

Makrocyclen mit Cycloheptatrieneinheiten

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der



Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Jan Neigenfink

03.01.67, Düsseldorf

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Dr. h. c. H. Meyer

Dekanin der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. V. Bonacic-Koutecky

Gutachter: 1. Prof. Dr. Abraham

2. Prof. Dr. Koert

Tag der Abgabe: 04.02.1998

Tag der mündlichen Prüfung: 31.03.1998

Zusammenfassung:

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erschließung eines neuen, synthetischen Zugangs zu linearen und makrocyclischen Systemen, die als Strukturelement eine Cycloheptatrieneinheit besitzen. Hierbei kann das Cycloheptatrien aufgrund seiner zahlreichen Transformationsmöglichkeiten als ein molekularer Schalter angesehen werden. Durch photochemische Reaktionen könnte auf diese Weise der Informationsgehalt supramolekularer Systeme verändert werden. Um eine verbesserte Photoschaltbarkeit zu gewährleisten, werden bisarylsubstituierte Cycloheptatriene benötigt. Verbrückte Aryltropyliumsalze werden durch Umsetzung mit Anilinderivaten in verbrückte Bisarylcycloheptatriene überführt. Die Makrocyclisierung mit verbrückten Carbonsäurechloriden führt, unter den Bedingungen des Verdünnungsprinzips, zu amidischen Ringverbindungen.

Stichwörter:

Cycloheptatrien, Makrocyclen, molekularer Schalter, supramolekulare Chemie

abstract:

The object of the following thesis is the development of a new synthetic approach to linear or macrocyclic systems, which contain cycloheptatriene as a structural element. Cycloheptatriene could be used as a molecular switch, due to the fact that there are several possible transformations. Using photochemical reactions there could be an easy change of order and involved information in supramolecular systems. Bisarylcycloheptatrienes enables the photoactive system to switch more easy. Bridged arylylcycloheptatrienylium salts react with anilines to bridged bisarylcycloheptatrienes. Makrocyclisation under high dilution conditions with bridged chlorocarbonacids leads to cyclic systems containing the needed structural element.

keywords:

cycloheptatriene, makrocycle, molecular switch, supramolecular chemistry

1 THEORETISCHER TEIL	4
1.1 Einleitung	4
1.2 Aufgabenstellung	9
1.3 Syntheseplanung	10
1.4 Synthese verbrückter Aryltropyliumsalze	12
1.5 Untersuchungen zur direkten Makrocyclisierung von Bistropyliumsalzen	18
1.5.1 Vorbemerkungen zur Makrocyclisierung	18
1.5.2 Synthese von N,N'-Alkylenbis(N-alkylanilinen)	21
1.5.3 Versuchsdurchführungen nach dem Verdünnungsprinzip	23
1.5.4 Ergebnis der Cyclisierung	30
1.5.5 Andere Reaktionsbedingungen	31
1.6 Untersuchungen zur sukzessiven Makrocyclisierung	33
1.6.1 Voruntersuchungen zur Reaktivität und Selektivität	34
1.6.2 Regioselektivität bei der Umsetzung mit sekundären Anilinen	37
1.6.3 Sterischer Einfluß verschiedener sekundärer Aniline	40
1.6.4 Sterischer Einfluß der Brücke	43
1.6.5 Andere Nukleophile	45
1.6.6 Interpretation der gefundenen Regioselektivitäten	49
1.6.7 Umsetzung mit 4-Hydroxyphenyltropylium tetrafluorborat	53
1.7 Cyclisierung	55
1.7.1 CT-Interaktion des Cyclus	60
1.8 Zusammenfassung und Ausblick	63
2 EXPERIMENTELLER TEIL	65
2.1 Allgemeine Bemerkungen	65
2.1.1 Analysengeräte	65
2.1.2 Lösungsmittel	66
2.1.3 Chromatographie	66
2.1.4 Anmerkung zur Nomenklatur	66
2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veretherung von 4-Bromphenol mit X,X'-Bishalogeniden	67
2.2.1 1,8-Bis(4-bromphenoxy)-3,6-dioxaoctan (1)	67

2.2.2	1,6-Bis(4-bromphenoxy)hexan (6)	68
2.2.3	1,4-Bis[(4-bromphenoxy)methyl]benzol (9)	69
2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Bis(4-bromphenoxy)derivaten mit 7-Methoxy-cycloheptatrien	70
2.3.1	1,8-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]-3,6-dioxaoctan (2)	70
2.3.2	1,6-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]hexan (7)	71
2.3.3	1,4-Bis[(4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy)methyl]benzol (10)	72
2.4	Alternative Methode über die Veretherung von p-Hydroxyphenylcycloheptatrienen	73
2.4.1	1,5-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]-3-oxapentan (3)	73
2.4.2	1,4-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]butan	74
2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation verbrückter Arylcycloheptatriene mit Triphenyl-methylsalzen	75
2.5.1	1,8-Bis[4-(cycloheptatrienylium)phenoxy]-3,6-dioxaoctan bis(tetrafluoroborat) (5)	75
2.5.2	1,6-Bis[4-(cycloheptatrienylium)phenoxy]hexan bis(tetrafluoroborat) (8)	76
2.5.3	1,4-Bis[(4-(cycloheptatrienylium)phenoxy)methyl]benzol bis(tetrafluoroborat) (11)	77
2.5.4	1,4-Bis[4-(cycloheptatrienylium)phenoxy]butan bisperchlorat	77
2.5.5	1,5-Bis[4-(cycloheptatrienylium)phenoxy]-3-oxapentan bis(tetrafluoroborat) (4)	78
2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Verknüpfung von Anilinen mit verbrückten Tropyliumsalzen	79
2.6.1	1,8-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan (24A)	79
2.6.2	1,8-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan (24B)	80
2.6.3	1,8-Bis{4-[7-(4-aminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan (26A)	81
2.6.4	1,8-Bis{4-[7-(4-aminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan (26B)	82
2.6.5	1,6-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}hexan (25A)	83
2.6.6	1,6-Bis{4-[7-(4-dimethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}hexan (17)	84
2.6.7	1,4-Bis{[4-(7-(4-methylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]methyl}benzol (20A)	85
2.6.8	1,4-Bis{[4-(7-(4-methylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl)phenoxy]methyl}benzol (20B)	86
2.6.9	1,4-Bis{[4-(7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]-methyl}benzol (19A)	86
2.6.10	1,4-Bis{[4-(7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl)phenoxy]methyl}benzol (19B)	88
2.6.11	1,4-Bis{[4-(7-(4-cyclohexylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]methyl}benzol (21A)	89
2.6.12	1,4-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}butan (22)	90
2.6.13	1,5-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}-3-oxapentan (23)	91
2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von N,N'-Alkylenbis(N-alkylanilinen)	92
2.7.1	N,N'-Hexamethylenbis(N-methylanilin) (12)	92
2.7.2	N,N'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis(N-ethylanilin) (14)	93

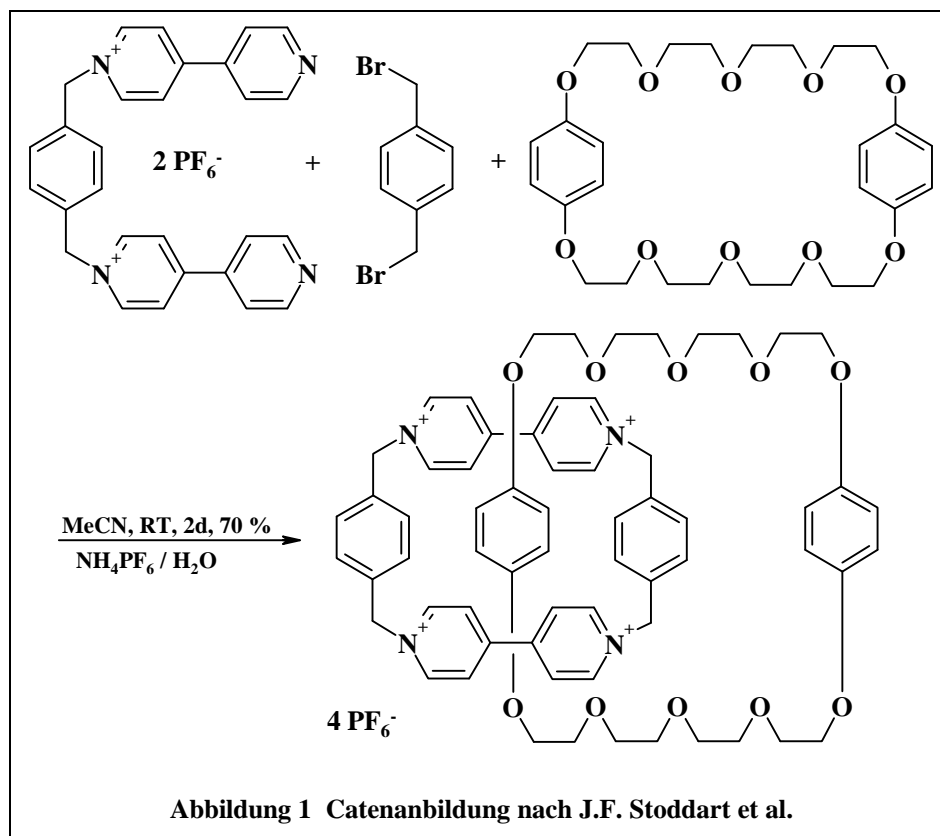
2.7.3 N,N'-(3,6-Dioxaoctamethylen)bis(N-ethylanilin) (13)	94
2.8 2,9-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenyl]-2,9-diazadecan (15)	94
2.9 7-(4-Ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (16)	95
2.10 7-(4-Ethylaminophenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (27A)	96
2.11 7-(4-Ethylaminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (27B)	97
2.12 7-(4-Aminophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (18A)	98
2.13 7-(4-Aminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (18B)	99
2.14 1,4-Bis[[4-(7-methoxy-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl)phenoxy]methyl]benzol	99
2.15 1,8-Bis{4-[7-[²H₃]methoxy-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan	101
2.16 1,8-Bis{4-[7-carboxymethyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan	102
2.17 3,12-Bis{4-[7-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenyl}-3,12-diaza-6,9-dioxa-tetradecan (A)	103
2.18 3,12-Bis{4-[7-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl]phenyl}-3,12-diaza-6,9-dioxa-tetradecan (B)	104
2.19 1,12-Diaza-2,11-dioxo-20,22,46,48,57,59-hexadehydro-30,33,36,39-tetraoxa[2^{19,23}.2^{46,50}][12.5.10.5]-paracyclophan (28)	105
2.20 1,12-Diaza-1,12-diethyl-2,11-dioxo-20,22,46,48,57,59-hexadehydro-30,33,36,39-tetraoxa-[2^{19,23}.2^{46,50}][12.5.10.5]paracyclophan (29)	106
2.21 CT-Interaktion	108
3 Abkürzungsverzeichnis	110
4 Literaturverzeichnis	111

1 Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Grundlage der molekularen Erkennung in supramolekularen Systemen sind die nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekülen. Wesentliche Teile der biomimetischen und biologischen Chemie^{1,2} sowie vielversprechende Verfahren in Analytik³, Chromatographie⁴, Katalyse^{5,6} oder Materialwissenschaften⁷ beruhen auf diesem Wirkungsprinzip. Der Vorzug der synthetischen Wirt-Gast-Chemie liegt in dem gezielten Aufbau supramolekularer Komplexe mit prinzipiell beliebig variierbaren nichtkovalenten Wechselwirkungen in einer konformativ definierbaren Anordnung.

Typische intermolekulare Wechselwirkungen in organischen Wirt-Gast-Komplexen sind Wasserstoffbrücken^{8,9}, Coulomb-Wechselwirkungen¹⁰, van-der-Waals-Kräfte¹¹, solvophobe Effekte¹² und CT-Wechselwirkungen¹³. Letztgenannte Wechselwirkung konnte von J.F. Stoddart et al.^{14,15,16,17} zur gezielten Synthese von Catenanen genutzt werden (Abbildung 1).



Von entscheidender Bedeutung für die hohe Ausbeute ist hierbei die Präorientierung der Reaktanden durch die CT-Wechselwirkung vor der Ausbildung einer kovalenten Bindung.

Die Höhe solcher CT-Wechselwirkungen kann mittels der Redoxpotentiale von Donator und Akzeptor abgeschätzt werden:

$$\Delta E = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$$

Über diese Näherung sind auch andere Elektronenakzeptoren einzuschätzen. Danach ergibt sich, daß das häufig verwendete Paraquat ähnliche Eigenschaften wie das Tropyliumion besitzt. Der Vorteil des Tropyliumions gegenüber dem Paraquat ist die größere Variationsbreite des Carbokationengerüsts. Durch die Wahl geeigneter Substituenten am Tropyliumkern kann hierbei die Akzeptorstärke variiert werden, so daß theoretisch eine Abstimmung auf den verwendeten Donor erfolgen kann. Das Tropyliumion steht über ein Hydridion mit dem Cycloheptatrien im Gleichgewicht. Letzteres hat wiederum Donatoreigenschaften, die durch thermische oder photochemische Induktion gezielt verändert werden können.

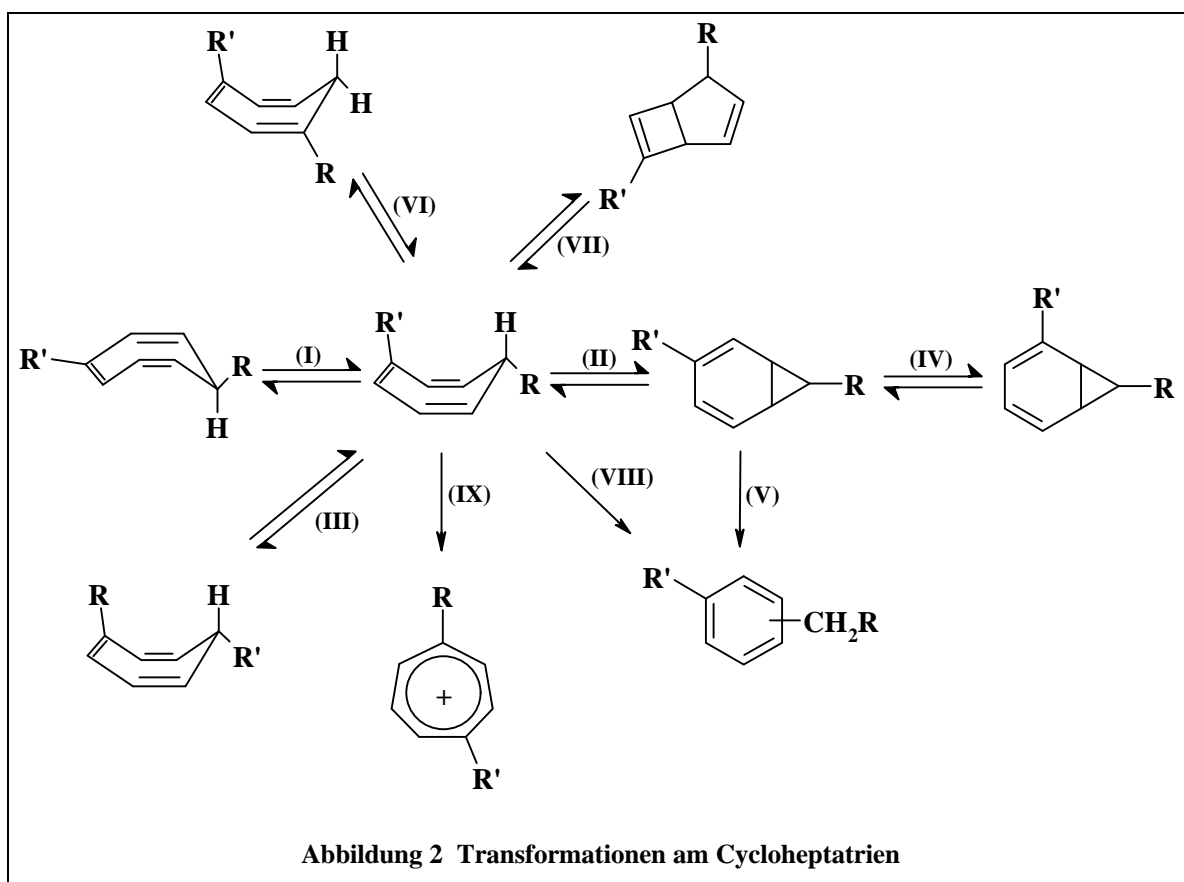
Die Chemie des dreifach ungesättigten Siebenringes (Cycloheptatrien) fand seit Mitte der 60er Jahre besonderes Interesse. Neben der Aufklärung der räumlichen Struktur und der Frage des aromatischen Charakters standen hierbei vor allem die große Vielfalt der Umwandlungsmöglichkeiten des Cycloheptatriens im Vordergrund (Abbildung 2).

Durch thermische Isomerisierung können eine Vielzahl von Umlagerungen ermöglicht werden. Geringe Aktivierungsenergien erfordern hierbei die Ringinversion (I) und die Valenzisomerisierung zum Norcaradien (II)^{18,19}. Bei höheren Temperaturen setzen die 1,5-sigmatropen Wasserstoff-Verschiebungen (III) ein, die die stellungsisomeren Cycloheptatriene ineinander umwandeln^{20,21}. Ab 300-400°C sind zudem Sklettumwandlungen (IV) und Isomerisierung zu Benzol-Derivaten (V) möglich^{22,23}.

Photochemische Reaktionen führen zu suprafacialen 1,7-sigmatropen Verschiebungen (VI), Valenzisomerisierung zum Bicyclo[3.2.0]heptadien (VII) oder Aromatisierung des Cycloheptatriengerüsts (VIII)²⁴.

Eine weitere bedeutende Transformationsmöglichkeit ergibt sich durch die leichte Oxidation (IX) des Cycloheptatriens, wobei das aromatische Tropyliumkation entsteht²⁵. Hierbei sind sowohl thermische als auch photochemische Reaktionsführungen bekannt²⁶.

Die mit den gezeigten Umwandlungen einhergehenden teils drastischen elektronischen und sterischen Veränderungen können potentiell für einen Schaltvorgang genutzt werden. Attraktiv ist hier vor allem die Möglichkeit, photochemisch reversible Systeme zu entwickeln.

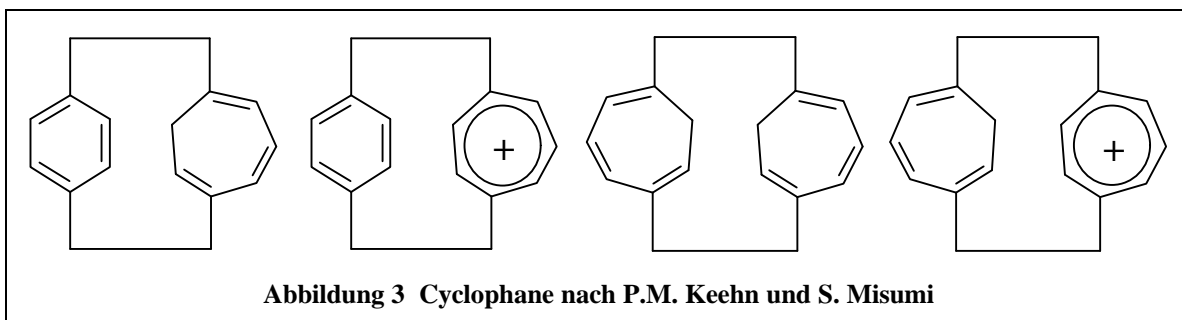


Makrocyclische Systeme, die einen ausreichend großen Hohlraum aufweisen, eignen sich in besonderer Weise zur Komplexierung. Da die Gastselektivität u.a. über die Größe des Hohlraums beeinflusst wird, kann man bei einer Änderung der topologischen Oberfläche des Wirts einen Effekt auf die Gastbindungsfähigkeit und Selektivität erwarten. Shinkai et al.²⁷ und Fürstner et al.²⁸ demonstrierten in einer Reihe von Untersuchungen an photoresponsiven Kronenethern, daß ein externer, physikalischer Stimulus (Licht) in eine chemische In-

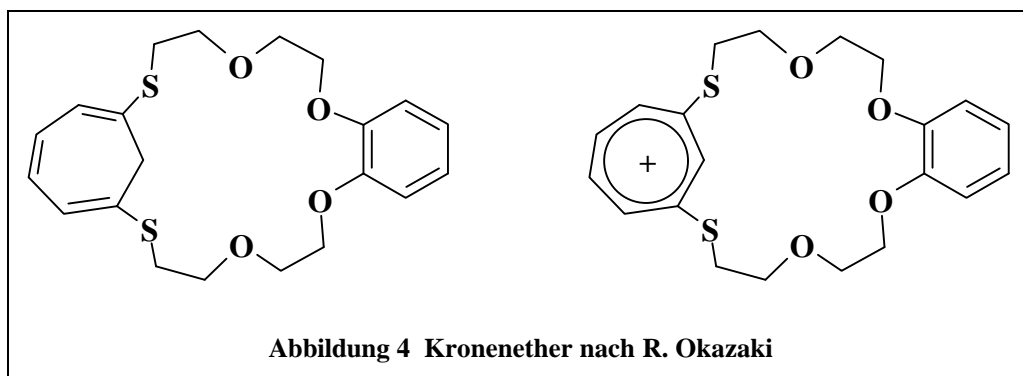
formation (Komplexfähigkeit) umgewandelt werden kann. Die photochemische Isomerisierung des Cycloheptatriens führt zu einer signifikanten Konformationsänderung und stellt damit ein potentiell geeignetes Strukturelement dar.

Donor- und Akzeptorstärke bestimmter Strukturelemente lassen sich von außen beispielsweise über den pH-Wert beeinflussen. Andere Schaltvorgänge, wie beispielsweise die Translationsisomerie von Catenanen in verschiedenen Lösungsmitteln^{29,30} oder unter Säure-Base-Einfluß^{31,32}, beruhen ebenfalls auf einem externen Eingriff in ein bestehendes System. Durch die Wahl von geeigneten Cycloheptatrienderivaten besteht nun die Möglichkeit, einen solchen Schaltprozeß auch photochemisch zu ermöglichen.

Cyclophane, die Tropylium- oder Cycloheptatrieneinheiten als Strukturelemente aufweisen, wurden durch P.M. Keehn^{33,34} und S. Misumi³⁵ bereits erfolgreich synthetisiert (Abbildung 3). Der Aufbau des Siebenrings erfolgte hier durch eine Ringerweiterungsreaktion mit Carbenen.



R. Okazaki³⁶ gelang der Aufbau eines schwefelhaltigen Kronenethers mit Cycloheptatrien oder dem Tropyliumion als Strukturelement (Abbildung 4). Die Synthese erfolgte über das durch photochemische Synthese zugänglich gewordene 1,6-Dithiocyanatocycloheptatrien.



Bereits 1961 zeigten M. Feldman und S. Winstein³⁷, daß das Tropyliumion mit Aromaten einen CT-Komplex bildet. Mit Mesitylen in Acetonitril wurde eine Gleichgewichtskonstante von $K = 0.67$ für einen 1 : 1 - Komplex ermittelt.

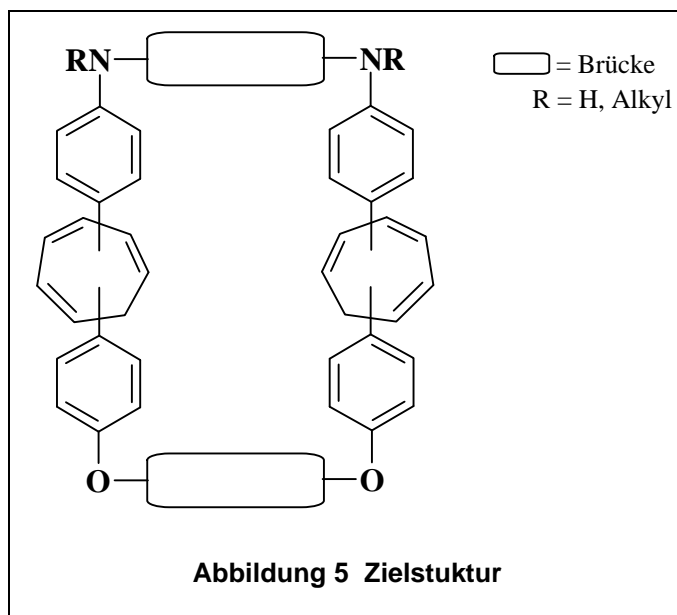
Die Interaktion verschiedener Dibenzokronenether mit Tropyliumtetrafluoroborat in Lösung wurde von M. Lämsä et al.³⁸ untersucht. Die Kronenether bildeten offensichtlich über einen CT-Mechanismus 1 : 1 - Komplexe mit dem Akzeptor. In 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel wurden mittels UV-Spektroskopie Gleichgewichtskonstanten von $K = 15$ bis 410 ermittelt.

Das Tropyliumion ist also in der Lage mit geeigneten Donatoren CT-Komplexe mittlerer Stärke auszubilden. Diese relativ gerichteten Wechselwirkungen sollten sich daher prinzipiell zum Aufbau supramolekularer Systeme oder zur gezielten Synthese durch eine Vororientierung der Reaktanden nutzen lassen.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Zugang zu Makrocyclen, die als Strukturelemente aryl-substituierte Cycloheptatriene aufweisen, gefunden werden. Die Wahl der Substituenten wurde hierbei auf bisherige Untersuchungen zu photochemischen Schaltvorgängen abgestimmt.

Aufgrund der leichten Spaltbarkeit von Kohlenstoff-Heterobindungen am Cycloheptatrien sollten nur Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen etabliert werden. Nach Möglichkeit sollten zwei donorsubstituierte aromatische Ringe an das Cycloheptatriengerüst gebunden sein. Die Arysubstituenten zeigten in Voruntersuchungen zu einer photoschaltbaren Redoxreaktion einen begünstigenden Einfluß²⁶. Zusätzlich zeigten Untersuchungen zur Photolyse alkoxy-substituierter Arylcycloheptatriene, daß der Einbau von Stickstoff in die para-Position des Aromaten die Lebenszeit photolytisch erzeugter Tropyliumsalze deutlich erhöht³⁹. Eventuell später anschließende Untersuchungen von Wirt-Gast-Komplexen sollen durch einen symmetrischen Aufbau des Rings vereinfacht werden. Die strukturellen Erfordernisse führen damit zu den in der Abbildung 5 skizzierten Grundgerüst.



1.3 Syntheseplanung

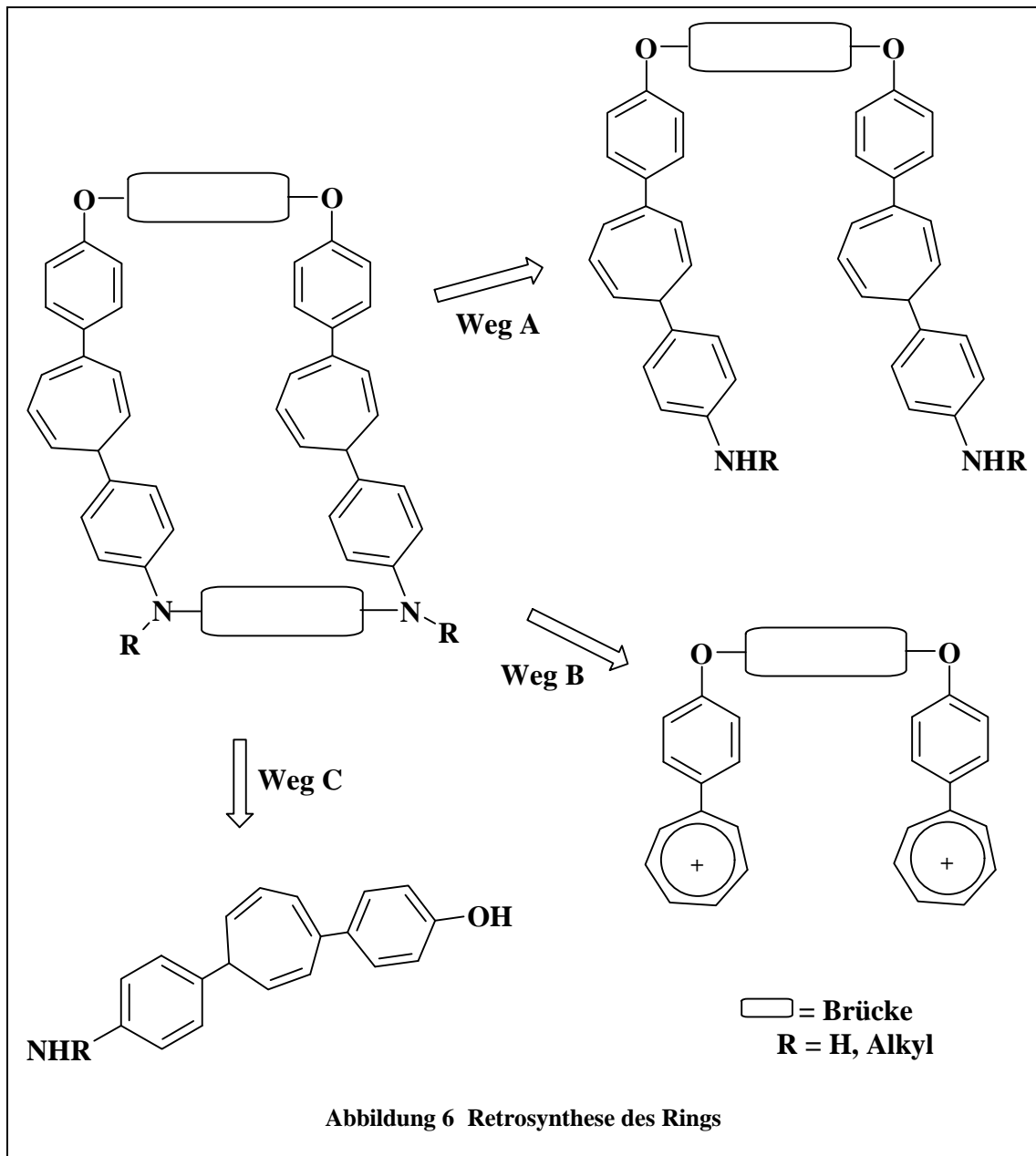
Das aufgezeigte, makrocyclische System birgt eine Vielzahl möglicher retrosynthetischer Schnitte. Hierbei soll eine hohe Varianz der eingeführten Brücken durch die Nutzung einfacher Reaktionen zur Bindungsknüpfung ermöglicht werden.

Der Cycloheptatrienring soll nach Möglichkeit durch eine einfache Bindungsknüpfungsreaktion in das Zielmolekül eingeführt werden. Ein nachträglicher Aufbau des Cycloheptatrienrings, z.B. über die Reaktion von Carbenen mit Benzolderivaten, ist durch die meist drastischen Reaktionsbedingungen und die Selektivitätsprobleme nicht vorteilhaft.

Die Einführung eines Zweitsubstituenten am Cycloheptatrienring soll mit guter Regioselektivität und Ausbeute erfolgen. Eine einfache Möglichkeit stellt die Überführung des Cycloheptatriens in das entsprechende Tropyliumsalz dar, welches anschließend durch die Reaktion mit einem geeigneten Nukleophil zum höher substituierten Cycloheptatrien umgesetzt werden kann. Diese Bindungsbildung führt dann entweder direkt zu dem cyclischen Zielmolekül (Weg B) oder zu einer verbrückten Zwischenstufe (Weg A) oder zu dem bisarylsubstituierten Siebenring (Weg C) (Abbildung 6).

Die in allen drei Wegen benutzte Kupplung von Tropyliumsalzen mit aktivierten Aromaten ist seit langem bekannt⁴⁰. Die Einführung von N-alkylsubstituierten Anilinen als Zweitsubstituenten verläuft nach bisherigen Untersuchungen regiospezifisch zu einem [3,7]-substituierten Cycloheptatrien^{41,42,43}. Der Angriff des Aromaten erfolgt ausschließlich über die para-Position. Die guten Ausbeuten und der eindeutige Reaktionsverlauf rechtfertigen eine retrosynthetische Planung, die Aryltropyliumsalze als Synthesezwischenstufen vorsieht.

Die retrosynthetischen Überlegungen führten daher zu einem Konzept, das ausgehend von Aryltropyliumsalzen auf drei verschiedenen Wegen zum Zielmolekül führen sollte (Abbildung 6).



Zum einen sollte die Möglichkeit einer direkten Makrocyclisierung mit verbrückten N-Alkylanilinen unter Ausnutzung spezifischer, intermolekularer Wechselwirkungen untersucht werden (Weg B). Und andererseits sollte ein sukzessiver Aufbau des Bisarylcyloheptatriengerüsts durch Reaktion mit Anilin oder seinen N-alkylierten Derivaten erfolgen. Anschließende Makrocyclisierung sollte dann zu dem gewünschten Ringprodukt führen (Weg A). Die auf dem Weg C erhaltenen, disubstituierten Cycloheptatriene sollten mit geeigneten, bifunktionalisierten Brücken cyclisiert werden können.

1.4 Synthese verbrückter Aryltropyliumsalze

Für die benötigten, verbrückten Bis(aryltropylium)salze wurde im Zuge dieser Arbeit ein neuer Syntheseweg entwickelt (Abbildung 7).

Ausgehend von dem als Brücke vorgesehenen Bishalogenid wird zuerst der 4-Bromphenol-ether durch Umsetzung mit 4-Bromphenol in refluxierendem, basischem n-Butanol gebildet. Das in guten Ausbeuten gebildete Produkt wird in die entsprechende Grignardverbindung überführt und mit 7-Methoxycycloheptatrien zu dem verbrückten Arylcycloheptatrien umgesetzt^{44,45}. Das ebenfalls in guten Ausbeuten erhaltenen Produkt kann dann fast quantitativ durch Oxidation mit Triphenylmethyltetrafluoroborat in Dichlormethan oder Acetonitril in

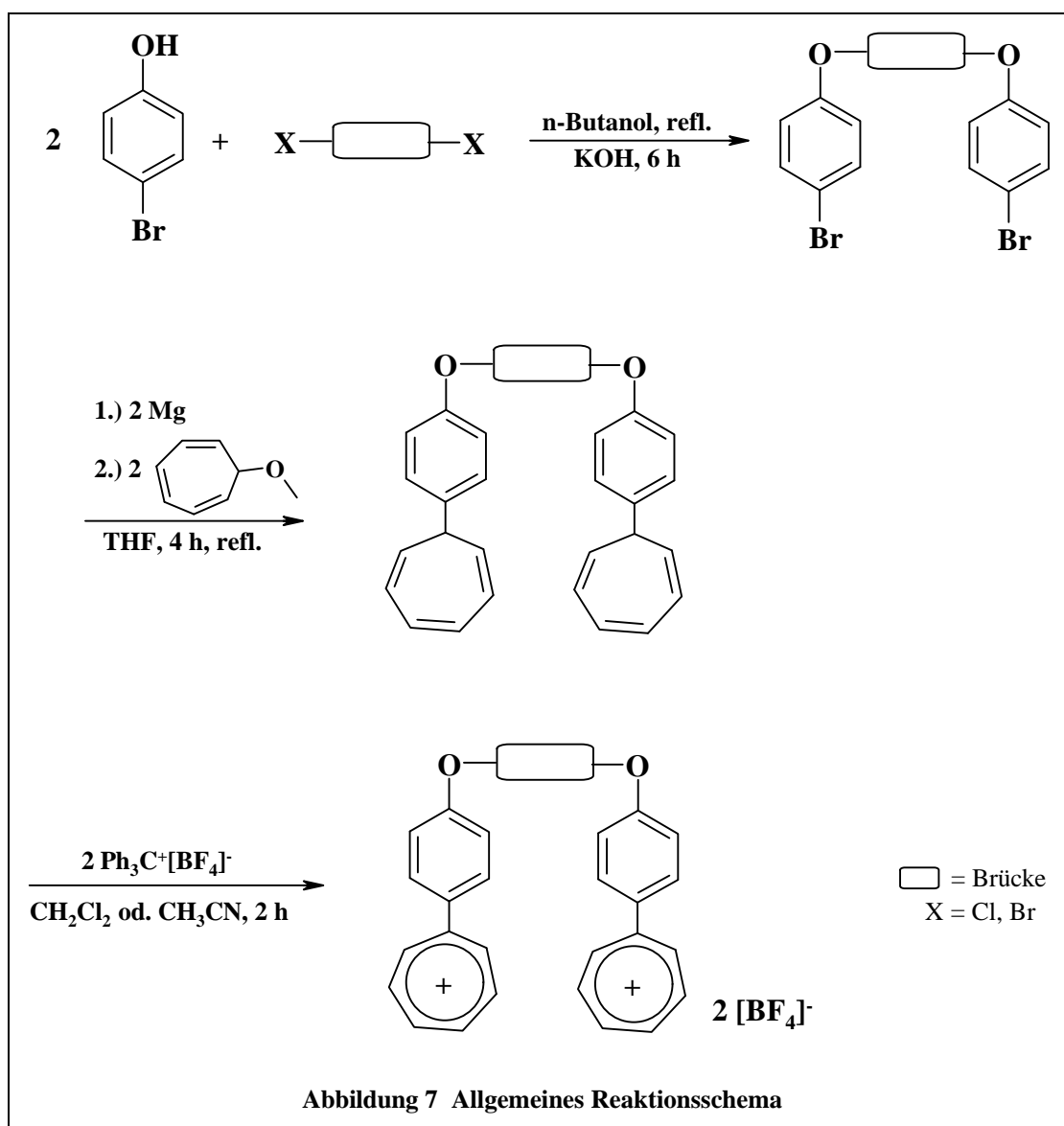
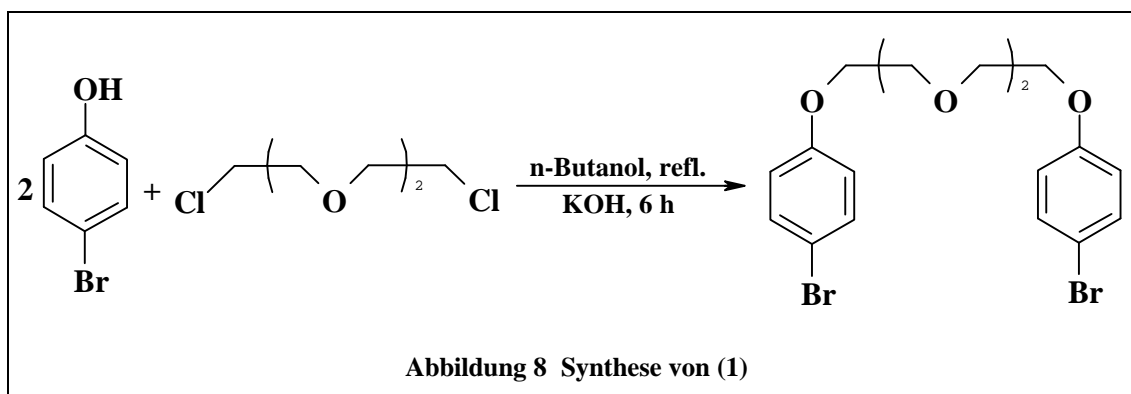


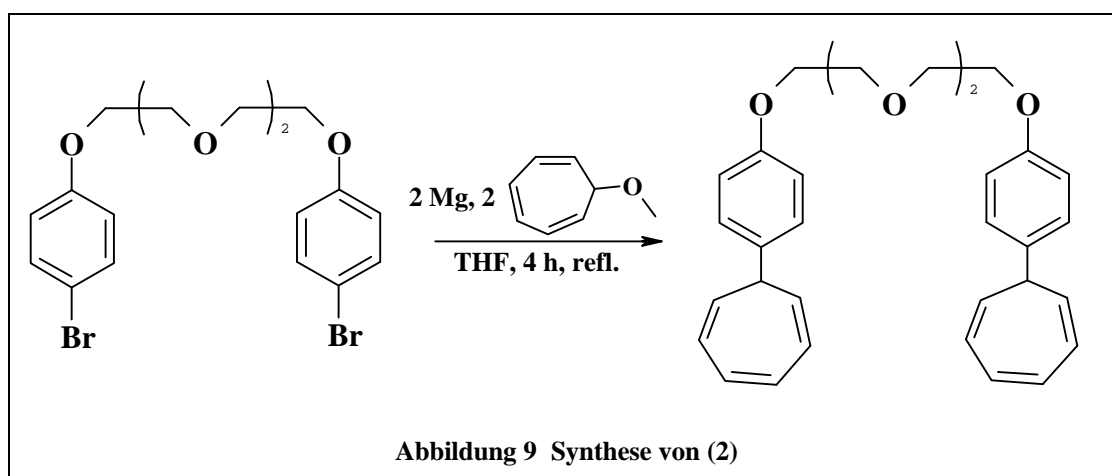
Abbildung 7 Allgemeines Reaktionsschema

das gewünschte Tropyliumsalz überführt werden.

