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 14.2 (q, -CH₂CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (w), 3038 (w), 3005 (w), 2952 (s), 2931 (s), 2883 (s), 2852 (s), 1945 (w), 1910 (w), 1827 (w), 1792 (w), 1598 (w), 1572 (m), 1481 (s), 1468 (m), 1442 (s), 1398 (w), 1377 (w), 1339 (m), 1306 (s), 1294 (s), 1265 (s), 1238 (m), 1213 (m), 1153 (w), 1131 (m), 1096 (m), 1038 (w), 939 (w), 912 (w), 884 (m), 823 (w), 763 (s), 752 (s), 640 (m), 563 (w), 529 (w), 472 (w).

MS (CI): m/z (%) = 266 (14), 265 (100) $[M-C_6H_{13}]^+$, 195 (7), 194 (5), 181 (14) $[M-2 C_6H_{13}]^+$.

Elementaranalyse: $C_{25}H_{34}O$ (350.54 g/mol)
 berechnet: C 85.66, H 9.78
 gefunden: C 85.90, H 9.77

Synthese von 9,9-Dihexylxanthen-4,5-diboronsäure (155)



9,9-Dihexylxanthen **153** (603 mg, 1.7 mmol) und TMEDA (0.66 mL, 4.3 mmol) werden unter Argon in 11 mL Diethylether_{abs} gelöst. Unter Rühren wird langsam *n*-BuLi (2.8 mL, 4.5 mmol) bei RT zugetropft, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Nach der Zugabe rührt man die Mischung für weitere 17 h bei RT, kühlt diese anschließend auf -78 °C und fügt zur hellgrauen Lösung Trimethylborat (1.4 mL, 12.6 mmol) hinzu. Die Mischung wird langsam auf RT erwärmt und 24 h bei RT gerührt. Anschließend kühlt man das Gemisch auf 0 °C ab, fügt 9 mL einer 2 M wässrigen Salzsäurelösung hinzu und rührt 2 h bei RT. Die Phasen werden getrennt und das Produkt aus der wässrigen Phase dreimal mit Diethylether (je 40 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird einmal mit einer 1 M wässrigen Salzsäurelösung (100 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält nach dem Trocknen im FV 465 mg (61%) von **155** als weißen Feststoff.

Schmp: 161 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.38 ppm (s, 4H, -B(OH)₂), 7.58 (dd, J = 7.2, 1.4 Hz, 2H, Ar-3,6-*H*), 7.49 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 2H, Ar-1,8-*H*), 7.09 (t, J = 7.5 Hz, 2H, Ar-2,7-*H*), 1.97-1.85 (m, 4H, -CCH₂), 1.17-0.92 (m, 16H, -CCH₂C₄H₈CH₃), 0.73 (t, J = 6.9 Hz, 6H, -CH₃).

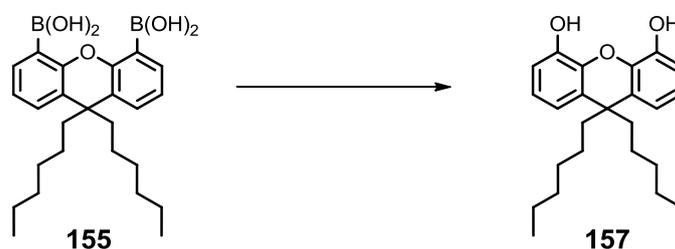
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 155.0 ppm (s, Ar-CO), 134.6 (s, -C-CC₆H₁₃), 128.9 (d, Ar-C-3,6), 124.4 (d, Ar-C-4,5), 122.7 (d, Ar-C-2,7), 120.0 (Ar-C-1,8), 44.8 (t, -CCH₂), 41.6 (s, C-9,9'), 30.9 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 28.8 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 24.5 (t, -CH₂CH₃), 21.9 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 13.7 (q, -CH₂CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3368 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2954 (m), 2929 (s), 2857 (m), 1618 (s), 1577 (w), 1415 (s), 1288 (m), 1236 (s), 1115 (m), 1010 (w), 881 (w), 849 (w), 797 (w), 754 (s), 624 (w), 563 (w).

MS (CI): m/z (%) = 379 (5), 352 (8) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 351 (37), 349 (8), 266 (11) $[\text{M}-2 \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 265 (72), 87 (18), 86 (15), 85 (100), 84 (15), 71 (15).

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{O}_5$ (438.17 g/mol)
 berechnet: C 68.53, H 8.28
 gefunden: C 68.77, H 8.34

Synthese von 9,9-Dihexylxanthen-4,5-diol (157)



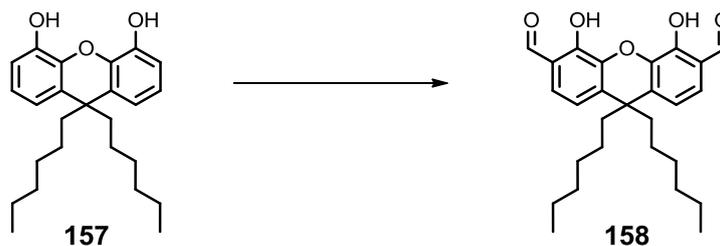
9,9-Dihexylxanthen-4,5-diboronsäure **155** (100 mg, 0.23 mmol) wird in 3 mL THF gelöst, 2 mL einer 2%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung und 0.08 mL einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung werden hinzugefügt und 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (bis 120 mbar bei 45 °C) entfernt und zum Rückstand 10 mL Diethylether und 4 mL einer 2 M wässrigen Salzsäurelösung gegeben. Die Phasen werden getrennt, das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit Diethylether (je 10 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der bräunliche Rückstand flashchromatographisch (PE:EE 3:1) aufgereinigt und nach dem Trocknen im FV erhält man:

2. Fraktion mit $R_f = 0.5$: 74.2 mg (85%) von **157** als weißen Feststoff.

Schmp: 156 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 9.07$ ppm (s, 2H, -OH), 6.92 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-2,7-H), 6.82 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, Ar-1,8-H), 6.70 (dd, $J = 6.7, 2.7$ Hz, 2H, Ar-3,6-H), 1.92-1.83 (m, 4H, -CCH₂), 1.10-0.96 (m, 16H, -CCH₂C₄H₈CH₃), 0.73 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, -CH₃).

MS (CI): m/z (%) = 298 (13), 297 (100) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 296 (17), 226 (6), 213 (13) $[\text{M}-2 \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$.

Synthese von 9,9-Dihexylxanthen-4,5-dihydroxy-3,6-dicarbaldehyd (158)

9,9-Dimethylxanthen-4,5-diol **157** (396 mg, 1.04 mmol) und HMTA (342 mg, 2.44 mmol) werden in 18.5 mL wasserfreier TFA unter Argon gelöst und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man zur Lösung 200 mL einer 1:1 Mischung aus DCM und einer 2 M wässrigen Salzsäurelösung und rührt das Gemisch 1 h bei RT. Danach werden die Phasen getrennt und das Produkt aus der wässrigen Phase dreimal mit DCM (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird einmal mit einer 4 N wässrigen Salzsäurelösung (100 mL), einmal mit Wasser (100 mL) sowie einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der bräunliche Rückstand aus Toluol und *n*-Hexan umkristallisiert, der Niederschlag abgetrennt und das Filtrat eingengt und mittels Größenausschlusschromatographie (DCM) aufgereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und dem Trocknen im FV erhält man 159 mg (35%) des Dialdehyds **158** als blassgelben Feststoff.

Schmp: 87-88 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.27 ppm (s, 2H, -OH), 9.91 (s, 2H, -CHO), 7.31 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Ar-2,7-H), 6.94 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Ar-1,8-H), 1.99-1.90 (m, 4H, -CCH₂), 1.16-1.00 (m, 12H, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 0.88-0.79 (m, 4H, -CH₂CH₃), 0.76 (t, J = 7.0 Hz, 6H, -CH₂CH₃).

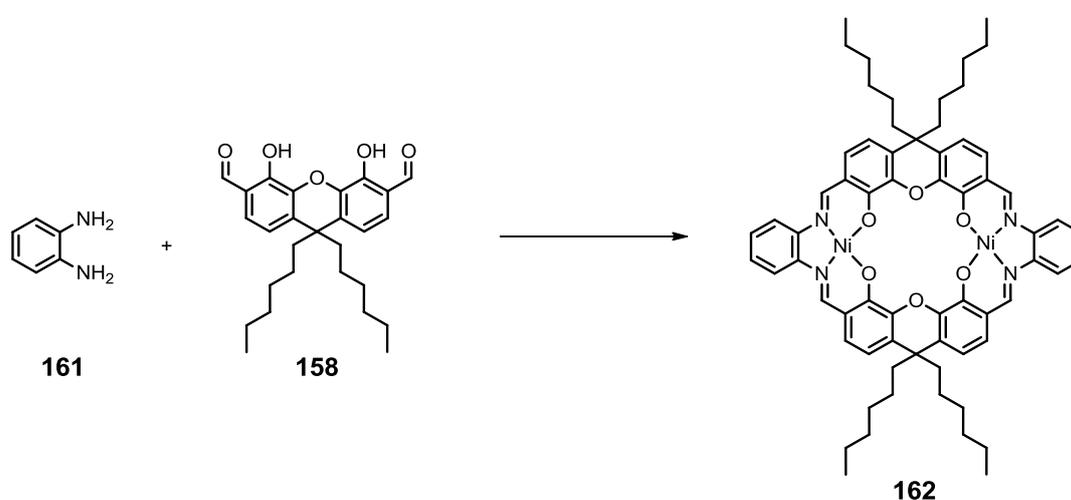
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 195.9 ppm (d, -CHO), 150.5 (s, Ar-COH), 140.1 (s, Ar-COC-Ar), 133.0 (s, -C-CC₆H₁₃), 126.7 (d, Ar-C-2,7), 119.4 (s, Ar-C-3,6), 116.5 (d, Ar-C-1,8), 44.8 (t, -CCH₂), 44.3 (s, C-9,9'), 31.5 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 29.6 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 25.2 (t, -CH₂CH₃), 22.6 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 14.1 (q, -CH₂CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (m), 3052 (w), 2953 (m), 2928 (s), 2855 (s), 1659 (s), 1628 (m), 1502 (w), 1439 (s), 1390 (s), 1321 (s), 1286 (w), 1278 (w), 1259 (s), 1230 (s), 1147 (m), 1087 (w), 1007 (w), 904 (m), 807 (m), 782 (s), 750 (m), 717 (w), 686 (w), 647 (m), 500 (w).

MS (CD): m/z (%) = 468 (7) $[M+C_2H_6]^+$, 467 (22), 440 (29), 439 (100) $[M+H]^+$, 438 (10) $[M]^+$, 353 (16).

Elementaranalyse: $C_{27}H_{34}O_5$ (438.56 g/mol)
 berechnet: C 73.94, H 7.81
 gefunden: C 73.31, H 7.27

Synthese von $[\mu\text{-}[43,43,44,44\text{-tetrahexyl-3,33:16,20-dimethano-7,11:13,17:26,30:32,36-tetramethenodibenzo}[i,z][1,18,8,11,25,28]\text{dioxatetraazacyclotettratriaconta-39,40,41,42-tetrolato (4-)-}\kappa N^5, \kappa N^{38}, \kappa O^{39}, \kappa O^{42}: \kappa N^{19}, \kappa N^{24}, \kappa O^{40}, \kappa O^{41}]]\text{dinickel (162)}$



1,2-Diaminobenzol **161** (5.20 mg, 0.05 mmol), 9,9-Dihexylxanthen-4,5-dihydroxy-3,6-dicarbaldehyd **158** (21.5 mg, 0.05 mmol) und Nickel(II)acetat-tetrahydrat (12.0 mg, 0.05 mmol) werden unter Argon in 2 mL Ethanol_{abs} in einem Schraubdeckelgläschen gelöst und 1 d bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT entfernt man das Lösungsmittel und erhält nach dem Trocknen im FV 54 mg (99%) von **162** als roten Feststoff.

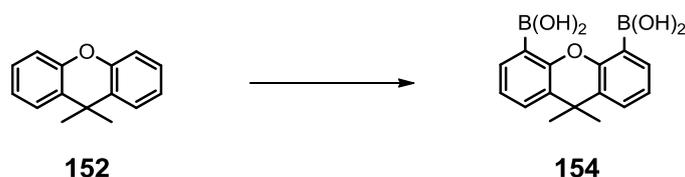
Schmp: > 410 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.13 ppm (s, 4H, $-\text{CHN}$), 7.70 (dd, J = 5.3, 3.3 Hz, 4H, Ar'-3,4- H), 7.19 (dd, J = 5.4, 3.0 Hz, 4H, Ar'-2,5- H), 6.99 (d, J = 8.6 Hz, 4H, Xanthen-Ar-2,7- H), 6.55 (d, J = 8.6 Hz, 4H, Xanthen-Ar-1,8- H), 1.93-1.78 (m, 8H, $-\text{CCH}_2$), 1.18-1.02 (m, 24H, $-\text{CCH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.00-0.82 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.78 (t, J = 6.9 Hz, 12H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.4$ ppm (d, -CHN), 153.9 (s, Ar-COH), 143.8 (s, Ar-COC-Ar), 142.9 (s, Ar'-CCHN), 128.8 (s, -C- CC_6H_{13}), 127.1 (d, Xanthen-Ar-C-2,7), 126.7 (s, Xanthen-Ar-C-3,6), 118.7 (d, Xanthen-Ar-C-1,8), 114.8 (d, Ar'-C-3,4), 112.6 (d, Ar'-C-2,5), 44.4 (t, -CCH₂), 43.8 (s, C-9,9'), 31.7 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 29.9 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 22.8 (t, -CH₂CH₃), 15.4 (t, -CCH₂C₃H₆CH₂CH₃), 14.2 (q, -CH₂CH₃).

MS (MALDI-TOF, Dithranol): $m/z = 1133.9$ [M]⁺, 1155.9 [M+Na]⁺, 1171.9 [M+K]⁺.

Synthese von 9,9-Dimethylxanthen-4,5-diboronsäure (154)^[173]

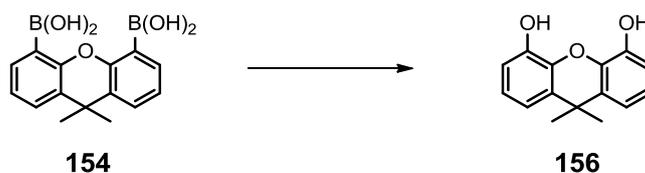


9,9-Dimethylxanthen **152** (3.00 g, 14.3 mmol) und TMEDA (5.4 mL, 35.8 mmol) werden unter Argon in 90 mL Diethylether_{abs} gelöst und unter Rühren wird langsam *n*-BuLi (23.4 mL, 37.8 mmol) bei RT zugetropft, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Nach der Zugabe rührt man die Mischung weitere 17 h bei RT, kühlt diese anschließend auf -78 °C und fügt zur hellgrauen Lösung Trimethylborat (11.8 mL, 106 mmol) hinzu. Die Mischung wird langsam auf RT erwärmt und 24 h bei RT gerührt. Anschließend kühlt man das Gemisch auf 0 °C ab, fügt 60 mL einer 2 M wässrigen Salzsäurelösung hinzu und rührt 2 h bei RT. Die Phasen werden getrennt und das Produkt aus der wässrigen Phase dreimal mit Diethylether (je 60 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird einmal mit einer 1 M wässrigen Salzsäurelösung (100 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in 20 mL Chloroform suspendiert, der Niederschlag filtriert und nach dem Trocknen im FV erhält man 3.0 g (70%) des Diboronsäurexanthen **154** als weißen Feststoff.

Schmp: 192 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 8.37$ ppm (s, 4H, -B(OH)₂), 7.61 (dd, $J = 4.1, 1.7$ Hz, 2H, Ar-3,6-*H*), 7.60 (dd, $J = 3.8, 1.7$ Hz, 2H, Ar-1,8-*H*), 7.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, Ar-2,7-*H*), 1.57 (s, 6H, -CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[173]

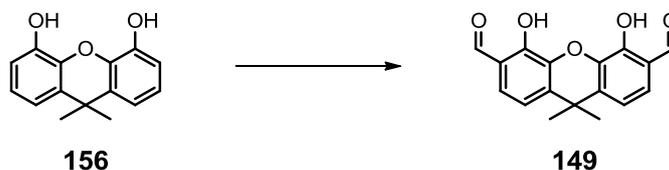
Synthese von 9,9-Dimethylxanthen-4,5-diol (156)^[174]

9,9-Dimethylxanthen-4,5-diboronsäure **154** (2.00 g, 6.71 mmol) wird in 67 mL THF gelöst, 61 mL einer 2%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung und 2.4 mL einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung werden hinzugefügt und 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (bis 120 mbar bei 45 °C) entfernt und zum Rückstand 40 mL Diethylether und 20 mL einer 2 M wässrigen Salzsäurelösung gegeben. Die Phasen werden getrennt und das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels und dem Trocknen im FV erhält man 1.6 g (98%) von **156** als weißen Feststoff.

Schmp: 205-206 °C (Lit.-Schmp: 192-194 °C).^[174]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.16 ppm (s, 2H, -OH), 6.97-6.91 (m, 4H, Ar-1,2,7,8-H), 6.74 (dd, J = 6.7, 2.7 Hz, 2H, Ar-3,6-H), 1.54 (s, 6H, -CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[174]

Synthese von 4,5-Dihydroxy-9,9-dimethylxanthen-3,6-dicarbaldehyd (149)

9,9-Dimethylxanthen-4,5-diol **156** (910 mg, 3.76 mmol) und HMTA (1.39 g, 9.91 mmol) werden in 60 mL wasserfreier TFA unter Argon gelöst und 2 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man die Lösung auf 50 mL einer 1:1 Mischung aus DCM und einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung und rührt das Gemisch 10 min bei RT. Danach werden die Phasen getrennt und das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit DCM (je 20 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird zweimal mit einer 4 N wässrigen Salzsäurelösung (je 25 mL), einmal mit Wasser (25 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (25 mL) gewaschen und über

Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen im FV erhält man 490 mg (43%) des Dialdehyds **149** als gelben Feststoff. Analytisch reines Material wird durch Lösen des Feststoffs in Chloroform und überschichten mit Petrolether erhalten. Nach einem Tag wird der Niederschlag filtriert und nach dem Trocknen im FV erhält man 183 mg (16%) von **149**.

Schmp: 188-190 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.40 ppm (s, 2H, -OH), 10.36 (s, 2H, -CHO), 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ar-2,7-*H*), 7.12 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ar-1,8-*H*), 1.59 (s, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 188.7 ppm (d, -CHO), 148.9 (s, Ar-COH), 137.7 (s, Ar-COC-Ar), 135.4 (s, -C-CCH₃), 121.6 (s, Ar-C-3,6), 121.4 (d, Ar-C-2,7), 116.7 (d, Ar-C-1,8), 35.0 (s, -CCH₃), 31.5 (q, -CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3172 cm⁻¹ (m), 3074 (w), 2974 (m), 2935 (w), 2843 (m), 2760 (w), 1663 (s), 1623 (m), 1501 (w), 1467 (m), 1436 (s), 1391 (s), 1336 (w), 1295 (s), 1244 (s), 1223 (w), 1205 (w), 1161 (m), 1116 (w), 1070 (m), 1045 (m), 1025 (w), 960 (m), 866 (w), 793 (s), 734 (m), 689 (s), 673 (w), 647 (m), 576 (w), 556 (w), 499 (m), 457 (w).

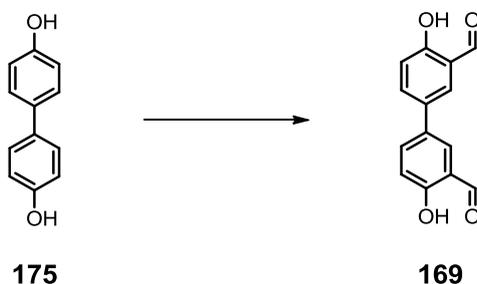
MS (CI): m/z (%) = 327 (12) [M+C₂H₆]⁺, 300 (18), 299 (100) [M+H]⁺, 298 (17) [M]⁺, 283 (15).

Elementaranalyse: C₁₇H₁₄O₅ · 0.5 CH₃OH (314.31 g/mol)

berechnet: C 66.87, H 5.13

gefunden: C 66.85, H 4.86

Synthese von 4,4'-Dihydroxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarbaldehyd (**169**)



4,4'-Dihydroxybiphenyl **175** (3.00 g, 16.0 mmol) und HMTA (5.10 g, 36.0 mmol) werden in 35 mL wasserfreier TFA unter Argon gelöst und 3 h bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man die Lösung auf 350 mL einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung und rührt das Gemisch

über Nacht bei RT. Danach wird der Niederschlag filtriert, zweimal mit Wasser (je 100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der gelbe Rückstand wird flashchromatographisch (DCM) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

1. Fraktion mit $R_f = 0.28$: 1.23 g (31%) des Bissalicylaldehyds **169** als gelben Feststoff.

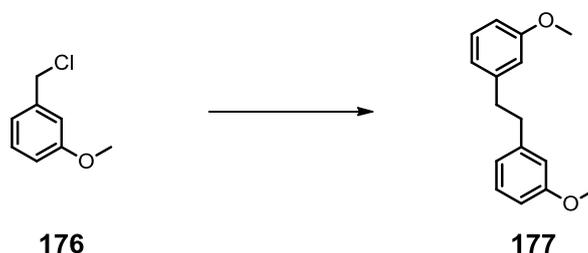
Schmp: 231 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 10.80$ ppm (s, 2H, -OH), 10.31 (s, 2H, -CHO), 7.89 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, Aryl-2,2'-H), 7.82 (dd, $J = 8.6, 2.5$ Hz, 2H, Aryl-5,5'-H), 7.09 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Aryl-6,6'-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435$ cm $^{-1}$ (m), 2925 (w), 2866 (w), 1663 (s), 1590 (w), 1474 (s), 1374 (w), 1281 (s), 1235 (m), 1187 (m), 884 (m), 834 (m), 771 (w), 737 (m), 693 (w), 567 (w), 463 (w).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[107a]

Synthese von 1,2-Bis(3-methoxyphenyl)ethan (177)



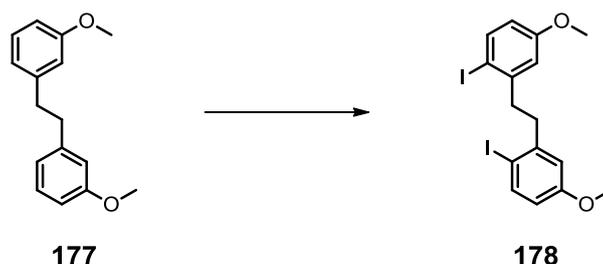
Natrium wird unter Argon in Toluol_{abs} 1 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen entfernt man das Toluol und wäscht den gebildeten Natrium-Sand zweimal mit THF_{abs} (je 5 mL). Anschließend werden zum Natrium-Sand 37 mL THF_{abs} und 3-Methoxybenzylchlorid **176** (13.9 g, 88.8 mmol) hinzugefügt und 18 h bei 90 °C gerührt, wobei die Lösung blau wird. Nach dem Abkühlen addiert man 50 mL Diethylether sowie 50 mL Wasser und trennt die Phasen. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether (je 50 mL) gewaschen und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird überschüssiges 3-Methoxybenzylchlorid **176** vom Rückstand bei 115 °C und 24 mbar destilliert und man erhält 9.2 g (83%) von **177** als leicht gelbes Harz.

Brechungsindex: $n_D^{25} = 1.567$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 ppm (td, J = 7.7, 0.7 Hz, 2H, Ar-5-*H*), 6.80 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H, Ar-6-*H*), 6.77-6.72 (m, 4H, Ar-2,4-*H*), 3.79 (s, 6H, -OCH₃), 2.90 (s, 4H, -CH₂).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[108]

Synthese von 1,2-Bis(2-iodo-5-methoxyphenyl)ethan (178)



Silbertrifluoracetat (6.46 g, 29.3 mmol) wird unter Argon in 275 mL trockenem Chloroform suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Danach tropft man 1,2-Bis(3-methoxyphenyl)ethan **177** (3.42 g, 14.1 mmol), gelöst in 40 mL trockenem Chloroform, hinzu und rührt weitere 15 min unter Rückfluss. Anschließend wird Iod (10.1 g, 39.9 mmol) portionsweise zugegeben und 30 min unter Rückfluss weitergerührt. Nach dem Abkühlen filtriert man das Gemisch über Celite 545 und wäscht das Filtrat einmal mit einer 10%igen wässrigen Natriumthiosulfatlösung (300 mL), viermal mit Wasser (je 300 mL) sowie einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (300 mL) und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in 200 mL Methanol suspendiert und 1 h in das Ultraschallbad gestellt. Der Niederschlag wird filtriert und nach dem Trocknen im FV erhält man 3.55 g (50%) des Diiodids **178** als weißen Feststoff. Analytisch reines Material wird durch Umkristallisation aus Ethanol erhalten.

Schmp: 110 °C (Lit.-Schmp: 110-111 °C).^[175]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 ppm (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar-3-*H*), 6.79 (d, J = 3.0 Hz, 2H, Ar-6-*H*), 6.53 (dd, J = 8.7, 3.0 Hz, 2H, Ar-4-*H*), 3.75 (s, 6H, -OCH₃), 2.93 (s, 4H, -CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 160.1 ppm (s, Ar-COCH₃), 144.8 (s, Ar-C-1), 139.9 (d, Ar-C-3), 115.8 (d, Ar-C-6), 114.2 (d, Ar-C-4), 89.2 (s, Ar-CD), 55.5 (q, -OCH₃), 41.4 (t, -CH₂).

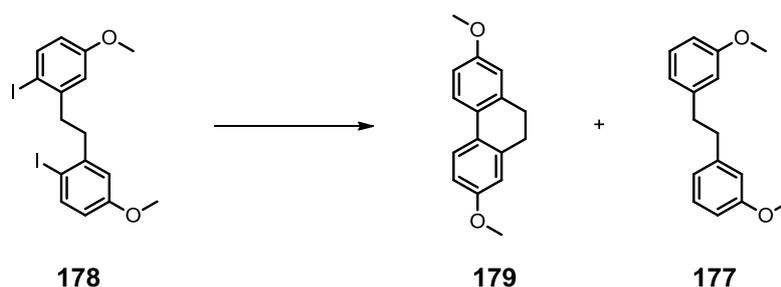
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 (w), 3008 (w), 2958 (w), 2938 (w), 2844 (w), 1631 (w), 1586 (m), 1568 (m), 1464 (m), 1453 (w), 1439 (m), 1399 (w), 1366 (w), 1316 (s), 1286 (w), 1265 (w), 1238 (s), 1172 (m), 1097 (m), 1037 (m), 1003 (m), 935 (w), 851 (m), 805 (m), 718 (w), 705 (w), 592 (m), 541 (w), 458 (w).

MS (CD): m/z (%) = 523 (6) $[M+C_2H_6]^+$, 495 (19) $[M+H]^+$, 494 (13) $[M]^+$, 269 (24), 242 (17), 241 (100) $[M-2I]^+$, 240 (19).

Elementaranalyse: $C_{16}H_{16}I_2O_2 \cdot H_2O$ (512.12 g/mol)
 berechnet: C 37.52, H 3.54
 gefunden: C 37.74, H 3.26

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[175]

Synthese von 1,2-Bis(3-methoxyphenyl)ethan (177) und 9,10-Dihydro-2,7-dimethoxyphenanthren (179)



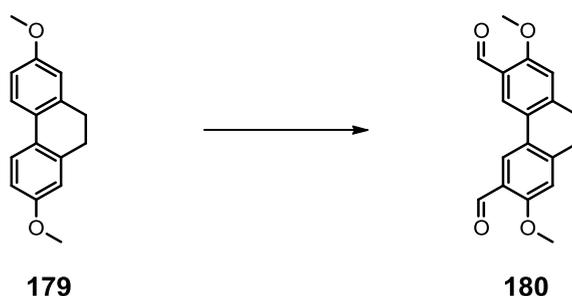
Bis(triphenylphosphin)nickel(II)dichlorid (6.99 g, 10.7 mmol), Zink-Pulver (5.81 g, 88.9 mmol) und Triphenylphosphan (9.35 g, 35.7 mmol) werden unter Argon in 300 mL DMF_{abs} suspendiert und 30 min bei RT gerührt. Danach addiert man 1,2-Bis(2-iodo-5-methoxy-phenyl)ethan **178** (4.32 g, 8.74 mmol), gelöst in 28 mL DMF_{abs}, und rührt die Mischung 48 h bei 50 °C. Nach dem Abkühlen wird die Mischung auf 250 mL einer 1 M wässrigen Salzsäurelösung gegeben, 200 mL DCM addiert und die Phasen getrennt. Das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit DCM (je 250 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase dreimal mit einer 20%igen Ammoniumchloridlösung (je 200 mL) sowie einmal mit Wasser (200 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand flash-chromatographisch (PE:EE 99:1, 2.Fraktion mit $R_f = 0.01$) aufgereinigt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff in 5 mL Methanol suspendiert und filtriert, um **177** zu entfernen. Das Trocknen im FV liefert 1.5 g (71%) des Phenanthrens **179** als weißen Feststoff.

Schmp: 112 °C (Lit.-Schmp: 112 °C).^[176]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 ppm (d, J = 8.5 Hz, 2H, Ar-4,5-*H*), 6.83 (dd, J = 8.5, 2.7 Hz, 2H, Ar-3,6-*H*), 6.77 (d, J = 2.7 Hz, 2H, Ar-1,8-*H*), 3.83 (s, 6H, -OCH₃), 2.84 (s, 4H, -CH₂).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[176-177]

Synthese von 9,10-Dihydro-2,7-dimethoxyphenanthren-3,6-dicarbaldehyd (180)



9,10-Dihydro-2,7-dimethoxyphenanthren **179** (1.38 g, 5.74 mmol) und HMTA (3.06 g, 21.8 mmol) werden in 17 mL wasserfreier TFA unter Argon gelöst und 5.5 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man die rote Lösung auf 150 mL DCM und 250 mL einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung und rührt das Gemisch 30 min bei RT. Danach werden die Phasen getrennt und das Produkt wird aus der wässrigen Phase zweimal mit DCM (100 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird zweimal mit einer 4 N wässrigen Salzsäurelösung (je 100 mL), einmal mit Wasser (100 mL) sowie einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand (1.61 g) flashchromatographisch (DCM) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

1. Fraktion mit $R_f = 0.04$: 1.27 g (74%) des Dialdehyds **180** als blassgelben Feststoff.

Schmp: 274 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.44 ppm (s, 2H, -CHO), 8.21 (s, 2H, Ar-4,5-*H*), 6.84 (s, 2H, Ar-1,8-*H*), 3.96 (s, 6H, -OCH₃), 2.93 (s, 4H, -CH₂).

