ulm university universität
uulm

Institut für Organische Chemie I

Supramolekulare *N*-heterocyclische Carben Liganden: Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexen

Dissertation
zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Naturwissenschaften der
Universität Ulm

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Tilmann Fahlbusch
aus
Hamburg
2006

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2003 bis Oktober 2006 in der Abteilung Organische Chemie I der Universität Ulm und wurde durch ein Promotionsstipendium nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz Baden-Württemberg gefördert.

Dekan:	Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler
Erstgutachter:	PD Dr. Jürgen Schatz
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Gerhard Maas
Tag der Promotion:	14.12.2006

Danksagung

Universität

PD Dr. Jürgen Schatz für sein uneingeschränktes Vertrauen, das große persönliche Engagement und seine Unterstützung weit über die Doktorarbeit hinaus

Prof. Dr. Gerhard Maas für die freundliche Aufnahme in die Abteilung Organische Chemie I und für seine Zeit, die er mir gab.

Der Landesgraduiertenförderung für die Gewährung eines Promotionsstipendiums und im Besonderen Frau Beate Mendler

Dr. Markus Frank für seine uneigennützige Hilfestellung und Geduld

Gordana Gadanji (Goga) für die unzähligen kleinen und großen Hilfen, ihre gute Laune, ihren unerschütterlichen Optimismus und die vielen Aufmunterungen

Daniel Schühle und Thomas Brendgen für das gute Miteinander und die angenehme Atmosphäre im Labor

Harald Schmaderer für seinen großen Beitrag zur guten Stimmung im Arbeitskreis

Dr. Udo Werz und Ulrich Ziegler für die Hilfe in Sachen NMR-Spektroskopie und die Erfüllung aller Messwünsche

Elvira Kaltenecker für die schnelle Aufnahme der IR-Spektren

Dr. Markus Wunderlin für das Anfertigen der Massenspektren

Holger Gerster für die stets zügige Bearbeitung der Chemikalien-Bestellungen

Abteilungsmitglieder der Organischen Chemie I für die freundliche Atmosphäre und gute Zusammenarbeit sowie allen Kochknechten für ihren Einsatz beim Mitwirken an dieser Arbeit

Privat

Mama, die mir alles ermöglichte, immer für mich da war und immer an mich geglaubt hat, sowie Oma, Tante Ute und der Rest der Familie für die moralische und finanzielle Unterstützung

Tanja für alles, vor allem auch für ihr uneingeschränktes Verständnis in stressigen Zeiten

Timo, Stefan (Dicker), Lutz, Andy, Verre, Oli, Sonja und Daniel für eine unvegeßliche Zeit

Kristina, Torsten, Jan und Jens, meine treuen Hamburger Freunde

Jan Peer Stellmann für die gute frühe Schulung des naturwissenschaftlichen Denkens

Dr. Rosenfeldt, der meine Begeisterung für die Chemie weckte

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis I

Abkürzungsverzeichnis IV

1. Einleitung 1

1.1. Die Rolle des Liganden in der Homogenen Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen 1

1.2. *N*-Heterocyclische Carbene 4

1.2.1. Geschichtliche Entwicklung 4

1.2.2. Elektronische Eigenschaften 8

1.2.3. Synthesen von NHC-Vorstufen und Erzeugung *N*-heterocyclischer Carbene 9

1.2.4. *N*-Heterocyclische Carbene als Liganden in Metallkomplexen 12

1.3. Calix[4]arene 18

1.3.1. Grundlagen 18

1.3.2. Calixarene als supramolekulare Liganden in Übergangsmetallkomplexen 20

2. Konzeption der Arbeit 25

3. Eigene Ergebnisse 28

3.1. Synthese Imidazolium-substituierter Benzole 28

3.1.1. Brommethylierungen 29

3.1.2. Umsetzung zum Imidazoliumsalz 30

3.2. Synthese Imidazolium-substituierter Calix[4]arene 31

3.2.1. Ausgangsverbindungen 31

3.2.2. Darstellung vollständig funktionalisierter Calix[4]arene 32

3.2.3. Darstellung distal funktionalisierter Calix[4]arene 33

3.2.4. Darstellung *mono*-funktionalisierter Calix[4]arene 36

3.2.5. Darstellung proximal funktionalisierter Calix[4]arene 38

3.3. Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexen 41
3.3.1. Supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien 41
3.3.2. *cis*-Platin-Komplexe 46
3.3.3. Iridium-Komplexe mit NHC-Calix[4]arenliganden 52
3.3.4. Ruthenium-Komplexe mit NHC-Calix[4]arenliganden 54
3.3.5. Palladium-Komplexe mit NHC-Calix[4]arenliganden 70

4. Zusammenfassung – Summary 94
4.1. Zusammenfassung 94
4.1.1. Präparative Befunde 94
4.1.2. Supramolekulare metallorganische Erkenntnisse 96
4.1.3. Fazit 102
4.2. Summary 103
4.2.1. Preparative Results 103
4.2.2. Supramolecular Organometallic Findings 105
4.2.3. Conclusion 111

5. Experimenteller Teil 112
5.1. Allgemeine Vorbemerkungen 112
5.1.1. Arbeitstechniken 112
5.1.2. Analysenmethoden 112
5.2. Synthese Azolium-Substituierter Benzole 114
5.2.1. 1,3,5-substituierte Benzole 114
5.2.2. 1,3- und 1,3,5-substituierte Mesitylene 117
5.2.3. 1,4-substituierte Durole 121
5.2.4. 1,3- und 1,3,5-substituierte Triethylbenzole 122
5.3. Synthese Imidazolium-Substituierter Calix[4]arene 126
5.3.1. Ausgangsverbindungen 126
5.3.2. Vollständig funktionalisierte Calix[4]arene 130
5.3.3. Distal funktionalisierte Calix[4]arene 134
5.3.4. Distal funktionalisiertes Resorcinaren 152
5.3.5. *Mono*-funktionalisierte Calix[4]arene 153
5.3.6. Proximal funktionalisierte Calix[4]arene 162

5.4. Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexe 168
5.4.1. Supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien 168
5.4.2. Platin-Komplex 172
5.4.3. Iridium-Komplex 173
5.4.4. Ruthenium-Komplex 174
5.4.5. Palladium-Komplexe 176
5.5. Ringschlussmetathesen (RCM) 178
5.6. *Suzuki-Miyaura*-Reaktionen 179

6. Anhang 180
6.1. Einwaagen bei den Katalysen 180
6.1.1. Ringschlussmetathesen (RCM) 180
6.1.2. *Suzuki-Miyaura*-Reaktionen 181
6.2. Strukturverzeichnis 182

7. Literaturverzeichnis 187

Lebenslauf 196

Wissenschaftliche Publikationen und Präsentationen 197

Erklärung 198

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atom Absorptions Spektroskopie
abs.	absolut
Ar	Aryl
ax	axial
C-H-N	Elementaranalyse
CI-MS	Chemical Impact Massenspektrometrie
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	Correlation Spectroscopy
Cy	Cyclohexyl
d	Tag(e)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DHB	Dihydroxybenzoat
DMAD	Dimethyl Acetylendicarboxylat
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ee	enatiomeric excess
EE	Ethylacetat
EI-MS	Electron Impact Massenspektrometrie
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
eq	equivalent / equatorial
FAB	Fast-Atom Bombardment
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
*i*Pr	Isopropyl
IR	Infrarotspektroskopie
kat. / Kat	katalytisch / Katalysator
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MeCN	Acetonitril
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
NBS	*N*-Bromsuccinimid
NMP	*N*-Methylpyrrolidon
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NHC	*N*-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OAc	Acetat
OTf	Trifluormethansulfonat
p	*para*
paco	*partial cone*
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
ppm	parts per million

R	Rest
RCM	Ring Closing Olefine Metathesis
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
*t*Bu	*tert*-Butyl
TOF	Time of Flight
THF	Tetrahydrofuran

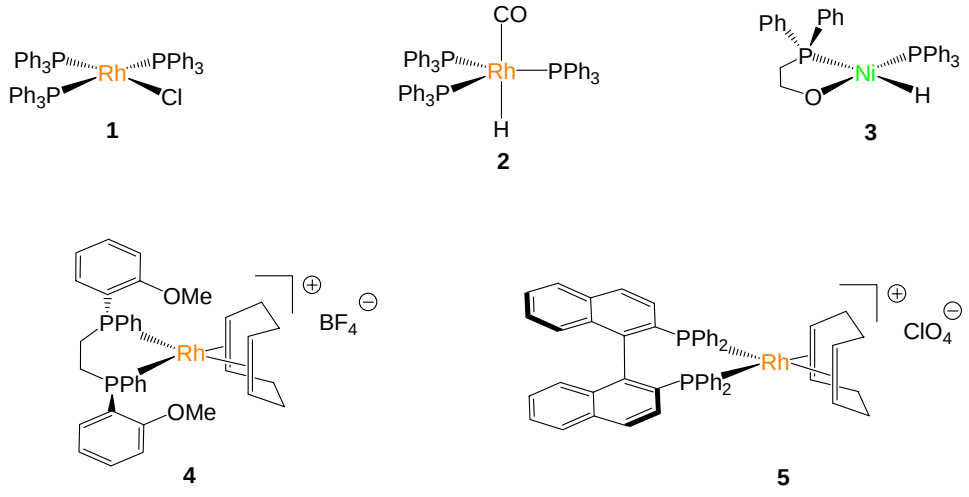
1. Einleitung

1.1. Die Rolle des Liganden in der Homogenen Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen

Die homogene Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen hat in der organischen Synthese in den letzen Jahren ein rapides Wachstum erlebt, das vor allem auf Vorteile in der Selektivität zurückzuführen war. Chemo-, Regio- und Stereoselektivität ist notwendig, um alte Prozesse und Produkte durch neue, effizientere zu ersetzen. Die Forderung der Umwelt nach reinen Produkten und Prozessen, die ohne die Produktion von Nebenprodukten auskommen (green chemistry), liefern zusätzliche Anreize. Ein essenzieller Teil beim Einsatz der homogenen Katalyse ist hierbei das Auswählen oder Maßschneidern von Liganden.[1]

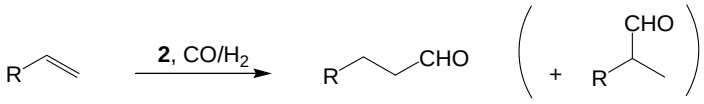
Das Design von Liganden ist das wichtigste Werkzeug, um effektive Übergangsmetall-Katalysatoren zu entwickeln.[2] Durch ein geeignetes Design des Liganden können die Eigenschaften eines homogenen Katalysators auf sehr spezifische Umwandlungen zugeschnitten werden. Dieses Konzept hat es ermöglicht, dass auch industrielle Prozesse durch Übergangsmetallkomplexe (Abbildung 1) homogen katalysiert werden können.

Abbildung 1: Beispiele homogener Katalysatoren in industriellen Prozessen



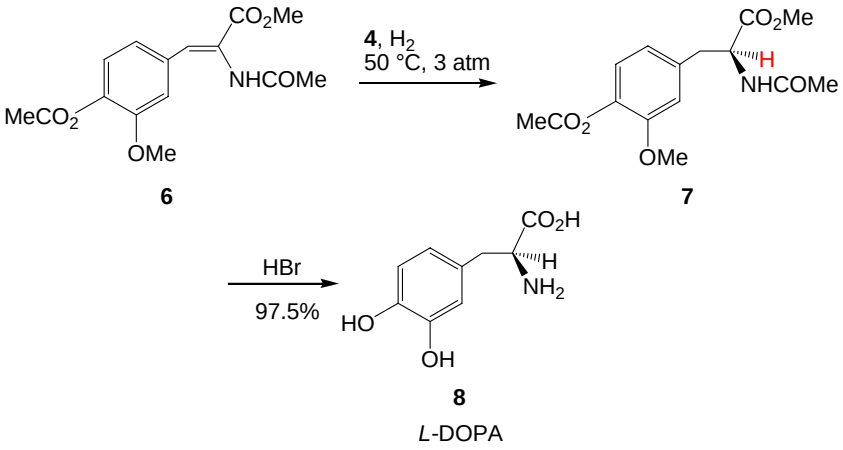
Geschichtlich gesehen, hat sich die homogene Katalyse um einzähnige Phosphanliganden (PR_3) herum entwickelt. Einer der ersten großtechnisch in homogener Phase anwendbare Katalysator war der von *Wilkinson* (Nobelpreis 1973)[3] entwickelte Hydrierungskatalysator **1** (Wilkinson-Katalysator). Hiermit gelingt die Hydrierung von terminalen und internen Alkenen, Alkinen und anderen ungesättigten Verbindungen bei 25 °C und 1 bar Wasserstoff. Es ist unter anderem *Wilkinsons* großer Beitrag, erkannt zu haben, dass sich durch Modifizierung seines Hydrierungskatalysators ein Komplex ergab, der hochselektiv nur die Hydrierung terminaler Olefine katalysiert. Der modifizierte *Wilkinson*-Komplex **2** wird als Katalysator in der Hydroformylierung eingesetzt, dem mengen- und wertmäßig größten homogenkatalytischen Verfahren, in dem durch katalytische Addition von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, unter Kettenverlängerung um ein Kohlenstoffatom, Aldehyde in einem Umfang von sieben bis acht Millionen Tonnen hergestellt werden. Diese können dann zu Alkoholen reduziert werden, um als Lösungsmittel, Weichmacher sowie bei der Synthese von Detergenzien Anwendung finden. Nach diesen Erkenntnissen tauchte das sogenannte Maßschneidern von Liganden auf und wurde effektiv ausgeübt, wie zum Beispiel in dem von *Keim* entwickelten Shell Higher Olefin Process (SHOP), der durch den Nickel-Komplex **3** katalysiert wird.

Schema 1: Hydroformylierung



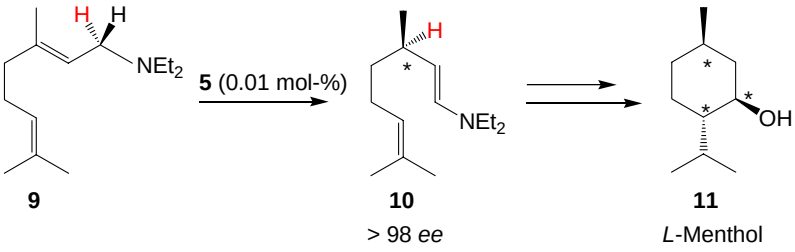
Aufbauend auf *Wilkinsons* bahnbrechender Synthese eines löslichen Übergangsmetallkomplexes, der es ermöglichte, eine Hydrierung in Lösung zu katalysieren, entwickelte *Knowles* (Nobelpreis 2001)[4] den Rhodium-Komplex **4**, der in der Lage war, zum ersten Mal eine asymmetrische Hydrierung zu katalysieren und heute erfolgreich in der industriellen Synthese der zur Behandlung der Parkinson-Krankheit benutzten Aminosäure *L*-DOPA eingesetzt wird. Entscheidend hierbei war die Verwendung des chiralen chelatisierenden Diphosphan-Liganden (*R,R*)-DIPAMP.

Schema 2: Erste asymmetrische homogene Katalyse (Industrielle *L*-DOPA-Synthese von DuPont)



Ein weiteres Beispiel, wie durch geeignete Wahl und Design des Liganden ein Übergangsmetall-Komplex ein erfolgreicher homogener Katalysator in einem Industrie-Prozess wurde, zeigt die Verwendung des Chiralität induzierenden zweizähnigen Binaphthyl-Liganden (*S*)-BINAP in dem von *Noyori* (Nobelpreis 2001)[5] entwickelten Rhodium-Komplex **5**. Dieser ist in der Lage, im Schlüsselschritt der industriellen Mentholsynthese nach dem Takasago-Prozess (Schema 3) die dortige Allylamin-Enamin-Isomerisierung vom Diethylgeranylamin (**9**) zum Enamin **10** hoch enantioselektiv (98% *ee*) zu katalysieren.

Schema 3: Schlüsselschritt in der Synthese von *L*-Menthol (**11**) nach dem Takasago-Prozess



Während der Großteil der von der Industrie verwendeten homogenen Katalysatoren noch auf Phosphan-Liganden basiert, haben sich in weiten Bereichen der modernen organischen Synthese neben Phosphan-Liganden längst auch andere Liganden für Übergangsmetallkomplexe als metallorganische Katalysatoren etabliert.

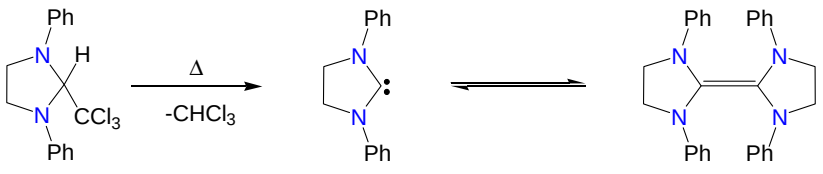
1.2. *N*-Heterocyclische Carbene

N-Heterocyclische Carbene (NHCs) finden seit einigen Jahren ein bemerkenswertes Interesse, hauptsächlich ausgelöst durch die 1991 gelungene Isolierung des stabilen Imidazolin-2-ylidens durch *Arduengo et al.*[6] Wegen der engen Analogie zu Trialkylphosphanen und ihrer herausragenden σ-Donoreigenschaften, weswegen man sie als nucleophile Singulett-Carbene bezeichnet, sind NHCs hervorragende Liganden für Übergangsmetallkomplexe, die als metallorganische Katalysatoren in vielen Bereichen der organischen Synthese genutzt werden.[7–9] Bei einer Vielzahl von Reaktionen, etwa bei der Olefinmetathese und der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung, sind NHC-Katalysatoren weit effizienter als konventionelle Katalysatoren. Darüber hinaus haben NHCs ihren eigenen Platz als Reagenzien[10] (z. B. als Organokatalysatoren[11–13]) in der organischen Synthese.

1.2.1. Geschichtliche Entwicklung

N-Heterocyclische Carbene wurden bereits in den 60er Jahren von *Wanzlick*[14, 15] und *Öfele*[16] als reaktive Zwischenprodukte studiert. *Wanzlick* entdeckte, dass sich aus dem durch Umsetzung von Dianilinoethan und Chloral erhaltenen 1,3-Diphenyl-2-trichlormethylimidazolidin (**12**) beim Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel Chloroform abspalten ließ, wobei eine farblose kristalline Verbindung entstand, die sich chemisch wie das Carben **13** verhielt.[17] Nach der Analyse des Reaktionsproduktes postulierte *Wanzlick* allerdings ein Gleichgewicht zwischen einem sich zunächst bildenden nucleophilen Carben **13** und seinem heute unter dem Namen *Wanzlick*-Olefin bekannten Dimer **14,**[18] da die damals üblich verwendete Analysenmethode der Molekulargewichtbestimmung[17, 19] einen Wert zwischen diesen beiden Spezies lieferte.

Schema 4: *Wanzlick*-Gleichgewicht[18, 20]

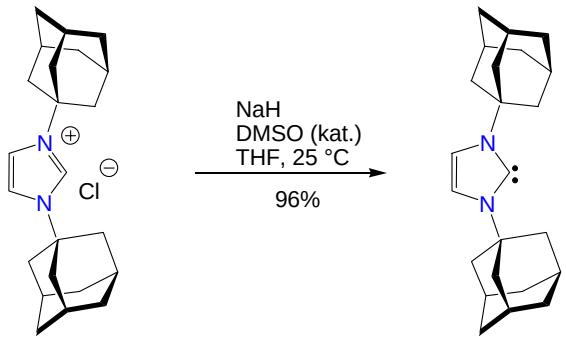


12 **13** **14**

Durch Kreuzungsexperimente konnte *Lemal* 1964 jedoch zeigen,[21] dass das *Wanzlick*-Dimer **8** nicht mit zwei Carbenhälften **7** im Gleichgewicht steht, womit die Möglichkeit der Isolierung eines stabilen Carbens ausgeschlossen wurde. Auch wenn es *Wanzlick* damals nicht gelang, Carbene zu isolieren, lieferte seine Beobachtung, dass Carbene in der 2-Position eines Imidazolrings durch das quasi-aromatische System und den elektronenschiebenden Effekt der benachbarten Stickstoffatome stabilisiert werden, die konzeptionelle Grundlage für die in der Folge entwickelte Carbenchemie.

Wie bereits erwähnt ist der gegenwärtige Erfolg der Carbenchemie vor allem den bahnbrechenden Arbeiten von *Arduengo* zuzuschreiben,[22, 23] dem nach der Verfügbarkeit neuartiger Imidazoliumsalze, durch eine von ihm patentierte Eintopfsynthese,[24] die erstmalige Isolierung eines stabilen kristallinen *N*-heterocyclischen Carbens gelungen war. Zur Synthese dieser Verbindung wurde *Bis*(adamantyl)imidazoliumchlorid (**15**) in Tetrahydrofuran und in Gegenwart von katalytischen Mengen Dimethylsulfoxid mit Natriumhydrid deprotoniert.[6]

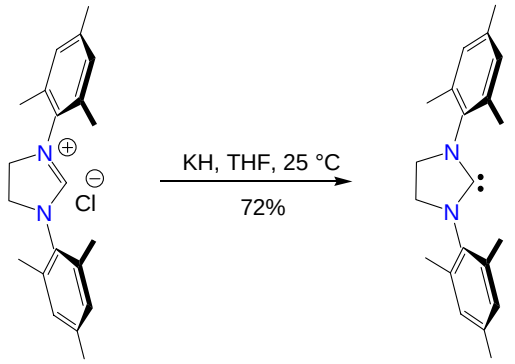
Schema 5: Synthese des *Arduengo*-Carbens[6]



15 **16**

Das isolierte Carben **16** wurde in Form einer thermisch stabilen, kristallinen Verbindung erhalten, deren Struktur durch Einkristall-Kristallstrukturanalyse zweifelsfrei nachgewiesen wurde. Vier Jahre später gelang *Arduengo* auch die Isolation eines stabilen gesättigten Imidazolidin-2-ylidens (Schema 6).[25]

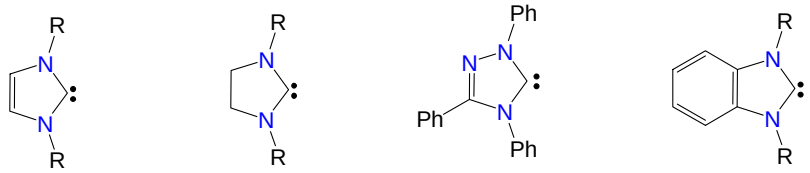
Schema 6: Erzeugung eines stabilen Imidazolidin-2-ylids[25]



17 **18**

Nach der Isolation des ersten stabilen Imidazolin-2-ylidens **19** und der Imidazolidin-2-yliden Derivate **20** entstanden, aufgrund der darauf stürmisch einsetzenden Carbenchemie, früh weitere Derivate. Es folgten das vom Triazol abgeleitete Carben **21**[26, 12] und das benzanellierte Carben **22**,[27, 28] die ebenfalls ein Diamin-stabilisiertes Carbenzentrum als Teil eines fünfgliedrigen Ringes enthielten.

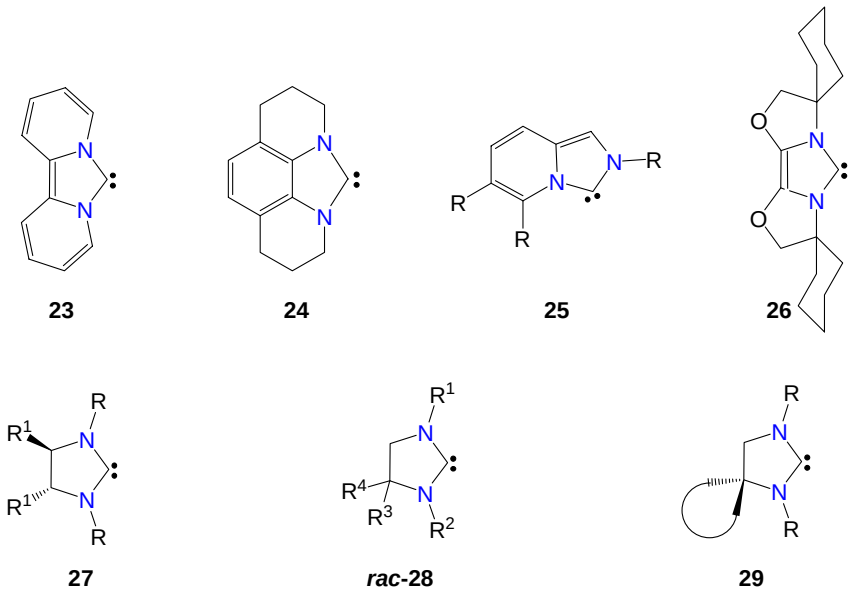
Abbildung 2: Frühe Ergebnisse der Chemie *N*-heterocyclischer Carbene



19 **20** **21** **22**

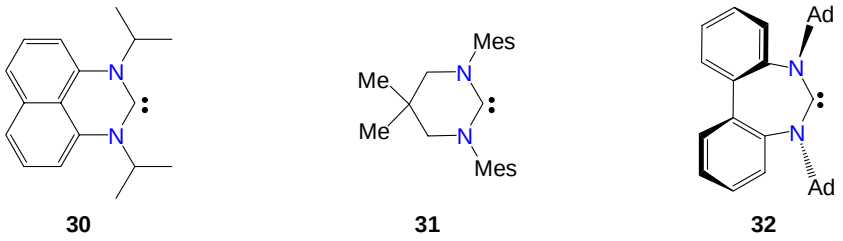
Heute ist wegen der anhaltenden Entwicklung auf dem Gebiet eine Vielzahl der unterschiedlichsten *N*-heterocyclischen Carbene bekannt. Es wurden vor allem Fünfringcarbene der unterschiedlichsten Art wie die anellierten Carbene **23**-**25**[29] oder das Bisoxazolin-Derivat **26**[30, 31] beschrieben. Bekannt sind auch chirale *N*-heterocyclische Carbene (**27**, **28)**[32] und das spirocyclische **29**.[33]

Abbildung 3: Verschiedene Fünfring-NHCs[33]



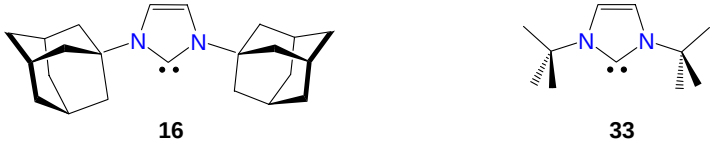
Darüber hinaus wurden auch cyclische Diaminocarbene wie **30**-**32**, die sich von sechs- und siebengliedrigen Ringen ableiten synthetisiert.[33]

Abbildung 4: Sechs- und siebengliedrige *N*-heterocyclische Carbene[33]



Aufgrund ihrer Stabilität sind einige *N*-heterocyclischen Carbene wie **16** und **33** sogar kommerziell erhältlich.

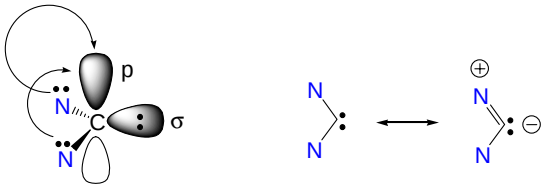
Abbildung 5: Kommerziell erhältliche *N*-heterocyclische Carbene



1.2.2. Elektronische Eigenschaften

Die nichtbindenden Elektronen eines Carben-Kohlenstoffatoms können gepaart (Singulett-Zustand) oder ungepaart sein (Triplett-Zustand). Der Singulett-Zustand, in dem die gepaarten Elektronen ein σ-Orbital in der Bindungsebene besetzen und das p-Orbital leer bleibt, kann gegenüber dem Triplett-Zustand mittels Donor-Substituenten durch teilweise Auffüllung der Elektronenlücke stabilisiert werden. Im Fall der *N*-heterocyclischen Carbene geschieht dies besonders effizient durch die Aminogruppen. Im Sinne der Resonanz-Formulierung bedeutet dies, dass auch Ylid-Grenzstrukturen beteiligt sind.[34] Aufgrund dieser Bindungskonzepte werden *N*-heterocyclische Carbene auch als nucleophile Singulett-Carbene bezeichnet.

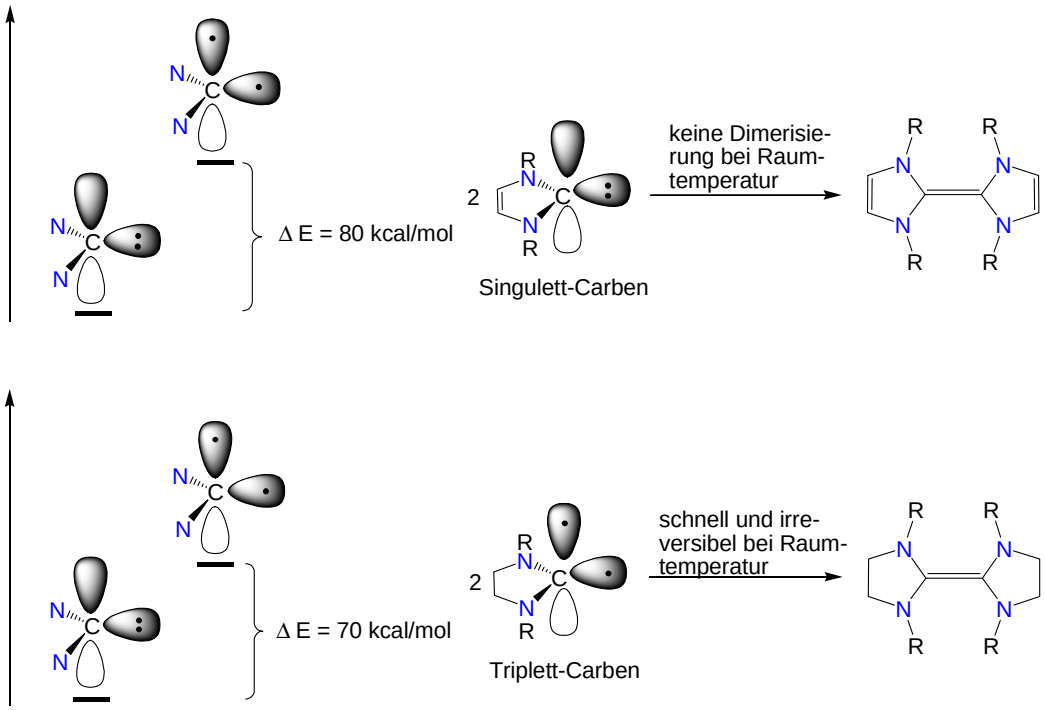
Schema 7: Stabilisierung von Singulett-Carbenen[34]



Die ungewöhnliche Stabilität des *Arduengo* Carbens **16** wurde mit einer Reihe von Faktoren erklärt, unter anderem mit der großen Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zustand des Imidazolin-2-ylidens (ca. 80.3 kcal mol^{-1}), mit π-Wechselwirkungen im Imidazolring und der Elektronegativität der Stickstoffatome. Ursprünglich wurde angenommen, dass zusätzlich zu den elektronischen Faktoren auch sterische Faktoren für die Stabilität von **16** ausschlaggebend seien. *Arduengo et al.* konnten allerdings später zeigen, dass auch ausgehend von Imidazoliumsalzen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten in der 1- und 3- Position stabile Carbene hergestellt werden können.[35]

Die unterschiedliche Tendenz zu dimerisieren von *Arduengos* Carben **16** gegenüber *Wanzlicks* Carben **13** wird zurückgeführt auf verschiedene Faktoren, wie die Aromatizität von Imidazolinylidenen und der berechneten[36] niedrigeren Energiedifferenz zwischen Singulett-Grundzustand und angeregtem Triplett-Zustand von Imidazolidinylidenen.

Schema 8: Auswirkung der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zustand auf die Dimerisierungseigenschaften von Imidazolinyliden und Imidazolidinyliden



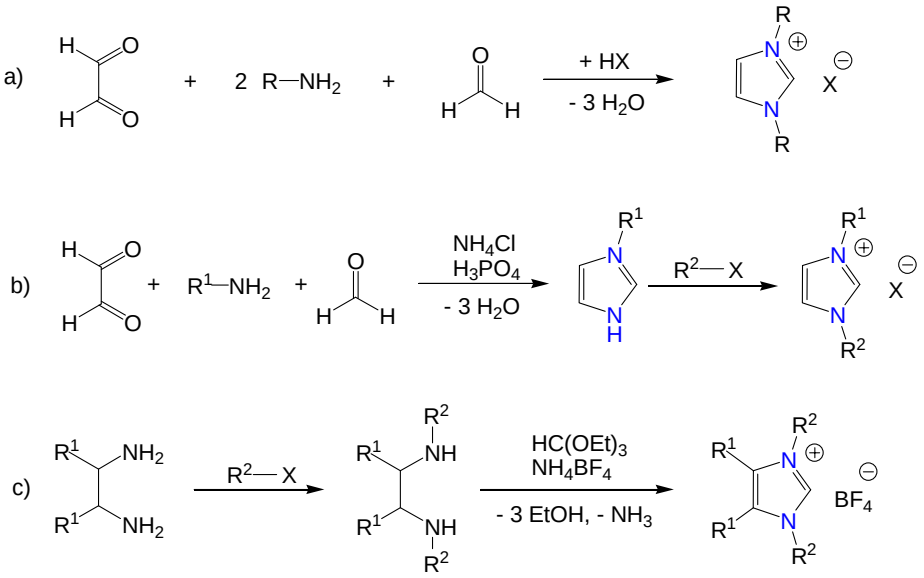
Da die Geschwindigkeit der Dimerisierung bei Imidazolidinylidenen vom sterischen Anspruch der N-Substituenten abhängig ist, konnte *Arduengo* das stabile Diaminocarben **18** (Schema 6) darstellen, das aufgrund der durch die sperrigen Mesityl-Substituenten gewährleisteten sterischen Abschirmung nur langsam dimerisierte. *Wanzlick* war zu seiner Zeit wegen der von ihm gewählten Syntheseroute nicht in der Lage, ein Mesityl-substituiertes Imidazolidin herzustellen.

1.2.3. Synthesen von NHC-Vorstufen und Erzeugung *N*-heterocyclischer Carbene

Die Arbeiten von *Arduengo* leiteten eine anhaltende Renaissance der stabilen nucleophilen Carbene ein, die nicht zuletzt auf der leichten Zugänglichkeit vor allem der vom Imidazol abgeleiteten Carben-Vorstufen beruht. Neben der ursprünglichen patentierten Eintopfsynthese von *Arduengo* (Schema 9 a),[24] die ausgehend von Glyoxal einem primären Amin und Formaldehyd eine direkte Methode zur Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten darstellt, haben sich weitere Wege als gängige Syntheserouten zu Imidazoliumsalzen etabliert.

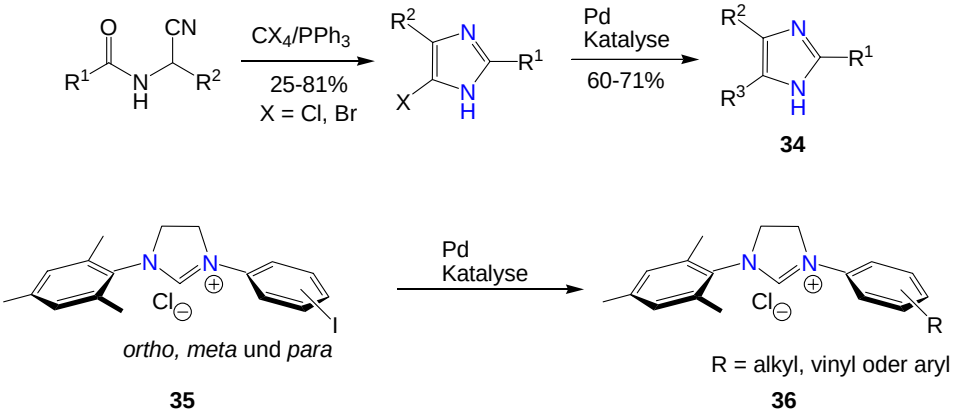
Die Variation (Schema 9 b) von *Gridnev* erlaubt es, z. B. unsymmetrisch N-substituierte Derivate herzustellen.[37] Über die Orthoformiat-Route[14] (Schema 9 c) gelingt über einfach zugängliche 1,2-Diamine die Umsetzung zu Aryl-substituierten Imidazoliumsalzen.

Schema 9: Gängige Syntheserouten zu Imidazoliumsalzen[9]



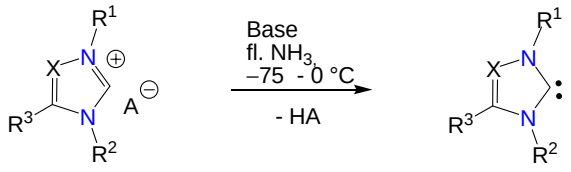
Imidazolidine lassen sich ebenfalls am besten über die Orthoester- (Schema 9 c) bzw. die von *Wanzlick* verwendete Chloral-Route erhalten.[38, 39] In neueren Arbeiten werden divers funktionalisierte Imidazole wie **34** [40] aus *N*-acylierten α-Aminonitrilen dargestellt[41] oder an Aryliodid-substituierten Imidazolidinen **35** weitere Reste Palladium-katalysiert eingeführt.[42]

Schema 10: Neue Synthesen für Imidazole und *N*-substituierte Imidazolidine[41, 42]



Zur Erzeugung von *N*-heterocyclischen Carbenen wird üblicherweise das von *Arduengo* entwickelte Syntheseprotokoll genutzt, welches die Deprotonierung der Azolium-Salze mit Natrium- oder Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran umfasst.[35] Dabei kann die Effizienz der Deprotonierung durch Zugabe katalytischer Mengen von Kalium-*tert*-butanolat oder Dimethylsulfoxid erhöht werden.[6, 39] Ein effizienteres und allgemeineres Reaktionsprotokoll, das die Deprotonierung der Azolium-Salze **37** in homogener Lösung mit Natrium- oder Kaliumhydrid in flüssigem Ammoniak zum Teil in Kombination mit aprotisch polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran bei tiefen Temperaturen vorsieht, wurde von *Herrmann* und Mitarbeitern entwickelt.[43] Dies Verfahren („Ammoniak-Methode“) ermöglicht die Gewinnung und Synthese größerer Mengen reiner *N*-heterocyclischer Carbene **38**.

Schema 11: „Ammoniak-Methode“ nach *Herrmann* zur Erzeugung *N*-heterocyclischer Carbene[43]

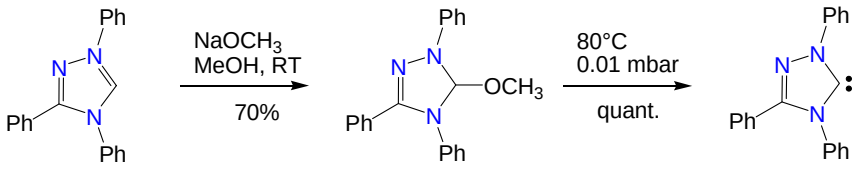


37 **38**

X = N oder CR^4

Ebenso eine Methode ist die auf *Wanzlick* zurückgehende[38, 44] thermische Erzeugung von NHCs.[45]. Diese wurde unter anderem von *Enders* auf das aus dem Triazol **39** hergestellte Methoxyderivat **40** für die Synthese des ersten kommerziell erhältlichen Carbens dem 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden (**41**) angewandt.[26]

Schema 12: Vakuum-Thermolyse von *Enders* zur Synthese des ersten kommerziell erhältlichen Carbens[26]



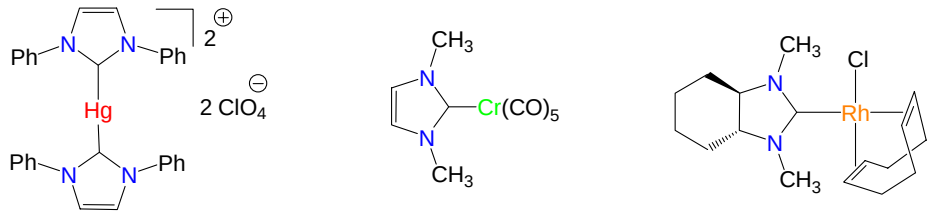
39 **40** **41**

Eine ältere Methode von *Kuhn* zur Synthese alkylsubstituierter *N*-heterocyclischer Carbene durch Reduktion cyclischer Thione mit Kalium in Tetrahydrofuran soll ebenfalls erwähnt sein.

1.2.4. *N*-Heterocyclische Carbene als Liganden in Metallkomplexen

Die Verwendung von *N*-heterocyclischen Carbenen als Liganden für Übergangsmetallkomplexe wurde vor 38 Jahren ebenfalls von *Wanzlick*[46] und *Öfele*[16] beschrieben, die die Quecksilber- und Chrom-Komplexe **42** und **43** herstellten. Mit der erwähnenswerten Ausnahme von *Lapperts* umfassenden Studien[47] über die Chemie von späten Übergangsmetall-Carben-Komplexen wie **44** wurde diesen Spezies geringe Aufmerksamkeit gewidmet, bis *Arduengo* die Isolierung und Kristallisation eines freien Carbens gelang.[6]

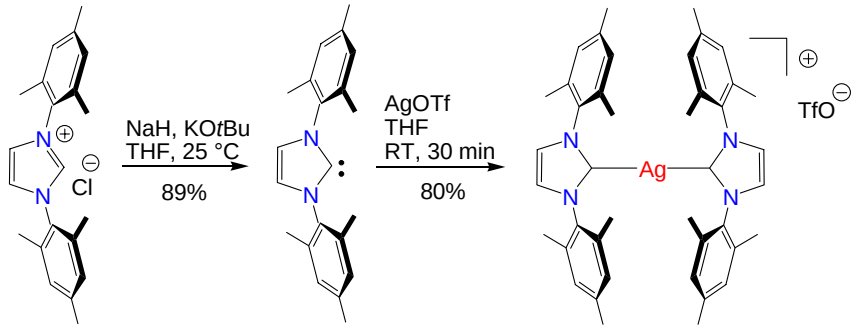
Abbildung 6: Frühe Beispiele von *N*-heterocyclischen-Carben-Komplexen[46, 16, 47]



42 **43** **44**

Arduengo setzte auch als erster ein stabiles Carben zur Synthese eines *N*-heterocyclischen Carben Komplexes ein (Schema 13).[48] Nach Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **45** erhielt er das freie Carben **46** in hoher Ausbeute, dass er anschließend mit Silbertriflat umsetzte, um den Silber-Komplex **47** zu erhalten.

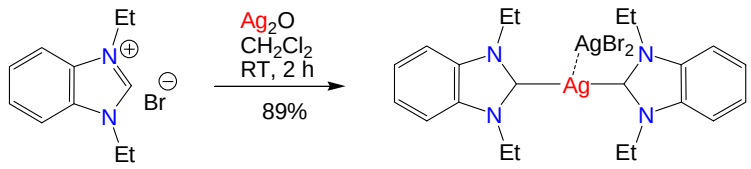
Schema 13: Synthese eines NHC-Silber-Komplexes unter Verwendung eines freien *N*-heterocyclischen Carbens[48]



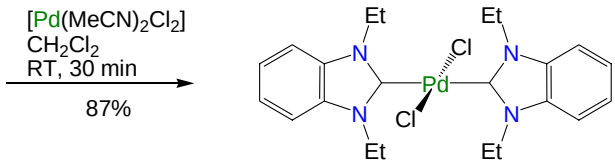
45 **46** **47**

In der Folge wurde diese Methode zur Synthese einer Reihe anderer Übergangsmetall-NHC-Komplexe genutzt. Problem dieser Methode ist jedoch unter anderem die Tendenz einiger Carbene zu dimerisieren. Über die Jahre haben sich so neben *Arduengos* Syntheseprotokoll auch andere Methoden zur Darstellung von Metall-NHC-Komplexen etabliert, die auf eine vorige Erzeugung des jeweiligen stabilen Carbens verzichten. Außer der *in situ* Reaktion eines Imidazoliumsalzes mit einem basischen Metallsalz[49–52] und der oxidativen Addition[53–55], ist hier vor allem die von *Wang* und *Lin* entwickelte Methode der Silber-NHC-Komplex vermittelten Transmetallierung zu nennen.[56]

Schema 14: Silber-NHC-Komplex vermittelte Transmetallierung nach *Wang* und *Lin*[56]



48 **49**

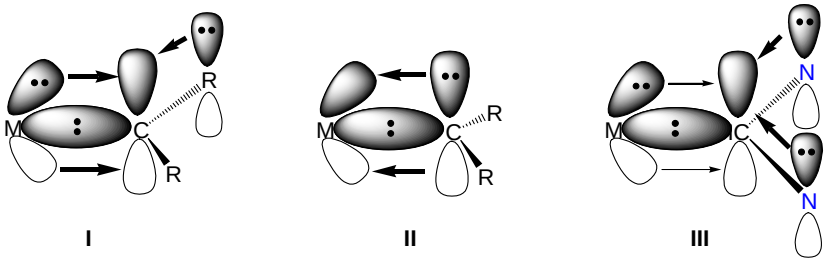


50

Der Vorteil dieser Methode ist, dass sowohl die Synthese als auch die anschließende Transferreaktion bei Anwesenheit von Luft und Feuchtigkeit abläuft. Das verwendete Silberoxid ist in der Lage, das azide C^2-Proton eines Imidazoliumsalzes (z. B. **48**) zu deprotonieren, während das Silber(I)ion die C^2-Position metalliert. Der so gebildete Silber-NHC-Komplex (hier **49**) kann mit einer Reihe von Metallsalzen und metallorganischen Precursorn reagieren und liefert so eine sehr große Serie an NHC-Komplexen (z. B. **50**). Silber-NHC-Komplexe haben sich bereits als sehr effektiv erwiesen bei Transferreaktionen[57] zu einer Vielzahl an anderen Metallen: Au (I), Cu (I), Cu(II), Ni (II), Pd (II), Pt (II), Rh (I), Rh (III), Ir (I), Ir (III), Ru (II) und Ru (III). Das Metall auf das NHCs am häufigsten transferiert werden ist Palladium. Heute umfasst die Synthese,[58] Charakterisierung und Anwendung[59, 60] von NHC-Silber-Komplexen ein eigenes Forschungsgebiet.[61]

Aufgrund des durch die *N*-Donor-Substituenten stabilisierten Singulett-Grundzustands binden *N*-heterocyclische Carbene in Übergangsmetall-NHC-Komplexen nucleophil über das zweifach besetzte σ-Orbital an das Metall.[62] Da das leere p-Orbital teilweise durch die p-Orbitale der benachbarten Stickstoffatome aufgefüllt wird spielt die π-Rückbindung vom Metall zum Ligand eine untergeordnete Rolle. Deswegen sind NHCs, wenn sie an Metalle binden, bedeutend weniger reaktiv im Vergleich zu den zwei Hauptklassen der Carben-Liganden, den Fischer- und Schrock-Carbenen (Abbildung 7). Auch wenn sie nicht vollständig inert sind,[63] werden NHCs aufgrund dieser Eigenschaften auch als Zuschauer-Liganden („spectator ligands“) bezeichnet, da sie weder Metathesereaktionen, Cyclopropanierungen oder andere typische Reaktionen für Metall-Carbene eingehen.