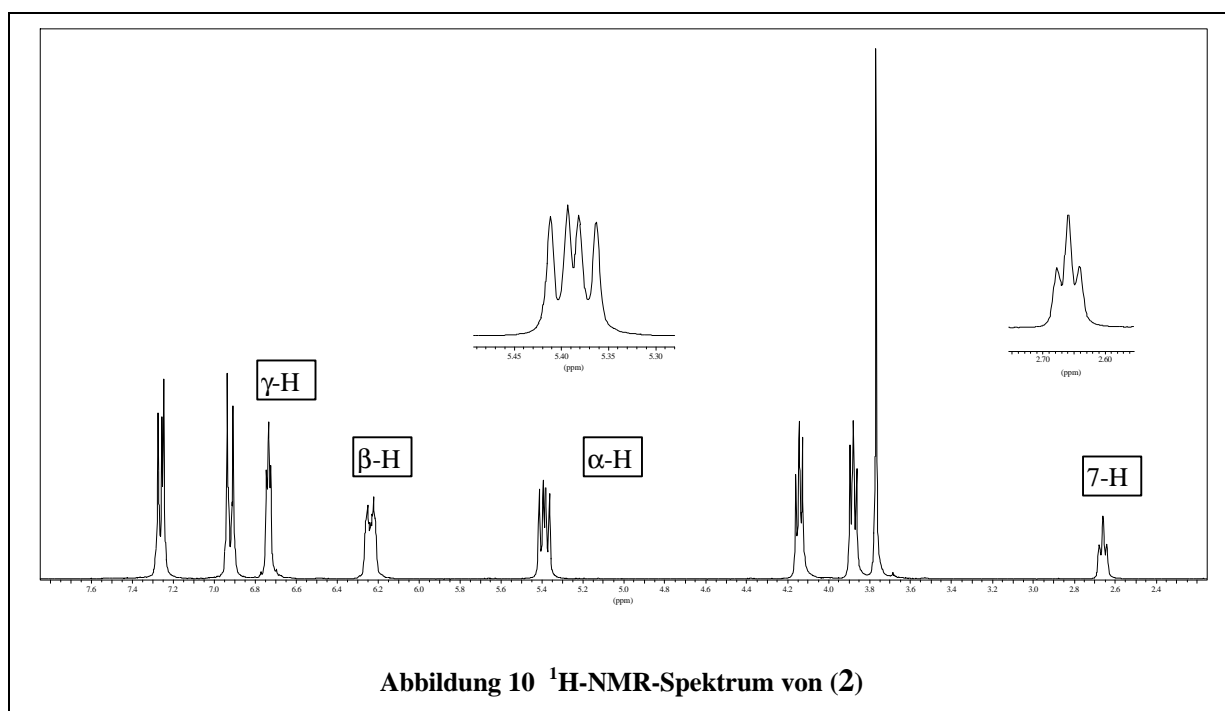
Das 1,8-Bis(4-bromphenoxy)-3,6-dioxaoctan (**1**) (Abbildung 8) ist in guten Ausbeuten durch Veretherung synthetisierbar. Für die Bildung des Produkts sprechen u.a. die starke C-O Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 1488 cm^{-1} und das für Dibromide typische Isotopen-Verhältnis im Massenspektrum. Das als Nebenprodukt mögliche, monoveretherte Produkt kann durch die gewählten Bedingungen stark zurückgedrängt werden.



Die anschließende Einführung des Cycloheptatrienrings erfolgt über die Grignardverbindung. Die Alkylierung wird in homogener Phase mit 7-Methoxycycloheptatrien durchgeführt, so daß die bei Einsatz von Tropyliumsalzen auftretenden Nebenreaktion durch Hydridtransfer vermieden werden können⁴⁴.



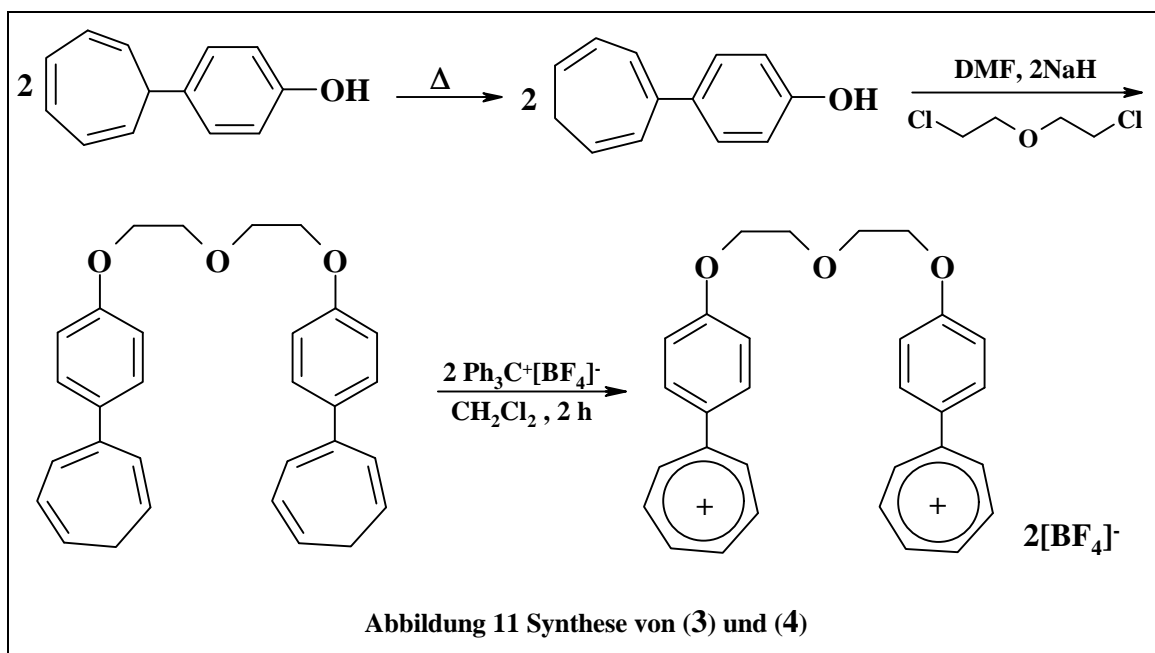
Das durch Grignardierung von (1) erhaltene 1,8-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)-phenoxy]-3,6-dioxaoctan (2) (Abbildung 9) zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die für den Siebenring typischen Signale. So finden sich bei 5.39 ppm die α -Protonen als Multipllett (dd) mit den Kopplungen von 5.6 und 9.0 Hz. Charakteristisch ist auch die Lage des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms des Siebenringes im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tripllett, 2.66 ppm). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kann damit sehr wirkungsvoll zur Identifizierung von Arylcycloheptatrienen genutzt werden (Abbildung 10).



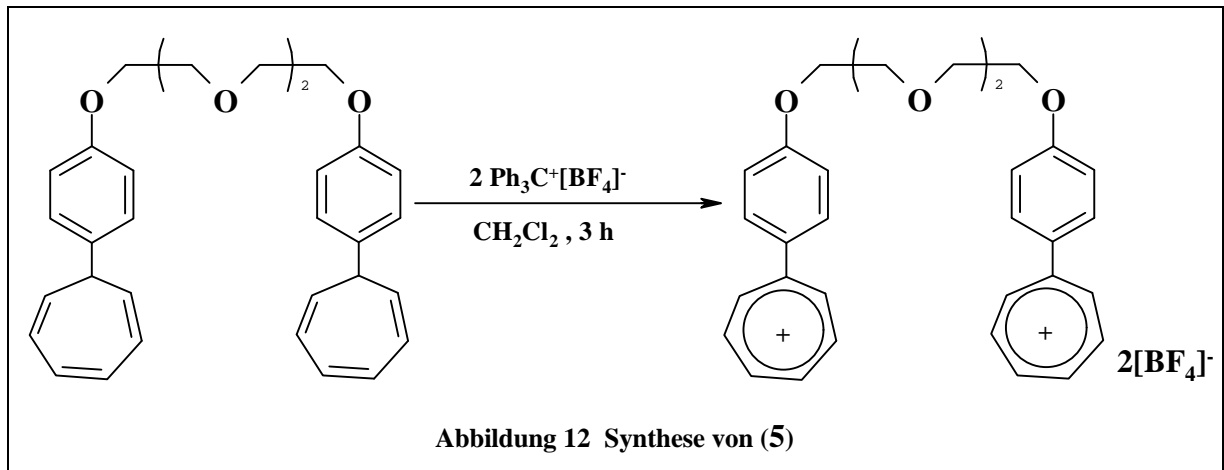
Die Dauben-Reaktion, in der ein Hydridtransfer vom Cycloheptatrien zum Triphenylcarboanion erfolgt, ist die am häufigsten genutzte Methode, Tropyliumsalze zu erzeugen^{46,47,48,49}. Um eine für die Oxidation notwendige Dissoziation des Triphenylmethylsalzes in Dichlormethan zu gewährleisten, wurde Tetrafluoroborat als Gegenion eingesetzt⁵⁰.

Räumlich anspruchsvolle Substituenten in 7-Position können die Reaktionsgeschwindigkeit störend beeinflussen⁵¹. Zum Vergleich wurde das Oxidationsverhalten isomerisierter, verbrückter Cycloheptatriene herangezogen. So isomerisiert 7-(4-Hydroxyphenyl)cycloheptatrien bei der destillativen Aufreinigung (120°C / 3×10^{-3} mbar) in über 95%iger Ausbeute zum thermodynamisch stabileren 3-(4-Hydroxyphenyl)cycloheptatrien. Anschließende Veretherung mit Bis(2-chlorethyl)ether führt zum verbrückten 1,5-Bis[4-(1,3,5-

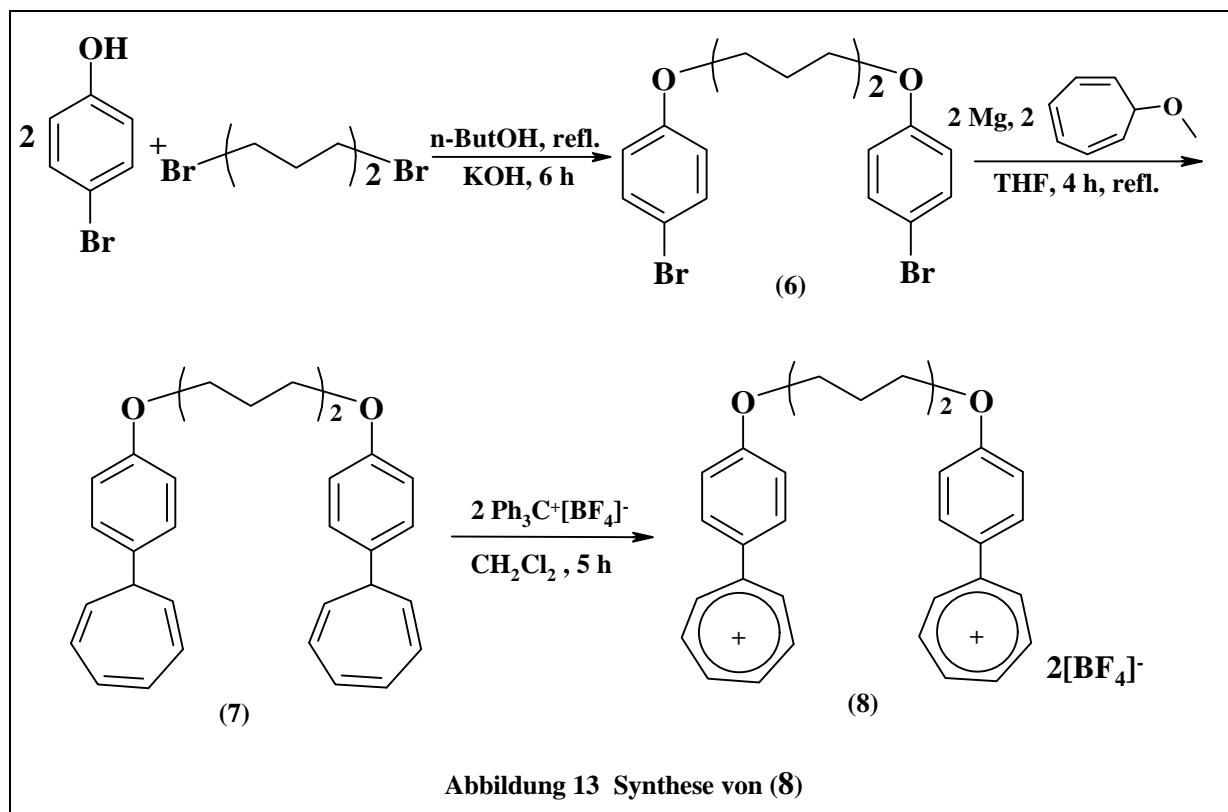
cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]-3-oxapentan (3), das durch Oxidation mit Triphenylmethyltetrafluorborat in das verbrückte Tropyliumsalz (4) umgewandelt werden kann (Abbildung 11). Dabei ist die Ausbeute und der Reaktionsverlauf der Oxidation analog den 7-substituierten Cycloheptatrienen. Die beobachtete geringe Verlangsamung der Reaktion bei den 7-substituierten Cycloheptatrienen kann die hohe Effizienz der Reaktion jedoch nicht negativ beeinflussen.



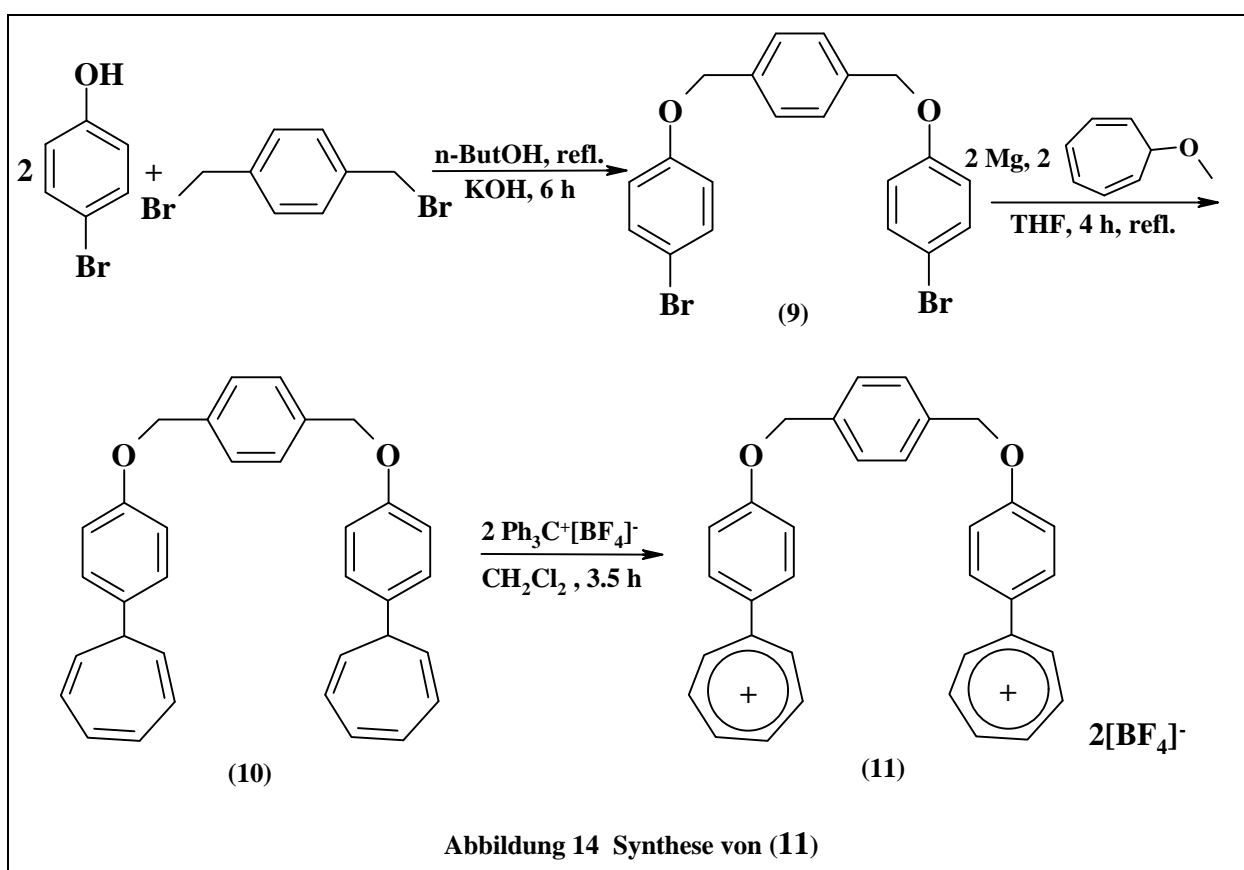
Das durch die Oxidation mit Triphenylmethyltetrafluorborat in Dichlormethan erhaltene 1,8-Bis[4-(cycloheptatrienyl)phenoxy]-3,6-dioxaoctan bis(tetrafluorborat) (5) (Abbildung 12) ist ein luftstabiler, orangefarbener Feststoff. Die Oxidation zum Tropyliumsalz geht mit einer drastischen Tieffeldverschiebung der Protonensignale am Siebenring einher. So befinden sich die α -Protonen nun bei 9.24 ppm und im ¹³C-NMR-Spektrum liegen die tertiären Kohlenstoffatome des Siebenrings bei 151.9, 152.3 und 152.8 ppm. Die Aromatisierung führt zu einer bathochromen Verschiebung im UV-Spektrum, verursacht durch den charakteristischen intramolekularen CT-Übergang.



In gleicher Weise verläuft die Synthese von 1,6-Bis[4-(cycloheptatrienylium)phenoxy]hexan bis(tetrafluoroborat) (8). Das in guten Ausbeuten durch Veretherung erhaltene 1,6-Bis(4-bromphenoxy)hexan (6) kann in die entsprechende Grignardverbindung überführt werden. Die Alkylierung mit 7-Methoxycycloheptatrien liefert 1,6-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]hexan (7), das durch nachfolgende Oxidation mit Triphenylmethyltetrafluoroborat in Dichlormethan fast quantitativ zum Bis(aryltropylium)salz (8) umgesetzt werden kann (Abbildung 13).



In gleicher Reaktionsfolge kann 1,4-Bis[(4-(cycloheptatrienyl)phenoxy)methyl]benzol Bis(tetrafluoroborat) (**11**) dargestellt werden. Die Veretherung liefert in guten Ausbeuten 1,4-Bis[4-(bromphenoxy)methyl]benzol (**9**). Die Umsetzung der Grignardverbindung von (**9**) mit 7-Methoxycycloheptatrien liefert 1,4-Bis[(4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy)methyl]benzol (**10**). Anschließende Oxidation mit Triphenylmethyltetrafluoroborat liefert glatt und in hohen Ausbeuten (**11**) als eine orangegelbe, luftstabile Verbindung (Abbildung 14).



1.5 Untersuchungen zur direkten Makrocyclisierung von Bistropyliumsalzen

1.5.1 Vorbemerkungen zur Makrocyclisierung

Die häufigste Verfahrensweise bei der Makrocyclisierung sieht eine Reaktionsführung nach dem Verdünnungsprinzip vor^{52,53}. Dabei werden die Komponenten in verdünnten äquimolaren Lösungen synchron in ein geeignetes Lösungsmittel eingetragen, was sich beispielsweise durch die Verwendung von Spritzenpumpen bewerkstelligen läßt. Turbulentes Rühren sorgt für eine schnelle Verteilung, wobei temporäre Konzentrationen von kleiner 10^{-4} mol / l erreicht werden sollten. Die Zutropfgeschwindigkeit hängt im wesentlichen von der Kinetik der Cyclisierungsreaktion ab, d.h. eine schnelle Umsetzung der Reaktanden ermöglicht höhere Zutropfgeschwindigkeiten. Prinzipiell geeignet sind daher Systeme mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, die zudem einen vollständigen und eindeutigen Ablauf der Reaktion aufweisen. Die Arbeitsweise verlangt also eine Konstanz des stöchiometrischen Verhältnisses der Reaktionspartner zu jedem Zeitpunkt der Reaktion.

Präparativ erfolgreiche Cyclisierungen mit bifunktionalen Edukten werden im ganz überwiegenden Teil nach ähnlichen Grundprinzipien durchgeführt, auf die in kurzer Weise noch einmal eingegangen werden soll.

Bei irreversibler Makrocyclisierung bifunktionaler Kettenmoleküle ist der fundamentale Parameter, der solche intermolekulare Prozesse charakterisiert, die effektive Molarität (EM_i)^{54,55,56}. Prinzipiell ist diese Größe bei irreversiblen Makrocyclisierungen über eine direkte kinetische Messung bestimmbar. Die Ermittlung effektiver Molaritäten ist jedoch in den Fällen, in denen eine reaktive Zwischenstufe auftritt, nicht möglich, da diese direkten kinetischen Messungen nicht zugänglich sind. Zur Ermittlung muß statt dessen die Ring- / Oligomerverteilung, sofern einer Analyse zugänglich, herangezogen werden. In einigen Einzelfällen konnten bei bekannten Cyclisierungen mit bifunktionalen Kettenmolekülen mittels kinetischer Kontrolle optimale Bedingungen bezüglich des Verhältnisses Oligomer / Makrocyclus berechnet werden⁵⁷.

Bei reversiblen Makrocyclisierungen bifunktionaler Kettenmoleküle ist, neben der effektiven Molarität, die Gleichgewichtskonstante die bestimmende Größe bezüglich der Produktverteilung Ring versus Oligomer. Theoretische Betrachtungen durch Jacobson und Stockmayer⁵⁸ führten zu dem Konzept der kritischen Monomerkonzentration. Nach dieser Theorie existiert für jede reversible Makrocyclisierung eine kritische Monomerkonzentration unter der das System nur cyclische Spezies aufweist. Ein neuerer, einfacher Zugang zu dieser Größe erlaubt es auch hier, optimale Cyclisierungsbedingungen zu ermitteln⁵⁹.

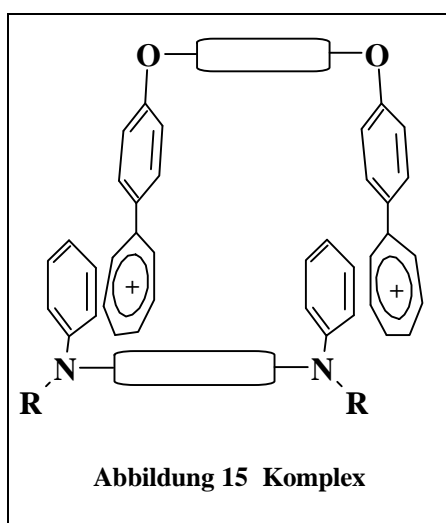
Eine weitere mögliche Reaktionsführung zur Optimierung der Ausbeute bei der Makrocyclisierung von bifunktionalen Kettenmolekülen eröffnet sich durch die Nutzung des Templat- oder Schabloneneffektes⁶⁰. Als Templat werden Metall-Ionen oder Neutramoleküle genutzt, die zu einer Komplexbildung mit einem der Edukte z.B. über Coulomb-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken oder CT-Wechselwirkungen führen. Das bifunktionale Kettenmolekül wird dadurch in eine für die Bildung eines bestimmten (meist cyclischen) Produkts geeignete Konformation gebracht. Generell können alle intermolekularen Kräfte, die bei Wirt-Gast-Komplexen auftreten, die Stabilisierung der notwendigen Binär- oder Ternärkomplexe bewirken.

Bei reversiblen Prozessen tritt hierbei ein thermodynamischer Templateffekt auf, über den durch das Templat das Produktgleichgewicht in eine gewünschte Richtung verlagert werden kann^{61,62}.

Der kinetische Templateffekt basiert auf der molekularen Organisation von Liganden um ein Templat herum. Durch die Wirkung des Templats als Koordinationszentrum wird dabei die Bildung von oligomeren oder polykondensierten Produkten weitgehend unterdrückt⁶³.

Eine templatgesteuerte Cyclisierung durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen aromatischer Bausteine gelang 1988 Hünig⁶⁴. Dieses Ergebnis, und die Eigenschaft von Tropyliumsalzen mit aromatischen Donatoren CT-Komplexe zu bilden^{37,38,65}, standen am Anfang der Überlegungen, auch hier einen Templateffekt im Vorfeld der Bindungsknüpfung zu nutzen.

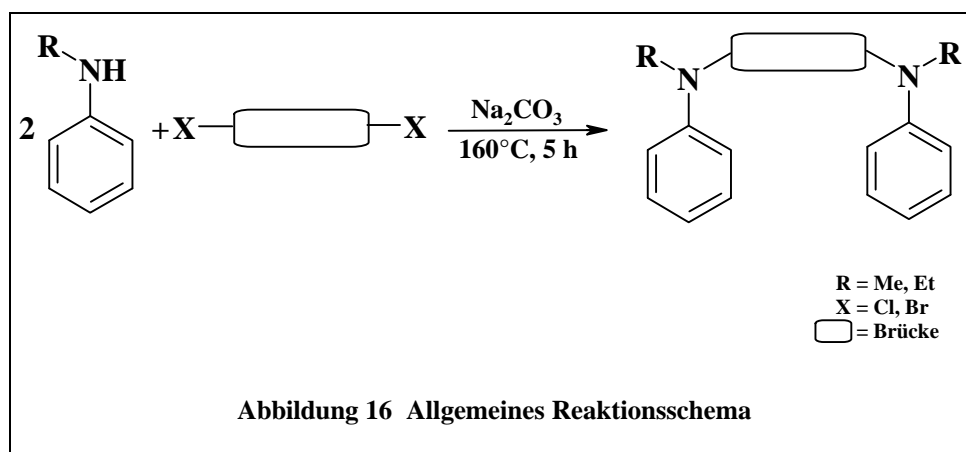
Anilin und seine Derivate sind prinzipiell gute Donatoren in CT-Komplexen, so daß eine Komplexbildung auch in diesem Fall erwartet werden konnte. Bekannt war auch die Umsetzung von Aryltropyliumsalzen mit aktivierten Aromaten (z.B. N,N'-Dimethylanilin), die in sehr guten Ausbeuten und mit hoher Selektivität zu einem 3,7-substituierten Cycloheptatrien führt⁴¹. Die Erwartung bestand daher darin, daß die Reaktion der aktivierten Aromaten mit dem Tropyliumsalz zuerst über einen Komplex als Zwischenstufe abläuft (Abbildung 15). Günstigenfalls sollte dann, durch eine der Cyclisierung geeignete Konformation des Komplexes, die Reaktion gesteuert werden können.



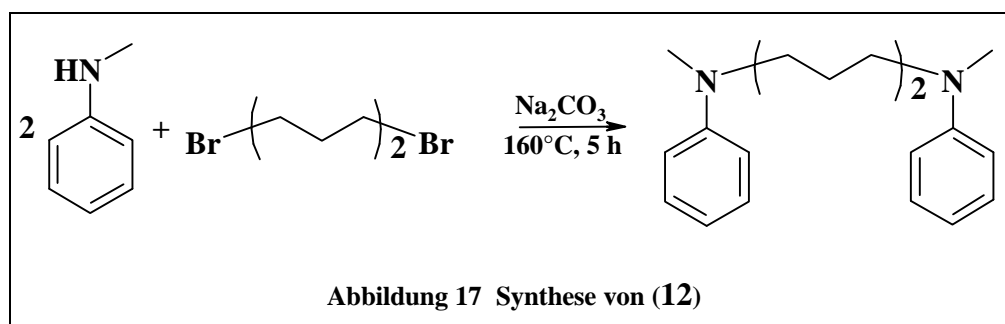
Durch die rasche Abreaktion der Tropyliumsalze ist eine Analyse der gebildeten CT-Komplexe nicht möglich. Das kurzfristige Auftreten einer tiefblauen Färbung der Reaktionslösung ist vermutlich auf die Bildung dieses Komplexes zurückzuführen. Die Reaktion ist nach bisherigen Erkenntnissen unter den gängigen Reaktionsbedingungen nicht reversibel, so daß die Möglichkeit, über eine Berechnung der kritischen Monomerkonzentration eine Optimierung hinsichtlich der Cyclisierungsausbeute zu erreichen, nicht in Betracht gezogen werden kann. Eine Berechnung der effektiven Molarität (EM_i), die bei irreversiblen Cyclisierungen zur Optimierung der Reaktionsführung herangezogen werden kann, ist aufgrund der auftretenden, reaktiven Zwischenstufe ebenfalls nicht möglich. Die Cyclisierungsbedingungen orientierten sich daher an bisherigen, erfolgreichen Makrocyclisierungen.

1.5.2 Synthese von N,N'-Alkylenbis(N-alkylanilinen)

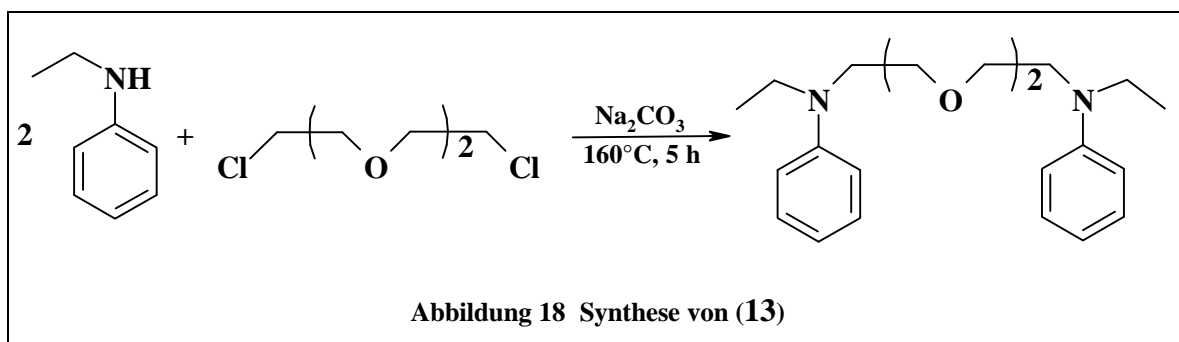
Für die Versuchsreihen zur direkten Makrocyclisierung (Weg B) von verbrückten Bistropyliumsalzen wurden insgesamt drei unterschiedlich verbrückte Anilinderivate synthetisiert. Im Zuge der Synthese wurde ein neuer, effektiverer Zugang zu diesen symmetrischen Bausteinen gefunden. So kann, durch einfaches Erhitzen einer Suspension von Natriumcarbonat in einer Mischung aus einem doppeltem Überschuß der entsprechenden Anilinderivate und dem benötigten Dihalogenuid auf 160°C, das symmetrische Amin in guten Ausbeuten erhalten werden (Abbildung 16).



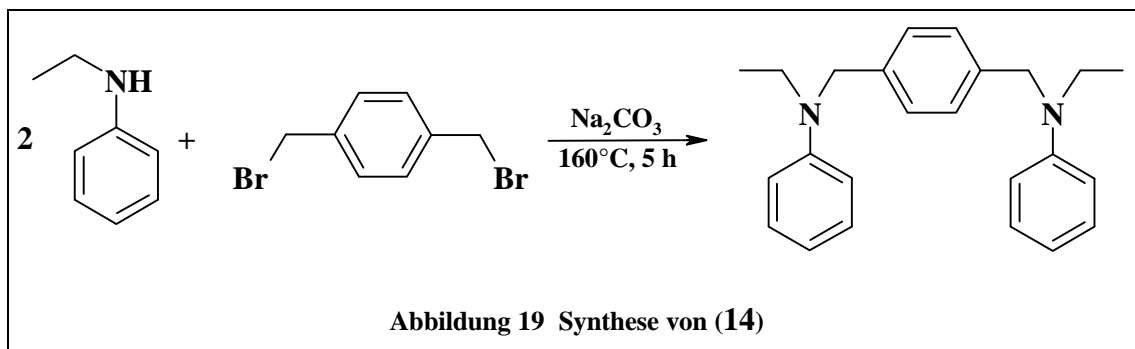
Das N,N'-Hexamethylenbis(N-methylanilin) (**12**) (Abbildung 17) besitzt eine sehr flexible Alkylkette als Brücke, die eine hohe konformative Beweglichkeit ermöglicht. Das ¹H-NMR-Spektrum und das Massenspektrum mit Molekülpeak und passender Fragmentierung, schließt die Bildung höher alkylierter Produkte aus.



In ebenfalls guter Ausbeute kann das N,N'-(3,6-Dioxaoctamethylen)bis(N-ethylanilin) (**13**) (Abbildung 18) erhalten werden. Auch hier kann durch die gewählten Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung die Bildung höherer Alkylierungsprodukte (Ammoniumsalze) zurückgedrängt werden, wobei trotzdem der Anteil des monoanilierten Produkts niedrig gehalten werden kann. Das Molekül hat über die Brücke eine hohe konformative Beweglichkeit, wobei eventuell auch eine für die Cyclisierung attraktive Vorzugskonformation vorliegen kann. Zudem kann gegebenenfalls ein Metall-Ion als Templat eingesetzt werden.



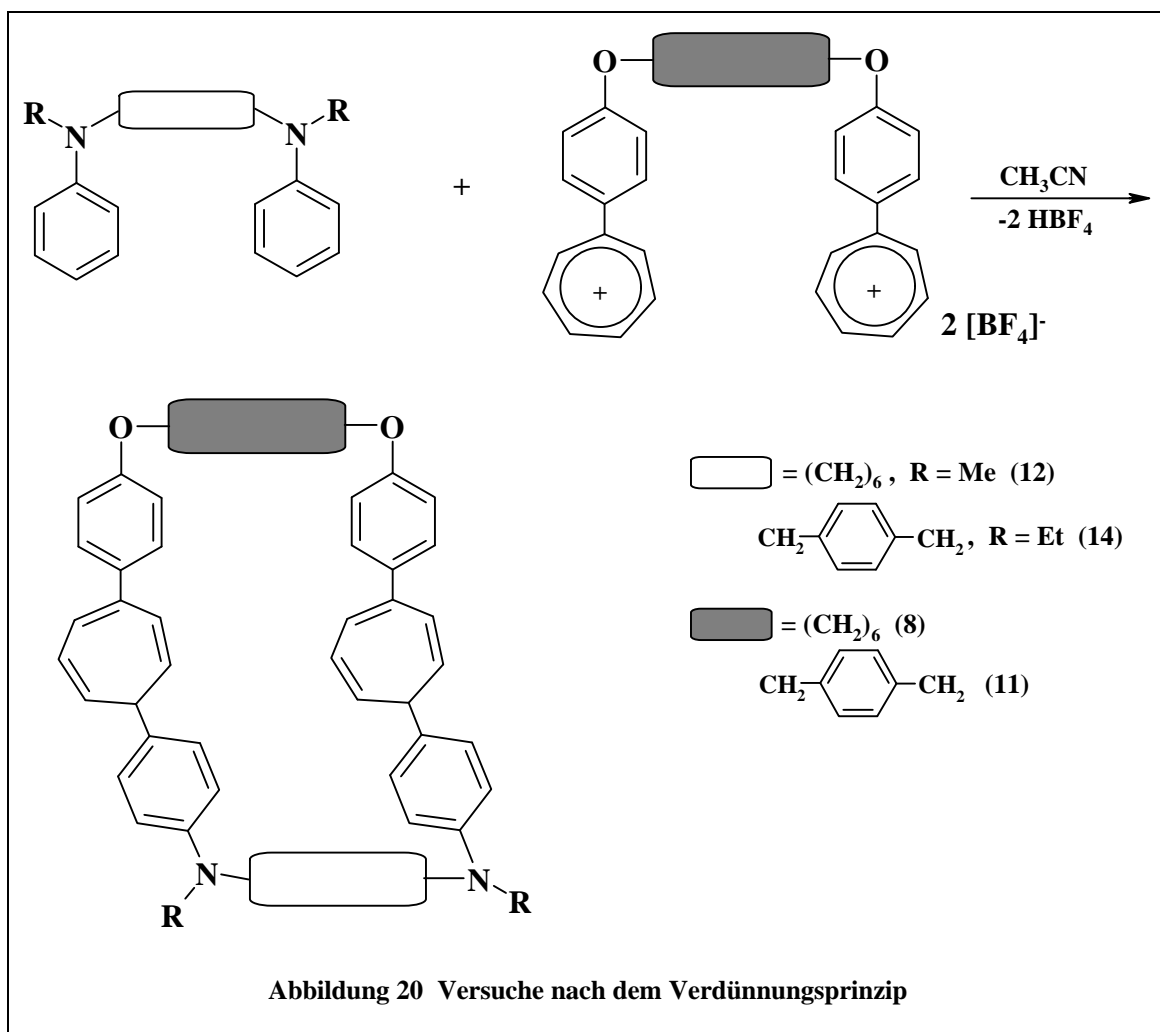
Eine konformativ starre Brücke weist das N,N'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis(N-ethylanilin) (**14**) auf (Abbildung 19). Die mögliche Bildung von Ammoniumsalzen wird auch in diesem Fall, durch die gewählten Versuchsbedingungen, weitestgehend verhindert. Das monoanilierte Zwischenprodukt, das in geringen Mengen ebenfalls anfällt, kann durch eine chromatographische Trennung entfernt werden.



1.5.3 Versuchsdurchführungen nach dem Verdünnungsprinzip

Durch die erfolgreiche Synthese der Bis(aryltrolyium)salze und der verbrückten, tertiären Anilinderivate bestand nun die Möglichkeit, über eine direkte Verknüpfung der beiden Komponenten, einen Makrocyclus zu erhalten.

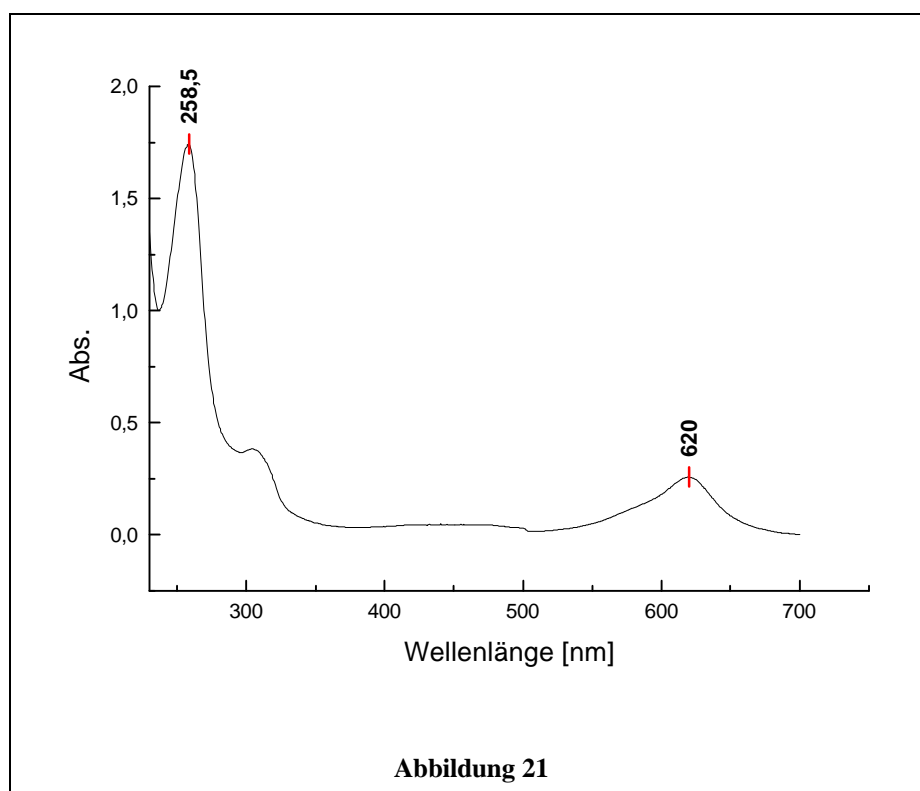
Anfängliche Versuche wurden dem Verdünnungsprinzip unterworfen (siehe Kapitel 1.5.1), in der Hoffnung, die Oligomerisierung und Polymerisierung der Ausgangssubstanzen zurückzudrängen. Als zusätzlicher Vorteil sollte die Fähigkeit beider Komponenten, miteinander CT-Komplexe zu bilden, genutzt werden (Abbildung 20).



Alle Versuche unter Ausnutzung des Verdünnungseffektes wurden unter Argonatmosphäre und mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden stöchiometrische Lösungen der Edukte (übliche Konzentrationen von ca. 5×10^{-3} mol/l) mit Hilfe einer Spritzenpumpe synchron in eine große Vorlage des Lösungsmittels eingebracht. Dabei wurde die Lösung kräftig gerührt (KPG-Rührer $> 700 \text{ min}^{-1}$) und fallweise erwärmt. Die Zutropfgeschwindigkeit der beiden Eduktlösungen lag im Bereich von 3-8 ml/h. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie konnte der Abbau der Bistropyliumsalze verfolgt werden. Zusätzlich konnte auch die Umsetzung des Anilinderivates durch Dünnschichtchromatographie verfolgt werden.