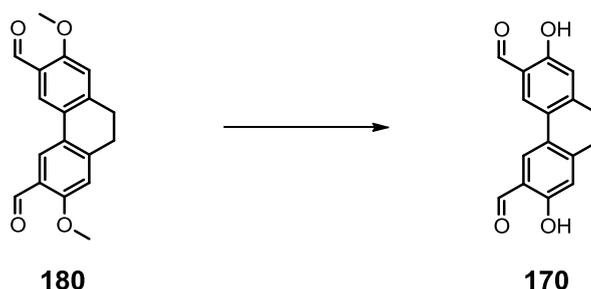
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 360 K, DMSO- d_6): δ = 188.1 ppm (d, -CHO), 160.4 (s, Ar-C-2,7), 144.9 (s, Ar-CCH₂), 125.5 (s, Ar-C-C-Ar), 123.4 (s, Ar-C-3), 122.0 (d, Ar-C-4,5), 112.3 (d, Ar-C-1,8), 55.8 (q, -OCH₃), 28.2 (t, -CH₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (w), 2934 (w), 2866 (w), 1683 (s), 1610 (s), 1578 (w), 1559 (w), 1490 (m), 1471 (m), 1416 (s), 1397 (w), 1331 (w), 1293 (s), 1264 (s), 1238 (w), 1198 (m), 1154 (m), 1039 (m), 1013 (m), 981 (w), 898 (m), 853 (w), 675 (w), 521 (m), 476 (w).

MS (CI): m/z (%) = 325 (15) [M+C₂H₆]⁺, 298 (19), 297 (100) [M+H]⁺, 296 (12) [M]⁺, 84 (5), 83 (5).

Elementaranalyse: C₁₈H₁₆O₄ (296.32 g/mol)
 berechnet: C 72.96, H 5.44
 gefunden: C 73.31, H 5.57

Synthese von 2,7-Dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren-3,6-dicarbaldehyd (170)



9,10-Dihydro-2,7-dimethoxyphenanthren-3,6-dicarbaldehyd **180** (1.20 g, 4.05 mmol) wird unter Argon in 80 mL DCM_{abs} suspendiert. Bortribromid (1.1 mL, 11.6 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C hinzugefügt und die Mischung anschließend innerhalb von 2 h auf RT erwärmt. Danach gibt man 60 mL einer 2 M wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung zur Mischung hinzu. Die Phasen werden getrennt und das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit DCM (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wäscht man zweimal mit Wasser (je 50 mL) und trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand (0.8 g) flashchromatographisch (DCM) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

1. Fraktion mit R_f = 0.50: 650 mg (71%) des Bissalicylaldehyds **170** als gelben Feststoff.

Schmp: 221 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 11.05 ppm (s, 2H, -OH), 9.96 (s, 2H, -CHO), 7.86 (s, 2H, Ar-4,5-H), 6.89 (s, 2H, Ar-1,8-H), 2.91 (s, 4H, $-\text{CH}_2$).

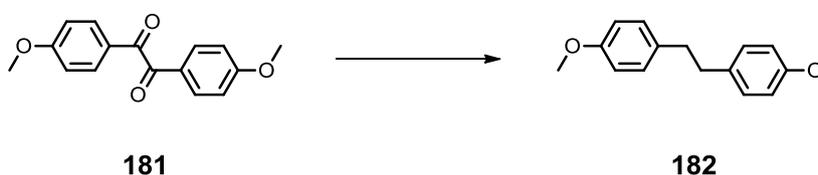
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 196.1 ppm (d, -CHO), 161.0 (s, Ar-C-2,7), 147.1 (s, Ar-CCH₂), 128.1 (d, Ar-C-4,5), 126.1 (s, Ar-C-C-Ar), 120.1 (s, Ar-C-3), 117.2 (d, Ar-C-1,8), 29.4 (t, $-\text{CH}_2$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm^{-1} (w), 3049 (w), 2951 (w), 2841 (w), 1655 (s), 1611 (w), 1577 (m), 1497 (m), 1435 (w), 1368 (m), 1317 (m), 1286 (w), 1263 (m), 1228 (m), 1174 (m), 1145 (w), 1027 (w), 976 (m), 887 (m), 805 (w), 765 (w), 752 (m), 736 (m), 698 (w), 624 (w), 605 (w), 554 (w), 485 (m), 464 (w), 434 (w).

MS (CI): m/z (%) = 297 (16) $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 284 (7), 270 (17), 269 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 268 (19) $[\text{M}]^+$, 170 (6).

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (268.28 g/mol)
berechnet: C 71.64, H 4.51
gefunden: C 71.67, H 4.62

Synthese von 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethan (**182**)^[178]



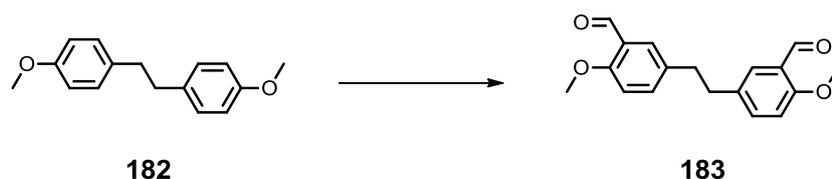
Zinkstaub (20.0 g, 0.31 mol) und Quecksilber(II)chlorid (2.00 g, 7.37 mmol) werden in 34 mL Wasser und 0.7 mL Salzsäure suspendiert und 5 min bei RT gerührt. Danach dekantiert man die wässrige Phase ab und wäscht den Rückstand zweimal mit Wasser (je 50 mL). Zum amalgamierten Zink werden Anisil **181** (6.00 g, 22.2 mmol) und 70 mL einer 6 N Salzsäurelösung hinzugefügt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Jede Stunde addiert man 4 mL konzentrierte Salzsäure zum Reaktionsgemisch. Nach dem Abkühlen auf RT wird 50 mL DCM hinzugefügt, der Feststoff filtriert und das Filtrat einmal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) sowie einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert und nach dem Trocknen im FV erhält man 4.79 g (89%) von **182** als weißen Feststoff.

Schmp: 126-127 °C (Lit.-Schmp: 126-127 °C).^[179]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.10-7.07 ppm (m, 4H, Ar-2,6-*H*), 6.84-6.81 (m, 4H, Ar-3,5-*H*), 3.79 (s, 6H, -CH₃), 2.83 (s, 4H, -CH₂).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[178-179]

Synthese von 3,3'-(1,2-Ethandiy)bis[6-methoxybenzaldehyd] (183)



1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethan **182** (1.50 g, 6.19 mmol) und HMTA (3.47 g, 24.8 mmol) werden in 25 mL wasserfreier TFA unter Argon gelöst und 24 h bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man die Lösung auf 200 mL einer 1:1 Mischung aus DCM und einer 4 M wässrigen Salzsäurelösung und rührt das Gemisch über Nacht bei RT. Danach werden die Phasen getrennt und das Produkt wird aus der wässrigen Phase zweimal mit DCM (je 75 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird zweimal mit einer 4 N wässrigen Salzsäurelösung (je 100 mL), einmal mit Wasser (100 mL), einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand flashchromatographisch (DCM) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

1. Fraktion mit $R_f = 0.09$: 1.01 g (54%) des Dialdehyds **183** als farblosen Feststoff.

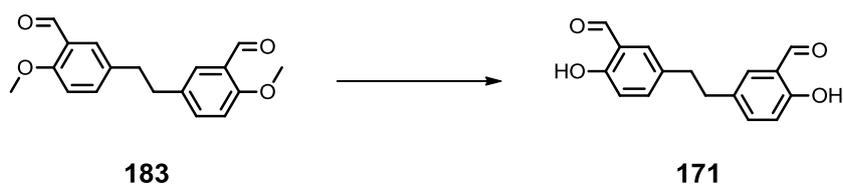
Schmp: 155 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.44 ppm (s, 2H, -CHO), 7.62 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, Ar-2,2'-*H*), 7.30 (dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, 2H, Ar-4,4'-*H*), 6.89 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, Ar-5,5'-*H*), 3.90 (s, 6H, -OCH₃), 2.86 ppm (s, 2H, Ar-CH₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3447 cm⁻¹ (m), 2937 (w), 2918 (w), 2877 (m), 2854 (w), 1676 (s), 1610 (s), 1583 (w), 1495 (s), 1463 (w), 1443 (w), 1424 (w), 1401 (w), 1287 (m), 1267 (s), 1255 (m), 1216 (w), 1189 (w), 1159 (m), 1109 (m), 1027 (m), 954 (w), 900 (w), 822 (m), 714 (w), 647 (m), 583 (w), 454 (w).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[180]

Synthese von 3,3'-(1,2-Ethandiyl)bis[6-hydroxybenzaldehyd] (**171**)



3,3'-(1,2-Ethandiyl)bis[6-methoxybenzaldehyd] **183** (1.79 g, 6.00 mmol) wird unter Argon in 30 mL DCM_{abs} gelöst und auf -60 °C gekühlt. Bortribromid (1.25 mL, 13.2 mmol) wird hinzugefügt, die Mischung 30 min bei -60 °C gerührt und anschließend innerhalb von 3 h auf RT erwärmt. Man gibt 20 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung, gefolgt von 30 mL Ethylacetat, zur Mischung hinzu. Die Phasen werden getrennt und das Produkt aus der wässrigen Phase dreimal mit Ethylacetat (je 40 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird einmal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) sowie einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand flashchromatographisch (DCM) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

1. Fraktion mit $R_f = 0.38$: 1.39 g (85%) des Bissalicylaldehyds **171** als farblosen Feststoff.

Schmp: 182-183 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.53 ppm (s, 2H, Ar-OH), 10.21 (s, 2H, -CHO), 7.47 (d, J = 2.3 Hz, 4H, Ar-2,2'-H), 7.36 (dd, J = 8.5, 2.3 Hz, 2H, Ar-4,4'-H), 6.90 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ar-5,5'-H) 2.78 (s, 4H, -CH₂).

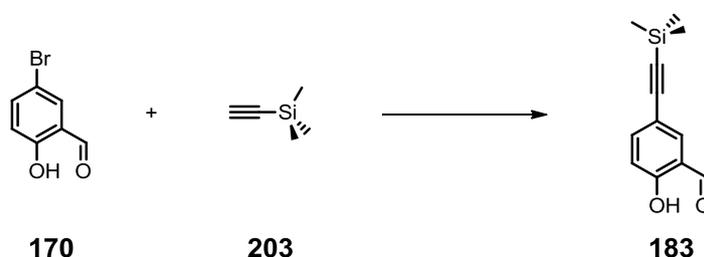
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 191.7 ppm (d, -CHO), 159.1 (s, Ar-COH), 136.8 (d, Ar-C-4,4'), 132.3 (s, Ar-C-3,3'), 128.5 (d, Ar-C-2,2'), 122.0 (s, Ar-C-1,1'), 117.2 (d, Ar-C-5,5'), 35.9 (t, -CH₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3420 (w), 3162 (w), 3067 (w), 2947 (w), 2925 (w), 2864 (m), 2749 (w), 1958 (w), 1706 (w), 1646 (s), 1584 (s), 1479 (s), 1455 (m), 1410 (w), 1379 (m), 1320 (m), 1279 (s), 1261 (s), 1242 (s), 1202 (s), 1149 (s), 1124 (m), 1008 (w), 980 (w), 937 (m), 903 (w), 855 (s), 795 (m), 769 (s), 742 (s), 730 (s), 672 (m), 585 (m), 481 (w), 456 (m), 433 (w).

MS (CI): m/z (%) = 299 (16) $[M+C_2H_6]^+$, 272 (17), 271 (100) $[M+H]^+$, 270 (7) $[M]^+$, 135 (11).

Elementaranalyse: C₁₆H₁₄O₄ (270.28 g/mol)
 berechnet: C 71.10, H 5.22
 gefunden: C 71.25, H 5.34

Synthese von 2-Hydroxy-5-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]benzaldehyd^[109] (185)



5-Bromsalicylaldehyd **184** (3.00 g, 14.9 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (537 mg, 0.77 mmol) und Kupfer(I)iodid (315 mg, 1.65 mmol) werden unter Argon in 48 mL trockenem und entgastem Triethylamin gelöst und Ethynyltrimethylsilan **203** (10.8 mL, 75.9 mmol) wird hinzugefügt. Die Mischung rührt man 24 h bei 80 °C. Anschließend wird die abgekühlte Suspension über Celite 545 filtriert und dreimal mit Ethylacetat (je 20 mL) gewaschen. Danach wird das Filtrat dreimal mit einer 20%igen wässrigen Ammoniumchloridlösung (je 80 mL) sowie einmal mit Wasser (80 mL) gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand (3 g) flashchromatographisch (1. PE:THF 40:1; 2. PE:THF 20:1) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

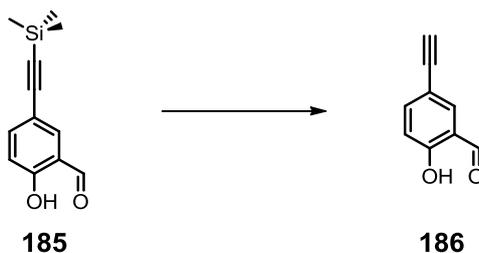
2. Fraktion mit $R_f = 0.43$: 1.83 g (55%) von **185** als gelben Feststoff.

Schmp: 89-91 °C (Lit.-Schmp: 94-96 °C).^[181]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.11 ppm (s, 1H, -OH), 9.85 (s, 1H, -CHO), 7.71 (d, J = 2.1 Hz, 1H, Ar-6-H), 7.60 (dd, J = 8.7, 2.1 Hz, 1H, Ar-4-H), 6.94 (d, J = 8.7 Hz, 1H, Ar-3-H), 0.25 (s, 9H, -Si(CH₃)₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[109, 181]

Synthese von 5-Ethynyl-2-hydroxybenzaldehyd (186)



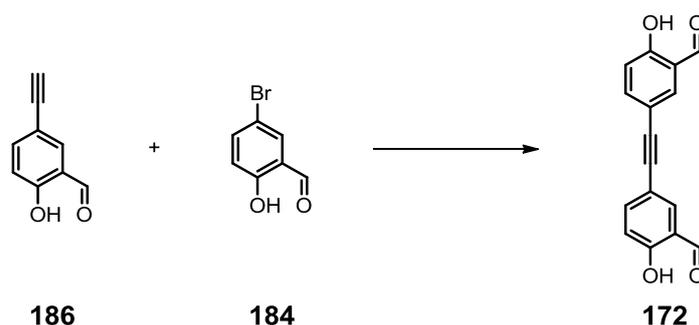
2-Hydroxy-5-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]benzaldehyd **185** (1.19 g, 5.45 mmol) wird unter Argon in 36 mL THF_{abs} gelöst und Tetra-*n*-butylammoniumfluorid-trihydrat (3.24 g, 10.3 mmol), gelöst in 18 mL THF_{abs}, wird bei RT addiert und 30 min gerührt. Danach fügt man 30 mL Wasser hinzu, rührt die Mischung weitere 10 min und addiert 70 mL Diethylether. Die Phasen werden getrennt, das Produkt aus der wässrigen Phase dreimal mit Diethylether (je 70 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand flashchromatographisch (PE:THF 20:1) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

1. Fraktion mit R_f = 0.25: 610 mg (76%) von **186** als hellgelben Feststoff.

Schmp: 117-119 °C (Lit.-Schmp: 121-122 °C).^[182]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.13 ppm (s, 1H, -OH), 9.87 (s, 1H, -CHO), 7.72 (d, J = 2.1 Hz, 1H, Ar-6-H), 7.63 (dd, J = 8.6, 2.1 Hz, 1H, Ar-4-H), 6.96 (d, J = 8.6 Hz, 1H, Ar-3-H), 3.04 (s, 1H, -CCH).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[109, 182]

Synthese von 3,3'-(1,2-Ethynediyl)bis[6-hydroxybenzaldehyd]^[110] (172**)**

5-Ethynyl-2-hydroxybenzaldehyd **186** (1.02 g, 6.98 mmol) und 5-Bromosalicylaldehyd **184** (4.20 g, 20.9 mmol) werden unter Argon in 69 mL THF_{abs} und 69 mL Triethylamin_{abs} gelöst und die Lösung wird für 5 min entgast. Danach addiert man Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (232 mg, 0.33 mmol) und Kupfer(I)iodid (67.0 mg, 0.36 mmol) und rührt die Mischung 48 h bei 85 °C. Anschließend wird die abgekühlte Suspension über Celite 545 filtriert und der Rückstand dreimal mit Ethylacetat (je 20 mL) gewaschen. Danach werden zum Filtrat 80 mL einer 20%igen wässrigen Ammoniumchloridlösung hinzugefügt und die Phasen getrennt. Das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit DCM (je 50 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand flashchromatographisch (1. DCM:PE 1:1; 2. DCM:PE 1:0) aufgereinigt und liefert nach dem Trocknen im FV:

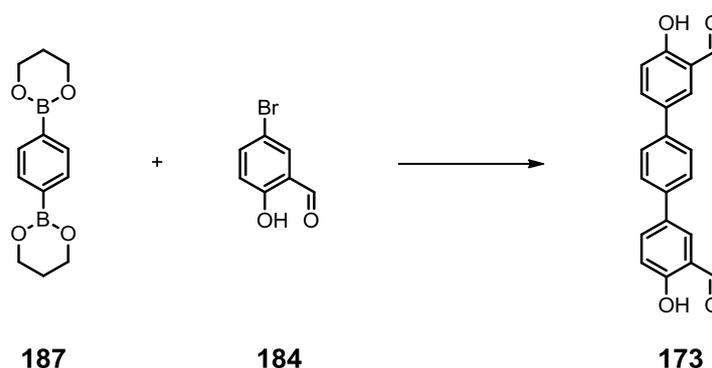
2. Fraktion mit $R_f = 0.09$: 600 mg (36%) des Bissalicylaldehyds **172** als gelben Feststoff.

Schmp: 234 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.14 ppm (s, 2H, -OH), 9.90 (s, 2H, -CHO), 7.75 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-6-H), 7.66 (dd, $J = 8.6, 2.1$ Hz, 2H, Ar-4-H), 7.00 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-3-H).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 cm⁻¹ (w), 3198 (w), 3064 (w), 2956 (w), 2925 (w), 2873 (w), 1656 (s), 1618 (m), 1580 (m), 1490 (s), 1433 (w), 1416 (w), 1374 (m), 1344 (w), 1294 (m), 1274 (s), 1203 (s), 1155 (s), 1119 (w), 1012 (w), 957 (w), 918 (w), 900 (w), 838 (m), 818 (m), 766 (m), 736 (m), 706 (m), 682 (m), 570 (m), 505 (w), 476 (w), 443 (w).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[110]

Synthese von 4,4''-Dihydroxy-[1,1':4',1''-terphenyl]-3,3''-dicarbaldehyd (173)

2,2'-(1,4-Phenylen)bis-1,3,2-dioxaborinan **187** (1.40 g, 5.69 mmol), 5-Bromosalicylaldehyd **184** (2.30 g, 11.3 mmol), Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (264 mg, 0.30 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat (170 mg, 0.58 mmol) werden unter Argon in 44 mL THF gelöst. Dazu addiert man 25 mL einer wässrigen 2 M Kaliumcarbonatlösung und rührt die Mischung 24 h bei 85 °C. Nach Abkühlung auf RT wird die Mischung auf 400 mL Wasser gegeben und 200 mL DCM und 120 mL einer wässrigen Salzsäurelösung hinzugefügt. Man trennt die Phasen und das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit DCM (je 200 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird einmal mit Wasser (400 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand flashchromatographisch (Toluol, 3. Fraktion mit $R_f = 0.24$) aufgereinigt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff mit 15 mL DCM gewaschen. Nach dem Trocknen im FV erhält man 1.0 g (56%) von **173** als blassgelben Feststoff.

Schmp: 234 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 10.89$ ppm (s, 2H, -OH), 10.33 (s, 2H, -CHO), 7.98 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, Ar-2,2''-H), 7.91 (dd, $J = 8.6, 2.5$ Hz, 2H, Ar-5,5''-H), 7.72 (s, 4H, Ar-2',3',5',6'-H), 7.12 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar-6,6''-H).

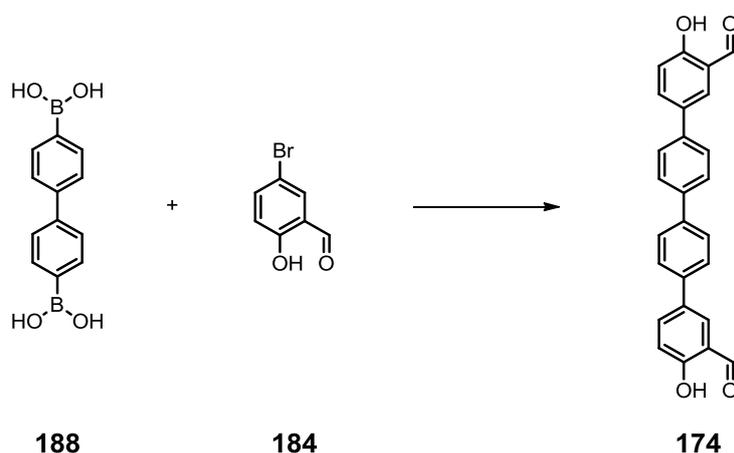
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 191.6$ ppm (d, -CHO), 160.4 (s, Ar-COH), 137.6 (s, Ar-C-1',4'), 134.5 (d, Ar-C-5,5''), 130.9 (s, Ar-C-1,1''), 126.7 (d, Ar-C-2,2''), 126.7 (d, Ar-C-2',3',5',6'), 122.5 (s, Ar-C-3,3'), 118.1 (d, Ar-C-6,6'').

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm⁻¹ (m), 3211 (m), 3063 (w), 3033 (w), 2856 (m), 2743 (w), 1680 (s), 1659 (s), 1618 (m), 1585 (m), 1522 (m), 1474 (s), 1402 (m), 1374 (m), 1314 (m), 1299 (s), 1273 (s), 1215 (s), 1165 (s), 1127 (w), 1048 (w), 1015 (w), 961 (w), 905 (m), 896 (w), 857 (w), 828 (s), 769 (m), 740 (s), 726 (s), 685 (w), 644 (m), 599 (w), 535 (m), 456 (m), 434 (w).

MS (CI): m/z (%) = 347 (14) [M+C₂H₆]⁺, 344 (6), 326 (24), 320 (17), 319 (100) [M+H]⁺, 318 (35) [M]⁺, 93 (14), 79 (11).

Elementaranalyse: C₂₀H₁₄O₄ (318.32 g/mol)
 berechnet: C 75.46, H 4.43
 gefunden: C 75.36, H 4.47

Synthese von 4,4'''-Dihydroxy-[1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quaterphenyl]-3,3'''-dicarbaldehyd (174)



4,4'-Biphenyldiboronsäure **188** (740 mg, 3.06 mmol), 5-Bromsalicylaldehyd **184** (1.36 g, 6.76 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (227 mg, 0.26 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat (145 mg, 0.50 mmol) werden unter Argon in 60 mL THF gelöst. Dazu addiert man 24 mL einer 2 M wässrigen Kaliumcarbonatlösung und rührt die Mischung 24 h bei 85 °C. Nach Abkühlung auf RT wird die Mischung auf 100 mL Wasser gegeben und 150 mL DCM und 50 mL einer wässrigen Salzsäurelösung werden hinzugefügt. Man trennt die Phasen und das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit DCM (je 150 mL) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird einmal mit Wasser (200 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand in 20 mL Ethylacetat suspendiert und filtriert. Nach Trocknung im FV erhält man 310 mg (25%) des Quaterphenyls **174** als grünen Feststoff. Analytisch reines Material wird durch Lösen des Feststoffs in 8 mL DMF und überschichten mit 8 mL Petrolether erhalten. Nach einem Tag wird der Niederschlag filtriert und nach dem Trocknen erhält man **174** als einen grünen Feststoff.

Schmp: 270 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.89 ppm (s, 2H, -OH), 10.34 (s, 2H, -CHO), 8.00 (d, J = 2.5 Hz, 2H, Ar-2,2''-H), 7.92 (dd, J = 8.6, 2.5 Hz, 2H, Ar-6,6''-H), 7.81-7.79 (m, 4H, Ar-3',5',3'',5''-H), 7.75-7.73 (m, 4H, Ar-2',6',2'',6''-H), 7.13 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Ar-5,5''-H).

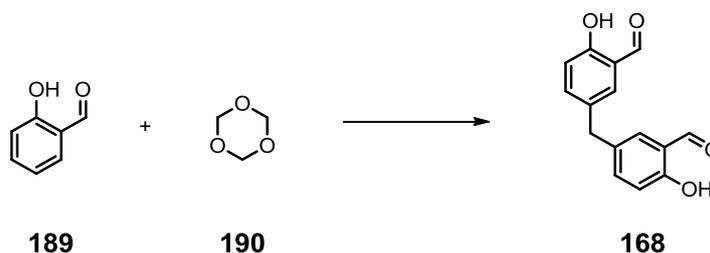
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 191.6 ppm (d, -CHO), 160.4 (s, Ar-COH), 138.1 (s, Ar-C-4',1''), 137.9 (s, Ar-C-1',4''), 134.5 (d, Ar-C-6,6''), 130.9 (s, Ar-C-1,1''), 127.1 (d, Ar-C-2,2''), 126.7 (d, Ar-C-3',5',3'',5''), 126.6 (d, Ar-C-2',6',2'',6''), 122.5 (s, Ar-C-3,3''), 118.1 (d, Ar-C-5,5'').

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 cm⁻¹ (w), 3197 (w), 3032 (w), 2880 (w), 1683 (w), 1666 (s), 1615 (m), 1586 (m), 1558 (w), 1511 (w), 1475 (s), 1380 (m), 1344 (m), 1318 (w), 1293 (s), 1271 (s), 1222 (s), 1162 (s), 1126 (w), 1002 (w), 906 (m), 818 (s), 773 (m), 751 (s), 727 (m), 676 (m), 587 (m), 511 (m), 472 (m).

MS (CI): m/z (%) = 424 (6) [M+C₂H₆]⁺, 423 (19), 397 (5), 396 (31), 395 (100) [M+H]⁺, 394 (30) [M]⁺, 367 (5), 275 (7), 251 (8), 249 (7), 167 (5).

Elementaranalyse: C₂₆H₁₈O₄ (394.42 g/mol)
 berechnet: C 79.17, H 4.60
 gefunden: C 78.92, H 4.76

Synthese von 3,3'-Methylen-bis[6-hydroxybenzaldehyd]^[111] (168)



Salicylaldehyd **189** (12 mL, 115 mmol) und Trioxan **190** (1.23 g, 13.7 mmol) werden unter Argon in 8.7 mL Eisessig gelöst und bei 90 °C gerührt. Dazu addiert man 0.09 mL konz. Schwefelsäure in 0.44 mL Eisessig und rührt die Mischung für 22 h. Nach dem Abkühlen wird die rote Lösung auf 500 mL Eiswasser gegeben und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird der Niederschlag filtriert und dreimal gewaschen, indem der Feststoff in Diethylether (je 15 mL) suspendiert und dekantiert wird. Anschließend kristallisiert man den erhaltenen

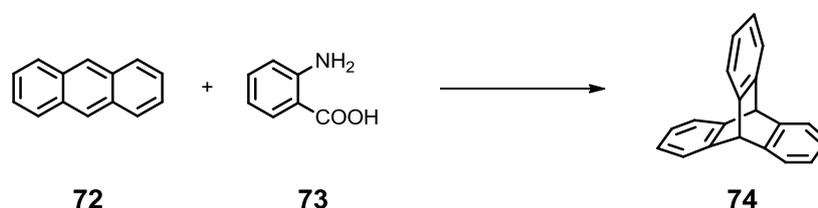
Feststoff aus 26 mL Aceton um. Nach dem Trocknen im FV erhält man 2.06 g (58%) des Bissalicylaldehyds **168** als weißen Feststoff.

Schmp: 140 °C (Lit.-Schmp: 142-143 °C).^[111]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.93 ppm (s, 2H, -OH), 9.85 (s, 2H, -CHO), 7.35 (dd, J = 8.4, 2.2 Hz, 2H, Ar-4-H), 7.33 (d, J = 2.0 Hz, 2H, Ar-2-H), 6.95 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ar-5-H), 3.96 (s, 2H, -CH₂).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[111]

Synthese von Triptycen^[77] (**74**)

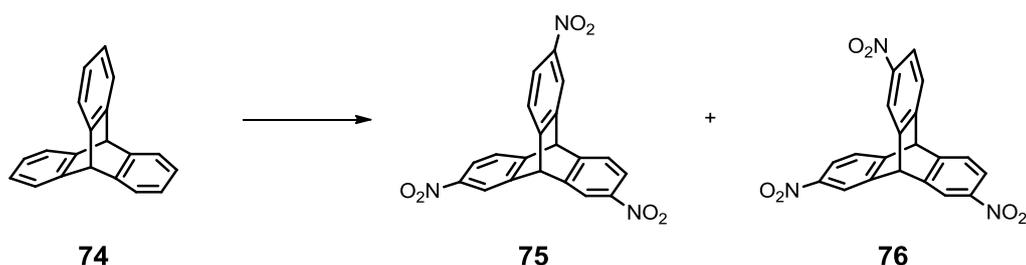


Anthracen **72** (50.0 g, 0.28 mol) und *n*-Pentylnitrit (42 mL, 0.31 mol) werden in 800 mL 1,2-Dichlorethan suspendiert und mit einem KPG-Rührer bei 95 °C gerührt. Dazu tropft man eine filtrierte Lösung aus Anthranilsäure **73** (40.0 g, 0.29 mol) in 200 mL Diethylenglykol langsam hinzu und rührt nach beendeter Zugabe die Lösung noch weitere 20 min bei 95 °C. Anschließend werden die Lösungsmittel bis zu einer Ölbadtemperatur von 160 °C destilliert und der Rückstand wird auf RT abgekühlt. Man fügt Maleinsäureanhydrid (40.0 g, 0.41 mol) hinzu und erhitzt die Lösung 5 min unter Rückfluss. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und Kaliumhydroxid (160 g, 2.85 mol), 600 mL Methanol sowie 330 mL Wasser werden addiert. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und dreimal mit einer 4:1 Mischung aus Methanol und Wasser (je 100 mL) gewaschen. Danach kristallisiert man den Feststoff aus Aceton um und nach dem Trocknen im FV erhält man 17.6 g (24%) Triptycen **74** als beige Kristalle. Eine zweite Fraktion von 20.0 g (28%) wird durch Einengen des Filtrats erhalten.