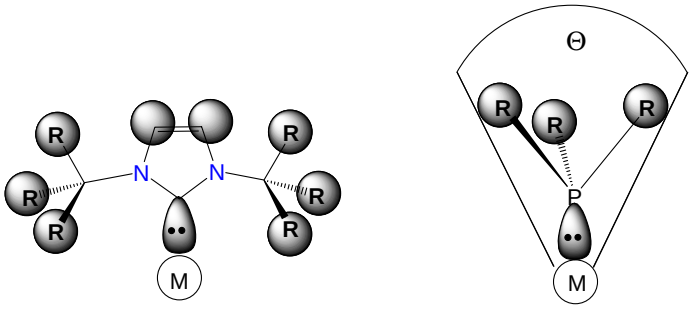
Abbildung 7: Orbitaldiagramme eines Fischer (**I**), Schrock (**II**) und *N*-heterocyclischen (**III**) Carben Komplexes



I **II** **III**

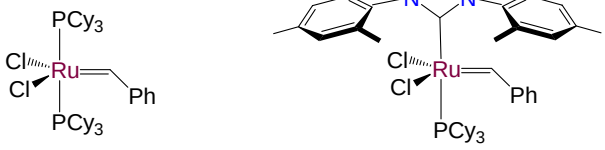
Dank ihrer hervorragenden Donor-Eigenschaften[64] werden NHCs oft mit denen in der metallorganischen Chemie und in der homogenen Katalyse allgegenwärtigen Phosphan-Liganden verglichen.[65–68] Tatsächlich sind NHCs stärkere Elektronen-Spender als Phosphane, weswegen sie deren Fähigkeiten an eine Vielzahl von Metallen zu binden und hoch reaktive metallorganische Spezies zu stabilisieren[63, 69, 70] übertreffen. NHCs haben gezeigt, dass sie gegenüber Phosphan-Liganden, die bei erhöhten Temperaturen unter einem erheblichen Abbau der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung leiden, eine größere thermische Stabilität besitzen.[70] Des weiteren sind die fächerartigen NHCs sterisch anspruchsvoller als sperrige Phosphan-Liganden.[71]

Abbildung 8: Sterischer Anspruch eines *N*-heterocyclischen Carbens und eines Phosphans (Θ = Kegelwinkel von *Tolmann*[72] eingeführt um die sterischen Eigenschaften zu beschreiben)



Die Bindungsstärke der *N*-heterocyclischer Carbene war die Ursache dafür, dass der Synthese *N*-heterocyclischer Carben Analoga von Phosphan-Katalysatoren und das Studium ihrer katalytischen Aktivität eine erhebliche Aufmerksamkeit zuteil wurde. Die in diesem Zusammenhang wohl erfolgreichste Anwendung eines NHCs ist wahrscheinlich die Ersetzung eines Phosphan-Liganden in dem von *Grubbs* (Nobelpreis 2005)[73] entwickelten Olefinmetathese-Katalysator **51**[74, 75] (Abbildung 9). Der *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation (**52**)[76, 77] übersteigt die Aktivität des Standardkatalysators **51** deutlich.[78, 79] Mit **52** kann die Ringschlussmetathese an hoch funktionalisierten Olefinen durchgeführt werden, was die Synthese einer Reihe von Naturstoffen ermöglichte.[80] Überdies ist **52** thermisch stabil, wenig empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sowie kompatibel mit vielen funktionellen Gruppen. Daher ist die Entwicklung von **52** ein Paradebeispiel dafür, wie durch geeignetes Ligandendesign die Effektivität eines homogenen Katalysators gesteigert werden kann. Beide Komplexe sind aufgrund ihrer überragenden Leistungen in der homogen katalysierten Olefinmetathese kommerziell erhältlich. In neueren Arbeiten wurde versucht, durch Variation der Substituenten am NHC oder des NHCs an sich die katalytische Aktivität und Selektivität dieser Ausnahmekatalysatoren noch weiter zu beeinflussen.[81, 82]

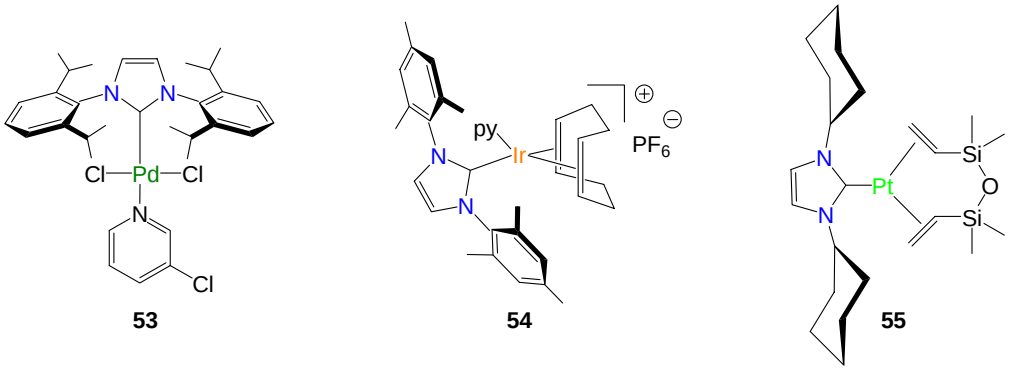
Abbildung 9: Kommerziell erhältliche *Grubbs*-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation[75, 76]



51 **52**

Der Fortschritt in den Synthesemethoden für *N*-heterocyclische Carben Komplexe beschleunigte auch die Entwicklung von Homogenen Katalysatoren auf NHC-Basis für die organische Synthese.[9] Heute ist eine Vielzahl an NHC-Komplexen (Abbildung 10) bekannt, die in Übergangsmetall vermittelten organischen Transformationen wie z. B. der schon erwähnten Ruthenium vermittelten Olefinmetathese,[83] Palladium katalysierten Kupplungsreaktionen,[84, 85] Iridium katalysierten Hydrogen-Transferreaktionen[86–88] oder Platin katalysierten Hydrosilylierungen[89, 90] eine hohe katalytische Aktivität zeigen und den dort traditionell angewandten Phosphan-Katalysatoren meist überlegen sind. Dies gilt vor allem für die Palladium katalysierten Kupplungsreaktionen, in denen die NHCs aufgrund ihrer stärkeren σ-Donor-Eigenschaften die oxidative Addition erheblich erleichtern und die reduktive Eliminierung durch die größere sterische Abschirmung besser fördern. Dies hat dazu geführt, dass es mittlerweile einen Komplex wie **53**[91] gibt, der wegen seiner hohen katalytischen Aktivität in der *Suzuki* und der *Negishi*-Reaktion, seiner Robustheit und der einfachen im großen Maßstab durchführbaren Synthese sogar kommerziell erhältlich ist.

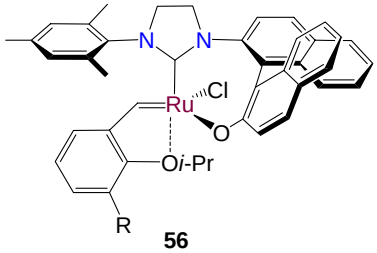
Abbildung 10: Hervorragende Katalysatoren in der Suzuki-Kupplung (**53**)[91], der Hydrogen-Transferreaktion (**54**)[86] und der Hydrosilylierung (**55**)[89]



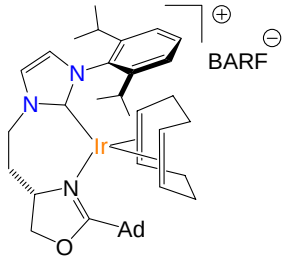
53 **54** **55**

In der asymmetrischen Synthese haben sich ebenfalls Übergangsmetall-NHC-Komplexe mit chiralen NHC-Liganden (Abbildung 11) als erfolgreiche homogene Katalysatoren etabliert,[92, 93] darunter der von *Hoveyda* entwickelte Ruthenium-Komplex **56**[94] für die asymmetrische Ringöffnungsmetathese oder der in der asymmetrischen Hydrierung von unfunktionalisierten Alkenen aktive Iridium-Komplex **57** von *Burgess*.[95]

Abbildung 11: Erfolgreiche chirale Übergangsmetall-NHC- Komplexe in der asymmetrischen Katalyse[94, 95]



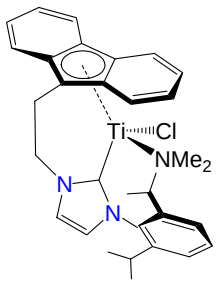
56



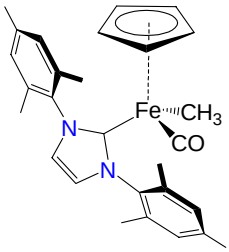
57

Neben ihrem erfolgreichen Einsatz als Liganden für die traditionell in der homogenen Katalyse verwendeten späten Übergangsmetalle wurde auch die Bindung von NHCs an andere Metalle (Abbildung 12) untersucht. Das Ergebnis sind neue stabile und zum Teil katalytisch aktive NHC-Komplexe mit nicht nur weiteren *d*-Block-Metallen (z. B. **58**-**60**),[96–99] sondern auch mit den Lanthanoid-Metallen (**61**)[100] und sogar mit Metallen aus den Hauptgruppen (**62** und **63**)[101, 102]

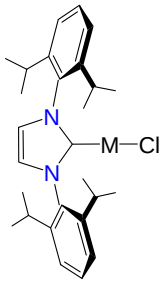
Abbildung 12: Auswahl an neuen Metall-NHC-Komplexen[96–102]



58

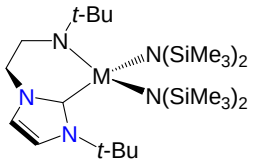


59



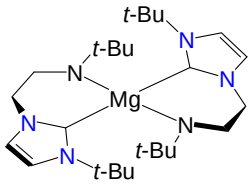
M = Au, Cu

60

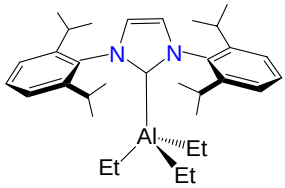


M = Y, Sm

61



62



63

1.3. Calix[4]arene

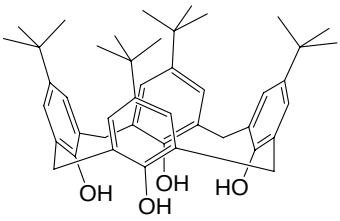
Calix[4]arene sind bemerkenswerte Bausteine für die Darstellung multifunktioneller Liganden.[103–106] Sie werden häufig als vororganisierende Plattformen benutzt, die es erlauben, die Orientierung von Podanden, die mit einem der Ränder verankert, sind zu kontrollieren und daher eine bestimmte Koordinationsgeometrie einem komplexierten Metallion auferlegen können.[107, 108] Abhängig von ihrer Art, Länge und Flexibilität können am selben Ring angebundene, konvergierende Bindungsstellen nicht nur höhere Selektivitäten bezüglich der Komplexierung ergeben, sondern ebenfalls Metallkomplexe mit unkonventionellen katalytischen Eigenschaften bilden.[109–120]

1.3.1. Grundlagen

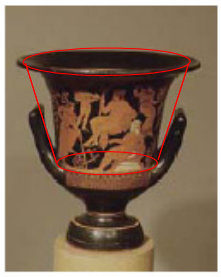
Die Einführung der Calix[4]arene als eigene Verbindungsklasse in der organischen Chemie geht auf die fundierten Arbeiten von *Gutsche* zurück,[121, 122] der unter anderem die Ausgangsverbindung das *p-tert*-Butylcalix[4]aren (**64**) über eine Eintopfsynthese[123, 124] gut zugänglich machte. Der Name wurde aufgrund der schüssel- oder kelchartigen Konformation (Calix = griech. Kelch) des aus Aren-Einheiten aufgebauten Tetramers ausgesucht.

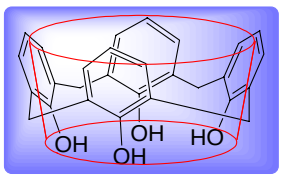
Ihren häufigen Einsatz als supramolekulare Plattformen verdanken die Calixarene vor allem den Derivatisierungsmöglichkeiten am Calixaren-Grundgerüst. Unabhängig voneinander können hier die phenolischen OH-Gruppen am unteren Rand (*lower rim* bzw. *narrow rim*) und, nach einfacher Entfernung der *tert*-Butyl-Gruppen, die Aromaten am oberen Rand (*upper rim* bzw. *wide rim*) substituiert werden. Dabei kann sowohl die Anzahl als auch der Ort der eingeführten Substituenten selektiv bestimmt werden. Dies ermöglicht die schon erwähnte gezielte Auferlegung einer bestimmten Koordinationsgeometrie für ein Metallion.

Abbildung 13: *p-tert*-Butylcalix[4]aren (**64**) und Derivatisierungsmöglichkeiten am Calix[4]aren-Grundgerüst



64



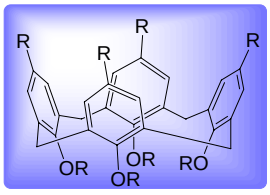


Substitution an den Aromaten am "upper"- bzw. "wide rim"

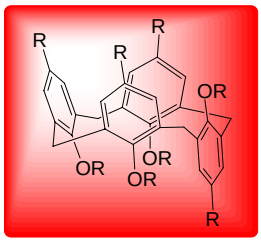
Derivatisierungen der phenolischen OH-Gruppen am "lower"- bzw. "narrow rim"

Zusätzlich zu den nahezu unbegrenzten Substitutions- und Derivatisierungsmöglichkeiten am *upper*- und *lower rim* kann das flexible Calixaren-Grundgerüst durch entsprechend durchgeführte Substitutionen in vier Konformationen (Abbildung 14) stabilisiert werden, so dass hierdurch weitere Optionen für ein effektives Ligandendesign erhalten werden.

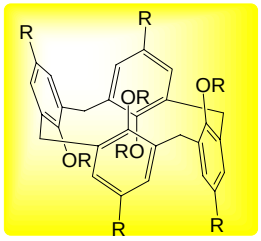
Abbildung 14: Mögliche Calix[4]aren-Konformationen



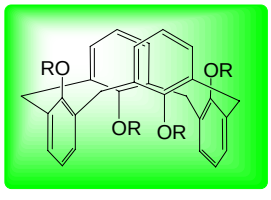
cone



partial cone



1,2-alternate

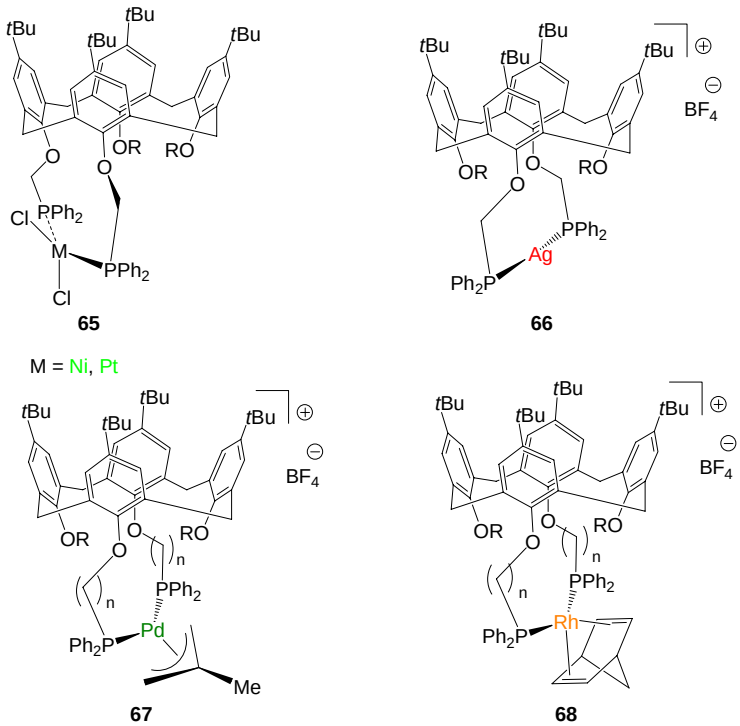


1,3-alternate

1.3.2. Calixarene als supramolekulare Liganden in Übergangsmetallkomplexen

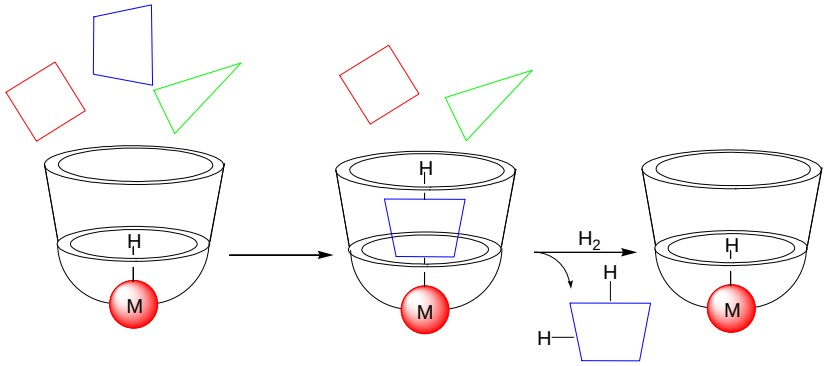
In Analogie zu den in der klassischen Metallorganischen Chemie als bewährte Liganden angewandten Phosphanen wurden für die Bildung von Übergangsmetallkomplexen mit supramolekularen Liganden auf der Basis der Calixarene überwiegend in der *cone*-Konformation stabilisierte Phosphan-substituierte Derivate von **64** dargestellt. Dabei wurden aufgrund der einfacheren Funktionalisierung zuerst *lower rim* Phosphan-substituierte Calixarene beschrieben. Hier haben sich wiederum die zweifach substituierten Calixarene als besonders geeignete zweizähnige Liganden erwiesen, was in mehreren Arbeiten, vor allem von *Matt*, zum Ausdruck kommt, der eine Vielzahl zum Teil katalytisch aktiver Phosphan-chelatisierter Übergangsmetallkomplexe mit *lower rim* funktionalisierten Calixaren-Liganden, wie in Abbildung 15 gezeigt, beschrieben hat.[109, 114, 125–127]

Abbildung 15: Übergangsmetallkomplexe mit *lower rim* funktionalisierten zweizähnigen Phopsphan-Calixaren-Liganden[127, 109, 114]



Von besonderem Interesse sind hierbei Komplexe wie **67** und **68**,[114] in denen das Metallfragment die untere Seite der Cavität des Calixarens überbrückt, da solche Moleküle neuerdings in den Fokus geraten als neue, effiziente und selektive Katalysatoren von industrieller Relevanz. Aufgrund ihrer kegelartig zugeschnittenen Cavität könnten solche Metallcavitanden die Funktion eines Trichters übernehmen und wären so in der Lage, Substrate nach ihrer Größe und Form auszuwählen, bevor diese einer katalytischen Transformation in dem eingeschränkten Raum unterliegen.[128]

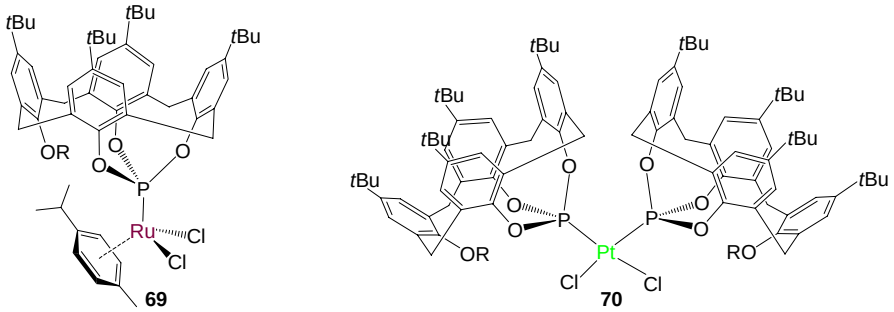
Abbildung 16: Modell eines als formselektiver Rezeptor funktionierenden Metallcavitanden[128]



Tatsächlich sind Komplexe wie **68** in der Lage, Hydrierungen und Hydroformylierungen erfolgreich zu katalysieren, während Palladium-Komplexe wie **67** die Alkylierung von Allylacetaten katalysiert und Nickel-Komplexe wie **65** aktive Katalysatoren in der Oligomerisierung von Ethylen sind.

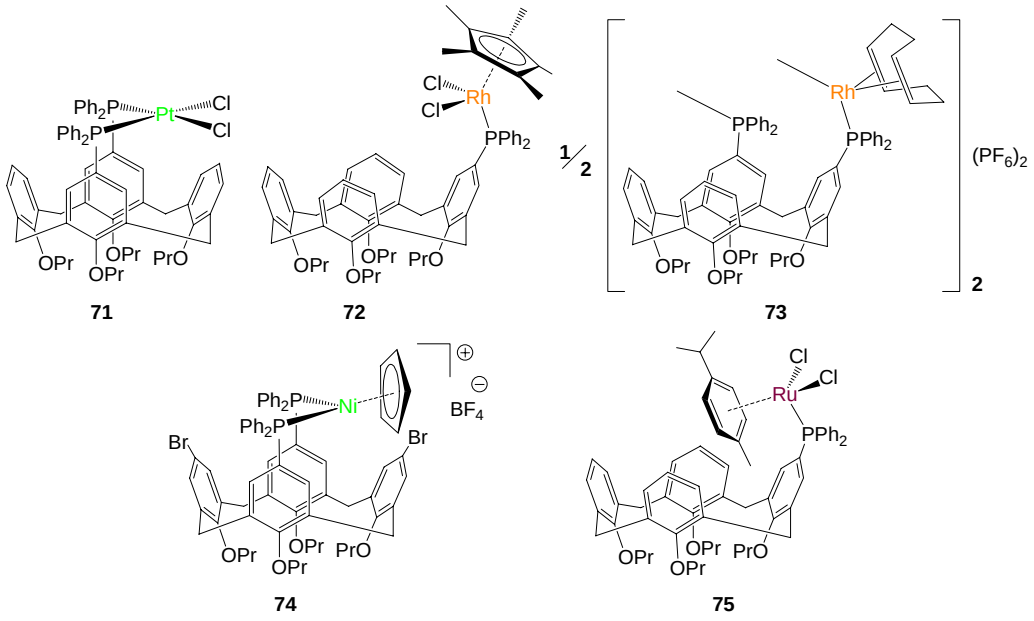
Neben den *lower rim* funktionalisierten zweizähnigen Phopsphan-Calixarenen haben sich auch *lower rim* funktionalisierte, einzähnige Phopsphit-Calixarene als gute Liganden für Übergangskomplexe erwiesen. Darüber hinaus sind diese Liganden in einer Lösung mit [Rh(acac)$(CO)_2$] fähig, die Hydroformylierung von 1-Octen zu katalysieren.[110, 129, 117, 130]

Abbildung 17: Übergangsmetallkomplexe mit *lower rim* funktionalisierten einzähnigen Phopsphit-Calixaren-Liganden[117]



In neuerer Zeit wuchs das Interesse an der Synthese und der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen mit *upper rim* funktionalisierten ein- und zweizähnigen Phopsphan-Calixaren-Liganden. Neben den Arbeiten von *Matt*, der chelatisierte Phosphan-Calixaren-Komplexe wie **71**[131] und **74**[132] untersuchte und mit letzterem einen hoch aktiven Katalysator für die Ethen-Dimerisierung fand, sind hier auch die von *Harvey* publizierten Ergebnisse zu nennen. *Harvey* entwickelte Synthesemethoden[133, 134] zur selektiven Einführung von Phosphanen am *upper rim* Rand des Calixarens.

Abbildung 18: Übergangsmetallkomplexe mit *upper rim* funktionalisierten ein- und zweizähnigen Phopsphan-Calixaren-Liganden[131, 134, 118, 132, 136]

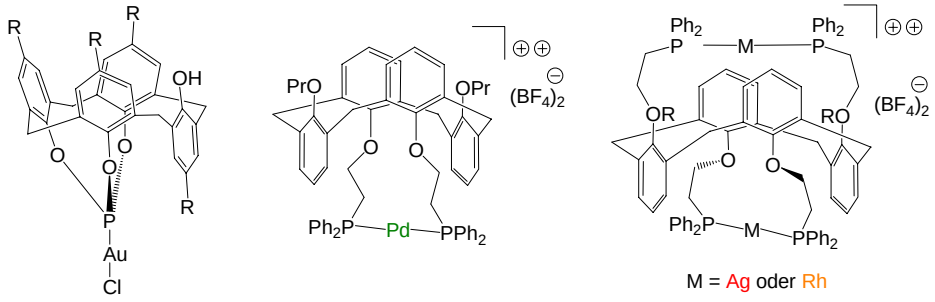


Von denen mit diesen Liganden anschließend synthetisierten Rhodium-Komplexen **72**[135, 134] und **73**,[118], ist **73** in der Lage, Hydroformylierungen zu katalysieren. Mit

Hilfe der von *Harvey* entwickelten Syntheseprotokolle konnte *Matt* wiederum den Ruthenium-Komplex **75**[136] darstellen.

Neben den in überwiegender Mehrheit vorkommenden in der *cone*-Konformation stabilisierten Übergangsmetall-Phosphan-Calixaren-Komplexen sind auch Übergangsmetall-Calixaren-Phosphor-Komplexe (**76-78**)[112, 137, 138] bekannt, die sich die anderen möglichen Konformationen zu Nutze machen.

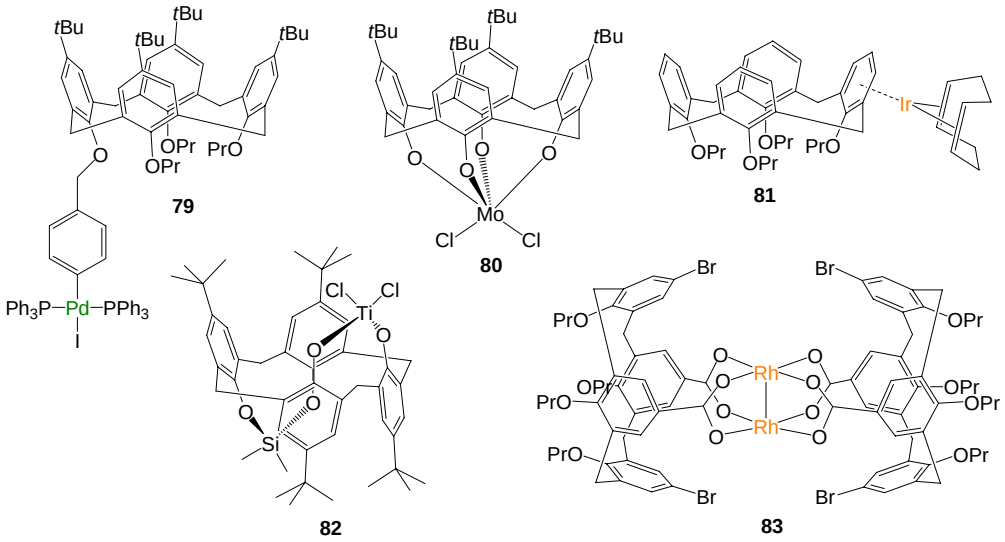
Abbildung 19: Metallische Makrozyklen mit *partial cone* und *1,3-alternate* phosphorhaltigen Calixaren-Liganden[112, 137, 138]



76 **77** **78**

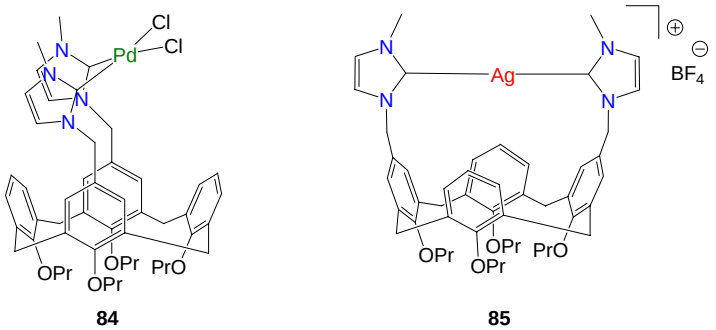
Das Interesse an Calixarenen als supramolekulare Liganden in Übergangsmetallkomplexen beschränkt sich längst nicht mehr nur auf die Phosphan-substituierten Derivate. Mittlerweile sind auch andere Übergangsmetall-Calixaren-Komplexe bekannt, die wie z. B. **80-82**[139–141] ganz auf die Einführung von Bindungsstellen verzichten. Das Calixaren verkörpert hier den Liganden selber und komplexiert das Metall entweder über die Sauerstoffatome, oder die Koordination eines Metallfragments erfolgt über eine η^6-Arylgruppe. Mit dem Titan-Komplex **82**[141] lassen sich darüber hinaus regioselektive [2+2+2] Cycloadditionen terminaler Alkene zu 1,2,4-Benzolen katalysieren. Der von *Maas et al.* entwickelte Rhodium-Komplex **83**[142] verwendet statt Phosphanen Carboxylat-Gruppen zur Komplexierung des Übergangsmetalls und wurde hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität in Carbentransfer-Reaktionen untersucht. Eine Weiterentwicklung bezüglich der Bindung des Metalls im Komplex ist der von *de Mendoza* beschriebene Aryl-Palladium(II)-Komplex **79**,[143] in dem das Metall kovalent über eine oxidative Addition an das Calixaren gebunden wurde.

Abbildung 20: Alternativen zu den klassischen Phosphan-Calixaren-Metallkomplexen[139_143]



Ganz neue Wege auf dem Gebiet der Übergangsmetallkomplexe mit funktionalisierten Calixarenen als supramolekulare Liganden ging *Frank*, der erstmalig die aus der Metallorganischen Chemie bekannten und in ihren Eigenschaften als Liganden den Phosphanen überlegenen *N*-heterocyclischen Carbene als Bindungsstellen am oberen Rand von *cone*-stabilisierten Calixarenen verwendete. *Frank* konnte unter anderem nach Deprotonierung mit Palladiumacetat einerseits, sowie Erzeugung des freien Carbens und anschließender Reaktion mit Silbertetrafluoroborat andererseits, aus derselben Vorstufe, dem 5,17-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren, den *cis*-konfigurierten Palladium-Komplex **84**[144, 50] und den linear koordinierten Silber-Komplex **85**[50] isolieren und charakterisieren.

Abbildung 21: Die ersten NHC-Calixaren-Komplexe[144, 50]

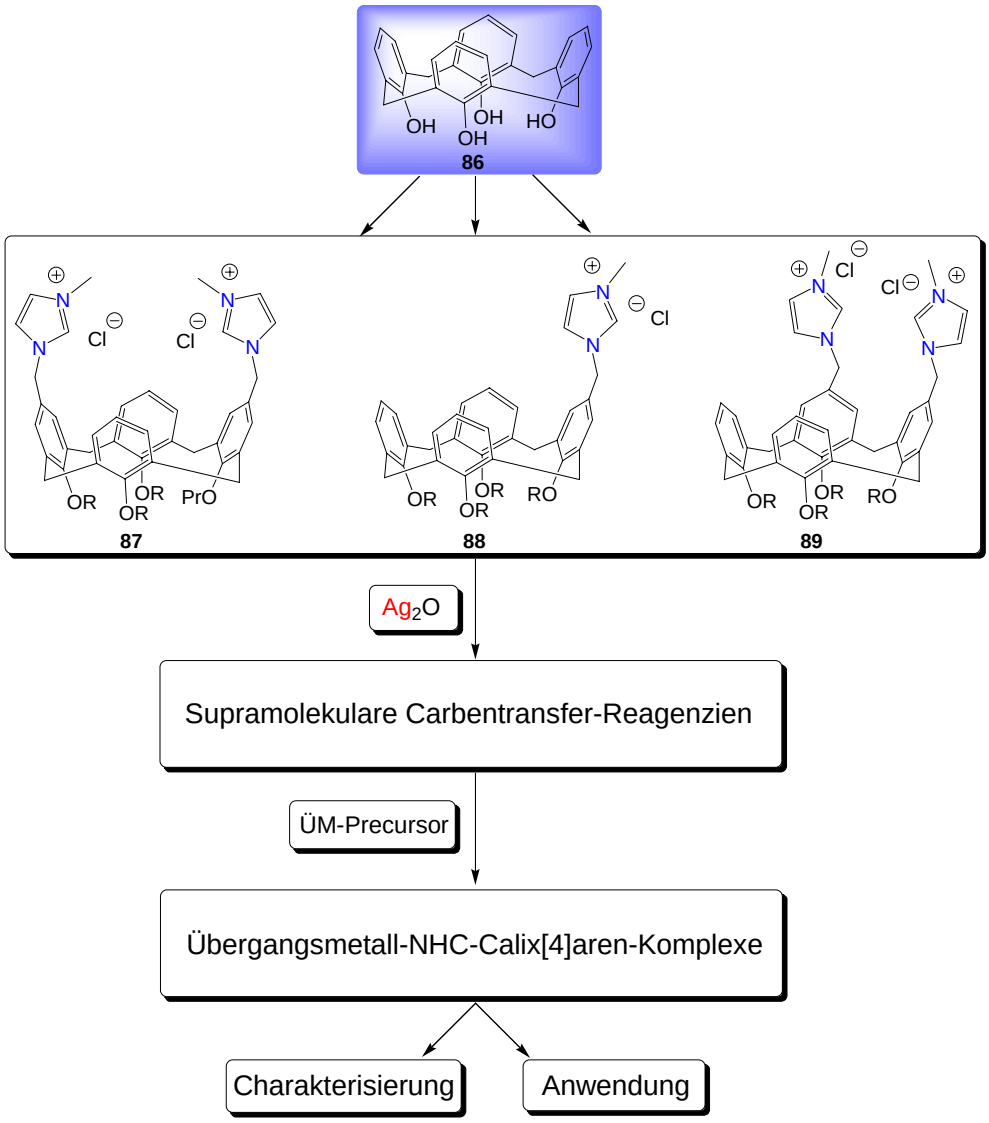


2. Konzeption der Arbeit

Die Anwendung von *N*-heterocyclischen Carbenen als Liganden für Übergangsmetalle[7–9] hat aufgrund der Stabilität der resultierenden Komplexe zu einem bedeutenden Fortschritt in verschiedenen wichtigen katalytischen Reaktionen, insbesondere der Olefinmetathese[76, 77, 145–149] und den Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen[9, 30, 84, 150–153] geführt. Einen besonders einfachen Zugang zu Übergangsmetall-NHC-Komplexen bietet die Methode der Transmetallierung,[56, 57] da die als Carbentransfer-Reagenzien verwendeten Silber-NHC-Komplexe leicht aus Imidazoliumsalzen dargestellt werden können. Calix[4]arene wiederum sind ausgezeichnete Plattformen zur Darstellung supramolekularer Liganden,[103–106] da Anzahl und Ort der einzuführenden Substituenten gezielt gesteuert werden kann. Dies ermöglicht es einem zu komplexierenden Metallion eine bestimmte Koordinationsgeometrie aufzuerlegen.[107, 108]

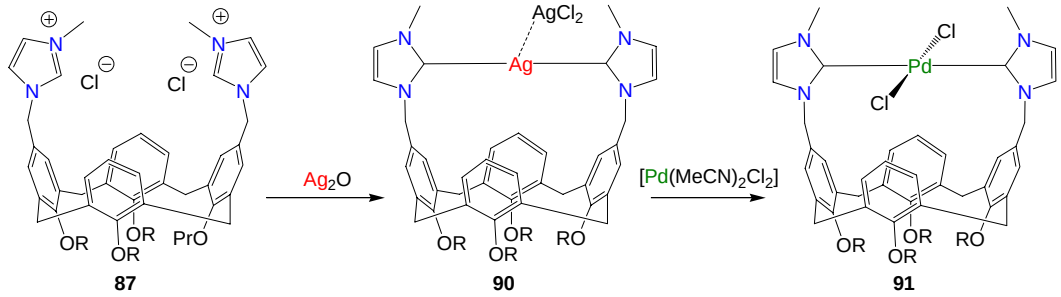
Aufbauend auf den Arbeiten von *Frank,*[144, 50] der zeigen konnte, dass aus Imidazolium-substituierten Calix[4]arenen unter anderem stabile Silber-NHC-Calixaren-Komplexe **85** (Abbildung 21) synthetisiert werden können, war das Ziel dieser Arbeit aus unterschiedlich Imidazolium-substituierten Calix[4]arenen (**87**-**89**) Silber-NHC-Calixaren-Komplexe als supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien herzustellen. Über die Methode der Silber-NHC-Komplex vermittelten Transmetallierung sollte so ein breiter Zugang zu neuartigen Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexe mit verschiedenen Koordinationsgeometrien ermöglicht werden. Der Synthese der NHC-Komplexe sollte anschließend eine spektroskopische und strukturelle Charakterisierung folgen. Des weiteren galt es die Anwendung der Komplexe als homogene Katalysatoren in typischen Testreaktionen zu untersuchen.

Schema 15: Genereller Ansatz zu Synthese, Charakterisierung und Anwendung von neuartigen Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexe mit verschiedenen Koordinationsgeometrien



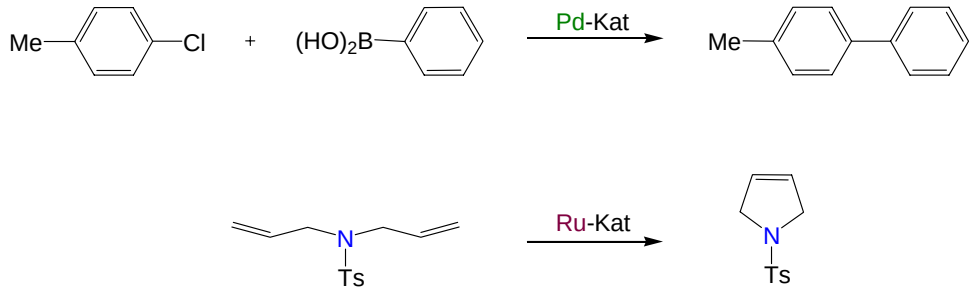
In einem ersten Schritt sollten am *upper rim* des Calix[4]aren-Grundgerüsts **86** nach Stabilisierung der *cone*-Konformation über mehrstufige Synthesen gezielt Imidazolium-Substituenten aufgebaut werden. Nach Umsetzung mit Silber(I)oxid sollten die erhaltenen Silber-NHC-Komplexe anschließend durch Reaktion mit einem Übergangsmetall-Precursor den Carbenliganden als supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien auf das entsprechende Übergangsmetall übertragen. So sollte, wie in Schema 16, gezeigt unter anderem mit dem Silber-NHC-Komplex **90** der *trans*-Palladium-NHC-Calixaren-Komplex **91** synthetisiert werden, der das Konfigurationsisomer zu dem von *Frank*[144] beschriebenen *cis*-Palladium-Komplex **84** (Abbildung 21) darstellt.

Schema 16: Geplante Synthese eines *trans*-Palladium-NHC-Calixaren-Komplexes über eine Transmetallierung unter Verwendung eines Silber-NHC-Calixaren-Komplexes als supramolekulares Carbentransfer-Reagenz



Über diesen generellen Syntheseweg war es ebenso das Ziel auch *mono*-NHC-ligierte Iridium- und Ruthenium- sowie *cis*-konfigurierte Platin-NHC-Calixaren-Komplexe darzustellen. Nach erfolgreicher Synthese sollten die Übergangsmetall-NHC-Calixaren-Komplexe dann spektroskopisch charakterisiert und auf ihre jeweiligen spektroskopischen Eigenschaften hin ausführlich untersucht werden. Darauf aufbauend sollte eine genauere Charakterisierung durch Kristallstrukturanalyse oder quantenchemische Rechnungen erfolgen. Entsprechend den Übergangsmetallen sollten darüber hinaus typische katalytische Anwendungen untersucht werden. Herauszuheben sind dabei die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung (Pd) von Arylchloriden und die Olefinmetathese (Ru), wie in Schema 17 gezeigt.

Schema 17: Typische Testreaktionen für Palladium- und Ruthenium-NHC-Komplexe

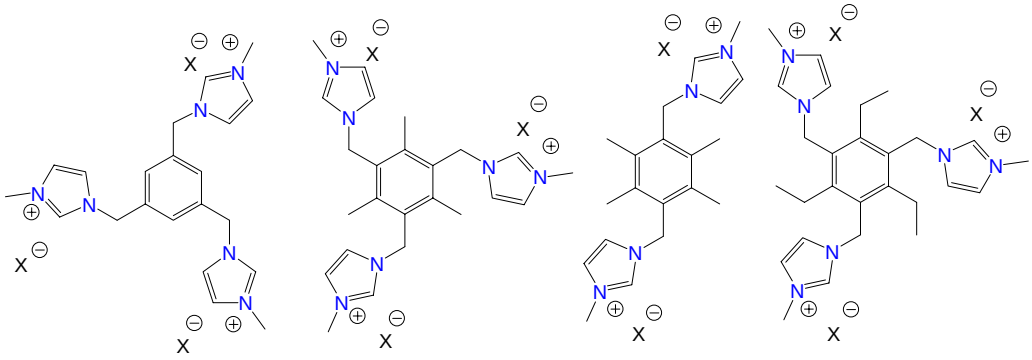


3. Eigene Ergebnisse

3.1. Synthese Imidazolium-substituierter Benzole

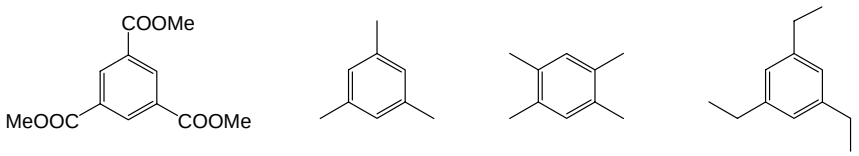
In der supramolekularen Chemie wird Benzol ebenfalls oft als Plattform für Funktionseinheiten verwendet. Anzahl und Position der gewünschten funktionellen Gruppen können gezielt variiert werden und es kann auf die langen und gut etablierten Synthesemethoden der Aromatenchemie zurückgegriffen werden. Um Imidazoliumgruppen tragende Benzole zugänglich zu machen, wurden die in Abbildung 22 gezeigten als Syntheseziele (**92**-**95**) gewählt.

Abbildung 22: Zielverbindungen



Um in möglichst wenigen Schritten zu den Zielverbindungen zu gelangen, wurden die folgenden käuflichen Ausgangsverbindungen eingesetzt.

Abbildung 23: Ausgangsverbindungen

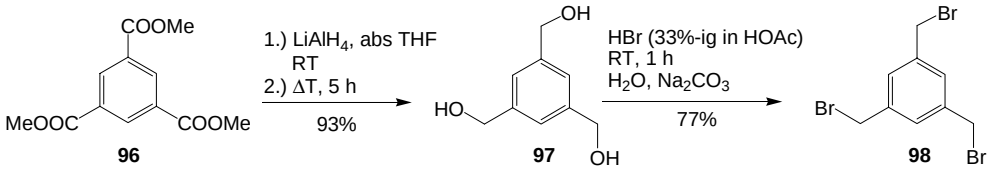


Da in allen vier Fällen die Imidazolium-Einheiten über eine Methylenbrücke mit der Benzol-Plattform verknüpft sind, sollte in einem ersten Schritt ein Brommethyl-Substituent eingeführt werden und anschließend, um zur jeweiligen Zielverbindung zu gelangen, mit 1-Methylimidazol umgesetzt werden.

3.1.1. Brommethylierungen

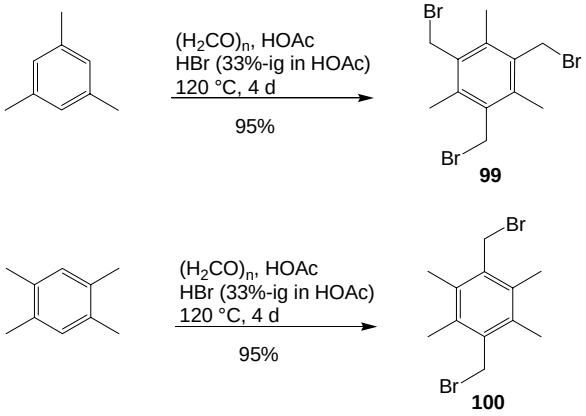
Da Benzol nicht selektiv in einem Schritt in der 1,3- und 5-Position Brommethyliert werden kann, wurde ein stufenweiser Aufbau der Brommethyl-Funktionen (Schema 18) durch Reduktion des käuflichen 1,3,5-Benzoltricarbonsäureesters (**96**) zum entsprechenden Alkohol **97** und dessen anschließende Halogenierung zum 1,3,5-*Tris*(brommethyl)benzol (**98**) verfolgt. Beide Schritte verliefen problemlos und mit reproduzierbaren, literaturähnlichen Ausbeuten.