Für die Versuchsdurchführungen nach dem Verdünnungsprinzip wurden die Bis(aryl-tropylium)salze (**8**) und (**11**) sowie die verbrückten Anilinderivate (**14**) und (**12**) eingesetzt (Abbildung 20).

Bei allen Cyclisierungsversuchen tritt, kurz nach Beginn der Zugabe beider Komponenten, eine tiefblaue Farbe auf, die rasch wieder verschwindet. Die Farbe, die auch bei vergleichbaren Komplexen des Tropyliumions auftritt, läßt auf die anfängliche Bildung des CT-Komplexes schließen, der dann abreagiert⁶⁶. Eine Erfassung der Absorption ist mit stationären UV-VIS-Absorptionsmessungen nicht möglich. Mit fortschreitender Zugabe tritt eine all-

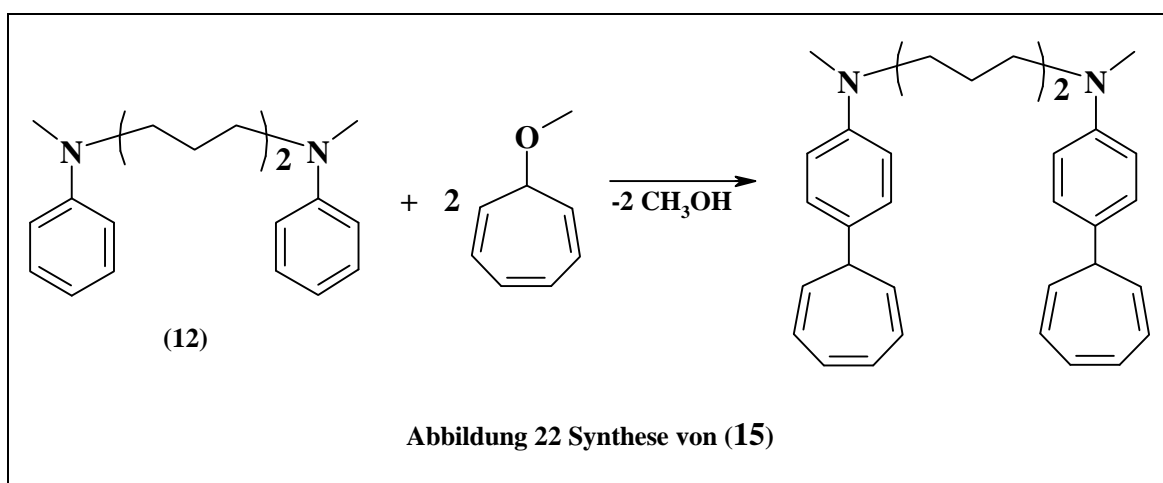


mähliche Grünfärbung der Reaktionslösung ein. Mittels UV-Spektroskopie untersuchte Stichproben zeigen den allmählichen Aufbau einer Bande bei 615 nm (Abbildung 21). Nach Beendigung der Reaktion wird basisch aufgearbeitet, wobei die grüne Färbung augenblicklich verschwindet.

Die Ergebnisse dieser Cyclisierungsversuche nach dem Verdünnungsprinzip und begleitende Untersuchungen lassen folgende Schlüsse zu:

Bis(aryltropylium)salze sind noch reaktiv genug für einen nukleophilen Angriff eines aktivierten Aromaten. Die Reaktion von (8) mit N,N'-Dimethylanilin führt in guten Ausbeuten zu einem eindeutigen Produkt (siehe Kapitel 1.6.1). Der rasche Abbau des Tropyliumsalzes kann mittels UV-VIS-Spektroskopie (bei ca. 435 nm in CH₃CN) und der Abbau des verbrückten Anilinderivates kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Der rasche Abbau zu Beginn der Versuchsdurchführung läßt auf eine Reaktion beider Edukte miteinander schließen.

Die verbrückten Aniline reagieren noch als aktivierte Aromaten. So kann die Umsetzung von (12) mit 7-Methoxycycloheptatrien erfolgreich durchgeführt werden, wobei das Aminophenylcycloheptatrien (15) entsteht (Abbildung 22).



Das in guten Ausbeuten erhaltene (15) liegt ausschließlich als 7-substituiertes Isomer vor, was an den Intensitäten und Signalformen der Ringprotonen in ¹H-NMR-Spektrum abgelesen werden kann. Das aromatische AA'XX'-System belegt die Bildung eines in para-Stellung substituierten Arylderivates.

Bei der Cyclisierung der verbrückten, elektronenreichen Aromaten mit den verbrückten Tropyliumsalzen entsteht im Laufe der Reaktion Tetrafluoroborsäure. Der Einfluß der Säure ist im Falle der Verdünnungsexperimente nicht eindeutig abschätzbar. Zumindest wird durch die Protonierung der Anilinderivate deren Fähigkeit, CT-Komplexe zu bilden, aufgehoben und damit ist eine über intermolekulare Wechselwirkungen unterstützte Makrocyclisierung behindert. So sind beispielsweise die in ihrer Reaktivität dem Tropyliumion vergleichbaren Diazoniumsalzen nicht mehr in der Lage, mit Arylammoniumsalzen zu reagieren. Cyclisierungsversuche in essigsaurer Umgebung zeigten, für die verbrückten Tropyliumsalze, jedoch noch eine hinreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Der Abbau des Bis(aryltropylium)salzes vollzog sich hier vergleichbar schnell wie bei Versuchen ohne Säurezusatz. Auch der Zusatz stärkerer Basen (Pyridin, DBU) oder der Einsatz von zwei Äquivalenten des Amins führten zu keiner merklichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Cyclisierungsausbeute.

Das allmähliche Auftreten einer Bande bei 620 nm in Dichlormethan deutet auf die Bildung eines bisarylsubstituierten Tropyliumsalzes. Die Bande des vergleichbaren 1-(4-Dimethylaminophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)tropylium tetrafluoroborats liegt bei 602 nm in Dichlormethan. Offensichtlich können bisarylsubstituierte Cycloheptatriene bereits durch Aryltropyliumsalze, wenn auch nur langsam, oxidiert werden. Diese Sekundärreaktion tritt dann auch für höher arylierte Cycloheptatriene auf⁴⁰. Prinzipiell wird die Oxidation zum Tropyliumion durch die Einführung zusätzlicher Arylsubstituenten an Cycloheptatrien begünstigt. Die Oxidation kann hierbei entweder über radikalische Zwischenstufen oder unter Hydridtransfer stattfinden.

Die zunächst entstandenen Bisarylcycloheptatriene (II) liefern mit noch nicht umgesetztem Aryltropyliumsalz (I) das Bis(aryltropylium)salz (III) und Arylcycloheptatriene. Das entstandene Bis(aryltropylium)salz (III) kann dann durch das Anilinderivat erneut substituiert werden und liefert ein triarylsubstituiertes Cycloheptatrien (IV). Durch erneute Oxidation von (IV) können so vernetzte polymere Strukturen entstehen (Abbildung 23).

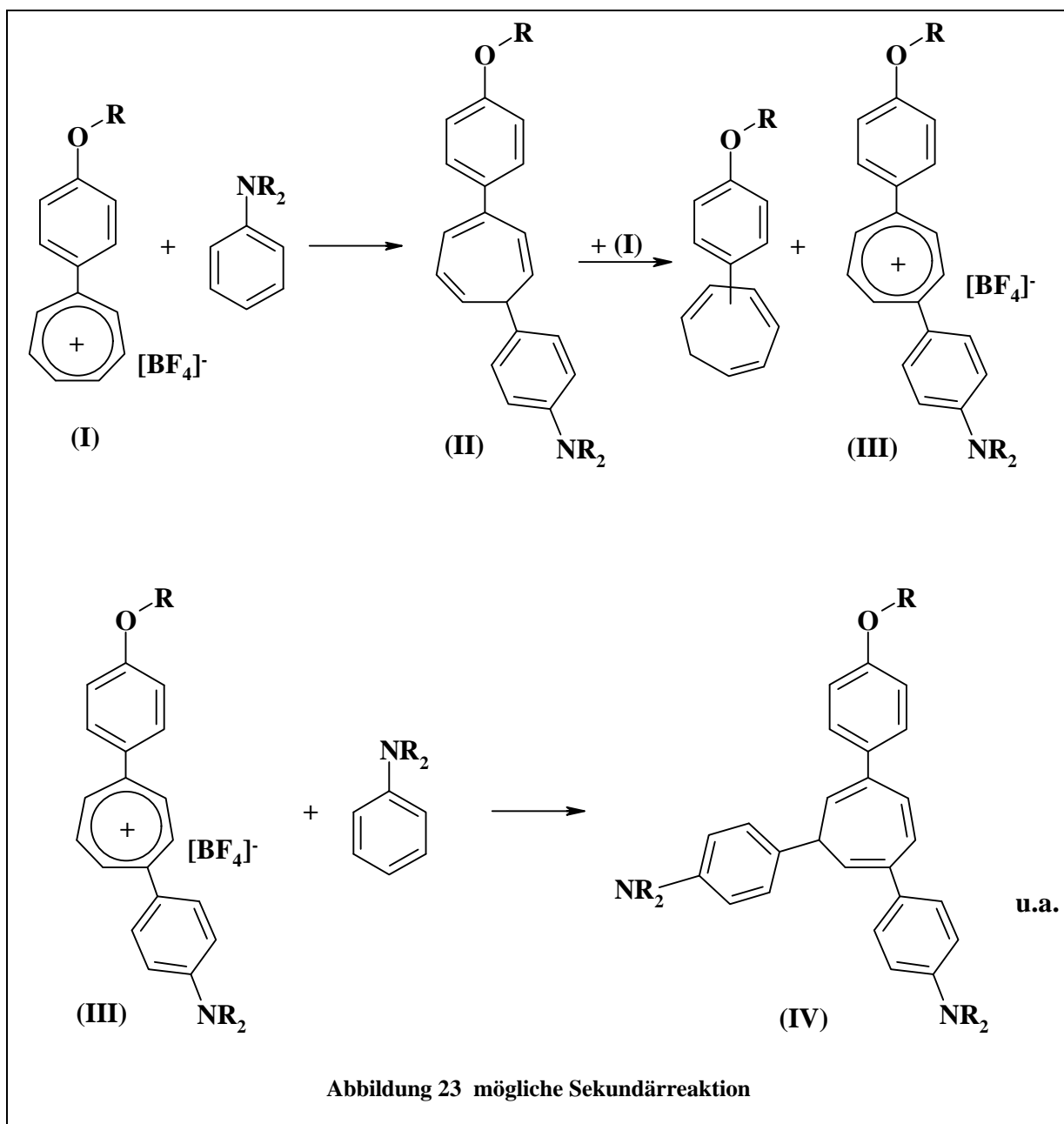
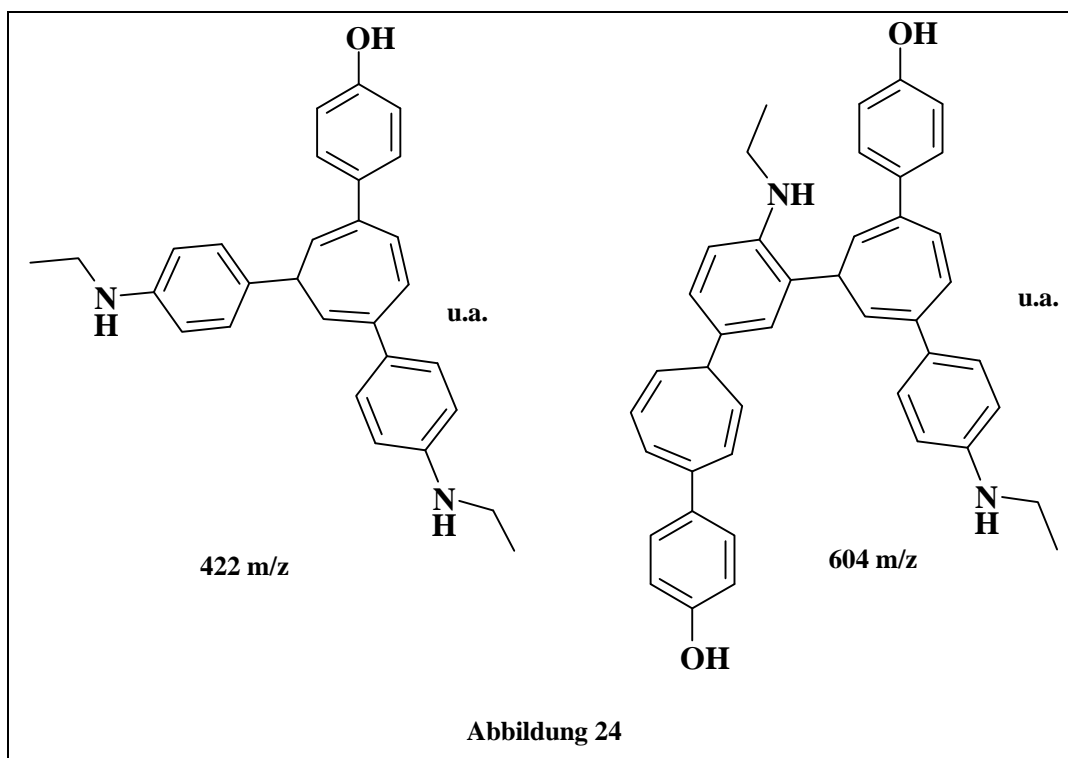


Abbildung 23 mögliche Sekundärreaktion

Bestätigung über das Vorliegen einer solchen Sekundärreaktion ergaben MS-Untersuchungen der Reaktionsprodukte einer Kupplung von 4-Hydroxyphenyltropylium tetrafluorborat und N-Ethylanilin (siehe Kapitel 1.6.2). Neben dem erwarteten Bisarylcycloheptatrien finden sich Spektren, die bei 422 m/z einen Molekülpeak für ein Triarylcycloheptatrien aufweisen, welches nur aus einem zwischenzeitlich gebildeten Bisaryltropyliumsalz entstanden sein kann (Abbildung 24).



Bei diesen Untersuchungen fanden sich auch Hinweise auf eine weitere mögliche Nebenreaktion. Neben der in der Literatur beschriebenen Reaktion der aktivierten Aromaten über die para-Position kann theoretisch auch ein Angriff über die ortho-Position erfolgen. So wurde ein Spektrum aufgenommen, das bei 604 m/z einen Molekülpeak für ein Kupplungsprodukt aus einem Bis(aryltropylium)salz und einem Bisarylcycloheptatrien entspricht (Abbildung 24). Ein Beleg für diese Nebenreaktion ist auch die erfolgreiche Isolierung des ortho-Nebenprodukts bei der Umsetzung von 7-Methoxycycloheptatrien mit Phenol. Das in sehr geringer Menge (< 1%) gebildete 2-Hydroxyphenylcycloheptatrien beweist, daß ein Angriff auf den Tropyliumkern auch über die ortho-Position erfolgen kann.

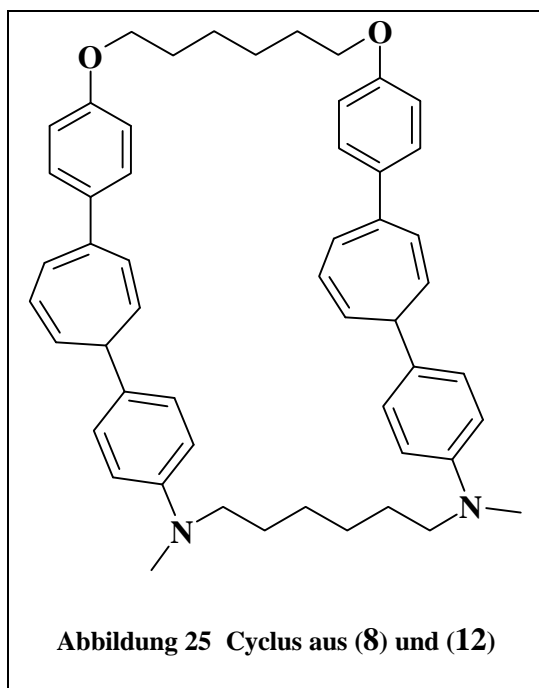
Die auf dem Wege einer basischen Aufarbeitung erhaltenen, festen Reaktionsprodukte zeigen immer einen kleineren Anteil schlecht löslicher und quellbarer Bestandteile. Hierbei handelt es sich vermutlich um polymere Reaktionsprodukte. Es sind hierbei zumindest noch teilweise Cycloheptatrieneinheiten vorhanden, was sich durch das Auftreten einer Bande bei ca. 615 nm im UV nach der Oxidation mit Tritylsalzen oder Tropyliumtetrafluorborat belegen läßt. Die Intensität der zum Cycloheptatrien gehörenden Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt zudem deutlich unter den Intensitäten der Signale der aromatischen und

Brückenkopfprotonen. Dies deutet ebenfalls auf die Anwesenheit höher substituierter Cycloheptatriene hin, die über die geschilderten Sekundärreaktionen gebildet werden können.

Als eine mögliche weitere Nebenreaktion kann die kationische Polymerisation auftreten. So wurde beispielsweise Cycloheptatrien erfolgreich als Polyen in Polymerisationen verwendet. Als Initiator kationischer Polymerisationen ist das nackte Tropyliumion bekannt. Trotz der für eine solche Nebenreaktion ungünstigen Bedingungen kann sie grundsätzlich zu der Bildung oligomerer und polymerer Produkte beitragen.

1.5.4 Ergebnis der Cyclisierung

LSI-MS-Untersuchungen eines durch mehrfache Chromatographie aufgereinigten Cyclisierungsprodukts aus (8) mit (12) belegen die Bildung des gewünschten Makrocyclus anhand des Molekülpeaks (Abbildung 25). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich die Methylenprotonen benachbart zum Stickstoff nun bei 3.33 ppm. Der olefinische Bereich zeigt eine für Cycloheptatriene typische Signallage und -struktur. Der Abbau des Tropyliumsalzes kann anhand des UV-Spektrums belegt werden und eine Bande bei 260 nm kann einem bis-arylsubstituierten Cycloheptatrien zugeordnet werden. Der uneinheitliche Schmelzpunkt und die typischen, verbreiterten Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Probe deuten jedoch noch auf das Vorhandensein größerer Mengen oligomerer Reaktionsprodukte hin. Die sehr geringe Ausbeute ($< 2\%$) ließ eine weitere intensive Bearbeitung nicht aussichtsreich erscheinen.



Letztendlich führen die Nebenreaktionen (Sekundärreaktionen, Polymerisation) zu einer Störung der Stöchiometrie der Reaktion und damit zu ungünstigen Cyclisierungsbedingungen. Eine Makrocyclisierung, mit der Bindungsbildung direkt am Siebenring und unter Ausnutzung des Verdünnungseffekts sowie möglicher Templateffekte, läßt sich daher nicht effektiv durchführen.

1.5.5 Andere Reaktionsbedingungen

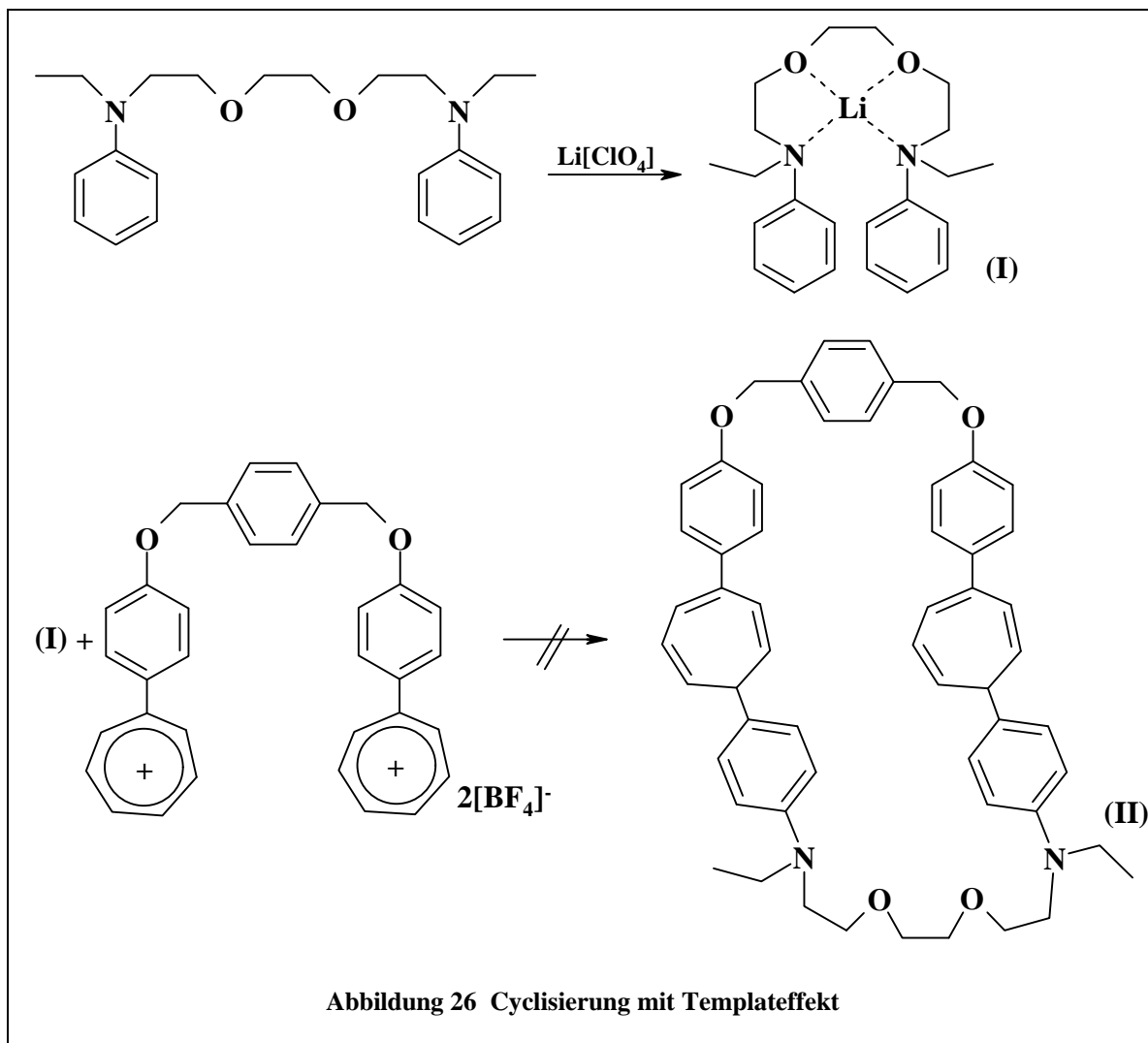
Werden die Bis(aryltropylium)salze mit verbrückten Anilinderivaten direkt und in hohen Konzentrationen miteinander umgesetzt, so tritt, neben der Erwärmung der Reaktionslösung, anfangs auch eine tiefblaue Färbung auf. Aus der dann nach kurzer Zeit grünen Lösung fällt ein unlöslicher, quellbarer, polymerer Feststoff an, der den überwiegenden Teil der Produkte darstellt. Lösliche Produkte zeigen bei NMR-Untersuchungen ihren oligomeren oder polymeren Charakter durch stark verbreiterte Signale. Das Fehlen eines scharfen Schmelzpunktes kann als weiterer Beleg für das Vorliegen eines heterogenen Polymerengemischs gedeutet werden. In MALDI-MS-Untersuchungen aufgereinigter Fraktionen der löslichen Anteile finden sich keine Molekülpeaks für cyclische Produkte. Daher ist eine Reaktionsführung ohne Zuhilfenahme des Verdünnungseffekts, allein unterstützt durch die CT-Wechselwirkung, nicht möglich.

Bei einer weiteren Variante der direkten Makrocyclisierung von Bis(aryltropylium)salzen mit verbrückten Anilinderivaten wurde mit einer Suspension des Tropyliumsalzes in einer hochverdünnten Lösung des Anilinderivates in Chloroform oder Dichlormethan gearbeitet. Die Hoffnung bestand darin, daß die Löslichkeit des CT-Komplexes deutlich größer ist und dieser dann in der hochverdünnten Lösung hinreichend schnell zum gewünschten, cyclischen Produkt abreagiert.

Der sich über mehrere Wochen hinziehende Abbau der Bis(aryltropylium)salze geht leider auch in diesem Fall mit dem langsamen Aufbau einer Bande bei ca. 615 nm einher. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zeigte zwar, daß der Anteil schwerlöslicher, hochpolymerer Produkte zurückgedrängt werden kann, jedoch überwiegt auch hier der offensichtlich oligomere Charakter der Reaktionsprodukte.

Eine weitere Möglichkeit der direkten Umsetzung von Tropyliumsalzen zu cyclischen Produkten ergab sich durch Ausnutzung des Templateffektes mit Alkaliionen (siehe Kapitel 1.5.1). Hierbei wurden das Bis(aryltropylium)salz (**11**) und das Anilinderivat (**13**) miteinander umgesetzt. Ausgenutzt werden sollte dabei die Möglichkeit von (**13**), mit kleinen Metall-Ionen Komplexe zu bilden, wie sie beispielsweise bei der Synthese zahlreicher Krone-

nether genutzt werden. Der so gebildete Komplex sollte im Idealfall nun eine Konformation aufweisen, die die Makrocyclisierung unterstützt (Abbildung 26).



Auch in dieser Versuchsreihe zeigt sich nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte deren überwiegend polymerer Charakter, durch stark verbreiterte Signale im ^1H -NMR-Spektrum oder das Fehlen eines scharfen Schmelzpunktes. Dieser Templateffekt kann daher offensichtlich nicht zur Optimierung der Cyclisierung genutzt werden.

Die oben geschilderten Versuchsergebnisse lassen die direkte Umsetzung verbrückter Tropyliumsalze zu cyclischen Produkten als wenig attraktiv erscheinen. Infolgedessen wurde ein schrittweiser Aufbau des Ringes angestrebt.

1.6 Untersuchungen zur sukzessiven Makrocyclisierung

Die zur Verfügung stehenden Bis(aryltropylium)salze sollten nach diesem Konzept zuerst mit einem aktivierten Aromaten in die offenkettigen Bisarylcyloheptatriene überführt werden (Abbildung 27). Anschließend daran sollte dann die Makrocyclisierung erfolgen.

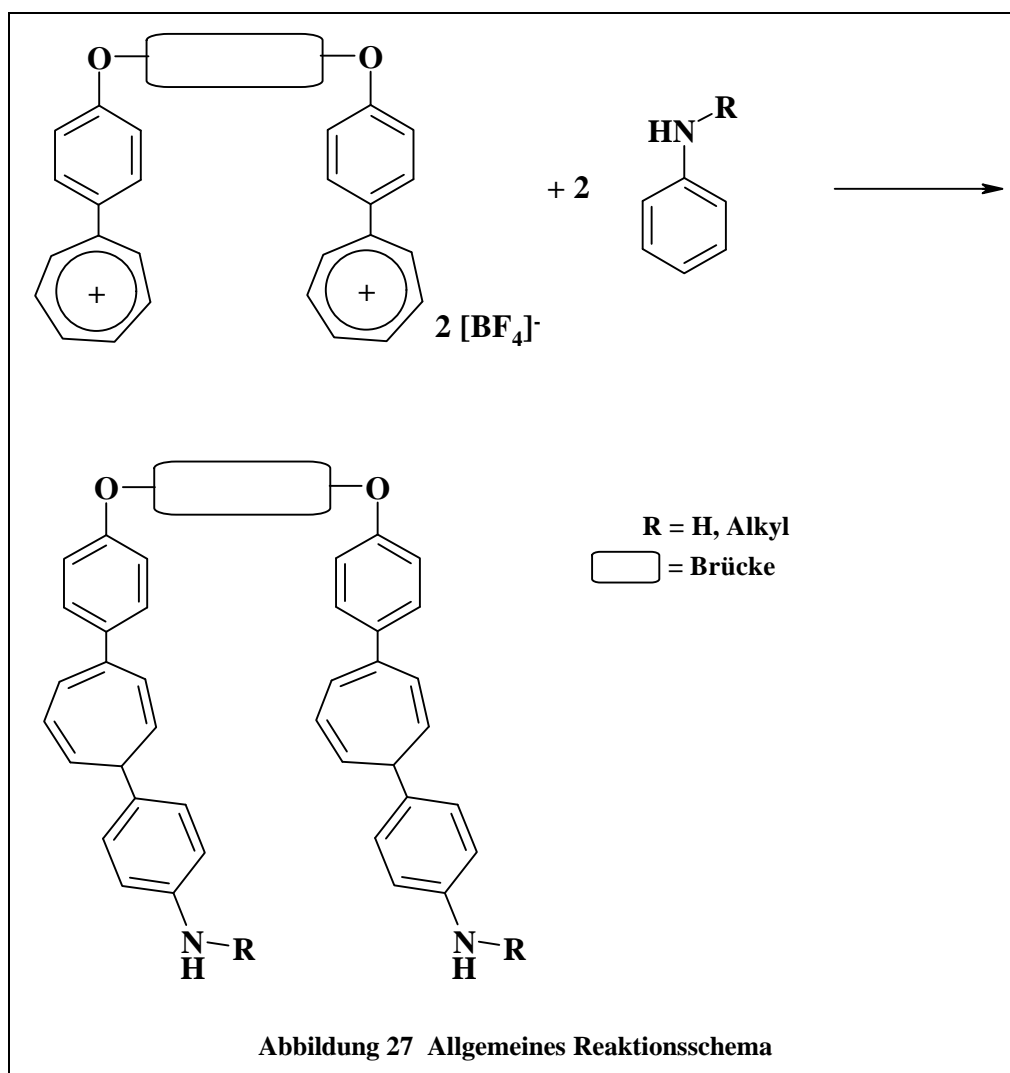


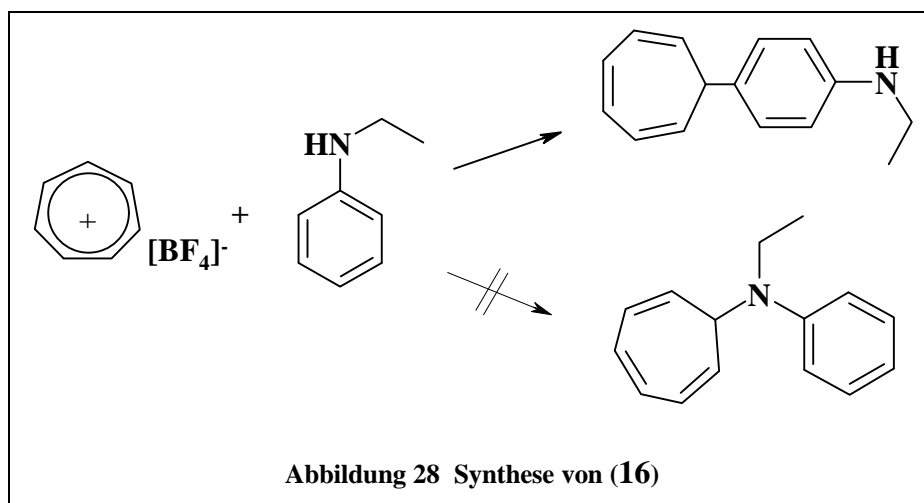
Abbildung 27 Allgemeines Reaktionsschema

Als Nucleophile wurden Anilin und verschiedene sekundäre Anilinderivate eingesetzt. Nach erfolgter Einführung des Substituenten sollte dann, über den Stickstoff, die Makrocyclisierung mit einem geeigneten, bifunktionalen Molekül erfolgen.

1.6.1 Voruntersuchungen zur Reaktivität und Selektivität

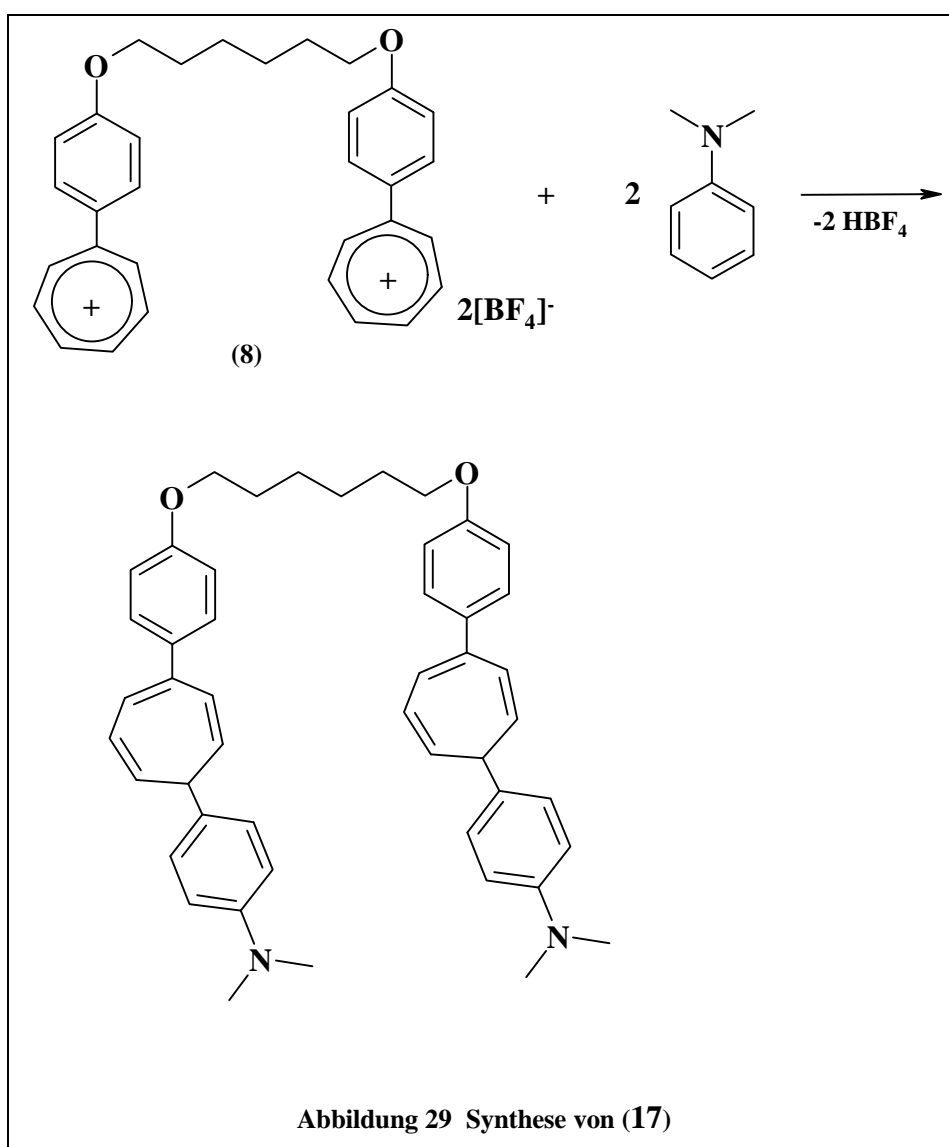
Das unsubstituierte Tropyliumion zeigt eine dem Benzoldiazoniumion vergleichbare Elektrophilie. Bekannt war, daß reaktive Aromaten, wie Phenole und Aniline, fast ausschließlich in para-Stellung Substitutionsreaktionen mit Tropyliumderivaten eingehen.

Demnach führt die Tropolidierung von Anilin in guten Ausbeuten zum 7-(4-Aminophenyl)cycloheptatrien⁴⁰. Ganz analoge Ergebnisse werden bei der Umsetzung von N-Ethylanilin mit Tropyliumtetrafluorborat gefunden (Abbildung 28). So zeigt das in guter Ausbeute erhaltene 7-(4-Ethylaminophenyl)cycloheptatrien (**16**) im ¹H-NMR-Spektrum ein charakteristisches AA'XX'-System. Die in ihrer Reaktivität vergleichbaren Diazoniumsalze zeigen als Nebenreaktion einen Angriff auf den Stickstoff unter Bildung eines Aryltriazens⁶⁷. Ebenso bekannt sind die Reaktionen von Tropyliumsalzen mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen die zur Bildung von Aminocycloheptatrienen führen. Es finden sich jedoch hier keine Reaktionsprodukte, die auf eine solche Nebenreaktion schließen lassen. Somit besitzen auch einfach N-alkylsubstituierte Aniline hinreichende Nucleophilie und Regioselektivität für einen Angriff auf den Tropyliumring.



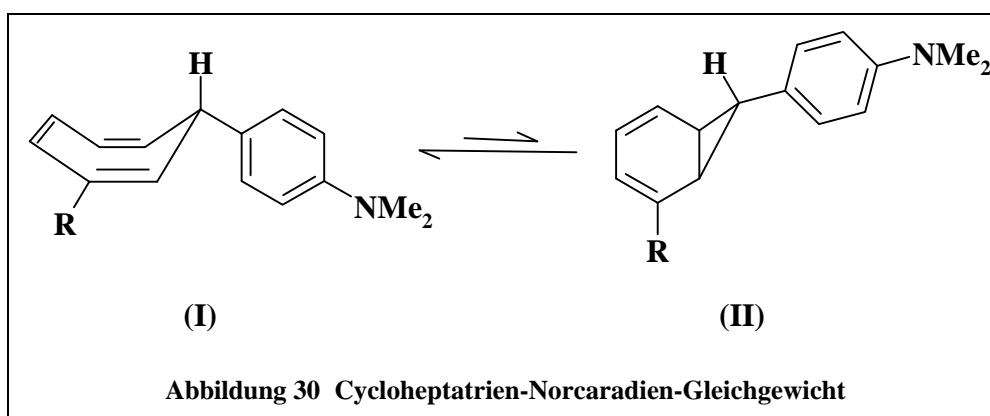
Bei der Umsetzung von Aryltropyliumsalzen mit tertiären Anilinen, wie N,N'-Dimethylanilin, wurden bisher nur 3,7-substituierte Produkte beschrieben⁴¹. Eine analoge Versuchsdurchführung zeigte auch bei dem Bis(aryltropylium)salz (**8**) die entsprechende Regioselektivität (Abbildung 29).

Das entstandene 1,6-Bis{4-[7-(4-dimethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}hexan (**17**) zeigt ein für alle 3,7-substituierten Bisarylcycloheptatriene charakteristisches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Es liegen für die beiden α -Protonen zwei getrennte Multipletts (dd) bei 5.56 und 5.48 ppm vor. Das dem Phenoxysubstituenten benachbarte β -Protonen ist ein klares Dublett (6.35 ppm), während das andere β -Proton bei 6.30 ppm als Multiplett (dd) erscheint. Das aliphatische Proton des Siebenrings liegt als Tripletts bei 2.77 ppm vor. Der Molekülpeak und die Fragmentierung im Massenspektrum belegen ebenso die Bildung von (**17**).



Es werden keine strukturellen Effekte auf die Valenztautomerie gefunden, die die im Gleichgewicht stehende Norcaradienstruktur begünstigen. Die Lage des aliphatischen Ringprotons bei 2.77 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet auf einen nur sehr geringen Anteil des im Gleichgewicht stehenden Norcaradiens bei Raumtemperatur. Das einfach substituierte 4-Dimethylaminophenylcycloheptatrien zeigt ein Signal bei 2.76 ppm, so daß der sterische Einfluß des 3-Substituenten am Bisarylcyloheptatrien vernachlässigt werden kann. Der ebenfalls schlechte π -Akzeptor 4-Methoxyphenylcycloheptatrien liegt bei Raumtemperatur ganz überwiegend als Cycloheptatrien vor⁶⁸. Durch die Aminogruppe in para-Stellung des an der 7-Position gebundenen Aromaten verringert sich die π -Akzeptorstärke nochmals und damit auch die das Norcaradien stabilisierende Triebkraft (Abbildung 30).