Schmp: 255 °C (Lit.-Schmp: 254-255 °C).^[183]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.44 ppm (dd, J = 5.3, 3.2 Hz, 6H, Ar-1,4,5,8,13,16-H), 6.99 (dd, J = 5.4, 3.2 Hz, 6H, Ar-2,3,6,7,14,15-H), 5.63 (s, 2H, Brückenkopf-9,10-H).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[77]

Synthese von 2,6,14-Trinitrotriptycen (75) und 2,7,14-Trinitrotriptycen (76)

Methode A:^[78]

Triptycenes **74** (10.7 g, 0.04 mol) wird in 400 mL einer 65%igen Salpetersäure suspendiert und 24 h bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen gibt man die Suspension auf 2.5 L Wasser und filtriert den Niederschlag. Der Rückstand wird flashchromatographisch (EE:PE 1:5) aufgereinigt und es wird nur die 3. Fraktion isoliert, die nach Entfernung des Lösungsmittels mit 20 mL Ethylacetat gewaschen wird. Nach dem Trocknen im FV erhält man:

3. Fraktion mit $R_f = 0.02$: 2.52 g (15%) von **76** als weißen Feststoff.

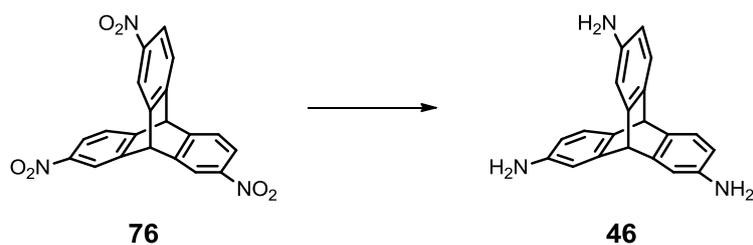
Methode B:

Triptycenes **74** (33.8 g, 0.13 mol) wird in 200 mL Eisessig suspendiert und unter Eiskühlung wird innerhalb von 5 min 160 mL rauchende Salpetersäure addiert. Nach 10 min wird auf RT erwärmt und weitere 45 min gerührt. Im Anschluss gibt man die klare rote Lösung auf 3 L Wasser, rührt die Suspension 30 min, filtriert den Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser (2 L). Der Feststoff wird in THF gelöst, die Phasen getrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch (MTBE:*n*-Hexan 1:3) aufgereinigt. Durch eine weitere flashchromatographische Aufreinigung (EE:PE 1:5) wie in Methode A wird **76** nach der Entfernung des Lösungsmittels erhalten.

Schmp: 349 °C (Lit.-Schmp: > 300 °C).^[78]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 8.39$ ppm (d, $J = 2.2$ Hz, 3H, Ar-1,8,13-*H*), 8.03 (dd, $J = 8.2, 2.3$ Hz, 3H, Ar-3,6,15-*H*), 7.82 (d, $J = 8.2$ Hz, 3H, Ar-4,5,16-*H*), 6.44 (s, 1H, Brückenkopf-9-*H*), 6.39 (s, 1H, Brückenkopf-10-*H*).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[78]

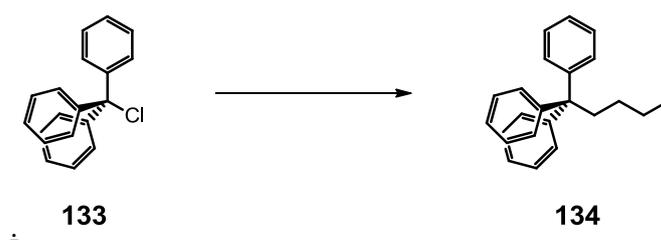
Synthese von 2,7,14-Triaminotriptycen (46)^[78]

2,7,14-Trinitrotriptycen **76** (3.95 g, 10.1 mmol) wird in 125 mL THF gelöst und unter Argon werden Raney-Nickel (2.90 g) und Hydraziniumhydroxid (10 mL, 315 mmol) addiert. Man rührt die Mischung 3.5 h bei 75 °C. Nach dem Abkühlen wird das Raney-Nickel filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Trocknen des Rückstandes im FV ergibt 3.27 g (99%) des Triaminotriptycens **46** als weißen Feststoff.

Schmp: 153-154 °C (Lit.-Schmp: 152-154 °C).^[78]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6.87 ppm (d, J = 7.7 Hz, 3H, Ar-4,5,16-*H*), 6.61 (d, J = 2.1 Hz, 3H, Ar-1,8,13-*H*), 6.08 (dd, J = 7.7, 2.2 Hz, 3H, Ar-3,6,15-*H*), 4.88 (s, 2H, Brückenkopf-9,10-*H*), 4.75 (s, 6H, -NH₂).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[78]

Synthese von 1,1,1-Triphenylpentan (134)^[97]

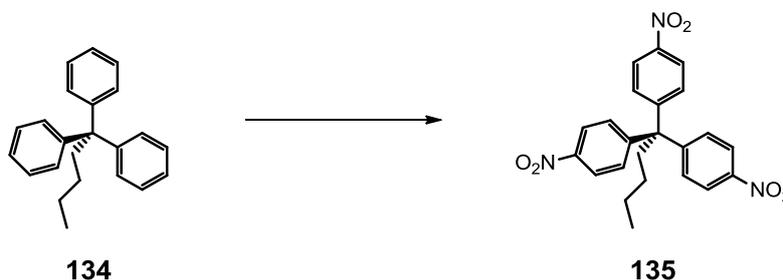
Triphenylchlormethan **133** (11.2 g, 40.2 mmol) wird unter Argon in 130 mL THF_{abs} gelöst und bei -78 °C wird *n*-BuLi (32 mL, 51.2 mmol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung weitere 2 h bei -78 °C gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt und über Nacht weitergerührt. Danach addiert man 40 mL Wasser und trennt die Phasen. Die organische Phase wird einmal mit Wasser (40 mL) sowie einmal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (40 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand flashchromatographisch (PE) aufgereinigt. Man erhält als 2. Fraktion mit R_f = 0.14:

6.7 g (55%) eines Gemisches von **134** und Triphenylmethan als ein farbloses Öl. Das Gemisch wird ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.31-7.08 ppm (m, 15H, Ar-H), 2.60-2.51 (m, 2H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.41-1.28 (m, 2H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.10-0.99 (m, 2H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.84 (t, J = 7.3 Hz, 3H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[96]

Synthese von 1,1,1-Tris(4-nitrophenyl)pentan (135)

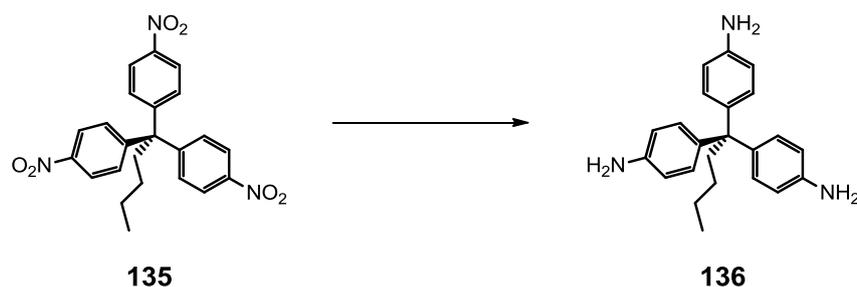


Zu einer Lösung aus 36 mL konz. Schwefelsäure und 34 mL konz. Salpetersäure wird ein Gemisch bestehend aus 1,1,1-Triphenylpentan **134** und Triphenylmethan (6.70 g, 22.3 mmol) bei -5 °C zugegeben. Nach beendeter Zugabe rührt man die Mischung weitere 2 h bei -5 °C, erwärmt auf RT und gibt die Mischung auf 600 mL eisgekühltes Wasser. Der Niederschlag wird filtriert und dreimal mit Wasser (je 150 mL) gewaschen. Anschließend reinigt man den Feststoff flash-chromatographisch (PE:EE 9:1) auf. Die 3.Fraktion mit R_f = 0.14 wird danach in DCM gelöst und mit Methanol überschichtet. Am nächsten Tag wird der Niederschlag filtriert und zweimal mit Methanol (je 10 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 2.6 g (26%) von **135** als blassgelben Feststoff.

Schmp: 197-199 °C (Lit.-Schmp: 189-190 °C).^[96]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.24-8.15 ppm (m, 6H, Ar-3,5-H), 7.46-7.37 (m, 6H, Ar-2,6-H), 2.74-2.60 (m, 2H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.46-1.34 (m, 2H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.05-0.94 (m, 2H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.87 (t, J = 7.3 Hz, 3H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[96]

Synthese von 1,1,1-Tris(4-aminophenyl)pentan (136)

1,1,1-Tris(4-nitrophenyl)pentan **135** (2.00 g, 4.59 mmol) wird in 65 mL THF gelöst und unter Argon werden Raney-Nickel (1.6 g) und Hydrazinhydrat (4 mL, 126 mmol) addiert und die Mischung wird 3 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen filtriert man das Raney-Nickel und entfernt das Lösungsmittel. Das Trocknen des Rückstandes im FV ergibt 1.5 g (94%) des Triamins **136** als weißen Feststoff.

Schmp: 198 °C (Lit.-Schmp: 195-196 °C).^[96]

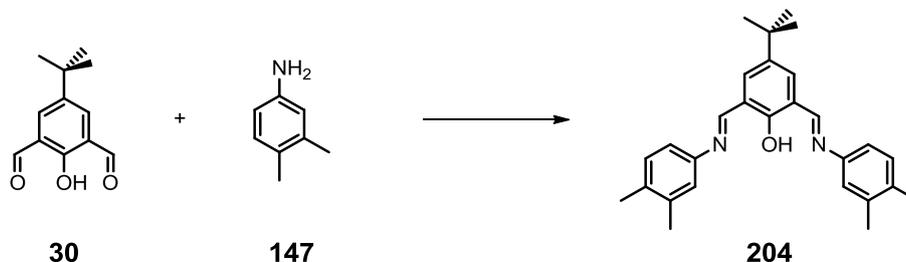
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6.80 ppm (d, J = 8.0 Hz, 6H, Ar-2,6-*H*), 6.42 (d, J = 8.0 Hz, 6H, Ar-3,5-*H*), 4.72 (s, 6H, -NH₂), 2.35-2.18 (m, 2H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.32-1.18 (m, 2H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.05-0.89 (m, 2H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.79 (t, J = 7.0 Hz, 3H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[96]

6.2.2 Iminkondensations- und weiterführende Reaktionen

6.2.2.1 Modellverbindungen

Synthese von 4-(*tert*-Butyl)-2,6-bis(((3,4-dimethylphenyl)imino)methyl)phenol (**204**)



Zu 5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd **30** (1.00 g, 4.80 mmol), gelöst in 15 mL Ethanol_{abs} und 0.1 mL Eisessig, wird unter Argon bei 50 °C eine Lösung aus 3,4-Dimethylanilin **147** (1.23 g, 10.2 mmol) in 15 mL Ethanol_{abs} innerhalb von 20 min zugegeben. Man erhitzt die rote Lösung 5 h unter Rückfluss. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfers entfernt. Der Rückstand wird aus trockenem Ethanol umkristallisiert. Nach Filtration und Trocknung im FV erhält man 1.68 g (84%) des Imins **204** als orangefarbene Nadeln.

Schmp: 137-138 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 14.41 ppm (s, 1H, -OH), 9.01 (s, 2H, -CH=N), 8.01 (s, 2H, Salicyl-ArH), 7.21 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Ar'-5-H), 7.15 (s, 2H, Ar'-2-H), 7.09 (dd, J = 7.9, 2.1 Hz, 2H, Ar'-6-H), 2.27 (s, 6H, -CH₃), 2.24 (s, 6H, -CH₃), 1.34 (s, 9H, -C(CH₃)₃).

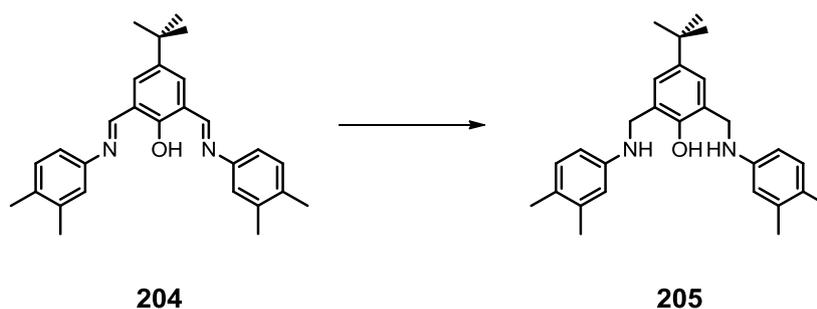
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 159.2 ppm (d, -CH=N), 158.3 (s, -COH), 147.2 (s, Ar'-C-3), 141.1 (s, Salicyl-Ar-C-4), 137.3 (s, Ar'-C-1), 134.9 (s, Ar'-C-4), 130.3 (d, Ar'-C-5), 129.8 (d, Salicyl-Ar-C-3,5), 122.2 (d, Ar'-C-2), 121.1 (s, Salicyl-Ar-C-2,6), 118.5 (d, Ar'-C-6), 34.0 (s, -C(CH₃)₃), 31.1 (q, -C(CH₃)₃), 19.5 (q, -CH₃), 19.0 (q, -CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (m), 3013 (w), 2957 (s), 2917 (m), 2866 (m), 1743 (w), 1629 (s), 1589 (s), 1498 (s), 1460 (s), 1393 (w), 1370 (w), 1354 (m), 1320 (m), 1287 (m), 1264 (m), 1238 (m), 1223 (m), 1204 (s), 1157 (m), 1123 (w), 1036 (w), 1008 (s), 971 (m), 954 (w), 895 (m), 886 (m), 873 (m), 814 (s), 787 (m), 761 (m), 708 (w), 685 (w), 643 (w), 614 (w), 596 (w), 572 (w), 545 (m), 516 (w), 493 (w), 451 (w), 383 (w).

MS (CI): m/z (%) = 442 (5) $[M+C_2H_6]^+$, 441 (16), 415 (5), 414 (30), 413 (100) $[M+H]^+$, 412 (66) $[M]^+$, 411 (13), 397 (6), 310 (6), 122 (6).

Elementaranalyse: $C_{28}H_{32}N_2O$ (412.57 g/mol)
 berechnet: C 81.51, H 7.82, N 6.79
 gefunden: C 81.59, H 7.75, N 6.73

Synthese von 4-(tert-Butyl)-2,6-bis(((3,4-dimethylphenyl)amino)methyl)phenol (205)



204 (206 mg, 0.50 mmol) wird in 8 mL Methanol suspendiert und Natriumborhydrid (795 mg, 21.0 mmol) wird addiert. Nach 5 min fügt man 3 mL DCM und nach weiteren 10 min 10 mL einer 1 N Salzsäurelösung hinzu. Das Produkt wird aus der Mischung dreimal mit DCM (je 15 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der blassgelbe Rückstand flashchromatographisch (EA:PE 3:17) aufgereinigt und nach dem Trocknen im FV erhält man:

1. Fraktion mit $R_f = 0.45$: 156 mg (75%) des Amins **205** als einen blassgelben Feststoff.

Schmp: 98 °C.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.99 ppm (s, 1H, -OH), 7.17 (s, 2H, Salicyl-ArH), 6.98 (d, J = 8.1 Hz, 2H, Ar'-6-H), 6.62 (d, J = 2.3 Hz, 2H, Ar'-2-H), 6.56 (dd, J = 8.0, 2.5 Hz, 2H, Ar'-5-H), 4.34 (s, 4H, $-CH_2$), 3.91 (s, 2H, -NH), 2.21 (s, 6H, $-CH_3$), 2.18 (s, 6H, $-CH_3$), 1.29 (s, 9H, $-C(CH_3)_3$).

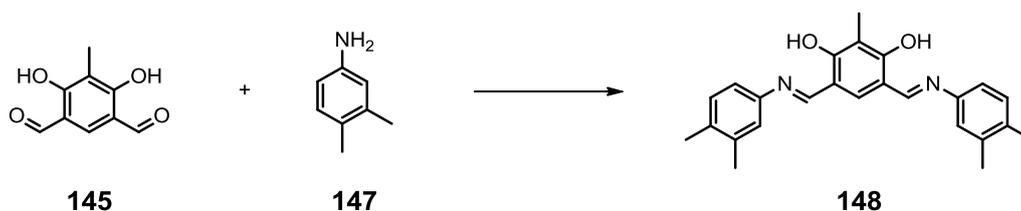
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.1 ppm (s, -COH), 146.1 (s, Ar'-C-3), 142.4 (s, Salicyl-Ar-C-4), 137.5 (s, Ar'-C-1), 130.4 (s, Ar'-C-4), 127.5 (d, Ar'-C-5), 125.6 (d, Salicyl-Ar-C-3,5), 124.1 (d, Ar'-C-2), 116.8 (s, Salicyl-Ar-C-2,6), 112.4 (d, Ar'-C-6), 47.4 (t, $-CH_2$), 34.2 (s, $-C(CH_3)_3$), 31.7 (q, $-C(CH_3)_3$), 20.2 (q, $-CH_3$), 18.9 (q, $-CH_3$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3419 (s), 3343 (m), 3015 (w), 2963 (s), 2863 (m), 2732 (w), 1852 (w), 1618 (s), 1582 (m), 1508 (s), 1482 (s), 1393 (w), 1360 (m), 1324 (m), 1303 (w), 1253 (s), 1218 (s), 1173 (m), 1119 (m), 1080 (w), 1021 (w), 986 (w), 924 (w), 879 (w), 863 (w), 853 (w), 813 (s), 805 (s), 751 (w), 703 (w), 629 (w), 576 (w), 536 (w), 509 (w), 440 (w).

MS (CD): m/z (%) = 416 (8) $[M]^+$, 326 (7), 296 (12), 150 (17), 123 (7), 122 (100), 121 (30), 120 (13).

Elementaranalyse: C₂₈H₃₆N₂O (416.60 g/mol)
 berechnet: C 80.73, H 8.71, N 6.72
 gefunden: C 80.89, H 8.72, N 6.59

Synthese von 4,6-Bis[(E)-(3,4-dimethylphenyl)imino]methyl]-2-methyl-1,3-benzoldiol (148)



Zu 4,6-Dihydroxy-5-methyl-1,3-diformylbenzol **145** (80.6 mg, 0.45 mmol), gelöst in 5 mL Ethanol_{abs} und 0.02 mL Eisessig, wird unter Argon bei 50 °C eine Lösung aus 3,4-Dimethylanilin **147** (120.9 mg, 1.00 mmol) in 4 mL Ethanol_{abs} innerhalb von 5 min addiert. Nach der Zugabe erhitzt man die gelbe Lösung 6 h unter Rückfluss. Die Lösung wird auf RT abgekühlt, der Niederschlag unter Vakuum filtriert und zweimal mit Ethanol (je 4 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im FV erhält man 150 mg (86%) des Imins **148** als orangen Feststoff.

Schmp: 170-171 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 14.96 ppm (s, 2H, -OH), 8.88 (s, 2H, -CH=N), 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.41-7.01 (m, 6H, Ar-2,5,6-H), 2.26 (s, 6H, Ar'-CH₃), 2.24 (s, 6H, Ar'-CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃).

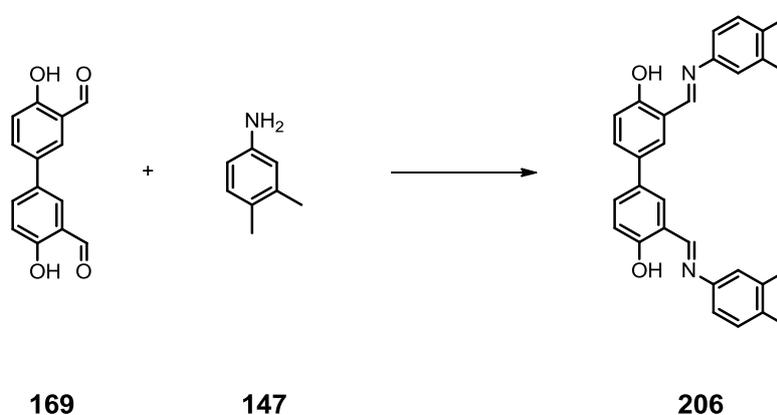
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 164.3 ppm (s, Ar-COH), 161.1 (d, -CHN), 144.3 (s, Ar'-C-1), 137.5 (s, Ar'-CCH₃), 136.4 (d, Ar-C-5), 135.1 (s, Ar'-CCH₃), 130.4 (d, Ar'-C), 122.2 (d, Ar'-C), 118.2 (d, Ar'-C), 112.1 (s, Ar-C-CH=N), 110.9 (s, Ar-C-CH₃), 19.5 (q, Ar-CH₃), 19.0 (q, Ar-CH₃), 7.4 (q, -CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 cm⁻¹ (m), 2965 (w), 2918 (m), 2855 (w), 2730 (w), 1626 (s), 1587 (s), 1501 (m), 1455 (w), 1400 (m), 1368 (s), 1282 (w), 1175 (s), 1153 (m), 1114 (w), 1017 (w), 968 (w), 875 (w), 865 (w), 818 (w), 764 (w), 669 (w), 464 (w), 439 (w).

MS (CI): m/z (%) = 415 (8) [M+C₂H₆]⁺, 388 (17), 387 (100) [M+H]⁺, 386 (20) [M]⁺, 385 (8).

Elementaranalyse: C₂₅H₂₆N₂O₂ (386.49 g/mol)
 berechnet: C 77.69, H 6.78, N 7.25
 gefunden: C 77.93, H 6.66, N 7.18

Synthese von 3,3'-Bis(((3,4-dimethylphenyl)imino)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diol (206)



Zu 4,4'-Dihydroxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarbaldehyd **169** (103 mg, 0.43 mmol), gelöst in 13 mL Ethanol_{abs} und fünf Tropfen Eisessig, wird unter Argon innerhalb von 5 min bei 50 °C eine Lösung aus 3,4-Dimethylanilin **147** (106 mg, 0.87 mmol) in 4 mL Ethanol_{abs} addiert. Nach der Zugabe rührt man die orange Lösung 6 h unter Rückfluss. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und man filtriert den Niederschlag unter Vakuum. Der Feststoff wird zweimal aus DMSO (130 °C) umkristallisiert. Nach der Filtration und Trocknung im FV erhält man 61 mg (32%) des Imins **206** als orangen Feststoff.

Schmp: 261 °C.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 13.60 ppm (s, 2H, -OH), 8.74 (s, 2H, -CH=N), 7.62 (dd, J = 4.4, 2.2 Hz, 4H, ArH), 7.22 (d, J = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.15-7.13 (m, 2H, ArH), 7.13-7.08 (m, 4H, ArH), 2.33 (s, 6H, -CH₃), 2.31 (s, 6H, -CH₃).

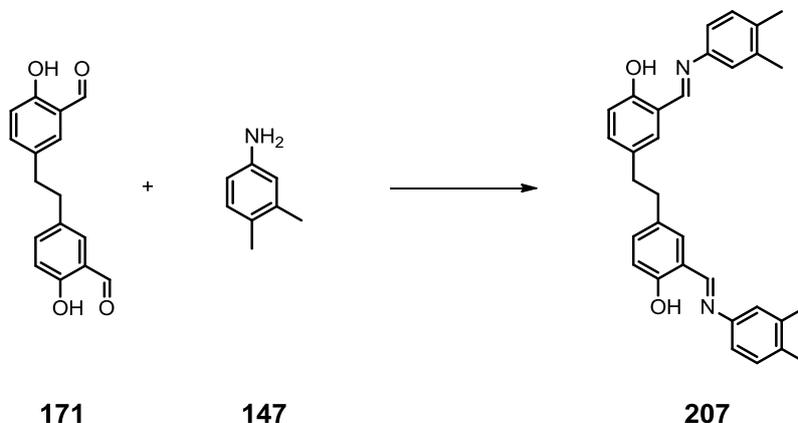
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 340 K, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 161.6 ppm (d, -CH=N), 160.6 (s, -COH), 146.3 (s, Ar'-C-1), 138.1 (s, Ar'-C), 136.1 (s, Ar-C), 131.7 (d, Ar'-C), 131.4 (s, Ar-C), 130.9 (s, Ar-CCH=N), 130.1 (d, Ar'-C), 122.7 (d, Ar-C), 119.9 (d, Ar-C), 118.6 (d, Ar-C), 118.0 (d, Ar'-C), 20.0 (q, -CH₃), 19.5 (q, -CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (m), 3017 (w), 2919 (w), 1622 (s), 1604 (s), 1571 (s), 1499 (s), 1478 (s), 1350 (w), 1292 (s), 1203 (m), 1163 (m), 1126 (w), 1002 (w), 971 (w), 945 (w), 878 (w), 812 (s), 667 (w), 552 (w), 458 (w).

MS (EI): m/z (%) = 477 (8), 450 (14), 449 (47) [M+H]⁺, 448 (23) [M]⁺, 346 (11), 336 (5), 194 (9), 137 (5), 135 (13), 133 (18), 132 (12), 125 (8), 124 (13), 123 (17), 122 (37), 121 (14), 120 (6), 115 (6), 113 (8), 112 (74), 111 (100).

Elementaranalyse: C₃₀H₂₈N₂O₂ (448.56 g/mol)
 berechnet: C 80.33, H 6.29, N 6.25
 gefunden: C 80.32, H 6.32, N 6.20

Synthese von 4,4'-(1,2-Ethandiyl)bis(2-(((3,4-dimethylphenyl)imino)methyl)phenol) (207)



Zu 3,3'-(1,2-Ethandiyl)bis[6-hydroxybenzaldehyd] **171** (203 mg, 0.75 mmol), gelöst in 4 mL Ethanol_{abs} und zwei Tropfen Eisessig, wird unter Argon bei 50 °C eine Lösung aus 3,4-Dimethylanilin **147** (201 mg, 1.65 mmol) in 4 mL Ethanol_{abs} innerhalb von 5 min addiert. Nach der Zugabe erhitzt man die gelbe Lösung 5 h unter Rückfluss. Die Lösung wird auf RT abgekühlt, der Niederschlag unter Vakuum filtriert und aus DMSO (130 °C) umkristallisiert. Nach der Filtration und Trocknung im FV erhält man 208 mg (57%) des Imins **207** als gelben Feststoff.

Schmp: 219-220 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 13.39$ ppm (s, 2H, -OH), 8.61 (s, 2H, -CH=N), 7.21 (dd, $J = 5.2, 2.7$ Hz, 6H, ArH), 7.11-7.09 (m, 2H, ArH), 7.08-7.03 (m, 2H, ArH), 6.99-6.92 (m, 2H, ArH), 2.91 (s, 4H, -CH₂), 2.32 (s, 6H, -CH₃), 2.30 (s, 6H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 161.8$ ppm (d, -CH=N), 159.4 (s, -COH), 146.2 (s, Ar'-C-1), 138.2 (s, Ar'-C), 136.1 (s, Ar-C), 133.6 (d, Ar'-C), 132.4 (s, Ar-C), 132.0 (s, Ar-CCH=N), 130.9 (d, Ar'-C), 122.7 (d, Ar'-C), 119.3 (d, Ar-C), 118.7 (d, Ar-C), 117.3 (d, Ar-C), 37.2 (t, -CH₂), 20.3 (q, -CH₃), 19.8 (q, -CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435$ cm⁻¹ (m), 3018 (w), 2979 (w), 2920 (m), 2857 (w), 2735 (m), 1622 (s), 1602 (s), 1575 (s), 1489 (s), 1456 (m), 1392 (m), 1354 (m), 1290 (m), 1264 (m), 1224 (m), 1202 (m), 1151 (s), 1022 (w), 1004 (w), 970 (w), 941 (w), 894 (m), 887 (m), 833 (s), 812 (s), 787 (m), 707 (w), 659 (w), 568 (m), 462 (w), 440 (w).

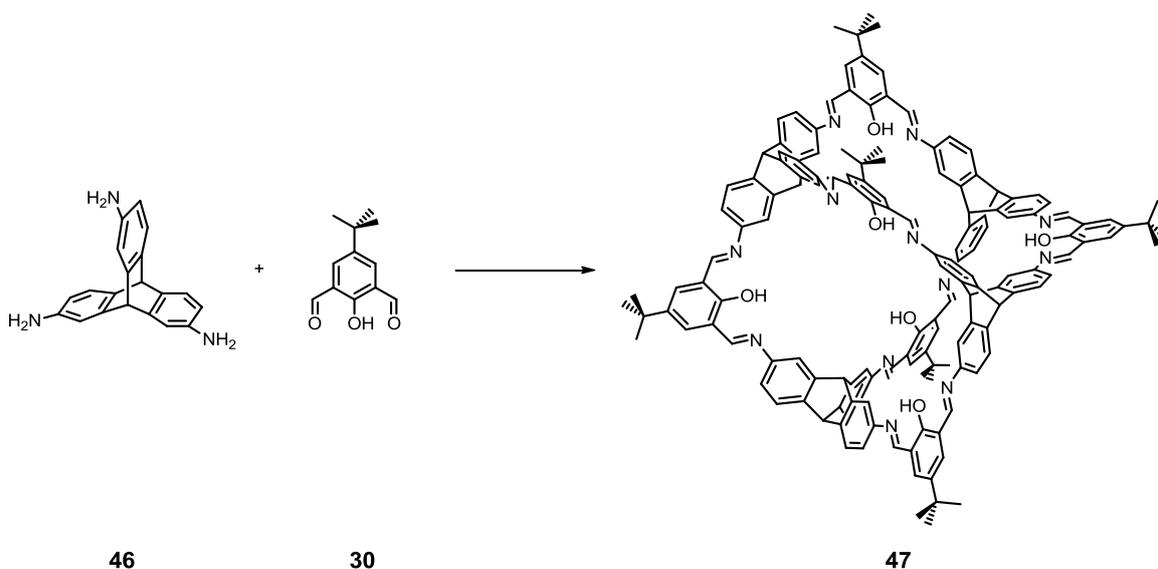
MS (CI): m/z (%) = 506 (6) [M+C₂H₆]⁺, 505 (17), 479 (5), 478 (33), 477 (100) [M+H]⁺, 476 (19) [M]⁺, 374 (14), 150 (15), 132 (6), 123 (8), 122 (98), 121 (29), 120 (11), 107 (8), 85 (6), 79 (40), 63 (11).