Schema 18: Schrittweiser Aufbau der Brommethylsubstituenten



Sowohl Mesitylen als auch Durol konnten in einem Schritt in den entsprechenden Positionen analog der Literatur erschöpfend brommethyliert werden (Schema 19), lediglich die Temperatur (120 °C statt 95 °C bei Mesitylen) und die Reaktionszeit (vier Tage statt 12 Stunden bei Mesitylen und acht Stunden bei Durol) mussten erhöht werden.

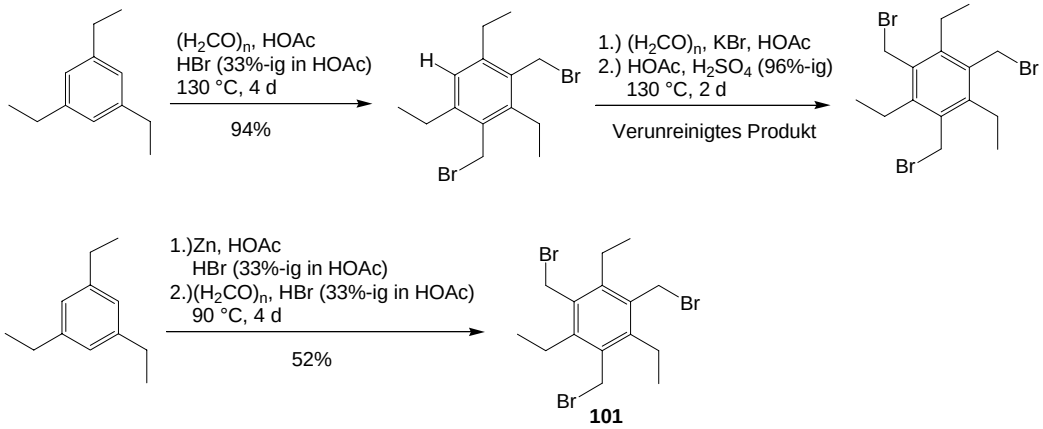
Schema 19: Direkte Brommethylierung von Mesitylen und Durol



Für die erschöpfende Brommethylierung von 1,3,5-Triethylbenzol (Schema 20) sind zwei Wege literaturbekannt. Zum einen, eine zweistufige Synthese, in der zuerst zwei Brommethylsubstituenten eingeführt wurden, und anschließend unter drastischeren Bedingungen der dritte. Zum anderen, eine einstufige Synthese, in der die

Einführung von drei Brommethylsubstituenten Lewis-Säure katalysiert mittels *in situ* aus Zink und HBr (33%-ig in HOAc) erzeugtem $ZnBr_2$ gelingt. Während die erste Synthese an der Einführung der dritten Brommethylgruppe scheiterte, konnte die zweite erfolgreich reproduziert werden.

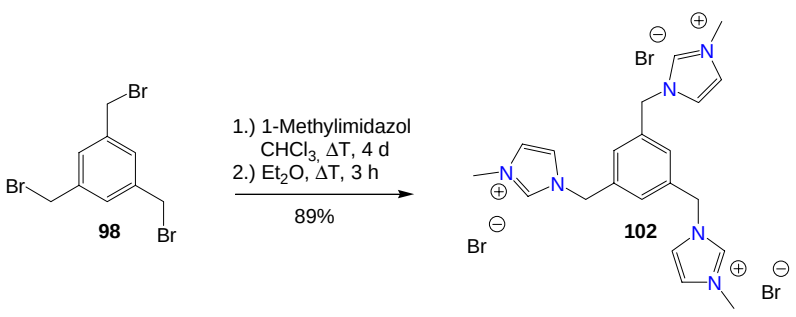
Schema 20: Zweistufige und einstufige Brommethylierung von 1,3,5-Triethylbenzol



3.1.2. Umsetzung zum Imidazoliumsalz

Die Umsetzung zum Imidazoliumsalz verlief bei allen vier Verbindungen (**98**-**101**) nach demselben Schema mit durchweg hohen Ausbeuten. Lediglich die Menge an Lösungsmittel musste angepasst werden sowie die Zeit der Synthese von anfänglich vier Tage auf zwei Tage reduziert wurde. Während das Imidazoliumsalz **103** schon während der Reaktion in Chloroform ausfiel, mussten alle anderen Verbindungen mit Ether digeriert werden. Schema 21 zeigt exemplarisch die Umsetzung von 1,3,5-*Tris*(brommethyl)benzol (**98**) zu 1,3,5-*Tris*[(3-methylimidazolio)methyl]benzol (**102**).

Schema 21: Exemplarische Umsetzung zum Imidazoliumsalz **102**



In Tabelle 1 sind alle Umsetzungen zusammengefasst.

Tabelle 1: Umsetzungen zum Imidazoliumsalz

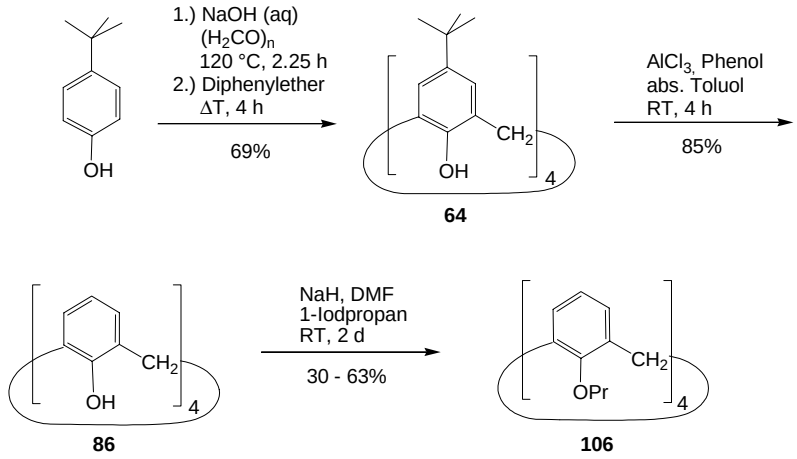
Edukt	Produkt	Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute
98	**102**	1.) $CHCl_3$ 2.) Et_2O	1.) ΔT, 4 d 2.) ΔT, 3 h	89%
99	**103**	1.) $CHCl_3$	1.) ΔT, 4 d	81%
100	**104**	1.) $CHCl_3$ 2.) Et_2O	1.) ΔT, 4 d 2.) ΔT, 4 h	98%
101	**105**	1.) $CHCl_3$ 2.) Et_2O	1.) ΔT, 2 d 2.) ΔT, 4 h	98%

3.2. Synthese Imidazolium-substituierter Calix[4]arene

3.2.1. Ausgangsverbindungen

Zuerst wurde *p-tert*-Butylcalix[4]aren **64** durch basenkatalysierte Kondensation aus *p-tert*-Butylphenol und Formaldehyd nach *Gutsche* mit den literaturbekannten Ausbeuten dargestellt.[124] Die *tert*-Butyl-Gruppen am weiten Rand des Calixaren-Gerüstes wurden mittels Retro-*Friedel-Crafts*-Alkylierung[154] entfernt und man erhielt den konformativ frei beweglichen Makrocyclus **86**. Dieser wurde zur Stabilisierung[155] der Konformation an den phenolischen OH-Gruppen mit 1-Iodpropan verethert, wobei man stets die *cone*-Konformation erhielt; andere Konformere konnten nicht nachgewiesen werden.

Schema 22: Synthese der Ausgangsverbindungen

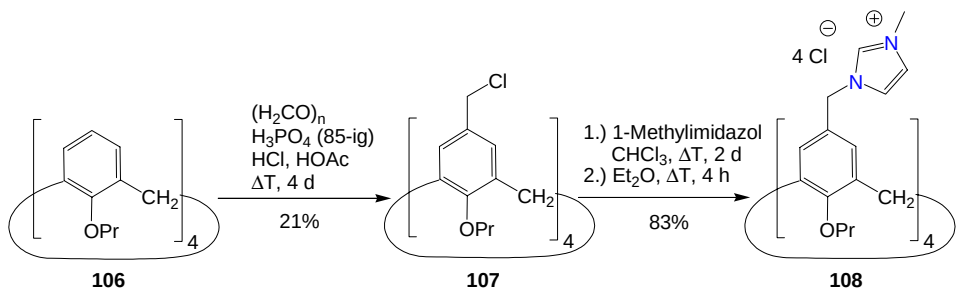


Ausgehend von diesen drei Verbindungen wurden alle weiteren Calix[4]aren-Derivate synthetisiert.

3.2.2. Darstellung vollständig funktionalisierter Calix[4]arene

Zur Darstellung eines vierfach Imidazolium-substituierten Calix[4]arens (Schema 23) sollten analog der von *Shinkai* publizierten Methode vier Chlormethylsubstituenten in die zuvor propylierte Verbindung **106** eingeführt werden.[156] Die dabei erzielte Ausbeute blieb weit hinter der Literaturausbeute zurück.[156, 157] Dies ist wahrscheinlich auf die verwendete Reinigungsmethode mittels Säulenchromatographie zurückzuführen, die sich für die säurelabilen Chlormethyl-substituierte Calixarene als nicht optimal erwies. Die anschließende Umsetzung zu dem hygroskopischen Imidazoliumsalz **108** verlief wiederum in sehr guter Ausbeute, so dass trotz der Ausbeuteeinbuße im vorherigen Syntheseschritt ausreichend Substanz für weitergehende Untersuchungen zur Verfügung stand.

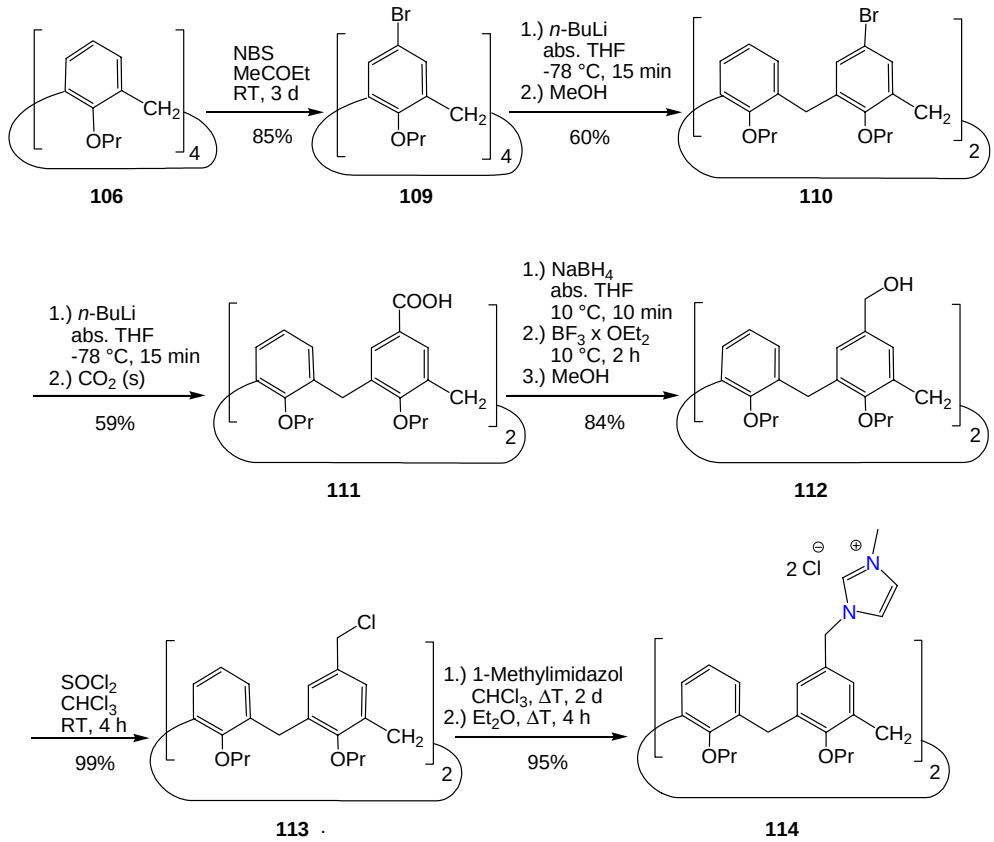
Schema 23: Synthese des vierfach Imidazolium-substituierten Calix[4]arens **108**



3.2.3. Darstellung distal funktionalisierter Calix[4]arene

Um selektiv in den distalen Positionen eines in der *cone*-Konformation stabilisierten Calixarens einen Imidazoliumsubstituenten einzuführen, wurde die im eigenen Arbeitskreis von *Frank* entwickelte mehrstufige Synthese gewählt.[144] Diese beinhaltet statt der direkten Einführung einen schrittweisen Aufbau des Chlormethylsubstituenten (Schema 24).

Schema 24: Synthese des distal Imidazolium-substituierten Calix[4]arens **114**



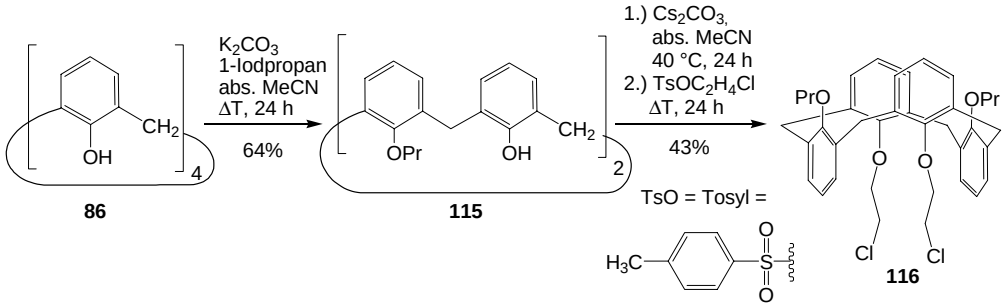
Entscheidender Schritt dieser Synthese war die von *Jørgensen* publizierte Methode zur Darstellung des Dibromcalixarens **110**.[158] Hierbei wurde am Tetrabromcalixaren **109**, welches man durch vollständige Bromierung des Tetrapropoxycalixarens **106** mit *N*-Bromsuccinimid[159, 160] erhält, ein selektiver Halogen-Metall-Austausch, gefolgt von Protonierung mit Methanol durchgeführt. Aus den in distaler Position verbleibenden Bromsubstituenten konnte anschließend die Chlormethyl-Funktion aufgebaut werden: Durch erneuten Halogen-Metall-Austausch und Quenchen mit Kohlendioxid[158] wurde zunächst das *Di*-Carbonsäurederivat **111** erhalten, welches

durch milde Reduktion mit $NaBH_4$ und $BF_3 \times OEt_2$[158] weiter in den *Di*-Alkohol **112** und darauf folgende Reaktion mit Thionylchlorid[161] in das *Bis*(chlormethyl)-calix[4]aren **113** überführt wurde. Die anschließende Umsetzung mit 1-Methylimidazol lieferte das Imidazoliumsalz **114** in nahezu quantitativer Ausbeute. Die gesamte Synthese konnte problemlos und mit vergleichbar hohen Ausbeuten bezüglich der einzelnen Stufen reproduziert werden.[144]

Um den Einfluss der Konformation des Calixarens in späteren NHC-Metal-Komplexen studieren zu können, sollte zu dem in der *cone*-Konformation stabilisierten distal Imidazolium-substituierten Calixaren **114** ein entsprechendes Analogon in der *1,3-alternate*-Konformation synthetisiert werden. Bedingt durch die unterschiedlichen Orte der Funktionalisierung, bot der Wechsel von der *cone*- zur *1,3-alternate* Konformation überdies einen schnelleren synthetischen Zugang zu ebenfalls distal *Bis*-Imidazolium-substituierten Calixarenen an. Während in der *cone*-Konformation die distalen Chlormethylsubstituenten schrittweise am Aromat eingeführt wurden, sollte dies durch einfache Alkylierung der in der *1,3-alternate* Konformation bereits distal angeordneten phenolischen OH-Gruppen geschehen.

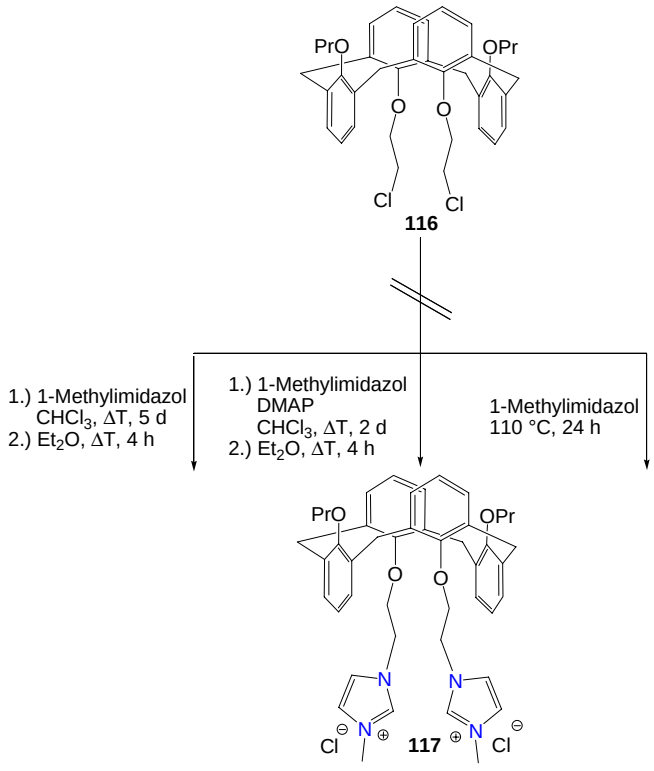
Zur Darstellung eines distal Imidazolium-subtituierten Calixarens in der *1,3-alternate* Konformation (Schema 25) wurde nach Vorschrift von *Kim* ausgehend von Calix[4]aren **86** das *1,3-alternate*-25,27-*Bis*-(2-chlorethyoxy)-26,28-dipropoxycalix[4]-aren **116** synthetisiert.[137] Dazu wurden zuerst am *lower rim* selektiv proximal zwei Propylgruppen eingeführt. Entscheidend hierfür ist der Einsatz von Cäsiumcarbonat als Base. Das Cäsiumion wird von zwei Phenylringen des Calixarens so komplexiert, dass die 1,3-alternate Konformation voreingestellt wird. In Variation zur Literatur wurden hierbei Base und Alkylierungsmittel zeitversetzt zugegeben, um vor der Fixierung eine vollständige Umwandlung in die *1,3-alternate*-Konformation zu erreichen. Die Reinigung des in der Synthese erhaltenen Produktes **116** mittels Säulenchromatographie gelang nicht mit dem in der Literatur[137] angegebenen Laufmittel. Erst nach Wechsel des Laufmittels konnte die Verunreinigung abgetrennt werden, die als das zu **116** analoge *partial-cone*-Konformer identifiziert wurde.

Schema 25: Synthese eines *1,3-alternate* funktionalisierten Calix[4]arens **116**



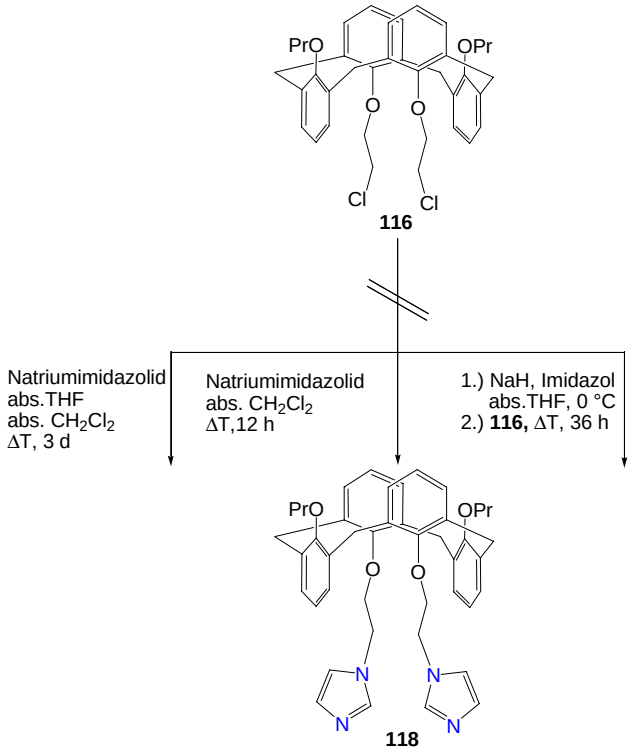
Durch den bei der Alkylierung der freien Phenolatgruppen verwendeten *p*-Toluolsulfonsäure(2-chlorethylester) war es möglich zusätzlich zur Fixierung der *1,3-alternate* Konformation zwei Chlorethylsubstituenten einzuführen. Der abschließende Schritt der fünfstufigen Synthese beinhaltete die anschließende Umsetzung zum Imidazoliumsalz **117**. Trotz verschiedener Ansätze (Schema 26), wie die klassische Variante mit 1-Methylimidazol in Chloroform, zusätzliche Aktivierung mit DMAP und schließlich Reaktion ohne Lösungsmittel im Druckschlenkrohr[162] konnte kein Imidazolium-Substituent eingeführt werden.

Schema 26: Ansätze zur Synthese eines distal Imidazolium-substituierten Calix[4]arens **117** in der *1,3-alternate* Konformation



In weiteren Versuchen (Schema 27) wurde an Stelle von 1-Methylimidazol mit Natriumimidazolid ein stärkeres Nucleophil für die S_N2-Substitution zur Synthese des Imidazol-subtituierten Calixarens **118** gewählt. Durch anschließende Methylierung sollte erneut die Verbindung **117** erhalten werden. Da auch hier die Ansätze dazu nicht erfolgreich waren, wurde von weiteren Versuchen zur Synthese des Imidazoliumsalzes **117** abgesehen.

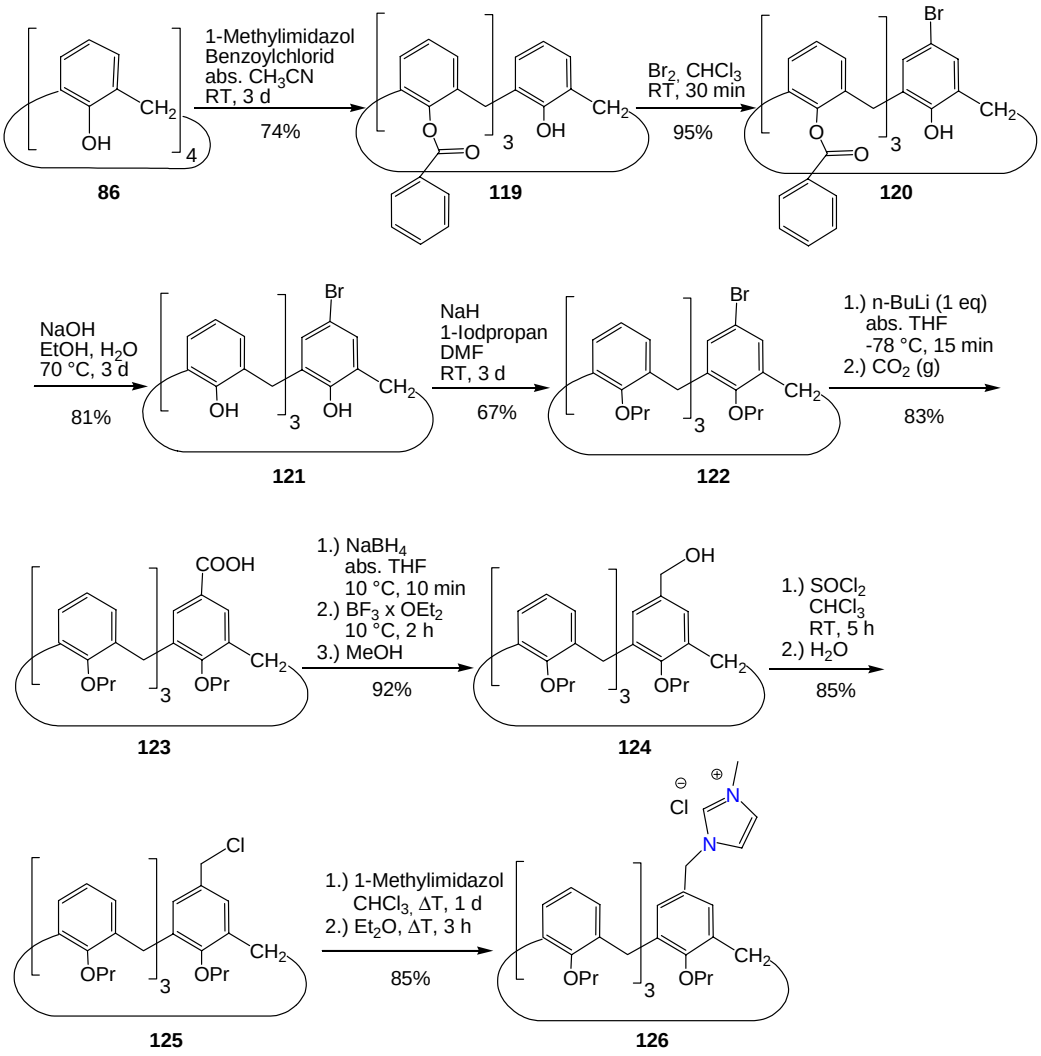
Schema 27: Ansätze zur Synthese eines distal Imidazol-substituierten Calix[4]arens **118** in der *1,3-alternate* Konformation



3.2.4. Darstellung *mono*-funktionalisierter Calix[4]arene

Als Ausgangspunkt für die Synthese eines einfach Imidazolium-substituierten Calixarens (Schema 28), wurde die Darstellung des *mono*-Bromcalixarens nach einer von *Harvey* publizierten Vorschrift gewählt.[134] Ausgehend von diesem Zwischenprodukt sollte die im Arbeitskreis etablierte schrittweise Einführung des Chlormethylsubstituenten angewendet werden.

Schema 28: Synthese des *mono*-Imidazolium-substituierten Calix[4]arens **126**



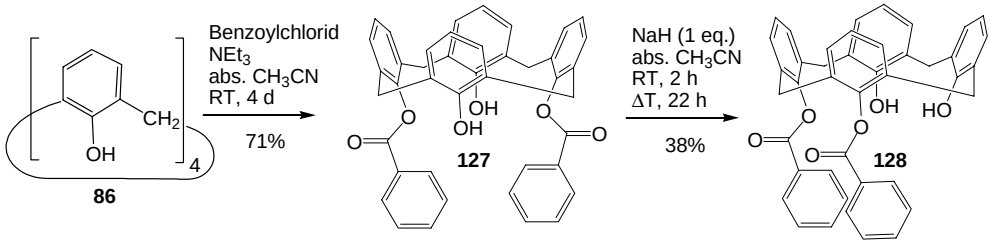
Erster wichtiger Schritt in der Synthese war die von *Harvey* entwickelte dreifache Acylierung am lower rim des Calixarens **86**. Diese ermöglichte, das in der *partial cone*-Konformation anfallende geschützte Produkt **119** in großem Maßstab und mit guten Ausbeuten zu synthetisieren. Aufgrund der Deaktivierung dreier Phenylringe durch die Benzoyl-Schutzgruppen konnte Verbindung **119** selektiv am aktivierten Phenylring zum *partial-cone*-Konformer **120** *mono*-bromiert werden. Die Aufarbeitung wurde gegenüber der Literatur vereinfacht, indem beim Quenchen des überschüssigen Broms Natriumthiosulfat durch Cyclohexen ersetzt wurde. Ebenfalls in Abwandlung zur Literatur erfolgte die nachfolgende Abspaltung der Schutzgruppen. Hier wurde auf das von *Dospil* entwickelte Verfahren zurückgegriffen.[163] Durch erschöpfende Propylierung am *lower rim* von **121** wurde das *mono*-Bromcalixaren **122** in der *cone*-Konformation fixiert. Die Reinigung des

Produktes erfolgte mittels Säulenchromatographie zur Abtrennung des als Verunreinigung anfallenden Tetrapropoxycalixarens **106**. Die Wahl des Kieselgels, der Körnung 230-400 mesh war entscheidend für die vollständige Abtrennung. Anschließend wurde durch Umsetzen zur *mono*-Carbonsäure **123** mit nachfolgender milder Reduktion der *mono*-Alkohol **124** synthetisiert, der nicht weiter gereinigt werden musste. Der im Calixaren **125** benötigte Chlormethylsubstituent wurde durch anschließende Umsetzung mit Thionylchlorid erhalten. Hierbei wurde aufgrund der von *Frank* geschilderten nicht näher spezifizierbaren Verunreinigung die Reaktionsführung bei der Umsetzung mit Thionylchlorid geändert. Die anschließende Synthese des Imidazoliumsalzes **126** verlief daraufhin problemlos und mit der erwarteten hohen Ausbeute.

3.2.5. Darstellung proximal funktionalisierter Calix[4]arene

Von allen Funktionalisierungen ist die Einführung zweier proximaler Substituenten am *upper rim* die schwierigste. Zur Darstellung proximal Imidazolium-substituierter Calix[4]arene wurden zwei unterschiedliche Synthesewege ausgearbeitet. Die erste Synthese sollte analog zur obigen Darstellung des *mono*-Imidazoliumsalzes **126** erfolgen und eine Variante der dort verwendeten selektiven Acylierung am *lower rim* zur unterschiedlichen Aktivierung der Phenylringe benutzen (Schema 29). Zunächst wurden in Calix[4]aren (**86**) distal zwei Benzoyl-Schutzgruppen eingeführt.[164] Entscheidender Schritt in der gesamten Synthese war die von *Harvey* publizierte Methode der Schutzgruppen-Umlagerung, mit der sich aus dem distal geschützten Calixaren **127** das proximal benzoylierte Derivat **128** mit Ausbeuten von bis zu 90% darstellen lassen sollte.[133]

Schema 29: Methode zur Einführung proximaler Schutzgruppen



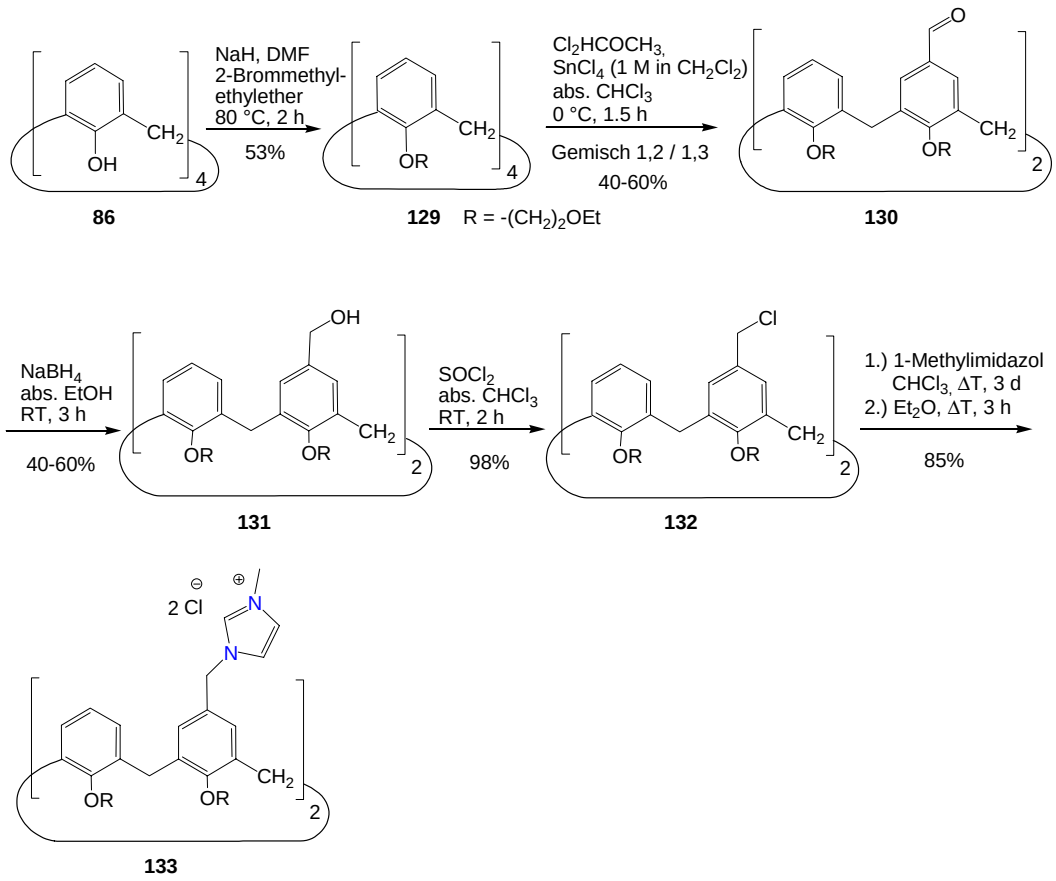
Folgende Punkte mussten hierbei beachtet werden. Die Reaktionszeit musste genau eingehalten werden, da ein Erhitzen über einen längeren Zeitraum als 22 h zu einem Konformerengemisch führt. Weiterhin erwies sich Menge und Art des Lösungsmittels als entscheidend. In der anschließenden Säulenchromatographie in der **127** von **128** getrennt werden sollte, musste erneut das feinere Kieselgel (230–400 mesh) benutzt werden, da sonst keine Trennung möglich war. Trotz des Einhaltens dieser Bedingungen konnte Verbindung **128** nur mit 38% Ausbeute synthetisiert werden. So waren für die vierte Stufe in der geplanten elf-stufigen Synthese nur geringe Mengen Produkt pro Ansatz erhältlich. Zusätzlich konnte aufgrund der benötigten großen Lösungsmittelmengen der Ansatz nicht aufskaliert werden. Deswegen wurde von einer Vervollständigung der Syntheseroute abgesehen und nach einer alternativen und schnelleren Synthese zur Darstellung proximal Imidazolium-substituierter Calix[4]arene gesucht.

Ein Nachteil der bisher gezeigten Synthesen zur Darstellung Imidazolium-subtituierter Calix[4]arene ist die Anzahl an Stufen, bedingt unter anderem durch den schrittweisen Aufbau des Chlormethylsubstituenten. Eine interessante Alternative hierzu ist die Einführung einer Formylgruppe. Die von *Ungaro* und *Reinhoudt* dazu entwickelte Methode bietet die Möglichkeit, ein chlormethyliertes Calixaren ausgehend von Calix[4]aren **86** in vier Syntheseschritten darzustellen.[165] Darüber hinaus kann nach einer Vorschrift von *Ungaro* der Ort und die Anzahl der eingeführten Formylgruppen gesteuert werden. Bei entsprechender Reaktionsführung erhält man so ein Gemisch aus proximal und distal formylierten Calixaren **130**, das einen größeren Anteil an proximal formylierten enthält.[166] Diese Methode wurde als Ausgangspunkt zur alternativen Synthese eines proximal Imidazolium-substituierten Calixarens (Schema 30) gewählt.

Ausgehend von Calix[4]aren wurden in einem ersten Schritt am *lower rim* durch Alkylierung vier Ethoxyethylreste eingeführt.[167] Diese Reste sind entscheidend für die anschließende selektive *Gross*-Formylierung[168–170] mittels Dichlordimethylether und Zinntetrachlorid. An ihnen ist im Vergleich zu Propylresten eine bessere Koordination der hierbei verwendeten Lewissäure möglich. Dies führt zu einer selektiveren Desaktivierung der Phenylringe des Calixarens **129** und damit zu einer bevorzugten Formylierung der proximalen Positionen. In Abwandlung zur Literatur

wurde zur Vereinfachung der Arbeitsweise die reine Lewissäure durch die käufliche Lösung Zinntetrachlorid (1 M in CH_2Cl_2) ersetzt.[119] Das bei der so durchgeführten Formylierung entstandene Isomerengemisch aus proximal und distal formylierten Calixaren **130** konnte mittels Säulenchromatographie nicht getrennt werden. Erst nach Umsetzen zum Alkohol war eine Separation der Isomere möglich. Der hierbei in 60%-iger Ausbeute erhaltene proximal substituierte Alkohol **131** wurde nach Reaktion mit Thionylchlorid nahezu quantitativ in das chlormethylierte Derivat **132** überführt. Der anschließende letzte Schritt der Synthese beinhaltete die problemlose und in guter Ausbeute verlaufende Umsetzung zum Imidazoliumsalz **133**.

Schema 30: Alternative Synthese des proximal Imidazolium-substituierten Calix[4]arens **133**



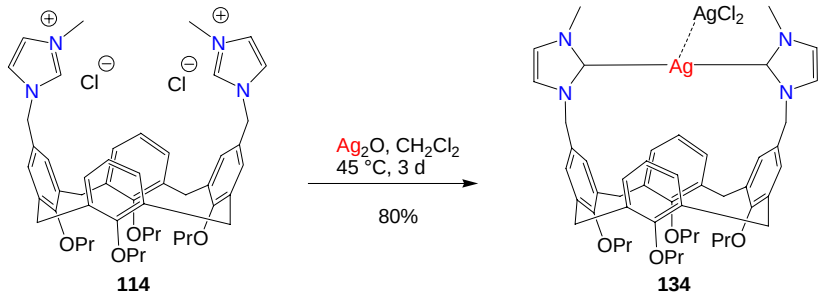
3.3. Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexen

3.3.1. Supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien

Die bekanntesten Komplexe, die in NHC-Transfer-Reaktionen eingesetzt werden, sind Silber-NHC-Verbindungen.[56, 57] Ihre häufige Verwendung als Transfer-Reagenzien beruht auf ihrer einfachen Synthese, die gewöhnlich die Isolierung der freien NHC umgeht, und der guten Luft- und Licht Stabilität der Ag-NHC-Komplexe.[56, 171] Für die Synthese eines supramolekularen Carbentransfer-Reagenz (Schema 31) wurde das *Bis*-Imidazolium-substituierte Calixaren **114** gewählt, da hier die Imidazolium-Substituenten eine ideale Vororientierung für die lineare Silber-Koordination aufweisen. Zusätzlich sollte der bedingt durch die Zweizähnigkeit des eingesetzten Liganden auftretende Chelat-Effekt eine weitere Triebkraft zur Bildung des Silber-Komplexes sein.

In einem ersten Versuch wurde analog zu dem Verfahren von *Wang* und *Lin* die Reaktion von Imidazoliumsalz **114** mit Silber(I)oxid in Dichlormethan bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden durchgeführt.[56] Das ^{1}H-NMR-Spektrum des isolierten Produktes zeigte jedoch noch immer das Tieffeld verschobene Imidazolium-C^2-Proton, was anzeigte, dass unter obigen Bedingungen keine Reaktion stattfand. Dieses Ergebnis kann mit dem hohen sterischen Anspruch des Calixarens neben dem Imidazolium-Kation erklärt werden, der die Fähigkeit des Silber(I)oxids beeinflusst das Imidazoliumsalz effektiv zu deprotonieren. Parallel hierzu berichtete *Tulloch*[172], dass Silber(I)oxid-Reaktionen mit sterisch anspruchsvollen Imidazoliumsalzen eine erhöhte Reaktionstemperatur erfordern. Aufgrund dessen wurde eine Lösung von Imidazoliumsalz **114** mit Silber(I)oxid in Dichlormethan für drei Tage erhitzt. Hierbei entstand eine braune Lösung, was die Aufnahme des unlöslichen Silber(I)oxids anzeigte. Nach Aufarbeitung erhielt man ein hellbraunes Produkt, welches durch Umkristallisation gereinigt werden konnte.

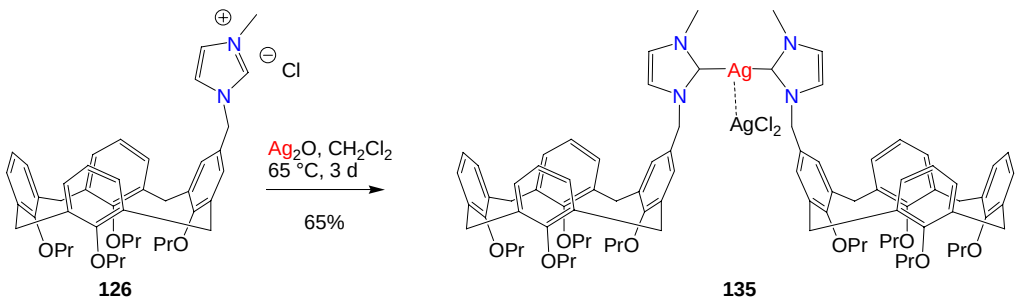
Schema 31: Erste Synthese eines Supramolekularen Carbentransfer-Reagenz **134**



Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte keine Resonanz im Tieffeld-Bereich des aziden Imidazolium-C^{2}-Protons, was die Bildung eines neuen Silber-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **134** bewies. Die Ausbeute des erhaltenen Silber-Komplexes **134** war sehr gut (80%) und zeigte, dass das distal Imidazolium-subtituierte Calix[4]aren wegen der Vororientierung der zwei Imidazolium-Einheiten und des zusätzlich möglichen Chelat-Effektes ein idealer Precursor für den linear koordinierten Silber-Komplex **134** war. Im ^{13}C-NMR-Spektrum des Komplexes **134** fehlte die Absorption für das C_{Carben}-Atom. Demzufolge konnten keine Kopplungen zwischen dem $^{13}C_{Carben}$ und dem $^{107/109}$Ag-Kern beobachtet werden. Diese Tatsache identifizierte Komplex **134** als potentielles Carbentransfer-Reagenz.[173] Im MALDI-TOF-MS-Spektrum konnte ein Basispeak bei m/z 889.1 dem Komplex-Kation $[Ag(Ligand)]^{+}$ zugeordnet werden. Dies entsprach Massenspektren analog synthetisierter Silber-Carben-Komplexe.[61]

Um Zugang zu *mono*-NHC-ligierten Calixaren-Metallkomplexen mittels Carbentransfer zu erhalten, wurde das entsprechende Carbentransfer-Reagenz **135** aus dem *mono*-Imidazolium-substituierten Calixaren **126** synthetisiert.

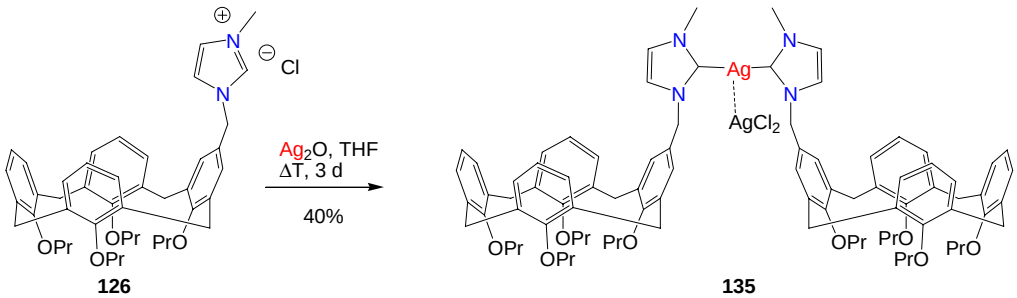
Schema 32: Synthese des *Bis*-(*mono*-NHC-Calix[4]aren)-Silber-Komplexes **135**



Für das Gelingen der Synthese war der Ausschluss von Licht, ein großer Überschuss Silber(I)oxid und eine erhöhte Temperatur im Vergleich zur Synthese des Carbentransfer-Reagenz **135** nötig. Erst dann zeigte das Verschwinden der C^2-H-Absorption einen vollständigen Umsatz an.

Gründe hierfür waren erneut der hohe sterische Anspruch des Calixaren-Rests am Imidazolium-Kation der die Deprotonierung beeinflusste und die Koordination von zwei *mono*-NHC-Calixaren-Liganden am Silber erschwerte. Des weiteren fehlte die durch die Einzähnigkeit des Liganden bedingte Triebkraft des Chelat-Effektes. Dies erklärte die im Vergleich zum ersten Silber-Komplex **134** geringere Ausbeute mit 65% und das Problem der Reproduktion der Synthese. Bei mehr als zehn Versuchen war die Umsetzung nach drei Tagen nicht vollständig. Eine weitere Erhöhung des Überschusses an Silber(I)oxid sowie die Verlängerung der Reaktionsdauer brachten keinen reproduzierbaren Erfolg. Auch die Verwendung von aktiviertem Molekularsieb 4 Å, das in der Literatur als Reaktionsbeschleuniger[172, 61] beschrieben wird führte nicht zu einer vollständigen Umsetzung. Erst der Wechsel zu einem höher siedenden Lösungsmittel, um die Kinetik der Reaktion zu erhöhen, konnte hinsichtlich der Reproduzierbarkeit überzeugen.[58] In Tetrahydrofuran gelang die Synthese von **135** ohne Probleme jedoch in geringerer Ausbeute. Sowohl der Auschluß von Licht und Luft als auch ein überhöhter Überschuss an Silber(I)oxid waren hier nicht nötig. Lediglich zu beachten war, dass in Tetrahydrofuran der Einsatz von Molsieb nicht zur Reaktionsbeschleunigung, sondern zur Zersetzung der Reagenzien führte.

Schema 33: Veränderte Synthese des *Bis*-(*mono*-NHC-Calix[4]aren)-Silber-Komplexes **135**

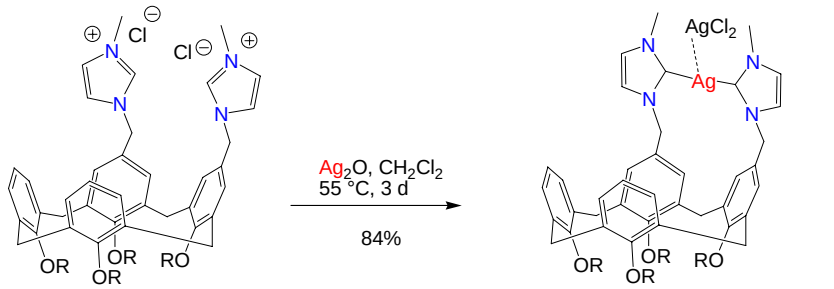


Im ^{13}C-NMR-Spektrum von Komplex **135** waren aufgrund der Abwesenheit des C_{Carben}-Signals keine Kopplungen zwischen dem $^{13}C_{carbene}$ und dem $^{107/109}$Ag-Kern zu beobachten. Somit konnte der Silber-Komplex **135** ebenfalls als supramolekulares

Carbentransfer-Reagenz bezeichnet werden. Im MALDI-TOF-MS fand sich ebenfalls der Basispeak bei m/z 792.8 für das Komplex-Kation $[Ag(Ligand)]^+$.