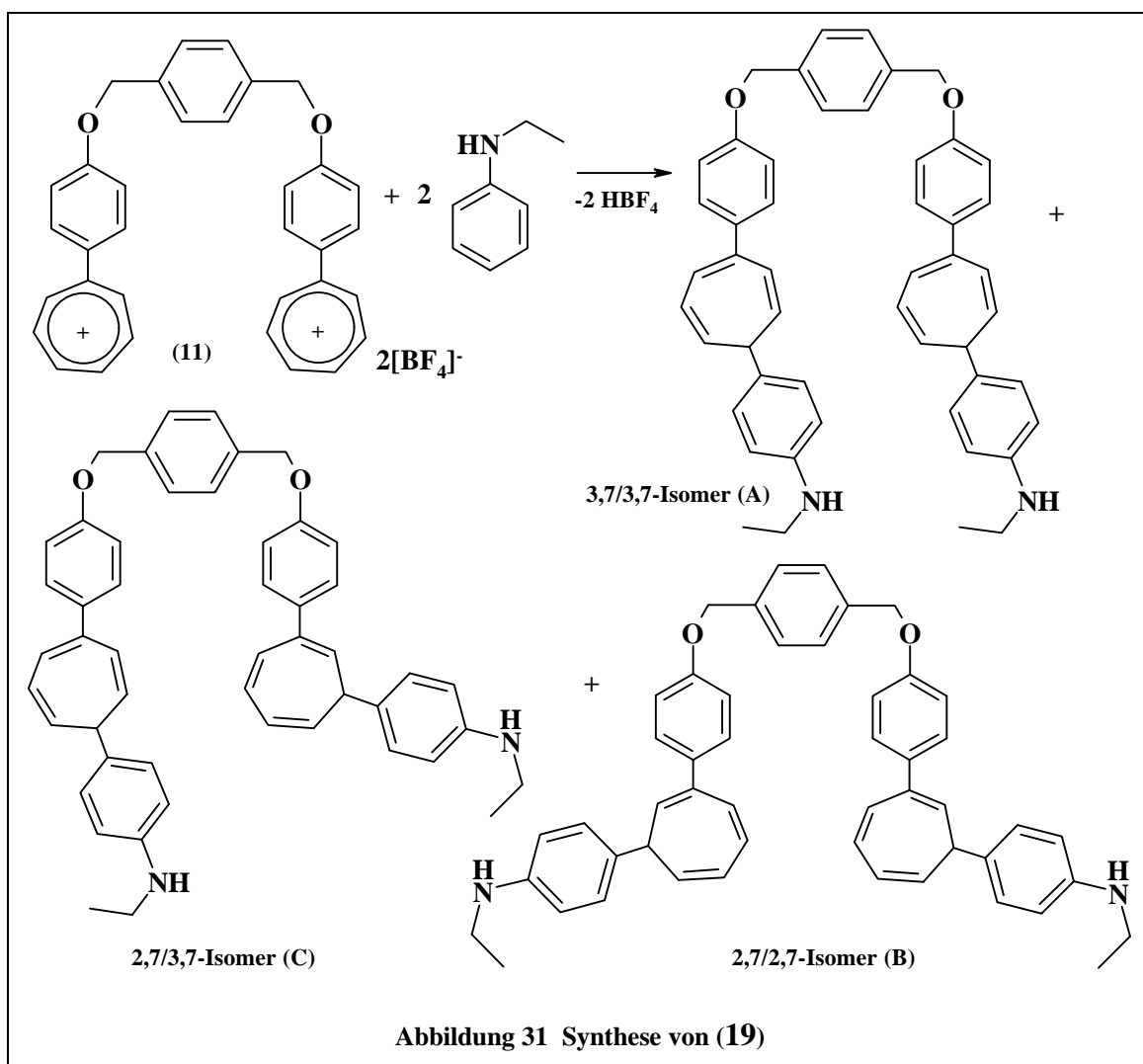
Vergleichbare Studien zeigen auch, daß die Arylgruppe an der 7-Position eine äquatoriale Lage im Cycloheptatrien (I) einnimmt und exo im Norcaradien (II) steht (Abbildung 30)⁶⁹.



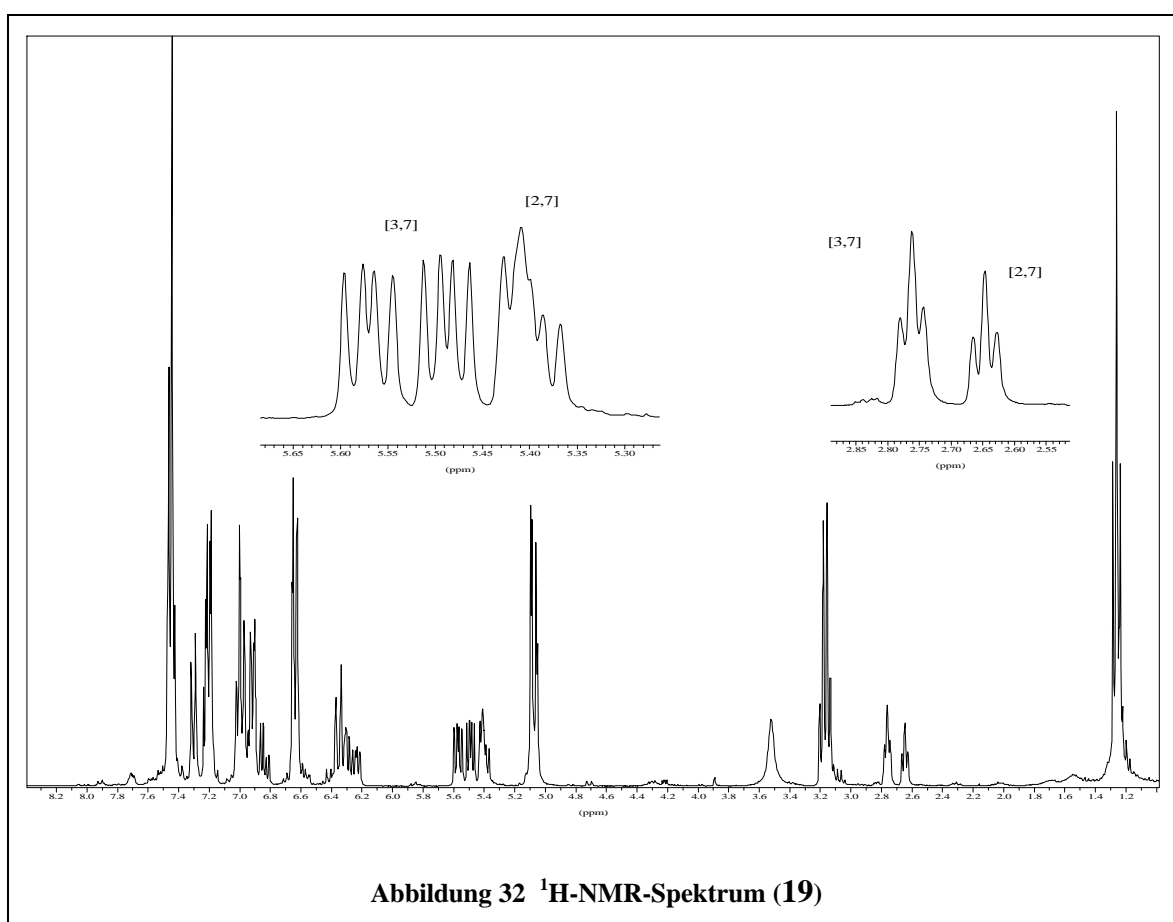
1.6.2 Regioselektivität bei der Umsetzung mit sekundären Anilinen

Eine vergleichbare Selektivität wurde nach diesen Vorversuchen auch bei der Umsetzung von Bis(aryltropylium)salzen mit Anilin oder N-Alkylanilinen erwartet.

Infolgedessen wurde beispielsweise das Tropyliumsalz (**11**) mit N-Ethylanilin zum Bisaryl-cycloheptatrien (**19**) umgesetzt (Abbildung 31). Überraschenderweise finden sich nach alkalischer Aufarbeitung der Reaktionslösung in dem Rohprodukt drei Regioisomere. Neben dem erwarteten 3,7/3,7-substituierten Cycloheptatrien (A) wird das 2,7/2,7-substituierte Cycloheptatrien (B) und das 3,7/2,7-substituierte Cycloheptatrien (C) gebildet (die Bezeichnungen (A), (B), (C) werden auch im folgendem für die Regioisomeren verwendet).

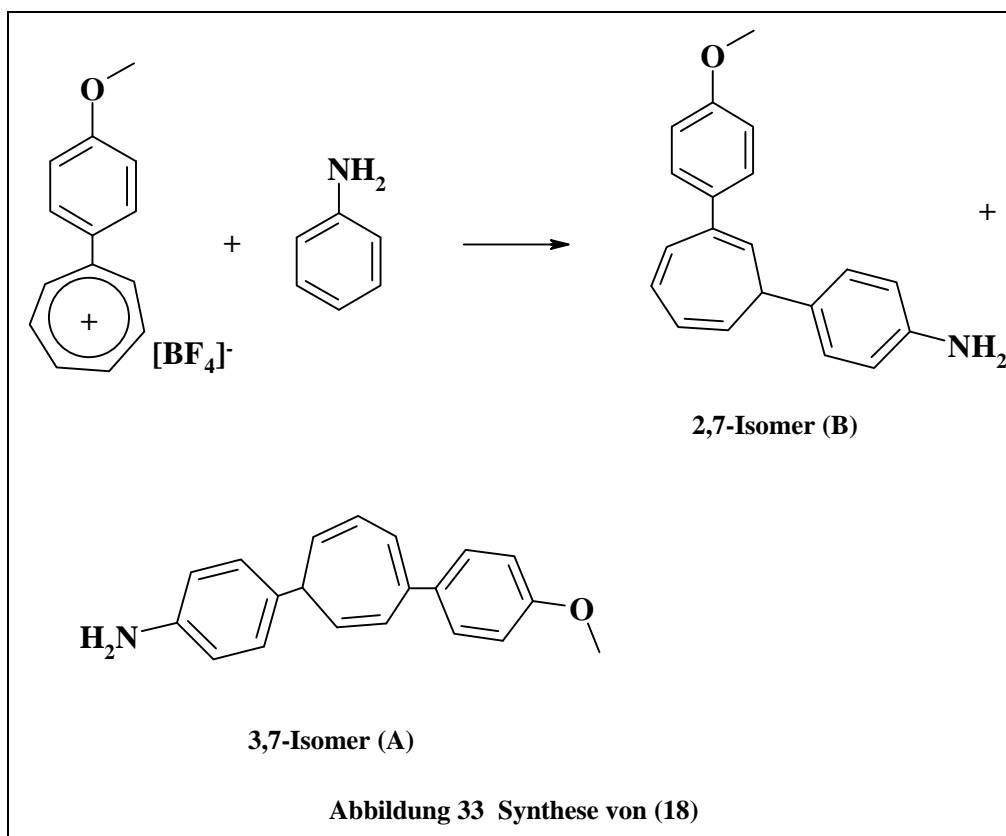


Zur Identifizierung der beiden möglichen Substituentenstellungen am Siebenring eignet sich besonders die NMR-Spektroskopie (Abbildung 32). So können die Protonensignale für das aliphatische Proton und die α -, β -, γ -Protonen am Siebenring im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum deutlich unterschieden werden. Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich nur zwei unterschiedlich substituierte Siebenringe identifizieren. Das Regioisomer (C), welches je eine Einheit der beiden möglichen Substituentenstellungen aufweist, hat im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum keine eigenen Signallagen.



Aus Intensitätsvergleichen der ^1H -NMR-Signale 3,7-substituierter und 2,7-substituierter Cycloheptatrieneinheiten kann ein Verhältnis von 1,5 : 1 zugunsten des 3,7-substituierten Produkts bestimmt werden. Das Regioisomer (A) kann durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden. Das verbleibende Reaktionsgemisch aus dem Regioisomeren (B) und (C) konnte nicht aufgetrennt werden. In diesem Gemisch liegt ein Überschuß an 2,7-substituierten Cycloheptatrieneinheiten vor, so das aus statistischen Überlegungen heraus indirekt auf die Bildung des Regioisomers (C) geschlossen werden kann.

Eingehendere Untersuchungen zu dem überraschenden Ergebnis dieses Versuches folgten. So stellte sich die Frage, ob die gezeigte Regioselektivität ein spezifisches Phänomen der Bis(aryltropylium)salze darstellt oder auch an anderen arylsubstituierten Tropyliumsalzen auftritt. Dazu wurde das 4-Methoxyphenyltropylium tetrafluorborat mit Anilin unter denselben Versuchsbedingungen zum bisarylsubstituierten Cycloheptatrien (**18**) umgesetzt (Abbildung 33).



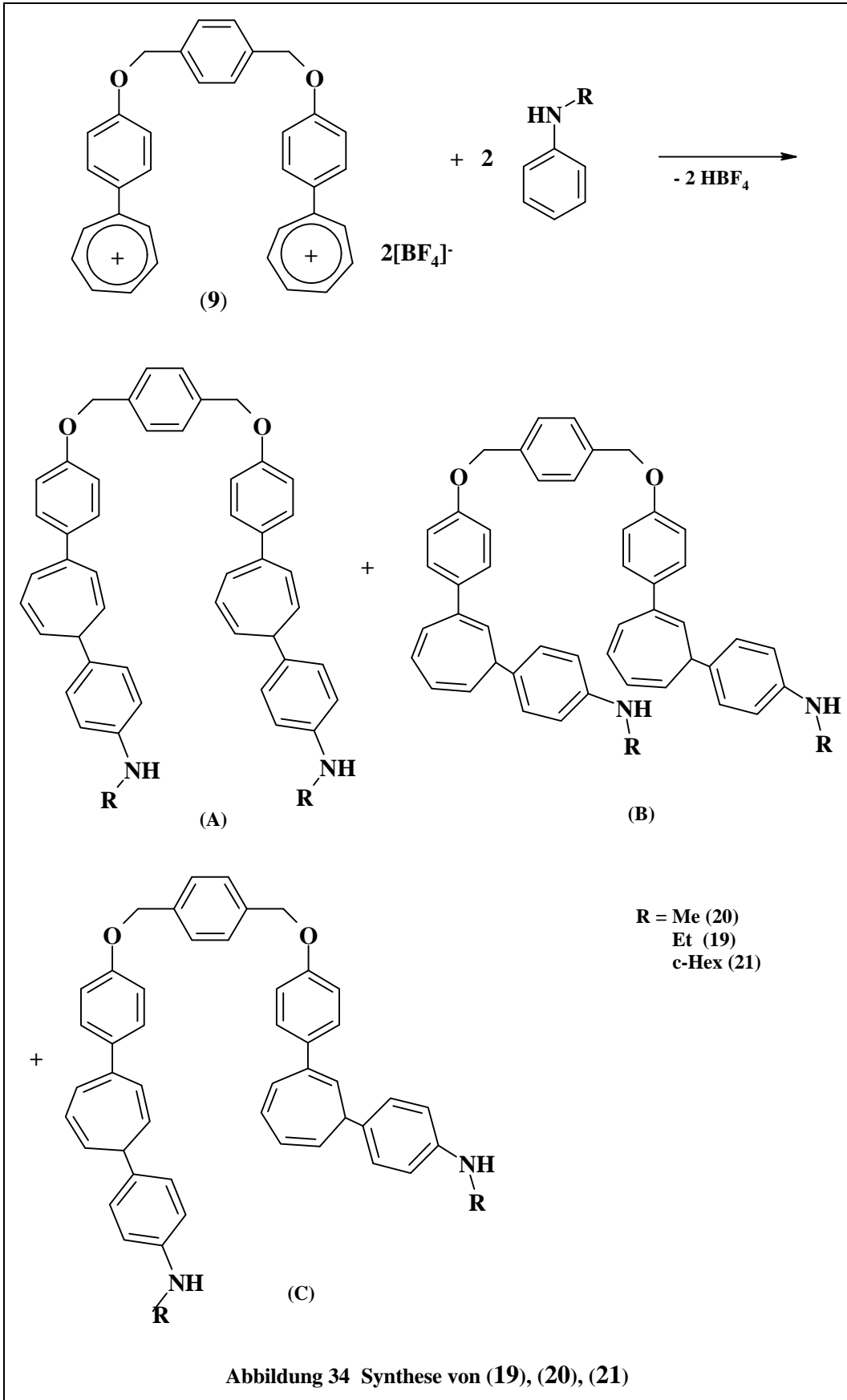
Eine Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums offenbart auch in diesem Fall die Bildung von zwei Regioisomeren im Verhältnis von ca. 1,3 : 1 zugunsten des 3,7-substituierten Cycloheptatriens (A). So liegt für das 7-(4-Aminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)cycloheptatrien (B) das ungesättigte Proton des Siebenringes mit 2.65 ppm leicht hochfeldverschoben gegenüber dem 3,7-Isomer (2.77 ppm) vor. Charakteristisch für (A) sind besonders die α -Protonen, die als getrennt voneinander liegende Multipletts (dd) bei 5.46 und 5.55 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vorliegen und die β -Protonen, deren eines Dublett bei 6.34 ppm für die benachbarte Lage des 4-Methoxyphenylrests spricht. Das 7-(4-Aminophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (A) kann durch Umkristallisation aus Cyclohexan als reines Regioisomer erhalten werden.

1.6.3 Sterischer Einfluß verschiedener sekundärer Aniline

Um den möglichen, sterischen Einfluß des Alkylrestes am Stickstoff auf die Regioselektivität zu untersuchen, wurden verschiedene N-alkylierte Aniline mit dem Bis(aryltropylium)-salz (**11**) umgesetzt. Angefangen vom N-Methylanilin zum N-Ethylanilin und N-Cyclohexylanilin wurde ein immer voluminöserer Rest eingeführt (Abbildung 34).

Die Umsetzungen verlaufen in moderaten Ausbeuten. In allen Fällen tritt ein nukleophiler Angriff in β - und γ -Position zum Substituenten ein. Bedingt durch die Bifunktionalität der Moleküle werden jeweils drei Regioisomere gebildet, in denen die Arylsubstituenten zueinander [3,7]/[3,7] (A), [2,7]/[2,7] (B) oder [3,7]/[2,7] (C) stehen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann der Bereich des Cycloheptatriengerüsts aufgegliedert werden in die beiden Teilspektren der symmetrisch substituierten Regioisomeren (A) und (B). Für das [3,7]/[2,7]-Bis-arylcycloheptatrien (C) werden keine eigenen Signallagen für die betreffenden Protonen gefunden. Damit können die Verhältnisse der Bildung von 2,7- und 3,7-substituierten Produkten durch den Intensitätsvergleich der α -, β -Protonen und des aliphatischen Ringprotons ermittelt werden. Durch Umkristallisation kann in den meisten Fällen das Regioisomer (A) erhalten werden. Das verbleibende Reaktionsgemisch aus Regioisomer (B) und (C) kann aufgrund des sehr ähnlichen Laufverhaltens in der Chromatographie und dem ähnlichen Löslichkeitsverhalten nicht aufgetrennt werden.

Das 1,4-Bis{[4-(7-(4-methylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]methyl}benzol (**20**) (A) zeigt in seinem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die typische Struktur und Lage der α -Protonensignale bei 5.49 und 5.56 ppm. Gut abgegrenzt dazu liegen die α -Protonensignale beim 1,4-Bis{[4-(7-(4-methylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl)phenoxy]methyl}benzol (B) als Multipllett bei 5.40 ppm vor. Über einen Vergleich der Intensitäten dieser beiden Gruppen kann ein Bildungsverhältnis von ca. 1 : 1 ermittelt werden.



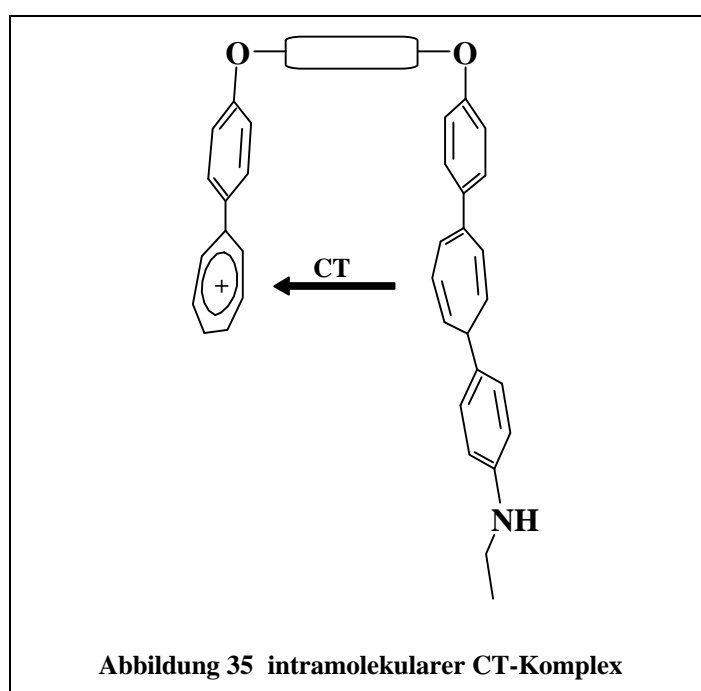
Bei der Umsetzung von **(11)** mit N-Ethylanilin wird ein Verhältnis der Regioselektivität von ca. 1,3 : 1 zugunsten des 3,7-Bisarylcycloheptatriens ermittelt. Das 1,4-Bis{[4-(7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]methyl}benzol (**19**) (A) kann durch fraktionierte Kristallisation als reines Regioisomer erhalten werden. Das AA'XX'-System im ¹H-NMR-Spektrum am eingeführten Aromaten belegt den Angriff über die para-Position des Aromaten. Die 3,7-Substitution des Siebenrings wird durch die Lage und Form der Signale für die α- und β-Protonen, sowie des aliphatischen Protons im ¹H-NMR-Spektrum bestätigt.

Das sterisch deutlich anspruchsvollere N-Cyclohexylanilin zeigt in der Reaktion mit dem Tropyliumsalz (**11**) ein Verhältnis der 3,7- zur 2,7-Substitution von ca. 1,5 : 1. Durch Umkristallisation kann auch in diesem Fall das reine 1,4-Bis{[4-(7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]methyl}benzol (**21**) (A) erhalten werden. Signifikant ist auch hier das Dublett bei 6.34 ppm für das dem Arylsubstituenten benachbarte β-Proton im ¹H-NMR-Spektrum. Im IR-Spektrum untermauert die verstärkte Absorption im Bereich der C-H Valenzschwingungen bei 2924 cm⁻¹ und 2850 cm⁻¹ die Gegenwart des Hexylrests.

Die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten am Stickstoff zeigt nur einen geringen Einfluß auf die Regioselektivität des nukleophilen Angriffs. So erhöht sich das Verhältnis der beiden möglichen Bisarylcycloheptatrieneinheiten von 1 : 1 beim N-Methylanilin auf 1,5 : 1 beim N-Cyclohexylanilin zu Gunsten des 3,7-substituierten Cycloheptatriens. Der nukleophile Angriff über die para-Position des Aromaten wird also offensichtlich nicht durch die relativ weit entfernten Alkylsubstituenten am Stickstoff beeinflusst. Die unerwartete 2,7-Substitution muß daher andere Gründe haben.

1.6.4 Sterischer Einfluß der Brücke

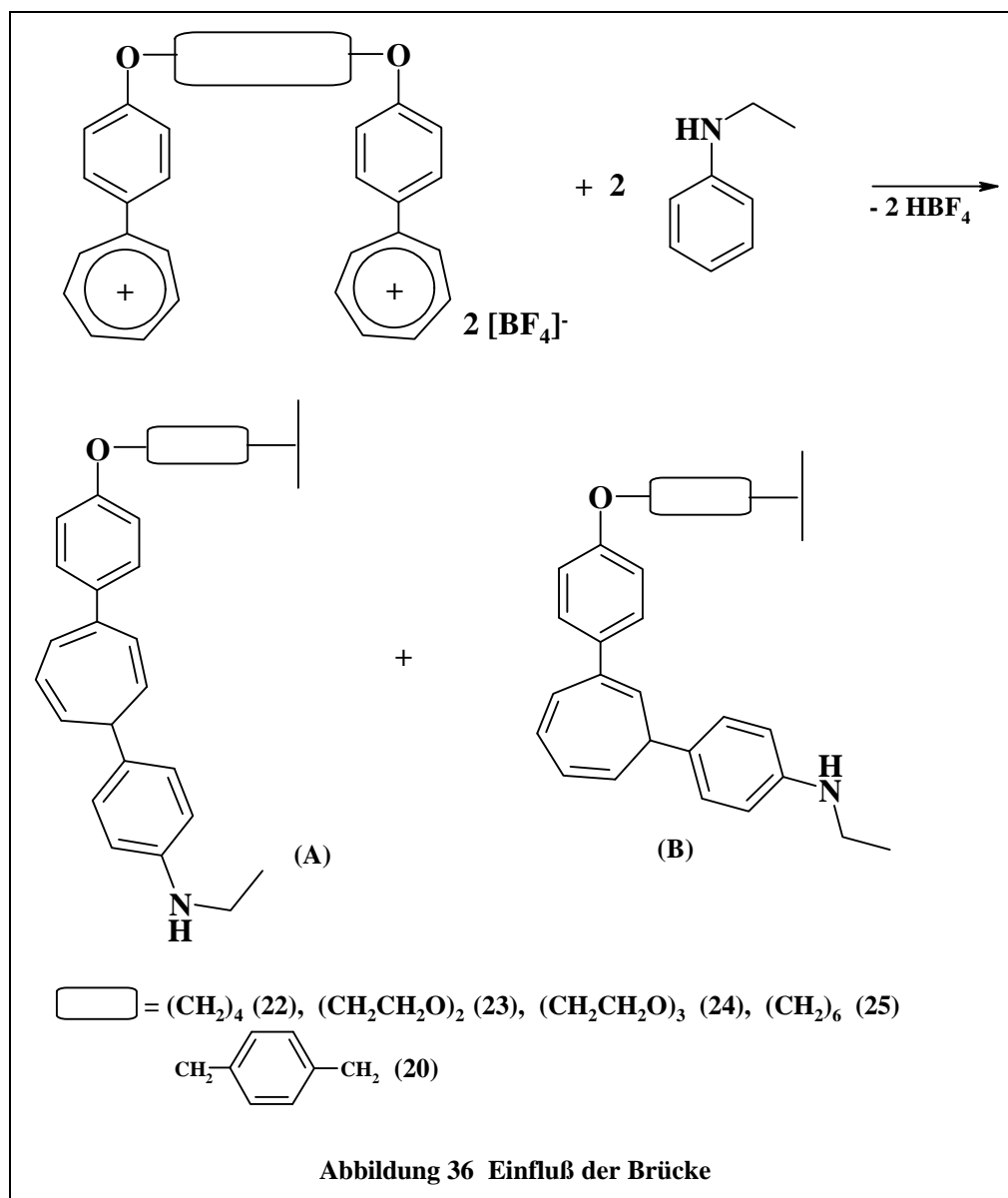
Um mögliche, wechselseitige Einflüsse der beiden Aryltropyliumeinheiten auf die Regioselektivität zu erkennen, wurden verschiedene Brücken eingebaut. Dabei wurde die konformative Beweglichkeit durch die Wahl kürzerer oder starrer Kettenglieder eingeschränkt, um die Bildung möglicher intramolekularer CT-Komplexe in einfach tropilidierten Zwischenstufen zu erschweren (Abbildung 35). Hierbei sollte der mögliche elektronische und sterische Einfluß einer solchen Zwischenstufe auf die Regioselektivität erfaßt werden.



Untersucht wurden insgesamt fünf verschieden verbrückte Tropyliumsalze (Abbildung 36). Unter gleichen Versuchsbedingungen wurde mit N-Ethylanilin versetzt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte konnten dann, anhand der Intensitäten der α -, β -Protonen und des aliphatischen Ringprotons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in ihrer Regioselektivität verglichen werden.

Die Umsetzung erfolgt in allen Versuchen in moderaten Ausbeuten. Durch Umkristallisation können die Regioisomeren (A) mit [3,7]/[3,7]-Stellung der Substituenten am Siebenring isoliert oder stark angereichert werden, so daß eine eindeutige Zuordnung der Signale im Rohspektrum möglich ist. So sind in allen Fällen die Signale für die α -, β - und γ -

Protonen und das aliphatische Proton am Siebenring der 3,7-substituierten Cycloheptatriene (A) tieffeld verschoben gegenüber dem 2,7-substituierten Cycloheptatrienen (B). Dies kann als Indiz für eine insgesamt günstigere Konjugation des Alkoxyphenylsubstituenten mit dem π -System des Cycloheptatriens gedeutet werden.

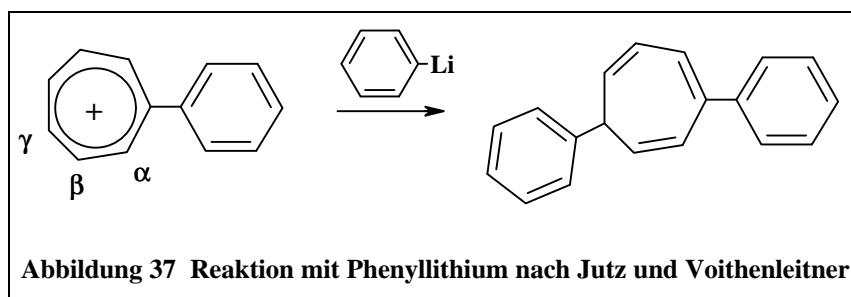


Die gefundenen Regioselektivitäten liegen alle in dem Bereich eines 1,3 - 1,5fachen Überschusses des 3,7-Bisarylcycloheptatriens. Wechselwirkungen, analog den in der Literatur beschriebenen intramolekularen CT-Komplexen zwischen dem Tropyliumion und aromatischen Resten, scheinen daher keine Rolle zu spielen^{33,35}. Sterische Einflüsse durch die

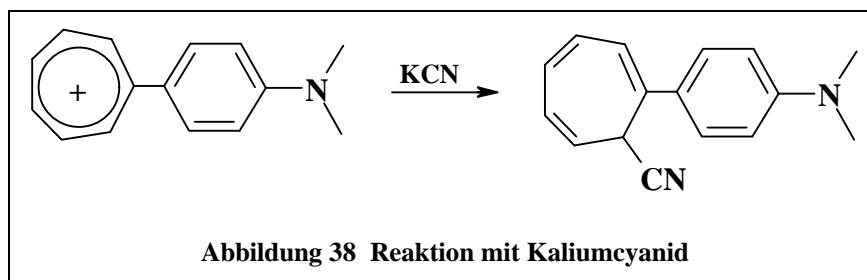
Verschiedenartigkeit der Brücken haben ebenso keinen Einfluß auf die Selektivität, da sie offensichtlich zu weit weg sind vom reaktiven Tropyliumkern.

1.6.5 Andere Nukleophile

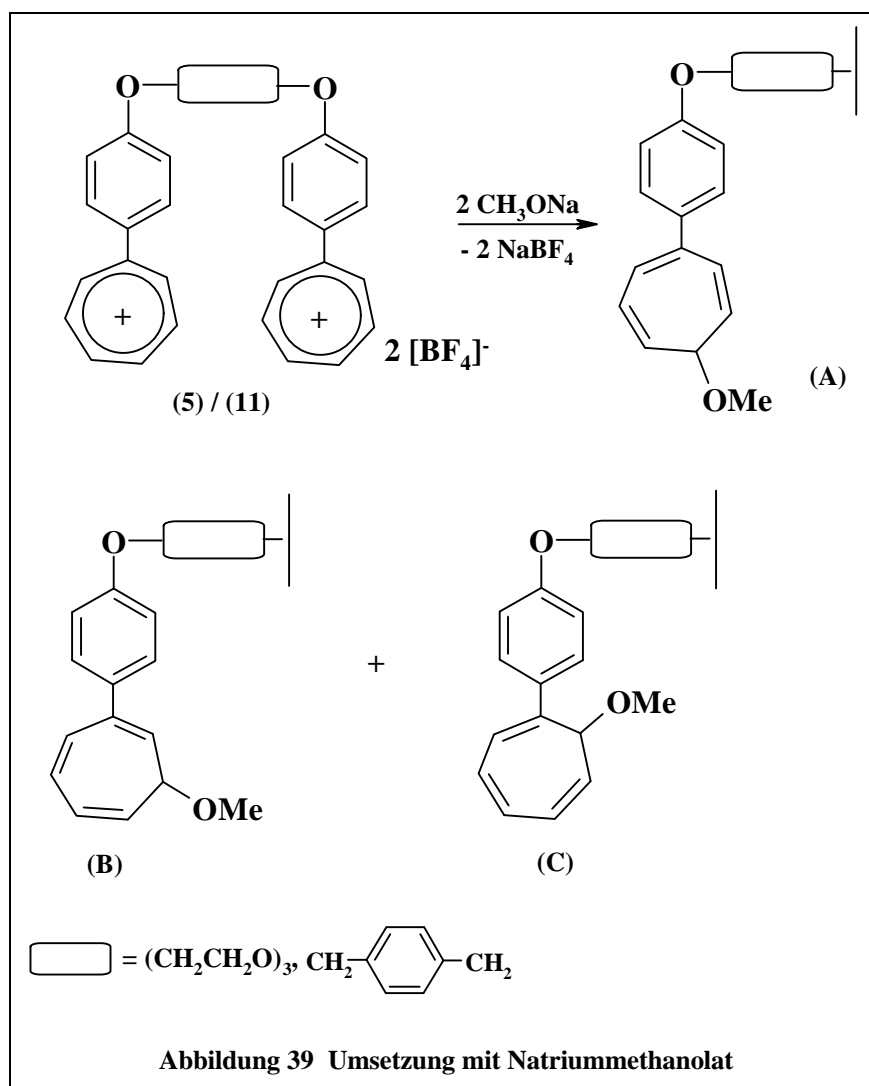
Zur Deutung der Exklusivität der Reaktion von Aryltropyliumsalzen mit N,N'-Dimethylanilin oder mit Phenylmagnesiumbromid sind HMO-Rechnungen herangezogen worden^{40,70}. Demnach tritt ein Minimum der π -Elektronendichte an den Positionen α und γ des Tropyliumkerns auf. Zudem führt eine Unterbrechung der Konjugation an diesen Stellen nach C. Jutz und F. Voithenleitner zu Restgebilden maximaler Resonanz⁴⁰. Sterisch gehindert soll der Angriff aromatischer Nukleophile über Position α sein, so daß letztendlich nur das 3,7-substituierte Bisarylcycloheptatrien gebildet werden kann (Abbildung 37).



Werden kleine Nukleophile wie Cyanid eingesetzt kommt es zu einer bevorzugten Bildung von 1,7-substituierten Produkten, wobei diese Position HMO-theoretisch als prädestiniert ausgewiesen ist (Abbildung 38)⁴¹.



Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden die Bis(aryltropylium)salze **(5)** und **(11)** mit dem wenig raumerfüllenden Natriummethanolat als Nukleophil umgesetzt (Abbildung 39). Die Einführung des Methoxysubstituenten am Cycloheptatrien kann zu einer synthetisch nutzbaren Zwischenstufe auf dem Weg zum Makrocyclus führen, wenn eine genügend hohe Selektivität des nukleophilen Angriffs gegeben ist. Analog der Darstellung arylsubstituierter Cycloheptatriene sollte dann die Methoxygruppe durch einen weiteren Arylsubstituenten ersetzt werden können. Neben der dann gelösten Problematik der Regioselektivität könnte dieser Ether zu einer direkten Cyclisierung mit verbrückten, elektronenreichen Aromaten genutzt werden, ohne daß die Gefahr der Oxidation der Reaktionsprodukte durch Tropyliumsalze besteht (siehe Kapitel 1.5.3).

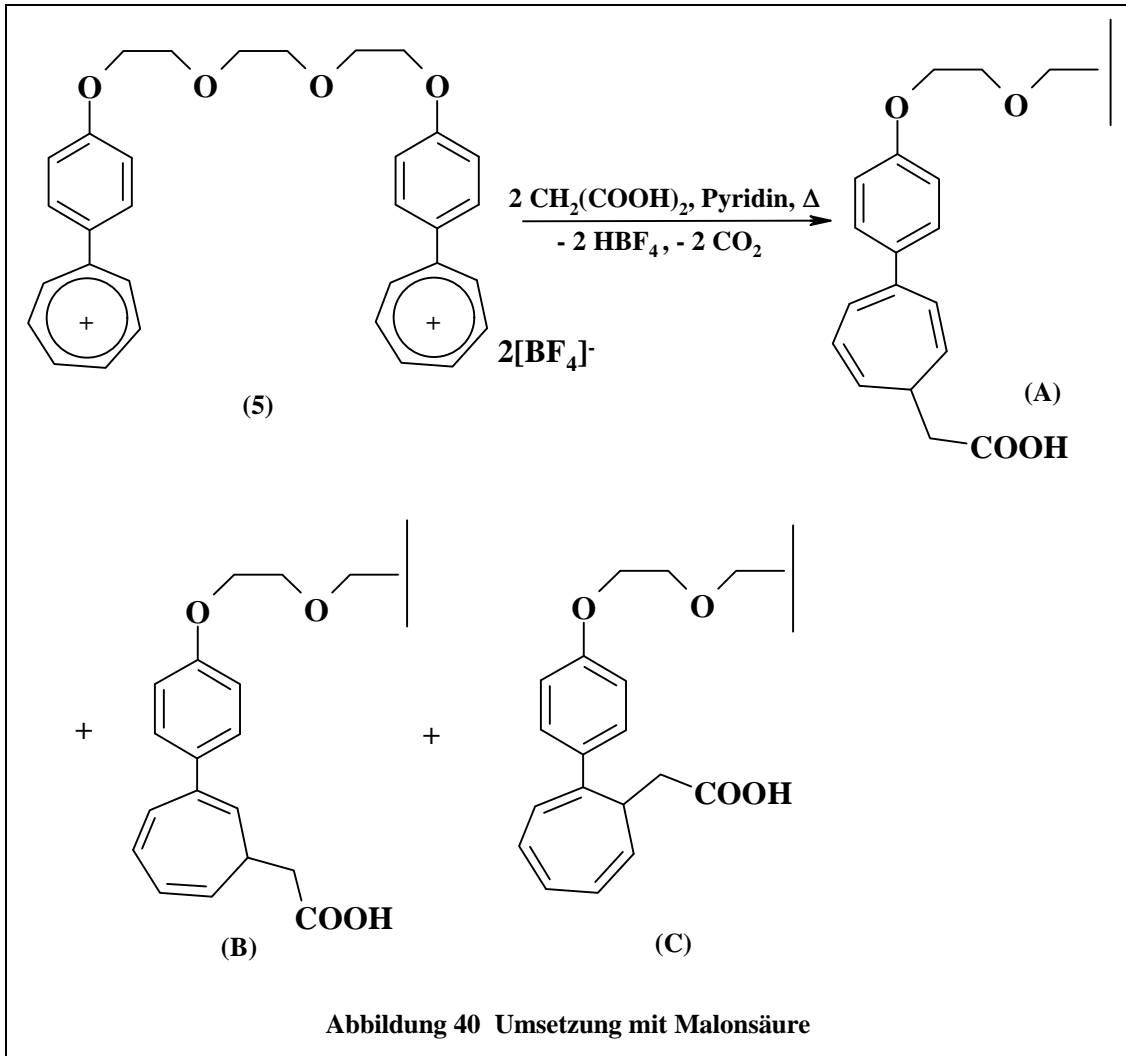


Das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt in beiden Fällen die Bildung von drei am Cycloheptatrienring unterschiedlich substituierter Einheiten an. Der nukleophile Angriff führt hierbei zu 3,7-substituierten Cycloheptatrieneinheiten (A), 2,7-substituierten Cycloheptatrieneinheiten (B) und 1,7-substituierten Cycloheptatrieneinheiten (C). Der Anteil der regioisomeren Cycloheptatrieneinheiten am Produktgemisch fällt in der Reihenfolge (A), (B), (C). Der Angriff auf die β -Position des Tropyliumkerns belegt hierbei, daß bisherige Modelle, bei denen über die π -Elektronendichte Produkte vorausgesagt werden, fragwürdig geworden sind.

Die geringe Selektivität der Reaktion läßt eine Trennung der Isomeren nicht aussichtsreich erscheinen, so daß eine Nutzung als Zwischenprodukt der Ringsynthese entfällt.

Räumlich wenig anspruchsvolle CH-acide Nukleophile reagieren in gleicher Weise wie das Methanolat mit Bis(aryltropylium)salzen. So entstand bei der Umsetzung von (5) mit Malonsäure in Pyridin ein Gemisch von α -, β - oder γ -substituierten Regioisomeren. Aus dem Vergleich der Intensitäten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließen sich hierbei die Verhältnisse der [1,7] / [2,7] / [3,7]-Einheiten zu ca. 1 / 1,6 / 1,3 ermitteln. Es kommt in diesem Fall also sogar zu einem leicht bevorzugten Angriff auf die β -Position des Tropyliumkerns (Abbildung 40). Die Decarboxylierung verläuft bei 90°C vollständig, ohne daß es zu einer thermischen H-Wanderung am Cycloheptatrien kommt.

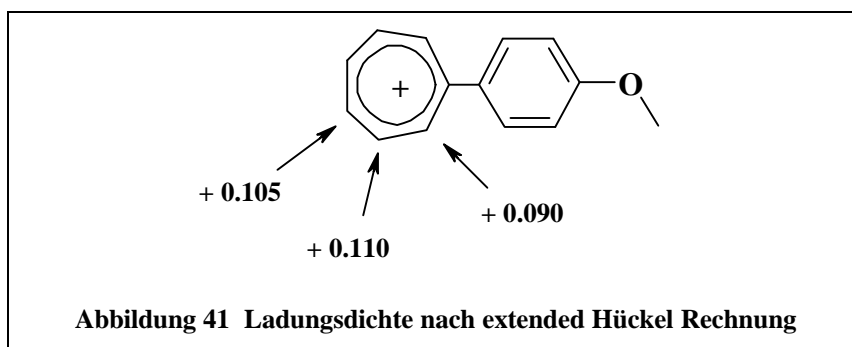
Die geringe Regioselektivität der Reaktion läßt eine Trennung der Isomeren nicht aussichtsreich erscheinen (bedingt durch die Bifunktionalität können insgesamt 6 verschiedene Regioisomere auftreten). Eine Nutzung der neu eingeführten Funktionalität zur Cyclisierung, z.B. durch Veretherung und anschließende Acyloinkupplung oder eine Amidbildung über das Säurechlorid, muß daher zurückgestellt werden.