Elementaranalyse: C₃₂H₃₂N₂O₂ (476.61 g/mol)
berechnet: C 80.64, H 6.77, N 5.88
gefunden: C 80.52, H 6.64, N 5.79

6.2.2.2 Synthese von Käfigverbindungen

6.2.2.2.1 [4+6]-Käfigverbindungen

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenylyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]hectaoctadeca-9,29,49,69,89,111-hexol (47)



Variante A: mit käuflich erworbenem Salicyldialdehyd **30** bei RT:^[63]

2,7,14-Triaminotriptycenes **46** (352 mg, 1.17 mmol) und 5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxy-1,3-benzol-dicarbaldehyd **30** (370 mg, 1.79 mmol) werden unter Argon in 54 mL THF_{abs} gelöst. Man rührt die Lösung 7 d bei RT, filtriert den entstandenen Niederschlag und wäscht dreimal mit THF_{abs} (je 3 mL). Nach Trocknung im FV erhält man 445 mg (68%) der Käfigverbindung **47** als gelben Feststoff.

Variante B: mit synthetisiertem Salicyldialdehyd **30** bei RT:

2,7,14-Triaminotriptycenes **46** (151 mg, 0.50 mmol) und 5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxy-1,3-benzol-dicarbaldehyd **30** (157 mg, 0.76 mmol) werden unter Argon in 20 mL THF_{abs} gelöst und 74.5 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung rührt man 7 d bei RT, filtriert den entstandenen Niederschlag und wäscht ihn mit einer NEt₃/THF-Lösung (50 µL NEt₃ in 5 mL THF_{abs}). Nach Trocknung im FV erhält man 168 mg (60%) der Käfigverbindung **47** als gelben Feststoff.

Variante C: mit synthetisiertem Salicyldialdehyd **30** in der Siedehitze:

2,7,14-Triaminotriptycen **46** (135 mg, 0.45 mmol) und 5-(*tert*-Butyl)-2-hydroxy-1,3-benzol-dicarbaldehyd **30** (141 mg, 0.68 mmol) werden unter Argon in 36 mL THF_{abs} gelöst und 31.3 μ L TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach drei Tagen wird die Reaktion auf RT abgekühlt, der Niederschlag filtriert und einmal mit einer NEt₃/THF-Lösung (50 μ L NEt₃ in 5 mL THF_{abs}) und zweimal mit THF_{abs} (je 5 mL) sowie zweimal mit *n*-Pentan (je 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im FV erhält man 76 mg (30%) der Käfigverbindung **47** als gelben Feststoff.

Kristallines Material wird durch Umkristallisation der Käfigverbindung **47** aus DMSO_{abs} bei 100 °C erhalten.

Schmp: > 410 °C (Lit.-Schmp: > 410 °C).^[63]

¹H-NMR (500 MHz, 360 K, DMSO-*d*₆): δ = 13.71 ppm (s, 6H, -OH), 9.16 (s, 12H, -CH=N-), 8.03 (s, 12H, Salicyl-Ar-*H*), 7.70 (d, 12H, *J* = 1.7 Hz, Triptycen-Ar-1,8,15-*H*), 7.58 (d, 12H, *J* = 7.9 Hz, Triptycen-Ar-4,5,12-*H*), 7.27 (dd, 12H, *J* = 1.8, 7.8 Hz, Triptycen-Ar-3,6,13-*H*), 6.00 (s, 4H, Brückenkopf-9-*H*), 5.77 (s, 4H, Brückenkopf-10-*H*), 1.34 (s, 54H, -C(CH₃)₃).

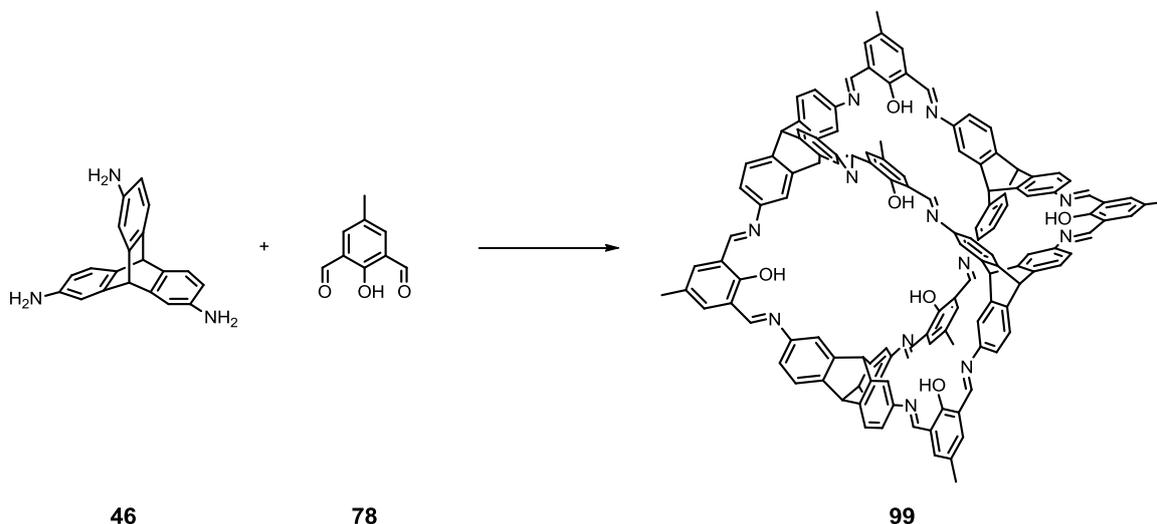
¹³C-MAS-NMR: δ = 162.9 ppm, 161.0, 159.7, 158.3, 157.6, 152.8, 150.8, 149.0, 147.5, 147.1, 146.3, 145.8, 145.0, 144.7, 144.3, 144.0, 142.5, 142.2, 141.6, 141.1, 140.4, 140.2, 139.6, 133.5, 131.8, 129.9, 129.2, 127.8, 127.11, 124.6, 124.2, 122.5, 122.2, 121.2, 119.8, 119.2, 118.7, 118.0, 115.7, 113.6, 112.8, 112.0, 109.8, 109.3, 108.5, 55.6, 55.1, 54.2, 53.9, 53.3, 34.9, 34.7, 34.47, 33.2, 32.5, 31.8, 31.6, 29.4.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (m), 2958 (s), 2869 (w), 1685 (w), 1625 (s), 1582 (s), 1469 (s), 1395 (w), 1364 (w), 1311 (w), 1269 (m), 1236 (m), 1201 (m), 1131 (w), 1086 (w), 1035 (w), 1012 (m), 952 (m), 888 (w), 857 (m), 825 (w), 779 (w), 761 (w), 650 (w), 593 (w), 479 (w).

MS (MALDI-TOF, Dithranol): *m/z* = 2217.9.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[63]

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexamethyl-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]hepta-octadeca-9,29,49,69,89,111-hexol (99)



Variante A: Raumtemperatur:

2,7,14-Triaminotriptycylene **46** (80.0 mg, 0.27 mmol) und 2-Hydroxy-5-methyl-1,3-benzodicaldehyd **78** (66.0 mg, 0.40 mmol) werden unter Argon in 49 mL THF_{abs} gelöst und 39.4 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung rührt man 11 d bei RT, filtriert den entstandenen Niederschlag und wäscht ihn mit einer NEt₃/THF-Lösung (50 µL NEt₃ in 5 mL THF_{abs}). Nach Trocknung im FV erhält man 94 mg (71%) der Käfigverbindung **99** als orangen Feststoff.

Variante B: Siedehitze

2,7,14-Triaminotriptycylene **46** (71.0 mg, 0.24 mmol) und 2-Hydroxy-5-methyl-1,3-benzodicaldehyd **78** (58.0 mg, 0.36 mmol) werden unter Argon in 30 mL THF_{abs} gelöst und 36 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach vier Tagen wird die Reaktion auf RT abgekühlt, der Niederschlag filtriert und einmal mit einer NEt₃/THF-Lösung (50 µL NEt₃ in 5 mL THF_{abs}) und zweimal mit THF_{abs} (je 5 mL) sowie zweimal mit *n*-Pentan (je 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im FV erhält man 76 mg (65%) der Käfigverbindung **99** als orangen Feststoff.

Variante C: kristallines Material:

2,7,14-Triaminotriptycen **46** (35.0 mg, 0.12 mmol) und 2-Hydroxy-5-methyl-1,3-benzol-dicarbaldehyd **78** (29.0 mg, 0.18 mmol) werden unter Argon in 40 mL THF_{abs} gelöst und zwei Wochen in einem Schraubdeckelglas stehen gelassen. Das kristalline Material wird anschließend mit Hilfe einer Glaspipette separiert und mit THF_{abs} (10 mL) gewaschen. Nach Trocknung im FV erhält man 20 mg (34%) der Käfigverbindung **99** als orangen Feststoff.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (500 MHz, 360 K, DMSO-*d*₆): δ = 13.67 ppm (s, 6H, -OH), 9.10 (s, 12H, -CH=N-), 7.79 (s, 12H, Salicyl-Ar-H), 7.69 (d, 12H, *J* = 1.9 Hz, Triptycen-Ar-1,8,15-H), 7.58 (d, 12H, *J* = 7.9 Hz, Triptycen-Ar-4,5,12-H), 7.23 (dd, 12H, *J* = 2.0, 7.8 Hz, Triptycen-Ar-3,6,13-H), 5.99 (s, 4H, Brückenkopf-9-H), 5.77 (s, 4H, Brückenkopf-10-H), 2.33 (s, 18H, -CCH₃).

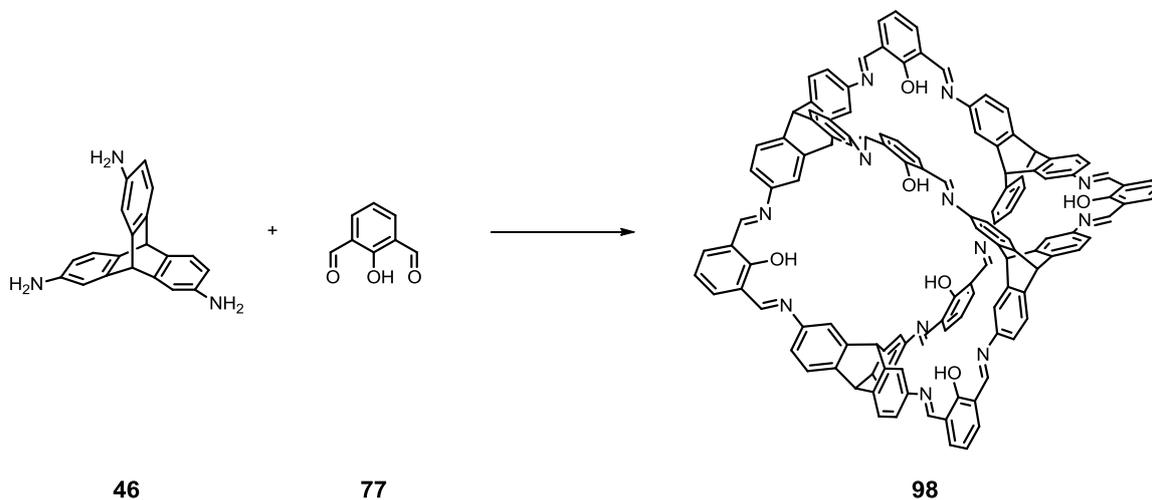
¹³C-MAS-NMR: δ = 158.9 ppm, 145.1, 134.0, 123.5, 119.4, 112.0, 53.4, 19.4.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (m), 2955 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1649 (m), 1623 (s), 1584 (s), 1470 (s), 1356 (w), 1311 (w), 1279 (m), 1220 (m), 1185 (w), 1162 (w), 1041 (w), 973 (w), 951 (w), 856 (w), 783 (w), 760 (w), 649 (w), 596 (w), 473 (w).

MS (MALDI-TOF, Dithranol): *m/z* = 1965.8.

Elementaranalyse: C₁₃₄H₉₂N₁₂O₆·4 H₂O (2038.30 g/mol)
berechnet: C 78.96, H 4.94, N 8.25
gefunden: C 79.25, H 4.82, N 8.08

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]heptaoctadeca-9,29,49,69,89,111-hexol (98)



Variante A: Raumtemperatur

2,7,14-Triaminotriptycen **46** (87.0 mg, 0.29 mmol) und 2-Hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd **77** (65.5 mg, 0.44 mmol) werden unter Argon in 75 mL THF_{abs} gelöst und 4.2 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung rührt man 22 d bei RT, filtriert den entstandenen Niederschlag und wäscht ihn dreimal mit THF_{abs} (je 5 mL). Nach Trocknung im FV erhält man 122 mg (89%) der Käfigverbindung **98** als orangen Feststoff.

Variante B: kristallines Material

2,7,14-Triaminotriptycen **46** (5.30 mg, 0.02 mmol) und 2-Hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd **77** (4.00 mg, 0.03 mmol) werden unter Argon in 6 mL THF_{abs} gelöst und drei Wochen in einem Schraubdeckelglas stehen gelassen. Das kristalline Material wird anschließend mit Hilfe einer Glaspipette separiert.

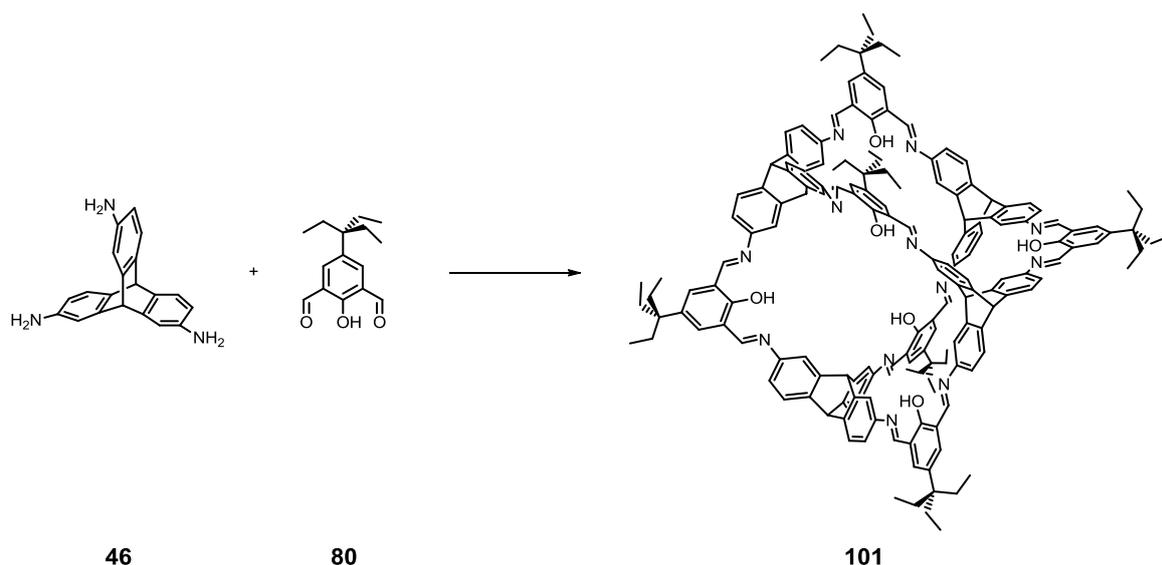
Schmp: > 410 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3236 cm⁻¹ (m), 3060 (w), 3007 (w), 2955 (w), 2857 (w), 1683 (w), 1619 (s), 1578 (s), 1467 (s), 1440 (m), 1396 (w), 1359 (w), 1310 (w), 1261 (w), 1219 (w), 1198 (w), 1164 (w), 1140 (w), 1111 (w), 1086 (w), 1001 (w), 983 (w), 951 (w), 849 (m), 778 (w), 751 (m), 651 (w), 621 (w), 594 (w), 501 (w), 476 (w).

HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 1881.63961 (ber. für C₁₂₈H₈₀N₁₂O₆: 1881.63965).

Δ (m/z) = 0.02 ppm.

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-diethylpropyl)-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]heptaoctadeca-9,29,49,69,89,111-hexol (101)



Variante A:

2,7,14-Triaminotriptycenen **46** (100 mg, 0.34 mmol) und 5-(1,1-Diethylpropyl)-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd **80** (125 mg, 0.50 mmol) werden unter Argon in 65 mL THF_{abs} gelöst und 49.4 μ L TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach zwei Tagen wird die Reaktion auf RT abgekühlt und 100 mL *n*-Pentan und 50 μ L NEt₃ werden hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und einmal mit einer NEt₃/THF-Lösung (50 μ L NEt₃ in 5 mL THF_{abs}) und zweimal mit THF_{abs} (je 5 mL) sowie zweimal mit *n*-Pentan (je 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im FV erhält man 107 mg (52%) der Käfigverbindung **101** als orangen Feststoff.

Variante B:

2,7,14-Triaminotriptycen **46** (80.6 mg, 0.27 mmol) und 5-(1,1-Diethylpropyl)-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd **80** (102 mg, 0.41 mmol) werden unter Argon in 19 mL THF_{abs} und 26 mL Acetonitril_{abs} gelöst und 18.3 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach drei Tagen wird die Reaktion auf RT abgekühlt, der Niederschlag filtriert und einmal mit einer NEt₃/THF-Lösung (50 µL NEt₃ in 5 mL THF_{abs}) und zweimal mit THF_{abs} (je 5 mL) sowie zweimal mit *n*-Pentan (je 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im FV erhält man 123 mg (73%) der Käfigverbindung **101** als orangen Feststoff.

Kristallines Material wird durch Gasdiffusion von *n*-Pentan/NEt₃ in eine THF_{abs}-Lösung mit der Käfigverbindung **101** erhalten. Das kristalline Material wird anschließend mittels einer Glaspipette separiert.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (500 MHz, 360 K, DMSO-*d*₆): δ = 13.73 ppm (s, 6H, -OH), 9.16 (s, 12H, -CH=N-), 7.95 (s, 12H, Salicyl-Ar-H), 7.69 (d, 12H, *J* = 1.4 Hz, Triptycen-Ar-1,8,15-H), 7.58 (d, 12H, *J* = 7.9 Hz, Triptycen-Ar-4,5,12-H), 7.26 (dd, 12H, *J* = 7.8, 1.8 Hz, Triptycen-Ar-3,6,13-H), 5.99 (s, 4H, Brückenkopf-9-H), 5.76 (s, 4H, Brückenkopf-10-H), 1.69 (q, 36H, *J* = 7.3 Hz, -CCH₂CH₃), 0.67 (t, 54H, *J* = 7.3 Hz, -CCH₂CH₃).

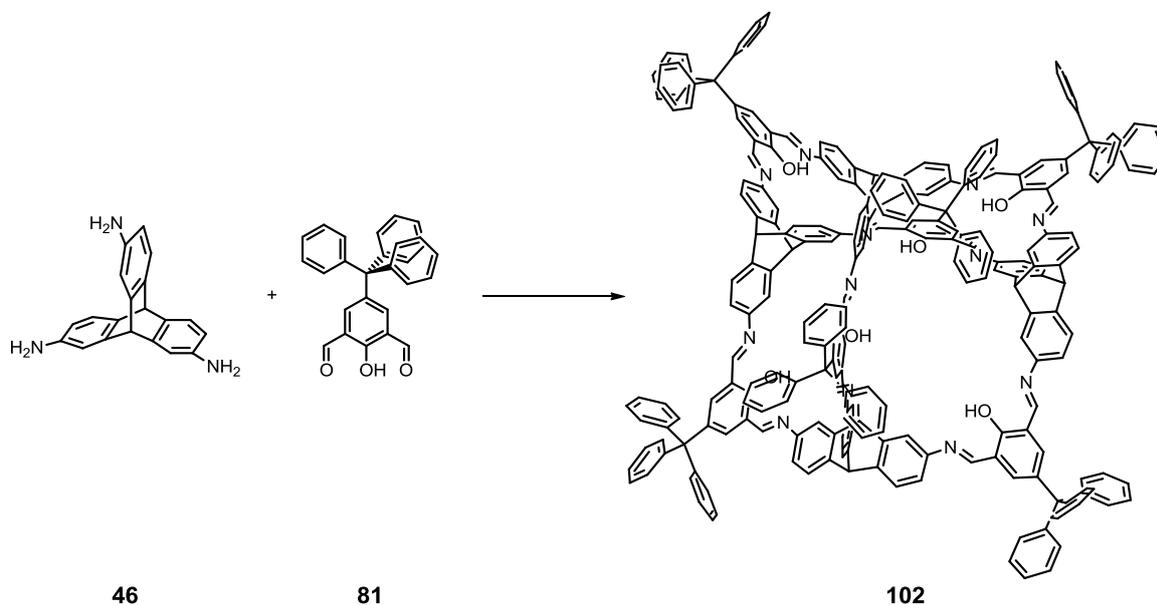
¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈): δ = 160.2 ppm (s, Salicyl-Ar-COH), 148.1 (d, -CH=N-), 148.0 (Ar-H), 147.7 (Ar-H), 145.3 (Ar-H), 145.2 (Ar-H), 145.2 (Ar-H), 138.6 (Ar-H), 138.5 (Ar-H), 125.1 (Ar-H), 55.3 (d, Brückenkopf-C-9), 54.2 (d, Brückenkopf-C-10), 44.2 (s, -CCH₂CH₃), 29.5 (t, -CCH₂CH₃), 8.4 (q, -CCH₂CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 cm⁻¹ (m), 2963 (s), 2934 (w), 2877 (m), 1684 (w), 1624 (s), 1581 (s), 1468 (s), 1377 (m), 1263 (w), 1228 (w), 1185 (m), 1115 (w), 1086 (w), 1021 (m), 952 (m), 880 (w), 851 (m), 779 (m), 763 (w), 683 (w), 649 (w), 595 (w), 478 (w).

MS (MALDI-TOF, Dithranol): *m/z* = 2469.7.

Elementaranalyse: C₁₇₀H₁₆₄N₁₂O₆·3 H₂O (2525.24 g/mol)
berechnet: C 82.62, H 6.69, N 6.80
gefunden: C 82.70, H 6.67, N 6.92

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(triphenylmethyl)-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]heptaoctadeca-9,29,49,69,89,111-hexol (102)



Variante A:

2,7,14-Triaminotriptycenes **46** (85.0 mg, 0.28 mmol) und 2-Hydroxy-5-(triphenylmethyl)-1,3-benzoldicarbaldehyd **81** (167 mg, 0.43 mmol) werden unter Argon in 70 mL THF_{abs} gelöst und 41.6 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach zwei Tagen wird die Reaktion auf RT abgekühlt und 100 mL *n*-Pentan und 50 µL NEt₃ werden hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und einmal mit einer NEt₃/THF-Lösung (50 µL NEt₃ in 5 mL THF_{abs}) und zweimal mit THF_{abs} (je 5 mL) sowie zweimal mit *n*-Pentan (je 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im FV erhält man 172 mg (73%) der Käfigverbindung **102** als orangenen Feststoff.

Variante B:

2,7,14-Triaminotriptycenes **46** (70.5 mg, 0.24 mmol) und 2-Hydroxy-5-(triphenylmethyl)-1,3-benzoldicarbaldehyd **81** (139 mg, 0.35 mmol) werden unter Argon in 22 mL THF_{abs} und 22 mL Acetonitril_{abs} gelöst und 16 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach drei Tagen wird die Reaktion auf RT abgekühlt, der Niederschlag filtriert und einmal mit einer

NEt₃/THF-Lösung (50 µL NEt₃ in 5 mL THF_{abs}) und zweimal mit THF_{abs} (je 5 mL) sowie zweimal mit *n*-Pentan (je 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im FV erhält man 143 mg (72%) der Käfigverbindung **102** als orangenen Feststoff.

Kristallines Material wird durch Lösen der Käfigverbindung **102** in THF_{abs} mit anschließender Filtration durch einen 25 mm Spritzenfilter (0.45 µm PTFE) und Gasdiffusion von Methanol in die THF-Lösung erhalten. Das kristalline Material wird mittels einer Glaspipette separiert.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (500 MHz, 360 K, DMSO-*d*₆): δ = 14.02 ppm (s, 6H, -OH), 9.02 (s, 12H, -CH=N-), 7.83 (s, 12H, Salicyl-Ar-H), 7.62 (s, 12H, Triptycen-Ar-1,8,15-H), 7.46 (d, 12H, *J* = 7.9 Hz, Triptycen-Ar-4,5,12-H), 7.30-7.27 (m, 36H, Ar'-H), 7.21-7.18 (m, 54H, Ar'-H), 7.07 (dd, 12H, *J* = 1.7, 7.8 Hz, Triptycen-Ar-3,6,13-H), 5.91 (s, 4H, Brückenkopf-9-H), 5.68 (s, 4H, Brückenkopf-10-H).

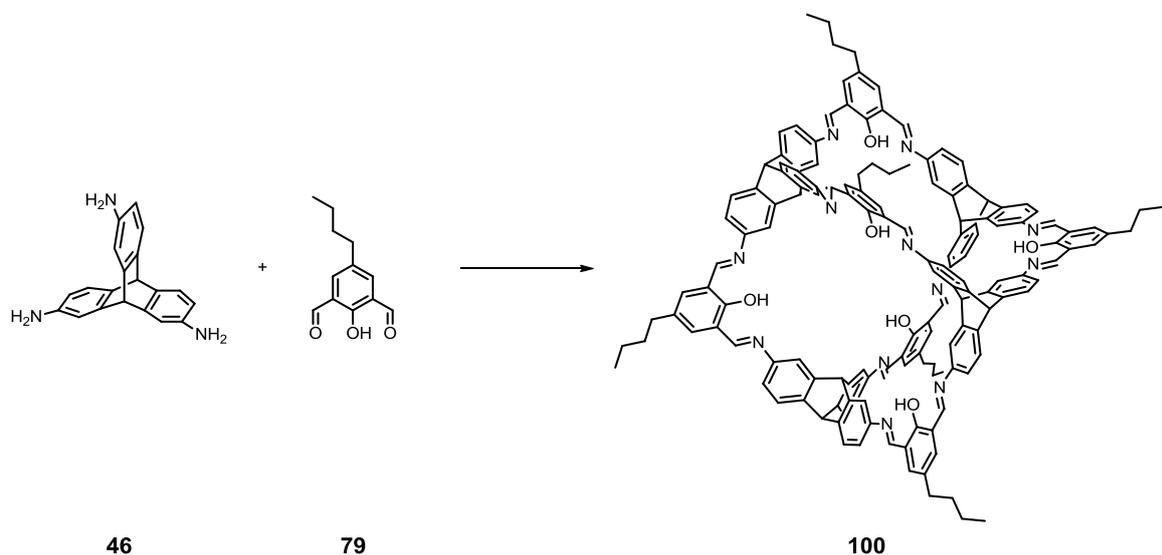
¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈): δ = 160.5 ppm (s, Salicyl-Ar-COH), 147.8 (d, -CH=N-), 147.5 (Ar-C), 144.2 (Ar-C), 138.7 (Ar-C), 132.7 (Ar-C), 132.1 (Ar-C), 131.9 (Ar-C), 131.4 (Ar-C), 129.2 (Ar-C), 128.7 (Ar-C), 128.5 (Ar-C), 127.9 (Ar-C), 127.6 (Ar-C), 127.0 (Ar-C), 126.3 (Ar-C), 124.9 (Ar-C), 65.8 (d, Brückenkopf-C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (m), 3056 (m), 3029 (m), 2956 (w), 1622 (s), 1579 (s), 1492 (s), 1468 (s), 1264 (m), 1192 (m), 1159 (m), 1134 (m), 1084 (w), 1026 (m), 952 (w), 851 (m), 746 (m), 702 (s), 656 (m), 632 (m), 478 (w).

MS (MALDI-TOF, Dithranol): *m/z* = 3334.7.

Elementaranalyse: C₂₄₂H₁₆₄N₁₂O₆·3 H₂O (3390.01 g/mol)
berechnet: C 85.74, H 5.05, N 4.96
gefunden: C 85.96, H 4.98, N 5.22

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexabutyl-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]hecta-octadeca-9,29,49,69,89,111-hexol (100)



2,7,14-Triaminotriptycen **46** (122 mg, 0.41 mmol) und 5-Butyl-2-hydroxy-1,3-benzodicaldehyd **79** (127 mg, 0.62 mmol) werden unter Argon in 43 mL THF_{abs} und 26 mL Acetonitril_{abs} gelöst und 28.2 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach zwei Tagen wird die Reaktion auf RT abgekühlt, der Niederschlag filtriert und einmal mit einer NEt₃/THF-Lösung (50 µL NEt₃ in 5 mL THF_{abs}) und zweimal mit THF_{abs} (je 5 mL) sowie zweimal mit *n*-Pentan (je 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im FV erhält man 128 mg (56%) der Käfigverbindung **100** als orangen Feststoff.

Kristallines Material wird durch Lösen der Käfigverbindung **100** in THF_{abs} mit anschließender Filtration durch einen 25 mm Spritzenfilter (0.45 µm PTFE) und Gasdiffusion von Acetonitril in die THF-Lösung erhalten. Das kristalline Material wird mittels einer Glaspipette isoliert.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 360 K, DMSO-*d*₆): δ = 13.70 ppm (s, 6H, -OH), 9.11 (s, 12H, -CH=N-), 7.81 (s, 12H, Salicyl-Ar-*H*), 7.69 (d, 12H, J = 1.7 Hz, Triptycen-Ar-1,8,15-*H*), 7.58 (d, 12H, J = 7.9 Hz, Triptycen-Ar-4,5,12-*H*), 7.25 (dd, 12H, J = 1.9, 7.8 Hz, Triptycen-Ar-3,6,13-*H*), 5.99 (s, 4H, Brückenkopf-9-*H*), 5.77 (s, 4H, Brückenkopf-10-*H*), 2.54 (m, 12H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.62-1.58 (m, 12H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.46-1.32 (m, 12H, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.91 (t, 18H, J = 7.8 Hz, -CCH₂CH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈): δ = 160.5 ppm (s, Salicyl-Ar-COH), 148.1 (d, -CH=N-), 147.7 (Ar-C), 145.3 (Ar-C), 134.2 (Ar-C), 125.1 (Ar-C), 55.3 (d, Brückenkopf-C-9), 54.2 (d, Brückenkopf-C-10), 35.6 (t, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 34.9 (t, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 23.3 (t, -CCH₂CH₂CH₂CH₃), 14.4 (q, -CCH₂CH₂CH₂CH₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (m), 2955 (m), 2927 (m), 2857 (w), 1683 (w), 1624 (s), 1581 (s), 1467 (s), 1379 (w), 1312 (w), 1261 (w), 1223 (w), 1158 (m), 1022 (m), 952 (w), 857 (m), 782 (w), 761 (w), 653 (w), 594 (w), 477 (w).