Zur Vervollständigung der Palette an unterschiedlich substituierten supramolekularen Carbentransfer-Reagenzien wurde das proximal Imidazolium-substituierte Calix[4]aren **133** mit Silber(I)oxid in Dichlormethan drei Tage erhitzt (Schema 34). Mit Hilfe des hierbei entstandenen Carbentransfer-Reagenzes **136** sollte es möglich sein gezielt *cis*-konfigurierte Übergangsmetall-NHC-Calixaren-Komplexe zu synthetisieren.

Schema 34: Synthese des proximalen *Bis*-NHC-Calixaren-Silber-Komplexes **136**

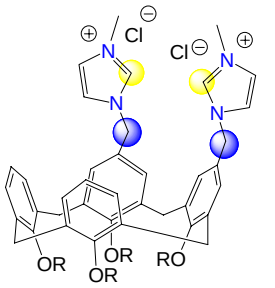


133 R = $-(CH_2)_2OEt$ **136** R = $-(CH_2)_2OEt$

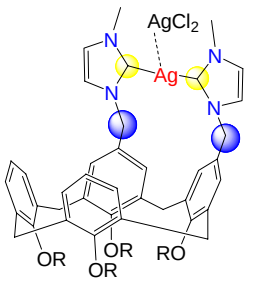
Die Synthese verlief problemlos und mit der höchsten Ausbeute von allen drei Silber-Komplexen. Dies ließ sich mit der Nähe der proximal zueinander stehenden Imidazolium-Substituenten und dem daraus folgenden größeren Chelat-Effekt erklären.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 24) konnte diesmal die Bildung des Silber-Komplexes **136** nicht nur anhand des Fehlens der Imidazolium-H^2-Resonanz nachgewiesen werden, sondern auch durch die Aufspaltung der benzylischen Methylen-Protonen zwischen Calixaren und Imidazolium-Funktion vom Singulett (5.15 ppm) im Imidazoliumsalz **133** hin zu einem pseudo Triplett (4.84 ppm) und zwei Dubletts (4.95 und 4.97 ppm) im Silber-Komplex **136**.

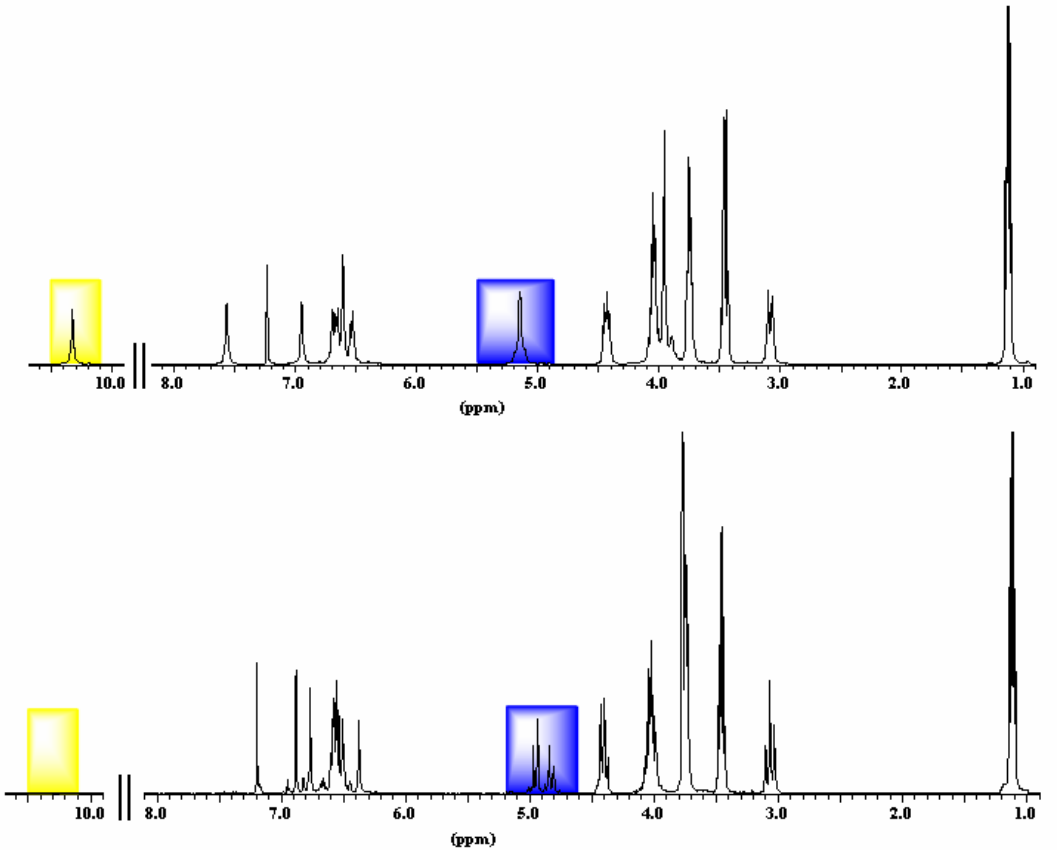
Abbildung 24: Ausschnitte der ^{1}H-NMR-Spektren des Imidazoliumsalzes **133** und des Silber-Komplexes **136** in $CDCl_3$



133 R = -$(CH_2)_2$OEt



136 R = -$(CH_2)_2$OEt



Anlog zu den zuvor beschriebenen Silber-Komplexen **134** und **135** fand sich auch bei Komplex **136** im ^{13}C-NMR-Spektrum kein peak für das C_{Carben}-Atom und im MALDI-TOF-MS der Basispeak bei m/z 1007.5 für das Komplex-Kation $[Ag(Ligand)]^+$.

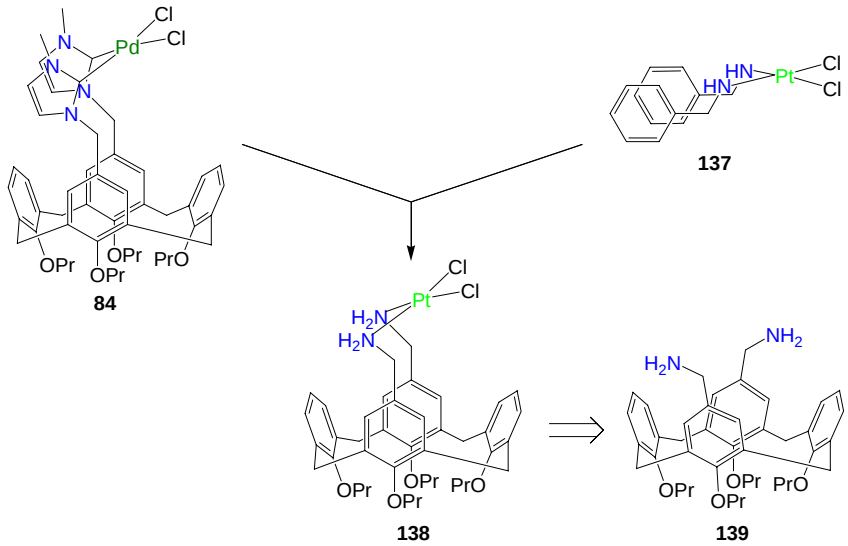
Alle drei Silber-Komplexe konnten als neuartige supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien beschrieben werden, deren Fähigkeit zur Synthese von unterschiedlichen Übergangmetall-NHC-Calixaren-Komplexen es zu testen galt.

3.3.2. *cis*-Platin-Komplexe

Die gezielte Synthese eines *cis*-Platin-Komplexes basierend auf dem Calix[4]aren-Grundgerüst war zunächst nicht nur aus rein synthetischen Gründen, sondern auch aus pharmakologischer Sicht interessant.

Cis-Palladium-Calix[4]aren-Komplexe wie **84** sind nach *Frank*[50, 144] aus einer distal substituierten Vorstufe zugänglich. Inspiriert durch eine Publikation von *Peloso*[174], der zeigen konnte, dass Benzylamin mit Kaliumtetrachloroplatinat(II) in wässriger Lösung einen stabilen Platin-Komplex **137** bildet, wurde in einem ersten Versuch zur Synthese eines dem pharmakologisch aktiven „*cis*-Platin" nachempfundenen *cis*-Platin-Calix[4]aren-Komplexes **138** das distal Aminomethyl-substituierte Calixaren **139** als Ligand gewählt.

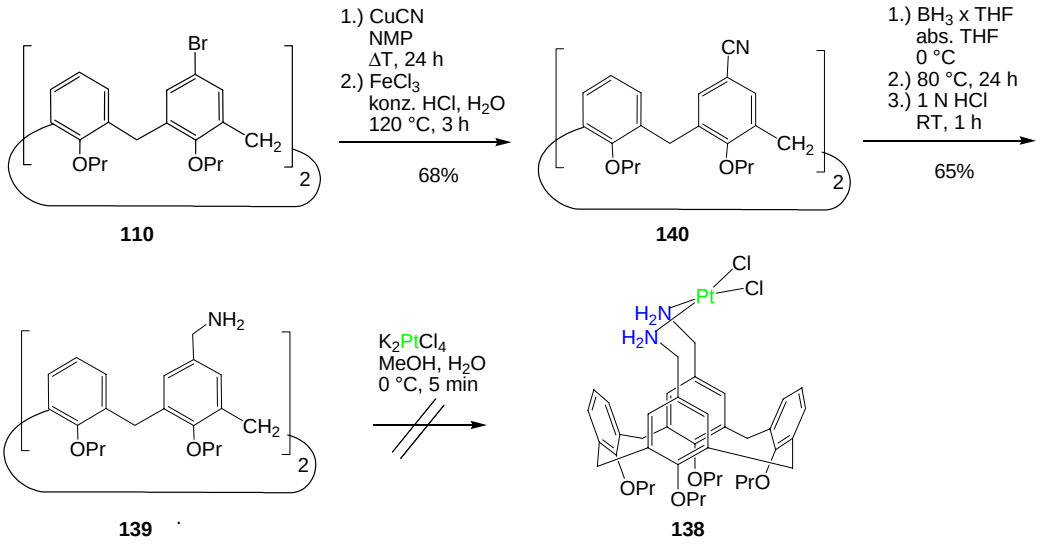
Schema 35: Inspiration zur Synthese eines *cis*-Platin-Calix[4]aren-Komplexes **138**



Die Synthese des Diamins **139** (Schema 36) gelang nach einer Vorschrift von *Ungaro*.[161] Hierzu wurden im über fünf Stufen zugängigen distal Brom-substituierten Calixaren **110** zuerst die Bromsubstituenten mittels Kupfercyanid in *N*-Methylpyrrolidon unter drastischen Bedingungen durch Cyanid ersetzt. Die anschließende Reduktion der Cyano-Funktion lieferte dann das *Bis*-Aminomethyl-Calix[4]aren **139**. Für die Darstellung des *cis*-Platin-Diamin-Calix[4]aren-Komplexes **138** wurde im abschließenden Schritt der Synthese das Aminomethyl-Calixaren mit Kaliumtetrachloroplatinat in wässriger methanolischer Lösung umgesetzt. Aufgrund

der Tatsache, dass im ^{1}H-NMR-Spekrum des bei der Synthese ausgefallenen Produktes keine charakteristischen Unterschiede zum ^{1}H-NMR-Spekrum des Eduktes **139** erkennbar waren und im MALDI-TOF-MS nur ein zum Liganden **139** gehörender peak gefunden wurde, musste allerdings eine erfolgreiche Umsetzung ausgeschlossen werden.

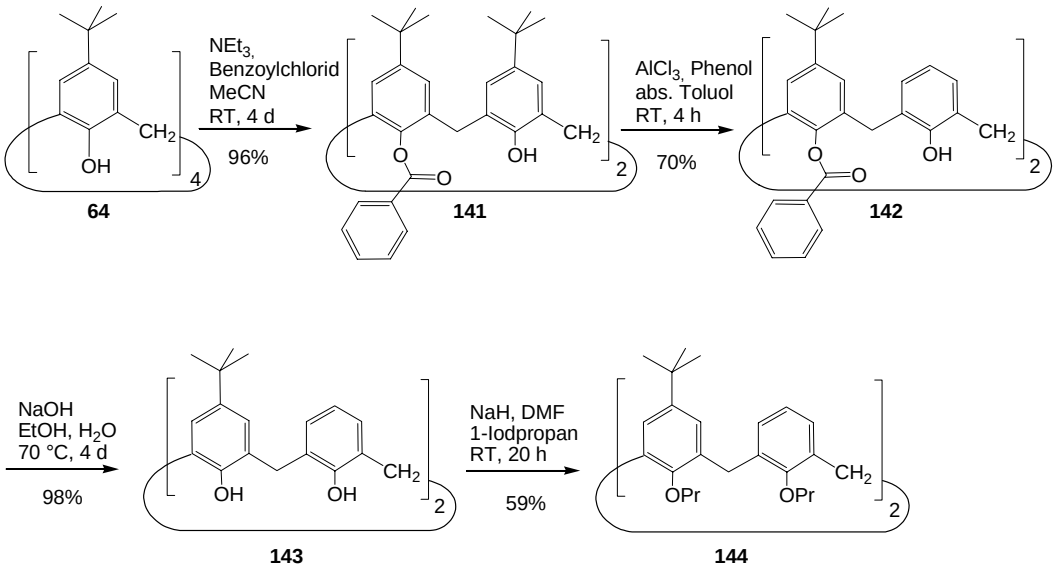
Schema 36: Versuch der Synthese eines *cis*-Platin-Diamin-Calix[4]aren-Komplexes **138**



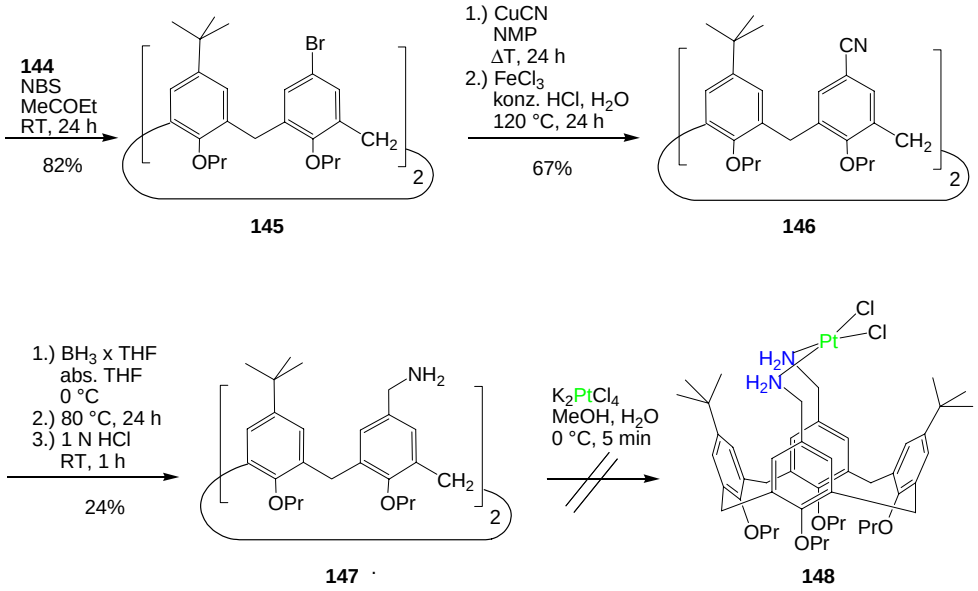
In einem alternativen Ansatz zur Synthese eine *cis*-Platin-Diamin-Calix[4]aren-Komplexes (Schema 37 und 38) wurde das *Bis*-Aminomethyl-calix[4]aren **147** synthetisiert. Die hier am *upper rim* vorhandenen distal ständigen *p-tert*-Butylgruppen sollten aufgrund ihres sterischen Raumanspruches die Konformation des Calixarens dahingehend beeinflussen, dass die Distanz zwischen den Aminomethylsubstituenten verringert wird. Dies wiederum sollte zu einer einfacheren Koordination des Übergangsmetalls führen und darüber hinaus die Stabilität des Platin-Komplexes **148** erhöhen.

Die Synthese des Diamins **147** ging aus von *p-tert*-Butylcalix[4]aren **64**. Nach selektiver distaler Acylierung[175, 176] am *lower rim* wurden die *tert*-Butyl-Einheiten von Calixaren **141** an den aktivierten, ungeschützten Phenol-Bausteinen mittels Retro-*Friedel-Crafts*-Alkylierung enfernt.[163] Nach Abspaltung der Benzoyl-Schutzgruppen[163] aus Verbindung **142** und Propylierung der OH-Funktion erhielt man das Tetrapropoxy-Derivat **144** in guten Ausbeuten. Nach Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid[160] wurde durch Einführung der Cyanosubstituenten und deren anschließende Reduktion erneut die Aminomethyl-Funktion aufgebaut. Während die Ausbeute des *Bis*-Cyanids **146** in der zu erwartenden Höhe war, blieb die Ausbeute für das Aminomethyl-Calixaren **147** deutlich hinter den Erwartungen zurück. Dies könnte auf den sterischen Einfluss der *tert*-Butyl-Gruppen zurückzuführen sein, der bei Reduktion größer war, aufgrund der im Vergleich zur Einführung der Cyanosubstituenten, niedrigeren Reaktionstemperatur. Der anschließende Umsatz zum *cis*-Platin-Diamin-Calixaren-Komplex **148** konnte allerdings erneut nicht erfolgreich durchgeführt werden. Von weiteren Versuchen bezüglich dieser Art von Komplexen wurde abgesehen.

Schema 37: Alternativer Versuch der Synthese eines *cis*-Platin-Diamin-Calix[4]aren-Komplexes **148** (Teil 1)



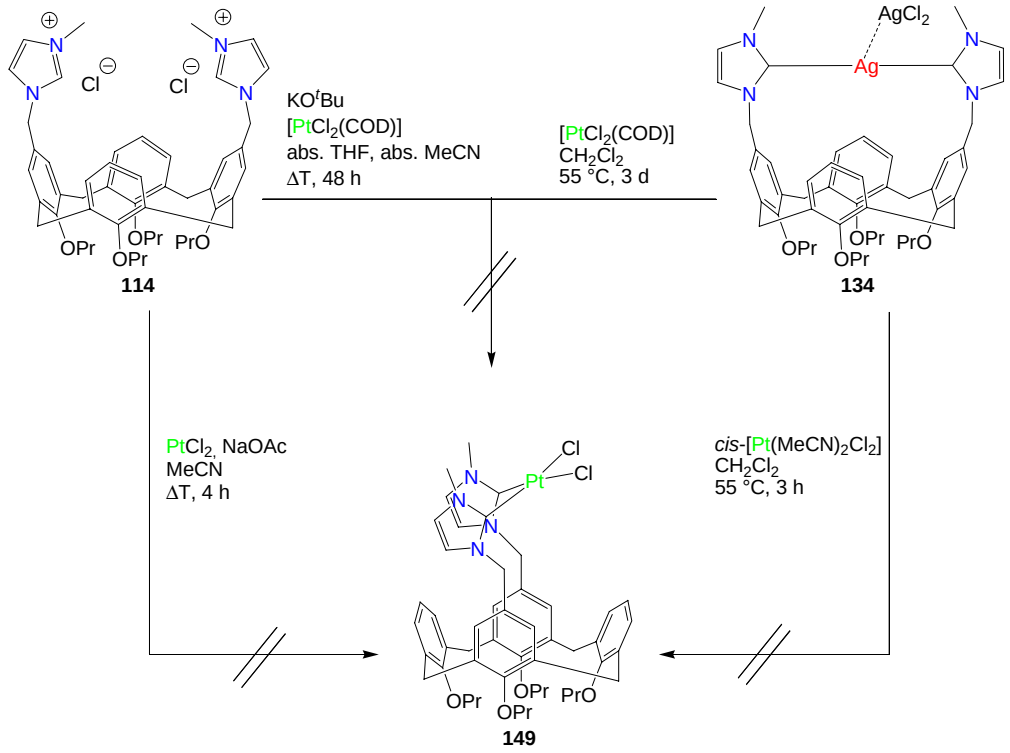
Schema 38: Alternativer Versuch der Synthese eines *cis*-Platin-Diamin-Calix[4]aren-Komplexes **148** (Teil 2)



In weiteren Versuchen zur Synthese eines *cis*-Platin-Komplexes wurde sich mehr auf das Gelingen der Synthese eines *cis*-Platin-Komplexes an sich konzentriert und weniger auf die strukturelle Ähnlichkeit zum „*cis*-Platin“ geachtet. Im Sinne auf eine erhöhte Aussicht auf Erfolg wurde die zu koordinierende Einheit am Platin gewechselt. Statt der Amino-Gruppe sollten *N*-heterocyclische-Carbene die Aufgabe übernehmen.

Drei Ansätze wurden zur Synthese eines *cis*-Platin-NHC-Calixaren-Komplexes verfolgt. Zum Einen die *in situ* Deprotonierung des *Bis*-Imidazoliumsalzes **114** zum *N*-heterocyclischen Carben und anschließender Reaktion mit einem *cis* konfigurierten Platin-Precursor wie 1,5-Cyclooctadien-dichloroplatin oder einem Platinsalz.[177, 178] Zum Anderen wurde die Methode des Carbentransfers[90] gewählt, wobei das supramolekulare Carbentransfer-Reagenz **134** mit zwei verschiedenen *cis* konfigurierten Platin-Precursor (1,5-Cyclooctadien-dichloroplatin und *cis-Bis*-acetonitril-dichloroplatin) umgesetzt wurde. Trotz mehreren Versuchen mit Variationen in Reaktionszeit, Lösungsmittelmenge und Temperatur konnten in keinem der in Schema 39 gezeigten ersten zwei Ansätze das gewünschte Produkt **149** isoliert werden.

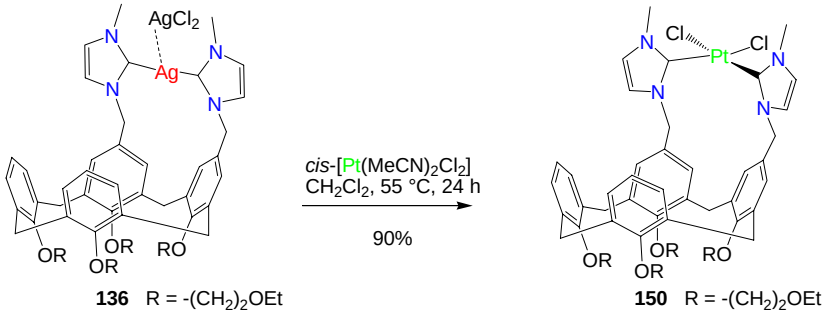
Schema 39: Erste Ansätze zur Synthese eines *cis*-Platin-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **149**



Aufgrund der Tatsache dass mit dem distalen NHC-Silber-Komplex **134** und einem *cis* konfigurierten Platin-Precursor kein *cis*-Platin-NHC-Calixaren synthetisiert werden konnte, wurde im letzten Ansatz (Schema 40) der proximale NHC-Silber-Komplex **136** für eine Carbentransfer-Reaktion eingesetzt. In diesem Fall sollte das Entstehen eines *cis*-Platin-NHC-Calixaren-Komplexes nicht nur durch den *cis*-konfigurierten Platin-Precursor begünstigt werden, sondern auch durch die Vororientierung der proximal stehenden Carben-Einheiten im Carbentransfer-Reagenz **136**. Diese sollten durch ihre Stellung im 90° Winkel eher eine zum Metallzentrum *cis*-ständige Koordination eingehen.

Bei der Umsetzung des Silber-Komplexes **136** mit *cis-Bis*-acetonitril-dichloroplatin(II) bei erhöhter Temperatur in Dichlormethan fiel nach 24 Stunden Silberchlorid aus. Daraus konnte geschlossen werden, dass eine Carbentransfer-Reaktion abgelaufen war. Nach Aufarbeitung konnte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie das Entstehen des *cis*-konfigurierten Platin-NHC-Calixaren-Komplexes **150** in 90%-iger Ausbeute nachgewiesen werden.

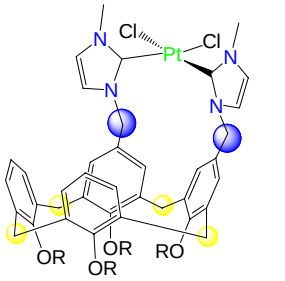
Schema 40: Erfolgreiche Synthese eines *cis*-Platin-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **150**



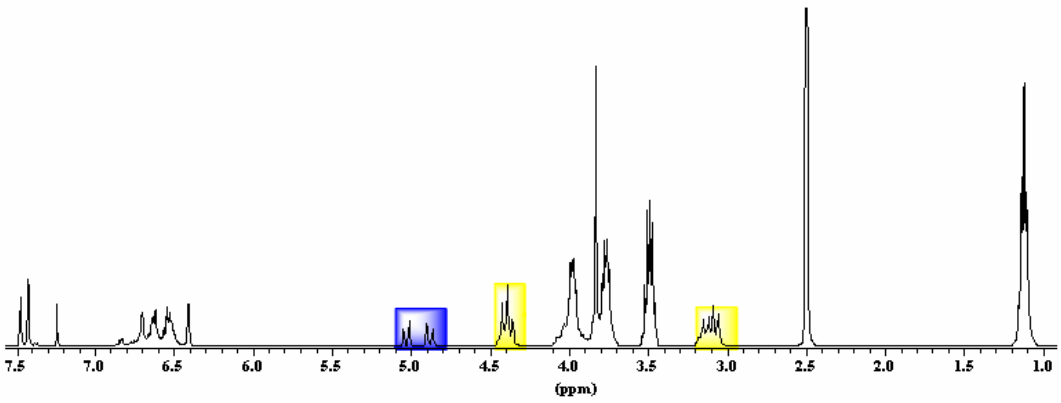
136 R = -$(CH_2)_2$OEt **150** R = -$(CH_2)_2$OEt

Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 25) konnte ein erster Hinweis auf die *cis*-Konfiguration anhand des Aufspaltungsmusters für die Protonen der Methylen-Brücke zwischen Calixaren und Carben-Einheit gefunden werden. Die Aufspaltung zu zwei Dubletts wurde durch eine geminale Kopplung (J = 14.7 Hz und J = 14.9 Hz) mit der durch die *cis*-Konfiguration am Palladium-Zentrum aufgehobene chemische Äquivalenz dieser Protonen erklärt.

Abbildung 25: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums des *cis*-Platin-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **150** in DMSO-d_6



150 R = -$(CH_2)_2$OEt



Im ^{13}C-NMR-Spektrum war für das koordinierende Carben-Kohlenstoffatom eine Resonanz bei 160.41 ppm zu beobachten. Diese liegt im für *cis*-Platin-Komplexe typischen Bereich. Somit konnte die *cis*-Konfiguration auch hierdurch gesichert werden.

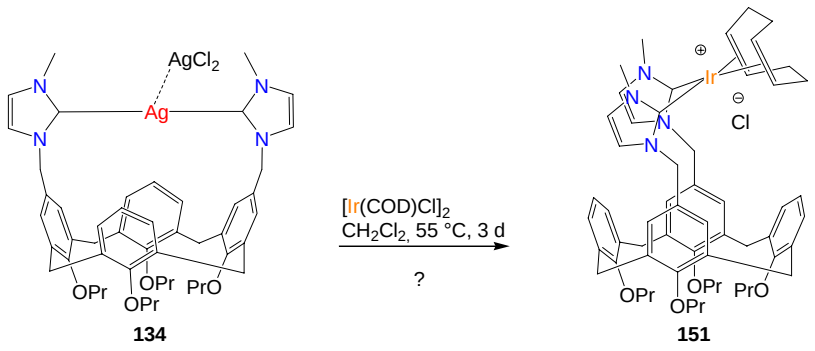
Das MALDI-TOF Massenspektrum zeigte einen Basispeak bei m/z 1094.4, der dem Komplex-Kation $[M - 2\ Cl]^+$ zugeordnet werden konnte.

3.3.3. Iridium-Komplexe mit NHC-Calix[4]arenliganden

Um zu zeigen, dass mit den synthetisierten supramolekularen Carbentransfer-Reagenzien **134**, **135** und **136** weitere Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexe zugänglich sind, wurde versucht Iridium-NHC-Calix[4]aren-Komplexe mittels Carbentransfer darzustellen. Als Iridium-Precursor wurde dazu das in der Literatur häufig verwendete Chloro-1,5-Cyclooctadieniridium(I) Dimer gewählt.[66, 179, 180, 93]

In einem ersten Versuch (Schema 41) wurde der Silber-Komplex **134** mit dem Iridium-Precursor in Dichlormethan für drei Tage erhitzt um den *Bis*-NHC-ligierten Iridium-NHC-Calix[4]aren-Komplex **151** zu erhalten. Auch hier zeigte das Ausfallen von Silberchlorid das Entstehen des Komplexes an. Aufgrund der Koordination von zwei *N*-heterocyclischen-Carben-Einheiten trägt der Iridium(I)-Komplex **151** eine Ladung. Der daraus resultierende Salzcharakter des Komplexes machte eine Reinigung mittels Säulenchromatographie unmöglich und verhinderte auch letztlich aufgrund seiner Unlöslichkeit eine vollständige Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie. Das MALDI-TOF-MS des Rohproduktes zeigte jedoch den zum Komplex-Kation $[M - Cl]^+$ gehörigen Basispeak bei m/z 1081.5.

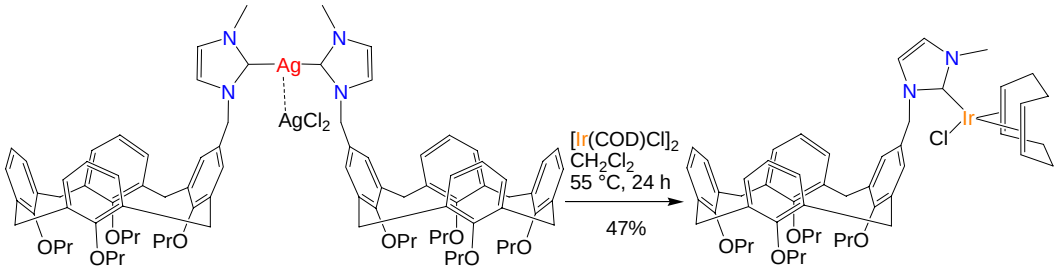
Schema 41: Versuch der Synthese eines *Bis*-NHC-ligierten Iridium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **151**



Um das Problem der auftretenden Ladung zu umgehen, wurde statt des *Bis*-NHC-ligierten Iridium Komplexes **151** der *mono*-NHC-ligierte Iridium-Komplex **152** über eine Carbentransfer-Reaktion (Schema 42) analog der von *Crabtree* publizierten Methode synthetisiert.[66] Hierzu wurde der *Bis*-(*mono*-NHC-Calix[4]aren)-Silber-Komplex **135** mit dem Iridium-Precursor für 24 Stunden in Dichlormethan erhitzt. Nach der Aufarbeitung konnte der mit einer Ausbeute von 47% erhaltene

luftempfindliche Iridium-Komplex **152** mittels NMR, IR und MS charakterisiert werden.

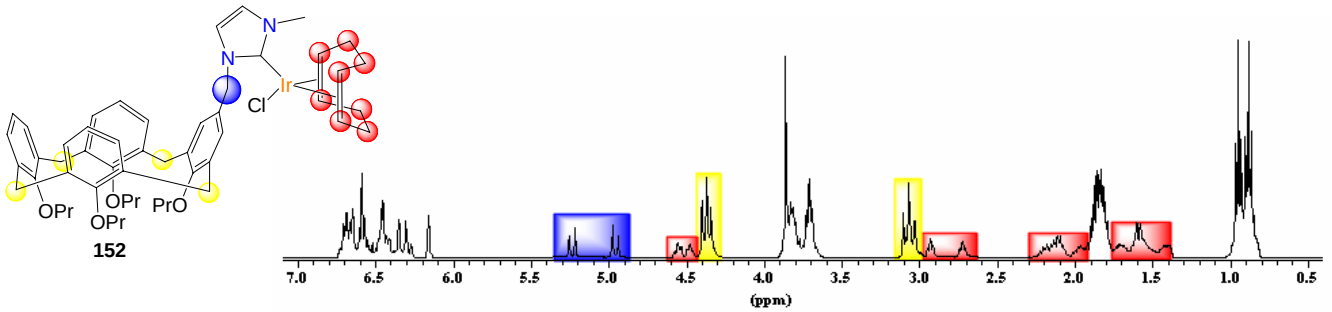
Schema 42: Synthese eines *mono*-NHC-ligierten Iridium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **152**



135 **152**

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 26) des in $CDCl_3$ löslichen *mono*-NHC-ligierten Iridium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **152** zeigte sowohl eine starke Aufspaltung der Methylen- und Methin-Einheiten des COD-Liganden sowie eine Aufspaltung der Protonen der Methylen-Brücke zwischen Carben-Funktion und Calixaren vom Singulett im Carbentransfer-Reagenz hin zu zwei Dubletts im Iridium-Komplex **152**. Dies konnte zusammen mit der sich ebenfalls ändernden Anzahl an Resonanzen im ^{13}C-NMR-Spektrum als Symmetrieerniedrigung von C_{2v} nach C_1 in Lösung gedeutet werden.

Abbildung 26: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrum des *mono*-NHC-ligierten Iridium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **152** in $CDCl_3$



152

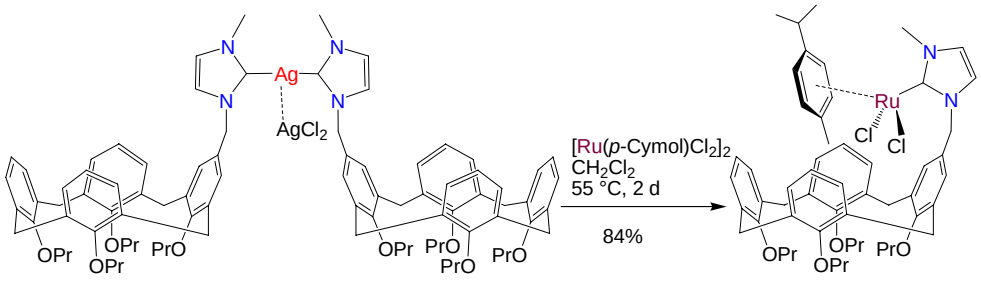
Im ^{13}C-NMR-Spektrum ließ sich zusätzlich die Bildung des Komplexes anhand des Signals für das Carben-Kohlenstoffatom bei 180.03 ppm beweisen, da es im Bereich der chemischen Verschiebung für C_{Carben}-Atome strukturell ähnlicher literaturbekannter Komplexe lag.[66, 179] Des weiteren fand sich im MALDI-TOF-MS der Basispeak bei m/z 987.6, der dem Komplex-Kation $[M - Cl]^+$ zugeordnet werden konnte.

3.3.4. Ruthenium-Komplexe mit NHC-Calix[4]arenliganden

3.3.4.1. Synthese und Charakterisierung

Die Synthese eines supramolekularen *mono*-NHC-ligierten Ruthenium-NHC-Komplexes (Schema 43) auf der Basis des Calix[4]arens gelang ebenfalls über die Carbentransfer-Route unter Verwendung des Silber-Komplexes **135**. Hierzu wurde das Carbentransfer-Reagenz **135** mit dem literaturbekannten Dimer *Di*-μ-chloro*bis*[η^6-(*p*-cymol)dichlororuthenium(II)] als Ruthenium-Precursor[181–183] in Dichlormethan unter erhöhten Temperaturen umgesetzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des nach der Aufarbeitung vorliegenden Rohprodukts enthielt noch Spuren an unumgesetzem Precursor, welche durch anschließende Reinigung mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden konnten. Hierauf erhielt man den reinen orangen *mono*-NHC-ligierten Ruthenium-NHC-Calix[4]aren-Komplex **153** mit einer Ausbeute von 84%.

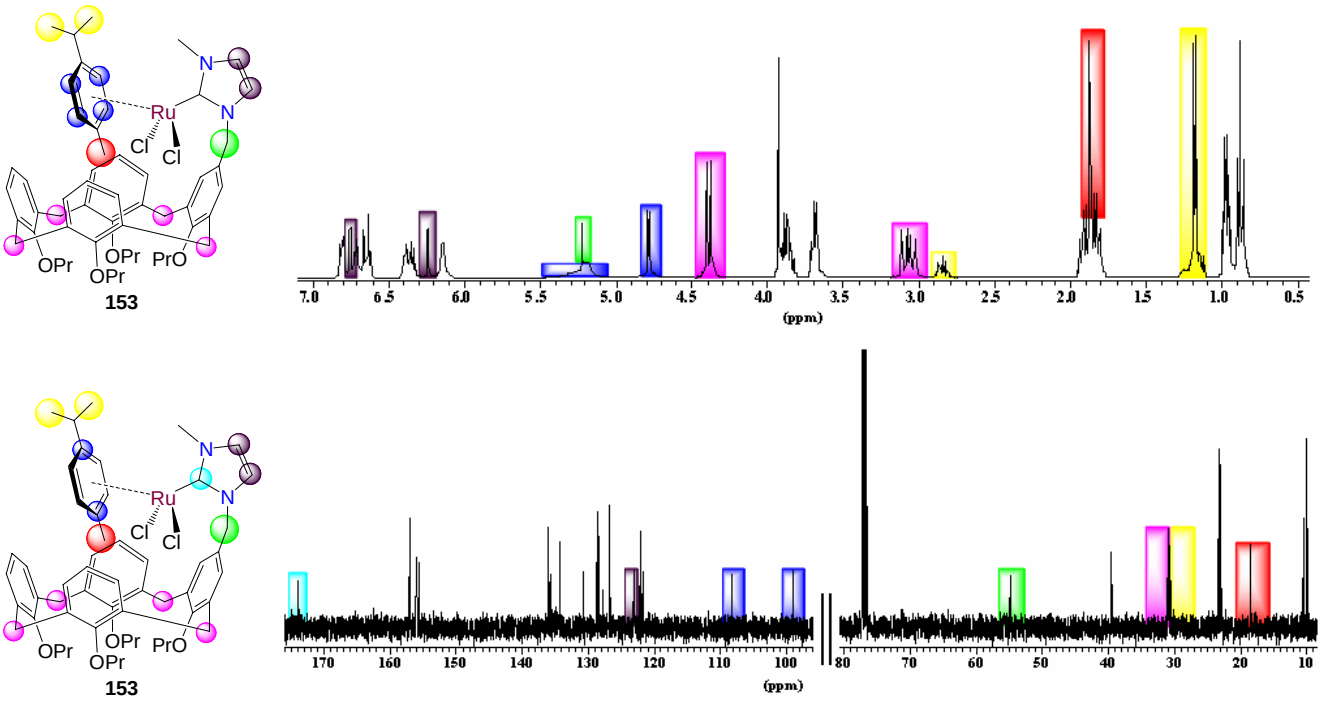
Schema 43: Synthese eines *mono*-NHC-ligierten Ruthenium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **153**



135 **153**

Im in Abbildung 27 gezeigten ^{1}H-NMR-Spektrum des in $CDCl_3$ löslichen und für mehrere Tage luftstabilen Ruthenium-Komplexes **153** konnten alle Signale einwandfrei zugeordnet werden, inklusive der Signale der zur Carben-Einheit gehörigen Protonen, die als charakteristische Dubletts mit kleiner Kopplungskonstante (J = 1.8 Hz) vorkamen. Die im ^{13}C-NMR-Spektrum gefundene Resonanz bei 173.86 ppm wurde dem Carben-Kohlenstoffatom zugeordnet, da sie im typischen Bereich der chemischen Verschiebung für C_{Carben}-Atome vergleichbarer Komplexe lag. Als weiterer Beweis für die erfolgreiche Synthese des Ruthenium-Komplexes **153** wurde im MALDI-TOF-MS der Basispeak m/z 823.4 gefunden, der dem Komplex-Kation [M – Cl – (*p*-Cymol)]$^+$ zugeordnet werden konnte.

Abbildung 27: Ausschnitte des ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrums des *mono*-NHC-ligierten Ruthenium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **153** in $CDCl_3$

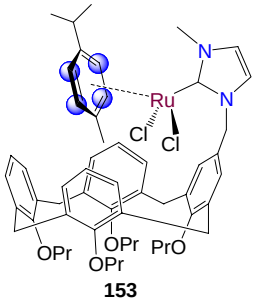


Die vollständige Zuordnung der weiteren Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum gelang erst mittels DEPT und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (C,H-COSY). Hierbei fiel auf (Abbildung 27), dass für den aromatischen Liganden im ^{13}C-NMR-Spektrum nur die Signale des sekundären Kohlenstoffatoms der Isopropyl-Gruppe und der quartären Kohlenstoffatome des Phenyl-Rings auftauchten. Die Signale der primären Kohlenstoffatome der Isopropyl-Gruppe und der tertiären Kohlenstoffatome des Phenyl-Rings fehlten dagegen. In weiteren NMR-Experimenten hierzu konnten allerdings die chemischen Verschiebungen der fehlenden Isopropyl-Kohlenstoffatome nachträglich über C,H-Korrelation ermittelt werden. Ein Auffinden der fehlenden Signale der tertiären Kohlenstoffatome des Phenyl-Rings blieb dahingegen erfolglos.

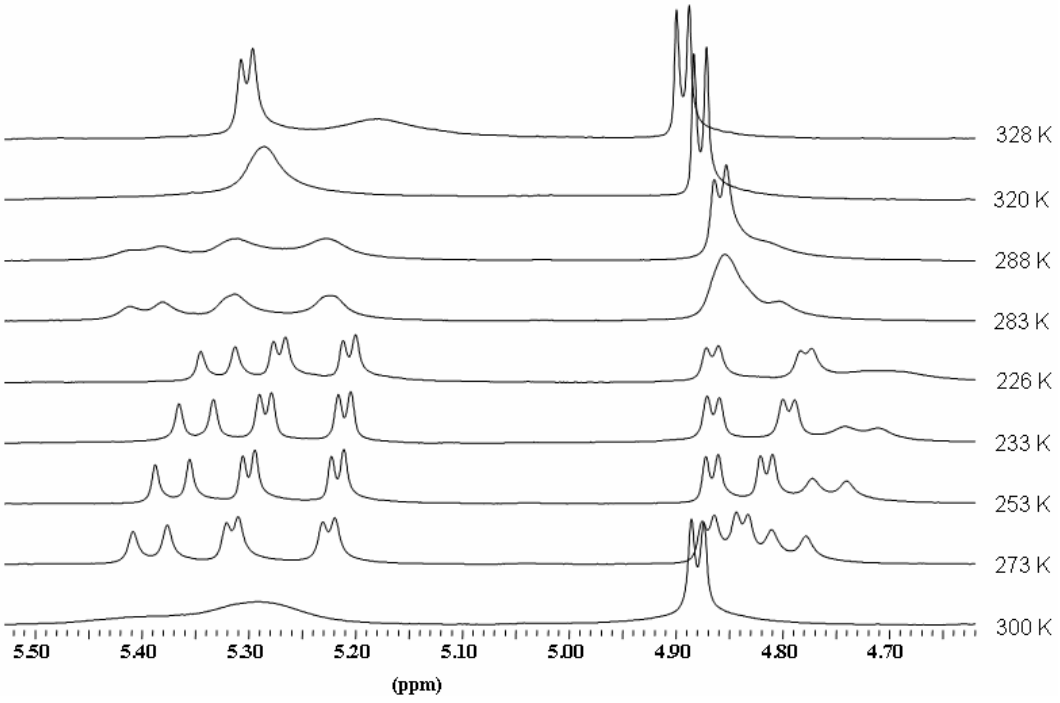
Das ^{1}H-NMR-Spektrum wies zusätzlich interessante Merkmale auf, die Aufschluss über Dynamik und Struktur des Komplexes gaben.

Einen ersten Hinweis auf das dynamische Verhalten des Ruthenium-Komplexes **153** gab das zu den Protonen des *hapto*-gebundenen aromatischen Liganden gehörende, dunkelblau unterlegte breite Singulett bei 5.19 ppm (Abbildung 6). Aufgrund dessen wurden temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen in $CDCl_3$ (226 K → 328 K) durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Spektren zeigten eine komplizierte Aufspaltung der aromatischen Protonen des *p*-Cymols (Abbildung 28), was mit einer Rotation des Liganden erklärt werden konnte. Diese Dynamik erklärte aufgrund der damit verbundenen Linienverbreiterung das Verschwinden der Signale der zugehörigen Kohlenstoffatome im ^{13}C-NMR-Spektrum.