1.6.6 Interpretation der gefundenen Regioselektivitäten

Die Zweitsubstitution an den hier verwendeten Aryltropyliumsalzen führt bei kleinen Nucleophilen zu einem Produktgemisch aus 1,7-, 2,7- und 3,7-substituierten Produkten. N,N'-Dialkylaniline liefern nur 3,7-substituierte Produkte. Bei Einsatz von N-Alkylanilinen finden sich 2,7- und 3,7-substituierte Produkte, wobei der Alkylrest nur geringen Einfluß auf das Produktbildungsverhältnis hat.

Die gefundenen Regioselektivitäten für die Zweitsubstitution an Aryltropyliumsalzen widersprechen dem bisherigen Modell, das auf HMO-Rechnungen basiert. Infolgedessen wurden semiempirische Rechnungen (mit HyperChem: extended Hückel, PM3, AM1) für das 4-Methoxyphenyltropylium durchgeführt. Ein Vergleich der Elektronendichte an den α -, β - und γ -Positionen des Tropyliumkerns offenbart dabei nur geringfügige Unterschiede (Abbildung 41). Voraussagen, in denen nach dem bisherigen Modell mit Hilfe der Ladungsdichten die Regioselektivität prognostiziert wird, sind daher bei diesem Substituenten nicht möglich.



Der sterische Einfluß auf die Produktverteilung der verschiedenen Regioisomere zeigt sich beim Einsatz kleiner Nucleophile. Das 1,7-substituierte Produkt wird im Vergleich zu den anderen Regioisomeren vermindert gebildet. Wird mit den räumlich anspruchsvolleren aktivierten Aromaten umgesetzt, so kann die Bildung des 1,7-substituierten Produkts völlig verhindert werden.

Die sterische Abschirmung durch den Arylsubstituenten kann ebenfalls eine Differenzierung zwischen den β - und γ -Positionen bewirken. So werden beim Einsatz doppelt alkylierter Aniline ausschließlich 3,7-substituierte Produkte gebildet.

Das starke Ansteigen der Bildung 2,7-substituierter Cycloheptatriene beim Einsatz einfach alkylierter Aniline kann jedoch nicht nur über verminderte sterische Wechselwirkungen erklärt werden. So zeigt sich nur ein geringer Einfluß des N-Alkylrests auf das Verhältnis der Produkte.

Eine thermodynamische Steuerung der Regioselektivität ist aufgrund der Irreversibilität der Reaktion nicht möglich. Somit müssen kinetische Faktoren die Produktverteilung beeinflussen. Entscheidend hierbei sollte die Konfiguration des Übergangszustands sein.

Eine mögliche Ursache ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke während oder kurz vor dem nukleophilen Angriff des aktivierten Aromaten. Wird das Wasserstoffatom am Stickstoff durch einen Alkylrest ersetzt, so überwiegt der sterische Einfluß auf die Produktbildung und ein Angriff erfolgt ausschließlich auf die γ -Position des Tropyliumkerns.

Die Reaktion läßt sich als eine elektrophile aromatische Substitution am aktivierten Aromaten auffassen. Im einleitenden Schritt vieler elektrophiler Substitutionen an aromatischen Verbindungen entsteht ein π -Komplex. Unterstützt werden kann die Bildung eines solchen Komplexes durch zusätzliche π - π - oder CT-Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen Aromaten und dem elektronenarmen Aryltropyliumgerüst. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird dann eine zweite Zwischenstufe (σ -Komplex oder Wheland-Zwischenstufe) gebildet, in der bereits eine σ -Bindung zum Elektrophil vorhanden ist. Diese kationische Zwischenstufe rearomatisiert dann durch Protonenabspaltung zum Substitutionsprodukt.

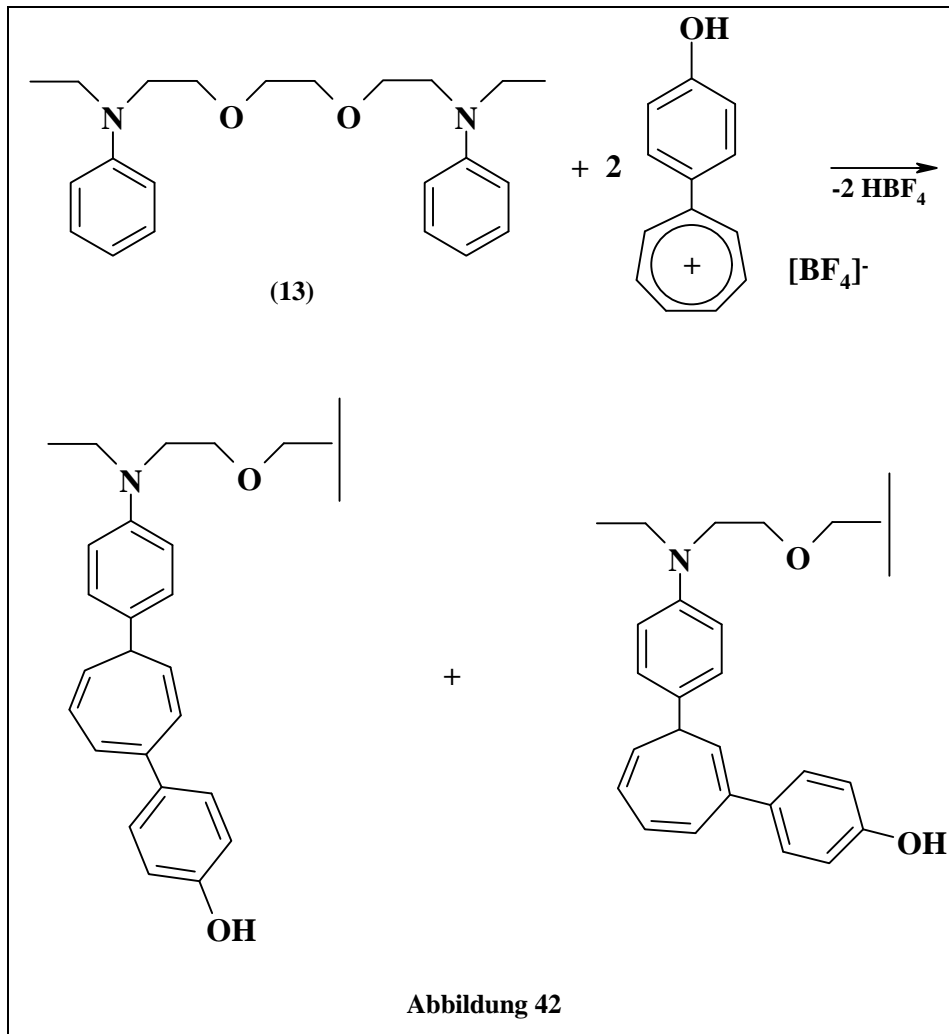
Auf der Basis der Gültigkeit dieses Reaktionsmechanismus können die Strukturen der zwischenzeitlich gebildeten Wheland-Zwischenstufen einer N-monoalkylierten Beispielverbindung diskutiert werden. Aufgrund des räumlichen Aufbaus ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke auch bei dem 2,7-arylsubstituierten Cycloheptatrien hier nicht möglich. Da-

her sollte die Produktverteilung ausgehend von σ -Komplex unabhängig von dem Alkylierungsgrad des Stickstoffs am aktivierten Aromaten sein. Bei N-bisalkylierten Anilinen finden sich jedoch nur 3,7-substituierte Produkte. Somit muß eine Differenzierung bereits im π -Komplex stattfinden.

Im Falle N-monoalkylierter Aniline ist also möglicherweise die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke auf der Stufe des π -Komplexes verantwortlich für die Bildung 2,7-substituierter Produkte.

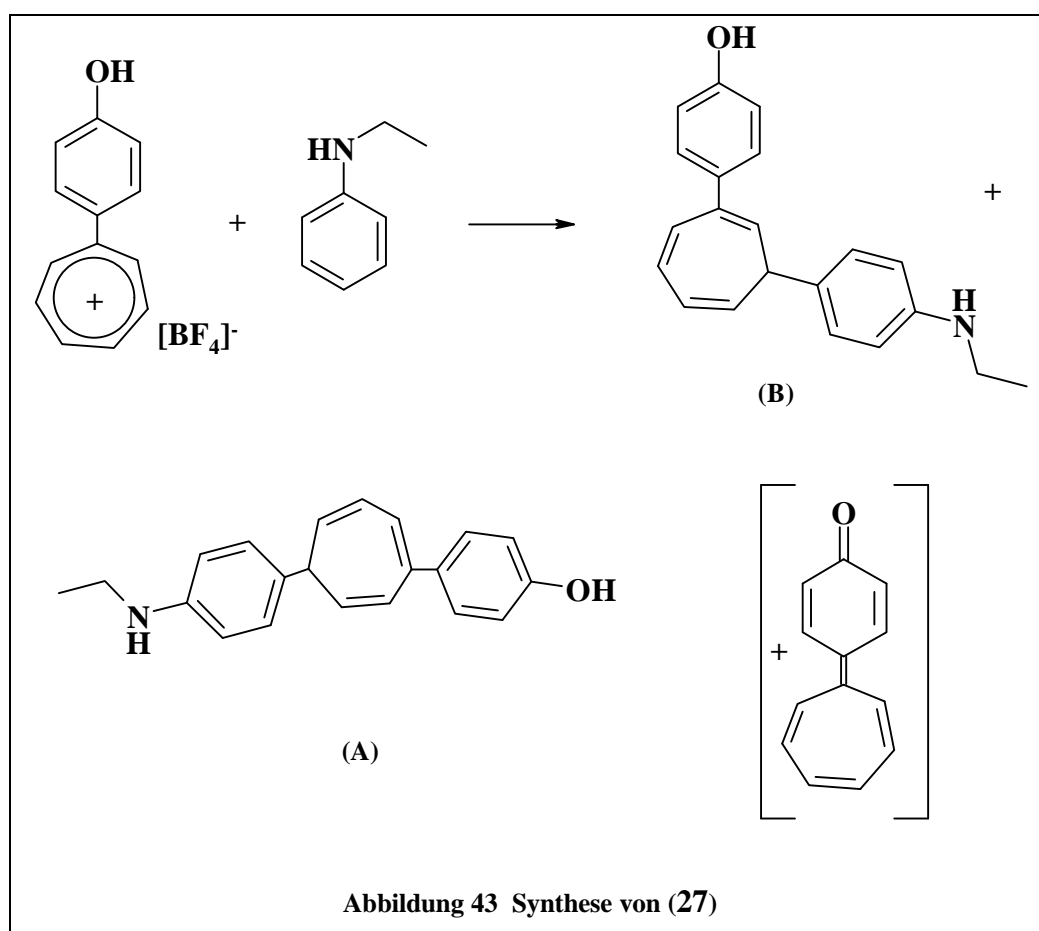
Unterstützend dazu wurde das N,N'-(3,6-Dioxaoctamethylen)bis(N-ethylanilin) (**13**) mit 4-Hydroxyphenyltropylium tetrafluoroborat umgesetzt (Abbildung 42). In diesem Fall kann eine Wasserstoffbrücke über die Phenolgruppe gebildet werden. Nach der Aufarbeitung finden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die gebildeten 2,7- und 3,7-Cycloheptatrieneinheiten Intensitätsverhältnisse von 2,2 : 1 zugunsten der 3,7-Substitution. Wird das 4-Methoxyphenyltropylium tetrafluoroborat eingesetzt, welches keine Wasserstoffbrücke mehr ausbilden kann, so wird ausschließlich das 3,7-substituierte Cycloheptatrien gebildet.

Die sonst ausschließliche Bildung 3,7-substituierter Bisarylcycloheptatriene bei der Reaktion von Aryltropyliumsalzen mit tertiären Anilinen ist daher offensichtlich durch einen sterisch deutlich begünstigten Angriff auf die γ -Position zu erklären. Ist dagegen die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke möglich, so wird die Bildung 2,7-substituierter Produkte unterstützt.



1.6.7 Umsetzung mit 4-Hydroxyphenyltropylium tetrafluoroborat

Ein alternativer Aufbau des Makrocyclus kann über die Synthese eines bisarylsubstituierten Cycloheptatriens verlaufen (siehe Weg C in Kapitel 1.3). Für die anschließende Umsetzung mit geeigneten bifunktionalisierten Brücken werden am Cycloheptatrien zwei reaktive Funktionalitäten benötigt. Die Umsetzung von 4-Hydroxyphenyltropylium tetrafluoroborat mit N-Ethylanilin sollte zu dem benötigten, bifunktionalen Cycloheptatrien (**27**) führen (Abbildung 43).



Das gewünschte Kupplungsprodukt konnte jedoch nur in sehr mäßigen Ausbeuten isoliert werden. Wahrscheinlich wird aufgrund der Basizität des N-Ethylanilins das Tropyliumsalz größtenteils zum neutralen, chinoiden Produkt umgesetzt⁷¹. Auch in diesem Fall wird die Bildung von zwei Regioisomeren im Verhältnis von ca. 1,8 : 1 zugunsten des 3,7-

substituierten Cycloheptatriens (A) beobachtet. So liegt für das 7-(4-Ethylaminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)cycloheptatrien (B) das ungesättigte Proton des Siebenringes mit 2.53 ppm leicht hochfeldverschoben gegenüber dem 3,7-Isomer (2.68 ppm) vor. Charakteristisch für (A) sind besonders die α -Protonen, die als getrennt voneinander liegende Multipletts (dd) bei 5.42 und 5.52 ppm im ^1H -NMR-Spektrum vorliegen und die β -Protonen, deren Dublett bei 6.32 ppm für die benachbarte Lage des 4-Hydroxyphenylrests spricht.

Die für eine gezielte Synthese notwendige Trennung der Isomeren ist durch das sehr ähnliche Löslichkeitsverhalten und Laufverhalten auf Kieselgel stark erschwert. Die geringe Ausbeute durch die oben geschilderte Nebenreaktion lassen diesen Weg für die Synthese von Vorstufen der Makrocyclisierung nicht attraktiv erscheinen.

1.7 Cyclisierung

Alle synthetisch zugänglich gewordenen Bisarylcycloheptatriene (**19-26**) sind über ihre beiden Aminfunktionalitäten für eine Cyclisierung mit bifunktionalen Reaktionspartnern geeignet. Zur Vermeidung oligomerer und polymerer Reaktionsprodukte sollte unter den Bedingungen des Verdünnungsprinzips gearbeitet werden (siehe Kapitel 1.5.1). Prinzipiell notwendig ist daher eine Reaktion, die durch einen vollständigen und eindeutigen Ablauf gekennzeichnet ist. Sie muß zusätzlich eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit besitzen.

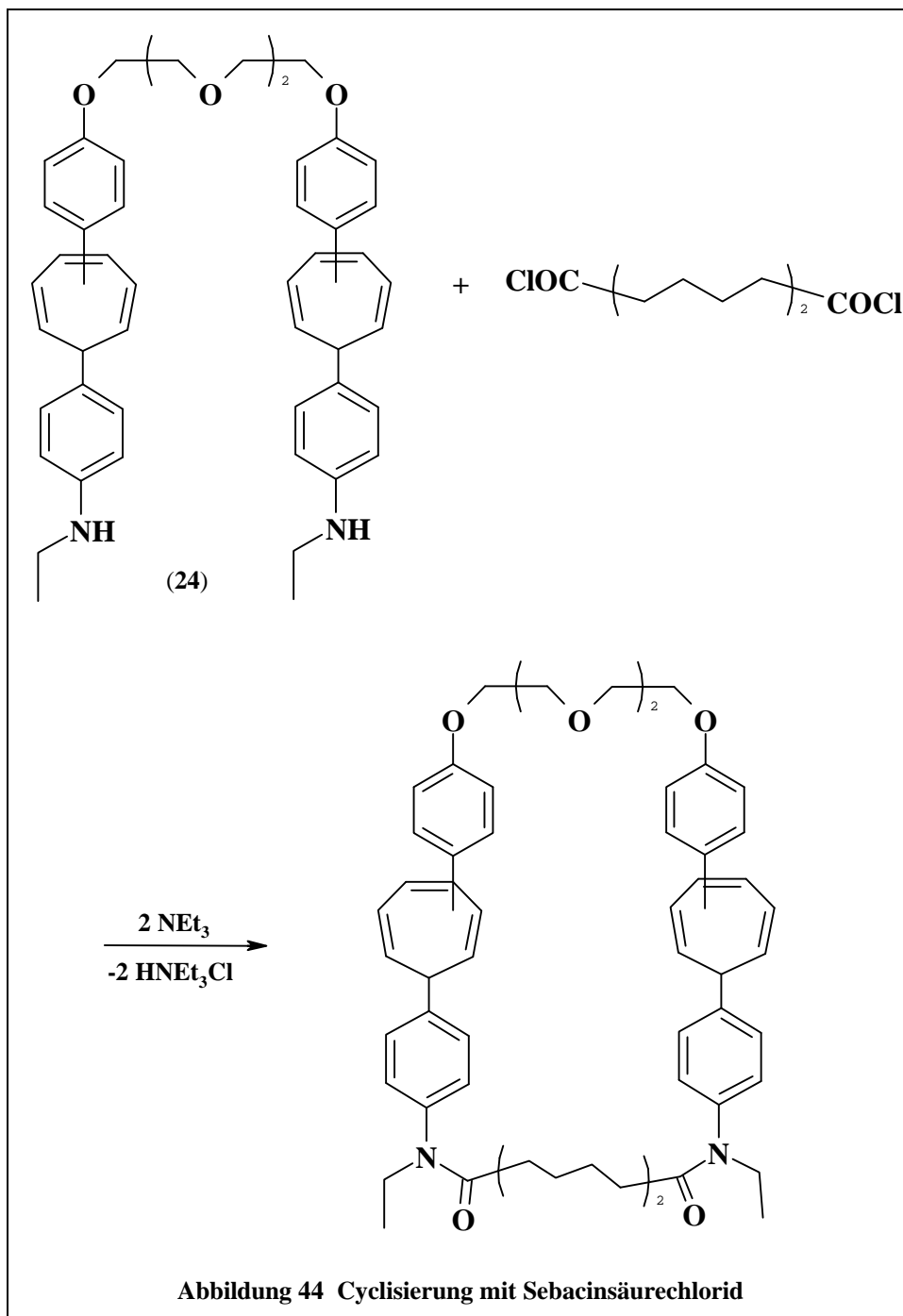
Die Amidbildung mit Carbonsäurechloriden erfüllt dabei in fast idealer Weise die an eine Cyclisierungsreaktion nach dem Verdünnungsprinzip gestellten Anforderungen⁷². Die Kondensation von Dicarbonsäuredichloriden mit verbrückten Diaminen wurde bereits erfolgreich von Stetter und Vögtle zur Cyclisierung genutzt^{53,73,74}.

Für die Cyclisierungsversuche unter Ausbildung einer Amidbindung wurden die Bisarylcycloheptatriene aus der Umsetzung von 1,8-Bis[4-(tropylium)phenoxy]-3,6-dioxaocan bis(tetrafluoroborat) (**5**) mit Anilin (**26**) oder N-Ethylanilin (**24**) genutzt. Sie verfügen über günstigere Löslichkeitseigenschaften in Toluol, als die anderen bisher zugänglichen verbrückten Bisarylcycloheptatriene.

Ein synchrones Zutropfen der beiden in absolutem Toluol gelösten Komponenten wurde mittels einer Spritzenpumpe bewerkstelligt. Die Konzentrationen der zugetropften Lösungen lagen hierbei im Bereich von 10^{-2} - 10^{-3} mol/l. Zur Gewährleistung einer hinreichend niedrigen Konzentration wurde in ein turbulent gerührtes Reaktionsvolumen von 500 - 600 ml Toluol getropft. Die Zutropfgeschwindigkeit lag bei 10-15 ml/h. Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen (Hydrolyse der Carbonsäurechloride), die die Stöchiometrie der Reaktion beeinflussen würden und damit die Cyclisierungsausbeute mindern, wurde unter inerten Bedingungen gearbeitet.

In den bisher beschriebenen Makrocyclisierungen wurde das Amin im Verhältnis 2 : 1 zum Säurechlorid eingesetzt, um die entstehende Salzsäure als Dihydrochlorid zu binden. Alternativ wurde hier Triethylamin als salzsäurebindendes Mittel erfolgreich eingesetzt.

In ersten Cyclisierungsversuchen wurde ein nicht aufgetrenntes Regioisomerengemisch des N-Ethylanilinprodukts (**24**) eingesetzt. Als Säurechlorid fungierte hierbei Sebacinsäure-dichlorid (Abbildung 44).

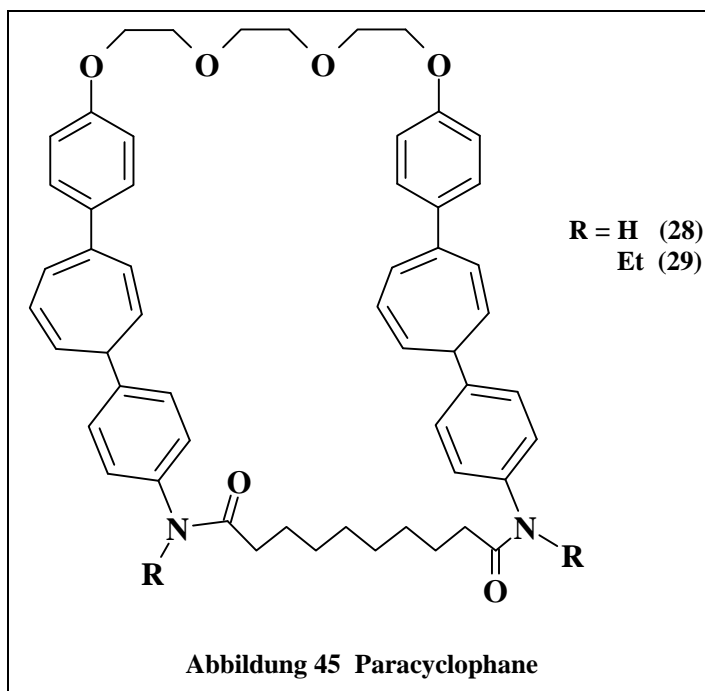


Die Bildung der gewünschten Paracyclophane vollzieht sich in guten Ausbeuten (64 %). Der gelbe Feststoff zeigt die für Amide charakteristische C=O-Bande bei 1653 cm^{-1} im IR-

Spektrum. Die zu dem Aromatensystem gehörigen Protonensignale des Anilinsubstituenten werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tieffeldverschoben und belegen somit auch die Bildung des Amids. Zudem ist ein bei 172.0 ppm im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum für Amide typisches Signal vorhanden. Die Bildung des Paracyclophans wird durch LSI-MS-Messungen bestätigt, wobei sich ein Molekülpeak bei 886 m/z zeigt. Es werden keine Peaks für mögliche offenkettige oder größere Ringkondensationsprodukte gefunden. Durch die Verwendung eines Isomerenmischens aus Bisarylcycloheptatrienen liegen auch im cyclischen Produkt insgesamt drei regioisomere Verbindungen vor.

Die Auftrennung der Isomere erweist sich als schwierig. Mittels HPLC an einer präparativen RP18-Säule kann auch durch mehrfachen Lauf nur eine Anreicherung von 3 : 1 der 3,7-substituierten Isomere bzw. 2,6 : 1 der 2,7-substituierten Isomere erhalten werden. Daher sollte im folgenden die Regioisomerentrennung bereits auf der Stufe der Bisarylcycloheptatriene erfolgen.

Durch fraktionierte Umkristallisation kann aus einem Regioisomerengemisch das 1,8-Bis{4-[7-(4-aminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan (**26**) (A) und das 1,8-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan (**24**) (A) isoliert werden. Die Kondensation mit Sebacinsäuredichlorid führt dann zu dem regioisomerenreinen Paracyclophanen (**28**) und (**29**) (Abbildung 45).

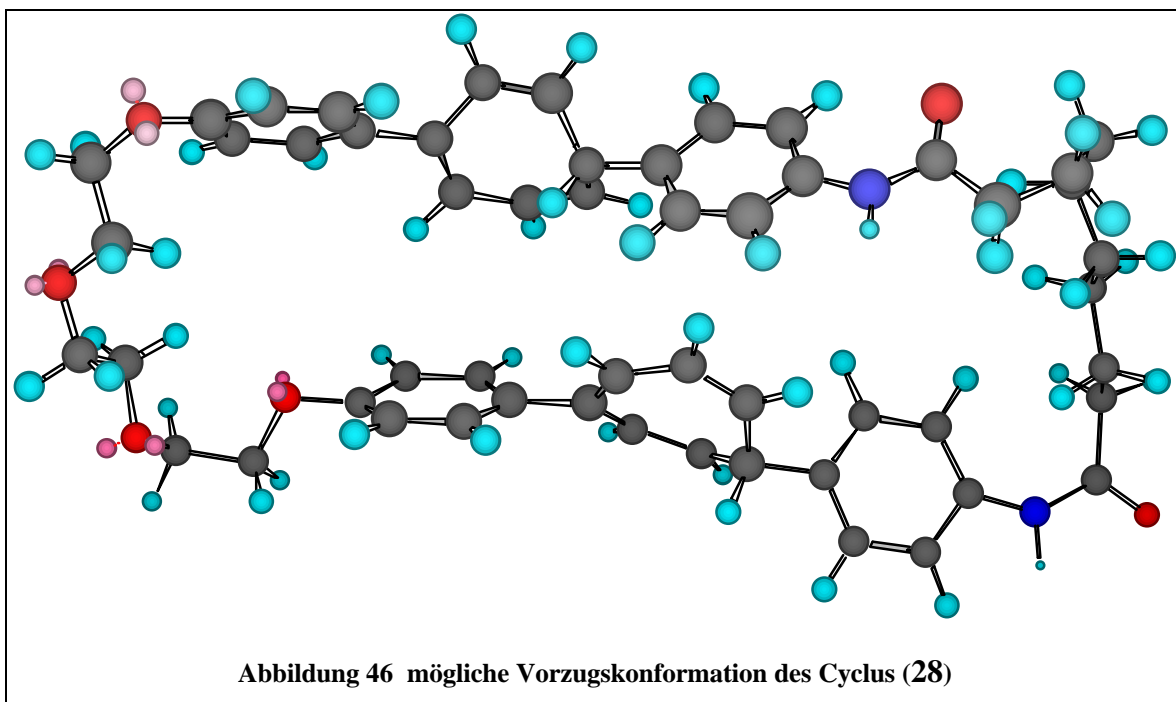


Der nun amidische Charakter des ehemaligen Anilinsubstituenten zeigt sich u.a. durch die Tieffeldverschiebung der Signale für die aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die α -Protonen und das aliphatische Proton des Siebenringes sind durch den verminderten Elektronenzug stärker abgeschirmt. Für die Bildung von 1,12-Diaza-2,11-dioxo-20,22,46,48,57,59-hexadehydro-30,33,36,39-tetraoxa[2^{19,23}.2^{46,50}][12.5.10.5]paracyclophan (**28**) sprechen ebenso LSI-MS-Untersuchungen, in denen ein Molekülpeak bei 831 m/z beobachtet werden kann. Höhere Kondensationsprodukte wurden nicht detektiert. Das Auftreten einer dem Amid zuzuordnender C=O-Valenzschwingung bei 1660 cm^{-1} im IR-Spektrum bestätigen die Struktur von (**28**).

Die Bildung von 1,12-Diaza-1,12-diethyl-2,11-dioxo-20,22,46,48,57,59-hexadehydro-30,33,36,39-tetraoxa[2^{19,23}.2^{46,50}][12.5.10.5]paracyclophan (**29**) ist ebenso über LSI-MS-Untersuchungen, in denen ein Molekülpeak bei 887 m/z beobachtet werden kann, belegbar. Auch hier werden keine höheren Kondensationsprodukte detektiert. Die aus NMR-Untersuchungen und dem IR-Spektrum belegte Bildung der Amidfunktion schließt ebenfalls hier das Vorliegen eines offenkettigen Produkts aus.

Trotz der nun für das tautomere Norcaradien günstigeren π -Akzeptorstärke des Substituenten in 7-Position des Cycloheptatriens liegt das Gleichgewicht bei Raumtemperatur offensichtlich noch deutlich auf der Seite des Cycloheptatriens. So sind die chemischen Verschiebungen für die α -Protonen und die dazugehörigen Kopplungen nur marginal unterschiedlich zu denen des Bisarylcycloheptatriens (**26**).

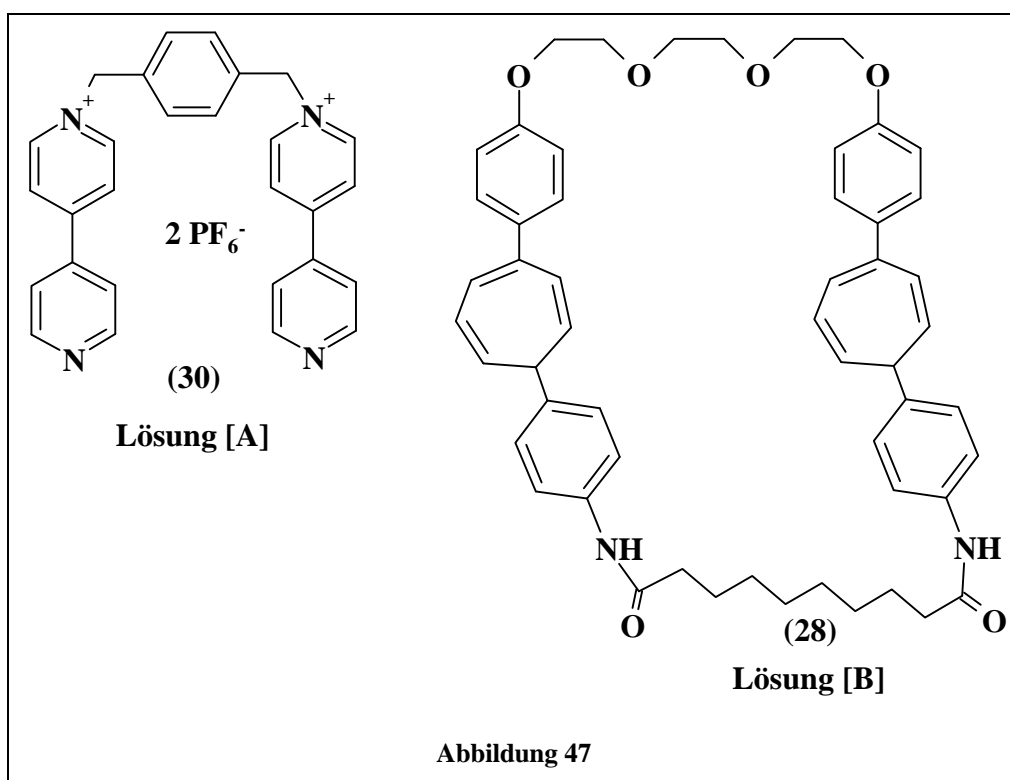
Zur Visualisierung wurde eine mögliche Vorzugskonformation des Cyclus (**28**) berechnet (MM2). Eine Hohlraumbildung, die eine Komplexierung geeigneter Gastmoleküle unterstützt, ist demnach möglich. Die Form und Größe dieses Hohlraum ist aufgrund der hohen konformativen Beweglichkeit des Cyclus variabel (Abbildung 46).



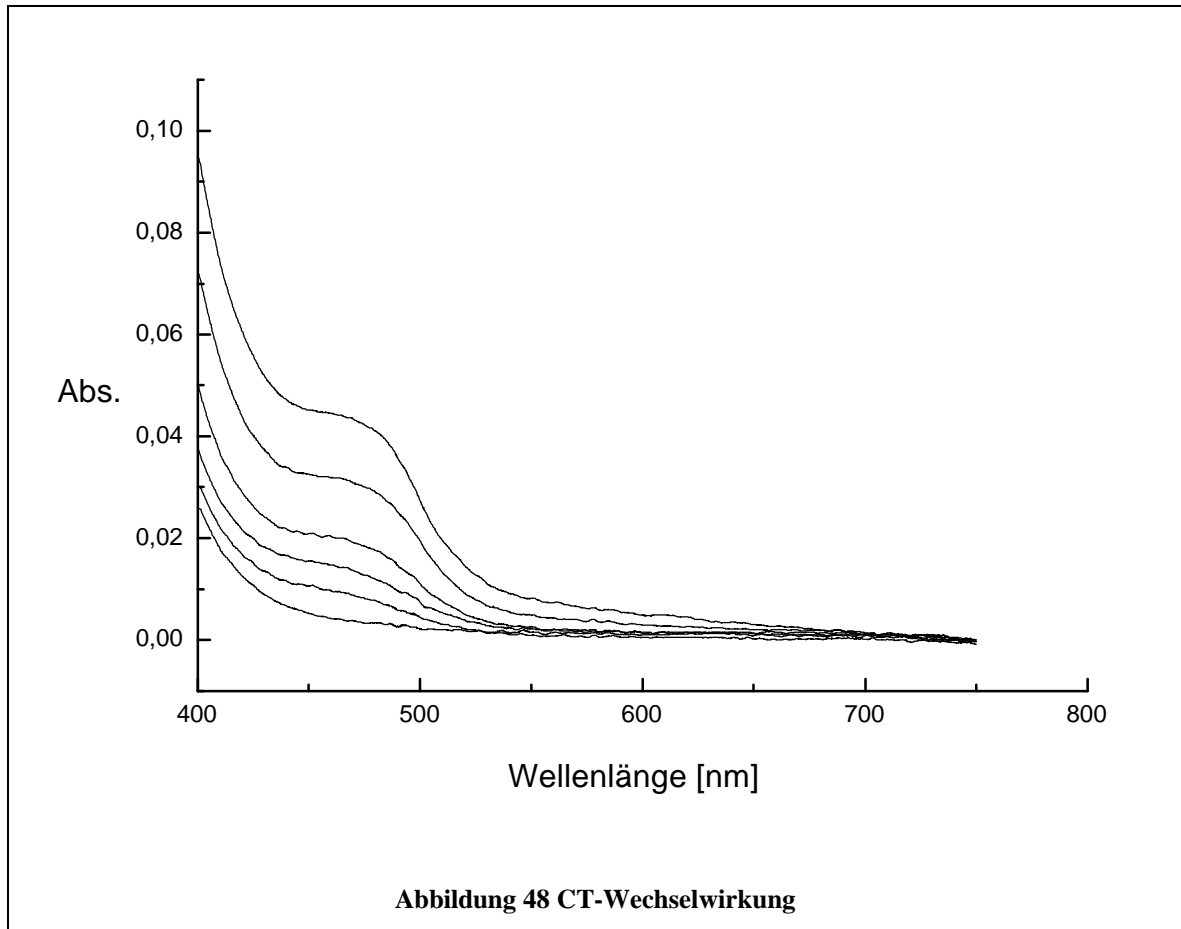
1.7.1 CT-Interaktion des Cyclus

Die Ausnutzung schwacher Wechselwirkungen zur effizienten Synthese komplexer Verbindungen ist seit langem bekannt. So nutzt J.F. Stoddart et al. die CT-Wechselwirkung zwischen Komponenten mit elektronenreichen Aromaten und Paraquatanaloga zur Synthese von Catenanen^{15,16,17,75}.

Untersucht werden sollte daher, ob der Cyclus (**28**) auch CT-Interaktionen mit einem Akzeptor zulässt. Als Modellakzeptor wurde das 1,1'-[1,4-Phenylbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridinium bis(hexafluorophosphat) (**30**) verwendet, das eine Schlüsselrolle bei der Catenanbildung mit Kronenethern nach J.F. Stoddart besitzt.



Eine einfache Meßmethode, CT-Wechselwirkungen zu erkennen, stellt die UV-Spektroskopie dar. Hierzu wird eine Lösung von (**29**) in Aceton (Lösung [B] 1.77×10^{-4} mol / l) stufenweise mit dem Akzeptor (**30**) in ca. 5 - 150 facher Konzentration (Lösung [A]) versetzt. Unter den genannten Bedingungen tritt eine CT-Bande bei 475 nm auf, die durch die steigende Konzentrationen des Akzeptor intensiviert wird (Abbildung 48).



Die Quantifizierung der Komplexierungsparameter erfolgte anhand der CT-Bande ($\lambda = 475$ nm, Aceton) durch die Näherung von Ketelaar⁷⁶(Gleichung 1). Die graphische Auswertung (siehe Kapitel 2.21) liefert die Gleichgewichtskonstante K_c und den Extinktionskoeffizienten ϵ_c des Komplexes:

$$\frac{c_D \cdot d}{\Delta A} = \frac{1}{K_c \cdot c_A \cdot \epsilon'} + \frac{1}{\epsilon'} \quad \text{mit } \epsilon' = \epsilon_c + \epsilon_A \quad (1)$$

hieraus folgt für

$$\epsilon_c = 2970 \text{ und } K_c = 112$$

Die ermittelten Werte zeigen, unabhängig von dem nicht unerheblichen Meßfehlereinfluß (siehe Kapitel 2.21), daß eine Komplexierung über schwache CT-Wechselwirkungen

möglich ist. Eine Nutzung dieser Interaktion zum Aufbau supramolekularer Systeme kann daher in Betracht gezogen werden.

1.8 Zusammenfassung und Ausblick

Über die Grignadierung von 4-Bromphenoxyderivaten und deren Umsatz mit 7-Methoxycycloheptatrien wurde ein neuer, synthetischer Zugang zu verbrückten Arylcycloheptatrienen entwickelt. Anschließende Oxidation führte zu den entsprechenden verbrückten Aryltropyliumsalzen.

Die Einführung des Zweitsubstituenten am Cycloheptatrien sollte entweder direkt bei der Makrocyclisierung erfolgen oder zu einer für die Cyclisierung geeigneten Zwischenstufe führen.

Die direkte Cyclisierung des Tropyliumsalzes mit N,N'-Alkylenbis(N-Alkylanilinen) unter Ausnutzung von CT-Wechselwirkungen scheiterte. Durch Nebenreaktionen wurde die Stöchiometrie der Reaktion gestört und damit eine Reaktionsführung nach dem Verdünnungsprinzip behindert. Demzufolge wurde das gewünschte Paracyclophan nur in sehr geringen Ausbeuten gebildet.

Das Konzept der Synthese von cyclischen Bisarylcycloheptatrienen über ein verbrücktes Aryltropyliumsalz als Zwischenstufe erwies sich dagegen als realisierbar.

Die bei der Einführung von Anilin und N-Alkylanilinen als Zweitsubstituenten in den Siebenring gefundenen ungewöhnlichen Regioselektivitäten wurden eingehend untersucht. Neben geringen, sterischen Effekten ist vermutlich die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke eine Ursache der Selektivität.

Die über die Nukleophile mittels sterischer Effekte nur begrenzt steuerbare Regioselektivität führt zu Isomerengemischen. Aus den erhaltenen Regioisomerengemischen lassen sich durch fraktionierte Kristallisation die isomerenreinen 3,7-substituierten Bisarylcycloheptatriene isolieren, die damit eine prinzipiell für die Makrocyclisierung geeignete Zwischenstufe darstellen.

Die verbrückten Bisarylcycloheptatriene konnten anschließend zur Cyclisierung über eine [1+1]-Kondensationsreaktion erfolgreich eingesetzt werden. Damit sind Paracyclophane mit Bisarylcycloheptatrienyleinheiten als Funktionalitäten erstmalig zugänglich geworden.

Die synthetisierten Paracyclophane können als Donatoren CT-Interaktion ermöglichen und sind daher als Bausteine für supramolekulare Systeme geeignet. Die neuen verbrückten Tropyliumsalze bzw. Cycloheptatriene können darüber hinaus als molekulare Fäden für die Synthese von Rotaxanen eingesetzt werden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Allgemeine Bemerkungen

2.1.1 Analysengeräte

Infrarotspektren wurden mit dem Infrarot-Spektrometer IR-881 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge und Flüssigkeiten und Öle als kapillare Schichten auf NaCl-Einkristallen gemessen. Die Intensitäten charakteristischer Banden werden durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: (s) stark, (m) mittelstark, (w) schwach.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit dem Gerät DPX 300 (300 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die verwendeten Lösungsmittel sind jeweils angegeben. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan. Die mittels elektronischer Integration berechnete Protonenzahl ist ebenfalls aufgeführt. Die Signalmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: (s) Singulett, (d) Dublett, (t) Triplett, (q) Quartett, (m) Multiplett.