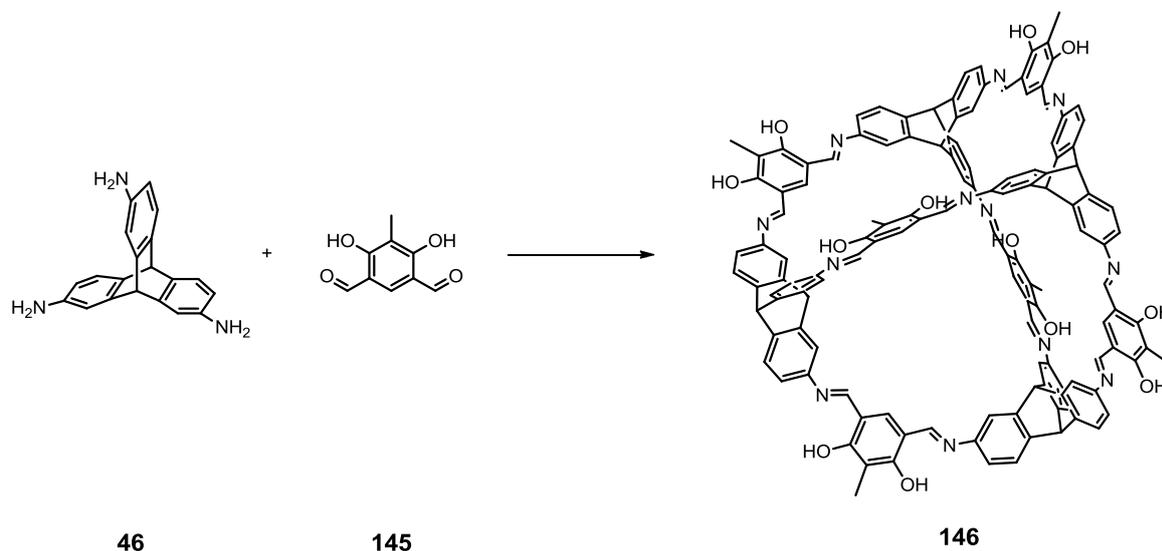
MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z = 2218.3.

Elementaranalyse: C₁₅₂H₁₂₈N₁₂O₆·3 CH₃CN (2341.88 g/mol)

berechnet: C 81.03, H 5.90, N 8.97

gefunden: C 81.15, H 5.72, N 8.91

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-10,30,50,70,90,112-hexamethyl-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]hecta-octadeca-9,11,29,31,49,51,69,71,89,91,111,113-dodecol (146)



2,7,14-Triaminotriptycenes **46** (110 mg, 0.37 mmol) und 4,6-Dihydroxy-5-methyl-1,3-diformylbenzol **145** (98.8 mg, 0.55 mmol) werden unter Argon in 52 mL DMF gelöst, 4.4 μL TFA (2 mol% einer DMF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert und man rührt die Lösung 4 d bei 110 °C. Nach Abkühlung auf RT wird der Niederschlag unter Vakuum filtriert und dreimal mit DMF (je 5 mL) gewaschen. Anschließend wird der Feststoff dreimal in THF_{abs} (je 10 mL) für 8 h suspendiert und nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im FV erhält man 120 mg (63%) der Käfigverbindung **146** als orangenen Feststoff.

Schmp: > 410 °C.

¹³C-MAS-NMR: δ = 164.7 ppm, 158.2, 145.4, 135.9, 130.0, 124.3, 113.1, 97.5, 54.1, 7.4.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm^{-1} (m), 2955 (w), 2968 (w), 1624 (s), 1583 (s), 1470 (s), 1423 (w), 1369 (m), 1288 (w), 1169 (s), 1132 (m), 1088 (w), 1062 (w), 954 (m), 856 (m), 766 (w), 670 (w), 597 (w), 500 (w), 471 (w).

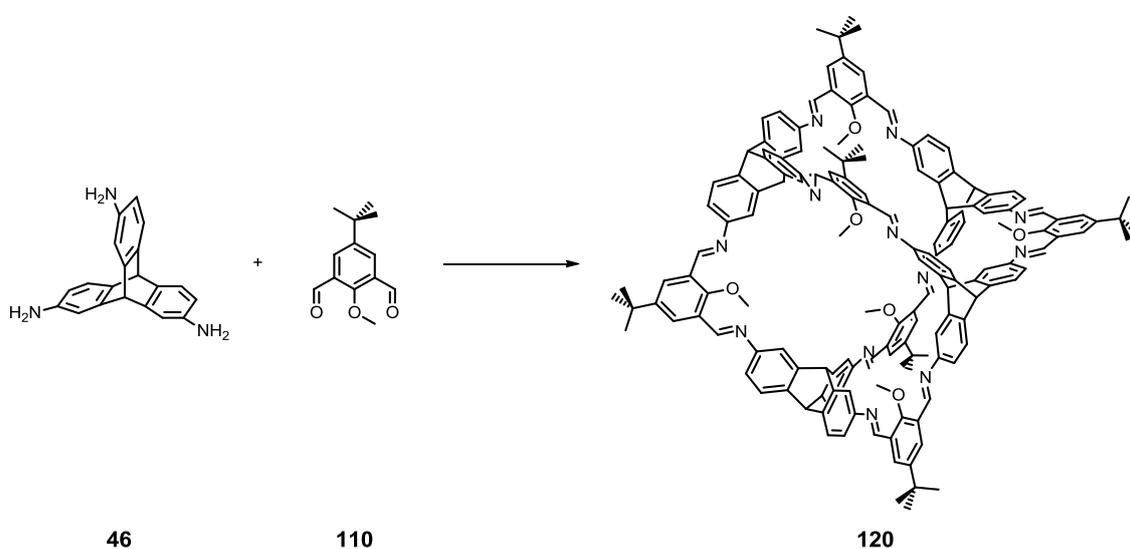
HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 2061.70370 (ber. für C₁₃₄H₉₂N₁₂O₁₂: 2061.70304).

$\Delta(m/z)$ = 0.3 ppm.

Elementaranalyse: $C_{134}H_{92}N_{12}O_{12} \cdot 3 H_2O$ (2116.28 g/mol)
 berechnet: C 76.05, H 4.67, N 7.94
 gefunden: C 76.00, H 4.67, N 7.89

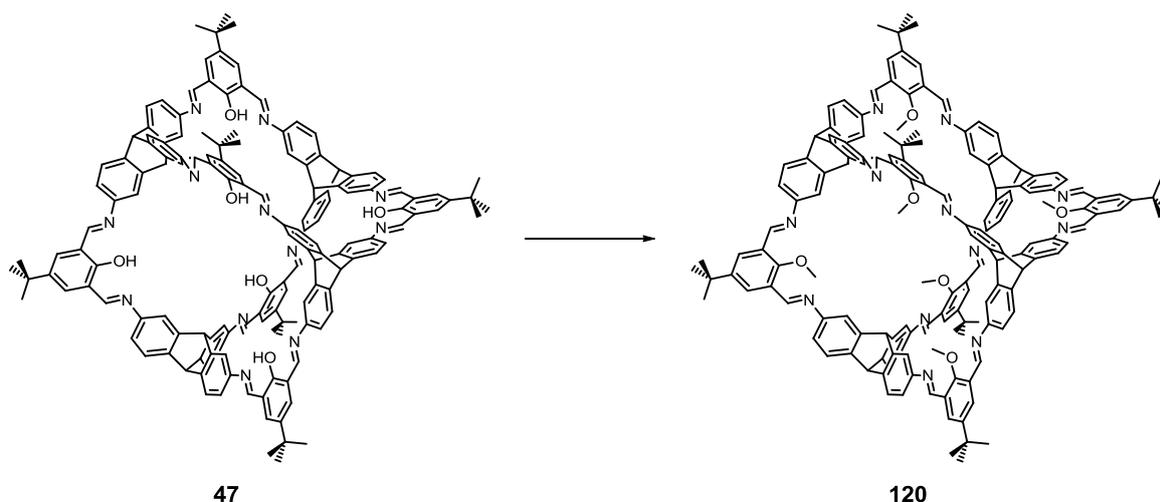
Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-9,29,49,69,89,111-hexamethoxy-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]hectaotadecan (120)

Versuchte Synthese der direkten Herstellung der Käfigverbindung:



2,7,14-Triaminotriptycenes **46** (47.0 mg, 0.16 mmol) und 5-(*tert*-Butyl)-2-methoxy-1,3-benzol-dicarbaldehyd **110** (52.0 mg, 0.23 mmol) werden unter Argon in 42 mL THF_{abs} gelöst und 3.5 μ L TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4 \AA , in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach zwei Tagen destilliert man die Hälfte des Lösungsmittels ab und kühlt den Rückstand auf RT ab. 40 mL *n*-Pentan werden addiert, der entstandene Niederschlag abfiltriert und einmal mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im FV erhält man 62 mg eines gelben Feststoffes, der die Käfigverbindung **120** enthält (15.5 mg, 17%, berechnet aus dem ¹H-NMR Spektrum).^[185]

Postfunktionalisierung:



Käfigverbindung **47** (55.0 mg, 0.03 mmol) und Kaliumcarbonat (134 mg, 0.97 mmol) werden unter Argon in einem Schraubdeckelglas in 8 mL DMF_{abs} suspendiert und Iodmethan (11.2 μ L, 0.18 mmol) wird addiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag unter Vakuum filtriert und zweimal mit DMF_{abs} (je 4 mL) gewaschen. Anschließend löst man den gelben Rückstand in 5 mL THF_{abs} und filtriert die Lösung durch einen 25 mm Spritzenfilter (0.45 μ m PTFE). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und nach dem Trocknen im FV erhält man 47 mg (81%) der Käfigverbindung **120** als gelben Feststoff.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 9.21 ppm (s, 12H, -CH=N-), 8.43 (s, 12H, Salicyl-Ar-H), 7.72 (d, J = 1.8 Hz, 12H, Triptycen-1,8,15-H), 7.51 (d, J = 7.8 Hz, 12H, Triptycen-4,5,12-H), 7.19 (dd, J = 7.7, 2.0 Hz, 12H, Triptycen-3,6,13-H), 5.81 (s, 4H, Brückenkopf-9-H), 5.62 (s, 4H, Brückenkopf-10-H), 4.09 (s, 18H, -OCH₃), 1.37 (s, 54H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈): δ = 161.2 ppm (s, Salicyl-Ar-CO), 153.1 (d, -CH=N-), 149.0 (s, Ar-CC(CH₃)₃), 149.0 (s, Triptycen-CN), 148.1 (s, Triptycen-C), 145.9 (d, Triptycen-C), 131.4 (s, Salicyl-Ar-CCN), 129.3 (d, Salicyl-Ar-C-4,6), 126.6 (d, Triptycen-C-3,6,13), 125.9 (d, Triptycen-C-4,5,12), 113.5 (d, Triptycen-C-1,8,15), 66.5 (q, -OCH₃), 56.7 (d, Brückenkopf-C-9), 54.8 (d, Brückenkopf-C-10), 36.3 (s, -C(CH₃)₃), 32.5 (q, -C(CH₃)₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2957 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2870 (m), 1622 (s), 1597 (s), 1466 (s), 1428 (m), 1395 (w), 1365 (m), 1248 (m), 1212 (m), 1131 (w), 1107 (w), 1084 (w), 1007 (m), 950 (w), 888 (w), 857 (m), 810 (w), 777 (w), 639 (w), 593 (m), 483 (w).

MS (MALDI-TOF, Dithranol): $m/z = 2302.1 [M]^+$, 2288.0 $[M-\text{CH}_3]^+$, 2275.0 $[M-2\text{CH}_3]^+$.

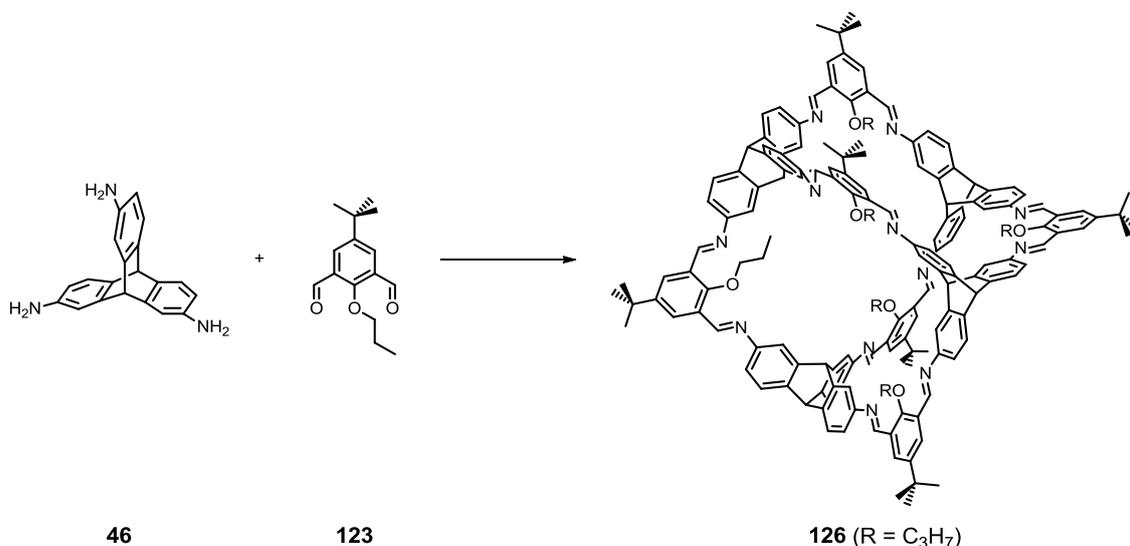
Elementaranalyse: $\text{C}_{158}\text{H}_{140}\text{N}_{12}\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (2356.92 g/mol)

berechnet: C 80.52, H 6.24, N 7.13

gefunden: C 80.76, H 6.15, N 6.97

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-9,29,49,69,89,111-hexapropoxy-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyl-yliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]hectaoctadecan (126)

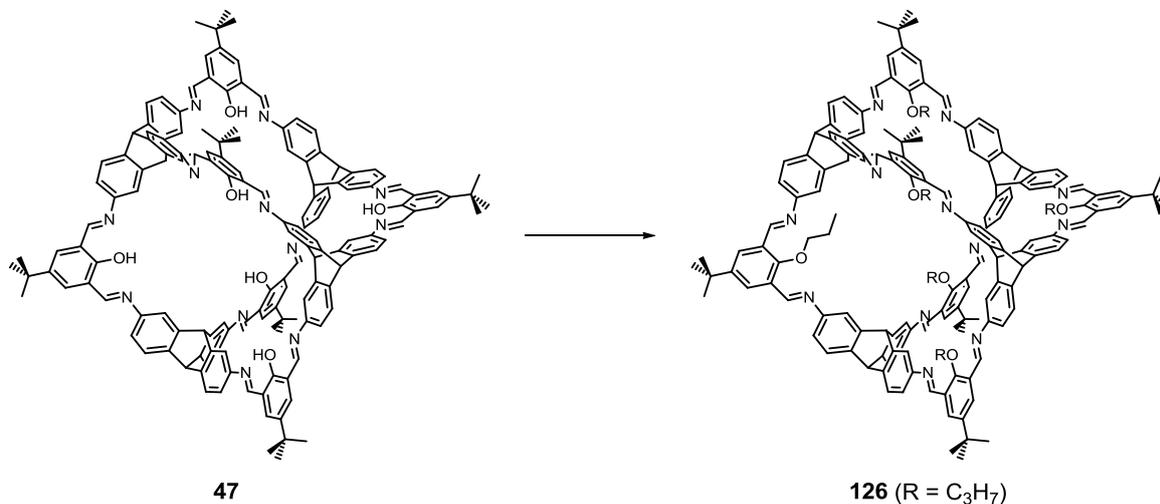
Versuchte Synthese der direkten Herstellung der Käfigverbindung:



2,7,14-Triaminotriptycenen **46** (35.0 mg, 0.12 mmol) und 5-(*tert*-Butyl)-2-propoxy-1,3-benzol-dicarbaldehyd **123** (42.0 mg, 0.17 mmol) werden unter Argon in 40 mL THF_{abs} gelöst und 2.5 μL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4 \AA , in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach zwei Tagen destilliert man die Hälfte des Lösungsmittels ab und kühlt den Rückstand auf RT ab. 40 mL *n*-Pentan werden addiert, der entstandene Niederschlag abfiltriert und einmal mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Nach dem

Trocknen im FV erhält man 56 mg eines gelben Feststoffes, der die Käfigverbindung **126** enthält (18 mg, 24%, berechnet aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum).^[185]

Postfunktionalisierung:



Käfigverbindung **47** (26.0 mg, 0.01 mmol) und Kaliumcarbonat (57.0 mg, 0.41 mmol) werden unter Argon in einem Schraubdeckelglas in 4 mL DMSO_{abs} suspendiert und 1-Iodpropan (10.2 μL , 0.11 mmol) wird addiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag unter Vakuum filtriert und zweimal mit DMSO_{abs} (je 4 mL), zweimal mit Methanol (je 4 mL) und zweimal mit *n*-Pentan (je 4 mL) gewaschen. Anschließend löst man den gelben Rückstand in 5 mL DCM_{abs} und filtriert die Lösung durch einen 25 mm Spritzenfilter (0.45 μm PTFE). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und nach dem Trocknen im FV erhält man 18 mg (63%) der Käfigverbindung **126** als gelben Feststoff.

Schmp: > 410 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.16 ppm (s, 12H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 8.37 (s, 12H, Salicyl-Ar-*H*), 7.65 (d, J = 1.6 Hz, 12H, Triptycen-1,8,15-*H*), 7.54 (d, J = 7.8 Hz, 12H, Triptycen-4,5,12-*H*), 7.25 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 12H, Triptycen-3,6,13-*H*), 5.64 (s, 4H, Brückenkopf-9-*H*), 5.58 (s, 4H, Brückenkopf-10-*H*), 4.05 (t, J = 6.8 Hz, 12H, $-\text{OCH}_2$), 2.15-2.06 (m, 12H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.39 (s, 54H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 (t, J = 7.3 Hz, 18H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 158.3$ ppm (s, Salicyl-Ar-CO), 152.7 (d, -CH=N-), 147.8 (s, Ar-CC(CH₃)₃), 147.6 (s, Triptycen-CN), 146.0 (s, Triptycen-C), 143.7 (d, Triptycen-C), 129.6 (s, Salicyl-Ar-CCN), 128.3 (d, Salicyl-Ar-C-4,6), 124.8 (d, Triptycen-C-3,6,13), 124.6 (d, Triptycen-C-4,5,12), 112.4 (d, Triptycen-C-1,8,15), 79.9 (t, -OCH₂), 55.3 (d, Brückenkopf-C-9), 53.4 (d, Brückenkopf-C-10), 35.0 (s, -C(CH₃)₃), 31.5 (q, -C(CH₃)₃), 23.6 (t, -OCH₂CH₂), 10.7 (q, -OCH₂CH₂CH₃).

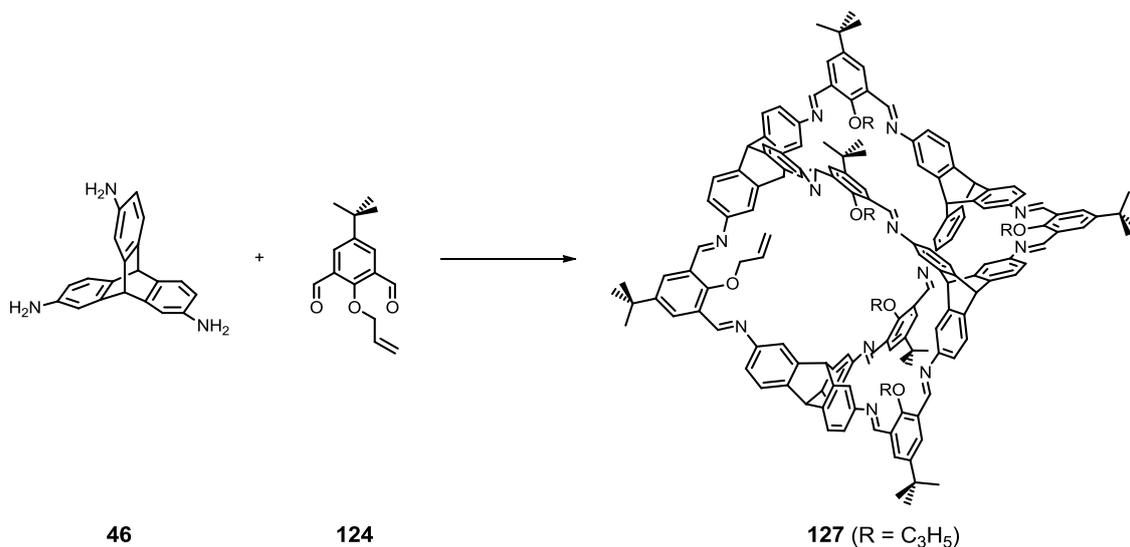
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063$ cm⁻¹ (w), 2960 (s), 2874 (m), 1622 (s), 1599 (s), 1582 (m), 1467 (s), 1423 (w), 1365 (s), 1286 (w), 1249 (s), 1202 (s), 1131 (w), 1105 (w), 1085 (w), 1037 (w), 995 (m), 952 (m), 889 (w), 857 (m), 802 (w), 778 (m), 657 (w), 639 (w), 594 (m), 482 (w).

HRMS (MALDI, Dithranol): $m/z = 2470.29772$ (ber. für C₁₇₀H₁₆₄N₁₂O₆: 2470.29696).

$\Delta(m/z) = 0.3$ ppm.

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-9,29,49,69,89,111-hexa(2-propen-1-yloxy)-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]hectaocadecan (127)

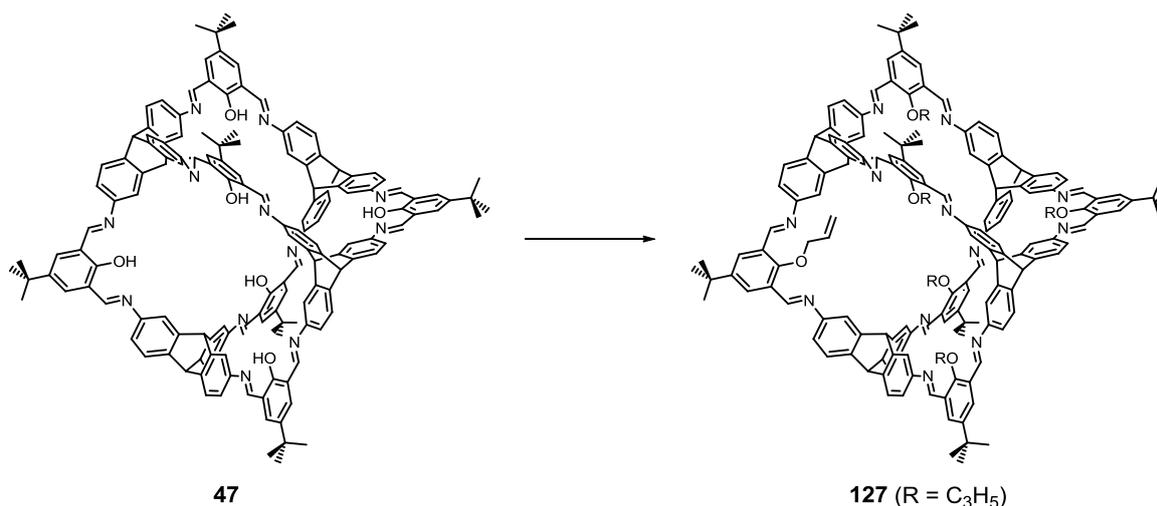
Versuchte Synthese der direkten Herstellung der Käfigverbindung:



2,7,14-Triaminotriptycen **46** (54.0 mg, 0.18 mmol) und 5-(*tert*-Butyl)-2-(2-propen-1-yloxy)-1,3-benzoldicarbaldehyd **124** (67.0 mg, 0.27 mmol) werden unter Argon in 40 mL THF_{abs} gelöst und 3.0 μL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der

Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach zwei Tagen destilliert man die Hälfte des Lösungsmittels ab und kühlt den Rückstand auf RT ab. 40 mL *n*-Pentan werden addiert, der entstandene Niederschlag abfiltriert und einmal mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im FV erhält man 79 mg eines gelben Feststoffes, der die Käfigverbindung **127** enthält (26 mg, 23%, berechnet aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum).^[185]

Postfunktionalisierung:



Käfigverbindung **47** (3.01 mg, 0.01 mmol) und Kaliumcarbonat (79.0 mg, 0.57 mmol) werden unter Argon in einem Schraubdeckelglas in 4 mL DMSO_{abs} suspendiert und 3-Iod-1-propen (10.7 μL , 0.12 mmol) wird addiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag unter Vakuum filtriert und zweimal mit DMSO_{abs} (je 4 mL), zweimal mit Methanol (je 4 mL) und zweimal mit *n*-Pentan (je 4 mL) gewaschen. Anschließend löst man den gelben Rückstand in 5 mL DCM_{abs} und filtriert die Lösung durch einen 25 mm Spritzenfilter (0.45 μm PTFE). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und nach dem Trocknen im FV erhält man 26 mg (76%) der Käfigverbindung **127** als gelben Feststoff.

Schmp: > 410 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.15 ppm (s, 12H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 8.37 (s, 12H, Salicyl-Ar-H), 7.64 (d, J = 1.9 Hz, 12H, Triptycen-1,8,15-H), 7.54 (d, J = 7.8 Hz, 12H, Triptycen-4,5,12-H), 7.25 (dd, J = 7.7, 2.0 Hz, 12H, Triptycen-3,6,13-H), 6.37 (ddd, J = 22.7, 10.8, 5.6 Hz, 6H, $-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.69-5.62 (m, 12H, $-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.64 (s, 4H, Brückenkopf-9-H), 5.57 (s, 4H, Brückenkopf-10-H), 5.58-5.54 (m, 12H, $-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 4.67 (d, J = 5.6 Hz, 12H, $-\text{OCH}_2$), 1.39 (s, 54H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 158.4 ppm (s, Salicyl-Ar-CO), 153.3 (d, -CH=N-), 148.4 (s, Ar-CC(CH₃)₃), 147.9 (s, Triptycen-CN), 146.6 (s, Triptycen-C), 144.3 (d, Triptycen-C), 134.1 (d, -OCH₂CH), 130.3 (s, Salicyl-Ar-CCN), 128.6 (d, Salicyl-Ar-C-4,6), 125.2 (d, Triptycen-C-3,6,13), 125.0 (d, Triptycen-C-4,5,12), 119.0 (t, -OCH₂CHCH₂), 112.8 (d, Triptycen-C-1,8,15), 79.0 (t, -OCH₂), 55.7 (d, Brückenkopf-C), 35.3 (s, -C(CH₃)₃), 31.7 (q, -C(CH₃)₃).

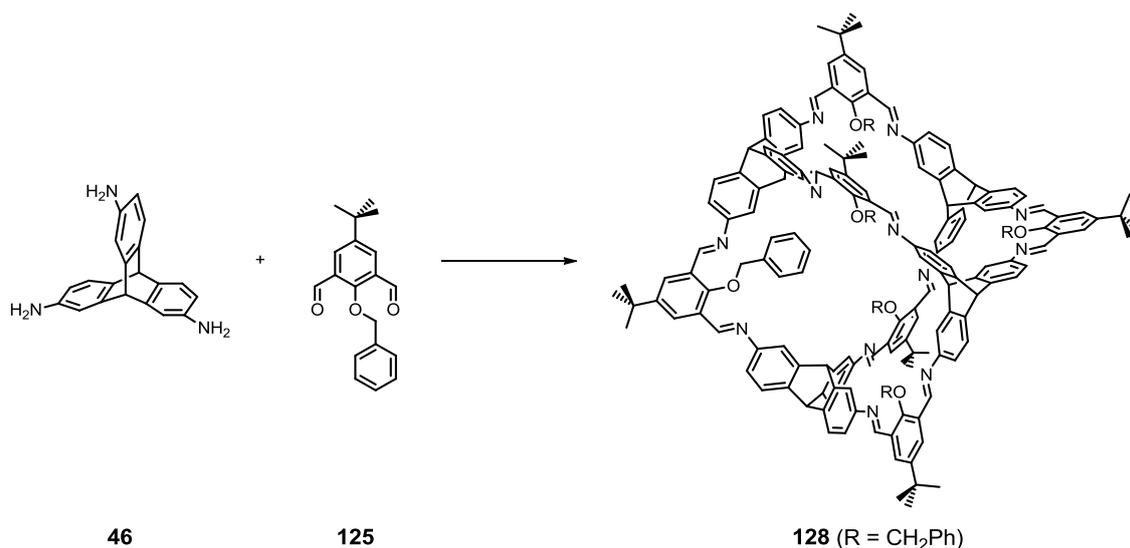
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3068 cm⁻¹ (w), 2957 (s), 2868 (m), 1622 (s), 1599 (s), 1582 (m), 1467 (s), 1422 (m), 1395 (w), 1365 (m), 1287 (w), 1248 (m), 1199 (s), 1131 (w), 1106 (w), 1085 (w), 985 (s), 950 (m), 888 (w), 857 (m), 830 (w), 802 (w), 778 (m), 658 (w), 593 (m), 479 (w).

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z = 2497.2 [M+K]⁺, 2458.2 [M]⁺, 2422.5 [M-OC₃H₅+Na]⁺, 2417.2 [M-C₃H₅]⁺.