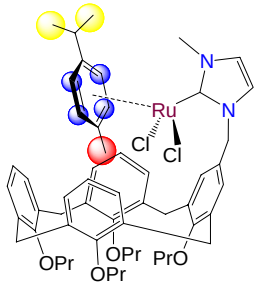
Abbildung 28: Ausschnitt der temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Messungen. Aufspaltung der aromatischen Protonen des *p*-Cymols



153



Ein weiteres interessantes Merkmal im ^{1}H-NMR-Spektrums des Ruthenium-NHC-Komplexes **153** waren die chemischen Verschiebungen der Signale die im *p*-Cymol zu den Protonen der Methylgruppe und den aromatischen Protonen gehörten. Hieraus konnten erste Rückschlüsse auf die Struktur des Komplexes **153** gezogen werden. Das in Abbildung 27 im ^{1}H-NMR-Spektrum rot unterlegte Signal der Methylgruppe des aromatischen Liganden erschien bei 1.87 ppm hochfeldverschoben gegenüber dem des freien *p*-Cymols[184] (2.29 ppm). Auch die blau unterlegten zu den aromatischen Protonen des π-bindenden *p*-Cymols gehörigen Signale bei 4.78 ppm und 5.19 ppm erschienen hochfeldverschoben gegenüber denen des ungebundenen (7.08 ppm und 7.10 ppm). Im Vergleich hierzu hat das Signal der Isopropyl-Gruppe eine übliche chemische Verschiebung. Ähnliche Beobachtungen wurden ebenfalls von *Matt* bei der Untersuchung eines *mono*-NHC-ligierten Ruthenium-Diphenylphosphino-Calix[4]aren-Komplexes **75** gemacht.[136]



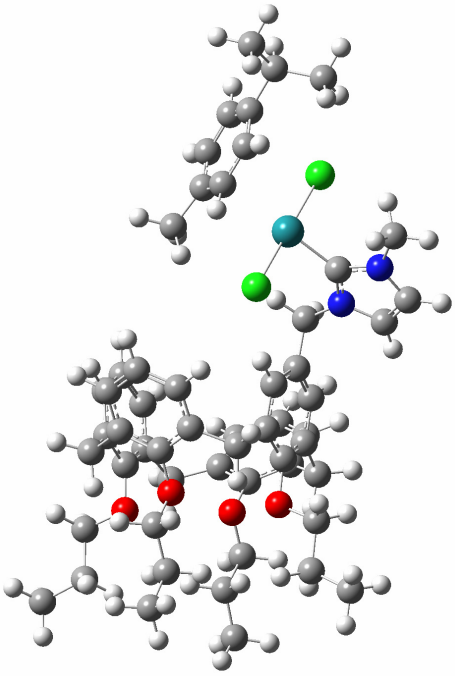
153

Als Ursache für die Hochfeldverschiebungen wurde eine anisotrope Beeinflussung der Methyl- und aromatischen Protonen des *p*-Cymols durch das aromatische Calixaren-Grundgerüst angenommen. Dazu musste der Komplex **153** die in Abbildung 27 gezeigte Struktur haben. Hier ist der aromatische Ligand über dem Calixarens derartig positioniert ist, dass die Methylgruppe in die Cavität hineinzeigt. Diese Vermutung wurde unterstützt durch die Tatsache der literaturbekannten Eigenschaft der Calixarene, Wirt-Gast-Komplexe mit aromatischen Molekülen bilden zu können. Zum Beweis einer unmittelbaren Nähe zwischen *p*-Cymol und Calixaren-Grundgerüst wurden NOESY- und ROESY-Experimente durchgeführt. Hierbei konnte durch selektives Einstrahlen in die Methylgruppen-Resonanz ein NOE-Effekt zu den aromatischen Protonen des Calixaren-Grundgerüsts beobachtet werden, womit die vermutete Position des aromatischen Liganden bestätigt wurde.

Um Aufschluss über die genaue Struktur des Komplexes **153** zu erhalten, sollten röntgenfähige Einkristalle gezüchtet werden. Hierzu wurden *p*-Xylol/Dichlormethan-Lösungen des Ruthenium-NHC-Komplexes **153** bei 4 °C langsam eingedampft. Die hierbei erhaltenen Kristalle zersetzten sich allerdings bei Raumtemperatur unter Abgabe eingeschlossener Lösungsmittelmoleküle, einem unter Calixaren-Chemikern bekannten Problem. Aufgrund dieser Instabilität konnten keine Kristallstrukturanalysen angefertigt werden.

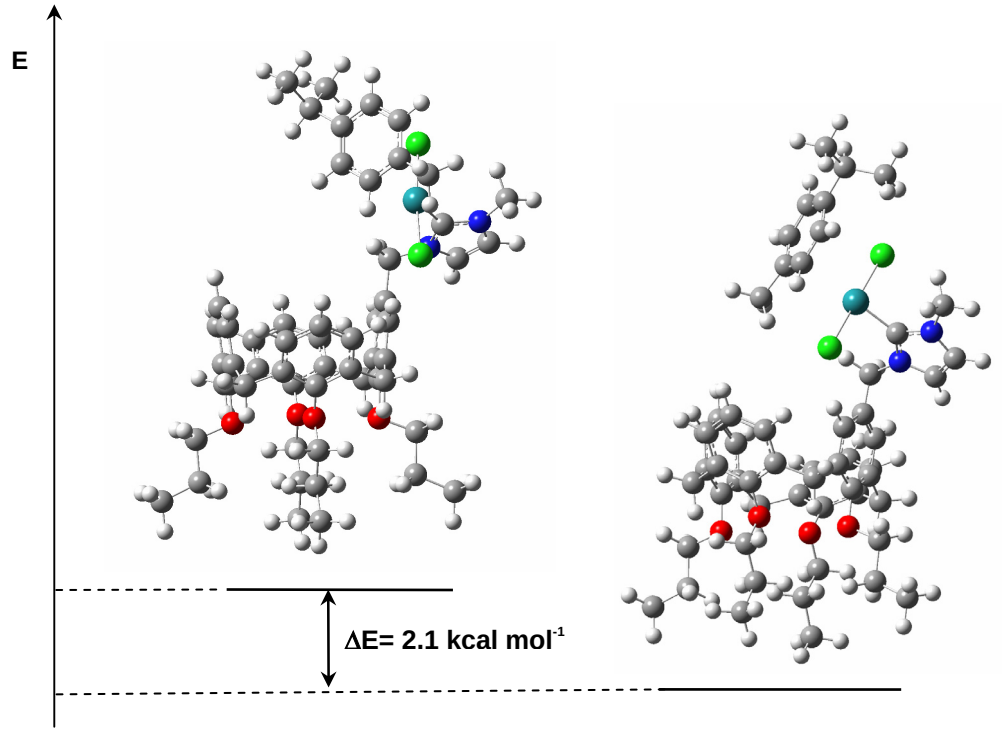
Als Alternative zur Kristallstrukturanalyse wurden quantenchemische Rechnungen zur Strukturaufklärung des Ruthenium-Komplexes **153** durchgeführt. Die Minimum-Struktur des in Abbildung 29 gezeigten Komplexes wurde mit der Hartree-Fock (HF)-Methode und dem STO-3G-Basissatz durch Geometrieoptimierung und Frequenzrechnung bestimmt.

Abbildung 29: Auf HF/STO-3G berechnete Struktur des *mono*-NHC-ligierten Ruthenium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **153**



Bezüglich der Positionierung des aromatischen Liganden wurde hinsichtlich der Ausrichtung der Methylgruppe eine weitere Struktur des Komplexes **153** auf dem Niveau HF/STO-3G berechnet. In dieser lag das *p*-Cymol derartig gedreht vor, dass die Methylgruppe nicht mehr in die Cavität des Calixaren-Grundgerüsts zeigte. Die Energie der hierbei gefundenen Minimumstruktur war jedoch um 2.1 kcal mol^{-1} höher, was als weiterer Hinweis für deren Richtigkeit gelten kann.

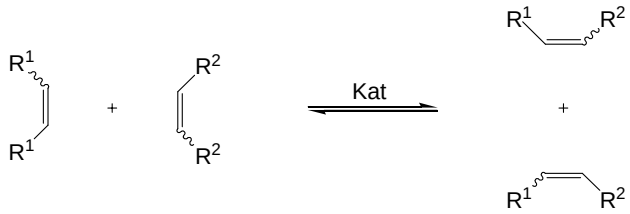
Abbildung 30: Energiedifferenz zwischen zwei Ruthenium-Komplexen **153** mit unterschiedlicher Positionierung des aromatischen Liganden



3.3.4.2. Anwendung

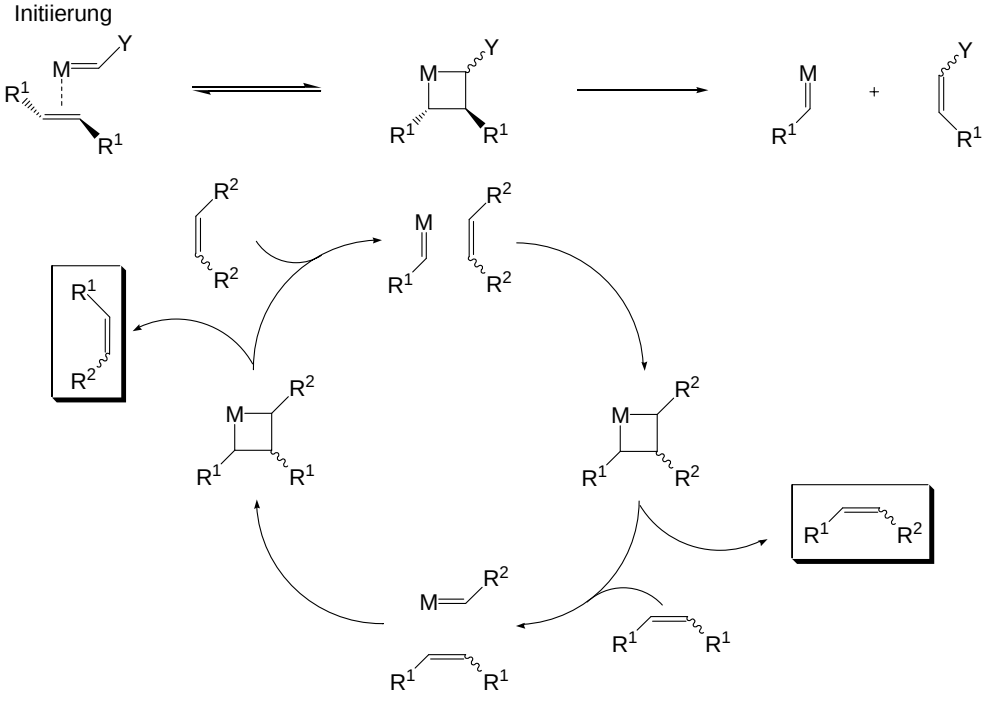
Eine ihrer häufigsten Anwendungen finden Ruthenium-Komplexe als Katalysatoren in der Olefinmetathese[83, 185], einer Reaktion die die Umstellung (griech. = Metathesis) von Alkyliden-Einheiten (=CR_2) ermöglicht. Das Prinzip der Olefinmetathese (Schema 44) ist ein reversibler, katalytischer Austausch von Alkylidengruppen zwischen zwei Olefinen.

Schema 44: Das Prinzip der Olefinmetathese



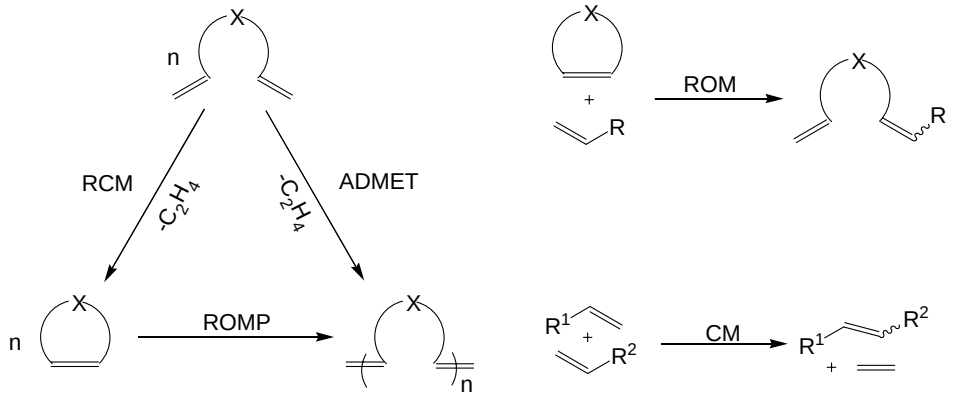
Der allgemein akzeptierte Verlauf von Metathesereaktionen (*Chauvin*-Mechanismus)[186] besteht aus einer Abfolge formaler [2+2]-Cycloadditions- bzw. Cycloreversionsschritte wobei Metallcarben- und Metallacyclobutan-Zwischenstufen durchlaufen werden.

Schema 45: Katalysezyklus der Olefinmetathese (Mechanismus nach Chauvin)[186]



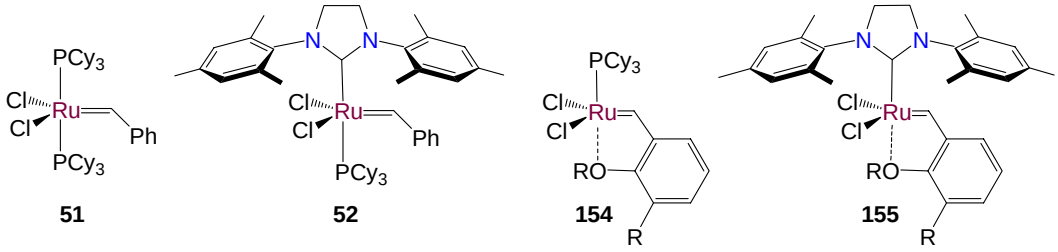
Das für die thermische [2+2]-Cycloaddition zweier Alkene zu Cyclobutan bestehende Symmetrieverbot wird durch die Beteiligung eines Metalls mit seinen *d*-Orbitalen aufgehoben. In der Initiierung bildet sich aus dem Olefin-Edukt und dem eingesetzten Katalysator ein neues Carbenoid. Als Nebenprodukt entsteht ein resonanzstabilisiertes Olefin (Y = –M-Substituent), welches nicht mehr an der Reaktion teilnimmt. Der Zyklus ist vereinfacht, da er die Ringöffnungen in der Gegenrichtung nicht berücksichtigt, welche wieder zu den Edukten führen und auch nicht, dass Produkte wieder an der Reaktion teilnehmen können. Neben allen möglichen Kombinationen werden aber auch *E*/*Z*-Isomere gebildet. Da alle Schritte des katalytischen Kreislaufs prinzipiell reversibel sind, ergibt sich eine dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Um Metathesereaktionen „produktiv" zu gestalten, ist es daher notwendig, dieses Gleichgewicht zu stören und in die gewünschte Richtung zu verschieben. Dies kann auf verschiedene Art erfolgen, wie die in Schema 46 zusammengefassten Anwendungsmöglichkeiten zeigen. Für den Fall der Ringschlussmetathese (ring closing olefine metathesis, RCM) eines Diens ist die Reaktion entropisch getrieben, da aus einem Substrat zwei Produktmoleküle entstehen. Ist eines von ihnen leicht flüchtig (z. B. Ethen, Propen etc.), so wird sich das gewünschte Cycloalken im Reaktionsgemisch anreichern.

Schema 46: Wichtige Arten von Olefinmetathese Reaktionen: RCM = Ringschlussmetathese (ring closing metathesis); ROMP = Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ring opening metathesis polymerization); ADMET acyclische Dienmetathese-Polymerisation (acyclic diene metathesis polymerization); CM = Kreuzmetathese (cross metathesis)



Die Olefinmetathese kann sowohl heterogen als auch homogen durchgeführt werden. Bei der homogenen Variante haben sich aufgrund ihrer Kompatibilität mit funktionellen Gruppen und ihrer einfachen Handhabung, die sich aus der relativ hohen Stabilität gegenüber Sauerstoff, Wasser oder Verunreinigungen in den gängigen Lösungsmitteln ergibt, vor allem die Ruthenium-Komplexe von *Grubbs* (**51** und **52**)[75, 76] und *Hoveyda* (**154** und **155**)[146, 187] als (Prä)katalysatoren etabliert (Abbildung 31).

Abbildung 31: Standard-Ruthenium-Olefinmetathese-Katalysatoren[75, 76, 146, 187]

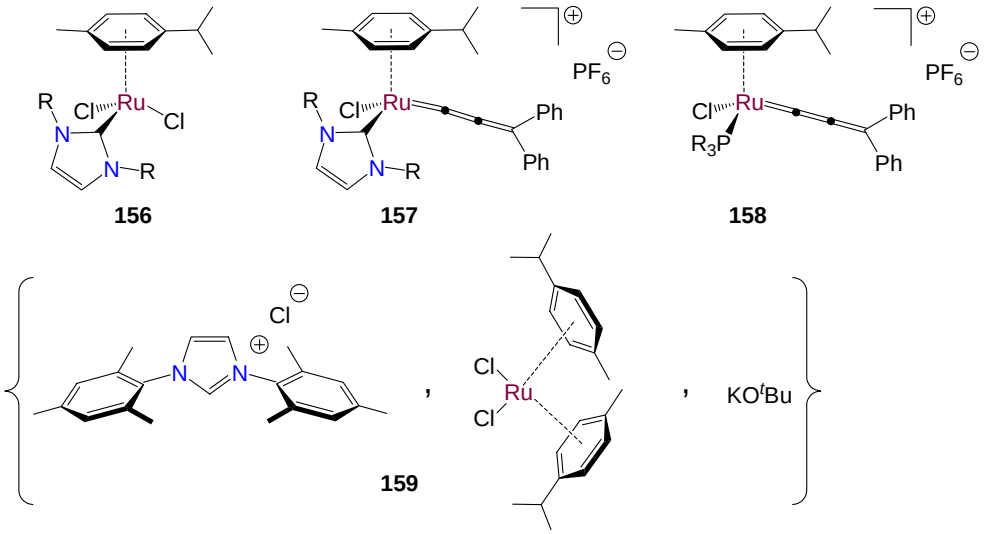


Ihre hohe Aktivität wird vor allem auf den Einfluss der Liganden zurückgeführt, die in allen drei Komplexen aus guten, sterisch anspruchsvollen Elektronen-Donoren und kleinen stark elektronenziehenden Halogenen kombiniert wurden.[188] Aufgrund des Nachweises, dass der dominierende Reaktionsweg, der für ca. 95% der beobachteten Turnovers des Katalysators **51** verantwortlich zeichnet, die Dissoziation eines der beiden Phosphan-Liganden von **51** erfordert,[188] wurde im Komplex **154** ein Phosphan-Ligand durch eine labile ortho-ständig an der Phenylcarbeneinheit angebrachte Isopropyloxy-Gruppe ersetzt, die den Komplex im „resting state" stabilisiert aber Substratmolekülen leicht Platz macht. Durch Ersatz eines Phosphan-Liganden durch den stärker bindenden NHC-Liganden wurde in den Komplexen **52** und **155** aufgrund des synergetischen Effekts durch die Kombination eines kinetisch inerten, stark Elektronen schiebenden NHC-Liganden und eines koordinativ labilen Fragments eine erhöhte Aktivität und Lebensdauer dieser Katalysatoren erzielt

Trotz des enormen Erfolgs der *Grubbs*-Carbenkomplexe und ihrer Derivate wird aus der Literatur auch eine Suche nach alternativen Metathesekatalysatoren mit vergleichbarer Effizienz und Anwendungsbreite erkennbar (Abbildung 32). Hervorzuheben sind dabei vor allem die Komplexe **156** und **157** von *Nolan*[189] oder das Phosphan-Analogon **158** zu **157** von *Fürstner*.[190] Der 18-Elektronenkomplex **156**

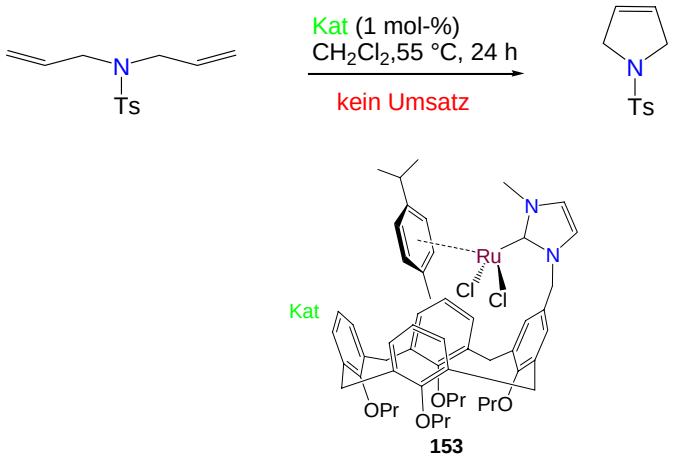
weist nicht nur per se eine gute Aktivität in der RCM von Diallylmalonat auf, er stellt auch einen wertvollen, weil gut verfügbaren Präkatalysator dar, der auf vielfältige Weise aktiviert werden kann. So bildet sich bei der Umsetzung von **156** mit Propargylalkoholen in Gegenwart geeigneter Chloridfänger der kationische Rutheniumallenylidenkomplex **157** als ein sehr aktiver Metathesekatalysator. Neben isolierten Komplexen haben sich mittlerweile auch Systeme etabliert, die *in situ* Metathesekatalysatoren erzeugen. So generiert das System **159** von *Grubbs in situ* einen Komplex, der ebenfalls in der Lage ist, die RCM von Diallylmalonat zu katalysieren.[191] Vorteil hierbei ist, dass die Ausgangssubstanzen dazu billig, luftstabil und kommerziell erhältlich sind, so dass bei der Reaktion auf spezielle Schenk-Technik verzichtet werden kann.

Abbildung 32: Weitere Metathese-Katalysatoren auf Rutheniumbasis[189_191]



Vor diesem Hintergrund wurde der neue Ruthenium-NHC-Calix[4]aren-Komplex **153** ebenfalls hinsichtlich seiner Fähigkeit die Olefinmetathese zu katalysieren untersucht. Als Testreaktion wurde die in der Literatur oft verwendete Ringschlussmetathese (ring closing olefine metathesis RCM) des *Bis*(allyl)tosylamins zum 1-(Toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydropyrrol gewählt. Entsprechend einer Publikation von *Nolan*[189] wurde in einem ersten Versuch (Schema 47) der Ruthenium-Komplex **153** mit dem Dien in Dichlormethan 24 Stunden auf 55 °C erhitzt. Nach Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie wies das ^{1}H-NMR-Spektrum des isolierten Produktes nicht den für das Dihydropyrrol erwarteten Signalsatz auf, so dass ein erfolgreicher Umsatz ausgeschlossen wurde.

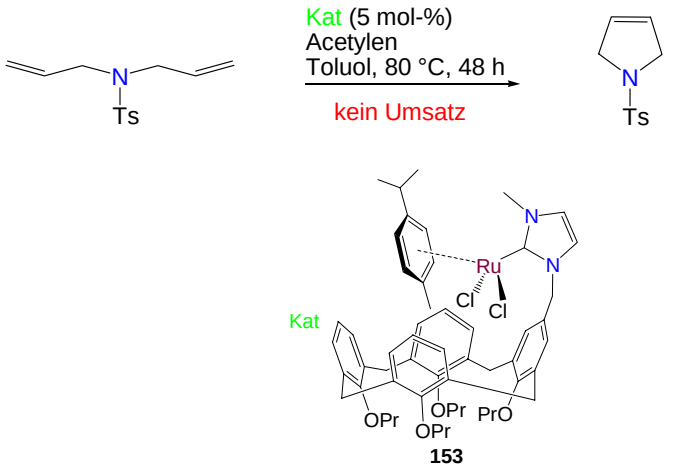
Schema 47: Erster Versuch einer Ringschlussmetathese (ring closing olefine metathesis RCM)



153

In einem zweiten Versuch (Schema 48) wurde, um die Kinetik der Reaktion zu erhöhen, ein Lösungsmittel mit einem höheren Siedepunkt gewählt. Weiterhin sollte durch die Anwesenheit von Acetylen ein aktiverer Metathese-Katalysator gebildet werden. Darüber hinaus sollte die Reaktion länger und unter erhöhtem Druck ablaufen. Zur Durchführung der RCM wurde eine Lösung aus Ruthenium-Komplex **153** und *Bis*(allyl)tosylamin in Toluol nach Einleitung von Acetylen in einem Schlenkrohr 48 Stunden auf 80 °C erhitzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des nach der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie isolierten Produkts zeigte jedoch ebenfalls keine Veränderungen zum Edukt, so dass auch hier ein erfolgreicher Ablauf der Reaktion ausgeschlossen wurde.

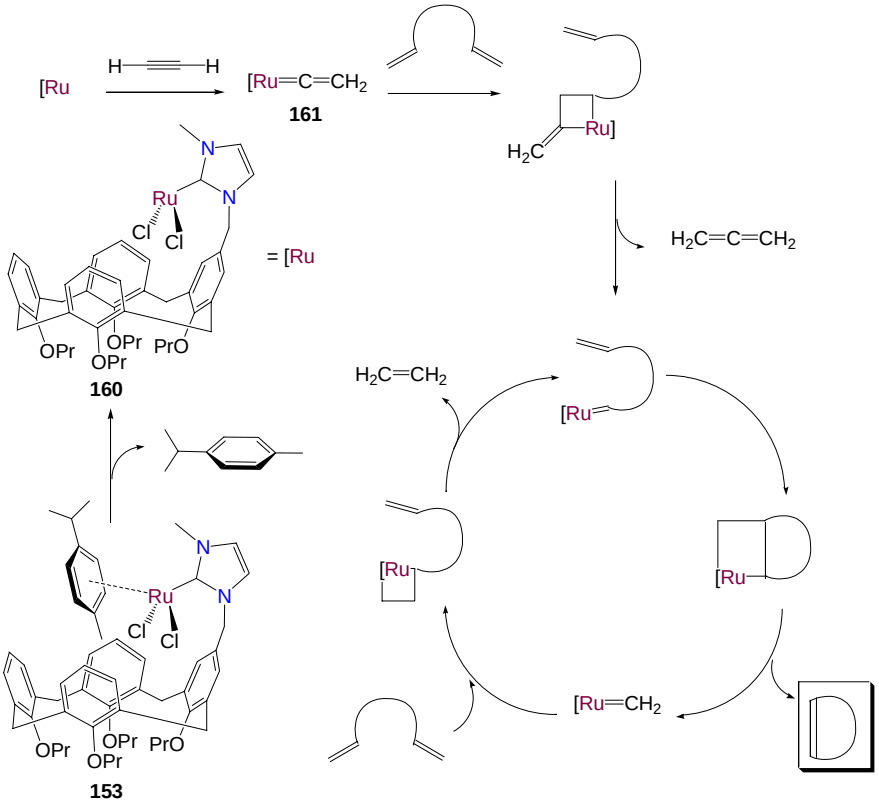
Schema 48: Zweiter Versuch einer RCM



153

Voraussetzung für das Ablaufen der Reaktion war die Entstehung einer katalytisch aktiven Spezies aus dem Ruthenium-Komplex **153** und dem eingeleiteten Acetylen (Schema 49). Dazu musste in einem ersten Schritt die Abdissoziation des labilen aromatischen Liganden erfolgen. Der hierbei entstandene, koordinativ hoch ungesättigte Ruthenium-Komplex **160** sollte im Folgenden die Koordination des Aceytelens ermöglichen und einen Allenylyliden-Komplex **161** bilden, der dann in der Lage gewesen wäre, die RCM des vorliegenden Diens zu katalysieren.

Schema 49: Generierung der katalytisch aktiven Spezies und Katalysecyclus der RCM



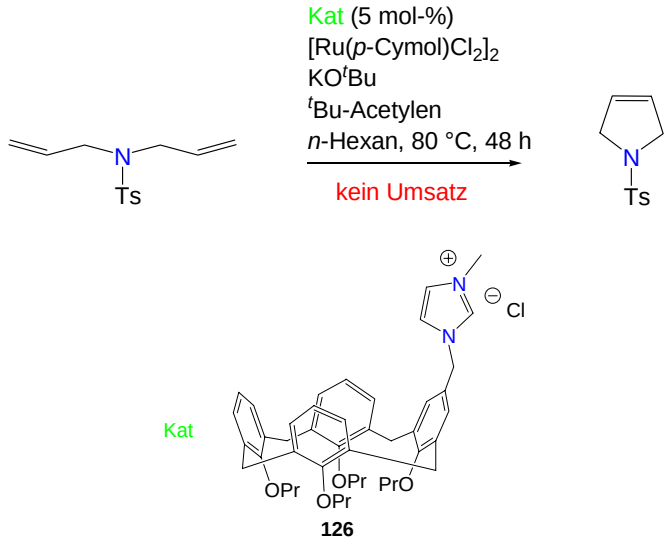
Grund für das Ausbleiben der Katalyse war wahrscheinlich das fehlende Entstehen des katalytisch aktiven Allenylyliden-Komplexes **161,** aufgrund einer erschwerten Abdissoziation des aromatischen Liganden. Diese verhinderte die Bildung des koordinativ hoch ungesättigten Komplexes **160** und machte damit eine Koordination des Acetylens unmöglich. Die erschwerte Abdissoziation des *p*-Cymols könnte mit einer Komplexierung des aromatischen Liganden durch das Calixaren-Grundgerüst erklärt werden, da die hierbei auftretenden intramolekularen, supramolekularen Wechselwirkungen die Stabilität des Ruthenium-Komplexes **153** erhöhten. Den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen zufolge (Abbildung 30) entspräche

das ca. 2 kcal mol^{-1}. Da die üblichen Aktivierungsbarrieren für Metathesereaktionen[192, 193] im Bereich von 5–10 kcal mol^{-1} liegen, ist dies eine nicht zu vernachlässigende Größe.

Als Alternative wurde versucht, die RCM des *Bis*(allyl)tosylamins mittels eines *in situ* Systems zu katalysieren. Grund für die Wahl eines *in situ* generierten katalytisch aktiven Systems war die von *Dixneuf* in der Literatur beschriebene höhere katalytische Aktivität eines solchen Systems in der Metathese gegenüber dem entsprechenden isolierten $RuCl_2$(imidazolyliden)(*p*-Cymol)-Komplex. Begründet wurde die höhere katalytische Aktivität des *in situ* Systems mit einer bereitwillig auftretenden Dekoordination des *p*-Cymols.[194]

Zwei Verfahren zur RCM des *Bis*(allyl)tosylamins (Schema 50) wurden analog zu den Vorschriften von *Dixneuf*[195] und *Grubbs*[191] getestet. Dazu wurde das *Bis*(allyl)tosylamin mit $[Ru(p\text{-Cymol})Cl_2]_2$ und dem *mono*-Imidazolium-substituierten Calixaren **126** einmal in Toluol unter Zusatz von Cäsiumcarbonat und Acetylen (*Dixneuf*)[195] und einmal in *n*-Hexan mit Kalium-*tert*-butanolat und *tert*-Butylacetylen (*Grubbs*)[191] jeweils für 48 Stunden unter erhöhtem Druck bei 80 °C umgesetzt. Die Analyse der Produkte erfolgte mittels GC/MS. In beiden Fällen konnten allerdings keine peaks dem erwarteten Produkt 1-(Toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydropyrrol zugeordnet werden, womit ein Umsatz bei der Reaktion in beiden Fällen ausgeschlossen wurde.

Schema 50: Alternative Versuche einer RCM mit *in situ* Systemen

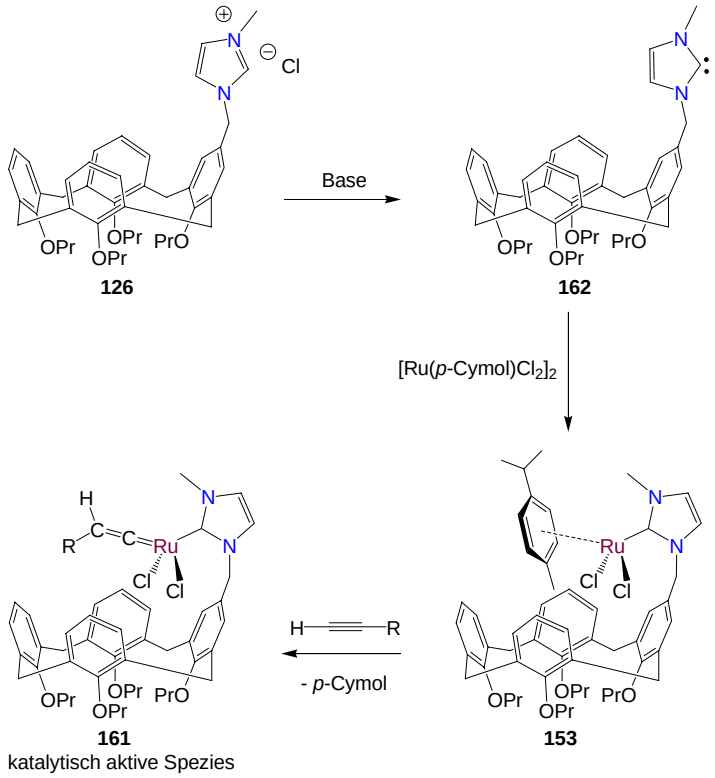


126

Base	Alkin	Solvens	Umsatz
Cs_2CO_3	Acetylen	Toluol	b
KO^{t}Bu	*tert*-Butylacetylen	*n*-Hexan	b

In beiden Fällen sollte *in situ* aus dem Ruthenium-Dimer sowie dem Imidazoliumsalz **126** als Precursor für den Carbenliganden **162** und einer Base in Gegenwart eines Alkins unter Verlust des *hapto*-gebundenen aromatischen Liganden erneut der Allenylyliden-Komplex **161** als Metathese-Katalysator generiert werden (Schema 51).

Schema 51: Vorschlag für den Reaktionsweg zur Generierung des Katalysators



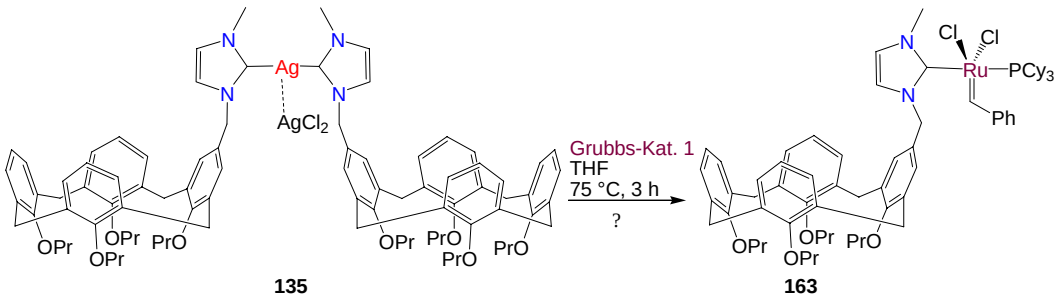
Als Ursache für das Scheitern der Katalyse wurde der erhöhte sterische Anspruch des NHC-Calixaren-Liganden angenommen, der die Bildung des Ruthenium-Komplexes **153** beeinträchtigte. Als weitere Möglichkeit für die katalytische Inaktivität wurde die bei Entstehung des Ruthenium-Komplexes **153** auftretende Selbstkomplexierung des

aromatischen Liganden gesehen, die eine für die Entstehung der katalytisch aktiven Spezies **161** notwendige Abdissoziation des *p*-Cymols verhinderte.

Aufgrund der schlechten Performance von isoliertem Komplex und *in situ* System in der Katalyse der RCM wurde nach einem neuen Katalysator gesucht. Dieser sollte auf die Abdissoziation eines Liganden zur Generierung einer für die Katalyse der Metathese notwendigen Vinyliden- oder Allenyliden-Spezies verzichten. Ein viel versprechender Ansatz war die Synthese eines *Grubbs*-Katalysator zweiter Generation Analogons **163** unter Verwendung eines Carbentransfer-Reagenzes in Anlehnung an die Publikationen von *Hoveyda*[196] und *Gilbertson*.[42] Hierbei sollte im *Grubbs*-Katalysator der ersten Generation (*Grubbs* Kat. 1) **52** ein Phosphan-Ligand durch einen *mono*-NHC-Calixaren-Liganden über eine Carbentransfer-Reaktion ersetzt werden.

In einem ersten Versuch (Schema 52) wurde unter Luftausschluß der Silber-Komplex **135** mit dem *Grubbs*-Kat 1 in Tetrahydrofuran für drei Stunden auf 75 °C erhitzt. Nach der anschließenden Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie, die ebenfalls komplett unter Luftausschluss erfolgen musste, konnte allerdings kein Produkt isoliert werden. Auch bei weiteren Versuchen in Toluol und Toluol /Tetrahydrofuran Gemischen blieb ein erfolgreicher Umsatz aus.

Schema 52: Versuch der Synthese eines *Grubbs*-Kat. 2 Analogons **163** mittels Carbentransfer



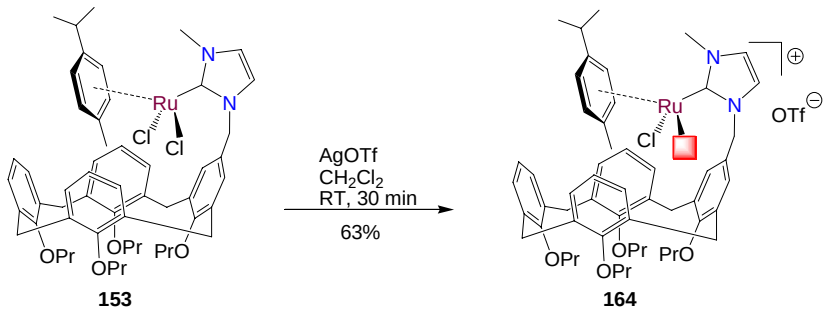
135 **163**

Der letzte Ansatz zur Synthese eines aktiven Metathese-Katalysators (Schema 53) ging wieder von dem bereits im ersten Versuch als Katalysator Precursor eingesetzten Dichloro(η^6-*p*-Cymol)-NHC-Calixaren-Ruthenium-Komplex **153** aus. In Analogie zu den Publikationen von *Fürstner*[190] und *Oñate*[197] sollte die zur Bildung einer katalytisch aktiven Spezies benötigte freie Koordinationsstelle am Ruthenium nicht erst während der Katalyse durch Abdissoziation des aromatischen Liganden

entstehen sondern zuvor in einem separaten Syntheseschritt gezielt dargestellt werden. Dies sollte über die Abstraktion eines Chlorid-Liganden mittels eines Silbersalzes bewerkstelligt werden.

Dazu wurde unter Luftausschluss der Ruthenium-Komplex **153** mit Silbertriflat in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei Silberchlorid ausfiel. Nach Aufarbeitung erhielt man den vermuteten gelben 16-Elektronen-Komplex **164** in 63% Ausbeute.

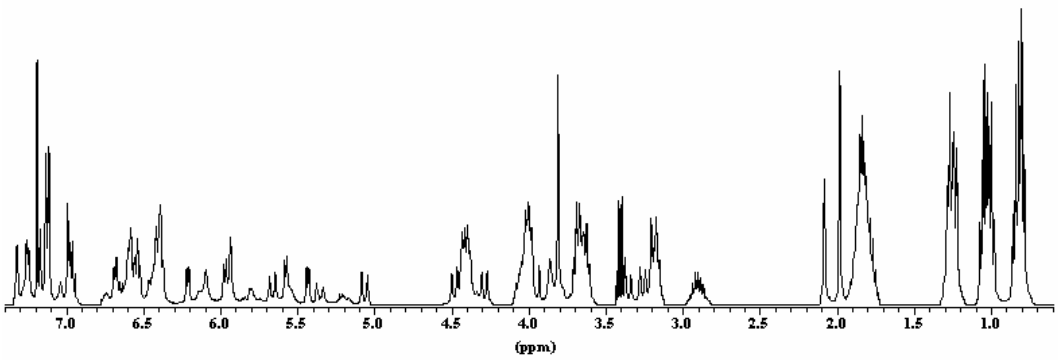
Schema 53: Abstraktion eines Chlorid-Liganden zur Generierung einer freien Koordinationsstelle



153 **164**

Aufgrund einer unerwartet hohen Anzahl an Signalen im Aromaten Bereich sowie einer ungewöhnlich aufgespalteten Resonanz für die equatorialen Protonen der verbrückenden Methylen-Einheiten im Calixaren-Grundgerüst, bereitete die Interpretation des ^{1}H-NMR-Spektrums jedoch Schwierigkeiten

Abbildung 33: ^{1}H-NMR-Spektrum des koordinativ ungesättigten Ruthenium-Komplexes **164**



Die Vermutung für das Vorliegen von mehreren Verbindungen als Ursache für den erhöhten Signalsatz konnte über das MALDI-TOF-MS nicht bestätigt werden, da hier nur der Basis peak m/z 1071.2 für das Komplex-Kation $[M - Cl]^+$ gefunden wurde. Das ^{1}H-NMR-Spektrums war mit der Struktur des Ruthenium-Komplexes

164 nicht vereinbar. Deswegen wurde aufgrund der nicht eindeutigen spektroskopischen Charakterisierung des Komplexes **164** von einem Einsatz in der Katalyse abgesehen. Der eingeschlagene Weg zu einer erfolgreichen Katalyse der RCM scheint allerdings generell begehbar zu sein und sollte in Zukunft weiter verfolgt werden.

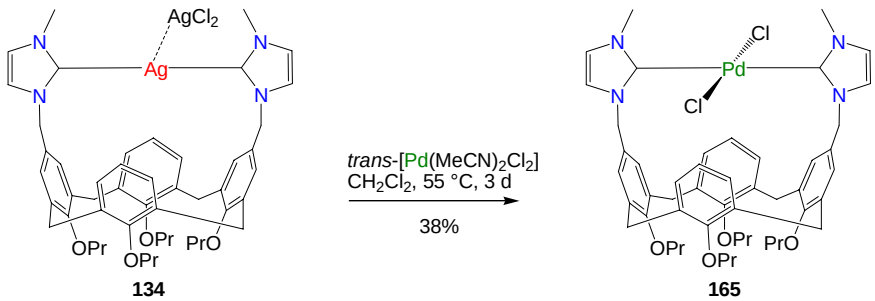
3.3.5. Palladium-Komplexe mit NHC-Calix[4]arenliganden

3.3.5.1. Synthese und Charakterisierung

Die Synthese eines *trans*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes war eine interessante Idee, da sie das Konfigurationsisomer zu dem von *Frank* bereits synthetisierten *cis*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplex **84** lieferte und sich somit die seltene Möglichkeit bot, zwei Konfigurationsisomere desselben Komplexes getrennt voneinander hinsichtlich ihrer spektroskopischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften zu untersuchen.

Zur Synthese des *trans*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **165** (Schema 54) wurde eine Transmetallierung unter Verwendung des supramolekularen Carbentransfer-Reagenzes **134** gewählt, um dessen ideale Vororientierung der zwei Carbensubstituenten für einen einfachen Übertrag des supramolekularen NHC-Liganden von linear koordiniertem Silber auf linear koordiniertes Palladium auszunutzen. Hierzu wurde der Silber-Komplex **134** mit dem literaturbekannten Palladium-Precursor *trans-Bis*-(acetonitril)dichloropalladium(II)[56, 198, 199] in Dichlormethan drei Tage auf 55 °C erhitzt. Hierbei fiel erneut Silberchlorid aus, was das Ablaufen der Reaktion anzeigte. Die anschließende Aufarbeitung erfolgte mittels Flash-Chromatographie und lieferte den gelben Komplex **165** in 38% Ausbeute.

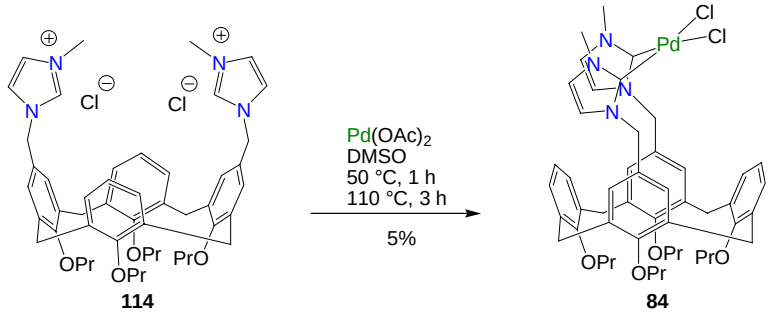
Schema 54: Synthese des *trans*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **165**



134 **165**

Für eine mögliche Untersuchung beider Konfigurationsisomere musste der *cis*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplex **84** ebenfalls dargestellt werden. Hierzu wurde nach der von *Frank* erarbeiteten Vorschrift das Imidazoliumsalz **114** mit Palladiumacetat in Dimethylsulfoxid bei erhöhten Temperaturen umgesetzt (Schema 55).[50, 144] Nach Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie konnte der Palladium-Komplex **84** mit einer erwartet geringen Ausbeute von 5% isoliert werden, was mit der Entstehung von oligomeren Einheiten bei der Synthese begründet wurde.

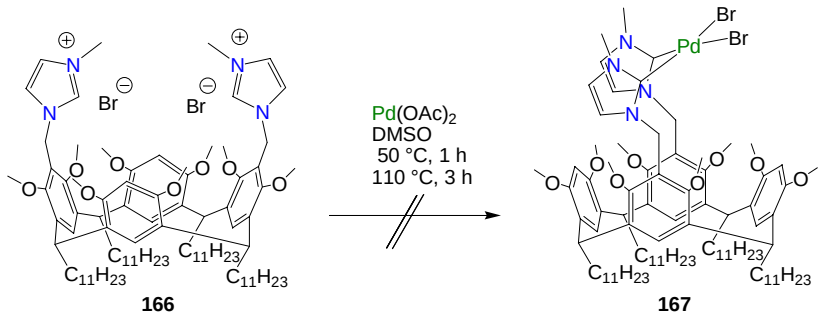
Schema 55: Synthese des *cis*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **84**



114 **84**

Die Bildung des *Bis*-Chelatkomplexes **84** wurde auf eine, die *cis*-Stellung der zwei Carbenfragmente am Palladium-Zentrum ermöglichende Flexibilität des Imidazolium-substituierten Calix[4]arens zurückgeführt. Dies zeigte sich bei dem Versuch der Synthese eines *cis*-Palladium-NHC-Resorcinaren-Komplexes **167** aus dem Imidazolium-substituierten Resorcinaren **166** (Schema 56). Hier konnte bei gleicher Reaktionsführung nach Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie kein Produkt isoliert werden.