Die $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ wurden mit dem Gerät DPX 300 (75 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die verwendeten Lösungsmittel sind jeweils angegeben. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan.

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Hewlett-Packard GCMS-5995-A aufgenommen. Die Ionisation erfolgte über einen Elektronenstoß (EI), wobei die Ionisationsenergie bei 70 eV lag. Die relativen Massen ausgewählter Molekülonen sind in m/z-Verhältnissen angegeben. Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich auf die beobachteten relativen Intensitäten der Fragmentionen.

LSI-Massenspektren wurden an dem Gerät Autospec Micromass aufgenommen. Als Matrix wurde eine Mischung von Dithioerythritol und Dithiothreitol 3 : 1 (magic bullet, MB) oder 2-Nitrobenzylalkohol (NBA) verwendet.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Boetius-Heiztischmikroskop ermittelt. Die angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen wurden auf einen CHNS-932-Analysator der Firma Leco angefertigt.

2.1.2 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vorgetrocknet und frisch destilliert eingesetzt. Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol wurden über Natrium destilliert und Acetonitril über Molekularsieb 3A getrocknet.

2.1.3 Chromatographie

Dünnschichtchromatographien wurden auf DC-Karten mit Fluoreszenzindikator 254 nm der Firma Merck (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0,2 mm) entwickelt.

Säulenchromatographien wurden an Kieselgel der Firma Merck (Korngröße 0.03-0.06 mm) durchgeführt.

2.1.4 Anmerkung zur Nomenklatur

Im deutschen Sprachraum ist der Begriff 'Tropylium' für den kationischen Siebenring gängig und wurde daher im Theoretischen Teil verwendet. Nach internationaler Übereinkunft soll dieser Begriff im Nomenklaturverfahren in 'Cycloheptatrienylum' geändert werden. Daher ist die konkrete Substanzbezeichnung in den Arbeitsvorschriften diesem Verfahren angepaßt wurden.

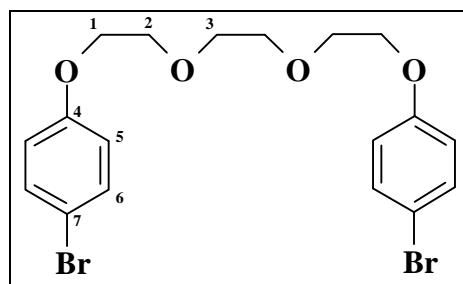
2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veretherung von 4-Bromphenol mit X,X'-Bishalogeniden

70 mmol Bishalogenid, 25 g (144,5 mmol) 4-Bromphenol und 8,2 g (146 mmol) KOH werden in 70 ml n-Butanol 6 h refluxiert, wobei Kaliumchlorid als weißer Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen wird partitioniert zwischen 300 ml Wasser und 300 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird dreimal mit je 80 ml 1 M NaOH und einmal mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Das Solvens wird bei vermindertem Druck abdestilliert.

2.2.1 1,8-Bis(4-bromphenoxy)-3,6-dioxaocan (1)

Ansatz:

13,4 g (71,6 mmol) 1,2-Bis(2-chlorethoxy)ethan; 25 g (144,5 mmol) 4-Bromphenol; 8,2 g (146 mmol) KOH



Umkristallisation aus Ethanol liefert 27,9 g (85 %) eines weißen, kristallinen Feststoffs (Smp. 70°C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 7.34 (d, 9.0 Hz, 4H, H-6), 6.77 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 4.07 (t, 5 Hz, 4H, H-1), 3.83 (t, 5 Hz, 4H, H-2), 3.72 (s, 4H, H-3)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 157.8 (C-4), 132.2 (C-7), 116.4 (C-6), 113.0 (C-5), 70.9 (C-3), 69.7 (C-2), 67.6 (C-1)

Massenspektrum: m/z = 462 (4), 460 (8), 458 (M⁺; 4), 289 (7), 287 (7), 201 (30), 199 (31), 157 (25), 155 (25), 120 (100), 92 (35), 91 (30), 76 (23), 75 (15), 45 (38), 43 (28)

Infrarot-Spektrum (KBr): cm⁻¹ = 3068 (w), 2954 (m), 2928 (m), 2889 (m), 1593 (w), 1580 (w), 1488 (s), 1459 (m), 1242 (s), 1141 (m), 1128 (m), 1107 (s), 1064 (s), 1043 (m), 824

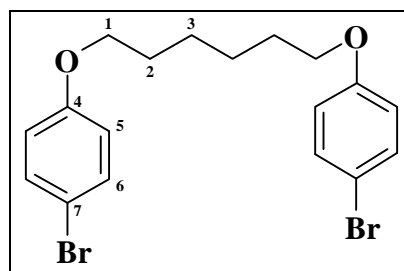
(m), 647 (m)

Elementaranalyse: $C_{18}H_{20}Br_2O_4 = C$ 46.87, H 4.38; gefunden C 46.98, H 4.23

2.2.2 1,6-Bis(4-bromphenoxy)hexan (6)

Ansatz:

17,5 g (71,7 mmol) 1,6-Dibromhexan; 25 g (144,5 mmol) 4-Bromphenol; 8,2 g (146 mmol) KOH



Umkristallisation des Rohprodukts aus Aceton liefert 27,7 g (90 %) eines weißen, kristallinen Feststoffs (Smp. 106°C).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.35 (d, 9.0 Hz, 4H, H-6), 6.75 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 3.91 (t, 6.4 Hz, 4H, H-1), 1.79 (m, 4H, H-2), 1.51 (m, 4H, H-3)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 158.1 (C-4), 132.2 (C-6), 116.2 (C-5), 112.6 (C-7), 68.0 (C-1), 29.1 (C-2), 25.8 (C-3)

Massenspektrum: $m/z = 430$ (2), 428 (4), 426 (M^+ ; 2), 174 (21), 172 (22), 83 (38), 65 (12), 58 (26), 55 (65), 43 (100), 41 (37), 39 (18), 29 (18), 27 (22), 18 (22)

Infrarot-Spektrum (KBr): $cm^{-1} = 3064$ (w), 2942 (m), 2928 (m), 2910 (m), 2864 (m), 1589 (m), 1576 (m), 1490 (s), 1474 (m), 1289 (m), 1247 (s), 1175 (m), 1025 (m), 1001 (m), 830 (m), 809 (m), 638 (m)

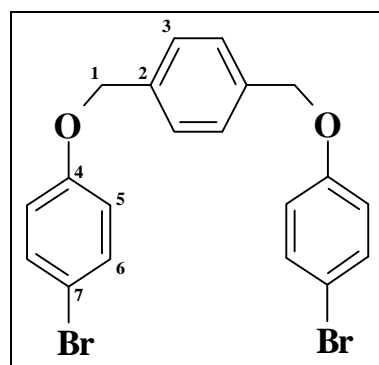
Elementaranalyse: $C_{18}H_{20}Br_2O_2 = C$ 50.49, H 4.70; gefunden C 50.51, H 4.48

2.2.3 1,4-Bis[(4-bromphenoxy)methyl]benzol (9)

Ansatz:

25 g (94,7 mmol) α,α' -Xyloldibromid; 32,8 g (189 mmol) 4-Bromphenol; 10,7 g (190,5 mmol) KOH

Aus dem Rohprodukt kann durch Umkristallisation aus Aceton 36,8 g (87 %) eines weißen, kristallinen Feststoffs (Smp. 183°C) isoliert werden.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.42$ (s, 4H, H-3), 7.36 (d, 9.0 Hz, 4H, H-6), 6.84 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 5.04 (s, 4H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 157.7$ (C-4), 136.5 (C-2), 132.3 (C-6), 127.7 (C-3), 116.7 (C-5), 113.2 (C-7), 68.0 (C-1)

Massenspektrum: $m/z = 450$ (1), 448 (2), 446 (M^+ ; 1), 277 (28), 275 (29), 196 (38), 105 (11), 104 (100), 103 (14), 78 (13), 44 (12)

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2 = \text{C } 53.60, \text{H } 3.60$; gefunden C 53.61, H 3.52

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Bis(4-bromphenoxy)-derivaten mit 7-Methoxycycloheptatrien

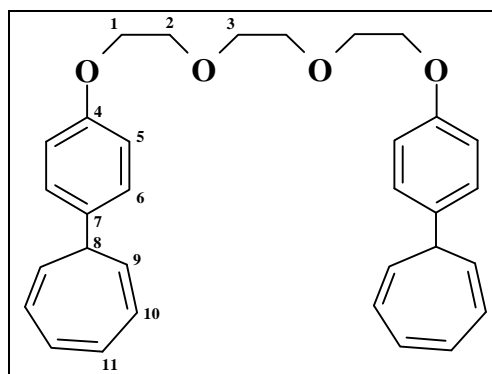
20 mmol des Dibromids werden mit 40 mmol (2 Äquivalenten) Magnesium in 50 ml absolutem THF zur Grignardverbindung umgesetzt. Nach langsamer Zugabe von 40 mmol (2 Äquivalenten) 7-Methoxycycloheptatrien in 15 ml absolutem THF wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird zwischen 50 ml 1 M HCl und 50 ml Diethylether partitioniert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Solvens unter vermindertem Druck abdestilliert.

2.3.1 1,8-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]-3,6-dioxaocan (2)

Ansatz:

10 g (21,7 mmol) 1,8-Bis[4-bromphenoxy]-3,6-dioxaocan; 1 g (43,3 mmol) Magnesium; 5,3 g (43,4 mmol) 7-Methoxycycloheptatrien

Der hellbraune Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Es fallen 8,2 g (78 %) eines weißen Feststoffs an (Smp. 72°C).



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 7.26 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 6.92 (d, 8.7 Hz, 4H, H-5), 6.72-6.74 (m, 4H, H-11), 6.24 (dd, 4H, H-10), 5.39 (dd, 5.6 / 9.0 Hz, 4H, H-9), 4.14 (t, 4.6 Hz, 4H, H-1), 3.88 (t, 4.6 Hz, 4H, H-2), 3.77 (s, 4H, H-3), 2.66 (t, 5.6 Hz, 2H, H-8)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 157.5 (C-4), 136.2 (C-7), 130.9 (C-6), 128.5 (C-11), 126.7 (C-10), 124.3 (C-9), 114.8 (C-5), 70.9 (C-3), 69.9 (C-2), 67.5 (C-1), 44.5 (C-8)

Massenspektrum: m/z = 483 (M⁺+1; 1), 482 (M⁺; 3), 211 (17), 184 (33), 183 (47), 182 (16), 167 (19), 166 (20), 165 (38), 155 (22), 153 (24), 152 (38), 128 (17), 115 (21), 91

(100), 77 (17), 55 (12), 45 (43), 43 (25)

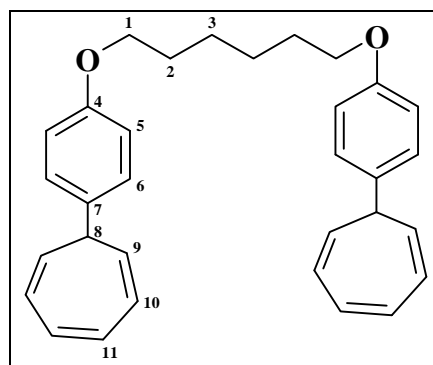
Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 3009$ (w), 2930 (w), 2877 (w), 1611 (m), 1512 (s), 1248 (s), 1134 (m), 1112 (m), 702 (m)

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_4 = \text{C } 79.64, \text{H } 7.10$; gefunden C 79.58, H 7.18

2.3.2 1,6-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]hexan (7)

Ansatz:

11,7 g (27,3 mmol) 1,6-Bis[4-bromphenoxy]hexan;
1,35 g Magnesium; 6,7 g (54,7 mmol) 7-Methoxy-
cycloheptatrien



Durch Umkristallisation des hellbraunen Rückstands aus Aceton lassen sich 8,6 g (70 %) eines weißen Feststoffs isolieren (Smp. 146°C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.26$ (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 6.90 (d, 8.7 Hz, 4H, H-5), 6.73 (m, 4H, H-11), 6.24 (dd, 4H, H-10), 5.40 (dd, 5.6 / 8.7 Hz, 4H, H-9), 3.98 (t, 6.4 Hz, 4H, H-1), 2.66 (t, 5.6 Hz, 2H, H-8), 1.83 (m, 4H, H-2), 1.56 (m, 4H, H-3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 157.8$ (C-4), 135.9 (C-7), 130.9 (C-6), 128.5 (C-11), 126.7 (C-10), 124.2 (C-9), 114.6 (C-5), 67.9 (C-3), 44.5 (C-8), 29.3 (C-2), 25.9 (C-1)

Massenspektrum: $m/z = 450$ (M^+ ; 1), 360 (1), 184 (30), 183 (33), 165 (16), 153 (11), 152 (11), 107 (15), 106 (10), 91 (74), 83 (39), 55 (100), 41 (25)

Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 3009$ (w), 2941 (w), 2870 (w), 1611 (m), 1512 (s), 1474 (m), 1269 (m), 1243 (s), 1177 (m), 1027 (m), 834 (m), 702 (s)

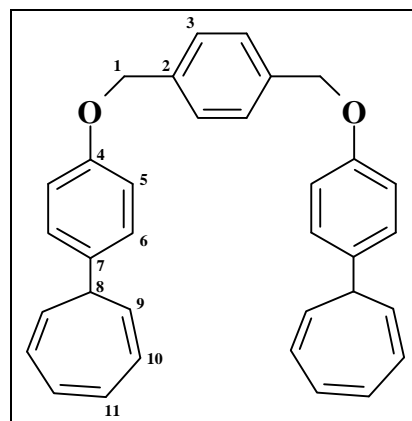
Elementaranalyse: $C_{32}H_{34}O_2 = C$ 85.29, H 7.60; gefunden C 84.42, H 7.71

2.3.3 1,4-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy)methyl]benzol (10)

Ansatz:

15,5 g (34,5 mmol) 1,4-Bis[(4-bromphenoxy)methyl]benzol; 8,5 g (69,1 mmol) 7-Methoxycycloheptatrien; 1,7 g (69 mmol) Magnesium

Aus dem aus Ethanol umkristallisierten Rohprodukt fallen 9,4 g (58 %) weiße Kristalle an (Smp. 164°C).



1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.45 (s, 4H, H-3), 7.27 (d, 8.6 Hz, 4H, H-6), 6.96 (d, 8.6 Hz, 4H, H-5), 6.72-6.74 (m, 4H, H-11), 6.24 (dd, 4H, H-10), 5.39 (dd, 5.5 / 9.0 Hz, 4H, H-9), 5.08 (s, 4H, H-1), 2.66 (t, 5.5 Hz, 2H, H-8)

Massenspektrum: $m/z = 471$ ($M^+ + 1$; 4), 470 (M^+ ; 10), 286 (6), 184 (13), 183 (60), 182 (33), 165 (16), 155 (72), 154 (20), 153 (32), 129 (18), 128 (23), 127 (15), 115 (24), 105 (29), 104 (100), 103 (18), 91 (20), 77 (33), 55 (20)

Elementaranalyse: $C_{34}H_{30}O_2 = C$ 86.77, H 6.43; gefunden C 86.26, H 6.72

2.4 Alternative Methode über die Veretherung von p-Hydroxyphenylcycloheptatrienen

Unter absoluten Bedingungen wird eine Lösung von 25 mmol 7-(4-Hydroxyphenyl)cycloheptatrien* in 20 ml DMF mit 1,05 Äquivalenten NaH versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung werden langsam 0,5 Äquivalenten des Dibromids in 5 ml DMF zugetropft. Nach 2 h wird vorsichtig mit ca. 50 ml Wasser versetzt, wobei das Rohprodukt ausfällt. Der Rückstand wird zuerst mehrmals mit Wasser und anschließend mit n-Hexan ausgewaschen.

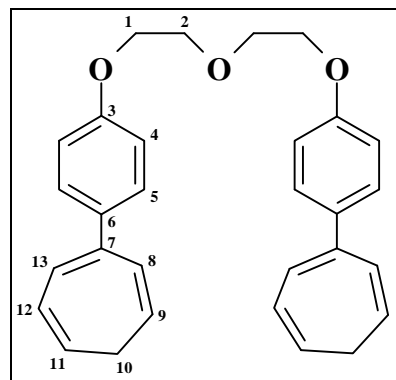
*bedingt durch die Herstellung (Destillation) finden sich immer auch wechselnde Anteile des 1- und 3-(4-Hydroxyphenyl)cycloheptatriens, wobei bei Temperaturen > 120° C überwiegend das 3-substituierte Isomer vorliegt

2.4.1 1,5-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]-3-oxapentan (3)

Ansatz:

4 g (21,8 mmol) 3-(4-Hydroxyphenyl)cycloheptatrien;
0,9 g 60%ige NaH; 1,55 g (10,9 mmol) Bis(2-chlor-ethyl)ether

Der Rückstand wird über eine Filtriersäule gereinigt (Dichlormethan). Es werden 3,7 g (78 %) eines zähen gelben Öls isoliert.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.38 (d, 4H, H-5), 6.86-6.93 (m, 6H, H-4/13), 6.32 (d, 4H, H-8), 6.27 (dd, 2H, H-12), 5.37-5.55 (m, 4H, H-9/11), 4.14 (t, 4H, H-1), 3.86 (t, 4H, H-2), 2.66 (t, 6.8 Hz, 2H, H-10)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 155.3 (C-3), 142.5 (C-7), 135.8 (C-6), 128.2 (C-5), 127.5 (C-13), 127.1 / 126.8 (C-8/12), 121.5 / 121.3 (C-9/11), 115.3 (C-4), 71.6

(C-2), 67.5 (C-1), 27.9 (C-10)

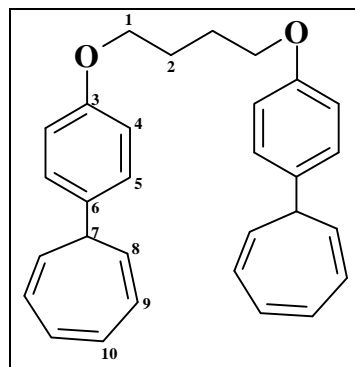
Massenspektrum: $m/z = 439 (M^+ + 1; 2)$, $438 (M^+; 5)$, $211 (15)$, $184 (66)$, $183 (100)$, $182 (22)$, $167 (46)$, $166 (40)$, $165 (86)$, $155 (47)$, $154 (33)$, $153 (53)$, $152 (86)$, $129 (23)$, $128 (42)$, $127 (23)$, $115 (40)$, $91 (47)$, $77 (19)$, $55 (18)$, $45 (35)$, $43 (34)$

2.4.2 1,4-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]butan

Ansatz:

5 g (27,2 mmol) 7-(4-Hydroxyphenyl)cycloheptatrien; 1,15 g
60%ige NaH; 2,8 g (13,6 mmol) 1,4-Dibrombutan

Der hellbraune Rückstand wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Man erhält 4,7 g (82 %) eines weißen Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.26$ (d, 8.6 Hz, 4H, H-5), 6.89 (d, 8.6 Hz, 4H, H-4), 6.73 (dd, 4H, H-10), 6.24 (dd, 6.2 / 9.0 Hz, 4H, H-9), 5.38 (dd, 5.6 / 9.0 Hz, 4H, H-8), 4.04 (m, 4H, H-1), 2.66 (t, 5.6 Hz, 2H, H-7), 1.98 (m, 4H, H-2)

Massenspektrum: $m/z = 423 (M^+ + 1; 1)$, $422 (M^+; 3)$, $240 (5)$, $239 (24)$, $197 (37)$, $184 (14)$, $183 (33)$, $167 (17)$, $166 (10)$, $165 (32)$, $155 (16)$, $154 (12)$, $153 (24)$, $152 (32)$, $129 (11)$, $128 (18)$, $127 (10)$, $115 (16)$, $107 (14)$, $91 (100)$, $77 (17)$, $55 (40)$

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2 = \text{C } 85.20, \text{H } 7.20$; gefunden $\text{C } 84.36, \text{H } 7.80$

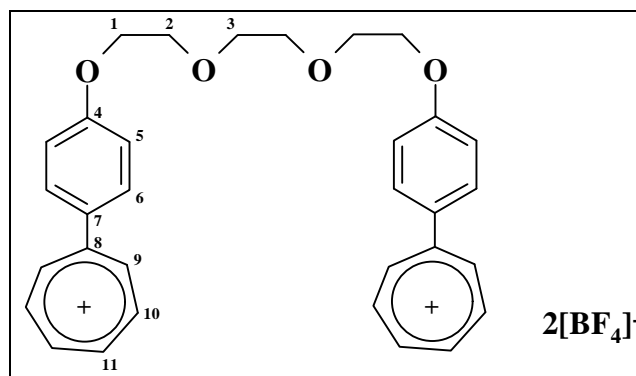
2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation verbrückter Arylcycloheptatriene mit Triphenylmethylsalzen

10 mmol einer Lösung oder Suspension des verbrückten Arylcycloheptatriens in 30 ml Dichlormethan werden in einem mit 20 mmol Triphenylmethyltetrafluoroborat (-perchlorat) versetzt. Dabei kommt es zu einer leichten Erwärmung der Lösung und ein tiefer Farbumschlag dokumentiert die Bildung des Tropyliumsalzes. Es wird noch 3-5 h bei 30°C bis zum vollständigen Umsatz gerührt.

2.5.1 1,8-Bis[4-(cycloheptatrienylum)phenoxy]-3,6-dioxaoc-tan bis(tetrafluoroborat) (5)

Ansatz:

5,5 g (11,4 mmol) 1,8-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]-3,6-dioxaoc-tan; 7,5 g (22,8 mmol) Triphenylmethyltetrafluoroborat



Nach 3 h wird mit ca. 100 ml MTB-Ether das Tropyliumsalz ausgefällt. Anschließende Trocknung am Hochvakuum liefern 7,1 g (94 %) eines orangen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 9.20 (d, 9.8 Hz, 4H, H-9), 8.82-8.93 (m, 8H, H10/11), 7.94 (d, 9.0 Hz, 4H, H-6), 7.19 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 4.26 (t, 4.5 Hz, 4H, H-1), 3.86 (t, 4.5 Hz, 4H, H-2), 3.70 (s, 4H, H-3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 168.1 (C-4), 164.3 (C-8), 152.8 (C-9), 152.3 (C-10), 151.9 (C-11), 133.5 (C-6), 131.4 (C-7), 117.1 (C-5), 71.1 (C-3), 69.7 (C-2), 68.9 (C-1)

LSIMS (NBA): 566 ($\text{M}^+ - \text{BF}_4$)

Infrarot-Spektrum (KBr): cm^{-1} = 3016 (w), 2989 (w), 1598 (m), 1513 (m), 1480 (m), 1400

(m), 1307 (w), 1253 (m), 1190 (m), 1084 (m), 1054 (m), 841 (w), 763 (w)

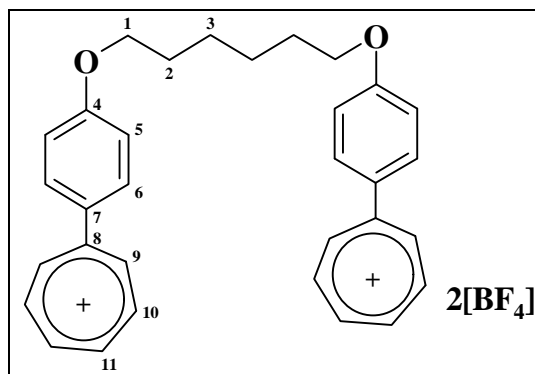
Elementaranalyse: $C_{32}H_{32}B_2F_8O_4$ = C 58.75, H 4.93; gefunden C 58.61, H 5.25

2.5.2 1,6-Bis[4-(cycloheptatrienylum)phenoxy]hexan bis(tetrafluoroborat) (8)

Ansatz:

4 g (8,9 mmol) 1,6-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]hexan; 5,8 g (18,2 mmol)

Triphenylmethyltetrafluoroborat



Der Niederschlag wird nach 5 h abgesaugt,

dreimal mit je 50 ml Dichlormethan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es fallen 5,2 g (94 %) eines gelborangen Feststoffs an.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 9.24 (d, 10.1 Hz, 4H, H-9), 8.82-8.94 (m, 8H, H10/11), 7.99 (d, 9.0 Hz, 4H, H-6), 7.23 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 4.18 (t, 6.4 Hz, 4H, H-1), 1.87 (m, 4H, H-2), 1.58 (m, 4H, H-3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 169.3 (C-4), 165.7 (C-8), 153.7 (C-9), 153.2 (C-10), 152.8 (C-11), 134.5 (C-6), 132.1 (C-7), 118.1 (C-5), 70.3 (C-3), 30.2 (C-2), 26.9 (C-1)

LSIMS (MB): 621 ($\text{M}^+ + 1$)

Infrarot-Spektrum (KBr): cm^{-1} = 2938 (w), 2859 (w), 1597 (m), 1510 (m), 1479 (m), 1247 (s), 1188 (s), 1058 (s), 768 (w)

Elementaranalyse: $C_{32}H_{32}B_2F_8O_2$ = C 61.77, H 5.18; gefunden C 61.50, H 5.12

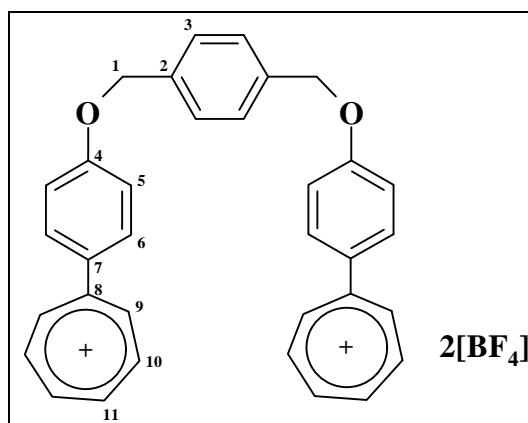
2.5.3 1,4-Bis[4-(cycloheptatrienylium)phenoxy)methyl]benzol bis(tetrafluoroborat) (11)

Ansatz:

5,2 g (11,2 mmol) 1,4-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy)methyl]benzol; 7,4 g (22,4 mmol) Triphenylmethyltetrafluoroborat

Nach 3,5 h wird mit ca. 100 ml Essigsäureethylester das Tropyliumsalz ausgefällt. Nach

Trocknung am Hochvakuum fallen 6,7 g (94 %) eines orangegelben Salzes an.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 9.22 (d, 10.0 Hz, 4H, H-9), 8.80-8.90 (m, 8H, H-10/11), 7.96 (d, 9.0 Hz, H-6), 7.50 (s, 4H, H-3), 7.21 (d, 9.0 Hz, H-5), 5.27 (s, 4H, H-1)

Infrarot-Spektrum (KBr): cm^{-1} = 3016 (w), 2989 (w), 1597 (m), 1522 (m), 1483 (m), 1251 (s), 1187 (m), 1084 (m), 1063 (m), 1040 (m), 837 (w), 766 (w)

LSIMS (NBA): 554 ($\text{M}^+ - \text{BF}_4$), 468 ($\text{M}^+ - 2\text{BF}_4$)

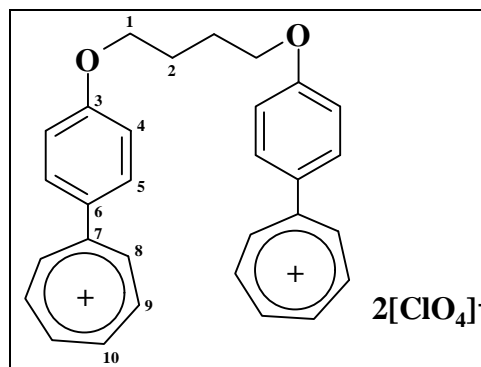
2.5.4 1,4-Bis[4-(cycloheptatrienylium)phenoxy]butan bisperchlorat

Ansatz:

4,6 g (8,9 mmol) 1,4-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]butan; 7,45 g (21,8 mmol) Triphenylmethylperchlorat

Nach 3 h wird mit ca. 100 ml Essigsäureethylester das Tropyliumsalz ausgefällt. Nach Trocknung am

Hochvakuum fallen 6,6 g (98 %) eines orangegelben Salzes an.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): $\delta[\text{ppm}] = 9.23$ (d, 10.1 Hz, 4H, H-8), 8.82-8.98 (m, 8H, H-9/10), 7.98 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 7.23 (d, 9.0 Hz, 4H, H-4), 4.24 (t, 4H, H-1), 2.02 (m, 4H, H-2)

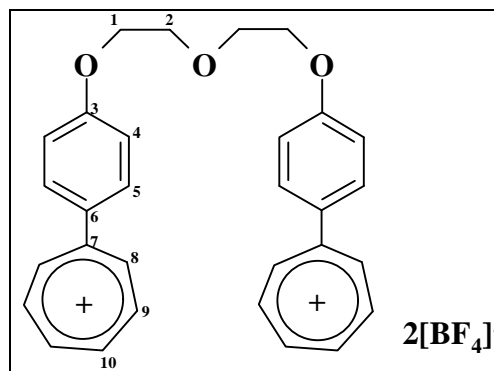
Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 2926$ (w), 1597 (m), 1505 (m), 1251 (m), 1185 (m), 1090 (s), 760 (w), 622 (m)

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_{10} = \text{C } 58.17, \text{H } 4.56$; gefunden C 57.68, H 5.28

2.5.5 1,5-Bis[4-(cycloheptatrienylum)phenoxy]-3-oxapentan bis(tetrafluoroborat) (4)

Ansatz:

1,4 g (3,2 mmol) 1,5-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenoxy]-3-oxapentan; 2,1 g (6,4 mmol) Triphenylmethyltetrafluoroborat



Nach 5 h wird mit ca. 100 ml MTB-Ether das

Tropyliumsalz ausgefällt. Anschließende Trocknung am Hochvakuum liefern 1,8 g (92 %) eines orangen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): $\delta[\text{ppm}] = 9.21$ (d, 4H, H-10), 8.83-8.95 (m, 8H, H-9/10), 7.96 (d, 9.1 Hz, 4H, H-5), 7.21 (d, 9.1 Hz, 4H, H-4), 4.29 (t, 4H, H-1), 3.84 (t, 4H, H-2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): $\delta[\text{ppm}] = 168.6$ (C-3), 162.8 (C-7), 152.9 (C-8), 152.5 (C-9), 151.9 (C-10), 132.9 (C-5), 131.5 (C-6), 117.3 (C-4), 69.9 (C-2), 68.8 (C-1)

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_3 = \text{C } 59.06, \text{H } 4.63$; gefunden C 58.96, H 4.71

2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Verknüpfung von Anilinen mit verbrückten Tropyliumsalzen

Zu einer Lösung von 60 mmol (8 Äquivalente) N-Alkylanilin in 10 ml absolutem Acetonitril werden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre innerhalb von 30 Minuten 7,5 mmol (1 Äquivalent) 1,1'-Alkylenbis(4-phenylcycloheptatrienylum) bis(tetrafluoroborat) in 30 ml Acetonitril getropft. Die braune Reaktionslösung wird nach 4 h eingeeengt und der Rückstand zwischen 100 ml 1 M NaOH und 80 ml Dichlormethan partitioniert. Die organische Phase wird einmal mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt.

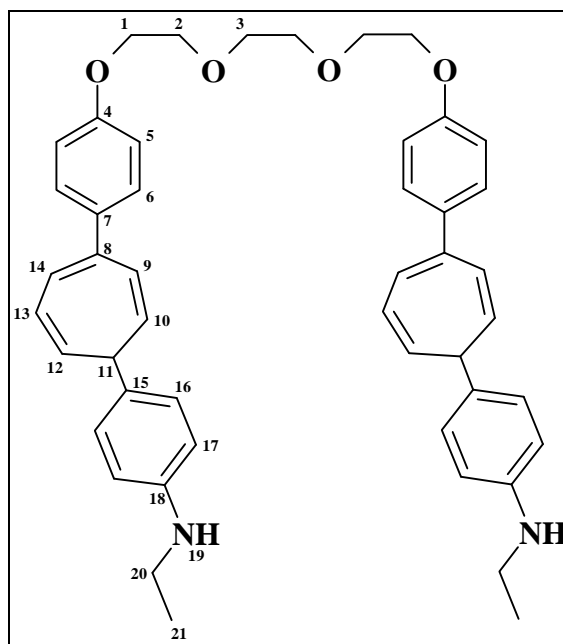
2.6.1 1,8-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}-3,6-dioxaocan (24) (A)

Ansatz:

7,5 ml (61 mmol) N-Ethylanilin; 5 g (7,6 mmol) 1,8-Bis[4-(cycloheptatrienylum)-phenoxy]-3,6-dioxaocan bis(tetrafluoroborat)

Das erhaltene gelbbraune Öl wird in siedendem Methanol aufgenommen, aus dem bei -20°C ein gelber Feststoff ausfällt. Aus dem erhaltenen Isomerengemisch (Verhältnis der [3,7] / [2,7]-Einheiten ca. 1,3:1; Ausbeute

3,1 g (56 %)) kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol das [3,7]-Isomer als gelber Feststoff angereichert werden (Smp. 91°C).



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 7.43 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 7.19 (d, 8.3 Hz, 4H, H-16), 7.00 (d, 6.0 Hz, 2H, H-14), 6.92 (d, 8.7 Hz, 4H, H-5), 6.63 (d, 8.3 Hz, 4H, H-17), 6.34 (d, 9.4 Hz, 2H, H-9), 6.30 (dd, 6.0 / 9.4 Hz, 2H, H-13), 5.56 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H,

H-10), 5.49 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-12), 4.66 (br, 2H, H-19), 4.14 (m, 4H, H-1), 3.87 (m, 4H, H-2), 3.76 (s, 4H, H-3), 3.16 (q, 6.8 Hz, 4H, H-20), 2.76 (t, 5.6 Hz, 2H, H-11), 1.25 (t, 6.8 Hz, 6H, H-21)

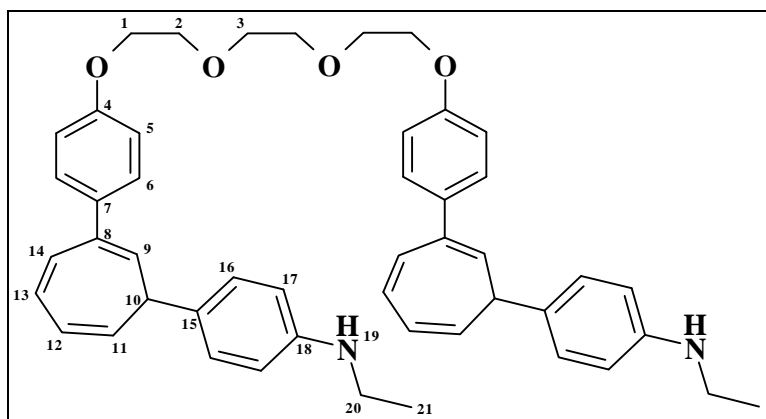
^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 159.2 (C-4), 148.7 (C-18), 143.0 (C-8), 135.2 (C-7), 132.1 (C-15), 128.7 (C-6/16), 128.2 / 128.1 / 127.4 (C-9/13/14), 125.4 / 125.3 (C-10/12), 115.3 (C-17), 113.5 (C-5), 71.4 (C-1), 70.3 (C-2), 68.3 (C-3), 45.4 (C-11), 38.8 (C-20), 15.0 (C-21)

Infrarot-Spektrum (KBr): cm^{-1} = 3392 (m), 3015 (w), 2868 (w), 1606 (m), 1508 (s), 1450 (m), 1320 (m), 1245 (s), 1178 (m), 1112 (m), 1060 (m), 820 (m), 732 (m)

Massenspektrum: m/z = 721 (14), 720 (M^+ ; 27), 602 (16), 601 (37), 588 (42), 587 (100), 512 (13), 511 (38), 479 (19), 478 (13), 303 (17), 302 (24), 288 (16), 286 (18), 210 (19), 209 (12), 197 (32), 183 (21), 170 (27), 165 (47), 152 (46), 134 (42), 121 (39), 115 (34), 106 (34), 91 (50), 77 (55), 45 (82)

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$ = C 79.97, H 7.27, N 3.89; gefunden C 79.98, H 7.12, N 3.98

2.6.2 1,8-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan (24) (B)



^1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6), [2,7]-Isomer aus Gemisch: δ [ppm] = 7.27 (d, 9.0 Hz, 4H, H-6), 7.13 (d, 8.3 Hz, 4H, H-16), 6.95-6.88 (m, 4H, H-13/14), 6.85 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5),

6.65 (d, 8.3 Hz, 4H, H-17), 6.24 (dd, 2H, H-12), 5.34-5.40 (m, 4H, H-9/11), 4.66 (br, 2H, H-19), 4.14 (m, 4H, H-1), 3.82 (m, 4H, H-2), 3.69 (m, 4H), 3.14 (q, 6.8 Hz, 4H, H-20), 2.55 (t, 5.6 Hz, 2H, H-10), 1.20 (t, 6.8 Hz, 6H, H-21)

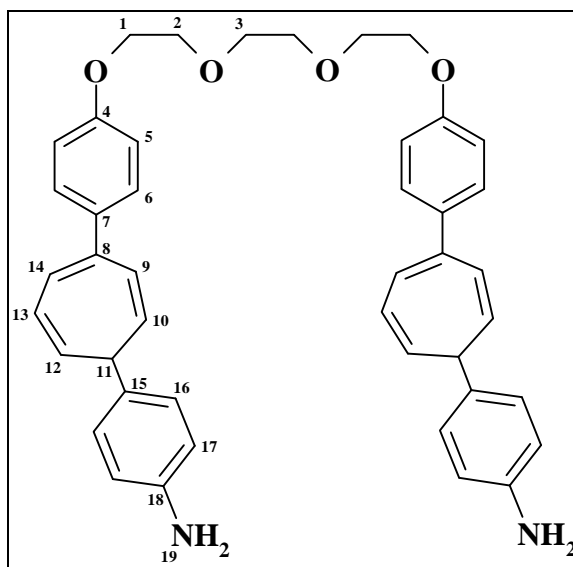
^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6), [2,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 159.2$ (C-4), 148.7 (C-18), 135.2 (C-8), 134.2 (C-7), 132.7 (C-15), 132.0 / 131.4 (C-13/14), 129.5 (C-16), 128.8 (C-6), 124.8 / 124.5 (C-11/12), 118.7 (C-9), 115.1 (C-17), 113.4 (C-5), 71.4 (C-1), 70.3 (C-2), 68.3 (C-3), 44.1 (C-10), 38.8 (C-20), 15.0 (C-21)

2.6.3 1,8-Bis{4-[7-(4-aminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan (26) (A)

Ansatz:

6 ml (64,8 mmol) Anilin; 5 g 1,8-Bis[4-(cycloheptatrienylum)phenoxy]-3,6-dioxaoctan bis(tetrafluoroborat)

Das erhaltene gelbbraune Öl wird in siedendem Methanol aufgenommen, aus dem bei -20°C ein gelber Feststoff ausfällt. Aus dem erhaltenen Isomerengemisch (Verhältnis der



[3,7] / [2,7] -Einheiten ca. 1,5:1; Ausbeute 2,5 g (49 %)) kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol das [3,7]-Isomer als gelber Feststoff (550 mg (11 %); Smp. 88°C) isoliert werden.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.43$ (d, 9.0 Hz, 4H, H-6), 7.17 (d, 8.3 Hz, 4H, H-16), 7.00 (d, 6.0 Hz, 2H, H-14), 6.92 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 6.70 (d, 8.3 Hz, 4H, H-17), 6.35 (d, 9.4 Hz, 2H, H-9), 6.30 (dd, 6.0 / 9.4 Hz, 2H, H-13), 5.55 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-10), 5.47 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-12), 4.15 (t, 5.2 Hz, 4H, H-1), 3.87 (t, 5.2 Hz, 4H, H-2), 3.77 (s, 4H, H-3), 3.64 (br, 4H, H-19), 2.77 (t, 5.6 Hz, 2H, H-11)

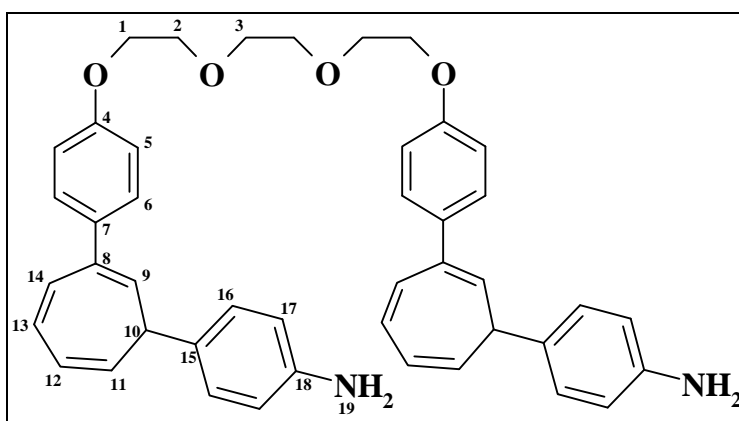
^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): $\delta[\text{ppm}] = 159.5$ (C-4), 147.8 (C-18), 143.1 (C-8), 135.2 (C-7), 132.6 (C-15), 128.8 (C-6/16), 128.2 / 128.1 / 127.4 (C-9/13/14), 125.4 / 125.3 (C-10/12), 115.5 (C-17), 115.4 (C-5), 71.4 (C-1), 70.3 (C-2), 68.3 (C-3), 45.4 (C-11)

LSIMS (NBA): 664 ($\text{M}^+ + 1$)

Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 3539$ (s), 2869 (w), 1605 (m), 1508 (s), 1399 (m), 1252 (m), 1245 (m), 1178 (m), 1121 (m), 827 (m), 733 (m)

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C } 79.49, \text{H } 6.67, \text{N } 4.21$; gefunden C 80.60, H 6.70, N 4.16

2.6.4 1,8-Bis{4-[7-(4-aminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan (26) (B)



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3), [2,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 7.28$ (d, 9.0 Hz, 4H, H-6), 7.17 (d, 8.3 Hz, 4H, H-16), 6.92-6.82 (m, 4H, H-13/14), 6.85 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 6.70 (d, 8.3 Hz, 4H, H-17), 6.23 (dd, 5.8 / 9.4 Hz, 2H, H-12), 5.39 (d, 5.6 Hz, 2H, H-9), 5.38 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-11), 4.14 (t, 4H, H-1), 3.88 (t, 4H, H-2), 3.75 (s, 4H, H-3), 3.64 (br, 4H, H-19), 2.65 (t, 5.6 Hz, 2H, H-10)

^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6), [2,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 159.2$ (C-4), 147.8 (C-18), 136.7 (C-8), 134.2 (C-7), 132.7 (C-15), 132.7 / 132.1 (C-13/14), 129.5 (C-16),

128.8 (C-6), 124.8 / 124.1 (C-11/12), 118.8 (C-9), 115.5 (C-17), 115.1 (C-5), 71.4 (C-1), 70.3 (C-2), 68.3 (C-3), 44.1 (C-10)

2.6.5 1,6-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}hexan (25) (A)

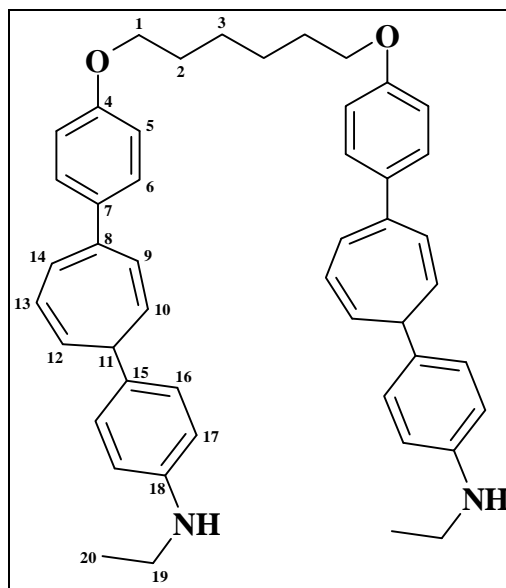
Ansatz:

1,6 ml (13 mmol) N-Ethylanilin; 1 g (1,6 mmol)

1,6-Bis[4-(cycloheptatrienylum)phenoxy]hexan

bis(tetrafluoroborat)

Das öligbraune Rohprodukt wird über Kieselgel
filtriert (CH₂Cl₂). Es fallen 570 mg (52 %) eines
Isomerengemisches an (Verhältnis der [3,7] /
[2,7]-Einheiten ca. 1,2:1), aus dem das [3,7]-Iso-
mer als gelber Feststoff durch mehrmaliges Um-
kristallisieren aus Methanol angereichert werden kann.



¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ[ppm] = 7.42 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 7.16 (d, 8.3 Hz, 4H, H-16), 7.00 (d, 6.0 Hz, 2H, H-14), 6.90 (d, 8.7 Hz, 4H, H-5), 6.60 (d, 8.3 Hz, 4H, H-17), 6.34 (d, 9.4 Hz, 2H, H-9), 6.30 (dd, 6.0 / 9.4 Hz, 2H, H-13), 5.54 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-10), 5.44 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-12), 3.97 (m, 4H, H-1), 3.13 (q, 7.1 Hz, 4H, H-19), 2.74 (t, 5.6 Hz, 2H, H-11), 1.80 (m, 4H, H-2), 1.53 (m, 4H, H-3), 1.23 (t, 7.1 Hz, 6H, H-21)

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ[ppm] = 159.2 (C-4), 147.8 (C-18), 142.9 (C-8), 134.8 (C-7), 132.6 (C-15), 128.6 / 128.4 (C-6/16), 127.9 / 127.8 / 127.1 (C-9/13/14), 125.1 / 124.9 (C-10/12), 114.8 (C-17), 113.3 (C-5), 68.4 (C-1), 44.9 (C-11), 39.0 (C-19), 29.6 (C-2), 26.2 (C-3), 15.1 (C-20)

Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 3406$ (br), 2936 (w), 2866 (w), 1606 (m), 1508 (s), 1398 (m), 1284 (w), 1244 (s), 1179 (m), 1128 (w), 830 (w), 734 (w)

LSIMS (MB): 689 (M^{+1})

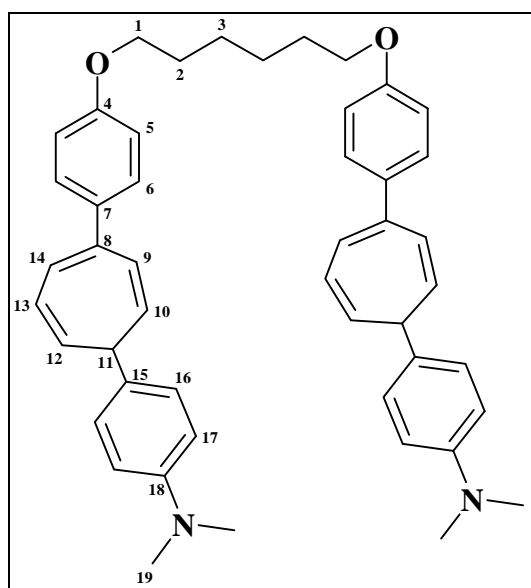
Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C } 83.68, \text{H } 7.90, \text{N } 4.06$; gefunden C 82.24, H 7.60, N 4.03

2.6.6 1,6-Bis{4-[7-(4-dimethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]-phenoxy}hexan (17)

Ansatz:

0,1 ml (0,8 mmol) N,N'-Dimethylanilin; 90 mg (0,2 mmol); 1,6-Bis[4-(cycloheptatrien-ylum)phenoxy]hexan bis(tetrafluoroborat)

Das öligbraune Rohprodukt wird aus Diethylether umkristallisiert. Es fallen 46 mg (37 %) eines hellgelben Feststoffs an. Es wird ausschließlich das [3,7]-Isomer gebildet .



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta[\text{ppm}] = 7.43$ (d, 8.8 Hz, 4H, H-6), 7.25 (d, 8.7 Hz, 4H, H-16), 7.00 (d, 5.9 Hz, 2H, H-14), 6.90 (d, 8.8 Hz, 4H, H-5), 6.76 (d, 8.7 Hz, 4H, H-17), 6.35 (d, 9.4 Hz, 2H, H-9), 6.30 (dd, 5.9 / 9.4 Hz, 2H, H-13), 5.56 (dd, 5.8 / 9.4 Hz, 2H, H-10), 5.48 (dd, 5.4 / 9.4 Hz, 2H, H-12), 3.99 (t, 6.4 Hz, 4H, H-1), 2.94 (s, 12H, H-19), 2.77 (t, 2H, H-11), 1.83 (m, 4H, H-2), 1.23 (m, 4H, H-3)

Massenspektrum: $m/z = 688$ (M^+ ; 10), 570 (14), 556 (26), 555 (62), 303 (48), 302 (71), 301 (27), 259 (13), 258 (16), 210 (35), 184 (21), 183 (24), 170 (44), 146 (32), 134 (56),

84 (24), 55 (100), 44 (50), 42 (44)

Infrarot-Spektrum (KBr): cm^{-1} = 2936 (m), 2862 (w), 1676 (w), 1605 (m), 1509 (s), 1398 (m), 1342 (w), 1285 (m), 1245 (s), 1178 (m), 831 (m), 734 (w)

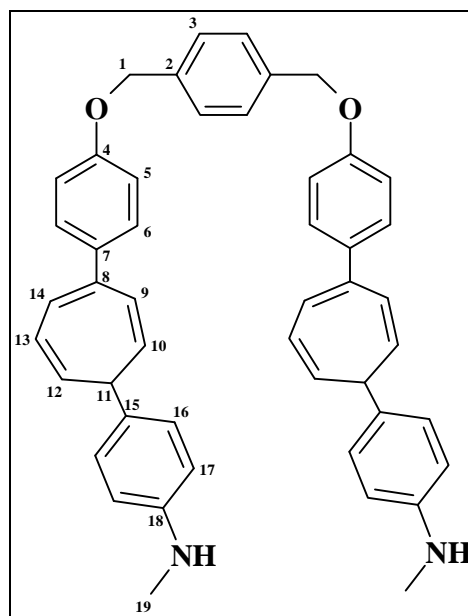
Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2$ = C 83.68, H 7.90, N 4.06; gefunden C 83.06, H 7.60, N 3.96

2.6.7 1,4-Bis{[4-(7-(4-methylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)-phenoxy]methyl}benzol (20) (A)

Ansatz:

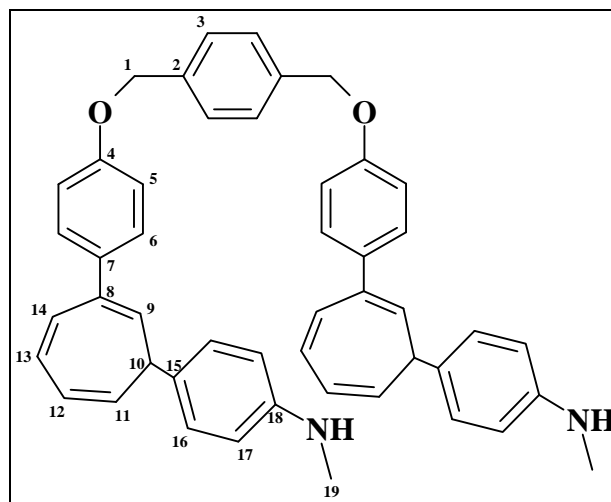
1 ml (9 mmol) N-Methylanilin; 1,05 g (1,7 mmol)
1,4-Bis{[4-(cycloheptatrienyl)phenoxy]methyl}-
benzol bis(tetrafluoroborat)

Das braune Rohprodukt wird mehrmals mit Methanol gewaschen, dann in Dichlormethan aufgenommen und mit n-Hexan langsam ausgefällt. Es fallen 500 mg (52 %) eines Isomerengemisches an (Verhältnis der [3,7] / [2,7]-Einheiten ca. 1:1; Es erfolgte keine Trennung der drei Isomeren).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), [3,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}]$ = 7.42-7.52 (m, 8H, H-3/6), 7.20 (d, 4H, H-16), 6.90-7.00 (m, 6H, H-5/14), 6.68 (d, 4H, H-17), 6.25-6.33 (m, 4H, H-9/13), 5.56 (dd, 2H, H-10), 5.49 (dd, 2H, H-12), 5.09 (s, 4H, H-1), 3.1 (br, NH), 2.85 (s, 6H, H-19), 2.80 (t, 2H, H-11)

2.6.8 1,4-Bis{[4-(7-(4-methylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl)phenoxy]methyl}benzol (20) (B)



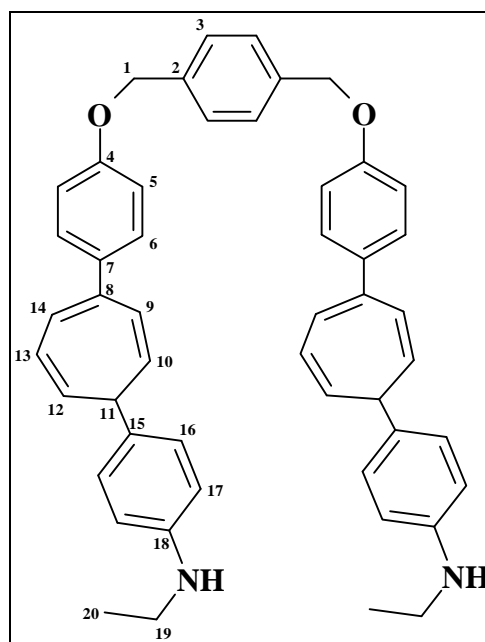
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), [2,7]-Isomer aus Gemisch: δ [ppm] = 7.46 (s, 4H, H-3), 7.26 (d, 4H, H-6), 7.05 (d, 4H, H-16), 6.90-7.02 (m, 8H, H-5/13/14), 6.68 (d, 4H, H-17), 6.25-6.33 (m, 2H, H-12), 5.38-5.45 (m, 4H, H-9/11), 5.09 (s, 4H, H-1), 3.1 (br, NH), 2.85 (s, 6H, H-19), 2.66 (t, 2H, H-10)

2.6.9 1,4-Bis{[4-(7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]methyl}benzol (19) (A)

Ansatz:

1 g (9,9 mmol) N-Ethylanilin; 290 mg (1,7 mmol)
1,4-Bis{[4-(cycloheptatrienyl)phenoxy]-methyl}benzol bis(tetrafluoroborat)

Das Rohprodukt wird mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen und anschließend in Dichlormethan aufgenommen. Nach Zugabe von n-Hexan fällt aus der Lösung 190 mg (60 %) eines hellgelben Isomeren-gemisches an (Verhältnis der [3,7] / [2,7]-Einheiten ca. 1,3:1). Durch mehrmalige Umkristallisation aus Dichlormethan / n-Hexan können 30 mg (9 %; Smp. 183°C) des [3,7]-Isomer isoliert wer-



den.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.44\text{-}7.47$ (m, 8H, H-3/6), 7.20 (d, 8.3 Hz, 4H, H-16), 7.01 (d, 2H, H-14), 6.99 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 6.64 (d, 8.3 Hz, 4H, H-17), 6.35 (d, 9.8 Hz, 2H, H-9), 6.32 (dd, 2H, H-13), 5.57 (dd, 6.0 / 9.8 Hz, 2H, H-10), 5.47 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-12), 5.11 (m, 4H, H-1), 3.53 (br, 2H, NH), 3.17 (q, 7.2 Hz, 4H, H-19), 2.76 (t, 6.0 Hz, 2H, H-11), 1.27 (t, 7.2 Hz, 6H, H-20)

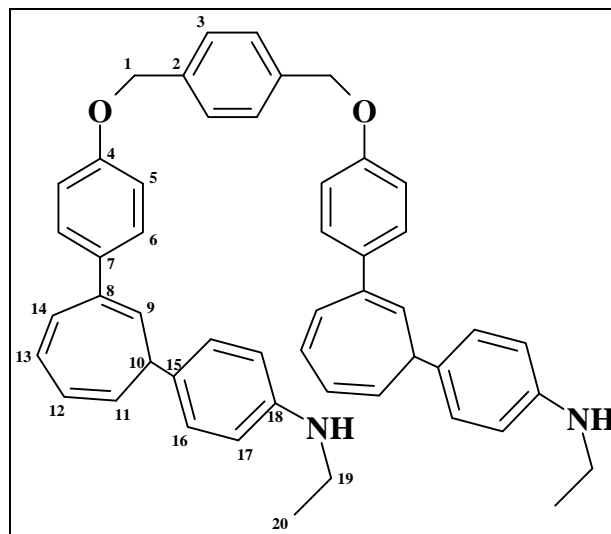
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 158.3$ (C-4), 147.2 (C-18), 142.4 (C-8), 136.8 (C-2), 135.0 (C-7), 132.4 (C-15), 128.3 (C-3), 127.8 / 128.2 (C-6/16), 127.7 (C-14), 127.6 / 127.0 (C-9/13), 124.7 / 124.5 (C-10/12), 114.8 (C-17), 113.0 (C-5), 69.8 (C-1), 44.5 (C-11), 38.7 (C-19), 15.0 (C-20)

Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 3418$ (br), 3019 (w), 2908 (w), 2867 (w), 1615 (m), 1519 (s), 1507 (s), 1375 (w), 1241 (s), 1178 (m), 1016 (m), 829 (m), 763 (w)

Massenspektrum: $m/z = 708$ (M^+ ; 1), 589 (3), 407 (15), 302 (100), 289 (14), 288 (55), 273 (13), 210 (12), 202 (10), 184 (12), 183 (24), 181 (19), 165 (24), 146 (26), 134 (17), 105 (74), 91 (16), 77 (20), 44 (65)

Elementaranalyse: $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C } 82.71, \text{H } 6.82, \text{N } 3.45$; gefunden C 82.10, H 6.57, N 3.30

2.6.10 1,4-Bis{[4-(7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl)-phenoxy]methyl}benzol (19) (B)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), [2,3]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 7.47$ (s, 4H, H-3), 7.30 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 7.20 (d, 8.3 Hz, 4H, H-16), 6.91 (d, 4H, H-5), 6.85 (d, 5.3 Hz, 2H, H-14), 6.82 (dd, 2H, H-13), 6.64 (d, 8.3 Hz, 4H, H-17), 6.23 (dd, 2H, H-12), 5.41 (d, 5.7 Hz, 2H, H-9), 5.39 (dd, 2H, H-11), 5.06 (m, 4H, H-1), 3.53 (br, 2H, NH), 3.17 (q, 7.2 Hz, 4H, H-19), 2.65 (t, 5.6 Hz, 2H, H-10), 1.27 (t, 7.2 Hz, 6H, H-20)

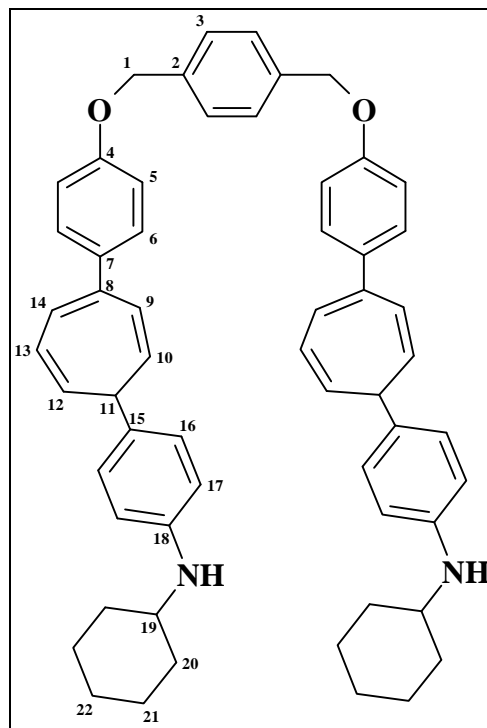
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3), [2,3]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 158.0$ (C-4), 147.2 (C-18), 136.8 (C-2), 135.9 (C-8), 133.9 (C-7), 132.4 (C-15), 131.4 / 130.8 (C-13/14), 129.2 / 128.3 / 127.7 (C-3/6/16), 118.7 / 124.3 / 124.0 (C-9/11/12), 114.6 (C-5), 113.0 (C-17), 69.8 (C-1), 43.4 (C-10), 38.6 (C-19), 15.0 (C-20)

2.6.11 1,4-Bis{[4-(7-(4-cyclohexylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)-phenoxy]methyl}benzol (21) (A)

Ansatz:

800 mg (4,5 mmol) N-Cyclohexylanilin; 750 mg (1,2 mmol) 1,4-Bis{[4-(cycloheptatrienyl)-phenoxy]methyl}benzol bis(tetrafluoroborat)

Das Rohprodukt wird mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen und anschließend über eine Filtersäule (CH₂Cl₂ / CH₃OH) gereinigt. Es fallen 520 mg (54 %) eines hellgelben Isomerengemisches an (Verhältnis der [3,7] / [2,7]-Einheiten ca. 1,5:1). Durch mehrmalige Umkristallisation aus Dichlormethan / n-Hexan können 50 mg (5 %) des [3,7]-Isomer isoliert werden.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 7.44-7.46 (m, 8H, H-3/6), 7.17 (d, 8.5 Hz, 4H, H-16), 6.98 (d, 8.8 Hz, 4H, H-5), 6.90 (d, 2H, H-14), 6.61 (d, 8.5 Hz, 4H, H-17), 6.34 (d, 2H, H-9), 6.30 (dd, 2H, H-13), 5.54 (dd, 5.8 / 9.6 Hz, 2H, H-10), 5.48 (dd, 5.4 / 9.2 Hz, 2H, H-12), 5.10 (s, 4H, H-1), 3.49 (br, 2H, NH), 3.25 (m, 2H, H-19), 2.74 (t, 5.4 Hz, 2H, H-11), 2.05-2.08 / 1.74-1.78 (m, 8H, H-20/20'), 1.10-1.25 (m, 10H, H-21/22)

Infrarot-Spektrum (KBr): cm⁻¹ = 3406 (br), 3019 (w), 2924 (m), 2850 (m), 1613 (m), 1518 (s), 1507 (s), 1245 (s), 1178 (m), 828 (m), 814 (m), 732 (w)

Elementaranalyse: C₅₈H₆₀N₂O₂ = C 84.26, H 7.40, N 3.43; gefunden C 84.26, H 7.45, N 3.14

2.6.12 1,4-Bis(4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]-phenoxy)butan (22)

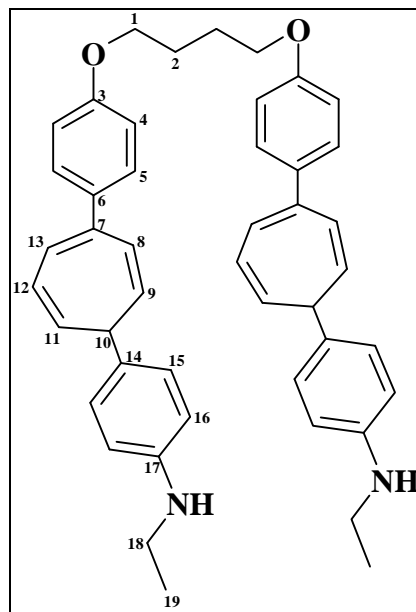
Ansatz:

0,7 ml (5,7 mmol) N-Ethylanilin; 470 mg (0,7 mmol)

1,1'-(1,6-Dioxaexamethylen)bis(4-phenylcycloheptatrienyl) bisperchlorat

Das öligbraune Rohprodukt wird über Kieselgel filtriert (Dichlormethan). Es wird so oft mit n-Pentan versetzt und abdekantiert bis das überschüssige N-Ethylanilin herausgewaschen ist. Es lassen sich 270 mg (59 %) eines Isomergemisches isolieren

(Verhältnis der [3,7] / [2,7]-Einheiten ca. 1,4:1), aus dem das [3,7]-Isomer als gelber Feststoff durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol angereichert werden kann (60 mg, 13 %).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.44$ (d, 8.8 Hz, 4H, H-5), 7.19 (d, 8.5 Hz, 4H, H-15), 7.04 (d, 5.9 Hz, 2H, H-13), 6.91 (d, 8.8 Hz, 4H, H-4), 6.63 (d, 8.5 Hz, 4H, H-16), 6.27-6.36 (m, 4H, H-8/12), 5.56 (dd, 5.2 / 9.2 Hz, 2H, H-9), 5.48 (dd, 5.5 / 9.5 Hz, 2H, H-11), 4.06 (m, 4H, H-1), 3.16 (q, 7.1 Hz, 4H, H-18), 2.75 (t, 5.5 Hz, 2H, H-10), 1.99 (m, 4H, H-2), 1.25 (t, 7.1 Hz, 6H, H-19)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 158.6$ (C-3), 147.2 (C-17), 142.5 (C-7), 134.7 (C-6), 132.4 (C-14), 128.3 / 128.1 (C-5/15), 127.5 (C-13), 126.9 / 126.7 (C-8/12), 124.8 / 124.5 (C-9/11), 114.5 (C-16), 113.0 (C-4), 67.5 (C-1), 44.5 (C-10), 38.7 (C-18), 26.0 (C-2), 14.9 (C-19)

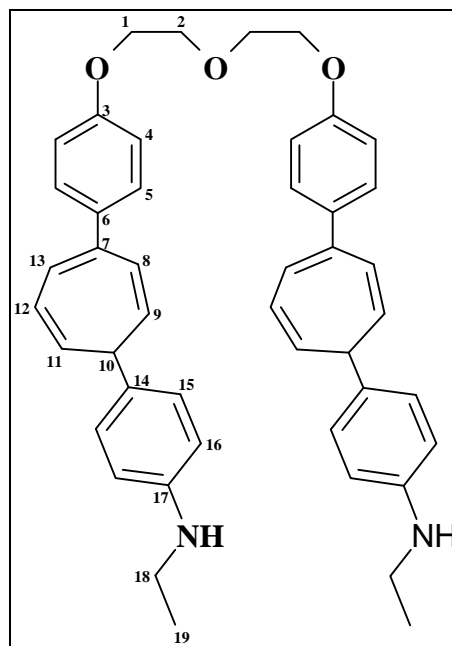
2.6.13 1,5-Bis(4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]-phenoxy)-3-oxapentan (23)

Ansatz:

7,5 ml (61 mmol) N-Ethylanilin; 5 g (7,6 mmol) 1,1'-(1,4,7-Trioxaheptamethylen)bis(4-phenylcycloheptatrienylum) bis(tetrafluoroborat)

Das erhaltene gelbbraune Öl wird auf Kieselgel aufgezogen, mit n-Hexan gewaschen und mit Dichlormethan / Methanol 50 :1 wieder eluiert. Das Solvens wird unter vermindertem Druck abdestilliert und es fallen 160 mg (47 %) eines hellgelben Isomerengemisches an (Verhältnis der [3,7] / [2,7]-Einheiten ca.

1,4 : 1). Das [3,7]-Isomer kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol angereichert werden.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.43 (d, 8.8 Hz, 4H, H-5), 7.18 (d, 8.5 Hz, 4H, H-15), 7.00 (d, 6.0 Hz, 2H, H-13), 6.93 (d, 8.8 Hz, 4H, H-4), 6.63 (d, 8.3 Hz, 4H, H-16), 6.34 (d, 9.4 Hz, 2H, H-8), 6.30 (dd, 5.6 / 9.2 Hz, 2H, H-12), 5.56 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-9), 5.48 (dd, 5.5 / 9.0 Hz, 2H, H-11), 4.10-4.17 (m, 4H, H-1), 3.79-3.85 (m, 4H, H-2), 3.17 (q, 7.1 Hz, 4H, H-18), 2.75 (t, 5.6 Hz, 2H, H-10), 1.26 (t, 7.1 Hz, 6H, H-19)

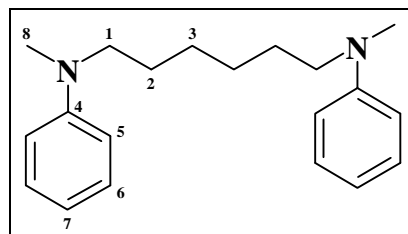
2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von N,N'-Alkylenbis(N-alkylanilinen)

Eine Suspension von 1 Äquivalent Na_2CO_3 , 4,4 Äquivalent N-Alkylanilin und 1 Äquivalent Dihalogenid wird 5 h auf 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zwischen 100 ml Wasser und 200 ml Diethylether partitioniert, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Solvens und überschüssiges N-Alkylanilin unter vermindertem Druck abdestilliert.

2.7.1 N,N'-Hexamethylenbis(N-methylanilin) (12)

Ansatz:

2,7 g (25 mmol) Na_2CO_3 ; 12 ml (110 mmol) N-Methylanilin; 6,1 g (25 mmol) 1,6-Dibromhexan



Aufreinigung des braunen öligen Rohprodukts mittels Säulenchromatographie (CH_2Cl_2 / n-Hexan 1 : 1) ergibt 5,2 g (71 %) eines klaren Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.32$ (dd, 7.3 / 9.0 Hz, 4H, H-6), 6.80 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 6.78 (t, 7.3 Hz, 2H, H-7), 3.40 (t, 4H, H-1), 3.01 (s, H-8), 1.69 (m, 4H, H-2), 1.44 (m, 4H, H-3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 149.2$ (C-4), 129.0 (C-6), 115.8 (C-7), 112.0 (C-5), 52.6 (C-1), 38.2 (C-8), 27.0 (C-2), 26.5 (C-3)

Massenspektrum: $m/z = 297$ ($\text{M}^+ + 1$; 1), 296 (M^+ ; 3), 189 (2), 146 (4), 121 (10), 120 (100), 105 (8), 104 (8), 91 (5), 77 (16), 42 (7)

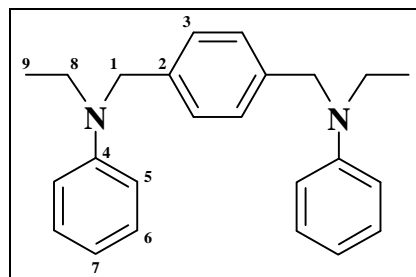
Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 3060$ (m), 3024 (m), 2928 (s), 2857 (s), 1599 (s), 1572 (m), 1505 (s), 1468 (m), 1450 (m), 1368 (m), 1223 (m), 1192 (m), 990 (m), 746 (s), 691 (s)

Elementaranalyse: $C_{20}H_{28}N_2 = C$ 81.03, H 9.52, N 9.45; gefunden C 81.01, H 9.73, N 9.22

2.7.2 N,N'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis(N-ethylanilin) (14)

Ansatz:

1,7 g (16 mmol) Na_2CO_3 ; 8 ml (69 mmol) N-Ethylanilin; 4,2 g (16 mmol) α,α' -Xyloldibromid



Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol liefert 4,2 g (76 %) eines weißen Feststoffs (Smp. 122°C).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.07-7.12 (m, 8H, H-3/6), 6.61 (d, 8.3 Hz, 4H, H-5), 6.57 (t, 7.5 Hz, 2H, H-7), 4.40 (s, 4H, H-1), 3.37 (q, 7.1 Hz, 4H, H-8), 1.10 (t, 7.1 Hz, 6H, H-9)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 148.5 (C-4), 137.7 (C-2), 129.2 (C-3), 126.8 (C-6), 116.0 (C-7), 112.1 (C-5), 53.6 (C-1), 45.1 (C-8), 12.1 (C-9)

Massenspektrum: $m/z = 345$ ($M^+ + 1$; 13), 344 (M^+ ; 47), 225 (20), 224 (100), 157 (16), 134 (11), 120 (15), 106 (15), 105 (39), 104 (82), 103 (14), 91 (35), 78 (17), 77 (56), 51 (9)

Infrarot-Spektrum (KBr): $cm^{-1} = 3088$ (w), 3061 (w), 3022 (w), 2967 (w), 2924 (w), 2894 (w), 1597 (s), 1570 (m), 1507 (s), 1415 (m), 1395 (m), 1373 (m), 1354 (s), 1268 (m), 1250 (s), 1202 (m), 1184 (m), 987 (m), 750 (s), 696 (s)

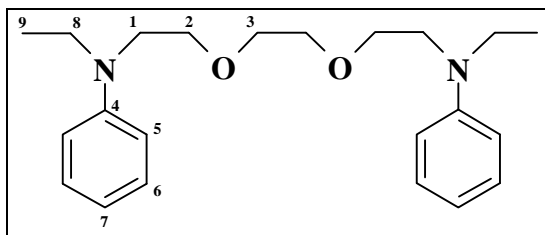
Elementaranalyse: $C_{24}H_{28}N_2 = C$ 83.67, H 8.19, N 8.13; gefunden C 83.13, H 8.25, N 8.09

2.7.3 N,N'-(3,6-Dioxaoctamethylen)bis(N-ethylanilin) (13)

Ansatz:

2,1 g (19.8 mmol) Na₂CO₃; 10 ml (86 mmol)

N-Ethylanilin; 3,7 g (19.8 mmol) 1,2-Bis(2-chlorethoxy)ethan



Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie (CH₂Cl₂ / n-Hexan 1:1) ergibt 4,8 g (69 %) eines klaren Öls.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 7.37 (dd, 7.1 / 9.0 Hz, 4H, H-6), 6.86 (d, 9.0 Hz, 4H, H-5), 6.83 (t, 7.1 Hz, 2H, H-7), 3.74-3.81 (m, 8H, H-2/3), 3.66 (t, 4H, H-1), 3.55 (q, 7.1 Hz, H-8), 1.32 (t, 7.1 Hz, 6H, H-9)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 147.5 (C-4), 129.0 (C-6), 115.5 (C-7), 111.5 (C-5), 70.5 (C-3), 68.7 (C-2), 49.8 (C-1), 42.5 (C-8), 12.0 (C-9)

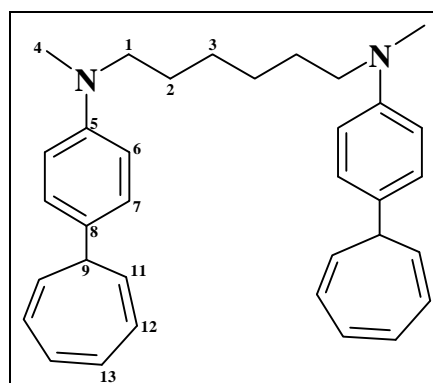
Elementaranalyse: C₂₂H₃₂N₂O₂ = C 74.12, H 9.05, N 7.85; gefunden C 74.03, H 9.21, N 7.78

2.8 2,9-Bis[4-(1,3,5-cycloheptatrien-7-yl)phenyl]-2,9-diazadecan (15)

Ansatz :

4,0 g (13,5 mmol) N,N'-Hexamethylenbis(N-methylanilin); 3,3 g (27 mmol) 7-Methoxycycloheptatrien

Eine Lösung beider Komponenten wird unter Argon 2 h auf 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der weiße Niederschlag abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Es fallen 4,5 g (70 %) eines weißen Feststoffs an (Smp. 75°C).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.06$ (d, 8.7 Hz, 4H, H-7), 6.54-6.58 (m, 8H, H-/13), 6.07 (m, 4H, H-12), 5.27 (dd, 9.0 / 5.7 Hz, 4H, H-11), 3.15 (t, 7.5 Hz, 4H, H-1), 2.76 (s, 6H, H-4), 2.46 (t, 5.7 Hz, 2H, H-9), 1.42-1.44 (m, 4H, H-2), 1.19-1.24 (m, 4H, H-3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 148.1$ (C-5), 131.0 (C-8), 130.8 (C-7), 128.2 (C-12), 127.1 (C-11), 123.9 (C-10), 52.8 (C-1), 44.3 (C-9), 38.4 (C-4), 27.1 (C-2), 26.7 (C-3)

Massenspektrum: $m/z = 477$ ($\text{M}^+ + 1$, 2), 476 (M^+ , 5), 211 (18), 210 (100), 196 (23), 167 (15), 165 (15), 152 (8), 118 (8), 91 (37), 89 (8), 42 (11)

Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 3007$ (w), 2933 (m), 2854 (m), 2806 (w), 1613 (m), 1518 (s), 1477 (w), 1361 (m), 1263 (w), 1223 (w), 1202 (w), 1172 (m), 1090 (w), 823 (m), 756 (w), 747 (m), 701 (s)

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_2 = \text{C } 85.56, \text{H } 8.46, \text{N } 5.88$; gefunden C 85.09, H 8.65, N 5.83

2.9 7-(4-Ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (16)

Ansatz :

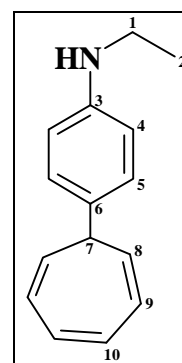
0,5 g (2,8 mmol) Cycloheptatrienylium tetrafluoroborat; 0,5 g (4,1 mmol)

N-Ethylanilin

Zu einer Lösung von N-Ethylanilin in 10 ml Acetonitril wird unter Argon-atmosphäre eine Lösung des Tropyliumsalzes in 5 ml Acetonitril getropft.

Eine kurzfristige violette Färbung im Bereich der Eintropfstelle zeigt die

Bildung des CT-Komplexes an. Nach 8 h Rühren wird eingeeengt und mit 15 ml 2M NaOH versetzt und filtriert. Der Rückstand wird über eine Filtriersäule gereinigt (CH_2Cl_2). Es fallen 480 mg (82 %) eines weißen Feststoffs an.



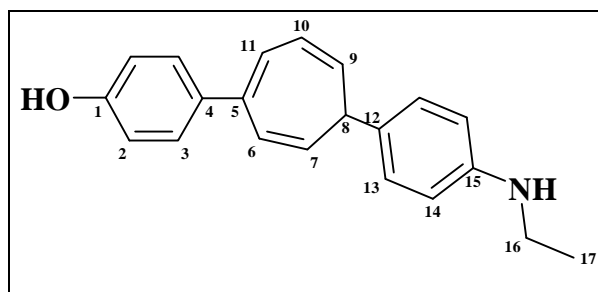
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.16$ (d, 8.5 Hz, 2H, H-5), 6.71-6.73 (m, 2H, H-10), 6.62 (d, 8.5 Hz, 2H, H-4), 6.19-6.25 (m, 2H, H-9), 5.38 (dd, 5.6 / 9.0 Hz, 2H, H-8), 3.51 (br, 1H, NH), 3.16 (q, 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.59 (t, 1H, H-7), 1.26 (t, 7.3 Hz, 3H, H-2)

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N} = \text{C } 85.26, \text{H } 8.61, \text{N } 6.13$; gefunden C 85.04, H 8.84, N 5.95

2.10 7-(4-Ethylaminophenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (27) (A)

Ansatz:

1,4 g (5,4 mmol) 4-Hydroxyphenyl-cycloheptatrienylium tetrafluoroborat;
1,4 ml (11 mmol) N-Ethylanilin



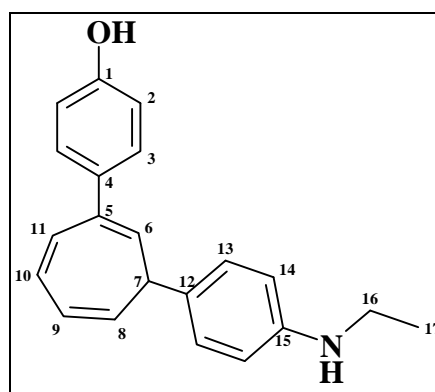
Eine Lösung des Tropyliumsalzes in 5 ml absolutem Acetonitril wird unter Argonatmosphäre zu einer Lösung des Anilins und 1 ml Essigsäure in 15 ml absolutem Acetonitril getropft. Nach 20 min wird unter Rühren mit 20 ml Essigsäureethylester und 50 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase einmal mit Essigsäureethyl-ester gewaschen und die vereinigten organischen Phasen einmal mit 50 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mehrmals mit kaltem n-Hexan gewaschen, bis überschüssiges N-Ethylanilin herausgewaschen ist. Trocknung am Hochvakuum ergeben 750 mg (46 %) eines Isomerengemisches (Verhältnis der [2,7]/[3,7]-Isomere beträgt ca. 1 : 1,8).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), [3,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 7.38$ (d, 8.7 Hz, 2H, H-3), 7.14 (d, 8.3 Hz, 2H, H-13), 7.01 (d, 1H, H-11), 6.82 (d, 8.7 Hz, 2H, H-2), 6.60 (d, 8.3 Hz, 2H, H-14), 6.32 (d, 1H, H-6), 6.27 (dd, 1H, H-10), 5.52 (dd, 1H, H-7), 5.43 (dd, 1H, H-9), 4.20 (br, 2H, NH/OH), 3.09 (q, 2H, H-16), 2.69 (t, 1H, H-8), 1.22 (t, 3H, H-17)

Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 3395$ (m), 3017 (m), 2968 (m), 2868 (w), 1609 (s), 1510 (s), 1480 (w), 1147 (w), 1320 (w), 1257 (m), 1174 (m), 1145 (w), 829 (m), 748 (w), 733 (w)

Massenspektrum: $m/z = 304$ (23), 303 (M^+ ; 92), 302 (30), 288 (100), 210 (18), 202 (12), 183 (53), 181 (34), 165 (44), 152 (34), 144 (28), 134 (44), 128 (23), 121 (27), 118 (79), 115 (37), 106 (83), 91 (43), 77 (75), 51 (44), 39 (56)

2.11 7-(4-Ethylaminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (27) (B)



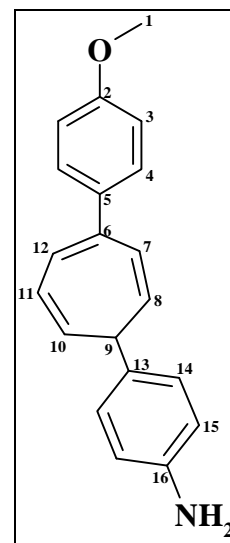
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), [2,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 7.20$ (d, 8.7 Hz, 2H, H-3), 7.14 (d, 8.3 Hz, 2H, H-13), 6.82-6.99 (m, 2H, H-10/11), 6.82 (d, 8.7 Hz, 2H, H-2), 6.60 (d, 8.3 Hz, 2H, H-14), 6.24 (dd, 1H, H-9), 5.30-5.40 (m, 2H, H-6/8), 4.20 (br, 2H, NH/OH), 3.09 (q, 2H, H-16), 2.53 (t, 1H, H-7), 1.22 (t, 3H, H-17)

2.12 7-(4-Aminophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (18) (A)

Ansatz:

750 mg (2,6 mmol) 4-Methoxyphenylcycloheptatrienylium tetrafluoroborat; 1 ml (10,5 mmol) Anilin

Eine Lösung Tropyliumsalzes in 5 ml absolutem Acetonitril wird unter Argonatmosphäre zu einer Lösung des Anilins in 3 ml absolutem Acetonitril getropft. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel eingengt und der Rückstand zwischen 100 ml 1M NaOH und 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird einmal mit



50 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Überschüssiges Anilin wird durch mehrmaliges Waschen mit n-Hexan entfernt. Man erhält 450 mg (60 %) eines Regioisomerengemisches (Verhältnis [3,7] / [2,7]-Isomer 1,5 : 1). Durch Umkristallisation aus Cyclohexan können 200 mg (26 %) 7-(4-Aminophenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien als reines Regioisomer erhalten werden.