Elementaranalyse: C₁₅₈H₁₄₀N₁₂O₆·3 CH₂Cl₂ (2713.90 g/mol)
berechnet: C 76.56, H 5.87, N 6.19
gefunden: C 76.67, H 5.93, N 6.18

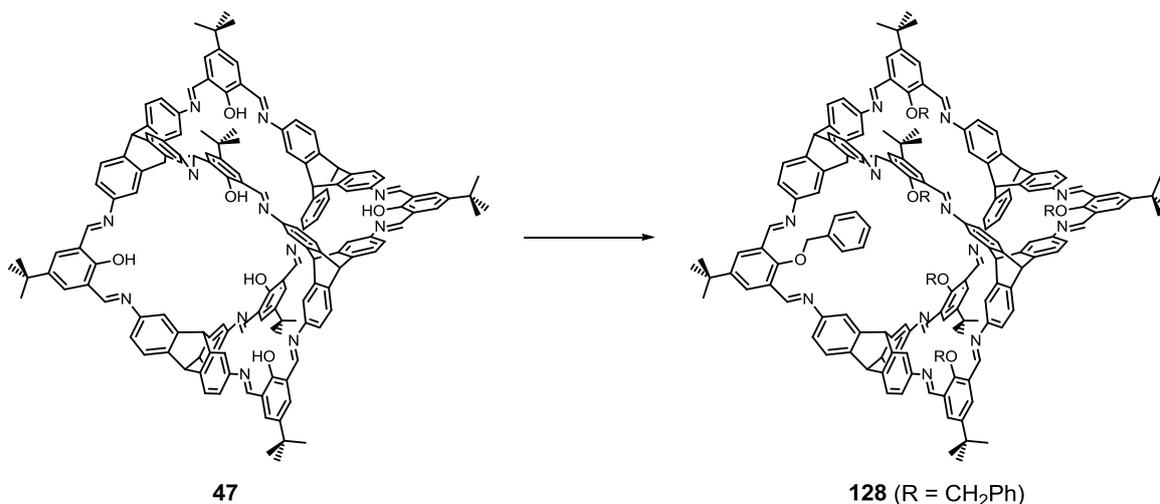
Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-9,29,49,69,89,111-hexa(phenylmethoxy)-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]heptaoctadecan (128)

Versuchte Synthese der direkten Herstellung der Käfigverbindung:



2,7,14-Triaminotriptycenes **46** (52.0 mg, 0.17 mmol) und 5-(*tert*-Butyl)-2-(phenylmethoxy)-1,3-benzoldicarbaldehyd **125** (78.0 mg, 0.26 mmol) werden unter Argon in 40 mL THF_{abs} gelöst und 3.2 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] addiert. Die Lösung erhitzt man unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet. Nach zwei Tagen destilliert man die Hälfte des Lösungsmittels ab und kühlt den Rückstand auf RT ab. 40 mL *n*-Pentan werden addiert, der entstandene Niederschlag abfiltriert und einmal mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im FV erhält man 93 mg eines gelben Feststoffes, der die Käfigverbindung **128** enthält (46 mg, 38%, berechnet aus dem ¹H-NMR Spektrum).^[185]

Postfunktionalisierung:



Käfigverbindung **47** (32.0 mg, 0.01 mmol) und Kaliumcarbonat (81.0 mg, 0.58 mmol) werden unter Argon in einem Schraubdeckelglas in 4 mL DMSO_{abs} suspendiert und Benzyljodid (16.4 μ L, 0.13 mmol) wird addiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag unter Vakuum filtriert und zweimal mit DMSO_{abs} (je 4 mL), zweimal mit Methanol (je 4 mL) und zweimal mit *n*-Pentan (je 4 mL) gewaschen. Anschließend löst man den gelben Rückstand in 5 mL DCM_{abs} und filtriert die Lösung durch einen 25 mm Spritzenfilter (0.45 μ m PTFE). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und nach dem Trocknen im FV erhält man 32 mg (80%) der Käfigverbindung **128** als gelben Feststoff.

Schmp: 340 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.07 ppm (s, 12H, -CH=N-), 8.36 (s, 12H, Salicyl-Ar-H), 7.64 (d, J = 7.2 Hz, 12H, Triptycen-4,5,12-H), 7.50-7.47 (m, 24H, Benzyl-H), 7.40-7.36 (m, 6H, Benzyl-H), 7.32 (d, J = 1.4 Hz, 12H, Triptycen-1,8,15-H), 7.21 (dd, J = 7.7, 1.8 Hz, 12H, Triptycen-3,6,13-H), 5.52 (s, 4H, Brückenkopf-9-H), 5.37 (s, 4H, Brückenkopf-10-H), 5.27 (s, 12H, -OCH₂), 1.41 (s, 54H, -C(CH₃)₃).

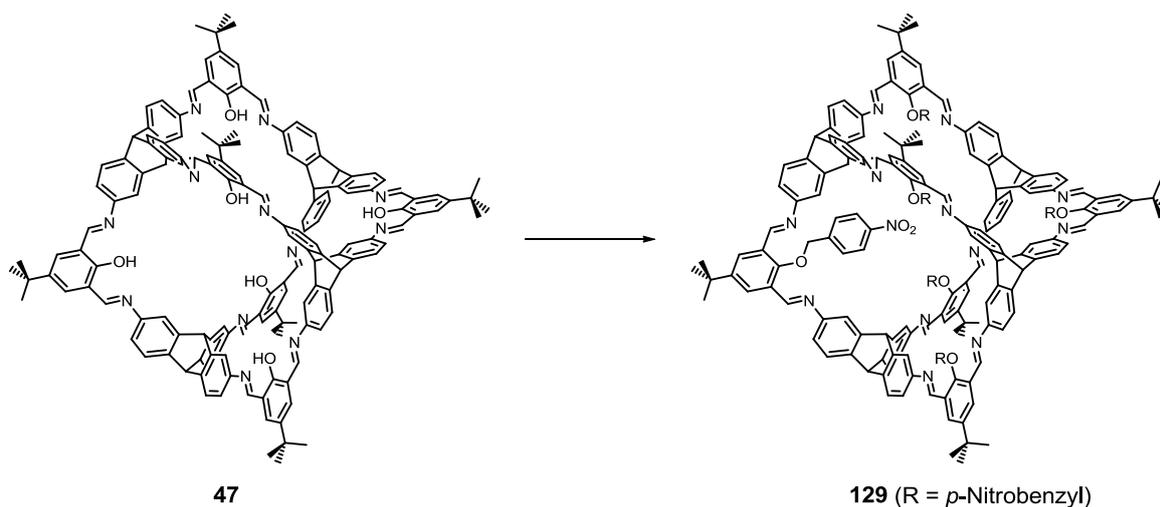
¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 158.5 ppm (s, Salicyl-Ar-CO), 153.5 (d, -CH=N-), 148.5 (s, Ar-CC(CH₃)₃), 147.8 (s, Triptycen-CN), 146.4 (s, Triptycen-C), 144.2 (d, Triptycen-C), 137.7 (s, Benzyl-C), 130.3 (d, Benzyl-C), 129.5 (s, Salicyl-Ar-CCN), 129.1 (d, Benzyl-C), 128.8 (d, Benzyl-C), 128.7 (d, Salicyl-Ar-C-4,6), 125.0 (d, Triptycen-C-3,6,13), 124.9 (d, Triptycen-C-4,5,12), 112.7 (d, Triptycen-C-1,8,15), 80.1 (t, -OCH₂), 55.5 (d, Brückenkopf-C), 35.3 (s, -C(CH₃)₃), 31.7 (q, -C(CH₃)₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062 cm⁻¹ (w), 3029 (w), 2957 (s), 2869 (w), 1622 (s), 1598 (s), 1467 (s), 1423 (w), 1395 (w), 1365 (s), 1299 (w), 1248 (m), 1194 (s), 1131 (w), 1105 (w), 1083 (w), 969 (m), 951 (m), 913 (w), 888 (w), 956 (m), 810 (w), 777 (w), 749 (w), 731 (w), 698 (m), 658 (w), 640 (w), 595 (m), 481 (w).

HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 2758.29754 (ber. für C₁₉₄H₁₆₄N₁₂O₆: 2758.29696).

Δ (m/z) = 0.2 ppm.

Synthese von 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-9,29,49,69,89,111-hexa(4-nitrophenylmethoxy)-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]hectaodecan (129)



Käfigverbindung **47** (31.0 mg, 0.01 mmol) und Kaliumcarbonat (89.0 mg, 0.64 mmol) werden unter Argon in einem Schraubdeckelglas in 4 mL DMSO_{abs} suspendiert und 4-Nitrobenzylbromid (28.0 mg, 0.13 mmol) und Natriumiodid (87 mg, 0.58 mmol) werden addiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag unter Vakuum filtriert und zweimal mit DMSO_{abs} (je 4 mL), zweimal mit Methanol (je 4 mL) und zweimal mit *n*-Pentan (je 4 mL) gewaschen. Anschließend löst man den gelben Rückstand in 4 mL Tetrachlorethan und filtriert die Lösung durch einen 25 mm Spritzenfilter (0.45 µm PTFE) in 400 mL *n*-Pentan. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und nach dem Trocknen im FV erhält man 13 mg (12%) der Käfigverbindung **129** als gelben Feststoff.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 9.01 ppm (s, 12H, -CH=N-), 8.31 (s, 12H, Salicyl-Ar-H), 8.25 (d, J = 8.5 Hz, 12H, Benzyl-H), 7.85 (d, J = 8.5 Hz, 12H, Benzyl-H), 7.46 (d, J = 7.8 Hz, 12H, Triptycen-4,5,12-H), 7.21 (d, J = 8.6 Hz, 12H, Triptycen-3,6,13-H), 7.07 (s, 12H, Triptycen-1,8,15-H), 5.46 (s, 4H, Brückenkopf-9-H), 5.39 (s, 4H, Brückenkopf-10-H), 4.96 (s, 12H, -OCH₂), 1.41 (s, 54H, -C(CH₃)₃).

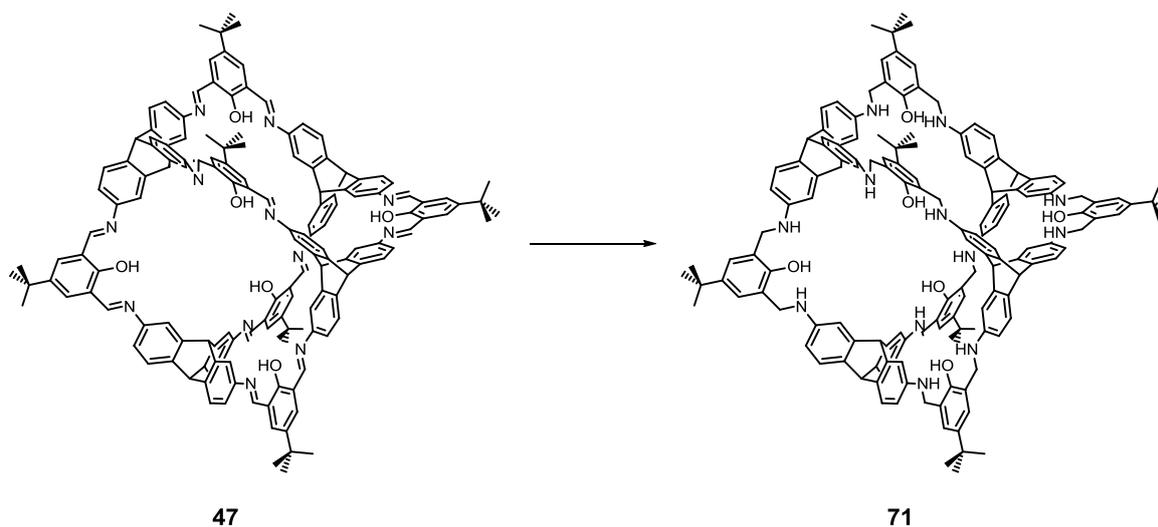
¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 157.2 ppm (s, Salicyl-Ar-CO), 153.2 (d, -CH=N-), 148.1 (s, Ar-CC(CH₃)₃), 147.1 (s, Triptycen-CN), 145.4 (s, Triptycen-C), 145.2 (s, Benzyl-C), 143.3 (d, Triptycen-C), 129.3 (s, Salicyl-Ar-CCN), 128.5 (d, Salicyl-Ar-C-4,6), 128.1 (s, Benzyl-C), 128.0 (d, Benzyl-C), 124.4 (d, Triptycen-C-3,6,13), 123.7 (d, Triptycen-C-4,5,12), 120.2 (d, Benzyl-C), 112.7 (d, Triptycen-C-1,8,15), 77.1 (t, -OCH₂), 54.5 (d, Brückenkopf-C-9), 52.6 (d, Brückenkopf-C-10), 34.7 (s, -C(CH₃)₃), 31.2 (q, -C(CH₃)₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962 cm⁻¹ (m), 2868 (w), 1620 (m), 1606 (m), 1522 (s), 1467 (s), 1421 (w), 1395 (w), 1364 (w), 1346 (s), 1318 (w), 1295 (w), 1247 (m), 1194 (m), 1132 (w), 1108 (w), 1014 (w), 974 (w), 950 (w), 886 (w), 854 (m), 793 (m), 737 (m), 645 (w), 593 (w), 546 (w), 481 (w).

HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 3028.20363 (ber. für C₁₉₄H₁₅₈N₁₈O₁₈: 3028.20743).

$$\Delta (m/z) = 1.2 \text{ ppm.}$$

Synthese von 1,6,7,14,15,24,25,26,27,34,35,44,45,46,47,54,55,64,65,66,67,74,75,79,86,87,94,95, 108,109,116,117-Dotriacontahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-5a,5b,81:21a, 21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a: 39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octa- decametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]hecta- octadeca-9,29,49,69,89,111-hexol (71)^[63]



Zu einer Suspension der Käfigverbindung **47** (130 mg, 0.06 mmol) in 11 mL Methanol_{abs} wird unter Argon Natriumborhydrid (195 mg, 5.15 mmol) addiert und für einen Tag bei RT gerührt. Man fügt nochmals Natriumborhydrid (145 mg, 3.83 mmol) hinzu und rührt die Mischung einen weiteren Tag. Anschließend werden 10 mL Wasser und 10 mL DCM zugegeben und die Phasen getrennt. Das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit DCM (je 10 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen im FV erhält man 131 mg (99%) der reduzierten Käfigverbindung **71** als beigen Feststoff.

Schmp: > 410 °C (Lit.-Schmp: > 410 °C).^[63]

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.79 ppm (s, 6H, -OH), 7.08 (s, 12H, Phenol-Ar-H), 7.02 (d, *J* = 7.9 Hz, 12H, Triptycyl-4,5,16-H), 6.71 (d, *J* = 2.0 Hz, 12H, Triptycyl-1,8,13-H), 6.36 (dd, *J* = 7.9, 2.1 Hz, 12H, Triptycyl-3,6,15-H), 5.12 (t, *J* = 6.4 Hz, 12H, Ar-CH₂NH-Ar), 5.02 (s, 4H, Brückenkopf-10-H), 4.93 (s, 4H, Brückenkopf-9-H), 4.25 (d, *J* = 6.2 Hz, 24H, Ar-CH₂NH-Ar), 1.16 (s, 54H, -C(CH₃)₃).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[63]

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 9.32 ppm (s, 6H, -OH), 7.20 (d, J = 8.1 Hz, 12H, Triptycen-4,5,12-*H*), 7.07 (d, J = 2.2 Hz, 12H, Triptycen-1,8,15-*H*), 6.93 (s, 12H, Phenol-Ar-*H*), 6.59 (dd, J = 8.1, 2.3 Hz, 12H, Triptycen-3,6,13-*H*), 5.20 (s, 4H, Brückenkopf-10-*H*), 5.17 (s, 4H, Brückenkopf-9-*H*), 4.37 (s, 24H, Ar-CH₂-NMe-Ar), 2.77 (s, 36H, -NCH₃), 1.04 (s, 54H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100 MHz, THF-*d*₈): δ = 153.9 ppm (s, -COH), 149.2 (s, Triptycen-C-NMe), 147.7 (s, Triptycen-C), 142.4 (s, Ar-CC(CH₃)₃), 138.8 (s, Triptycen-C), 124.9 (Phenol-Ar-C-3,5), 123.9 (d, Triptycen-C-4,5,12), 113.5 (d, Triptycen-C-1,8,15), 111.5 (d, Triptycen-C-3,6,13), 56.8 (t, Ar-CH₂-NMe-Ar), 56.5 (d, Brückenkopf-C-9), 52.6 (d, Brückenkopf-C-10), 39.2 (q, -NCH₃), 34.6 (s, -C(CH₃)₃), 32.0 (q, -C(CH₃)₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3419 cm⁻¹ (m), 2953 (s), 2903 (w), 2866 (w), 2806 (w), 1609 (s), 1583 (m), 1482 (s), 1392 (w), 1363 (m), 1307 (w), 1244 (w), 1210 (m), 1115 (w), 1079 (m), 1006 (w), 950 (m), 876 (m), 822 (m), 788 (m), 729 (w), 660 (w), 587 (m), 512 (w), 484 (w).

HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 2409.3731 (ber. für C₁₆₄H₁₇₆N₁₂O₆: 2409.3836).

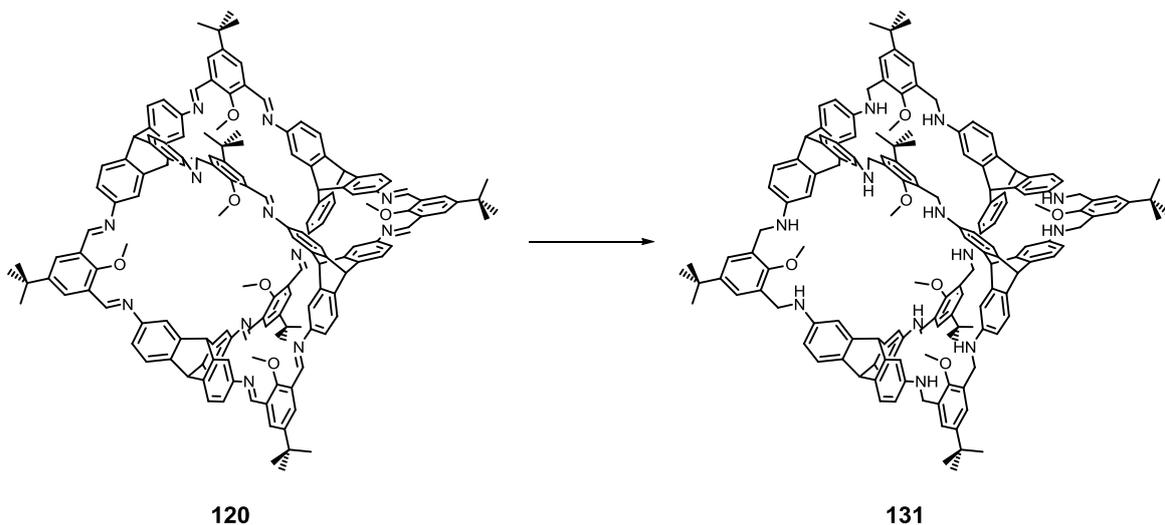
$$\Delta (m/z) = 4.3 \text{ ppm.}$$

Elementaranalyse: C₁₆₄H₁₇₆N₁₂O₆ · 2 H₂O (2447.26 g/mol)

berechnet: C 80.49, H 7.41, N 6.87

gefunden: C 80.27, H 7.17, N 6.82

Synthese von 1,6,7,14,15,24,25,26,27,34,35,44,45,46,47,54,55,64,65,66,67,74,75,79,86,87,94,95,108,109,116,117-Dotriacontahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-9,29,49,69,89,111-hexamethoxy-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]heptaoctadecan (131)



Zu einer Suspension der Käfigverbindung **120** (120 mg, 0.05 mmol) in 8 mL Methanol und 6 mL DCM wird unter Argon Natriumborhydrid (500 mg, 13.2 mmol) addiert und für einen Tag bei RT gerührt. Anschließend gibt man 10 mL Wasser zu und trennt die Phasen. Das Produkt wird aus der wässrigen Phase dreimal mit DCM (je 10 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen im FV erhält man 120 mg (98%) der reduzierten Käfigverbindung **131** als leicht gelblichen Feststoff.

Schmp: 400 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈): δ = 7.29 ppm (s, 12H, Phenol-Ar-*H*), 7.00 (d, J = 7.9 Hz, 12H, Triptycen-4,5,12-*H*), 6.60 (d, J = 2.0 Hz, 12H, Triptycen-1,8,15-*H*), 6.26 (dd, J = 7.9, 2.1 Hz, 12H, Triptycen-3,6,13-*H*), 4.99 (s, 4H, Brückenkopf-10-*H*), 4.89 (s, 4H, Brückenkopf-9-*H*), 4.76 (t, J = 5.4 Hz, 12H, Ar-CH₂NH-Ar), 4.25 (d, J = 5.1 Hz, 24H, Ar-CH₂NH-Ar), 3.78 (s, 18H, -OCH₃), 1.15 (s, 54H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈): δ = 155.4 ppm (s, -COMe), 147.9 (s, Triptycen-C), 147.4 (s, Ar-CC(CH₃)₃), 147.3 (s, Triptycen-C-NH), 137.2 (s, Triptycen-C), 133.2 (s, Phenol-Ar-C-CH₂), 126.6 (Phenol-Ar-C-3,5), 123.5 (d, Triptycen-C-4,5,12), 109.3 (d, Triptycen-C-1,8,15), 109.2 (d,

rührt man die Mischung 24 h bei RT, kühlt auf 0 °C ab und addiert 45 mL einer 25%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung, 30 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung und 45 mL DCM. Die Phasen werden getrennt, das Produkt wird aus der wässrigen Phase zweimal mit DCM (je 45 mL) extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in 8 mL Ethylacetat suspendiert und filtriert. Nach dem Trocknen im FV erhält man 70 mg (57%) von **132** als weißen Feststoff.

Schmp: 251 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.21 ppm (d, J = 8.1 Hz, 12H, Triptycen-4,5,12-*H*), 7.18 (s, 12H, Phenol-Ar-*H*), 6.88 (s, 12H, Triptycen-1,8,15-*H*), 6.44 (dd, J = 7.9, 1.7 Hz, 12H, Triptycen-3,6,13-*H*), 5.17 (s, 4H, Brückenkopf-10-*H*), 5.02 (s, 4H, Brückenkopf-9-*H*), 4.43 (s, 24H, Ar-CH₂-NMe-Ar), 3.71 (s, 18H, -OCH₃), 2.77 (s, 36H, -NCH₃), 1.11 (s, 54H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 154.6 ppm (s, -COMe), 149.0 (s, Triptycen-C-NMe), 147.5 (s, Ar-CC(CH₃)₃), 146.9 (s, Triptycen-C), 136.2 (s, Triptycen-C), 132.0 (s, Phenol-Ar-C-CH₂), 124.7 (Phenol-Ar-C-3,5), 123.4 (d, Triptycen-C-4,5,12), 110.4 (d, Triptycen-C-1,8,15), 108.9 (d, Triptycen-C-3,6,13), 61.4 (q, -OCH₃), 56.0 (d, Brückenkopf-C-9), 53.1 (t, Ar-CH₂NMe-Ar), 51.3 (d, Brückenkopf-C-10), 38.5 (q, -NCH₃), 34.7 (s, -C(CH₃)₃), 31.7 (q, -C(CH₃)₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (m), 2951 (s), 2903 (w), 2866 (w), 2825 (w), 1611 (s), 1580 (m), 1482 (s), 1431 (w), 1393 (w), 1362 (m), 1300 (w), 1201 (m), 1112 (w), 1094 (w), 1081 (w), 1011 (m), 953 (m), 882 (w), 825 (w), 809 (w), 785 (w), 655 (w), 586 (w), 514 (w), 484 (w).

HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 2493.4712 (ber. für C₁₇₀H₁₈₈N₁₂O₆: 2493.4775).

$$\Delta (m/z) = 2.5 \text{ ppm.}$$

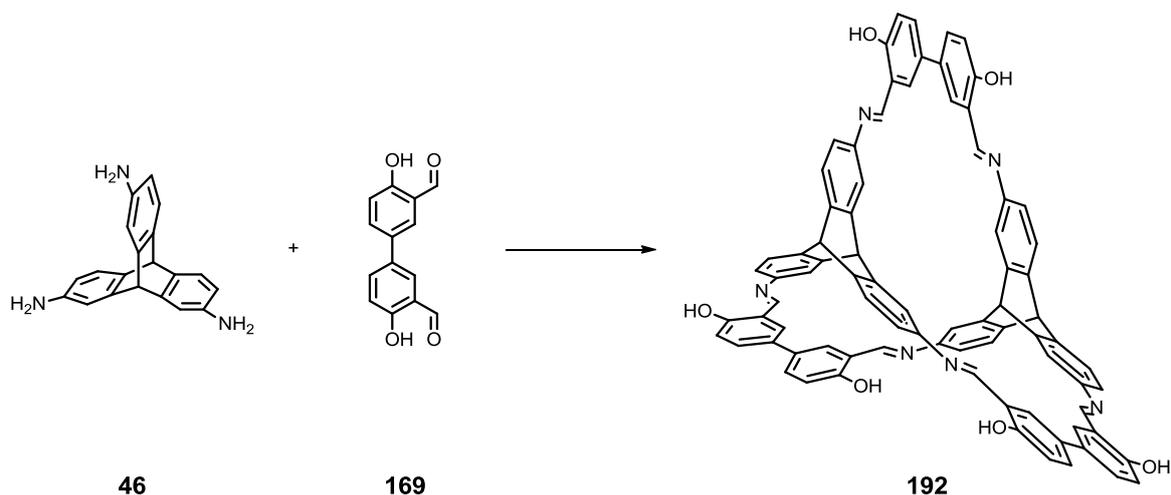
Elementaranalyse: C₁₇₀H₁₈₈N₁₂O₆ · 5 H₂O (2585.46 g/mol)

berechnet: C 78.97, H 7.72, N 6.50

gefunden: C 78.97, H 7.42, N 6.53

6.2.2.2.2 [2+3]-Käfigverbindungen

Synthese von 5,27a,32,54a-Tetrahydro-24,27,32:51,5,54-diethenyliden-6,9:12,16:17,21:33,36:39,43:44,48-hexametheno-3,30-(nitrilometheno[1,3]benzeno[1,3]benzenomethenonitrilo) dinaphtho[2,1-*c*:2',1'-*b*₁][1,11,24,34]tetraazacyclohexatetraconta-13,20,40,47,69,73-hexol (192)



2,7,14-Triaminotriptycenes **46** (76.5 mg, 0.26 mmol) und 4,4'-Dihydroxy-[1,1'-Biphenyl]-3,3'-dicarbaldehyd **169** (92.9 mg, 0.38 mmol) werden unter Argon in 40 mL THF_{abs} gelöst, 6.4 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert und die gelbe Lösung wird 2 d bei 97 °C gerührt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf RT wird der Niederschlag filtriert und zweimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Nach der Trocknung im FV erhält man 56 mg (36 %) der Käfigverbindung **192** als orangenen Feststoff. Eine zweite Fraktion wird durch Zugabe von 40 mL *n*-Pentan zum Filtrat gewonnen. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und einmal mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im FV erhält man als zweite Fraktion weitere 52 mg (33%) der Käfigverbindung **192** als orangenen Feststoff.

Kristallines Material wird durch Gasdiffusion von Diethylether in eine THF-Lösung von **192** erhalten.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 12.69 ppm (s, 6H, -OH), 9.16 (s, 6H, -CH=N-), 7.82 (d, *J* = 2.0 Hz, 6H, Triptycenes-1,8,15-*H*), 7.75 (d, *J* = 2.3 Hz, 6H, Salicyl-Ar-2,2'-*H*), 7.66 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 6H, Salicyl-Ar-6,6'-*H*), 7.57 (d, *J* = 7.8 Hz, 6H, Triptycenes-4,5,12-*H*), 7.21 (dd, *J* = 7.8, 2.0 Hz, 6H, Triptycenes-3,6,13-*H*), 7.01 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H, Salicyl-Ar-5,5'-*H*), 5.75 (s, 2H, Brückenkopf-10-*H*), 5.72 (s, 2H, Brückenkopf-9-*H*).

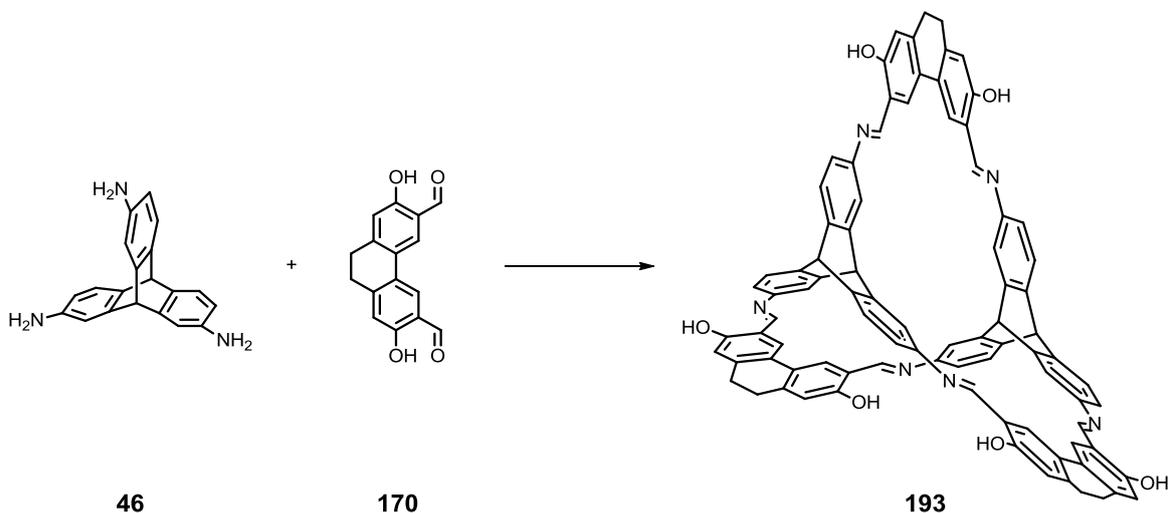
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, THF- d_8): δ = 161.6 ppm (s, Ar-COH), 161.5 (d, -CH=N-), 147.4 (Ar-C), 146.0 (Ar-C), 145.5 (Ar-C), 132.5 (Ar-C), 131.6 (Ar-C), 131.5 (Ar-C), 125.8 (Ar-C), 125.4 (Ar-C), 120.9 (Ar-C), 118.4 (Ar-C), 112.4 (Ar-C), 57.0 (d, Brückenkopf-C-9), 53.9 (d, Brückenkopf-C-10).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm^{-1} (m), 3027 (w), 2958 (w), 1626 (s), 1608 (s), 1586 (s), 1484 (s), 1427 (m), 1392 (m), 1365 (m), 1274 (s), 1169 (s), 1126 (m), 1088 (w), 957 (m), 878 (m), 860 (s), 823 (s), 794 (s), 658 (m), 596 (m), 557 (m), 472 (m), 412 (w).