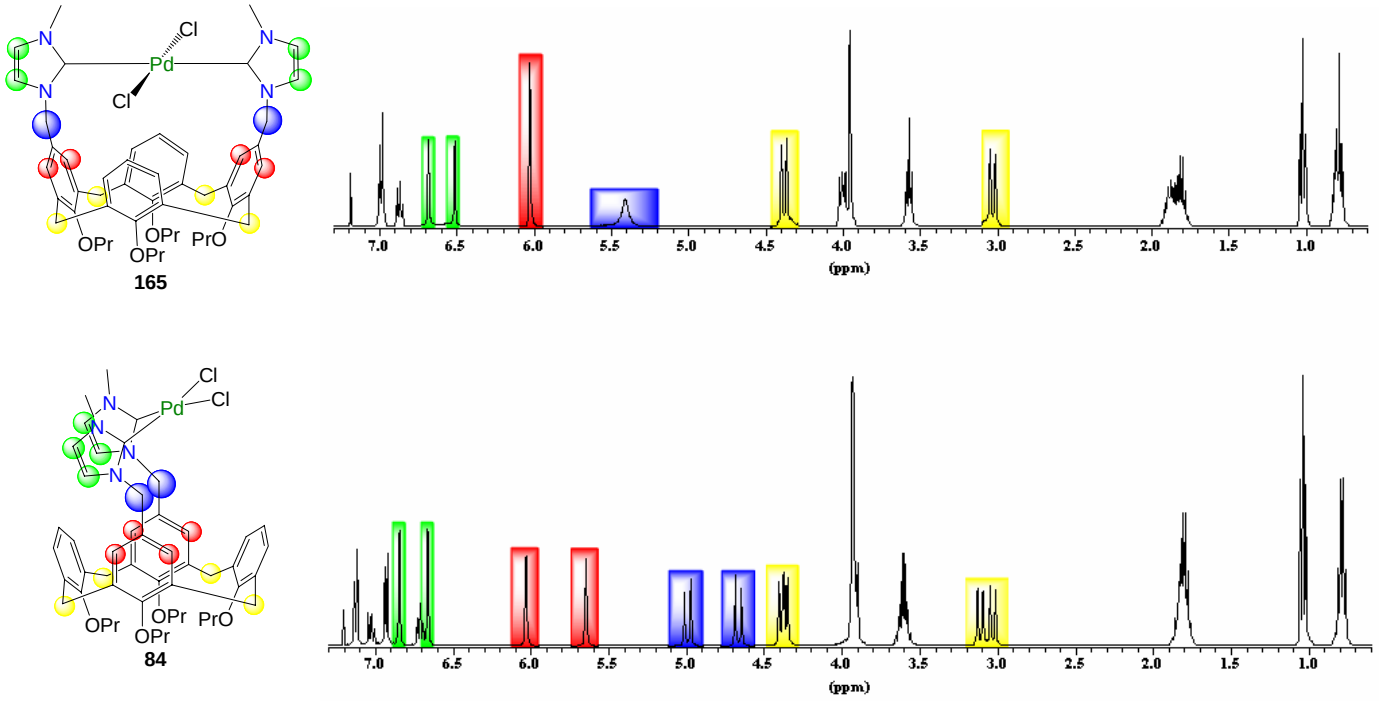
Schema 56: Versuch der Synthese eines *cis*-Palladium-NHC-Resorcinaren-Komplexes **167**



166 **167**

In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren (Abbildung 34 und 35) konnte die Konfiguration der Komplexe anhand charakteristisch unterschiedlicher Signale nachgewiesen werden. So fand sich im ^{1}H-NMR-Spektrum des Palladium-Komplexes **165** ein breites Singulett bei 5.48 ppm für die Protonen der Methylen-Brücke zwischen NHC-Einheit und Calixaren. Im Palladium-Komplex **84** wurden hierfür zwei Dubletts bei 4.67 ppm und 4.99 ppm beobachtet. Grund hierfür war die *trans*-Konfiguration des Komplexes **165** die zu einer chemischen Äquivalenz der Protonen der Methylen-Brücke führte. Dagegen wurde im Komplex **84** die chemische Äquivalenz dieser Protonen durch die *cis*-Konfiguration aufgehoben, was eine geminale Kopplung zur Folge hatte.

Abbildung 34: Ausschnitt der ^{1}H-NMR-Spektren des *trans*- und des *cis*-konfigurierten Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes (**165** und **84**)

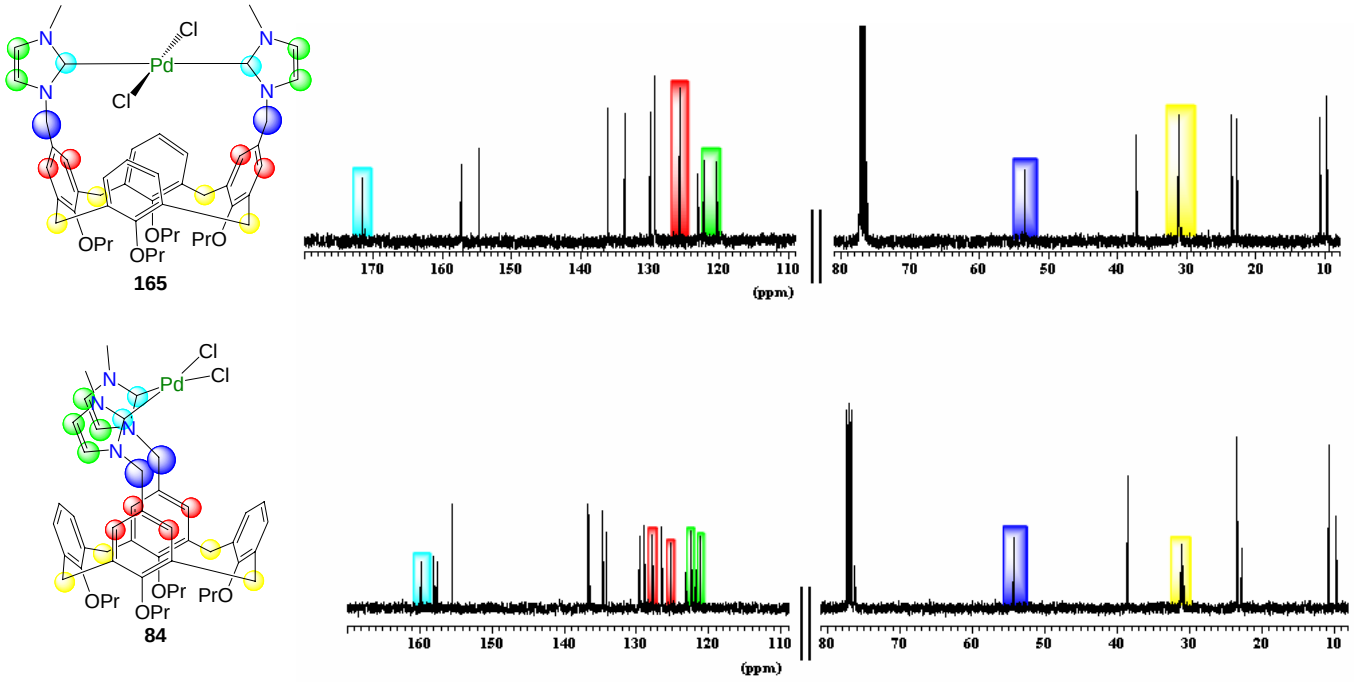


Des weiteren zeigte das ^{1}H-NMR-Spektrum des PalladiumKomplex **165** aufgrund der durch die *trans*-Konfiguration bedingten gemittelten C_{2v}-Symmetrie ein Singulett bei 6.10 ppm für die zu den benzylischen Protonen benachbarten Aryl-Protonen. Zusätzlich wurde jeweils ein Dublett für das equatoriale (bei 3.10 ppm) und das axiale Proton (bei 4.45 ppm) der Methylen-Brücken des Calixaren-Grundgerüsts gefunden. Im^{1}H-NMR-Spektrum des Palladium-Komplexes **84** dagegen lagen diese Signale jeweils aufgespalten vor. Hier fanden sich zwei Dubletts bei 5.65 und

6.03 ppm für die Aryl-Protonen und je zwei Dubletts für das equatoriale (bei 3.03 und 3.11 ppm) und das axiale Proton (bei 4.37 und 4.39 ppm) der Methylen-Brücken. Dies wurde auf die durch die *cis*-Konfiguration bedingte gemittelte C_S-Symmetrie zurückgeführt.

Der konfigurationsbedingte Symmetrieunterschied zwischen beiden Komplexen ließ sich auch in den ^{13}C-NMR-Spektren (Abbildung 35) anhand der unterschiedlichen Anzahl an Signalen im aromatischen Bereich erkennen. So fanden sich nur acht Signale im Spektrum des Palladium-Komplexes **165** aufgrund der C_{2v}-Symmetrie. Das Spektrum des Palladium-Komplexes **84** wies aufgrund der niedrigeren C_S-Spiegelsymmetrie 15 Signale auf.

Abbildung 35: Ausschnitt der ^{13}C-NMR-Spektren des *trans*- und des *cis*-konfigurierten Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes (**165** und **84**)



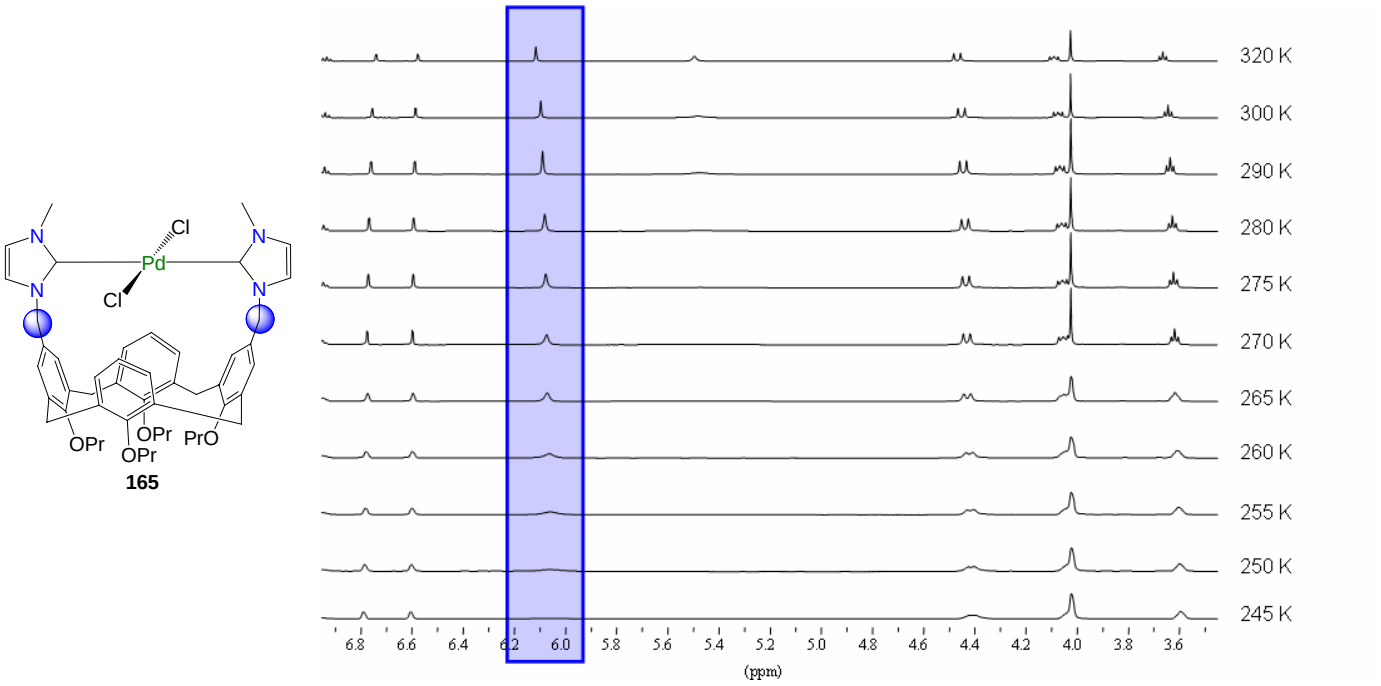
Das Signal für das Carben-Kohlenstoffatom wurde im ^{13}C-NMR-Spektrum für den Palladium-Komplex **165** bei 171.52 ppm und für den Palladium-Komplex **84** bei 159.78 ppm gefunden. Diese beobachteten chemischen Verschiebungen stimmten mit denen aus der Literatur für andere *cis*/*trans*-Isomere Palladium-NHC-Komplexe überein.[200, 201, 202, 203] Hier wurde das C_{Carben}-Signal des *cis*-Isomers generell bei ca. 160 ppm gefunden, wohingegen das C_{Carben}-Signal des *trans*-Isomers um die 170 ppm gefunden wurde. Die Hochfeldverschiebung des C_{Carben}-Signals im Palladium-

Komplex **84** relativ zum C_{Carben}-Signal im Palladium-Komplex **165** konnte auf einen *trans*-Effekt zurückgeführt werden. Dieser wurde durch die am Palladium-Zentrum *cis*-ständigen *N*-heterocyclischen Carbene ermöglicht, die als stark bindende σ-Donor Liganden in quadratisch–planaren Komplexen gelten.

Mittels IR-Spektroskopie konnte ebenfalls zwischen *cis*- und *trans*-Isomer unterschieden werden. Wie erwartet, zeigte das IR-Spektrum des höher symmetrischen *trans*-Isomers **165** nur eine Absorption bei 360 cm^{-1}, wohingegen das *cis*-Isomer **84** zwei Absorptionen für bei 353 und 331 cm^{-1} aufwies. Ursache war im Falle des Palladium-Komplexes **165** die aufgrund der *trans*-Konfiguration bedingte lineare Anordnung der Chlorid-Liganden. Diese Anordnung hatte eine IR-inaktive symmetrische Palladium-Chlor-Valenzschwingung zur Folge. So war hier nur die asymmetrische Palladium-Chlor-Valenzschwingung zu beobachten. Im Palladium-Komplex **84** war die symmetrische Palladium-Chlor-Valenzschwingung IR-aktiv, da die Chlorid-Liganden hier aufgrund der *cis*-Konfiguration nicht linear angeordnet waren. So konnten beide Valenzschwingungen beobachtet werden.

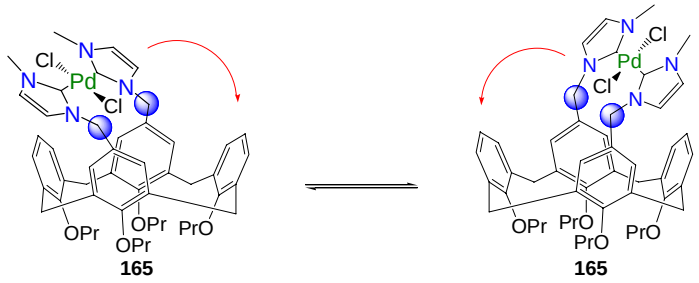
Das im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 34) des *trans*-Komplex **165** erschienene Singulett für die Protonen der Methylen-Brücke zwischen NHC-Einheit und Calixaren bei 5.48 ppm ließ wegen seiner Linienbreite Überlegungen hinsichtlich eines dynamischen Verhaltens des Komplexes in Lösung zu. Aufgrund dessen wurden temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen in Deuterochloroform in einem Bereich von 320 K bis 245 K durchgeführt (Abbildung 36). Die aufgenommenen Spektren zeigten bei langsamem Abkühlen eine Verbreiterung der Methylen-Resonanz. Das bei Raumtemperatur vormals vorhandene breite Singulett verschwand bei tieferer Temperatur. Durch Erwärmen über Raumtemperatur wurde die Reversibilität des Vorgangs bestätigt.

Abbildung 36: Ausschnitt der temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Messungen in $CDCl_3$



Als Ursache für das Verschwinden der Methylen-Resonanz bei tiefen Temperaturen wurde ein dynamischer Prozess in Form einer fluktuierenden Bewegung des Palladium-Carben-Fragments über der Calixaren-Cavität angenommen (Schema 57). Ein ähnliches Verhalten beobachteten auch *Tsuji*[204] und *Matt*[136, 132] bei ihren Metall-Phosphan-Calix[4]aren-Komplexen und wurde auch von *Frank* für seine Silber-Carben-Komplexe[144] **85** formuliert.

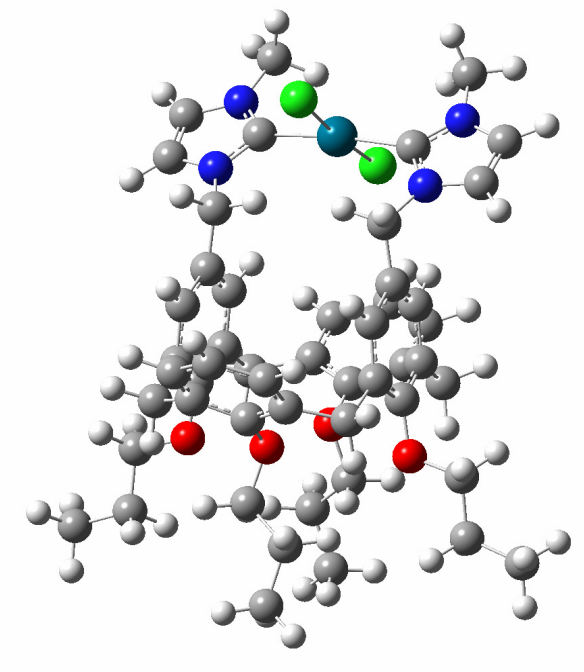
Schema 57: Dynamik im *trans*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplex **165**



In den MALDI-TOF-MS-Spektren wurde in beiden Fällen der Basispeak für das Komplex-Kation $[M - Cl]^+$ bei m/z 921.6 für den *trans*-Komplex **165** und bei m/z 921.8 für den *cis*-Komplex **84** gefunden.

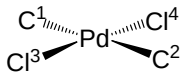
Zur Strukturaufklärung der *cis*/*trans*-Isomere und als weitere Untersuchungsmöglichkeiten wurden erneut quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die Minimum-Struktur des in Abbildung 37 gezeigten *trans*-Komplexes **165** wurde mit der B3LYP-Methode (Beckes 3-Parameter Hybrid-Funktional mit Lee-Yang-Parr Korrelation), dem 6-31G(d) Basissatz für die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Chloratome sowie dem SDD Basissatz für das Palladiumatom durch Geometrieoptimierung bestimmt.

Abbildung 37: Auf B3LYP/6-31G(d)+SDD berechnete Struktur des *trans*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **165**



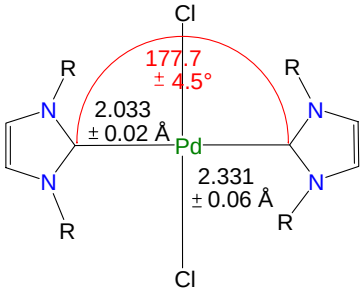
Um die Abhängigkeit der Genauigkeit der Struktur von der benutzten Rechenmethode sowie dem verwendeten Basissatz zu zeigen wurden zuerst in Tabelle 2 für ausgewählte Bindungen die auf unterschiedlichen Niveaus berechneten Längen und Winkel gegenübergestellt. Anschließend wurden diese mit experimentellen Daten *trans*-konfigurierter Analoga verglichen.

Tabelle 2: Auf unterschiedlichen Niveaus berechnete Bindungslängen und Winkel

	**HF/ 3-21G**	**HF/ 3-21G(d) +SDD**	**HF/ 6-31G(d) +SDD**	**B3LYP/ 6-31G(d) +SDD**
		[Å]		
Pd – C^1	2.116	2.092	2.102	2.053
Pd – C^2	2.113	2.089	2.100	2.053
Pd – Cl^3	2.463	2.422	2.395	2.374
Pd – Cl^4	2.470	2.417	2.391	2.377
C^1 – Pd – C^2	172.8°	172.4°	173.2°	174.2°

Für die experimentellen Daten wurden aus der Cambridge Crystallographic Database[205] die Werte für die Palladium-Kohlenstoff- und die Palladium-Chlor-Bindungen sowie für den Winkel zwischen den Carben-Kohlenstoffatomen von 17 anderen ebenfalls *trans*-konfigurierten *Bis*-NHC-Palladiumdichloro-Komplexen ausgelesen. Die daraus berechneten Mittelwerte samt Standardabweichung wurden in Abbildung 38 veranschaulicht.

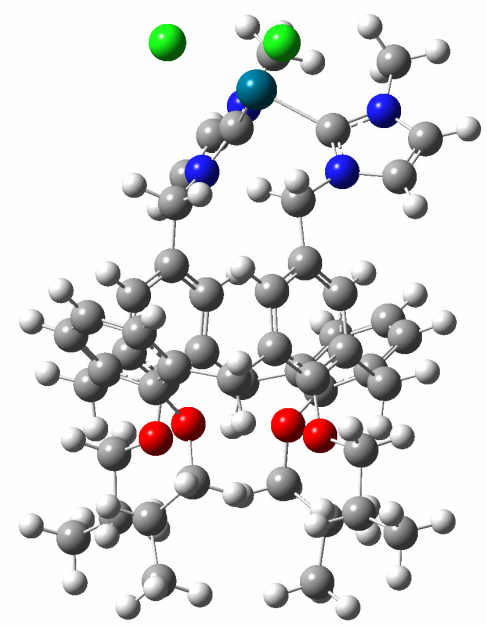
Abbildung 38: Mittelwerte kristallographischer Daten verschiedener *trans*-Palladium-NHC-Komplexe aus der Cambridge Crystallographic Database (CCSD)[205]



Der Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten zeigte, dass mit der Methode B3LYP/6-31G(d)+SDD bereits eine gute Übereinstimmung erzielt werden konnte.

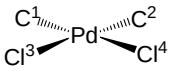
Für den *cis*-Komplex **84** wurden ebenfalls quantenchemische Rechnungen zur Strukturaufklärung durchgeführt. Die hierbei gefundene Minimum-Struktur (Abbildung 39) wurde auch mit der B3LYP-Methode und dem SDD Basissatz für das Palladiumatom sowie dem 6-31G(d) Basissatz für alle anderen Atome durch Geometrieoptimierung bestimmt.

Abbildung 39: Auf B3LYP/6-31G(d)+SDD berechnete Struktur des *cis*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **84**



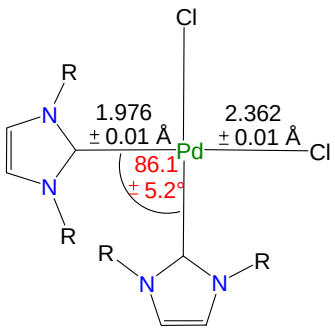
Die Abhängigkeit der Genauigkeit der Struktur von der benutzten Rechenmethode sowie dem verwendeten Basissatz sollte auch hier gezeigt werden. Tabelle 3 zeigt eine Gegenüberstellung von auf unterschiedlichen Niveaus berechneter Längen und Winkel für ausgewählte Bindungen und anschließendem Vergleich mit experimentellen Daten *cis*-konfigurierter Analoga. Hierbei konnte zusätzlich auf die kristallographischen Daten des von *Frank* synthetisierten *cis*-Palladium-NHC-Calixaren-Komplexes zurückgegriffen werden.[144] Sie sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgenommen. Dieser Komplex unterscheidet sich von der berechneten Struktur nur durch Isopropyl- anstatt Methylsubstituenten an den Stickstoffatomen der Carbeneinheit.

Tabelle 3: Vergleich experimenteller und auf unterschiedlichen Niveaus berechneter Bindungslängen und Winkel

	**exp.**	**HF/ 3-21G**	**HF/ 3-21G(d) +SDD**	**HF/ 6-31G(d) +SDD**	**B3LYP/ 6-31G(d) +SDD**
			[Å]		
Pd – C^1	1.981(7)	2.099	2.067	2.078	2.023
Pd – C^2	1.982(7)	2.103	2.068	2.081	2.022
Pd – Cl^3	2.3519(18)	2.457	2.415	2.396	2.386
Pd – Cl^4	2.358(2)	2.103	2.415	2.397	2.387
C^1 – Pd – C^2	96.6(3)°	99.215°	100.231°	99.676°	101.804

Für weitere experimentelle Daten wurden erneut aus der Cambridge Crystallographic Database die Werte für die Palladium-Kohlenstoff- und die Palladium-Chlor-Bindungen sowie für den Bindungswinkel zwischen den Carben-Kohlenstoffatomen von sechs anderen *cis*-konfigurierten *Bis*-NHC-Palladiumdichloro-Komplexen ausgelesen. In Abbildung 40 wurden die daraus berechneten Mittelwerte samt Standardabweichung veranschaulicht. Aufgrund des *trans*-Effektes wurde hierbei im Mittel eine kürzere Palladium-Carbenkohlenstoff- und eine längere Palladium-Chlor-Bindung als in den *trans*-Komplexen gefunden.

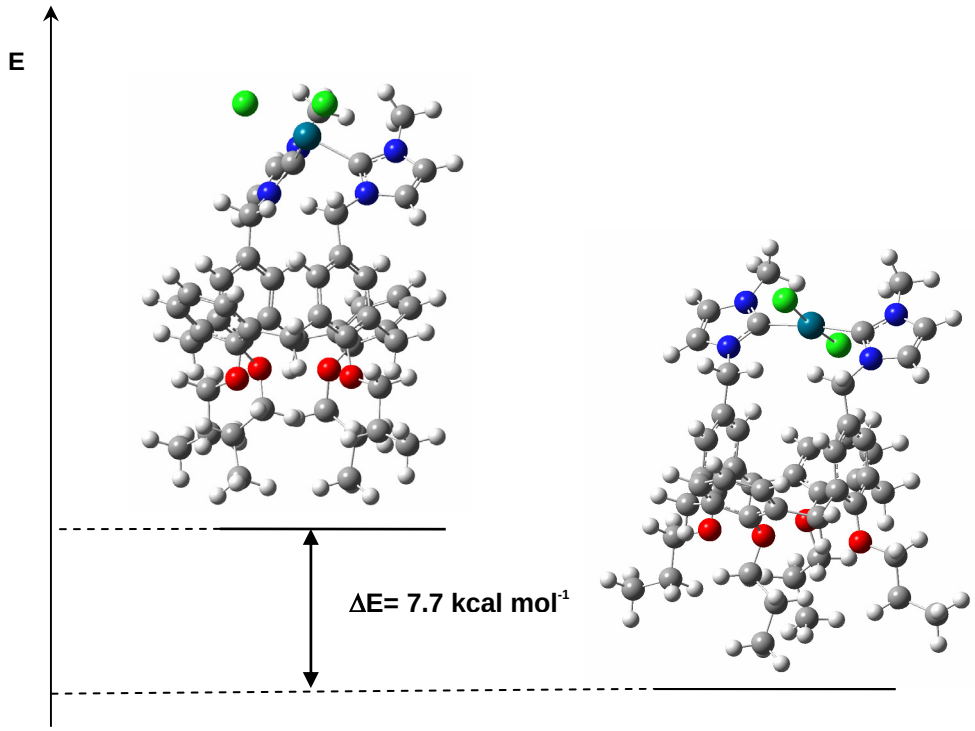
Abbildung 40: Mittelwerte kristallographischer Daten verschiedener *cis*-Palladium-NHC-Komplexe aus der Cambridge Crystallographic Database (CCSD)[205]



Der Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten zeigte, dass trotz des Einflusses des *trans*-Effektes die berechneten Werte für die Bindungslängen auf dem Niveau B3LYP/6-31G(d)+SDD im Bereich der experimentellen Werte sowohl für den *cis*-Palladium-NHC-Calixaren-Komplex von *Frank* als auch für die anderen *cis*-konfigurierten Palladium-NHC-Komplexe lagen. Der berechnete Bindungswinkel fiel gegenüber dem mittleren Winkel der *cis*-Analoga aus der CCSD größer aus und näherte sich nur dem experimentellen Wert des Winkels im Vergleichs-Palladium-NHC-Calixaren-Komplex. Die Aufweitung des Winkels gegenüber dem in den anderen Strukturen wurde als Kompromiss zwischen den sterischen Vorgaben des Metallzentrums und des konformativ relativ stark verzerrten Calixaren-Restes gedeutet.

Aufgrund der guten Übereinstimmung von berechneten Werten und experimentellen Vergleichsdaten der auf dem Niveau B3LYP/6-31G(d)+SDD berechneten Struktur des *trans*- und des *cis*-Komplexes wurden zusätzlich die jeweiligen Energien ermittelt. Hierbei ergab sich ein Energieunterschied von 7.7 kcal mol^{-1} zwischen dem *cis*- und *trans*-Isomer.

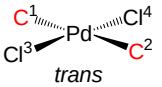
Abbildung 41: Berechnete Energiedifferenz (B3LYP/6-31G(d)+SDD) zwischen den Konfigurationsisomeren



Die erhöhte Energie des *cis*-Isomers **84** gegenüber dem *trans*-Isomer **165** war nachvollziehbar, da es aufgrund der Konfiguration einer größeren sterischen Spannung ausgesetzt war. So waren im Palladium-Komplex **84** die NHC-substituierten Phenylringe stark zueinander gebogen, um den für die *cis*-Konfiguration am Palladium benötigten Bindungswinkel zu ermöglichen. Im Palladium-Komplex **165** fiel dieser Beitrag zur Energieerhöhung weg, da die NHC-Einheiten bereits im Liganden in dem für die *trans*-Anordnung benötigten Bindungswinkel angeordnet vorlagen.

Einer der charakteristischen spektroskopischen Unterschiede zwischen den beiden Konfigurationsisomeren war die unterschiedliche chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoff-Signals, das im Falle des *cis*-Komplexes **84**, aufgrund des *trans*-Effektes, hochfeldverschoben gegenüber dem des *trans*-Isomers **165** erschien. Diese Beobachtung sollte mittels quantenchemischer NMR-Rechnungen bestätigt werden. Hierzu wurden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wurden für auf unterschiedlichen Levels berechnete Strukturen die einzelnen chemischen Verschiebungen auf HF/3-21G relativ zum Standard Tetramethylsilan (TMS) berechnet. So sollte der Einfluss des Niveaus der Geometrierechnung auf die berechnete chemische Verschiebung des C_{Carben}-Signals der *cis*/*trans*-Isomere im ^{13}C-NMR-Spektrum untersucht werden.

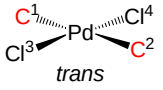
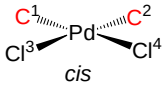
Tabelle 4: Einfluss des Niveaus der Geometrierechnung auf die auf HF/3-21G berechnete chemische Verschiebung des C_{Carben}-Signals der *cis/trans*-Isomere im ^{13}C-NMR-Spektrum

Geometrie	**exp.**	**HF/ 3-21G**	**HF/ 6-31G(d) +SDD**	**B3LYP/ 6-31G(d) +SDD**
		[ppm]		
 *trans*	171.52	195.21 195.39	193.87 193.98	192.30 192.41
 *cis*	159.78	198.98 199.52	196.24 196.80	195.25 194.69

Anhand der in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse ließ sich erkennen, dass eine Erhöhung des Niveaus der Geometrieoptimierung keinen großen Einfluss auf die berechnete chemische Verschiebung des Carben-Signals hatte, da die Werte weit weg von den experimentell bestimmten lagen. Darüber hinaus wurde entgegen der experimentellen Beobachtung eine Tieffeldverschiebung für das Carben-Signal des *cis*-Komplexes **84** gegenüber dem des *trans*-Komplexes **165** berechnet.

In einem weiteren Ansatz wurden für die auf dem Niveau HF/3-21G berechnete Struktur des *cis*- und *trans*-Isomers NMR-Rechnungen auf unterschiedlichen Levels durchgeführt. Dies sollte den Einfluss des Niveaus der NMR-Rechnung auf die berechnete chemische Verschiebung des C_{Carben}-Signals zeigen.

Tabelle 5: Einfluss des Niveaus der NMR-Rechnung auf die chemische Verschiebung des C_{Carben}-Signals der auf HF/3-21G geometrieoptimierten *cis/trans*-Isomere im ^{13}C-NMR-Spektrum

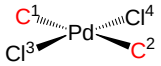
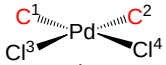
NMR	exp.	HF/ 3-21G	B3LYP/ 3-21G
		[ppm]	
 *trans*	171.52	195.21 195.39	172.66 172.73
 *cis*	159.78	198.98 199.52	173.04 173.27

Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigten, dass dieser Ansatz besser geeignet war, da sich bei steigendem Niveau der NMR-Rechnung die berechneten Werte im Falle des *trans*-Komplexes **165** gut an den experimentell ermittelten Wert annäherten. Gleiches konnte für den *cis*-Komplex **84** nicht gefunden werden. Auch wenn eine bessere Annäherung an den experimentellen Wert als im ersten Ansatz möglich war, blieb die mit dem experimentellen Ergebnis nicht vereinbare Tieffeldverschiebung des Carben-Signals gegenüber dem des *trans*-Komplexes **165** erhalten.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in einem letzten Ansatz die chemische Verschiebung des C_{Carben}-Signals der *cis*/*trans*-Isomere im ^{13}C-NMR-Spektrum noch für die auf dem Niveau B3LYP/6-31G(d)+SDD geometrieoptimierten Strukturen

mit der B3LYP Methode und dem 3-21G Basissatz berechnet. Damit wurde die Methode, deren Werte die beste Übereinstimmung mit experimentellen Werten hinsichtlich Bindungslänge und Bindungswinkel lieferten (B3LYP/6-31G(d)+SDD), mit der Methode, deren Werte sich der experimentell beobachteten chemischen Verschiebung am besten annäherten (B3LYP/3-21G), verknüpft.

Tabelle 6: Auf B3LYP/3-21G berechnete chemische Verschiebung des C_{Carben}-Signals im ^{13}C-NMR-Spektrum der auf B3LYP/6-31G(d)+SDD geometrieoptimierten *cis/trans*-Isomere

NMR	**exp.**	**B3LYP/ 3-21G**
	[ppm]	
 *trans*	171.52	170.36 170.38
 *cis*	159.78	169.35 169.75

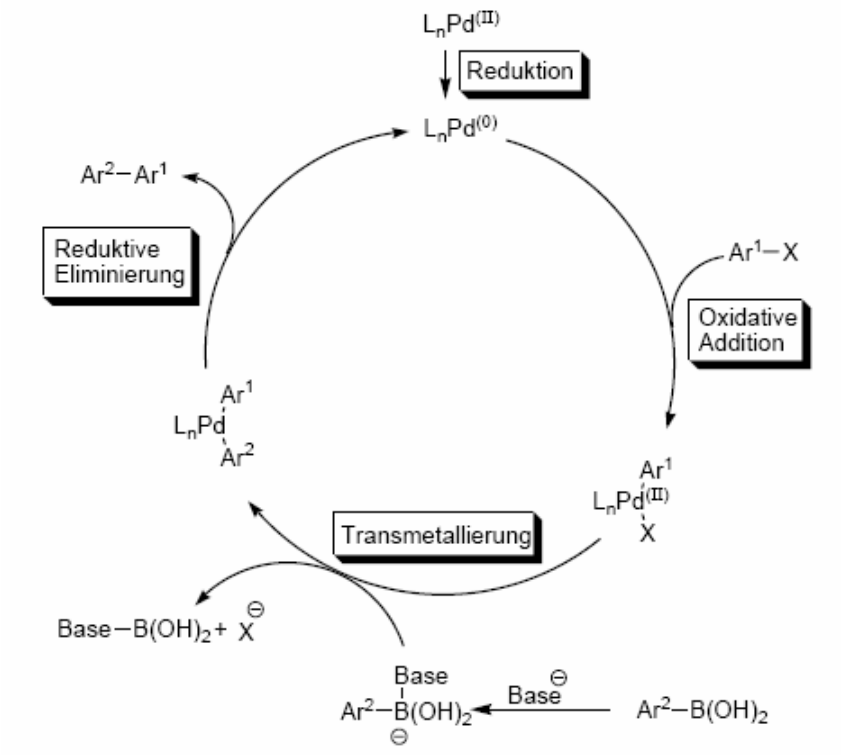
Dieser Ansatz lieferte im Vergleich zu den anderen Ansätzen die Werte für die chemische Verschiebung des C_{Carben}-Signals im ^{13}C-NMR-Spektrum mit der geringsten Abweichung vom jeweiligen experimentellen Wert. Darüber hinaus konnte hier auch die experimentell beobachtete Hochfeldverschiebung des C_{Carben}-Signals des *cis*-Komplex **84** gegenüber dem des *trans*-Komplex **165** durch die Rechnung tendenziell bestätigt werden.

3.3.5.2. Anwendung

Palladium-Komplexe sind die Katalysatoren der Wahl, wenn es um Kreuzkupplungsreaktionen zum Aufbau neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geht.[84, 206] Unter diesen Reaktionen, die als ein extrem vielseitiges Werkzeug in der organischen Synthese gelten, hat sich vor allem die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion,[207–209] die organische Boronsäuren als Kupplungspartner mit Arylhalogeniden verwendet, als eine der erfolgreichsten Strategien zur C-C-Bindungsformation erwiesen. Ein Grund hierfür ist, dass die eingesetzten Boronsäuren nicht toxisch, an Luft gegenüber Hitze und Feuchtigkeit stabil, sowie vielfach kommerziell erhältlich sind. Diese Eigenschaften ermöglichen die breite Anwendung der Reaktion in der Synthese hochkomplexer Naturstoffe[210] oder Arzneimittel[211] in Forschung und Industrie.

Der Mechanismus der *Syzuki-Miyaura*-Reaktion lässt sich am besten durch einen Katalysezyklus beschreiben.[212]

Schema 58: Katalysezyklus der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung



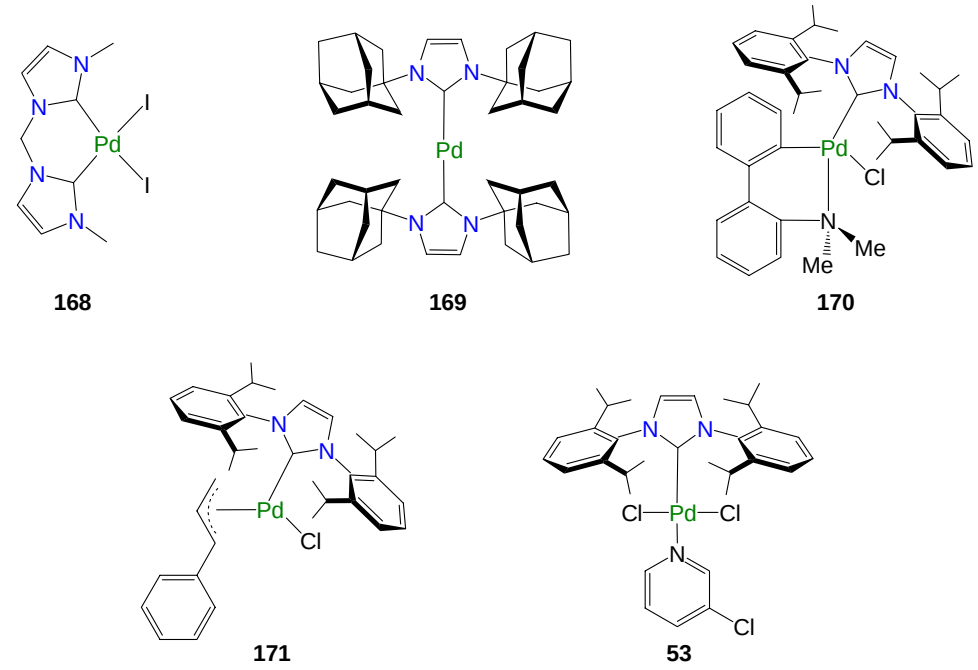
Der initiierende Reaktionsschritt ist oxidative Addition eines Arylhalogenids/triflats an ein Palladium(0)-Komplex (meist wird hier eine 14 Elektronen-Spezies angenommen). Durch Transmetallierung der mittels der zugesetzten Base aktivierten tetravalenten Boronsäure werden die zu verknüpfenden aromatischen Reste am Metallzentrum zusammengeführt, bevor durch reduktive Eliminierung das Biphenyl entsteht und der Katalysator regeneriert wird.

Häufig ist die oxidative Addition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt dabei in Abhängigkeit vom Halogenid in der Reihenfolge I > OTf > Br >> Cl. Die geringe Aktivität von Chloriden wird üblicherweise der Stärke der Kohlenstoff-Chlor-Bindung zugeschrieben (Bindungsdissoziationsenergien[213] für Ph-X: 402 kJ mol^{-1} für X = Cl; 339 kJ mol^{-1} für X = Br; 272 kJ mol^{-1} für X = I). Da in Bezug auf Kosten und Verfügbarkeit jedoch diese wesentlich attraktiveren Substrate als Bromide, Iodide oder Triflate darstellen, galt das Interesse verschiedener Forschungsgruppen lange der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme für eine effizientere Aktivierung der Kohlenstoff-Chlor-Bindung.[214] Entscheidende Fortschritte wurden hier durch die richtige Wahl der Liganden gemacht.[215] Vor allem sperrige elektronenreiche Phosphane[216, 217] und *N*-heterocyclische-Carbene (NHCs)[9, 62] haben sich bewährt. Mehrere Faktoren werden für den Erfolg dieser Liganden verantwortlich gemacht: 1.) Ihr Elektronenreichtum beschleunigt die oxidative Addition, 2.) die Liganden binden fest an Palladium und verringern dadurch die Bildung von Palladiumschwarz und 3.) ihr sterischer Anspruch begünstigt die Bildung einer Monophosphan- bzw. Monocarben-Pd-Spezies[218, 219] und fördert zudem die reduktive Eliminierung.[220] Dabei übertreffen NHCs die Phosphane in zahlreichen Fällen aufgrund ihrer erhöhten Stabilität, ihren stärkeren σ-Donor-Eigenschaften sowie ihr größerer sterischer Anspruch und ihre vielfältigere Funktionalisierbarkeit.

Über eine Anwendung von NHC-Liganden in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion wurde erstmals 1998 berichtet. Der damals von *Herrmann* entwickelte chelatisierte *Bis*-NHC-Palladium-Komplex **168** war in der Lage, die Kupplung von aktiviertem 4-Chloroacetophenon mit Arylboronsäure in Toluol innerhalb von 24 Stunden bei 120 °C in 60% Ausbeute zu katalysieren.[221] Danach wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Palladium-NHC-Komplexe beschrieben, die sich alle als

kompetente Katalysatoren in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von nicht aktivierten Arylchloriden erwiesen. Abbildung 42 zeigt eine Auswahl der bis zum Jahr 2006 publizierten Komplexe.[91, 151, 221–223]

Abbildung 42: *Suzuki-Miyaura*-Katalysatoren auf der Basis *N*-heterocyclischer Carbene[91, 151, 221_223]



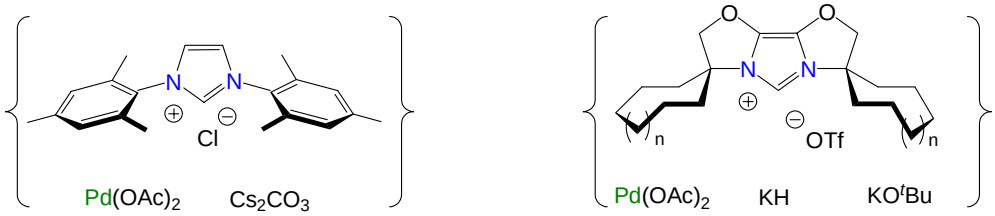
Nachdem *Fürstner*[224] und *Nolan*[225, 220] beobachteten, dass NHC-Liganden mit sperrigen Arylgruppen wie Mesityl oder Isopropyl Reaktionen nicht aktivierter Arylchloride fördern, beschrieben *Herrmann et al.* den neuartigen, sterisch sehr anspruchsvollen *Bis*adamantyl-NHC-Liganden. Der damit synthetisierte *Bis*-NHC-Palladium(0)-Komplex **169** katalysierte die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung diverser 3- oder 4-substituierter Arylchloride mit Arylboronsäuren bei Raumtemperatur. Substrate mit *ortho*-substituenten wurden allerdings weniger toleriert.[222] Eine Weiterentwicklung hierzu war der von *Nolan* publizierte NHC-Palladacyclus-Komplex **170**, wovon 2 mol-% in der Lage waren, die *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung sterisch gehinderter Arylchloride zur Synthese von *Di-* und *Tri-ortho*-substituierten Biarylen bei Raumtemperatur innerhalb von 75 Minuten zu katalysieren.[223, 226] Aufgrund der Isolierung und Identifizierung der organischen Fragmente, die in den ersten Schritten dieser Reaktionen freigesetzt wurden, schlugen die Autoren einen Mechanismus für die Bildung eines katalytisch aktiven *Mono*-Carben-Palladium(0)-Komplexes vor. Die Schlussfolgerung, dass die erhöhte Reaktivität von Systemen mit sperrigen

Carbenliganden auf der Bildung einer einfach koordinierten Palladium-Spezies zurückzuführen war, wurde unter anderem durch die Untersuchungen von *Glorius* unterstützt.[30] Die einzigen Nachteile in Verbindung mit der Verwendung des Palladium-Komplexes **170** wurden im Zusammenhang mit den strengen synthetischen Bedingungen und den niedrigen Ausbeuten des dimeren Precursor-Komplexes gesehen. Des weiteren war bei der Durchführung der Kupplungen eine langsame Zugabe der Arylchloride nötig, um eine Dehalogenierung, die in manchen Fällen als bedeutende Nebenreaktion auftrat, zu verhindern.[227, 226] Im Zuge dessen entwickelte *Nolan* eine einfache Synthese für Palladium-NHC-Allyl-Komplexe vom Typ **171**.[228] Der abgebildete Komplex **171** war dabei in der Lage, mit 1 mol-% Katalysator-Ladung die *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung sterisch gehinderter Arylchloride zur Synthese von *Di-* und *Tri-ortho*-substituierten Biarylen bei Raumtemperatur innerhalb von 25 Minuten zu katalysieren. Innerhalb von 15 Stunden war diese Reaktion sogar mit 0.05 mol-% Katalysator möglich, was bis dahin die niedrigste publizierte Ladung war für Reaktionen, die zu *Di-* und *Tri-ortho*-substituierten Biarylen bei Verwendung von nicht aktivierten Arylchloriden führten.[151]

Ein gemeinsamer Nachteil aller bisher beschriebener Katalysatoren ist, dass sowohl ihre nur in kleinem Maßstab durchführbare Synthese als auch die anschließende Kreuzkupplungs-Reaktion in rigoros trockener und inerter Umgebung durchgeführt werden muss, typischerweise unter Verwendung einer glove box. Als Antwort hierauf haben *Organ* und Mitarbeiter eine Serie von NHC-$PdCl_2$-3-Chloropyridin Komplexe entwickelt, die 1.) aus billigen Ausgangsprodukten an Luft in großem Maßstab synthetisiert werden können, die 2.) keine glove box sowohl zur Verwendung als auch zur Aufbewahrung benötigen und 3.) im Fall von Komplex **53** leicht zu einer aktiven *Mono*carben-Palladium(0)-Spezies reduziert werden können. Der Pyridin-Ligand spielt eine Schlüsselrolle in der einfachen Darstellung und Stabilisierung des Palladium(II)-Komplexes sowie aufgrund seiner leichten Abdissoziation („throw-away"-Ligand) bei der Katalysatoraktivierung. Der Palladium-Komplex **53** ist unter dem Namen PEPPSI (pyridine-enhanced precatalysts, preparation, stabilization and initiation) bei Aldrich käuflich zu erwerben und katalysiert die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von Arylchloriden mit Aryl-Boronsäuren innerhalb von zwei Stunden ohne wasserfreie Vorkehrungen bei 80 °C.[91]

Neben isolierten Komplexen haben sich mittlerweile auch Systeme etabliert die *in situ* aus einem Imidazoliumsalz, einer Palladiumquelle (in der Regel $Pd(OAc)_2$) und einer Base Katalysatoren für die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von Arylchloriden mit Aryl-Boronsäuren erzeugen (Abbildung 43). Der Vorteil dieses Verfahrens besteht im Wegfall aufwendiger Syntheseschritte zur Darstellung isolierter NHC-Komplexe, und liegt in der Einfachheit wegen des schnellen und leichten synthetischen Zugangs von Imidazoliumsalzen. Im Zuge dessen beschrieb *Nolan*[225, 229, 220] ein System (**172**), bestehend aus Mesityl-Imidazoliumsalz, Palladiumacetat und Cäsiumcarbonat, mit dem er bei der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure innerhalb von zwei Stunden bei 80 °C nahezu quantitative Ausbeute erzielte.[220] Bei den Versuchen zur Optimierung und für ein besseres Verständnis des Rektionsmechanismus wurde beobachtet, dass ein 1:1 Verhältnis Palladium-Ligand optimale Reaktionsraten ergab.