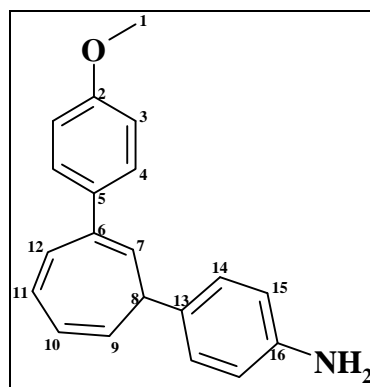
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 7.45 (d, 8.7 Hz, 2H, H-4), 7.17 (d, 8.3 Hz, 2H, H-14), 7.01 (d, 6.0 Hz, 2H, H-12), 6.91 (d, 8.7 Hz, 2H, H-3), 6.70 (d, 8.3 Hz, 2H, H-15), 6.35 (d, 9.4 Hz, 1H, H-7), 6.30 (dd, 6.0 / 9.0 Hz, 1H, H-11), 5.56 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 1H, H-8), 5.47 (dd, 5.6 / 9.0 Hz, 2H, H-10), 3.82 (s, 3H, H-1), 3.61 (br, 2H, NH), 2.77 (t, 5.6 Hz, 1H, H-9)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 159.1 (C-2), 144.9 (C-16), 142.4 (C-6), 134.6 (C-5), 133.8 (C-13), 128.3 (C-14), 128.1 (C-4), 127.3 (C-7/12), 126.9 (C-11), 124.8 (C-8), 124.6 (C-10), 115.4 (C-15), 113.8 (C-3), 55.3 (C-1), 44.5 (C-9)

Elementaranalyse: C₂₀H₁₉NO = C 81.03, H 6.62, N 4.84; gefunden C 81.04, H 6.75, N 4.78

2.13 7-(4-Aminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien (18) (B)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), [2,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 7.28$ (d, 8.7 Hz, 2H, H-4), 7.17 (d, 8.3 Hz, 2H, H-14), 6.81-6.91 (m, 6H, H-3/11/12), 6.70 (d, 8.3 Hz, 2H, H-15), 6.22 (dd, 1H, H-10), 5.39 (d, 5.3 Hz, 1H, H-7), 5.37 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-9), 3.75 (s, 3H, H-1), 3.54 (br, 2H, NH), 2.65 (t, 5.6 Hz, 1H, H-8)



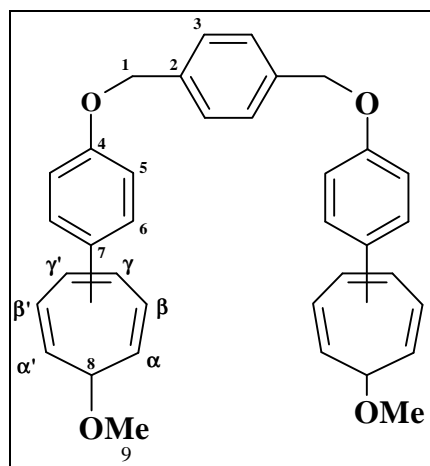
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3), [2,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 159.0$ (C-2), 144.9 (C-16), 135.9 (C-6), 133.9 (C-5), 133.4 (C-13), 131.3 (C-11), 130.8 (C-12), 128.9 (C-4), 128.3 (C-14), 124.0 (C-7), 123.9 (C-10), 118.3 (C-9), 115.3 (C-15), 113.5 (C-3), 55.2 (C-1), 43.3 (C-8)

2.14 1,4-Bis{[4-(7-methoxy-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl)phenoxy]methyl}benzol

1,4-Bis{[4-(7-methoxy-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl)phenoxy]methyl}benzol

1,4-Bis{[4-(7-methoxy-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl)phenoxy]methyl}benzol

Zu 10 ml einer 1M Natriummethanolatlösung werden bei -20°C innerhalb von 40 min 500 mg (75 μmol) 1,1'-[(1,4-Phenylenbis(1,1'-oxadimethylen)]-bis(4-phenylcycloheptatrienyl) bis(tetrafluoroborat) zugesetzt. Nach 30 min wird zwischen 5 ml Wasser und 10 ml Dichlormethan partitioniert. Die organische Phase wird einmal mit 10 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck abdestilliert. Hochvakuumtrocknung liefert 221 mg (53 %) eines weißen Isomerengemisches (Verhältnis der [1,7] / [2,7] / [3,7]-Einheiten beträgt 1 : 1,2 : 2,3).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), [1,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 7.45$ (s, 4H, H-3), 7.41 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 6.87-6.99 (m, 4H, H-5), 6.63-6.80 (m, 4H, H- γ/γ'), 6.60 (d, 2H,

H-β'), 6.52 (dd, 2H, H-β), 5.80 (dd, 2H, H-α), 5.08 (s, 4H, H-1) , 3.72 (d, 2H, H-8), 3.49 (s, 6H, H-9)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD), [2,7]-Isomer aus Gemisch: δ[ppm] = 7.45 (s, 4H, H-3), 7.30 (d, 8.3 Hz, 4H, H-6), 6.83-6.99 (m, 8H, H-5/γ/γ'), 6.17 (dd, 2H, H-β), 5.66 (d, 2H, H-α'), 5.64 (dd, 2H, H-α), 5.09 (s, 4H, H-1), 3.47-3.49 (m, 8H, H-8/9)

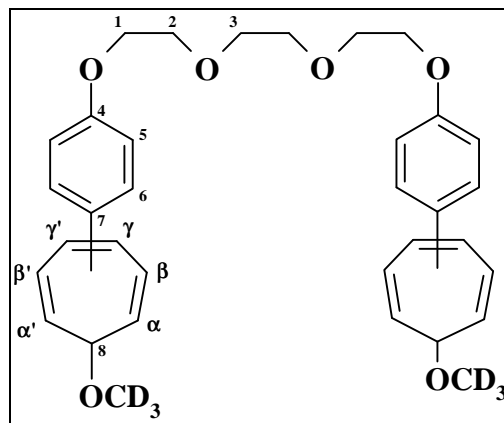
¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD), [3,7]-Isomer aus Gemisch: δ[ppm] = 7.45 (s, 4H, H-3), 7.41 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 6.83-6.99 (m, 6H, H-5/γ), 6.29 (d, 10.5 Hz, 2H, H-β'), 6.23 (dd, 6.4 / 9.8 Hz, 2H, H-β), 5.64 (dd, 4.2 / 10.5 Hz, 2H, H-α'), 5.56 (dd, 4.2 / 9.8 Hz, 2H, H-α), 5.09 (s, 4H, H-1), 3.47-3.49 (m, 8H, H-8/9)

2.15 1,8-Bis{4-[7-²H₃]methoxy-1,3,5-cycloheptatri-en-1-yl]phenoxy}-3,6-dioxa-

octan

1,8-Bis{4-[7-²H₃]methoxy-1,3,5-cycloheptatri-en-2-yl]phenoxy}-3,6-dioxa-

Eine Suspension von 20 mg (30 μmol) 1,8-Bis[4-(cycloheptatrienylium)phenoxy]-3,6-dioxa-



octan bis(tetrafluoroborat) in 2 ml absolutem d₄-Methanol wird mit einigen Tropfen einer 1M Natrium-d₄-methanolatlösung bis zur Entfärbung des Salzes versetzt. Der verbleibende

Niederschlag wird abzentrifugiert. Das Verhältnis der [1,7] / [2,7] / [3,7]-Einheiten beträgt 1 : 1,3 : 1,8.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD), [1,7]-Isomer aus Gemisch: δ[ppm] = 7.35 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 6.85-6.92 (d, 4H, H-5), 6.63-6.73 (m, 4H, H-γ/γ'), 6.59 (d, 6.4 Hz, 2H, H-β'), 6.49 (dd, 6.0 / 10.2 Hz, 2H, H-β), 5.76 (dd, 7.0 / 10.2 Hz, 2H, H-α), 4.08-4.10 (m, 4H, H-3), 3.82-3.84 (m, 4H, H-2), 3.71 (m, 6H, H-1/8)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD), [2,7]-Isomer aus Gemisch: δ[ppm] = 7.25 (d, 9.0 Hz, 4H, H-6), 6.85-6.92 (m, 8H, H-5/γ/γ'), 6.17 (dd, 2H, H-β), 5.60 (d, 4.2 Hz, 2H, H-α'), 5.60 (dd, 4.2 / 9.8 Hz, 2H, H-α), 4.08-4.10 (m, 4H, H-3), 3.82-3.84 (m, 4H, H-2), 3.71 (s, 4H, H-1), 3.41 (t, 4.1 Hz, 2H, H-8)

¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD), [3,7]-Isomer aus Gemisch: δ[ppm] = 7.37 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 6.85-6.92 (m, 6H, H-5/γ), 6.26 (d, 9.8 Hz, 2H, H-β'), 6.22 (dd, 6.4 / 9.8 Hz, 2H, H-β), 5.60 (dd, 4.2 / 9.8 Hz, 2H, H-α'), 5.51 (dd, 4.2 / 9.8 Hz, 2H, H-α), 4.08-4.10 (m, 4H, H-3), 3.82-3.84 (m, 4H, H-2), 3.71 (s, 4H, H-1), 3.45 (t, 4.2 Hz, 2H, H-8)

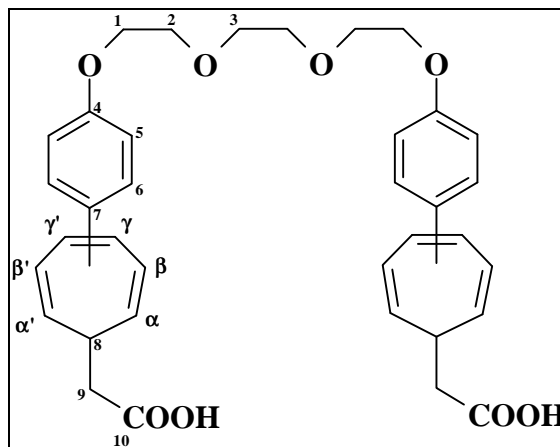
2.16 1,8-Bis{4-[7-carboxymethyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan

1,8-Bis{4-[7-carboxymethyl-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan

1,8-Bis{4-[7-carboxymethyl-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan

Ansatz: 1,5 g (2,3 mmol) 1,8-Bis[4-(cycloheptatrienylium)phenoxy]-3,6-dioxaoctan bis(tetrafluoroborat); 750 mg (7,2 mmol) Malonsäure

Eine Lösung des Bis(aryltropylium)salzes



und der Malonsäure in 10 ml absolutem Pyridin wird in einem Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr unter Rückfluß erhitzt. Bei ca. 90°C setzt die Blasenbildung durch CO₂-Abgabe ein. Nach 5,5 h wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die tiefbraune Lösung mit 150 ml 1M HCl und 80 ml Dichlormethan versetzt. Die wäßrige Phase wird nach der Phasentrennung einmal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Unter vermindertem Druck wird das Solvens abdestilliert und das verbleibende braune Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (CH₂Cl₂ / CH₃OH 50 : 1). Es werden 800 mg (58 %) eines festen gelben Isomerengemisches isoliert. Das Verhältnis der [1,7] / [2,7] / [3,7]-Einheiten bei den sechs möglichen Regioisomeren beträgt 1 : 1,6 : 1,3.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), [1,7]-Isomer aus Gemisch: δ[ppm] = 11.60 (br, 2H, COOH), 7.39 (d, 4H, H-6), 6.83-6.90 (m, 4H, H-5), 6.56-6.62 (m, 4H, H-γ/γ'), 6.44 (d, 2H, H-β'), 6.23-6.33 (m, 2H, H-β), 5.58 (dd, 2H, H-α), 4.10 (m, 4H, H-3), 3.84-3.85 (m, 4H, H-2), 3.74 (m, 4H, H-1), 2.70-2.78 (m, 6H, H-8/9)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), [2,7]-Isomer aus Gemisch: δ[ppm] = 11.60 (br, 2H, COOH), 7.24 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 6.83-6.90 (m, 8H, H-5/γ/γ'), 6.19 (dd, 2H, H-β), 5.33 (d, 2H, H-α'), 5.30 (dd, 2H, H-α), 4.10 (m, 4H, H-3), 3.84-3.85 (m, 4H, H-2), 3.74 (m, 4H, H-1),

2.71 (d, 4H, H-9), 2.17-2.30 (m, 2H, H-8)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), [3,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 11.60$ (br, 2H, COOH), 7.36 (d, 8.7 Hz, 4H, H-6), 6.83-6.90 (m, 6H, H-5/ γ), 6.31 (d, 9.8 Hz, 2H, H- β'), 6.25 (dd, 2H, H- β), 5.37 (dd, 2H, H- α'), 5.27 (dd, 2H, H- α), 4.10 (m, 4H, H-3), 3.84-3.85 (m, 4H, H-2), 3.74 (m, 4H, H-1), 2.77 (d, 4H, H-9), 2.31-2.45 (m, 2H, H-8)

2.17 3,12-Bis{4-[7-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenyl}-3,12-diaza-6,9-dioxatetradecan (A)

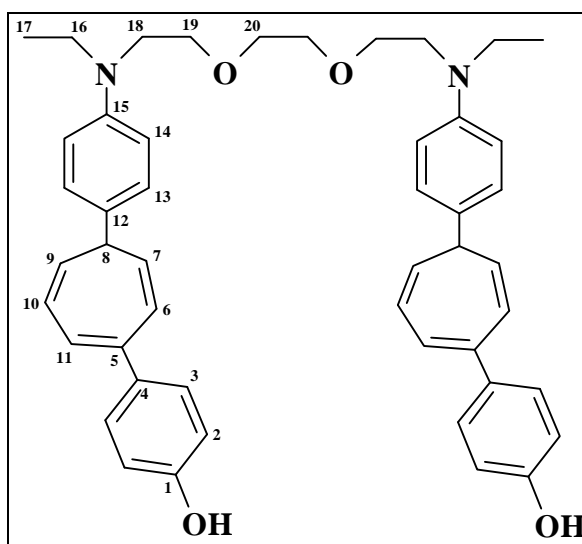
Ansatz:

1,2 g (4,4 mmol) 4-Hydroxyphenylcycloheptatrienylum tetrafluoroborat; 790 mg (2,2 mmol) N,N'-(3,6-Dioxaoctamethylen)bis(N-ethylanilin)

Unter Argonatmosphäre wird zu einer Lösung des Anilins in 2 ml absolutem

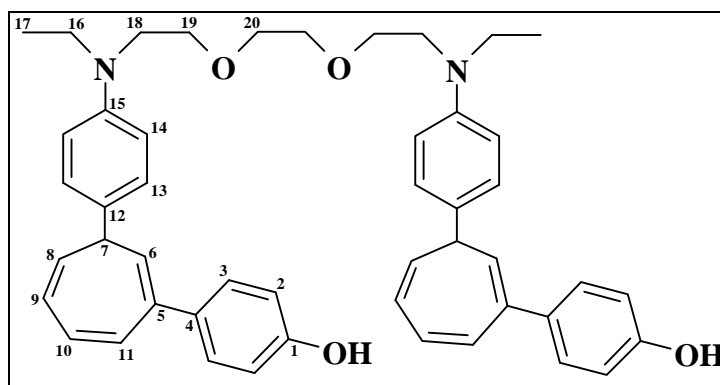
Acetonitril eine Lösung des Tropyliumsal-

zes in 3 ml absolutem Acetonitril getropft. Nach 48 h wird eingengt und der Rückstand zwischen 100 ml Dichlormethan und 70 ml 0,05M NaOH partitioniert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$ 50 : 1). Es werden 120 mg (16 %) eines öligen Isomerengemisches isoliert (Verhältnis der [3,7] / [2,7]-Einheiten ca. 2,2 : 1).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), [3,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 7.52$ (d, 8.7 Hz, 4H, H-3), 7.21 (d, 4H, H-13), 7.10 (d, 8.7 Hz, 4H, H-2), 7.03 (d, 2H, H-11), 6.72 (d, 4H, H-14), 6.35 (d, 9.1 Hz, 2H, H-6), 6.33 (dd, 2H, H-10), 5.58 (dd, 5.3 / 9.1 Hz, 2H, H-7), 5.53 (dd, 2H, H-9), 3.39-3.65 (m, 16H, H16/18/19/20), 2.75 (t, 5.3 Hz, 2H, H-8), 1.14 (q, 6H, H-17)

2.18 3,12-Bis{4-[7-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-2-yl]phenyl}-3,12-diaza-6,9-dioxatetradecan (B)



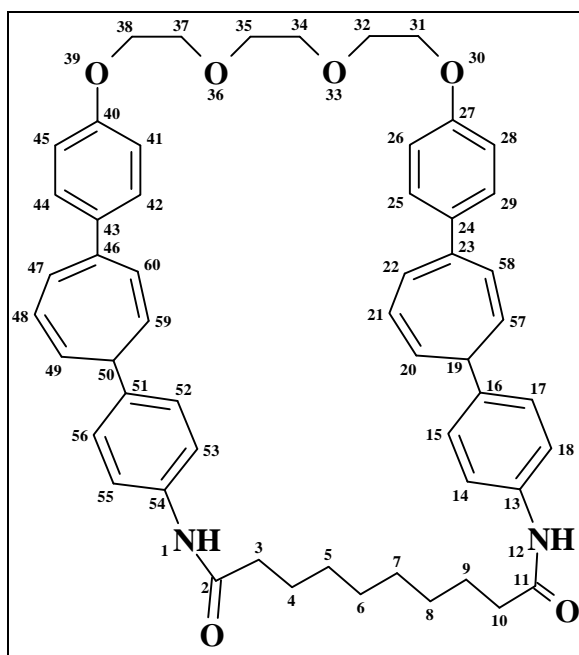
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), [2,7]-Isomer aus Gemisch: $\delta[\text{ppm}] = 7.36$ (d, 8.7 Hz, 4H, H-3), 7.21 (d, 4H, H-13), 7.05 (d, 8.7 Hz, 4H, H-2), 6.59-6.73 (m, 8H, H-10/11/14) 6.24 (dd, 5.7 / 8.7 Hz, 2H, H-9), 5.48 (d, 2H, H-6), 5.42 (dd, 5.3 / 8.7 Hz, 2H, H-8), 3.39-3.65 (m, 16H, H16/18/19/20), 2.67 (t, 5.3 Hz, 2H, H-7), 1.14 (q, 6H, H-17)

2.19 1,12-Diaza-2,11-dioxo-20,22,46,48,57,59-hexadehydro-30,33,36,39-tetraoxa[2^{19,23}.2^{46,50}][12.5.10.5]paracyclophan (28)

Ansatz:

421,4 mg (0,63 mmol) 1,8-Bis{4-[7-(4-aminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]-phenoxy}-3,6-dioxaocan; 151,6 mg (0,63 mmol) Sebacinsäuredichlorid; 0,5 ml Triethylamin

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer (700 Umdrehungen / min) wird eine Lösung von 0,5 ml Triethylamin in 600 ml absolutem Toluol bei 50-55°C unter Argonatmosphäre vorgelegt. Über eine Spritzenpumpe werden dann synchron äquimolare Lösungen



des Bisarylcycloheptatriens und des Säurechlorids in je 25 ml absolutem Toluol über einen Zeitraum von 2,5 h zugetropft. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und die Reaktionslösung eingengt. Der Niederschlag wird nacheinander mit je 50 ml Cyclohexan, MTB-Ether und Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird über eine Filtriersäule gereinigt (Chloroform). Es werden 300 mg (57 %) eines gelben Feststoffs (Smp. 118-120°C) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 7.43-7.48 (m, 4H, H-15/17/52/56), 7.36 (d, 8.7 Hz, 4H, H-25/29/42/44), 7.17-7.22 (m, 4H, H-14/18/53/55), 6.96 (d, 6.0 Hz, 2H, H-22/47), 6.92 (d, 8.7 Hz, 4H, H-26/28/41/45), 6.25-6.30 (m, 4H, H-21/48/58/60), 5.35-5.47 (m, 4H, H-20/49/57/59), 4.07 (t, 4H, H-31/38), 3.88 (t, 4H, H-32/37), 3.76 (s, 4H, H-34/35), 2.75 (t, 2H, H-19/50), 2.36-2.42 (m, 4H, H-3/10), 1.2-1.6 (m, 12H, H-4/5/6/7/8/9)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 172.1 (C-2/11), 158.1 (C-27/40), 142.4 (C-13/54), 139.7 / 136.4 (C-23/24/43/46), 134.5 (C-16/51), 128.9 / 128.3 / 127.9 (C-14/15/17/18/25/29/42/44/52/53/55/56), 126.9 (C-22/47) 126.7 / 126.5 (C-21/48/58/60), 125.1 / 124.9 (C-20/49/57/59), 114.7 (C-26/28/41/45), 71.0 (C-34/35), 69.8 (C-32/37), 67.6 (C-31/38),

44.8 (C-19/ 50), 37.1 (C-3/10), 29.0 (C-4/9), 27.5 (C-5/8), 24.5 (C-6/7)

LSIMS (NBA): 831 ($M^+ + 1$)

Infrarot-Spektrum (KBr): cm^{-1} = 3306 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1660 (m), 1601 (m), 1509 (s), 1404 (m), 1247 (m), 1178 (w), 1115 (w), 828 (w)

2.20 1,12-Diaza-1,12-diethyl-2,11-dioxo-20,22,46,48,57,59-hexadehydro-30,33,36,39-tetraoxa[2^{19,23}.2^{46,50}][12.5.10.5]paracyclophan (29)

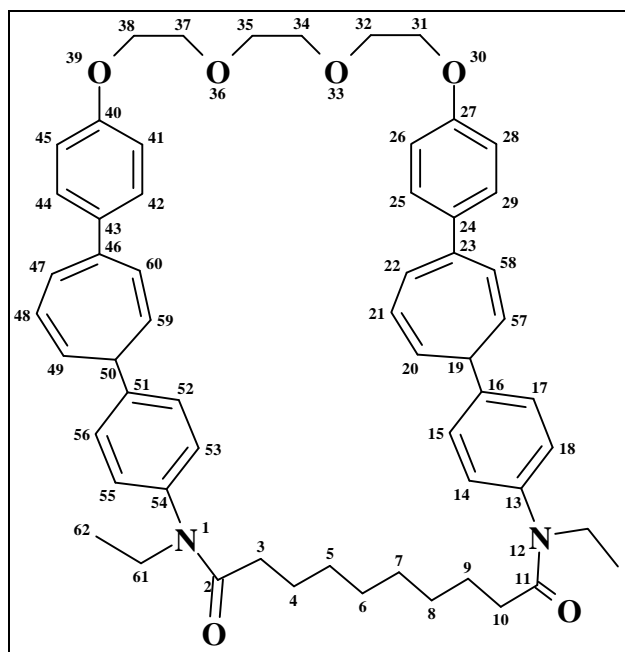
Ansatz:

373,2 mg (0,51 mmol) 1,8-Bis{4-[7-(4-ethylaminophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-3-yl]phenoxy}-3,6-dioxaoctan; 123,8 mg (0,51 mmol) Sebacinsäuredichlorid; 0,4 ml Triethylamin

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer (700 Umdrehungen / min) wird eine Lösung von 0,4 ml Triethylamin in 600 ml absolutem Toluol bei 50-55°C unter

Argonatmosphäre vorgelegt. Über eine

Spritzenpumpe werden dann äquimolare Lösungen des Bisarylcycloheptatriens und des Säurechlorids in je 50 ml absolutem Toluol über einen Zeitraum von 2,5 h zugetropft. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und die Reaktionslösung eingengt. Der Niederschlag wird nacheinander mit je 50 ml Cyclohexan und MTB-Ether gewaschen. Das Rohprodukt wird über eine Filtersäule gereinigt (Chloroform). Es lassen sich 290 mg (64 %) eines gelben Feststoffs (Smp. 120-123°C) isolieren.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.27\text{-}7.37$ (m, 8H, H-15/17/25/29/42/44/52/56), 7.05 (d, 8.3 Hz, 4H, H-14/18/53/55), 6.86 (d, 6.4 Hz, 2H, H-22/47), 6.81 (d, 8.7 Hz, 4H, H-26/28/ 41/45), 6.30 (d, 9.4 Hz, 2H, H-58/60), 6.19 (m, 2H, H-21/48), 5.55 (dd, 5.6 / 9.4 Hz, 2H, H-57/59), 5.34-5.43 (m, 2H, H-20/49), 4.01 (m, 4H, H-31/38), 3.78 (m, 4H, H-32/37), 3.67 (s, 4H, H-34/35), 3.66 (m, 4H, H-61), 2.81 (m, 2H, H-19/50), 1.92 (t, 4H, H-3/10), 1.1-1.5 (m, 12H, H-4/5/6/7/8/9), 1.01 (t, 6H, H-62)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): $\delta[\text{ppm}] = 172.0$ (C-2/11), 159.6 (C-27/40), 142.3 (C-13/54), 137.4 / 134.8 (C-23/24/43/46), 133.8 (16/51), 129.7 / 129.3 (C-15/17/25/29/42/44/52/56), 129.3 (C-22/47), 128.7 (C-14/18/53/55), 127.5 / 127.4 (C-21/48/58/60), 126.4 / 126.2 (C-20/49/57/59), 115.6 (C-26/28/41/45), 71.6 (C-34/35), 70.3 (C-32/37), 68.4 (C-31/38), 45.6 (C-19/50), 44.2 (C-61), 34.5 (C-3/10), 29.5 / 29.4 (C-4/5/8/9), 26.0 (C-6/7), 13.5 (C-62)

LSIMS (MB): 887 ($\text{M}^+ + 1$)

Infrarot-Spektrum (KBr): $\text{cm}^{-1} = 2923$ (w), 2851 (w), 1653 (s), 1604 (m), 1509 (s), 1400 (m), 1249 (m), 1179 (w), 1128 (w), 827 (w)

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C } 78.52, \text{H } 7.50, \text{N } 3.15$; gefunden C 78.08, H 7.16, N 3.00

2.21 CT-Interaktion

Der Aufbau der CT-Bande kann bei $\lambda = 475 \text{ nm}$ in Aceton verfolgt werden. Der Donor (Cyclus) absorbiert in dieser Region nicht ($A_D, \epsilon_D = 0$), der Akzeptor absorbiert ($\epsilon_A = 3$). Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante K_c und des Extinktionskoeffizienten ϵ_c kann über die Näherung von Ketelaar erfolgen:

$$\frac{c_D \cdot d}{\Delta A} = \frac{1}{K_c \cdot c_A \cdot e'} + \frac{1}{e'}$$

mit

$$\Delta A = A_g - A_A$$

$$e' = \epsilon_c + \epsilon_A$$

$$\epsilon_A = 3$$

$$c_D = 1,77 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$d = 1 \text{ cm}$$

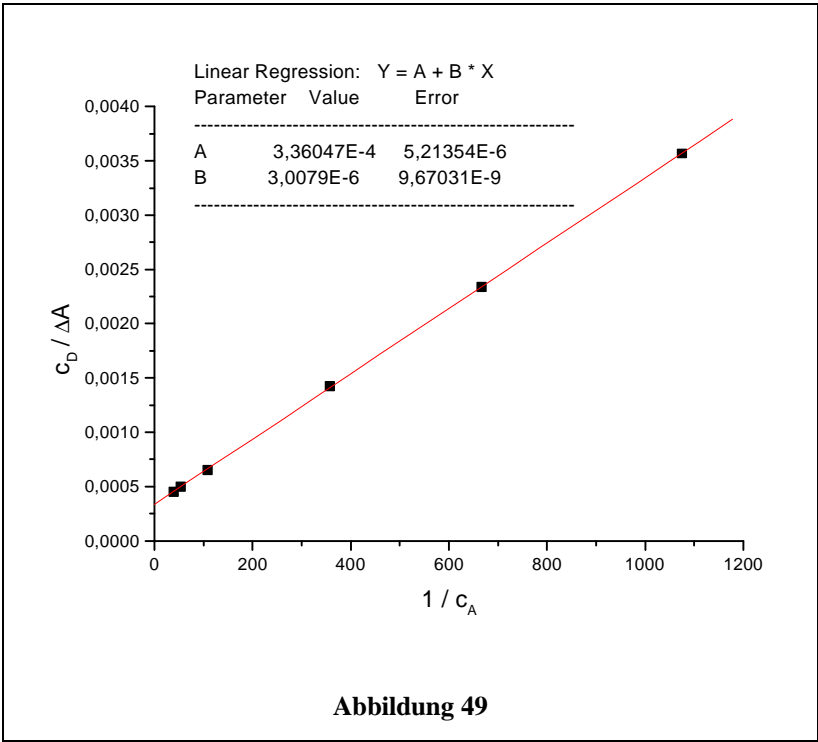
A_g	A_A	ΔA	$c_A \text{ [mol/l]}$
$5,24 \times 10^{-2}$	$2,79 \times 10^{-3}$	$4,96 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-4}$
$8,02 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$7,57 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$
$1,33 \times 10^{-1}$	$8,2 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-3}$
$3,00 \times 10^{-1}$	$2,79 \times 10^{-2}$	$2,72 \times 10^{-1}$	$9,3 \times 10^{-3}$
$4,08 \times 10^{-1}$	$5,61 \times 10^{-2}$	$3,52 \times 10^{-1}$	$1,87 \times 10^{-2}$
$4,69 \times 10^{-1}$	$7,56 \times 10^{-2}$	$3,93 \times 10^{-1}$	$2,52 \times 10^{-2}$

ΔA = korrigierte Absorption; A_g = gemessene Absorption; A_A = Akzeptor Absorption

Die linearer Regression (Abbildung 49) einer Auftragung von $c_D / \Delta A$ gegen $1 / c_A$ liefert eine Ausgleichsgerade, aus der folgt:

$$\epsilon_c = 2970 \quad \text{und} \quad K_c = 112$$

Die Ermittlung des Ordinatenabschnitts kann durch Meßfehler erheblich beeinflusst werden, so daß ein beträchtlicher Fehler bei der Berechnung von ϵ_c bzw. K_c auftreten kann. Des weiteren sind keine Aktivitäten berücksichtigt worden.



3 Abkürzungsverzeichnis

A	Absorption
DMF	Dimethylformamid
d	Schichtdicke in cm
ϵ	Extinktionskoeffizient
eV	Elektronenvolt
h	Stunde
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektrum
J	Kopplungskonstante
LSIMS	liquid spray ionisation mass spectroscopy
M	Molar
m/z	Masse / Ladung
MALDI	matrix assisted laser desorption ionisation
MB	magic bullet
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrum
MTB-Ether	Methyl-tert-butylether
NBA	2-Nitrobenylalkohol
NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	parts per million
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
THF	Tetrahydrofuran
RT	Raumtemperatur
UV	Ultraviolettspektrum

4 Literaturverzeichnis

- ¹ Z.-I. Yoshida; N. Ise, *Biomimetic Chemistry*, Kodansha, Tokio Elsevier, Amsterdam **1983**
- ² H. Dugas, *Bioorganic Chemistry*, 2. Aufl., Springer, New York **1989**
- ³ M.L. Bender; M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin **1977**
- ⁴ V. Schurig; H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 969
- ⁵ J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91
- ⁶ T.A. Kaden, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1117
- ⁷ T.E. Edmonds, *Chemical Sensors*, Chapman & Hall, New York **1988**
- ⁸ A.D. Hamilton; N. Pant; A. Muehldorf, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 533
- ⁹ K.T. Chapman; W.C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3075
- ¹⁰ A. Warshel; S.T. Russel, *Q. Rev. Biophys.* **1984**, *17*, 283
- ¹¹ H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1419
- ¹² B. Pullman, *Intermolecular Forces*, Reidel, Dordrecht **1981**
- ¹³ A.E. Reed; L.A. Curtiss; F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899
- ¹⁴ J.F. Stoddart; V. Balzani; R. Ballardini; A.E. Kaifer; D.J. Williams et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193
- ¹⁵ J.F. Stoddart; D.J. Williams et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1271
- ¹⁶ J.F. Stoddart; D.J. Williams et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11142
- ¹⁷ J.F. Stoddart; V. Balzani; R. Ballardini; D.J. Williams et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11171
- ¹⁸ K. Okamoto; K. Takeuchi; H. Fujimoto; T. Kitagawa; H. Fujii, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 461
- F.R. Jensen; L.A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 956
- ¹⁹ M. Görlitz; H. Günther, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 4467
- ²⁰ W.V. Volland; G. Vincow, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4537
- ²¹ R.W. Murray; M.L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3527
- ²² J.A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 152
- ²³ K.W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6
- ²⁴ R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3432
- ²⁵ K.H. Harmon, Carbocations IV
- ²⁶ D. Jacobi; W. Abraham, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 7493
- weitere Vorarbeiten werden derzeit durch Dirk Jacobi in dieser Arbeitsgruppe durchgeführt
- ²⁷ S. Shinkai, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 425
- ²⁸ A. Fürstner; G. Seidel; C. Kopsiske; C. Krüger; R. Mynott, *Liebigs Ann.* **1996**, 655
- ²⁹ J.F. Stoddart; et al., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 607
- ³⁰ J.F. Stoddart; et al., *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 772
- ³¹ D.B. Amabilino; C.O. Dietrich-Buchecker; A. Livoreil; L. Perez-Garcia; J.-P. Sauvage; J
- ³² J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3905
- ³³ J.G. O'Connor; P.M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 8446
- ³⁴ J.G. O'Connor; P.M. Keehn, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *42*, 3711
- ³⁵ S. Misumi; H. Horita; T. Otsubo; Y. Sakata, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *43*, 3899
- ³⁶ R. Okazaki; H. Takai; M. O-oka; N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4973
- ³⁷ M. Feldman; S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3338
- ³⁸ M. Lämsä; T. Kuokkanen, *Jour. Phys. Org. Chem.* **1996**, *9*, 21
- ³⁹ U. Pischel; W. Abraham; W. Schnabel; U. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1997**, 1383

detaillierte Untersuchungen werden derzeit durch Uwe Pischel in dieser Arbeitsgruppe durchgeführt

- ⁴⁰ C. Jutz; F. Voithenleitner, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 29
- ⁴¹ W. Abraham; K. Buck; S. Neubert; D. Kreysig, *Z. Chem.* **1979**, 3, 97
- ⁴² T. Nozoe; K. Kitahara, *Chem. and Ind.* **1962**, 1192
- ⁴³ R. von Helden; A.P. Ter Borg; A.F. Bickel, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **1962**, 81, 599
- ⁴⁴ D.J. Bertelli; W.J. Rositter, *Tetrahedron* **1968**, 24, 608
- ⁴⁵ A.G. Harrison; L.R. Honnen; H.J. Dauben; F.P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5593
- ⁴⁶ H.J. Dauben; F.A. Gadecki; K.M. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4557
- ⁴⁷ H.J. Dauben; L.R. Honnen; K.M. Harmon, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1442
- ⁴⁸ E. Weth; A.S. Dreiding, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 59
- ⁴⁹ H.J. Dauben in *Carbonium Ions, Vol. IV*, John Wiley & Sons, Inc. **1973**, 270ff
- ⁵⁰ K.M. Harmon; F.E. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 539
- ⁵¹ K.M. Harmon; A.B. Harmon; B.C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 89, 1054
- ⁵² K. Ziegler in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie* **1955**, 4/2, 738
- ⁵³ H. Stetter; J. Marx, *Liebigs Ann.* **1957**, 59
- ⁵⁴ A.J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, 183
- ⁵⁵ L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, 1
- ⁵⁶ M. Szwarc, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 567
- ⁵⁷ A.D. Cort; G. Ercolani; A.L. Iamiceli; L. Mandolini; P. Mencarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7081
- ⁵⁸ H. Jacobson; W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1600
- ⁵⁹ G. Ercolani; S. Roelens; L. Mandolini; P. Mencarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3901
- ⁶⁰ M.C. Thompson; D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1762
- ⁶¹ D.H. Busch; N.A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 119
- ⁶² M.C. Thompson; D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3744
- ⁶³ F. Vögtle; R. Hoss, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389
- ⁶⁴ M. Bühner; S. Hünig; W.-K. Gries; M. Koch; T. Poll; W. Geuder, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1611
- ⁶⁵ M. Lämsä; T. Kuokkanen; J. Jalonen; O. Virtanen, *Jour. Phys. Org. Chem.* **1995**, 8, 377
- ⁶⁶ Y. Takahashi; S. Sankararaman; J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2954
- ⁶⁷ R.P. Kelly; J.R. Penton; H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 122
- ⁶⁸ K. Takeuchi; H. Fujimoto; T. Kitagawa; H. Fujii; K. Okamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 461
- ⁶⁹ K. Takeuchi; H. Fujimoto; T. Kitagawa; K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4981
- ⁷⁰ P. Schuster; D. Vedrilla; O.E. Polansky, *Mh. Chem.* **1969**, 100, 1
- ⁷¹ J.J. Looker, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2941
- ⁷² K. Ziegler, *Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie*, G. Thieme Stuttgart **1955**, 4/2, 738
- ⁷³ E. Buhleier; W. Wehner; F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1979**, 546
- ⁷⁴ H. Stetter; L. Marx-Moll; H. Rutzen, *Chem. Ber.* **1958**, 1775
- ⁷⁵ J.F. Stoddart; D.J. Williams; A.E. Kaifer; V. Balzani; R. Ballardini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193
- ⁷⁶ J.A. Ketelaar; C. van de Stolpe; A. Goudsmith; W. Dzcubas, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1952**, 71, 1104

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Abraham in der Zeit vom November 1994 bis Februar 1998 am Institut für Organische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Abraham danke ich für das aktuelle und interessante Thema, die wertvollen Anregungen und die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch den Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises, insbesondere Herrn Dipl.-Chem. V. Wendel, für ihre Hilfsbereitschaft und die kritischen Diskussionen über aktuelle Syntheseprobleme.

Nicht zuletzt möchte ich Herrn Dr. Bartoscheck von der Bundesanstalt für Materialforschung für die gemessenen Massenspektren danken sowie der NMR-Abteilung des Institutes für Organische Chemie für die zur Verfügung gestellte Meßzeit und Betreuung.

*Meinen Eltern
und Karin*

Lebenslauf

Jan Neigenfink
Diplom-Chemiker

Persönliche Daten

geboren am 03.01.1967 in Düsseldorf
Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildungsdaten

Schulbildung	1986	Städtisches Gymnasium Neuwerk, Mönchengladbach, Abitur
Studium Nürnberg,	1987 - 1990	Chemie, Universität Erlangen-
Berlin,	1990 - 1993	Vordiplom Chemie, Technische Universität
Thema der Diplomarbeit bei Professor		Diplom Arbeiten zum Ring C des Taxols Dr. Siegfried Blechert
Zusatzstudiengang Humboldt-	1993 - 1994	Gewerblicher Rechtsschutz, Universität Berlin, Zertifikat
Promotion Institut	seit Nov. 1994	wissenschaftlicher Mitarbeiter am für Organische Chemie der Humboldt- Universität Berlin (DFG-Projekt)
bei Professor Thema der Promotionsarbeit		Dr. Werner Abraham Makrocyclen mit Cycloheptatrien- einheiten

Berlin, den 27. April 1998

Selbstständigkeitserklärung

Diese Arbeit wurde von Jan Neigenfink im Zeitraum vom November 1994 bis Januar 1998 an der Humboldt-Universität zu Berlin selbstständig angefertigt. Es wurden keine anderen als die aufgeführten Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Berlin, den 4. Februar 1998