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z = 1215.6.

Elementaranalyse: $\text{C}_{82}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (1271.37 g/mol)
 berechnet: C 77.47, H 4.60, N 6.61
 gefunden: C 77.60, H 4.55, N 6.48

Synthese von 5,27a,32,54a-Tetrahydro-15,18:42,45-diethano-24,27,32:51,5,54-diethenyl-ylidene-6,9:12,16:17,21:33,36:39,43:44,48-hexametheno-3,30-(nitrilometheno[3,6]phenanthromethenonitrilo)dinaphtho[2,1-e:2',1'-b₁][1,11,24,34]tetraazacyclohexatetraconta-13,20,40,47,69,73-hexol (193)



Variant A: amorphes Material

2,7,14-Triaminotriptycenen **46** (51.8 mg, 0.17 mmol) und 2,7-Dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren-3,6-dicarbaldehyd **170** (73.4 mg, 0.27 mmol) werden unter Argon in 10 mL THF_{abs} gelöst, 3.9 μL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert und die Lösung wird 2 d bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf RT wird der Niederschlag filtriert und

zweimal mit THF_{abs} (je 2 mL) gewaschen. Nach der Trocknung im FV erhält man 91 mg (81 %) der Käfigverbindung **193** als orangen Feststoff.

Variante B: kristallines Material

2,7,14-Triaminotriptycen **46** (60.9 mg, 0.20 mmol) und 2,7-Dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren-3,6-dicarbaldehyd **170** (78.0 mg, 0.29 mmol) werden unter Argon in 14 mL DMF_{abs} gelöst und Methanol wird eindiffundiert. Nach zwei Wochen in einem Schraubdeckelglas separiert man das erhaltene kristalline Material mit Hilfe einer Glaspipette und wäscht mit Methanol (10 mL). Nach der Trocknung im FV erhält man 20 mg (15%) der Käfigverbindung **193** als orangen Feststoff.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 12.69 ppm (s, 6H, -OH), 9.27 (s, 6H, -CH=N-), 7.94 (d, J = 1.8 Hz, 6H, Triptycen-1,8,15-*H*), 7.87 (s, 6H, Phenanthren-Ar-4,5-*H*), 7.56 (d, J = 7.8 Hz, 6H, Triptycen-4,5,12-*H*), 7.20 (dd, J = 7.7, 2.0 Hz, 6H, Triptycen-3,6,13-*H*), 6.84 (s, 6H, Phenanthren-Ar-1,8-*H*), 5.74 (s, 2H, Brückenkopf-10-*H*), 5.70 (s, 2H, Brückenkopf-9-*H*), 2.87 (s, 12H, -CH₂).

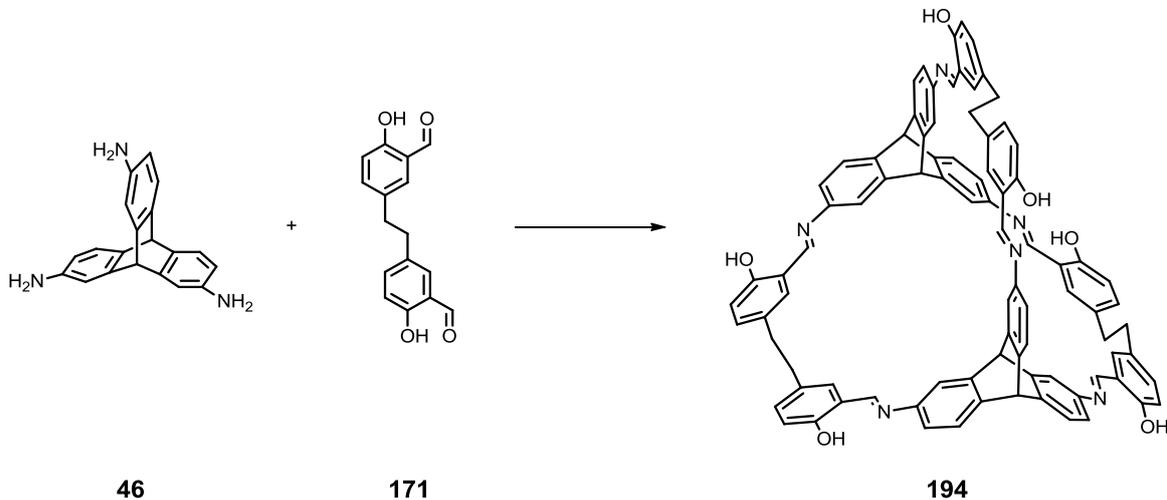
¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈): δ = 161.3 ppm (s, Ar-COH), 147.1 (d, -CH=N-), 145.3 (Ar-C), 145.2 (Ar-C), 143.7 (Ar-C), 127.9 (Ar-C), 127.9 (Ar-C), 126.8 (Ar-C), 125.9 (Ar-C), 125.8 (Ar-C), 119.6 (Ar-C), 117.1 (Ar-C), 111.5 (Ar-C), 57.1 (d, Brückenkopf-C-9), 53.5 (d, Brückenkopf-C-10), 29.9 (t, -CH₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (m), 3028 (w), 2938 (w), 2874 (w), 2833 (w), 1625 (s), 1604 (s), 1567 (m), 1502 (s), 1470 (s), 1431 (m), 1394 (m), 1371 (m), 1327 (m), 1294 (m), 1262 (m), 1234 (w), 1175 (s), 1144 (w), 1130 (w), 1087 (w), 1062 (w), 1023 (w), 979 (m), 957 (w), 878 (w), 861 (m), 808 (w), 783 (w), 732 (w), 698 (w), 658 (w), 615 (m), 594 (w), 560 (w), 541 (w), 512 (w), 484 (w), 412 (w)

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z = 1296.2.

Elementaranalyse: C₈₈H₅₈N₆O₆ · 2 H₂O (1331.42 g/mol)
berechnet: C 79.38, H 4.69, N 6.31
gefunden: C 79.26, H 4.53, N 6.09

Synthese von 5,17,18,29a,34,46,47,58a-Octahydro-26,29,34:55,5,58-diethenylidene-6,9:12,16:19,23:35,38:41,45:48,52-hexametheno-3,32-(nitrilometheno[1,3]benzenoethano[1,3]benzenomethenonitrilo)dinaphtho[2,1-*e*:2',1'-*d*][1,11,26,36]tetraazacyclopentaconta-13,22,42,51,73,79-hexol (194)



2,7,14-Triaminotriptycen **46** (129 mg, 0.43 mmol) und 3,3'-(1,2-Ethandiyl)bis[6-hydroxybenzaldehyd] **171** (175 mg, 0.65 mmol) werden unter Argon in 72 mL THF_{abs} gelöst und 29.5 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert. Die Lösung wird 3 d unter Rückfluss in einer Apparatur, bei der sich ein Tropftrichter, gefüllt mit Molekularsieb 4Å, in der Mitte zwischen Kolben und Rückflusskühler befindet, erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird die Reaktionsmischung durch einen 25 mm Spritzenfilter (0.45 µm, PTFE) filtriert und 100 mL *n*-Pentan werden hinzugefügt. Der gelbe Niederschlag wird filtriert und mit 16 mL DMF in Lösung gebracht. Kristallines Material wird durch Gasdiffusion von Methanol in die DMF-Lösung erhalten. Zwei Wochen später wird das kristalline Material mittels einer Glaspipette separiert und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen im FV erhält man 30 mg (10%) der Käfigverbindung **194** als gelbe Kristalle.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 12.76 ppm (s, 6H, -OH), 8.90 (s, 6H, -CH=N-), 7.66 (d, *J* = 1.9 Hz, 6H, Triptycen-1,8,15-*H*), 7.52 (d, *J* = 7.8 Hz, 6H, Triptycen-4,5,12-*H*), 7.29 (d, *J* = 2.2 Hz, 6H, Salicyl-Ar-2,2'-*H*), 7.20 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 6H, Salicyl-Ar-6,6'-*H*), 7.09 (dd, *J* = 7.8, 2.0 Hz, 6H, Triptycen-3,6,13-*H*), 6.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 6H, Salicyl-Ar-5,5'-*H*), 5.68 (s, 2H, Brückenkopf-10-*H*), 5.67 (s, 2H, Brückenkopf-9-*H*), 2.85 (s, 12H, -CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, THF- d_8): δ = 162.9 ppm (s, Ar-COH), 160.8 (d, -CH=N-), 147.4 (Ar-C), 146.7 (Ar-C), 145.2 (Ar-C), 134.1 (Ar-C), 133.3 (Ar-C), 133.2 (Ar-C), 125.5 (Ar-C), 123.5 (Ar-C), 120.4 (Ar-C), 117.8 (Ar-C), 114.1 (Ar-C), 56.2 (d, Brückenkopf-C-9), 53.7 (d, Brückenkopf-C-10), 39.0 (t, -CH₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 cm⁻¹ (w), 2923 (w), 2855 (w), 1622 (s), 1582 (s), 1489 (s), 1471 (s), 1362 (m), 1279 (s), 1213 (w), 1157 (m), 1087 (w), 977 (w), 955 (m), 917 (w), 885 (w), 860 (m), 825 (m), 790 (m), 657 (m), 586 (m), 477 (m).

HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 1301.4962 (ber. für C₈₈H₆₄N₆O₆: 1301.4960).

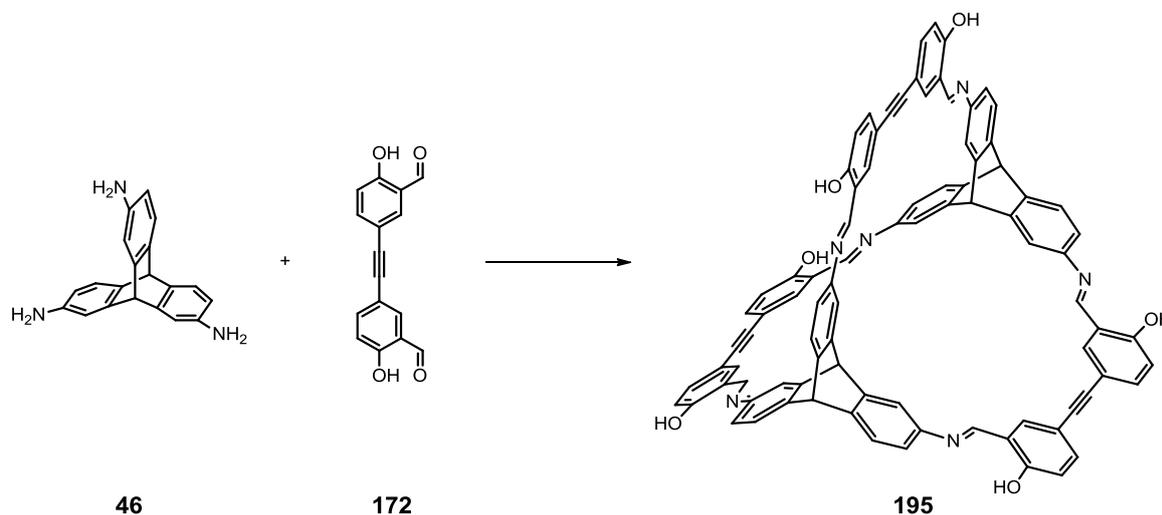
$$\Delta (m/z) = 0.2 \text{ ppm.}$$

Elementaranalyse: C₈₈H₆₄N₆O₆ · 2.5 H₂O (1346.52 g/mol)

berechnet: C 78.49, H 5.16, N 6.24

gefunden: C 78.60, H 5.17, N 6.14

Synthese von 5,29a,34,58a-Tetrahydro-26,29,34:55,5,58-diethenylidene-6,9:12,16:19,23:35,38:41,45:48,52-hexametheno-3,32-(nitrilometheno[1,3]benzenoethino[1,3]benzenometheno nitrilo)dinaphtho[2,1-*e*:2',1'-*d*₁][1,11,26,36]tetraazacyclopentaconta-13,22,42,51,73,79-hexol (195)



2,7,14-Triaminotriptycenen **46** (226 mg, 0.75 mmol) und 3,3'-(1,2-Ethynediyl)bis[6-hydroxybenzaldehyd] **172** (300 mg, 1.13 mmol) werden unter Argon in 50 mL DMF_{abs} gelöst und Methanol wird eindiffundiert. Drei Monate später wird das kristalline Material mit Methanol (10 mL) gewaschen. Nach Trocknung im FV erhält man 126 mg (25%) von **195** als orangenen Feststoff.

Schmp: > 410 °C.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 13.35 ppm (s, 6H, -OH), 9.14 (s, 6H, -CH=N-), 7.86 (d, J = 2.0 Hz, 6H, Triptycen-1,8,15-*H*), 7.71 (d, J = 2.1 Hz, 6H, Salicyl-Ar-2,2'-*H*), 7.56 (d, J = 7.8 Hz, 6H, Triptycen-4,5,12-*H*), 7.48 (dd, J = 8.5, 2.1 Hz, 6H, Salicyl-Ar-6,6'-*H*), 7.22 (dd, J = 7.8, 2.0 Hz, 6H, Triptycen-3,6,13-*H*), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 6H, Salicyl-Ar-5,5'-*H*), 5.73 (s, 2H, Brückenkopf-10-*H*), 5.70 (s, 2H, Brückenkopf-9-*H*).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (m), 3035 (w), 2958 (w), 2922 (w), 2850 (w), 1625 (s), 1579 (s), 1493 (s), 1471 (s), 1427 (W), 1392 (w), 1361 (m), 1334 (w), 1289 (s), 1246 (w), 1227 (m), 1184 (s), 1124 (m), 1088 (w), 957 (m), 886 (m), 860 (m), 828 (m), 791 (m), 739 (w), 685 (w), 671 (w), 658 (w), 642 (w), 601 (w), 583 (w), 536 (w), 480 (m), 439 (w), 419 (w).

HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 1289.3993 (ber. for C₈₈H₅₂N₆O₆: 1289.4021).

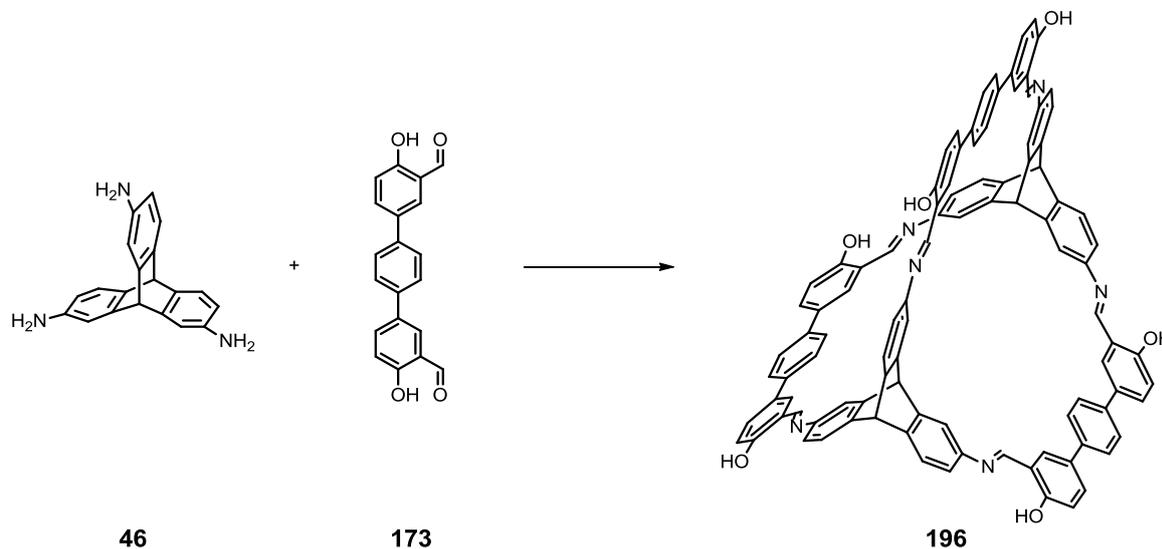
$$\Delta (m/z) = 2.2 \text{ ppm}$$

Elementaranalyse: C₈₈H₅₂N₆O₆ · 2 H₂O (1325.42 g/mol)

berechnet: C 79.79, H 4.26, N 6.34

gefunden: C 79.61, H 4.16, N 6.39

**Synthese von 5,31a,36,62a-Tetrahydro-17,20:48,51-dietheno-28,31,36:59,5,62-diethenyl-
voliden-6,9:12,16:21,25:37,40:43,47:52,56-hexametheno-3,34-(nitrilometheno[1,3]benzeno[1,4]
benzeno[1,3]benzenomethenonitrilo)dinaphtho[2,1-e:2',1'-f₁][1,11,28,38]tetraazacyclotetra-
pentaconta-13,24,44,55,79,89-hexol (196)**



2,7,14-Triaminotriptycen **46** (87.0 mg, 0.29 mmol) und 4,4''-Dihydroxy-[1,1':4,1''-terphenyl]-3,3''-dicarbaldehyd **173** (138 mg, 0.43 mmol) werden unter Argon in 80 mL THF_{abs} gelöst, 3.2 µL TFA (2 mol% einer THF/TFA-Stammlösung)^[184] werden addiert und die Lösung wird 4 d bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird der Niederschlag unter Vakuum filtriert, dreimal mit THF_{abs} (je 3 mL) gewaschen und danach in 50 mL DMF in Lösung gebracht. Anschließend wird Methanol über die Gasphase in die DMF-Lösung diffundiert. Drei Wochen später wird ein kristallines Material durch Dekantieren und Waschen mit Methanol isoliert. Nach Trocknung im FV erhält man 24 mg (11%) von **196** als orangen Feststoff.

Schmp: < 410 °C.

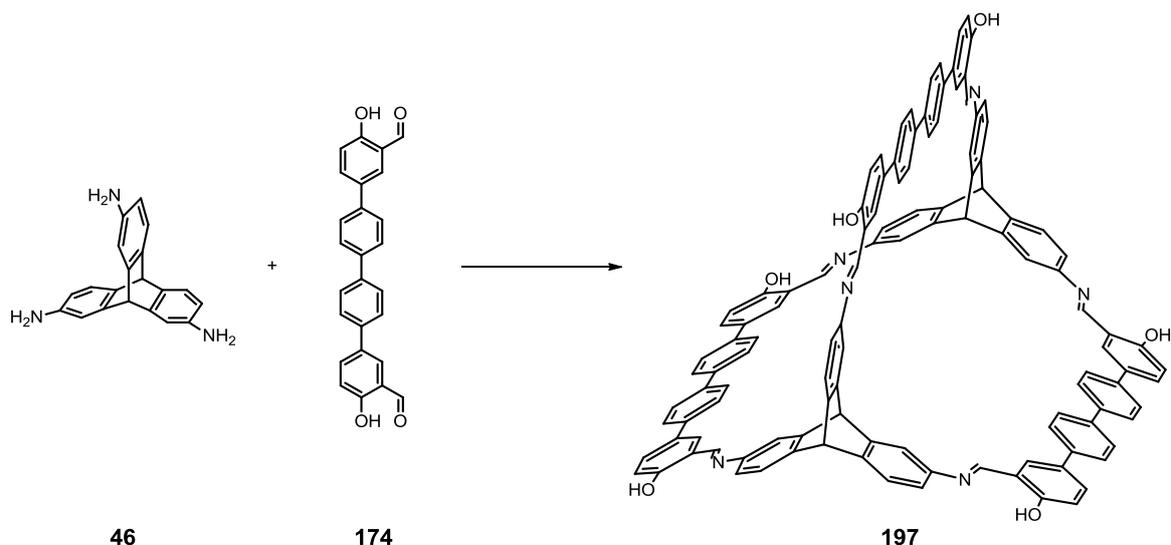
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (m), 3026 (w), 2959 (w), 1654 (w), 1626 (s), 1607 (s), 1582 (s), 1522 (w), 1478 (s), 1394 (w), 1361 (m), 1291 (m), 1269 (s), 1174 (s), 1131 (m), 1088 (w), 1013 (w), 957 (m), 924 (w), 889 (w), 859 (m), 818 (s), 794 (w), 669 (w), 658 (w), 592 (w), 540 (w), 471 (w).

HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 1445.49444 (ber. für C₁₀₀H₆₄N₆O₆: 1445.49601).

$\Delta(m/z)$ = 1.1 ppm

Elementaranalyse: C₁₀₀H₆₄N₆O₆ (1445.49 g/mol)
 berechnet: C 83.08, H 4.46, N 5.81
 gefunden: C 83.12, H 4.48, N 5.80

Synthese von 5,35a,40,70a-Tetrahydro-17,20:21,24:52,55:56,59-tetraetheno-32,35,40:67,5,70-diethenyliden-6,9:12,16:25,29:41,44:47,51:60,64-hexametheno-3,38-(nitrilometheno[1,3]benzeno[1,4]benzeno[1,4]benzeno[1,3]benzenomethenonitrilo)dinaphtho[2,1-e:2',1'-j₁][1,11,32,42]tetraazacyclodohexaconta-13,28,48,63,89,105-hexol (197)



4,4''-Dihydroxy-[1,1':4',1'':4'',1''']-quaterphenyl]-3,3''-dicarboxaldehyd **174** (200 mg, 0.51 mmol) wird in 30 mL DMF gelöst und zu 2,7,14-Triaminotriptycenen **46** (102 mg, 0.34 mmol), gelöst in 10 mL DMF, addiert. Durch Gasdiffusion von Methanol in die DMF-Lösung wachsen Kristalle. Nach fünf Tagen wird das kristalline Material filtriert und nach Trocknung im FV erhält man 15 mg (5%) von **197** als orangenen Feststoff.

Schmp: > 410 °C.

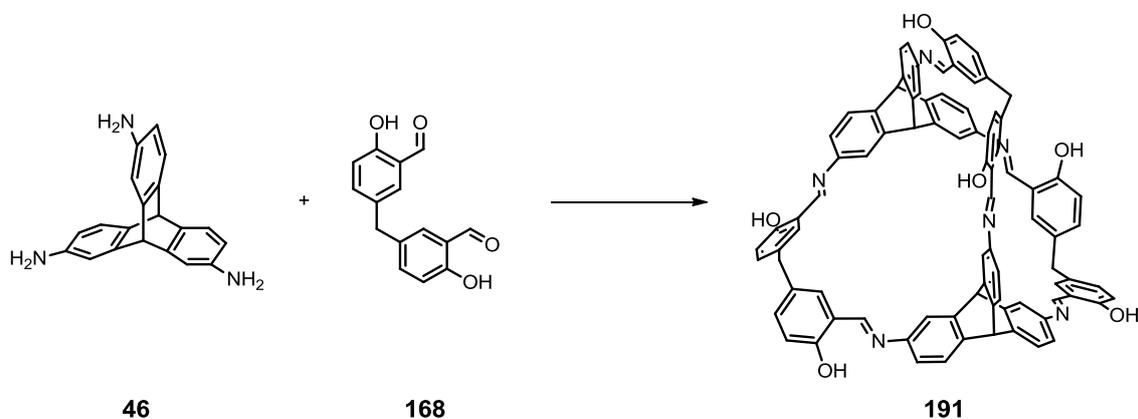
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (m), 3026 (w), 1622 (s), 1505 (w), 1481 (s), 1361 (w), 1294 (m), 1271 (m), 1175 (s), 1131 (m), 956 (w), 857 (w), 815 (s), 585 (m), 472 (w).

HRMS (MALDI, Dithranol): m/z = 1673.58189 (ber. für C₁₁₈H₇₆N₆O₆: 1673.58991).

$\Delta(m/z)$ = 4.8 ppm

Elementaranalyse: C₁₁₈H₇₆N₆O₆ · 2 H₂O (1709.93 g/mol)
 berechnet: C 82.88, H 4.72, N 4.91
 gefunden: C 83.06, H 4.63, N 4.97

Synthese von 5,28a,31,56a-Tetrahydro-25,28,33:53,5,56-diethenylidene-6,9:12,16:18,22:34,37:40,44:46,50-hexametheno-3,31-(nitrilometheno[1,3]benzenomethano[1,3]benzenomethanonitrilo)dinaphtho[2,1-e:2',1'-c₁][1,11,25,35]tetraazacyclooctatetraconta-13,21,41,49,71,77-hexol (191)



2,7,14-Triaminotriptycenes **46** (11.7 mg, 0.04 mmol) und 3,3'-Methylenbis[6-hydroxybenzaldehyd] **168** (14.9 mg, 0.06 mmol) werden unter Argon in 4 mL DMF_{abs} gelöst und Methanol wird eindiffundiert. Nach 20 Tagen bilden sich vereinzelte gelbe Kristalle von **191**. Es konnte keine Ausbeute bestimmt werden.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): $m/z = 1259.8$.

7 Anhang

Kristallstrukturdaten für die [4+6]-Käfigverbindung 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]heptaoctadeca-9,29,49,69,89,111-hexol (47)

Formel	$C_{152}H_{128}N_{12}O_6$
Molekulargewicht	2218.66 g/mol
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge	1.5418 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}$
Gitterkonstanten	$a = 29.149(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 29.149(3)$ Å, $\beta = 90^\circ$ $c = 58.518(5)$ Å, $\gamma = 120^\circ$
Volumen	43060(7) Å ³
Z, berechnete Dichte	6, 0.513 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.246 mm ⁻¹
F (000)	7032
Kristallgröße	0.23 × 0.18 × 0.14 mm
Messbereich	3.03° < θ < 62.14°
Reflexbereich	-30 ≤ h ≤ 33, -32 ≤ k ≤ 27, -66 ≤ l ≤ 48
Anzahl der gemessenen Reflexe	49155
Anzahl der unabhängigen Reflexe	14857 [$R(\text{int}) = 0.0454$]
Vollständigkeit bis $\theta = 61.99^\circ$	98.5%
Verfeinerungsmethode	Kleinste-Quadrat-Anpassung (volle Matrix) an F^2
Zahl der Daten, Parameter	14857, 517
Goodness-of-fit in F^2	0.866
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0585$, $wR2 = 0.1642$
R-Werte (sämtliche Werte)	$R1 = 0.3603$, $wR2 = 0.7525$
Restelektronendichte (max. / min.)	0.131 / -0.192 eÅ ⁻³

Die Kristallstrukturdaten sind außerdem im Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-789520 zu finden.

Kristallstrukturdaten für die [4+6]-Käfigverbindung 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexamethyl-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]heptaoctadeca-9,29,49,69,89,111-hexol (99)

Formel	$C_{134}H_{92}N_{12}O_6 \cdot 18.5 \text{ THF}$
Molekulargewicht	3300.12 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.5418 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 19.6680(10) \text{ Å}$, $\alpha = 89.766(3)^\circ$ $b = 21.6239(11) \text{ Å}$, $\beta = 71.390(2)^\circ$ $c = 22.8285(13) \text{ Å}$, $\gamma = 84.828(2)^\circ$
Volumen	9160.6(8) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.196 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.620 mm ⁻¹
F (000)	3536
Kristallgröße	0.40 × 0.33 × 0.15 mm
Messbereich	2.86° < θ < 66.00°
Reflexbereich	-23 ≤ h ≤ 23, -25 ≤ k ≤ 25, -27 ≤ l ≤ 27
Anzahl der gemessenen Reflexe	30505
Anzahl der unabhängigen Reflexe	23307 [$R(\text{int}) = 0.1071$]
Vollständigkeit bis $\theta = 66.0^\circ$	95.5%
Verfeinerungsmethode	Kleinste-Quadrat-Anpassung (volle Matrix) an F ²
Zahl der Daten, Parameter	30505, 2262
Goodness-of-fit in F ²	1.908
R-Werte [$\chi^2 > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0842$, $wR2 = 0.2459$
R-Werte (sämtliche Werte)	$R1 = 0.1071$, $wR2 = 0.2619$
Restelektronendichte (max. / min.)	1.014 / -0.686 eÅ ⁻³

Die Kristallstrukturdaten sind außerdem im Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-847448 zu finden.

Kristallstrukturdaten für die [4+6]-Käfigverbindung 1,24,25,44,45,64,65,79-Octahydro-12,32,52,72,92,114-hexa(1,1-dimethylethyl)-9,29,49,69,89,111-hexamethoxy-5a,5b,81:21a,21b,103:41a,41b,99:61a,61b,121-tetramethenyliden-1a,3:8,10:16,17a:19,24a:28,30:36,37a:39,44a:48,50:56,57a:59,64a:68,70:76,77a:80,84:88,90:96,98:102,106:110,112:118,120-octadecametheno[7,15,27,35,47,55,67,75,86,94,105,113]dodecaazatricyclo[39.39.19.^{21,61}19]heptaocadecan (120)

Formel	$C_{158}H_{140}N_{12}O_6$
Molekulargewicht	2302.82 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.5418 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}$
Gitterkonstanten	$a = 30.374(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 30.374(4)$ Å, $\beta = 90^\circ$ $c = 25.851(5)$ Å, $\gamma = 120^\circ$
Volumen	$20655(6)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	3, 0.55 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.264 mm ⁻¹
F (000)	3660
Kristallgröße	$0.485 \times 0.364 \times 0.291$ mm
Messbereich	$3.77^\circ < \theta < 75.9^\circ$
Reflexbereich	$-34 \leq h \leq 38$, $-33 \leq k \leq 26$, $-31 \leq l \leq 28$
Anzahl der gemessenen Reflexe	26726
Anzahl der unabhängigen Reflexe	13922 [$R(\text{int}) = 0.0424$]
Vollständigkeit bis $\theta = 75.90^\circ$	96.2%
Verfeinerungsmethode	Kleinste-Quadrat-Anpassung (volle Matrix) an F^2
Zahl der Daten, Parameter	10838, 537
Goodness-of-fit in F^2	0.960
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0553$, $wR2 = 0.1473$
R-Werte (sämtliche Werte)	$R1 = 0.0642$, $wR2 = 0.1549$
Restelektronendichte (max. / min.)	$0.155 / -0.226$ eÅ ⁻³

Die Kristallstrukturdaten sind außerdem im Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-904717 zu finden.