Abbildung 43: *Suzuki-Miyaura*-Reaktion katalysierende *in situ* Systeme[225, 229, 220, 30, 31]

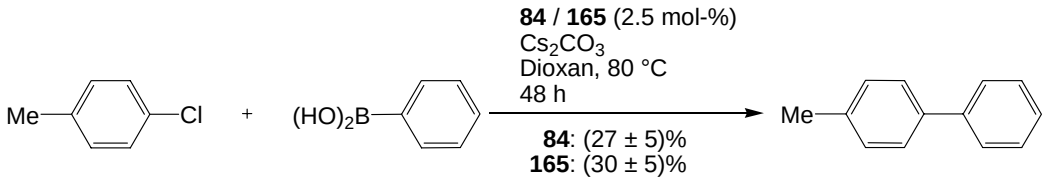


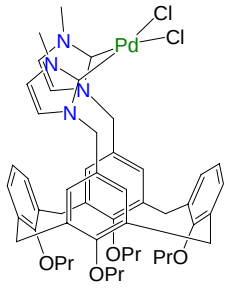
172 **173**

Das System **173** von *Glorius*, bestehend unter anderem aus den sterisch anspruchsvollen, aber gleichzeitig flexiblen Bioxazolin-Imidazoliumtriflaten (n = 1–8), war in der Lage, bei einem Einsatz von 3 mol-% Salz und $Pd(OAc)_2$ die Synthese von *Di* und *Tri-ortho*-substituierte Biarylen durch *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung von Arylchloriden und Arylboronsäuren bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden zu katalysieren.[30] Als aktiver Katalysator wurde hierbei erneut eine *mono*-carben-ligierte Palladium(0)-Spezies angenommen. Bei n = 8 und einer Temperatur von 100 °C war das System sogar in der Lage, die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von Arylchloriden zu *tetra-ortho*-substituierten Biarylen innerhalb von 12 Stunden zu katalysieren.[31]

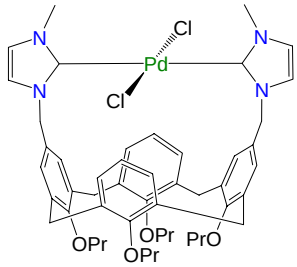
Vor diesem Hintergrund sollten die getrennt synthetisierten *cis*/*trans*-Isomere **84** und **165** als individuelle Katalysatoren in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure zu 4-Methylbiphenyl getestet und ihre katalytische Aktivität verglichen werden. Hierzu wurden alle Komponenten, einschließlich der aromatischen Verbindungen, Cäsiumcarbonat als Base, dem entsprechenden Katalysator und Dioxan als Lösungsmittel, auf einmal in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und die Reaktionsmischung für 48 Stunden auf 80 °C erhitzt. Die Umsetzungen wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Ergebnisse wurden in Schema 59 zusammengefasst. Des weiteren wurde mit AAS nachgewiesen, dass der isolierte *trans*-Palladium-Komplex **165** kein aus der Synthese stammendes Silber als Verunreinigung (0.01 mg/L) enthielt. Dies konnte die katalytische Aktivität nicht beeinflussen.

Schema 59: Vergleich der katalytischen Aktivität der *cis/trans*-Isomere in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure zu 4-Methylbiphenyl





84

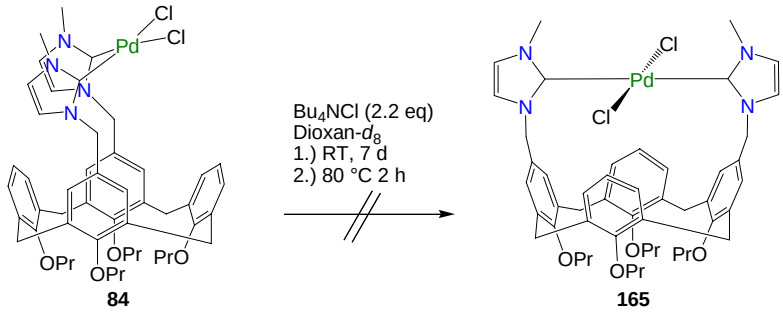


165

Die Ergebnisse ließen folgende Schlussfolgerungen zu: Offensichtlich hatte die Konfiguration der beiden Komplexe keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Beide Komplexe erzielten eine Ausbeute an Biaryl von ca. 30%. Dieser Befund führte zu der Annahme, dass beide Isomere dieselbe katalytisch aktive Spezies bildeten, für deren Struktur ein *mono*-NHC-ligierter Palladium-Komplex angenommen wurde.[219, 230]

Zwei Wege zur Bildung der vorgeschlagenen katalytisch aktiven Spezies waren denkbar. Der erste mögliche Weg beinhaltet eine einfache Abdissoziation einer NHC-Einheit vom Palladium-Zentrum. Dies würde sowohl aus dem *cis*- als auch aus dem *trans*-Komplex dieselbe *mono*-NHC-ligierte Spezies generieren. Als zweite Möglichkeit könnte vor der Abdissoziation der Carbeneinheit eine *cis*→*trans*-Isomerisierung des hoch gespannten *cis*-Isomers **84** zu dem weniger gespannten *trans*-Isomer **165** geschehen.[63] Eine *trans*→*cis*-Isomerisierung[231, 232] würde zu einer Erhöhung der sterischen Spannung führen und ist deshalb nicht wahrscheinlich. Um einen der beiden möglichen Bildungswege ausschließen zu können, wurde getestet ob der *cis*-Komplex **84** einer *cis*→*trans*-Isomerisierung unterliegt.[233] Hierzu wurde eine Lösung des *cis*-Komplex **84** in Dioxan-d_8 mit 2.2 Äquivalenten *tert*-Butylammoniumchlorid versetzt. Nach sieben Tagen bei Raumtemperatur, gefolgt von einem zusätzlichen Erhitzen auf 80 °C für zwei Stunden, konnte jedoch keine Isomerisierung mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie beobachtet werden.

Schema 60: Test auf eine mögliche *cis*→*trans*-Isomerisierung des *cis*-Palladium-NHC-Komplexes **84**



84 **165**

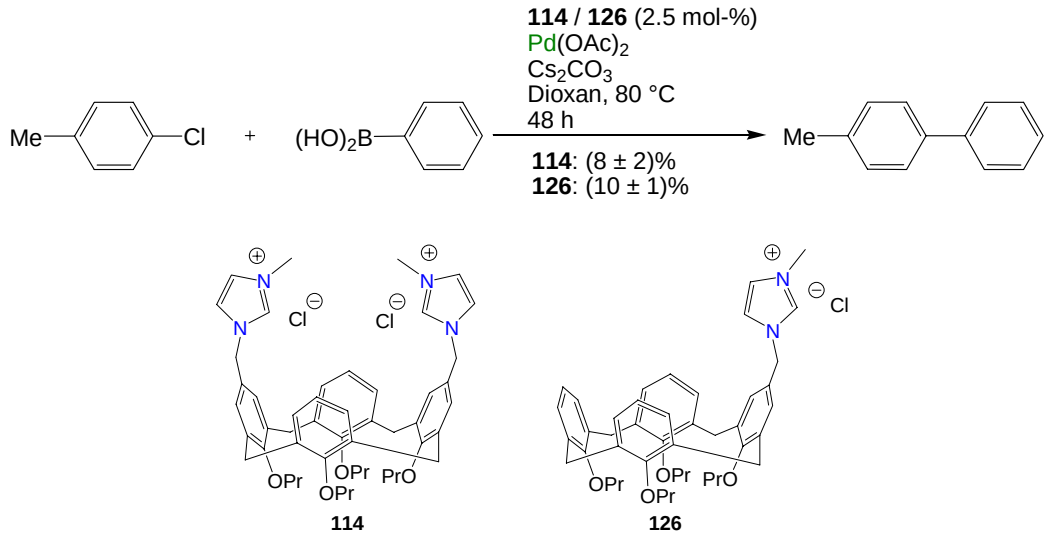
Ein Versetzen mit 2.2 Äquivalenten Pyridin beeinflusste den *cis*-Komplex **84** ebenso wenig. Deswegen war es wahrscheinlich, dass die aktive Spezies via direkte Dissoziation des Carbenfragments gebildet wurde.

In einem weiteren Versuch sollte die katalytische Aktivität der isolierten Komplexe mit den von *Frank*[50] und *Brendgen*[120] verwendeten *in situ* Systemen bestehend, aus *N*-Methylimidazolium-Calix[4]arenen, Palladiumacetat und Cäsiumcarbonat, verglichen werden. Für diese Studie wurden zwei Imidazolium-substituierte Calix[4]arene ausgewählt. Neben dem *Bis*-1-MethylImidazoliumsalz **114**, über dessen Leistung in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion bereits berichtet wurde[50, 120], sollte auch das *mono*-Imidazolium-substituierte Calix[4]aren **126** untersucht werden. Das letztere wäre ein

idealer Kandidat für die Bildung einer *mono*-NHC-ligierten katalytischen Spezies, die als nützliche Katalysatoren in Kreuzkupplungsreaktionen bekannt sind.[219]

Um die Leistung der Imidazoliumsalze **114** und **126** als Liganden-Precursor in *in situ* Systemen zu untersuchen und um ihre katalytische Aktivität mit den isolierten Komplexen **84** und **165** vergleichen zu können, wurde erneut die *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure zu 4-Methylbiphenyl als Test ausgewählt. Hierzu wurde analog zu den in Schema 61 gezeigten Bedingungen verfahren. Dabei wurden im Rahmen des experimentellen Fehlers die gleichen Ausbeuten an Biaryl für beide Salze erhalten.

Schema 61: Vergleich der katalytischen Aktivität von *in situ* Systemen in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure zu 4-Methylbiphenyl



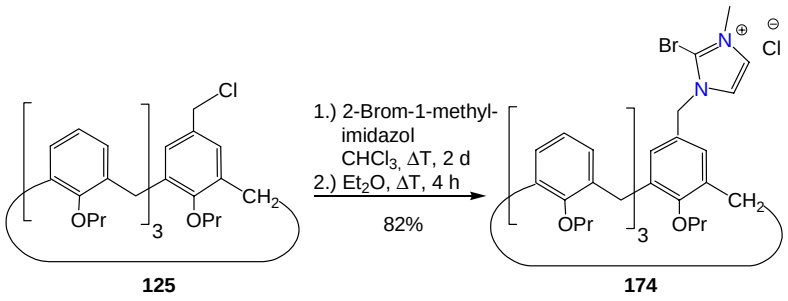
Wieder schien es einleuchtend, dass sich im katalytischen Prozess ein *mono*-NHC-ligierter Palladium-NHC-Komplex als aktive Spezies bildet. Wäre die Bildung eines Chelat- oder *Bis*-NHC-Komplexes als katalytisch aktive Spezies nötig gewesen, hätte man im Falle des Liganden **126** eine deutlich niedrigere Ausbeute gefunden. Dies stimmte auch mit dem berichteten Fakt überein, dass ein Imidazoliumsalz / Palladium Verhältnis von 1:1 die besten Ergebnisse in der *in situ* Katalyse liefert.[220] Die mit den *in situ* Systemen erhaltenen Ausbeuten fielen um das Dreifache niedriger aus, verglichen mit denen, die mit den isolierten Komplexen erreicht wurden. Ein Grund hierfür konnte, aufgrund der hygroskopischen Imidazoliumsalze, die Anwesenheit von Wasser sein.[120]

3.3.5.3. Synthese eines NHC-Palladium-Calixaren-Komplexes über Oxidative Addition

In einem abschließenden Versuch sollte zusätzlich zu den bisher beschrittenen Wegen der Carbentransfer-Reaktion und der *in situ* Reaktion eines Imidazoliumsalzes mit basischem Palladium(II)acetat die Synthese eines Palladium-NHC-Komplexes über die von *Fürstner* entwickelte Methode der Oxidativen Addition gelingen.[54, 55] Dies war ebenfalls ein interessanter Ansatz, da die entstehenden Komplexe ebenfalls aktive Katalysatoren in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion sind.

Da diese Reaktion über eine Insertion von Palladium(0) in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung eines am C^2-Atom halogenierten Imidazoliumsalzes verläuft, wurde zuerst aus dem *mono*-Chlormethyl-Calixaren **125** durch Umsetzen mit 2-Brom-1-methylimidazol das *mono*-Imidazolium-Substituierte Calix[4]aren **174**, das am C^2-Atom der Imidazolium-Einheit einen Bromsubstituenten trägt, in 82%-iger Ausbeute synthetisiert.

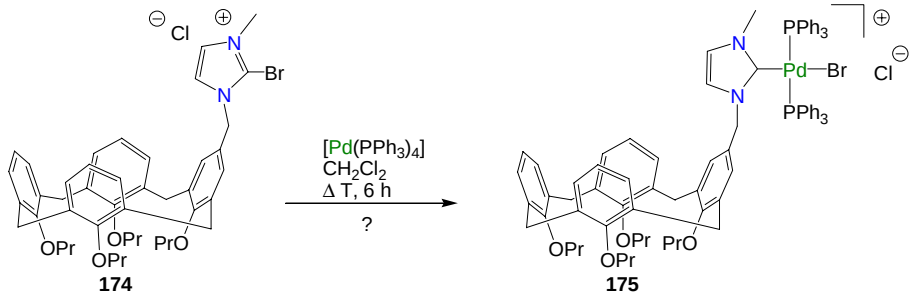
Schema 62: Synthese des C^2-bromierten *mono*-Imidazolium-Substituierten-Calix[4]arens **174**



125 **174**

Für die anschließende Oxidative Addition (Schema 63) wurde eine Lösung des Imidazoliumsalzes **174** und *tetrakis*-(Triphenylphosphin)palladium(0) in Dichlormethan sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt.

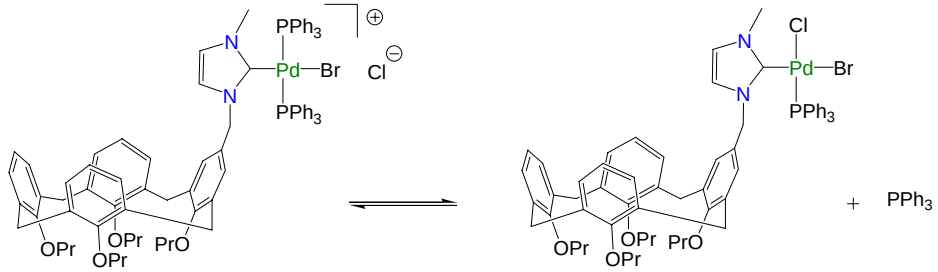
Schema 63: Versuch der Synthese eines Palladium-NHC-Calixaren-Komplexes **175** über Oxidative Addition



174 **175**

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Produktes ließ allerdings vermuten, dass außer dem in Schema 63 gezeigten Palladium-Komplex **175** weitere Spezies vorliegen mussten. Dies stimmte mit den Befunden, die *Fürstner* bei Versuchen mit Dimethylimidazolidiniumchlorid-Salzen machte, überein.[55] Im anschließend aufgezeichneten MALDI-TOF-MS wurde dann auch ein basis peak m/z 1087.2 gefunden, der einem anderen Komplexkation $[M - Br]^+$ als für den kationischen Palladium-NHC-Calixaren-Komplex **175** zugeordnet werden musste. Hinweise auf die Struktur des Komplexes, der den im MALDI-TOF-MS gefundenen basis peaks liefern könnte, wurden ebenfalls in den Arbeiten von *Fürstner* gefunden, der aufgrund der Nucleophilie des Chlorid-Anions ein Gleichgewicht zwischen einem kationischen und einem neutralen Palladium-NHC-Komplex annahm.[54, 55] In Schema 64 ist dieses Gleichgewicht für die Palladium-NHC-Calixaren-Komplexe **175** und **176** formuliert.

Schema 64: Vermutetes Gleichgewicht zwischen dem kationischen und dem neutralen Palladium-NHC-Calixaren-Komplex **175** und **176**



175 **176**

Da der im MALDI-TOF-MS gefundene basis peak bei m/z 1087.2 dem Komplexkation $[M - Br]^+$ des neutralen Palladium-NHC-Calixaren-Komplexes **176** zugeordnet werden konnte, wurde das obige in Lösung vorliegende Gleichgewicht ebenfalls als Ursache für die spektroskopischen Befunde angenommen.

4. Zusammenfassung – Summary

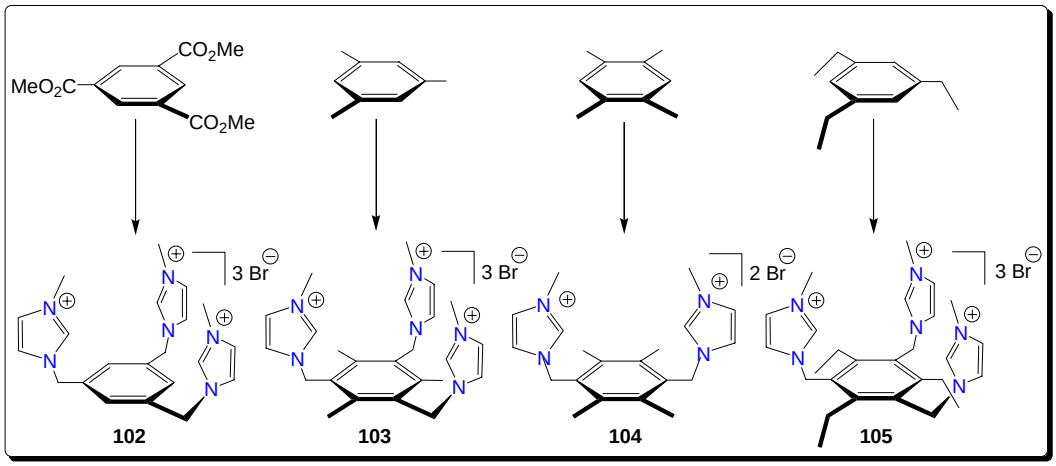
4.1. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedlich substituierte Imidazoliumsalze auf der Basis des Benzols und des Calix[4]arens synthetisiert. Hierbei konnte erstmals ein proximal Imidazolium-substituiertes Calix[4]aren dargestellt werden. In der Folge konnte gezeigt werden, dass sich die Imidazolium-substituierten Calix[4]arene einfach und in guter Ausbeute zu neuen korrespondierenden Silber-NHC-Calixaren-Komplexen umsetzen ließen, die erfolgreich als supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien in Silber-NHC-Komplex vermittelten Transmetallierungen eingesetzt wurden. Durch Übertragung des entsprechenden NHC-Calixaren-Liganden gelang so die Synthese neuartiger Platin-, Iridium-, Ruthenium- und Palladium-NHC-Calixaren-Komplexe mit verschiedenen Koordinationsgeometrien. Eine ausführliche spektroskopische und strukturelle Charakterisierung der einzelnen Komplexe erfolgte mittels spektroskopischer und massenspektrometrischer Methoden, die zum Teil durch quantenchemische Rechnungen ergänzt wurden. Darüber hinaus wurden synthetisierte Ruthenium- sowie Palladium-NHC-Calixaren-Komplexe hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der Ringschlussmetathese (RCM) bzw. der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion untersucht.

4.1.1. Präparative Befunde

Ausgehend von den entsprechenden Edukten wurden in zwei- bis dreistufigen Synthesen verschiedene 1,3,5- bzw. 1,4-Imidazolium-substituierte Benzole **102**, **103**, **104** und **105** synthetisiert (Schema 65). Nach literaturbekannten Syntheseprotokollen wurden Brommethyl-Substituenten eingeführt. Durch Umsetzung mit 1-Methylimidazol wurden die entsprechenden Salze in sehr guten Ausbeuten erhalten.

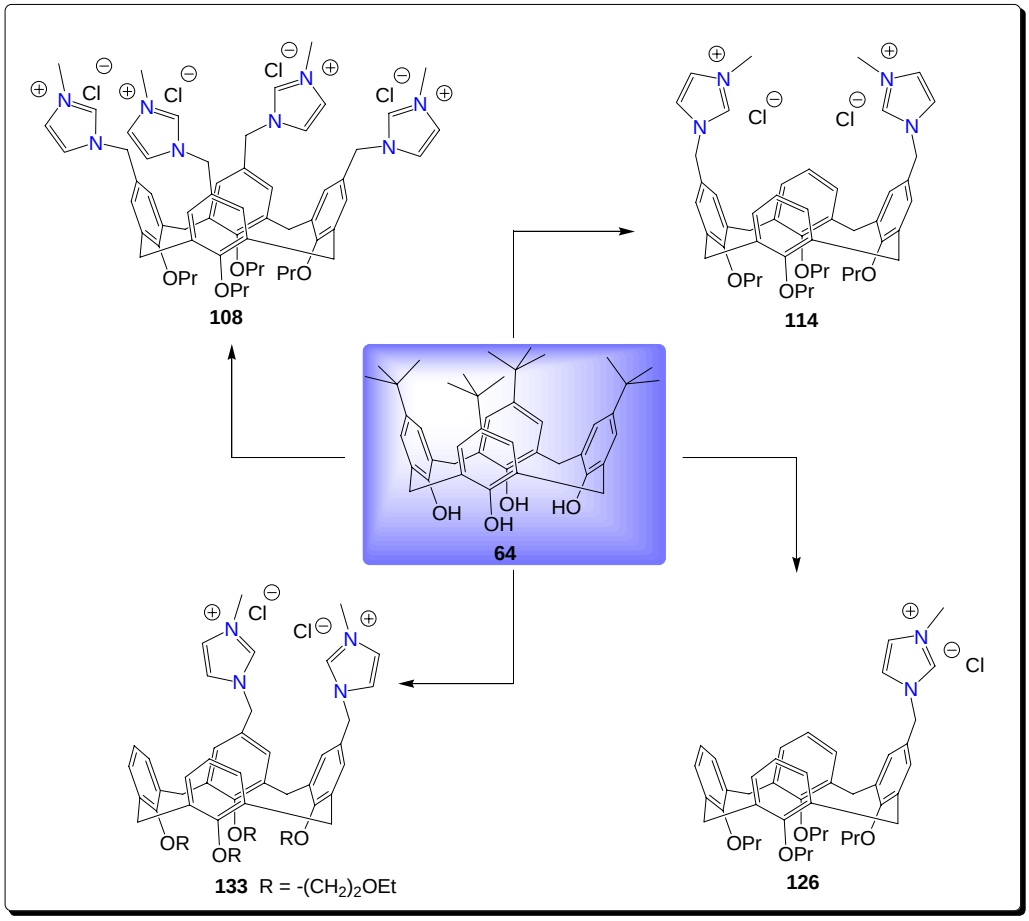
Schema 65: Ausgehend von dem jeweiligen Edukt synthetisierte Imidazolium-substituierte Benzole und deren Ausbeute bezüglich der letzten Umsetzung innerhalb der jeweiligen Syntheseroute



Produkt	**102**	**103**	**104**	**105**
Ausbeute	89%	81%	98%	98%

Ausgehend von *p-tert*-Butylcalix[4]aren (**64**) wurden über verschiedene mehrstufige Syntheserouten unterschiedlich Imidazolium-substituierte Calix[4]arene **108**, **114**, **126** und **133** hergestellt (Schema 66). Über literaturbekannte Transformationen wurden selektiv Chlormethyl-Funktionen am *upper rim* des makrozyklischen Grundgerüsts **86** eingeführt und anschließend mit 1-Methylimidazol zu den Salzderivaten umgesetzt. Die hierbei im letzten Syntheseschritt erzielten Ausbeuten waren durchgehend gut und lagen in allen Fällen über 80%.

Schema 66: Ausgehend vom *p-tert*-Butylcalix[4]aren (**64**) synthetisierte Imidazolium-substituierte Calix[4]arene und deren Ausbeute bezüglich der letzten Umsetzung innerhalb der jeweiligen Syntheseroute

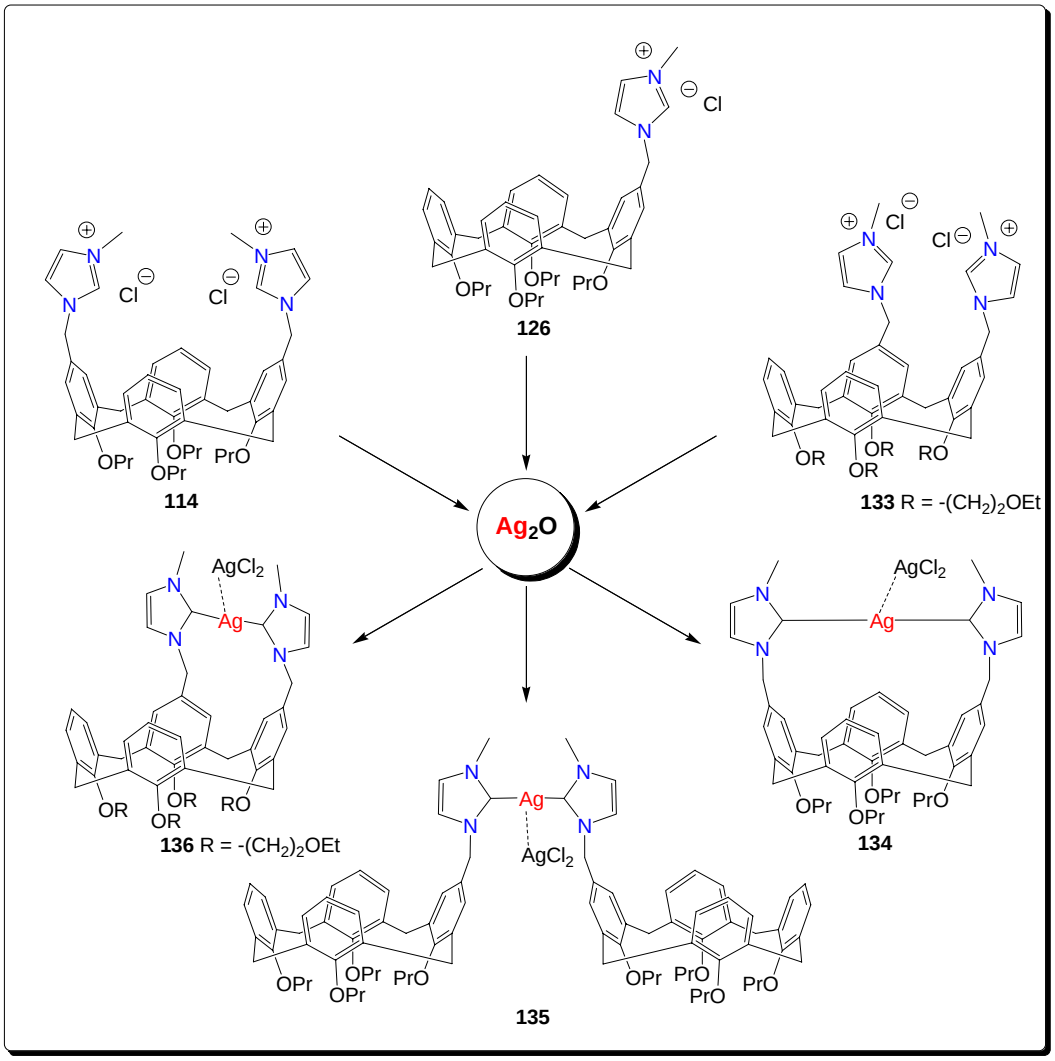


Produkt	**108**	**114**	**126**	**133**
Ausbeute	83%	95%	85%	85%

4.1.2. Supramolekulare metallorganische Erkenntnisse

Zur Darstellung supramolekularer Carbentransfer-Reagenzien (Schema 67) wurden die Imidazolium-substituierten Calix[4]arene **114**, **126** und **133** mit Silber(I)oxid bei erhöhter Temperatur in Dichlormethan zu den Silber-NHC-Calix[4]aren-Komplexen **134**, **135** und **136** mit guten Ausbeuten umgesetzt. Diese wurden durch spektroskopische und massenspektrometrische Methoden vollständig charakterisiert. Die besseren Ausbeuten von **134** und **136** konnten mit der für die lineare Silber-Koordination idealen Vororientierung der Imidazolium-Substituenten in den Imidazoliumsalzen **114** und **126** und der Triebkraft des Chelateffekts erklärt werden.

Schema 67: Synthetisierte supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien

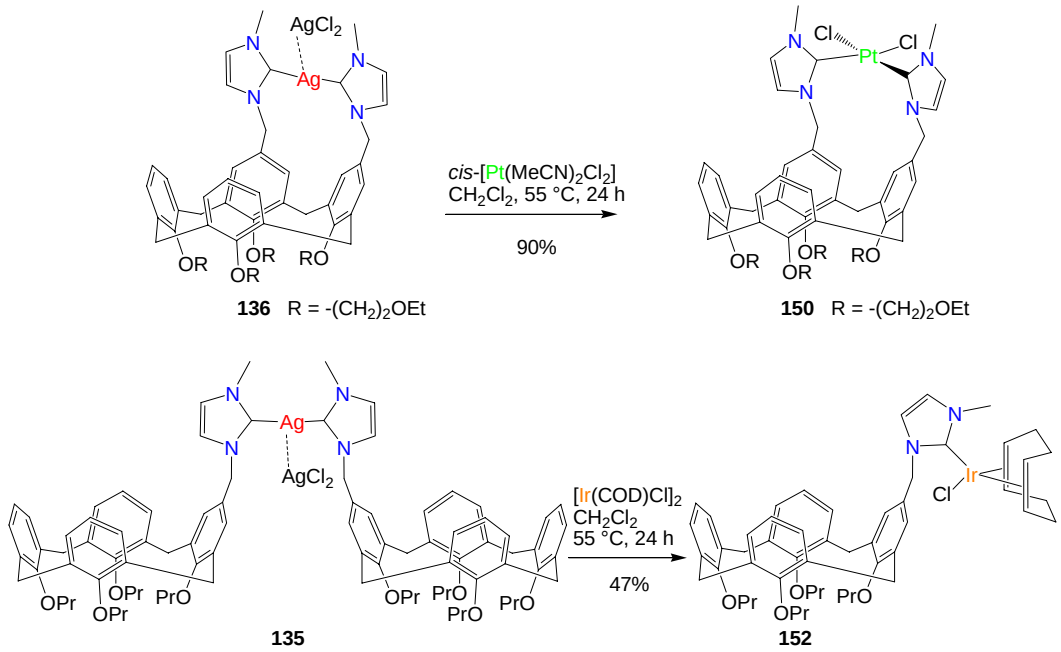


Produkt	**134**	**135**	**136**
Ausbeute	80%	65%	84%

Über die Methode der Silber-NHC-vermittelten Transmetallierung wurden unter Verwendung der supramolekularen Carbentransfer-Reagenzien **136** und **135** mit den entsprechenden Precursorn ein *cis*-konfigurierter Platin- und ein *mono*-NHC-ligierter Iridium-NHC-Calix[4]aren-Komplex mit sehr guter bzw. akzeptabler Ausbeute synthetisiert (Schema 68). In der anschließenden Charakterisierung durch spektroskopische Methoden, konnte für den Platin-Komplex **150** die *cis*-Konfiguration bestätigt werden. Im Falle des Iridium-Komplexes **152** wurde im

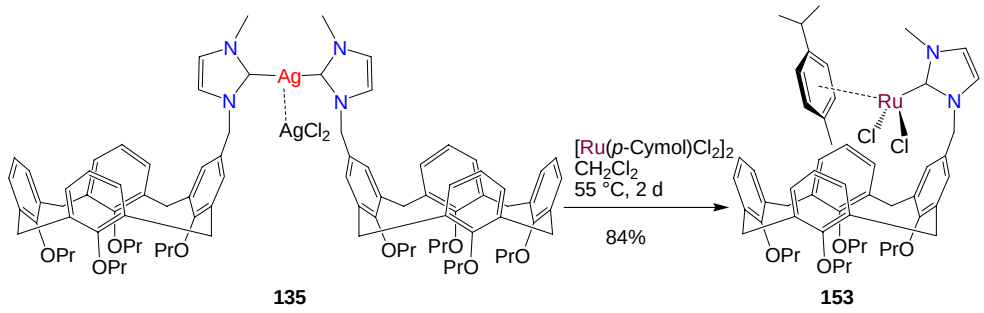
Vergleich zu dem Silber-Komplex **135** eine Symmetrieerniedrigung von C_{2v} nach C_1 in Lösung beobachtet.

Schema 68: Synthetisierter *cis*-Platin- und *mono*-NHC-ligierter Iridium-NHC-Calix[4]aren-Komplex



Der *mono*-NHC-ligierte Ruthenium-NHC-Calix[4]aren-Komplex **153** wurde in guter Ausbeute über eine Carbentransfer-Reaktion durch Umsetzung des Silber-NHC-Komplex **135** mit einem entsprechenden Ruthenium-Precursor erhalten.

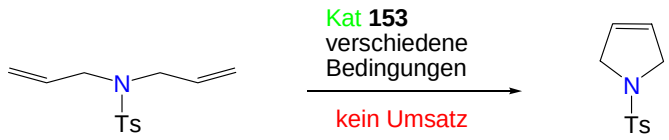
Schema 69: Synthetisierter *mono*-NHC-ligierter Ruthenium-NHC-Calix[4]aren-Komplex



Die vollständige Charakterisierung von **153** erfolgte durch spektroskopische und massenspektrometrische Methoden wobei zusätzlich durch temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen ein dynamisches Verhalten in Lösung nachgewiesen werden konnte. Über NOESY und ROESY-Experimente sowie quantenchemische Rechnungen konnte des weiteren die Positionierung des *hapto*-gebundenen

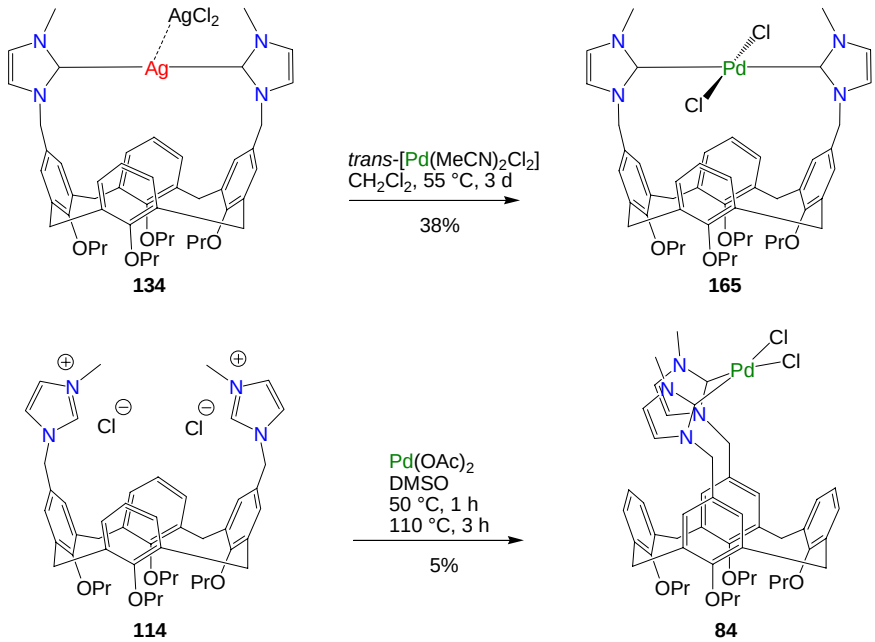
aromatischen Liganden über der Cavität des Calixaren-Grundgerüsts bestimmt werden. Bei der Anwendung von isoliertem und *in situ* erzeugtem **153** als homogener Katalysator in der Ringschlussmetathese (RCM) konnte trotz verschiedener Bedingungen kein Umsatz erzielt werden (Schema 70). Grund hierfür war die erschwerte Erzeugung einer katalytisch aktiven Spezies aus **153**, die auf eine erhöhte Stabilität von **153** durch zusätzliche supramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Calixaren-Grundgerüst und dem aromatischen Liganden zurückgeführt wurde. Quantenchemischen Rechnungen zufolge lag dieser Stabilitätsgewinn im typischen Bereich von Aktivierungsbarrieren für Metathesereaktionen.

Schema 70: Anwendung von **153** als homogener Katalysator in der Ringschlussmetathese (RCM)



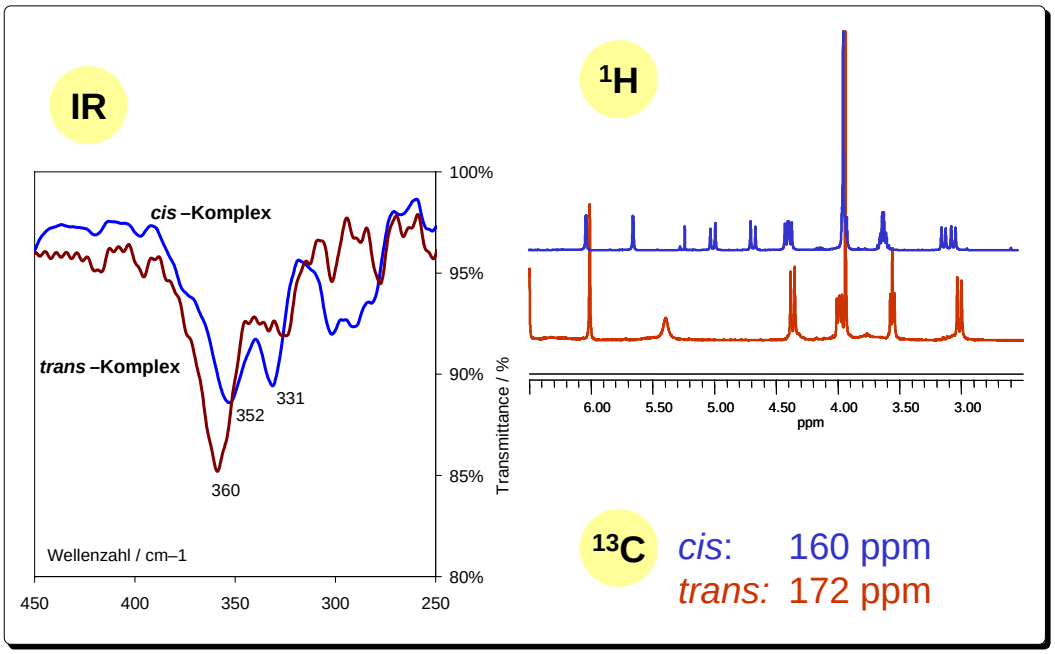
Durch Transmetallierung unter Verwendung des supramolekularen Carbentransfer-Reagenzes **134**, und in situ Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **114** mit Palladium(II)acetat nach *Frank*,[144] konnten unabhängig voneinander die *trans*- und *cis*-konfigurierten Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexe **165** und **84** synthetisiert werden.

Schema 71: Synthetisierte *trans*- und *cis*-konfigurierte Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexe



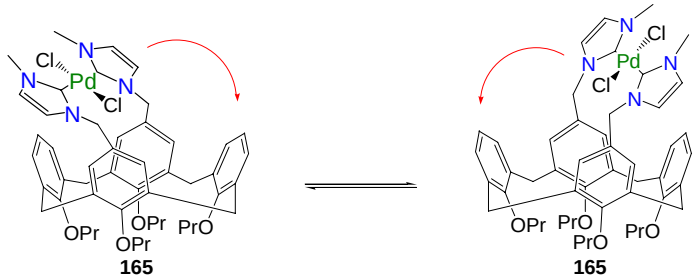
Im Vergleich zu der Ausbeute des *cis*-Komplexes **84** war die des *trans*-Komplexes **165** um das Achtfache höher. Dies wurde auf die Bildung oligomerer Einheiten bei der Synthese von **84** zurückgeführt. In der anschließenden spektroskopischen Charakterisierung wurde mit der jeweiligen Methode die Konfiguration der Komplexe anhand charakteristisch unterschiedlicher Signale nachgewiesen.

Schema 72: Spektroskopische Unterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Isomer



Durch temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen konnte zusätzlich für den *trans*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplex **165** ein fluktuierendes Verhalten in Lösung nachgewiesen werden (Schema 73).

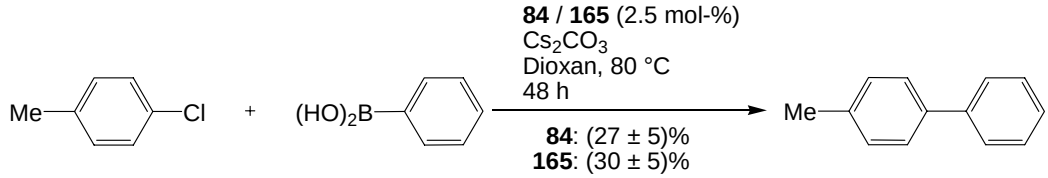
Schema 73 Fluktuierendes Verhalten des *trans*-Palladium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **165** in Lösung



Zur Strukturaufklärung der *cis*/*trans*-Isomere **84** und **165** wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt und mit der Methode B3LYP/6-31G(d)+SDD durch Geometrieoptimierung zugehörige Minimum-Strukturen bestimmt. Die hierbei berechneten Werte signifikanter Bindungsabstände und Winkel zeigten bei einem Vergleich mit experimentellen Daten *cis*/*trans*-konfigurierter Analoga eine gute Übereinstimmung. Nach Ermittlung der Energie ergab sich für die berechneten Strukturen ein Energieunterschied von 7.7 kcal mol^{-1} zwischen dem *cis*- und *trans*-Isomer, was auf die größere sterische Spannung im *cis*-Komplex zurückgeführt wurde. Des weiteren konnten für die auf B3LYP/6-31G(d)+SDD geometrieoptimierten *cis*/*trans*-Isomere mittels quantenchemischer NMR-Rechnungen auf dem Niveau B3LYP/3-21G Werte für die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoff-Signals berechnet werden, die so gering von den experimentellen Werten abwichen, dass die experimentell beobachtete Hochfeldverschiebung des C_{Carben}-Signals des *cis*-Komplex **84** gegenüber dem des *trans*-Komplex **165** tendentiell bestätigt wurde.

Bei der Anwendung der *cis*- und *trans*-isomeren Komplexe **84** und **165** als homogene Katalysatoren in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure zu 4-Methylbiphenyl (Schema 74) zeigten beide Komplexe unabhängig von ihrer Geometrie dieselbe katalytische Aktivität.

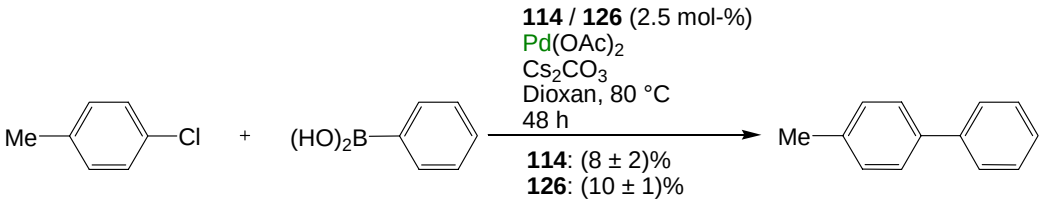
Schema 74: Katalytische Aktivität der *cis/trans*-Isomere in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure zu 4-Methylbiphenyl



Als Ursache für den fehlende Einfluss der Konfiguration auf die katalytische Aktivität wurde angenommen, dass beide Isomere dieselbe katalytisch aktive Spezies in Form eines *mono*-NHC-ligierten Palladium-Komplexes bildeten. Nach Ausschluss einer möglichen vorangehenden *cis*→*trans*-Isomerisierung des *cis*-Palladium-NHC-Komplexes **84** war es wahrscheinlich, dass sich die katalytisch aktive Spezies über eine direkte Abdissoziation eines Carbenfragments bildet. Verglichen mit *in situ* Systemen, die ebenfalls als Katalysatoren in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von 4-

Chlortoluol mit Benzolboronsäure zu 4-Methylbiphenyl getestet wurden (Schema 75), zeigten die isolierten Komplexe **84** und **165** eine dreifach höhere katalytische Aktivität.