Kristallstrukturdaten für die [2+3]-Käfigverbindung 5,27a,32,54a-Tetrahydro-24,27,32:51,5,54-diethenyliden-6,9:12,16:17,21:33,36:39,43:44,48-hexametheno-3,30-(nitrilometheno[1,3]benzeno[1,3]benzenomethenonitrilo)dinaphtho[2,1-e:2',1'-b₁][1,11,24,34]tetraazacyclohexa-tetraconta-13,20,40,47,69,73-hexol (192)

Formel	C ₈₂ H ₅₂ N ₆ O ₆
Molekulargewicht	1217.30 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.5418 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 21.990(1)$ Å, $\alpha = 94.648(3)^\circ$ $b = 22.320(1)$ Å, $\beta = 116.848(3)^\circ$ $c = 23.800(1)$ Å, $\gamma = 110.901(3)^\circ$
Volumen	9316.6(9) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 0.868 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.441 mm ⁻¹
F (000)	2536
Kristallgröße	0.16 × 0.14 × 0.08 mm
Messbereich	2.17° < θ < 66.0°
Reflexbereich	-26 ≤ h ≤ 26, -24 ≤ k ≤ 26, -27 ≤ l ≤ 28
Anzahl der gemessenen Reflexe	167668
Anzahl der unabhängigen Reflexe	31894 [$R(\text{int}) = 0.0736$]
Vollständigkeit bis $\theta = 66.0^\circ$	98.3%
Verfeinerungsmethode	Kleinste-Quadrat-Anpassung (volle Matrix) an F ²
Zahl der Daten, Parameter	24027, 1779
Goodness-of-fit in F ²	1.083
R-Werte [$\chi^2 > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0644$, $wR2 = 0.1711$
R-Werte (sämtliche Werte)	$R1 = 0.0904$, $wR2 = 0.1802$
Restelektronendichte (max. / min.)	0.358 / -0.273 eÅ ⁻³

Die Kristallstrukturdaten sind außerdem im Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-860485 zu finden.

Kristallstrukturdaten für die [2+3]-Käfigverbindung 5,17,18,29a,34,46,47,58a-Octahydro-26,29,34:55,5,58-diethenylidene-6,9:12,16:19,23:35,38:41,45:48,52-hexametheno-3,32-(nitrilometheno[1,3]benzenoethano[1,3]benzeno-methenonitrilo)dinaphtho[2,1-e:2',1'-d₁][1,11,26,36]tetraazacyclopentaconta-13,22,42,51,73,79-hexol (194)

Formel	C ₈₈ H ₆₄ N ₆ O ₆
Molekulargewicht	1301.45 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.5418 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}$
Gitterkonstanten	$a = 19.129(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.129(3)$ Å, $\beta = 90^\circ$ $c = 50.923(6)$ Å, $\gamma = 120^\circ$
Volumen	16137(6) Å ³
Z, berechnete Dichte	6, 0.804 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.402 mm ⁻¹
F (000)	4092
Kristallgröße	0.20 × 0.20 × 0.15 mm
Messbereich	2.60° < θ < 67.30°
Reflexbereich	-19 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 22, -60 ≤ l ≤ 59
Anzahl der gemessenen Reflexe	124523
Anzahl der unabhängigen Reflexe	6385 [$R(\text{int}) = 0.0985$]
Vollständigkeit bis $\theta = 67.29^\circ$	98.9%
Verfeinerungsmethode	Kleinste-Quadrat-Anpassung (volle Matrix) an F ²
Zahl der Daten, Parameter	4156, 301
Goodness-of-fit in F ²	1.907
R-Werte [$\chi^2 > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0879$, $wR2 = 0.2239$
R-Werte (sämtliche Werte)	$R1 = 0.1117$, $wR2 = 0.2301$
Restelektronendichte (max. / min.)	0.202 / -0.179 eÅ ⁻³

Die Kristallstrukturdaten sind außerdem im Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-860486 zu finden.

8 Abkürzungsverzeichnis

abs	absolutiert
Ar	Aryl
ber.	berechnet
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
bzw.	beziehungsweise
CB[n]	Cucurbit[n]uril
CCS	Kohlenstoffabscheidung und -bindung (engl.: carbon capture and sequestration)
CMP	konjugiertes mikroporöses Polymer (engl.: conjugated microporous polymer)
COF	kovalent gebundene organische Gerüstverbindung (engl.: covalent organic framework)
CSD	Cambridge Structure Database
2-D	zweidimensional
DC	Dünnschichtchromatographie, Dünnschichtchromatogramm
DCC	dynamisch kovalente Chemie (engl.: dynamic covalent chemistry)
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOE	U. S. Behörde für Energy (engl.: Department of Energy)
EA	Ethylacetat (Essigsäureethylester)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
engl.	englisch
Et	Ethyl
et al.	und andere
FC	Flashchromatographie
FT	Fourier transformiert
FV	Feinvakuum
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HCP	quervernetztes Polymer
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation

HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
HMTA	Hexamethylentetraamin (Urotropin)
HOAc	Essigsäure, Eisessig
ICP	infinite coordination polymer
IFMV	internal free molecular volume
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Lit.	Literatur
Lit.-Schmp.	Literaturschmelzpunkt
<i>m</i>	meta
M	Molar
MALDI	Matrix unterstützte Laserdesorption/ -ionisation (engl.:matrix assisted laser desorption ionization)
MAS	Rotation im magischem Winkel (engl.: magic angle spinning)
Me	Methyl
MEA	Monoethanolamin
min	Minuten
MOF	metallorganische Gerüstverbindung (engl.: metal organic framework)
MOP	metallorganischer Polyeder (engl.: metal organic polyhedron)
MS	Massenspektrometrie
NLDFT	nicht-lineare Dichtefunktionaltheorie
N	Normal
n.b.	nicht bestimmbar
NMR	nuklearmagnetische Resonanz
n.v.	nicht vermessen
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
PAF	poröses aromatisches Netzwerk
PE	Petrolether, niedrigsiedend (40-60 °C)
Ph	Phenyl
PIM	Polymer mit intrinsischer Mikroporosität
ppm	parts per million
PXRD	Pulverröntgendiffraktogramm
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt

Sdp.	Siedepunkt
SEC	Größenausschlusschromatographie
SO	spezifische Oberfläche
<i>tert, t</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TOF	Flugdauer (engl.: time of flight)
TPP	Tris(<i>o</i> -phenylendioxy)cyclophosphazen
TTBI	Triptycentrisbenzimidazolone
TTEB	3,3',4,4'-Tetra(trimethylsilylethynyl)biphenyl
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
VCL	virtuelle kombinatorische Bibliothek (engl.: virtual combinatorial library)
Vis	Visuell
wt%	Gewichtsprozent (engl.: weight percent)
z. B.	zum Beispiel

9 Literatur

- [1] F. Schüth, *Chem.-Ing.-Tech.* **2010**, *82*, 769-777.
- [2] a) A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev* **2009**, *38*, 1284-1293; b) I. I. Ivanova, E. E. Knyazeva, *Chem. Soc. Rev* **2013**, *42*, 3671-3688; c) W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232-251.
- [3] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquèrol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [4] T. W. Swaddle, J. Salerno, P. A. Tregloan, *Chem. Soc. Rev* **1994**, *23*, 319-325.
- [5] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388-2430; b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908; c) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319 - 330; d) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, L. T. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474-484.
- [6] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
- [7] a) T. Ben, S. Qiu, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 17-26; b) J. R. Holst, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5212-5216; c) J.-X. Jiang, A. I. Cooper, **2010**, *293*, 1-33; d) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163-5176.
- [8] a) A. W. Chester, P. Clement, S. Han, *S. Faujasite zeolitic materials* **2000**, US patent 6,136,291A; b) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523-527.
- [9] a) W. Hölderich, E. Gallei, *Chem.-Ing.-Tech.* **1984**, *56* 908-915; b) A. P. Bolton, *ACS Monogr.* **1976**, *171* 714-779; c) E. Gallei, *Chem.-Ing.-Tech.* **1980**, *52*, 99-105; d) K. Hedden, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* **1983**, *55*, 907-914.
- [10] O. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
- [11] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016-15021.
- [12] M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453-455.
- [13] a) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455-2463; b) Stuart J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 938-993; c) P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652-3711; d) M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164-5175; e) X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev* **2012**, *41*, 6010-6022.

- [14] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268-272.
- [15] a) P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230-231; b) P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456-459; c) S. Y. Moon, J.-S.-. Bae, E. Jeon, J.-W. Park, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9694-9698; d) M. Kim, M. Byeon, J.-S. Bae, S.-Y. Moon, G. Yu, K. Shin, F. Basarir, T.-H. Yoon, J.-W. Park, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7092-7095; e) G. Cheng, T. Hasell, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12899-12903.
- [16] D. Yuan, W. Lu, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3723-3725.
- [17] a) D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214-5225; b) M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev* **2013**, *42*, 1728-1754.
- [18] D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214-5225.
- [19] Z. Ni, A. Yassar, T. Antoun, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12752-12753.
- [20] M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470-3490.
- [21] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697-1699.
- [22] a) P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, G. S. D'Alcontres, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1269-1271; b) P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5422-5429.
- [23] F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, H.-W. Losensky, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 930-932.
- [24] a) A. P. Davis, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3629-3638; b) S. Kubik, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1750-1753.
- [25] Y. Murakami, O. Hayashida, T. Ito, Y. Hisaeda, *Chem. Lett.* **1992**, 497-550.
- [26] A. P. Bisson, V. M. Lynch, M.-K. C. Monahan, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2435-2437.
- [27] a) J. L. Katz, K. J. Selby, R. R. Conry, *Org. Lett.* **2005**, *7*; b) C.-S. Zuo, J.-M. Quan, Y. D. Wu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4219-4222.
- [28] a) K. Kataoka, T. D. James, Y. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15126-15127; b) H. Takahagi, S. Fujibe, N. Iwasawa, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13327-13330.
- [29] Y. C. Horng, T. L. Lin, C.-Y. Tu, T.-J. Sung, C. C. Hsieh, C.-H. Hu, H. M. Lee, T. S. Kuo, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1511-1544.
- [30] C. Zhang, Q. Wang, H. Long, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20995-21001.
- [31] N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1874-1878.

- [32] K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *304*, 1308-1312.
- [33] C. D. Pentecost, K. S. Chichak, A. J. Peters, G. W. V. Cave, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 222-226.
- [34] C. S. Joiner, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1705-1723.
- [35] M. L. C. Quan, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2754-2755.
- [36] S. Mendoza, P. D. Davidov, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 864-870.
- [37] S. Ro, S. J. Rowan, A. R. Pease, D. J. Cram, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2411-2414.
- [38] X. Liu, Y. Liu, G. Li, R. Warmuth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 915-918.
- [39] X. Liu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14120-14127.
- [40] N. M. Rue, J. Sun, R. Warmuth, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 743-768.
- [41] Y. Liu, X. Liu, R. Warmuth, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8953-8959.
- [42] G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1542-1546.
- [43] P. Skowronek, B. Warzajtis, U. Rychlewska, J. Gawronski, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2524-2526.
- [44] K. E. Jelfs, X. Wu, M. Schmidtman, J. T. A. Jones, J. E. Warren, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10841-10844.
- [45] J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Bacsá, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nature* **2011**, *474*, 367-371.
- [46] K. E. Jelfs, E. G. B. Eden, J. L. Culshaw, S. Shakespeare, E. O. Pyzer-Knapp, H. P. G. Thompson, J. Bacsá, G. M. Day, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9307-9310.
- [47] K. Acharyya, S. Mukherjee, P. S. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 554-557.
- [48] a) P. K. Thallapally, B. P. McGrail, J. L. Atwood, C. Gaeta, C. Tedesco, P. Neri, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3355-3357; b) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915-920.
- [49] a) S. Lim, H. Kim, N. Selvapalam, K.-J. Kim, S. J. Cho, G. Seo, K. Kim, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3400-3403; b) H. Kim, Y. Kim, M. Yoon, S. Lim, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12200-12202; c) J. Tian, S. Ma, P. K. Thallapally, D. Fowler, B. P. McGrail, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7626-7628.
- [50] J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11824-11828.
- [51] M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10082-10091.
- [52] H. R. Allcock, L. A. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5140-5144.

- [53] P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersmann, J. Logan, A. Pines, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2807-2810.
- [54] G. Couderc, T. Hertzsch, N. R. Behrnd, K. Kramer, J. Hulliger, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 170-175.
- [55] P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1850-1854.
- [56] J. Tian, P. Thallapally, J. Liu, G. J. Exarhos, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 701-703.
- [57] K. Msayib, D. Book, P. Budd, N. Chaukura, K. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. Warren, M. Xu, N. McKeown, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3323-3327.
- [58] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5345-5348.
- [59] R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi, T. K. Woo, *Science* **2010**, *330*, 650-653.
- [60] a) H. Kudo, R. Hyashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, T. Nishikubo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8116-8120; b) N. Niina, H. Kudo, T. Nishikubo, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1198-1199.
- [61] J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5600-5603.
- [62] Y. Jin, Y. Zhu, W. Zhang, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1484-1499.
- [63] M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756-4758.
- [64] Y. Jin, B. A. Voss, A. Jin, H. Long, R. D. Noble, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6650-6658.
- [65] a) Y. Jin, B. Voss, R. Noble, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6492-6495; b) Y. Jin, B. A. Voss, R. McCaffrey, C. T. Baggett, R. D. Noble, W. Zhang, *Chem. Science* **2012**, *3*, 874-877; c) Y. Jin, A. Jin, R. McCaffrey, H. Long, W. Zhang, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7392-7400.
- [66] S. I. Swamy, J. Bacsá, J. T. A. Jones, K. C. Stylianou, A. Steiner, L. K. Ritchie, T. Hasell, J. A. Gould, A. Laybourn, Y. Z. Khimiyak, D. J. Adams, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12773-12775.
- [67] S. Jiang, J. Bacsá, X. Wu, J. T. A. Jones, R. Dawson, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Comm.* **2011**, 8919-8921.
- [68] T. Hasell, X. Wu, T. A. Jones, J. Bacsá, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 750-755.
- [69] N. Giri, C. E. Davidson, G. Melaugh, M. G. Del Popolo, J. T. A. Jones, T. Hasell, A. I. Cooper, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. L. James, *Chem. Science* **2012**, *3*, 2153-2157.
- [70] a) J. T. A. J. T. Tozawa, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J.

- Basca, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973-978; b) M. J. Bojdys, M. E. Briggs, J. T. A. Jones, D. J. Adams, S. Y. Chong, M. Schmidtman, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16566-16571; c) T. Mitra, X. Wu, R. Clowes, J. T. A. Jones, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. Trewin, J. Bacsa, A. Steiner, A. I. Cooper, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10235-10240.
- [71] D. Holden, K. E. Jelfs, A. I. Cooper, A. Trewin, D. J. Willock, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16639-16651.
- [72] J. T. A. Jones, D. Holden, T. Mitra, T. Hasell, D. J. Adams, K. E. Jelfs, A. Trewin, D. J. Willock, G. M. Day, J. Bacsa, A. Steiner, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 775-779.
- [73] T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 588-598.
- [74] A. F. Bushell, P. M. Budd, M. P. Attfield, J. T. A. Jones, T. Hasell, A. I. Cooper, P. Bernardo, F. Bazzarelli, G. Clarizia, J. C. Jansen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1291-1294.
- [75] T. Mitra, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, A. Ahmed, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 276-281.
- [76] X. Gao, J. C. Diniz da Costa, S. K. Bhatia, *J. Mem. Science* **2014**, *460*, 46-61.
- [77] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3089-3092.
- [78] C. Zhang, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6626-6629.
- [79] M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić, I. M. Oppel, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6389-6393.
- [80] L. F. Lindoy, G. V. Meehan, N. Svenstrup, *Synthesis* **1998**, 1029-1032.
- [81] M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 836-847.
- [82] J. R. Tagat, T. J. Guzi, M. Labroli, C. Poker, Y. Xiao, A. D. Kerekes, T. Yu, S. Paliwal, H.-C. Tsui, N.-Y. Shih, S. W. McCombie, V. S. Madison, C. A. Lesburg, J. S. Duca, *Patent WO2006/098961*.
- [83] A. Baeyer, *Ber.* **1909**, *42*, 2624-2633.
- [84] M. T. Rispens, O. J. Gelling, A. M. de Vries, A. Meetsma, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3521-3546.
- [85] a) P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194; b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148.
- [86] M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presley, *Angew. Chem.* **2010**, *123*, 1078-1083.
- [87] P. M. Dominiak, E. Grech, G. Barr, S. Teat, P. Mallinson, K. Wozniak, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 963-970.
- [88] W. Huang, S. Gou, D. Hu, Q. Meng, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1555-1561.

- [89] D. P. Valencia, P. D. Astudillo, A. Galano, F. J. Gonzalez, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 318-325.
- [90] T. N. H. Nakagawa, T. Higuchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1805-1807.
- [91] M. W. Schneider, I. M. Oppel, A. Griffin, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3699-3703.
- [92] a) A. J. Clark, A. A. Coleshill, D. M. Haddleton, S. J. Isles, H. S. Sahota, P. C. Taylor, *Eur. Mass Spectrom.* **1999**, *5*, 273-275; b) F. A. Loiseau, A. M. Hill, K. K. Hii, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9947-9959; c) S. L. Elmer, S. C. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7363-7366; d) U. E. Berndt, T. Zhou, R. C. Hider, Z. D. Liu, H. Neubert, *J. Mass Spectrom.* **2005**, *40*, 1203-1214.
- [93] a) S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970-1000; b) K. K. Tanabe, Z. Wang, S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508-8517; c) Y. Yoo, V. Varela-Guerrero, H.-K. Jeong, *Langmuir* **2011**, *27*, 2652-2657; d) M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farruseng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4518-4519.
- [94] J. L. Culshaw, G. Cheng, M. Schmidtman, T. Hasell, M. Liu, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10007-10010.
- [95] G. W. Gribble, C. F. Nutaitis, *Synthesis* **1987**, 709-711.
- [96] A. Granzhan, T. Riis-Johannessen, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5647-5650.
- [97] C. S. Marvel, F. D. Hager, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 2323-2328.
- [98] P. D. Frischmann, J. Jiang, J. K. H. Hui, J. J. Grzybowski, M. J. MacLachlan, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1255-1258.
- [99] G. Aromi, P. Gamez, P. C. Berzal, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 11-18.
- [100] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, *Namen- und Schlagwortreaktionen*, 4 ed., B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2004**.
- [101] In Kapitel 3.2.2 sind die Synthesen von [4+6]-Käfigverbindungen mit endo-gerichteten Hydroxylgruppen aufgezeigt.
- [102] M. W. Schneider, H.-J. Siegfried Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9861-9863.
- [103] a) S. Onuma, K. Iijima, I. Oonishi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 1725-1727; b) G.D. Andreetti, G. Bocelli, P. Sgarabotto, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 87.
- [104] H. Houjou, M. Ito, K. Araki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5298.
- [105] K. E. Jelfs, X. Wu, M. Schmidtman, J. T. A. Jones, J. E. Warren, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10653-10656.
- [106] S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15765-15774.

- [107] a) H.-B. Liu, M. Wang, Y. Wang, L. Wang, L.-C. Sun, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 1074-1081; b) E. Tzur, A. Ben-Asuly, C. E. Diesendruck, I. Goldberg, N. G. Lemcoff, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6522-6525; c) Y. M. Chang, S. H. Lee, M. Y. Cho, B. W. Yoo, H. J. Rhee, S. H. Lee, C. M. Yoon, *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 1851-1857.
- [108] M. Karimipour, A. M. Semones, G. L. Asleson, F. J. Heldrich, *Synlett Lett.* **1990**, 525-527.
- [109] Y. Xu, J. Meng, L. Meng, Y. Dong, Y. Cheng, C. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12898-12903.
- [110] K.-L. Kuo, C.-C. Huang, Y.-C. Lin, *Dalton Trans.* **2008**, 3889-3898.
- [111] C. S. Marvel, N. Tarköy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6000-6002.
- [112] V. Barba, I. Betanzos, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4903-4908.
- [113] Y. Jin, A. Jin, R. McCaffrey, H. Long, W. Zhang, *J. Org. Chem.* **2012**, 7392-7400.
- [114] A. Moure, S. V. Luis, I. Alfonso, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5496-5500.
- [115] T. D. Avery, D. K. Taylor, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 148-149.
- [116] M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4156-4160.
- [117] S. Jiang, J. T. A. Jones, T. Hasell, C. E. Blythe, D. J. Adams, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 207.
- [118] a) S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**; b) G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [119] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3 ed., WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [120] Q. Instruments, *AUTOSORB-1, ASI Win Version 1.50, Operation Manual*, Quantachrome Instruments, **2004**.
- [121] a) M. Mastalerz, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 130-132; b) K. T. Jackson, T. E. Reich, H. M. El-Kaderi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8823-8825.
- [122] a) J. H. de Boer, B. C. Lippens, *J. Catal.* **1964**, *3*, 32-37; b) J. H. de Boer, B. C. Lippens, *J. Catal.* **1965**, *4*, 319-323.
- [123] typischerweise werden die Werte im Druckbereich $P/P_0 = 0.01-0.1$ für die Berechnung der Oberfläche herangezogen.
- [124] a) C. Weder, *Angew. Chem.* **2008**, 456-458; b) J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8728-8732; c) J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710-7720; d) R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809 - 8816; e) J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426-4429; f) T. Ben, H. Rao, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing,

- W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qui, G. Zhu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621-9624; g) J.-X. Jiang, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, J. Bacsá, S. J. Higgins, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7577-7582; h) R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8524-8530; i) S. Ren, R. Dawson, A. Laybourn, J.-x. Jiang, Y. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 928-934.
- [125] a) A. P. Coté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914-12915; b) F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O`Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571; c) M. G. Schwab, B. Fassbender, H.W. Spiess, A. Thomas, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7216-7217; d) X. Zhang, J. Lu, J. Zhang, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4023-4029.
- [126] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**.
- [127] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5044-5059.
- [128] T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588-598.
- [129] N. B. McKeown, *J. Mat. Chem.* **2010**, *20*, 10588-10597.
- [130] C. Hou, Q. Liu, T.-a. Okamura, P. Wang, W.-Y. Sun, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 8569-8576.
- [131] a) S. Shimomura, S. Horike, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10990-10991; b) C. Hou, Q. Liu, Y. Lu, T. Okamura, P. Wang, M. Chen, W.-Y. Sun, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 96-103; c) S.-S. Chen, G.-C. Lv, J. Fan, T.-a. Okamura, M. Chen, W.-Y. Sun, *Cryst. Growth Des* **2011**, *11*, 1082-1090; d) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [132] M. K. Sharma, I. Senkowska, S. Kaskel, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 539-544.
- [133] a) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695-704; b) Y. He, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570-14573.
- [134] D. M. D`Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6194-6219.
- [135] Y.-S. Bae, R. Q. Snurr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11586-11596.
- [136] S. Cavenati, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1095.
- [137] P.D.Vaidya, E. Y. Kenig, *Chem. Eng. Technol* **2007**, *30*, 1467.
- [138] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 21-36.
- [139] H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875-8883.
- [140] R. B. Getman, Y.-S. Bae, C. E. Wilmer, R. Q. Snurr, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 703-723.
- [141] R. Dawson, E. Stockel, J. R. Holst, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4239-4245.
- [142] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998-17999.

- [143] S. Keskin, T. van Heest, D. Sholl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 879-891.
- [144] a) A. Ö. Yazaydın, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis, R. Q. Snurr, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1425-1430; b) A. Ö. Yazaydın, R. Q. Snurr, T.-H. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. LeVan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. J. Low, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18198-18199.
- [145] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung, G. r. Férey, *Langmuir* **2008**, *24*, 7245-7250.
- [146] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520-524.
- [147] R. T. Yang, *Adsorbents—Fundamentals and Applications* **2003**, Wiley, Hoboken.
- [148] A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10124-10129.
- [149] a) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6049-6052; b) M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8398-8400.
- [150] E. O. Stejskal, J. D. Memory, *High-Resolution NMR in the Solid State: Fundamentals of CP MAS NMR*, Oxford University Press, New York, **1994**.
- [151] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [152] a) L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartowiak, *Rep. Prog. Phys.* **1999**, *62*, 1573-1659; b) N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, N. Quirke, *Carbon* **1989**, *27*, 853-861.
- [153] K. Schwetlick, *Organikum*, 22 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- [154] L. Lankiewicz, B. Nyasse, B. Fransson, L. Grehn, U. Ragnarsson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2503-2510.
- [155] J. H. Clark, J. M. Miller, K.-H. So, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 941-946.
- [156] R. Ding, Y. He, X. Wang, J. Xu, Y. Chen, M. Feng, C. Qi, *Molecules* **2011**, *16*, 5665-5673.
- [157] H.-X. Sun, Z.-H. Sun, B. Wang, *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 1596-1599.
- [158] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1909**, *42*, 2624-2633.
- [159] N. Zharnikova, N. Usol'tseva, E. Kudrik, M. Thelakkat, *J. Mat. Chem.* **2009**, *19*, 3161-3167.
- [160] G. Chuchani, V. Rodriguez-Uzcanga, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 2665-2671.
- [161] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5971-5980.
- [162] R. Baltzly, W. S. Ide, A. P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2522-2533.
- [163] G. Battaini, E. Monzani, A. Perotti, C. Para, L. Casella, L. Santagostini, M. Gullotti, R. Dillinger, C. Näther, F. Tucek, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4185-4198.
- [164] G. Aromí, P. Gamez, P. C. Berzal, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 11.

- [165] H.-J. Xu, Y.-F. Liang, Z.-Y. Cai, H.-X. Qi, C.-Y. Yang, Y.-S. Feng, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2296-2300.
- [166] Ono Pharmaceutical Co., Ltd. , Patent: US4245099 A1, **1981**.
- [167] N. Kuhnert, G. M. Rossignolo, A. Lopez-Periago, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1157-1170.
- [168] T. J. Bleisch, D. A. Coates, N. Hughes, Earle; , S. A. Jones, B. H. Norman, **2013**, Patent: WO2013/66640 A66641.
- [169] M. Austin, O. J. Egan, R. Tully, A. C. Pratt, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3778-3786.
- [170] Y. L. Bennani, K. S. Marron, D. E. Mais, K. Flatten, A. M. Nadzan, M. F. Boehm, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 543-550.
- [171] D. A. Sahade, K.-i. Tsukamoto, T. Thiemann, T. Sawada, S. Mataka, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2573-2580.
- [172] Y. Morisaki, H. Imoto, J. Miyake, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1094-1100.
- [173] M. Hirotsu, N. Ohno, T. Nakajima, C. Kushibe, K. Ueno, I. Kinoshita, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 139-148.
- [174] Y. Sato, R. Yamasaki, S. Saito, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 512-515.
- [175] M. F. Semmelhack, L. S. Ryono, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3873-3875.
- [176] E. Mosettig, A. H. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1-7.
- [177] M. F. Semmelhack, P. Helquist, L. D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. S. Ryono, J. Gorzynski Smith, R. D. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6460-6471.
- [178] C. D. Schiller, M. R. Schneider, E. Angerer, *Arch. Pharm.* **1990**, *323*, 417-420.
- [179] Y. Peng, L. Luo, C.-S. Yan, J.-J. Zhang, Y.-W. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10960-10967.
- [180] J. Narasimha Moorthy, R. Natarajan, P. Venugopalan, *J. Mol. Struct.* **2005**, *741*, 107-114.
- [181] S. H. Lee, Y. B. Kwon, C. M. Yoon, *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 4069-4078.
- [182] Y. Dong, Y. Wu, X. Jiang, X. Huang, Y. Cheng, C. Zhu, *Polymer* **2011**, *52*, 5811-5816.
- [183] J. De Wit, H. Wynberg, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1379-1391.
- [184] Es wurde eine Stammlösung aus TFA und absolutiertem THF hergestellt. Daraus wurde die Menge entnommen, welche 2 mol% an TFA, berechnet vom verwendeten 2,7,14-Triaminotriptycen, entspricht.
- [185] Eine definierte Menge an Mesitylen wurde als Standard bei der ¹H-NMR Spektroskopie hinzugefügt. Anhand der Signalintegrale wurde die Ausbeute berechnet.

Lebenslauf

Der Lebenslauf wurde aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Publikationen und Präsentationen

Publikationen

M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078-1083;
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 1046-1051.

"A Salicylbisimine Cage Compound with High Surface Area and Selective CO₂/CH₄ Adsorption."

M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz,
Chem. Eur. J. **2012**, *18*, 836-847.

"Periphery-Substituted [4+6] Salicylbisimine Cage Compounds with Exceptional High Surface Areas: Influence of the Molecular Structure on Nitrogen Sorption Properties."

J. Hamacek, D. Poggiali, S. Zebret, B. El Aroussi, C. Besnard, M. W. Schneider, M. Mastalerz,
Chem. Commun. **2012**, *48*, 1281-1283.

"Building Large Supramolecular Nanocapsules with Europium Cations."

M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4156-4160.

"Exo-Functionalized Shape Persistent [2+3]-Cage Compounds – Influence of Molecular Rigidity on Formation and Permanent Porosity."

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

"Uniform Porous Nanospheres from Discrete Shape-persistent Organic Cage Compounds."

M. W. Schneider, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9861-9863.

"A Shape-Persistent Exo-functionalized [4+6] Cage Compound with a Very High Specific Surface Area."

M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6049-6052.

"Porous Organic Cage Compounds as Highly Potent Affinity Materials for Sensing by Quartz Crystal Microbalances."

M. W. Schneider, I. M. Oppel, A. Griffin, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3699-3703;
Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, *52*, 3611-3615.

"Post-Modification of the Interior of Porous Shape-Persistent Organic Cage Compounds."

M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8398-8400.

"Direct Gravimetric Sensing of GBL by Molecular Recognition Process in Organic Cage Compounds."

Präsentationen

3th EuCheMs Chemistry Congress (European Association for Chemical and Molecular Science),
Nürnberg, 29.8 - 2.9.2010

Posterpräsentation

M. W. Schneider, M. Mastalerz, I. M. Oppel, O. Presly, *"Synthesis and Material Properties of Endo-Functionalized Porous Organic Cage Compounds."*

SFB 624 - Templates, Functional Chemical Matrices (International Symposium), Bonn,
22.9-23.9.2011

Posterpräsentation

M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *"Synthesis of Isorecticular [2+3]-Cage Compounds for Permanent Porous Materials."*

4th EuCheMs Chemistry Congress (European Association for Chemical and Molecular Science),
Prag, 26.8 - 30.8.2012

Vortrag

"Modular Syntheses of Porous Organic Cage Compounds."