Schema 75: Katalytische Aktivität von *in situ* Systemen in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure zu 4-Methylbiphenyl



Die Tatsache, dass die in den *in situ* Systemen eingesetzten Imidazoliumsalze **114** und **126** dieselbe Leistung erbrachten unterstützte zusätzlich die These der Bildung eines *mono*-NHC-ligierten Palladium-NHC-Komplexes als aktive Spezies im katalytischen Prozess.

4.1.3. Fazit

Imidazolium-Funktionen können sowohl am Benzol als auch am *upper rim* des Calix[4]arens aufgebaut werden, wobei Anzahl und Position der Imidazolium-Substituenten gezielt variiert werden kann. Aus unterschiedlich Imidazolium-substituierten Calix[4]arenen können einfach Silber-NHC-Calix[4]aren-Komplexe synthetisiert werden, die sich als supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien eignen. Mit ihnen sind über die Methode der Silber-NHC-Komplex vermittelten Transmetallierung Übergangsmetall-NHC-Calixaren-Komplexen mit verschiedenen Koordinationsgeometrien zugänglich. Ein auf diesem Weg synthetisierter *mono*-NHC-ligierter Ruthenium-NHC-Calix[4]aren-Komplex mit einem *hapto*-gebundenen aromatischen Liganden ist aufgrund zusätzlicher supramolekularer Wechsel-wirkungen zu stabil, um eine katalytisch aktive Spezies für eine Ringschlussmetathese bilden zu können. *Cis*/*trans*-isomere Palladium-NHC-Komplexe können unabhängig voneinander synthetisiert werden. Eingesetzt als homogene Katalysatoren in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion von 4-Chlortoluol sind sie inert gegenüber einer *cis*→*trans*-Isomerisierung und entwickeln die gleiche katalytisch aktive Spezies, die vermutlich ein *mono*-NHC-ligierten Palladium-NHC-Komplex ist. Verglichen mit

entsprechenden *in situ* Systemen zeigen die isolierten Komplexe, unabhängig von ihrer Konfiguration, eine dreifach höhere katalytische Aktivität.

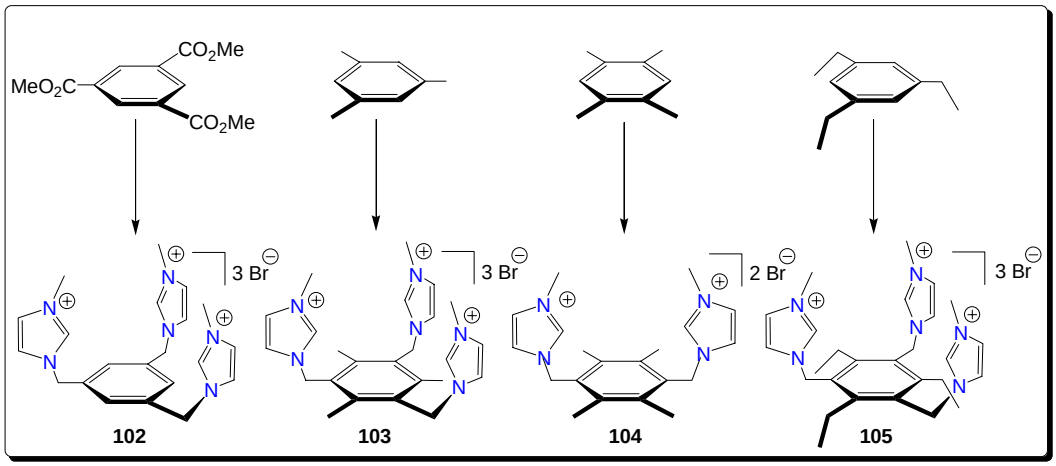
4.2. Summary

In the present work different substituted imidazolium salts based on benzenes and calix[4]arenens were synthesized. In this connection, a proximal imidazolium substituted calix[4]arene was described for the first time. In the following it was shown that imidazolium substituted calix[4]arene could easily be converted into the corresponding silver-NHC-calixarene-complexes which were successfully used as supramolecular carbene transfer reagents in the silver-NHC-complex mediated transmetallation. By transfer of the corresponding NHC-calixarene-ligand new platinum-, iridium-, ruthenium- and palladium-NHC-calixarene-complexes with different coordination geometries were synthesized. A detailed spectroscopic and structural characterization of the individual complexes was achieved by means of spectroscopic and mass spectrometric methods which were partly supplemented by quantum chemical calculations. Furthermore, synthesized ruthenium- and palladium-NHC-calixarene-complexes were investigated concerning their catalytic activity in the ring closing olefine metathesis (RCM) and the *Suzuki Miyaura* reaction respectively.

4.2.1. Preparative Results

Starting from corresponding primary products different 1,3,5- and 1,4-imidazolium substituted benzenes **102**, **103**, **104** and **105** were synthesized in two or three-step synthesis (Scheme 76). Bromomthyl substituents were introduced by following published synthetic protocols. After conversion, using 1-methylimidazole the corresponding salts were obtained in very good yields.

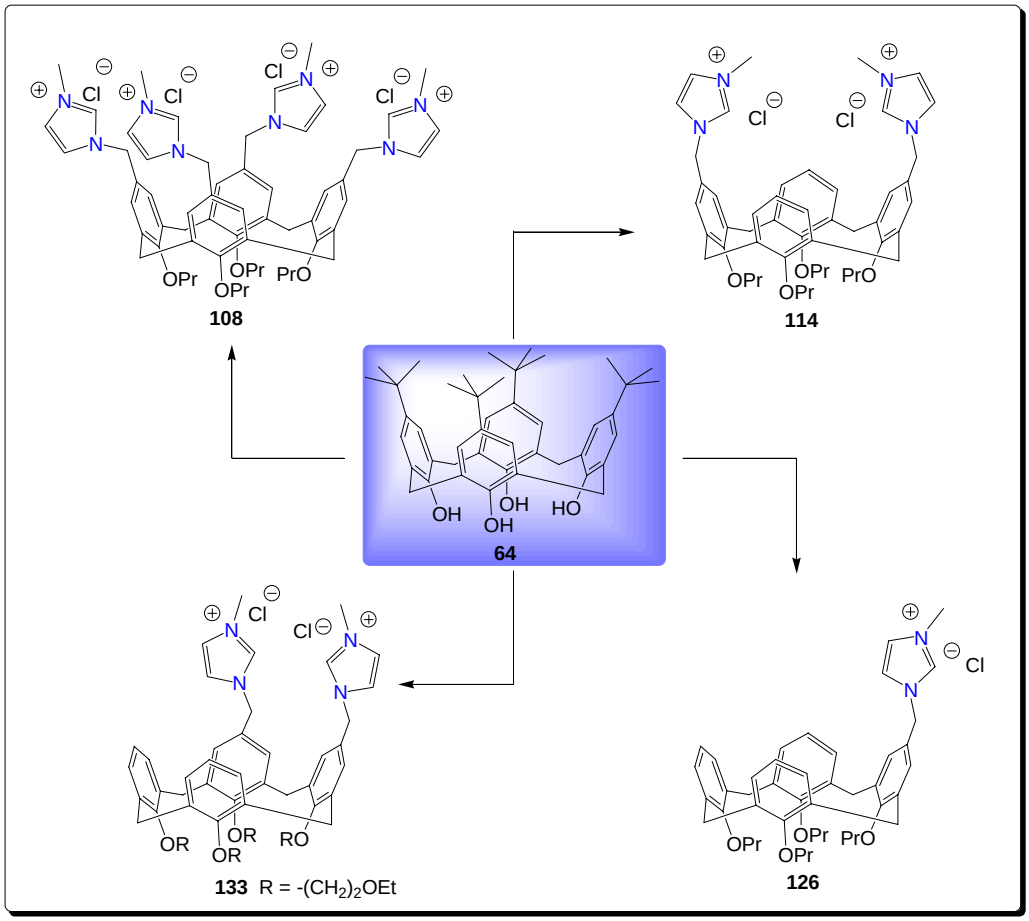
Scheme 76: Synthesized imidazolium substituted benzenes and their yields with respect to the last reaction step starting from the respective primary product



Product	**102**	**103**	**104**	**105**
Yield	89%	81%	98%	98%

Starting from *p-tert*-Butylcalix[4]arene (**64**) different imidazolium substituted calix[4]arenes **108**, **114**, **126** and **133** were synthesized by different multistep synthetic routes (Scheme 77). Using published transformations chloromethyl functions were introduced selectively at the *upper rim* of the macrocyclic skeleton **86**. Subsequent reaction with 1-methylimidazole gave the desired salts. The yields obtained in the last step were above 80% in all cases.

Scheme 77: Synthesized imidazolium substituted calix[4]arenes and their yields with respect to the last reaction step starting from *p-tert*-Butylcalix[4]arene

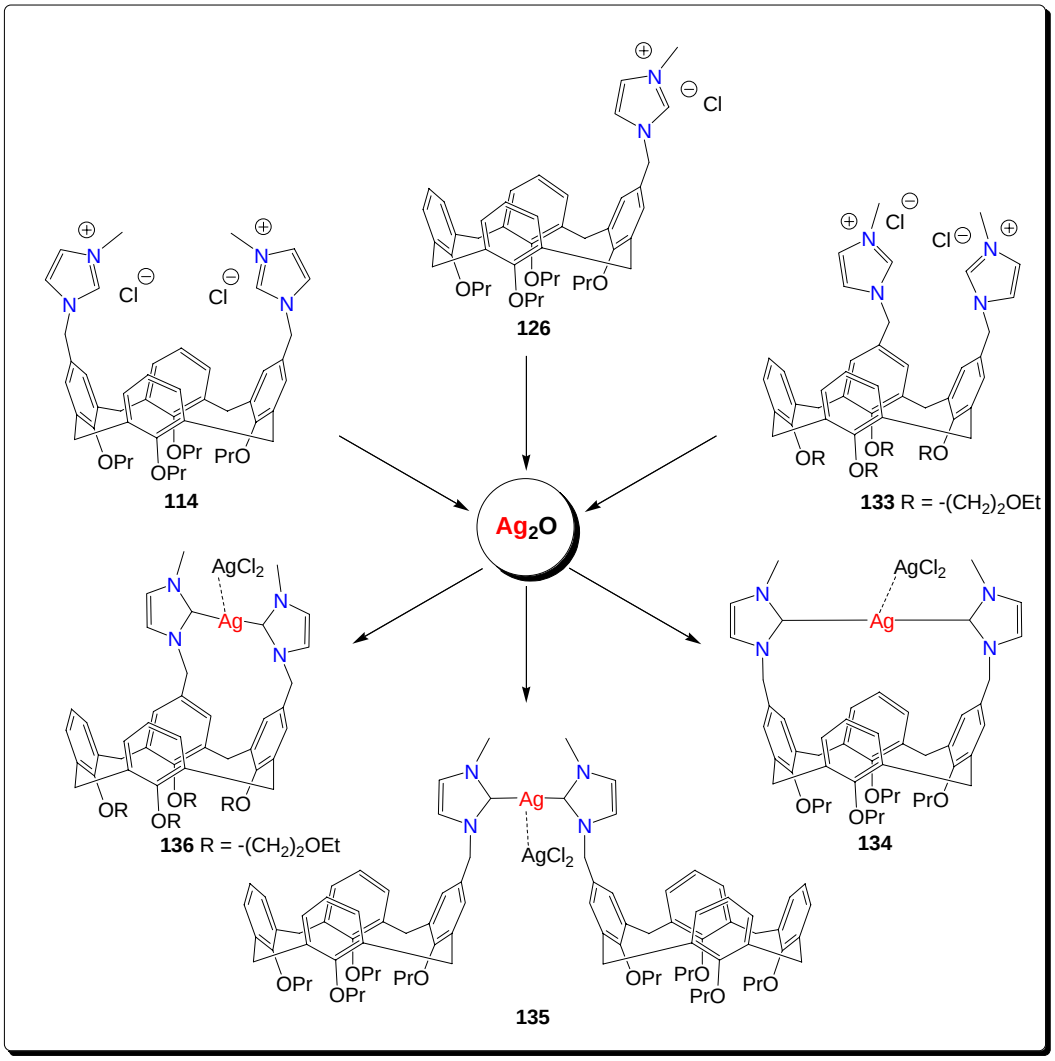


Product	**108**	**114**	**126**	**133**
Yield	83%	95%	85%	85%

4.2.2. Supramolecular Organometallic Findings

For the Synthesis of supramolecular carbene transfer reagents (Scheme 78) imidazolium substituted calix[4]arenes **114**, **126** and **133** were converted with silver(I)oxide in dichlormethane at elevated temperatures to the silver-NHC-calix[4]arene-complexes **134**, **135** and **136** in good yields. Complete characterization of the complexes was carried out by means of spectroscopic and mass spectrometric methods. Higher yields of **134** and **136** could be explained by the ideal preorientation of the two imidazolium substituents on the calixarene platform for a linear coordination and the additional driving force of the chelate effect.

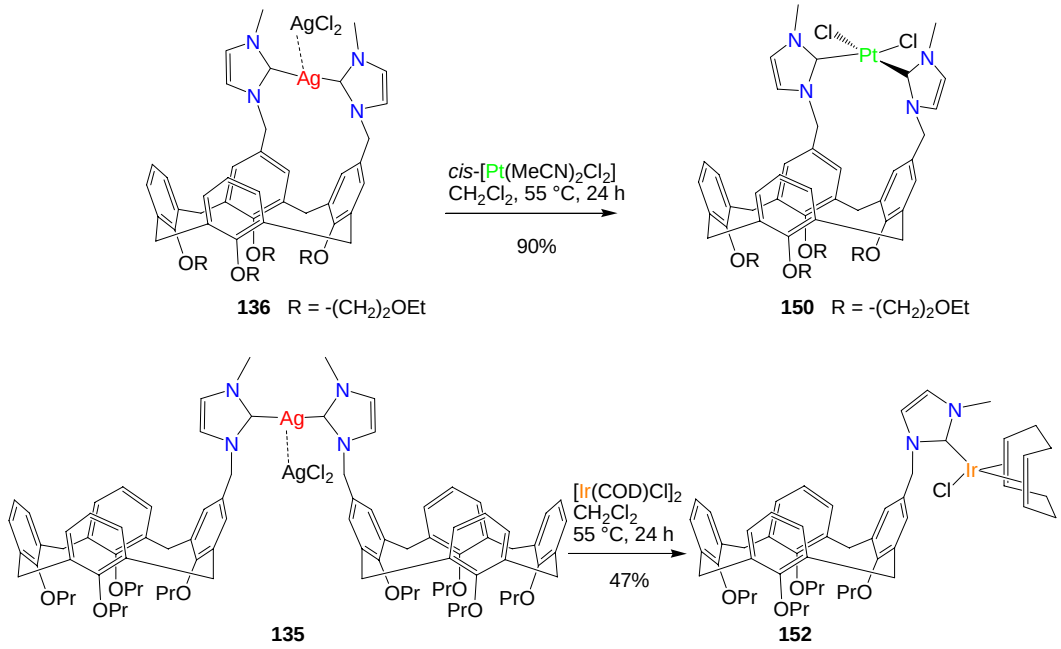
Scheme 78: Synthesized supramolecular carbene transfer reagents



Product	**134**	**135**	**136**
Yield	80%	65%	84%

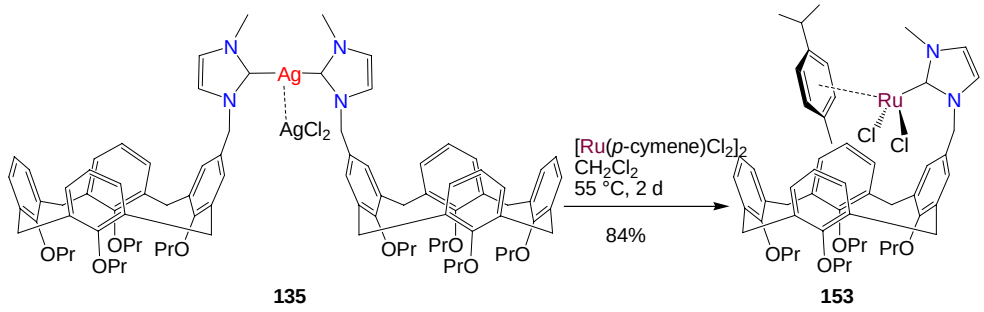
By reacting supramolecular carbene transfer reagents **136** and **135** with corresponding precursors a *cis* configured platinum- and a *mono*-NHC-ligated iridium-NHC-calix[4]arene-complex was synthesized by silver-NHC-complex mediated transmetallation in good and acceptable yields respectively (Scheme 79). The *cis* configuration could be verified in the subsequent characterization by spectroscopic methods. Compared with the silver complex **135** symmetry degradation from C_{2v} to C_1 in solution was observed in case of the iridium complex **152**.

Scheme 79: Synthesized *cis*-platinum- und *mono*-NHC-ligated iridium-NHC-calix[4]arene-complex



The *mono*-NHC-ligated ruthenium-NHC-calix[4]arene-complexes **153** was obtained via carbene transfer reaction by converting silver-NHC-complex **135** with a corresponding ruthenium precursor.

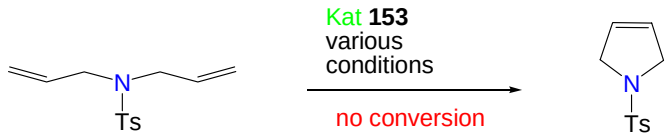
Scheme 80: Synthesized *mono*-NHC-ligated ruthenium-NHC-calix[4]arene-complex



A complete characterization of **153** was achieved by means of spectroscopic and mass spectrometric methods. Additionally, a dynamic behaviour in solution could be proved by variable temperature ^{1}H NMR spectroscopy. Furthermore, the position of the *hapto* bound aromatic ligand above the cavity of the calixarene skeleton could be determined by NOESY and ROESY experiments and quantum chemical calculations. In spite of various conditions no conversion was obtained by using isolated or *in situ* generated **153** as homogeneous catalyst in the ring closing olefine metathesis (RCM) (Scheme 81). The reasons for this were difficulties in generating a

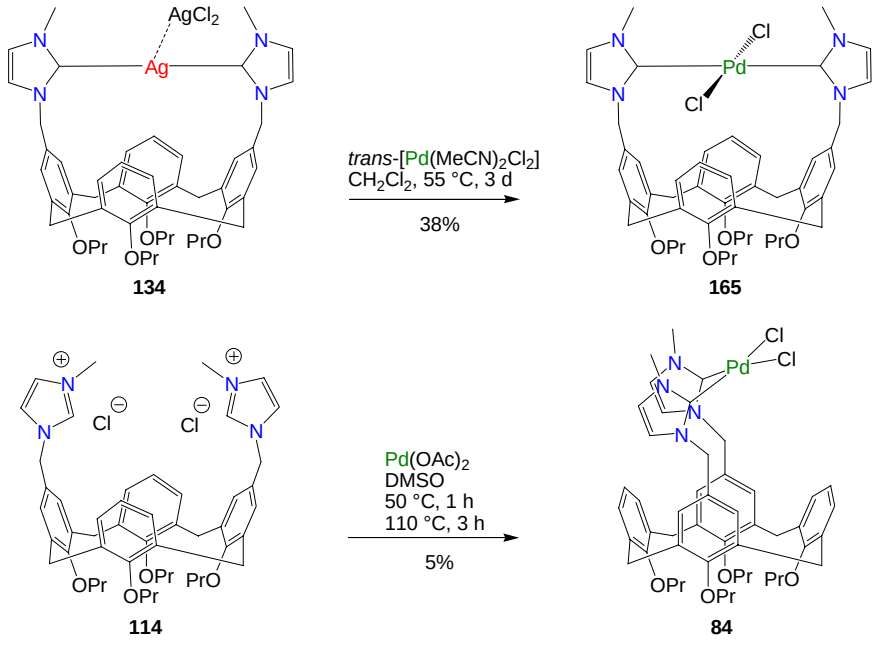
catalytic active species from **153**, due to a higher stability of **153** which was explained by additional supramolecular interactions between the calixarene scaffold and the aromatic ligand. According to quantum chemical calculations this gain of stability was well in the typical range of activation barriers for metathesis reactions.

Scheme 81: Application of **153** as homogenous catalyst in the ring closing olefine metathesis (RCM)



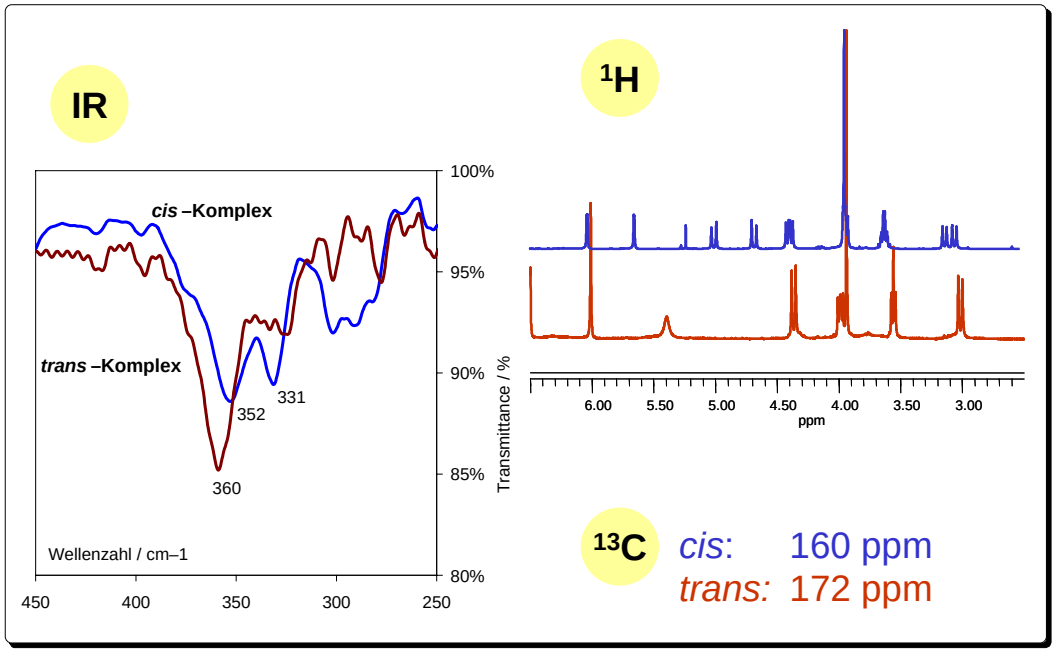
Via transmetallation using supramolecular carbene transfer reagent **134**, and *in situ* deprotonation of imidazolium salt **114** with palladium(II)acetat developed by *Frank*,[144] *trans*- and *cis*-configured palladium-NHC-calix[4]arene-complexes **165** and **84** were synthesized independently.

Scheme 82: Synthesized *trans* und *cis* configured palladium-NHC-calix[4]arene-complexes



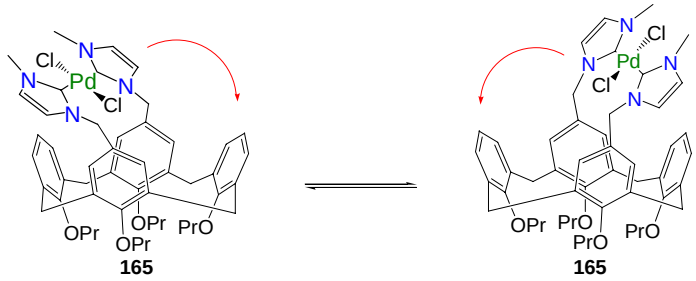
Compared with the yield of the *cis*-complex **84** the yield of the *trans* complex **165** was eight times higher which was explained by the formation of oligomers during the synthesis of **84**. In the subsequent spectroscopic characterization the configuration of the complexes was verified by means of characteristically different signals.

Scheme 83: Spectroscopic differences between the *cis* and the *trans* isomer



Additionally a fluxional behaviour in solution of the *trans*-Palladium-NHC-Calix[4]arene-complex **165** could be proved by variable temperature ^{1}H NMR spectroscopy (Scheme 84).

Scheme 84: Fluxional behaviour of the *trans*-palladium-NHC-calix[4]arene-complex **165** in solution

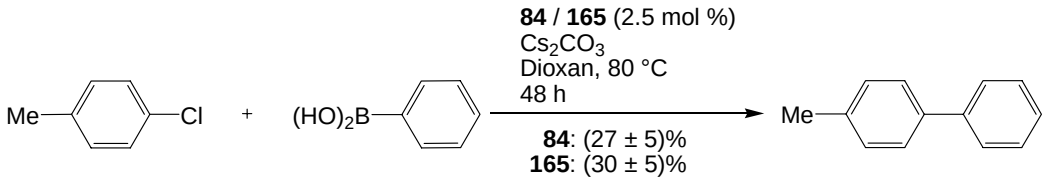


In order to clarify the structure of the *cis*/*trans* isomers **84** and **165** quantum chemical calculations were carried out. Respective minimum structures were determined by geometry optimization using the B3LYP/6-31G(d)+SDD method. Compared with experimental data of other *cis*/*trans* configured analogues the calculated values of significant binding distances and angles were in good agreement. After determination of the energies of the calculated structures an energy difference of 7.7 kcal mol^{-1} between *cis*- and *trans* isomer was found which was explained by the greater steric strain in the *cis* complex. Furthermore, for geometry optimized *cis*/*trans*-isomers on

the level B3LYP/6-31G(d)+SDD chemical shifts of the carbene carbon signal were calculated by means of quantum chemical calculations, using the B3LYP/3-21G method. Compared to experimental data, the calculated values differed only slightly and basically confirmed the experimentally observed upfield shift of the $C_{carbene}$-signal of the *cis*-complex **84** relativ to the $C_{carbene}$-signal of the *trans*-Complex **165**.

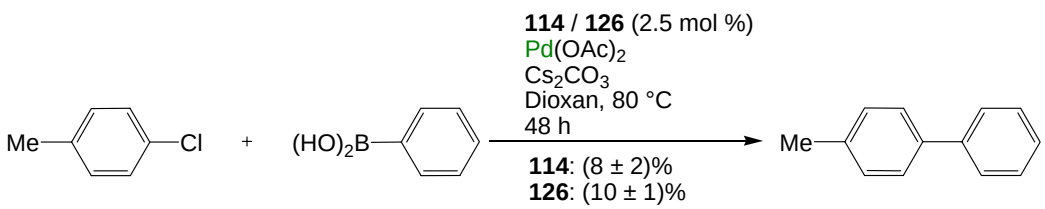
In the application of the *cis*- and *trans*-isomeric complexes **84** and **165** as homogeneous catalysts in the *Suzuki Miyaura* reaction of 4-chloro toluene with benzene boronic acid to yield 4-methyl biphenyl (Scheme 85) both complexes showed independent from their geometry the same catalytic activity.

Scheme 85: Catalytic activity of *cis/trans*-isomers in the *Suzuki Miyaura* reaction of 4-chloro toluene with benzene boronic acid to yield 4-methyl biphenyl



As a reason for the missing influence of the configuration on the catalytic activity it was assumed that both isomers develop the same catalytically active species which is supposed to be a *mono* NHC ligated palladium complex. After exclusion of a possible preceding *cis*→*trans*-isomerization of the *cis*-palladium-NHC-complex **84** it was likely that the active species was formed *via* direct dissociation of a carbene fragment. Compared with in situ systems which were also tested as catalysts systems in the *Suzuki Miyaura* reaction of 4-chloro toluene with benzene boronic acid to yield 4-methyl biphenyl (Scheme 86) the isolated complexes **84** and **165** showed a three times higher catalytic activity.

Scheme 86: Catalytic activity of the *in situ* systems in the *Suzuki Miyaura* reaction of 4-chloro toluene with benzene boronic acid to yield 4-methyl biphenyl



The thesis that a *mono*-NHC-ligated palladium-NHC-complex is formed as active species in the catalytic process was proved additionally by the fact that the imidazolium salts **114** and **126** performed equally in the used *in situ* systems.

4.2.3. Conclusion

Imidazolium functions can be built up both at benzenes and at the *upper rim* of calix[4]arenes. In doing so, number and position of the imidazolium substituents can be varied directly. Silver-NHC-calix[4]arene-complexes can easily be synthesized from different imidazolium substituted calix[4]arenes and used as supramolecular carbene transfer reagents in the silver-NHC-complex mediated transmetallation. Using this method, transitionmetal-NHC-calixaren-complexes with different coordination geometries are accessible. Owing to additional supramolecular interactions a synthesized *mono*-NHC-ligated ruthenium-NHC-calix[4]arene-complex with a *hapto* bound aromatic ligand is too stable to generate a catalytic active species in the ring closing olefine metathesis. *Cis/trans*-isomeric palladium-NHC-complexes can be synthesized independently. They are inert concerning *cis*→*trans*-isomerization when applied as homogenous catalysts in the *Suzuki-Miyaura* reaction of 4-chlor toluene and develop both the same catalytically active species which is supposed to be a *mono*-NHC-ligated Palladium-NHC-Complex. Compared with corresponding *in situ* systems, both isolated complexes exhibit independently of their configuration the same three times higher catalytic activity

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Vorbemerkungen

5.1.1. Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen in Zusammenhang mit metallorganischen Verbindungen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Anwendung der Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon in der Reinheitsstufe 4.6 (entspricht 99.996%) der Fa. MTI. Die Vakuumanlage war über eine Kühlfalle an eine zweistufige Drehschieberpumpe (Vacuubrand RD4, 4.3 m^3/h) angeschlossen und erreichte ein Endvakuum von 10^{-3} mbar. Das Trocknen von Lösungsmitteln erfolgte nach Standardmethoden.[234] Zur dünnschichtchromatographischen Reaktionsverfolgung wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien der Fa. Macherey-Nagel (Alugram® Sil G/UV$_{254}$) und Merck (Kieselgel 60 F$_{254}$) verwendet. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung. Bei den säulenchromatographischen Trennungen kamen Glassäulen unterschiedlicher Dimensionen zum Einsatz. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Korngröße 70–400 mesh) der Fa. Merck verwendet. Alle zur Synthese verwendeten Chemikalien und Reagenzien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lediglich *cis*-[Pt(MeCN)$_2$Cl$_2$] wurde nach Literaturvorschrift[235] dargestellt.

5.1.2. Analysenmethoden

^{1}H NMR-Spektroskopie	Bruker, DRX 400 (400.13 MHz) Bruker, DRX 500 (500.14 MHz)
^{13}C NMR Spektroskopie	Bruker, DRX 400 (100.62 MHz) Bruker, DRX 500 (125.77 MHz)
IR-Spektroskopie	Bruker, IFS 113 v
EI-/CI-MS	Finnigan MAT, SSQ-7000
FAB-MS	Finnigan MAT, TSQ-7000

MALDI-TOF	Bruker, Daltonics Reflex III
Schmelzpunkt	Büchi, Melting Point B540
Elementaranalyse	Heraeus, CHN-O-Rapid

NMR: Alle Angaben zur chemischen Verschiebung beziehen sich auf die δ-Skala (ppm), die Auswertung erfolgte nach 1. Ordnung. Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, am NMR-Spektrometer DRX 400 bei einer Temperatur von 300 K durchgeführt. Als interner Standard für die ^{1}H NMR-Spektren wurde bei Messungen in $CDCl_3$, MeOD-d_4, und DMSO-d_6 Tetramethylsilan (TMS, ppm = 0.00) verwendet. Im Falle der ^{13}C NMR-Spektren beziehen sich die Daten auf das Lösungsmittel [δ_C ($CDCl_3$) = 77.00 ppm, δ_C (MeOD-d_4 = 49.30 ppm, δ_C (DMSO-d_6) = 39.70 ppm]. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Alle ^{13}C NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, bs = breites Singulett. Zur genaueren Charakterisierung wurden zusätzlich H/H-Korrelations-, C/H-Korrelations-, DEPT135-, sowie in ausgewählten Fällen ROESY-, NOESY- und HMBC-Spektren aufgenommen.

IR: Die Intensitäten der IR-Banden wurden wie folgt gekennzeichnet: s = stark, m = mittel, w = schwach.

Massenspektren: MALDI-TOF, FAB-, CI- und EI-Spektren wurden in der Sektion Massenspektrometrie aufgenommen. Als Matrix für MALDI-TOF wurde DHB (Dihydroxybenzoat), für FAB-MS *m*-Nitrobenzylalkohol verwendet. In allen Fällen stimmt das beobachtete Isotopenmuster mit dem theoretisch berechneten überein. **Schmelzpunkte:** Sämtliche Werte sind unkorrigiert.

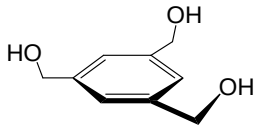
Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden in der Sektion Analytik durchgeführt. Im Vergleich zu den berechneten Werten der Elementaranalyse, erhält man bei der Messung von Calixarenen oft einen kleineren prozentualen Anteil an Kohlenstoff und Stickstoff. Dieses literaturbekannte[236] Problem beruht auf dem

Einschlussverhalten dieser Verbindungen, welchem durch Berücksichtigung von Lösungsmittelmolekülen bei der Berechnung der prozentualen Verteilung Rechnung getragen wurde. In diesen Fällen wurden die Lösungsmittelspuren auch in den NMR- und zum Teil auch in den Massenspektren nachgewiesen.

5.2. Synthese Azolium-Substituierter Benzole

5.2.1. 1,3,5-substituierte Benzole

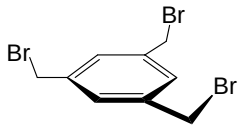
5.2.1.1. 1,3,5-*Tris*(hydroxymethyl)benzol (97)



Durchführung: Unter Argon wurde $LiAlH_4$ (5.00 g, 132 mmol) in abs. THF (50 mL) bei RT suspendiert. Anschließend tropfte man 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretrimethylester (10.0 g, 39.7 mmol) gelöst in abs. THF (100 mL) langsam zu und erhitzte danach 5 h unter Rückfluss. Die Hydrolyse erfolgte unter Kühlung im Eisbad durch Zugabe von H_2O (5 mL), NaOH (5 mL, 15%-ig) und nochmals H_2O (15 mL). Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und mehrmals mit THF extrahiert. Die Extrakte wurden mit der Mutterlauge vereinigt und anschließend eingeengt. Es fiel ein gelblicher Feststoff aus, der nach Trocknen im Ölpumpenvakuum aus Ethylacetat umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 6.23g (36.9 mmol, 93%; Lit.: [237] 97%). **Schmp.:** 77–78 °C (Lit.:[237] 74–75 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, MeOD-d_4): δ_H = 4.65 (s, 6 H, CH_2OH), 7.29 (s, 3 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, MeOD-d_4): δ_C = 65.47 (*C*H_2OH), 125.79, 143.35 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3410 (s) (O–H); 2920 (s), 2862 (s) (C–H); 1663 (m), 1605 (m); 1448 (m) (C–H); 1073 (s) (C–O); 850 (w) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (CI): ber. für $C_9H_{11}O_2$: 151.1; gef.: m/z = 151 $[M - OH]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_9H_{12}O_3$ (168.19): C, 64.27%; H, 7.19%; gef.: C, 64.41%; H, 7.22%.

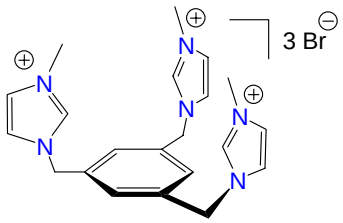
5.2.1.2. 1,3,5-*Tris*(brommethyl)benzol (98)



Durchführung: Die Lösung von1,3,5-*Tris*(hydroxymethyl)benzol (2.00 g 11.9 mmol) in HBr (55.5 mL 33%-ig in Essigsäure) wurde 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von H_2O und Abstumpfen der Lösung auf pH 6 mittels Na_2CO_3 fiel das farblose Produkt aus.

Ausbeute: 3.25 g (9.11 mmol, 77%; Lit.: [237] 90%). **Schmp.:** 95–98 °C (Lit.: [237] 91–94 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 4.45 (s, 6 H, CH_2Br), 7.35 (s, 3 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 2.12 (*C*H_2Br), 129.54, 139.06 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w) (Ar–H); 2971 (w), 1577 (m) (C=C); 1454 (m), 1436 (m) (C–H); 1212 (s); 581 (s) (C–Br) cm^{-1}. **MS** (CI): ber. für $C_9H_9Br_2$: 276.9; gef.: m/z = 277 $[M - Br]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_9H_9Br_3$ (197.07): C, 30.29%; H, 2.54%; gef.: C, 30.18%; H, 2.65%.

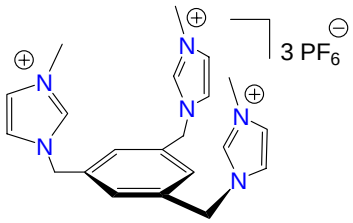
5.2.1.3. 1,3,5-*Tris*[(3-methylimidazolio)methyl]benzol (102)



Durchführung: Nach Lösen von 1,3,5-*Tris*(brommethyl)benzol (2.00 g, 5.60 mmol) und 1-Methylimidazol (1.50 mL, 18.9 mmol) in $CHCl_3$ (80 mL) wurde 4 d unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt, die Mutterlauge eingeengt und der dabei anfallende feste Rückstand zusammen mit dem Niederschlag 3 h mit siedendem Et_2O digeriert. Das farblose Produkt trocknete man im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 3.00 g (4.97 mmol, 89%). **Schmp.:** 235–240 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, MeOD-d_4): δ_H = 4.01 (s, 9 H, NCH_3), 5.57 (s, 6 H, ArCH_2Im), 7.64 (s, 3 H, ImH), 7.74 (s, 3 H, ArH), 7.76 (s, 3 H, ImH), 9.23 (s, 3 H, ImH) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, MeOD-d_4): δ_C = 37.19 (NCH$_3$), 53.47 (ArCH$_2$Im), 124.14, 125.63 (ImC), 131.29, 137.85 (ArC), 138.67 (ImC) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3470 (s), 3077 (s), 3055 (s), 3008 (s) (NR_4^+); 2856 (s) (C–H); 1573 (m), 1556 (m) (C=C); 1446 (m), 1373 (m) (C–H); 1157 (s); 621 (m) cm^{-1}. **C-H-N**: ber. für $C_{21}H_{27}N_6Br_3$ (603.19): C, 41.82%; H, 4.51%; N, 13.93%; ber. für $C_{21}H_{27}N_6Br_3 \times 1.8\ H_2O$ (635.62): C, 39.68%; H, 4.85%; N, 13.22%; gef.: C, 39.92%; H, 4.73%; N 12.92%.

5.2.1.4. 1,3,5-*Tris*[(3-methylimidazolio)methyl]benzol

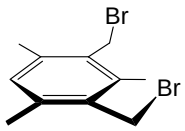


Durchführung: Nach Lösen von 1,3,5-*Tris*[(3–methylimidazolio)methyl]benzol (600 mg, 1.00 mmol) in H_2O (3 mL) tropfte man eine ges. Lösung von NH_4PF_6 (3 mL) hinzu, wobei ein bräunlicher Feststoff ausfiel, welcher abgetrennt und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 670 mg (0.84 mmol, 84%). **Schmp.:** 165–168 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ_H = 3.85 (s, 9 H, NCH_3), 5.39 (s, 6 H, ArCH_2Im), 7.41, (s, 3 H, ArH), 7.64 (s, 3 H, ImH), 7.67 (s, 3 H, ImH), 9.08 (s, 3 H, ImH) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, DMSO-d_6): δ_C = 36.09 (NCH$_3$), 51.58 (ArCH$_2$Im), 122.48, 124.27 (ImC), 128.76, 136.38 (ArC), 136.91 (ImC) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3182 (w) (NR_4^+); 2923 (w), 2853 (w) (C–H); 1585 (m) (C=C); 1448 (m); 1429 (m) (C–H); 1159 (m); 828 (s); 556 (s) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{21}H_{27}N_6F_{12}P_2$: 653.2; gef.: m/z = 653.1 $[M - PF_6]^+$.

5.2.2. 1,3- und 1,3,5-substituierte Mesitylene

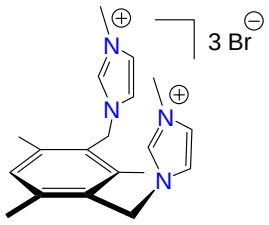
5.2.2.1. 1,3-*Bis*(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol



Durchführung: Mesitylen (8.25 g, 9.54 mL, 68.6 mmol) und Paraformaldehyd (4.23 g, 140 mmol) wurden mit Eisessig (103 mL) versetzt. Nach schneller Zugabe von HBr (30 mL 33%-ig in Essigsäure) erhitzte man 8 h unter Rückfluss auf 80 °C und kontrollierte die Reaktion mittels DC (CH/EE 100:1). Nach Abkühlen über Nacht wurde die erkaltete Lösung in Wasser (100 mL) gegossen und mittels Na_2CO_3 auf einen pH von 5 eingestellt. Das ausgefallene farblose Produkt wurde abgetrennt, nach mehrmaligem Waschen mit Wasser im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute: 19.2 g (62.7 mmol, 91%; Lit.: [238] 95%). **Schmp.:** 133–134 °C (Lit.:[238] 133 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 2.38. (s, 6 H, ArCH_3), 2.44 (s, 3 H, ArCH_3), 4.56 (s, 4 H, CH_2Br), 6.90 (s, 1 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 14.65 (Ar*C*H$_3$), 19.45 (Ar*C*H$_3$), 29.74 (*C*H$_2$Br), 130.68, 132.56, 137.15, 138.03 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3041 (w) (Ar–H); 2976 (m), 2948 (m), 2858 (w) (C–H); 1593 (m), 1565 (m) (C=C); 1441 (m), 1374 (m) (C–H); 1201 (s); 866 (m), 804 (m) (Ar–H); 577 (s) (C–Br) cm^{-1}. **MS** (CI): ber. für $C_{11}H_{14}Br$: 225.0; gef.: m/z = 225 $[M - Br]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{11}H_{14}Br_2$ (306.04): C, 43.17%; H, 4.61%; gef.: C, 43.23%; H, 4.67%.

5.2.2.2. 1,3-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl] 2,4,5-trimethylbenzol

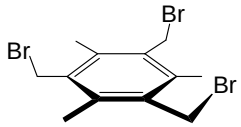


Durchführung: Nach Lösen von 1,3-*Bis*(brommethyl)-2,4,5-trimethylbenzol (3.00 g, 9.80 mmol) und 1-Methylimidazol (1.71 mL, 21.6 mmol) in $CHCl_3$ (20 mL) wurde 4 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der anfallende

Niederschlag 4 h mit siedendem Et_2O (30 mL) digeriert und nach Abziehen des Ethers das farblose hygroskopische Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.03 g (6.44 mmol, 66%). **Schmp.:** 263–265 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, MeOD-d_4): δ_H = 2.37 (s, 3 H, ArCH_3), 2.42 (s, 6 H, ArCH_3), 3.97 (s, 6 H, NCH_3), 5.59 (s, 4 H, ArCH_2Im), 7.28 (s, 1 H, Ar*H*), 7.58 (t, *J* = 1.9 Hz, 2 H, Im*H*), 7.65 (t, *J* = 1.8 Hz, 2 H, Im*H*), 8.82 (s, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, MeOD-d_4): δ_C = 16.17, 20.05 (ArCH$_3$) 36.81 (N*C*H$_3$), 53.74 (Ar*C*H$_2$Im), 123.41, 125.31 (Im*C*), 129.38, 133.07 (Ar*C*) 137.46 (Im*C*), 140.55 141.98 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 (s), 3141 (s), 3033 (s) (NR_4^+); 1573 (m), 1568 (m) (C=C); 1457 (m), 1422 (m), 1384 (m) (C–H); 1155 (s); 750 (m); 618 (s) cm^{-1}. **MS** (CI): ber. für $C_{15}H_{20}N_2Br$: 307.1; gef.: m/z = 307 [M – ImBr]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{19}H_{26}N_4Br_2$ (470.25): C, 48.53%; H, 5.57%; N, 11.91%;gef.: C, 48.34%; H, 5.63%; N 11.90%.

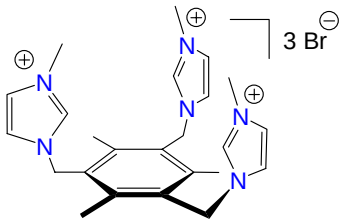
5.2.2.3. 1,3,5-*Tris*(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (99)



Durchführung: Mesitylen (12.0 g, 14.4 mL, 100 mmol) und Paraformaldehyd (10.0 g, 330 mmol) wurden mit Eisessig (50 mL) versetzt. Nach schneller Zugabe von HBr (70 mL, 33%-ig in Essigsäure) erhitzte man 4 d unter Rückfluss auf 120 °C und kontrollierte die Reaktion mittels DC (CH/EE 100:1). Zum Abbruch der Reaktion wurde die heiße Lösung auf Eis (100 g) gegossen. Das ausgefallene Produkt wurde nach mehrmaligem Waschen mit Wasser im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute: 37.9 g (94.9 mmol, 95%; Lit.:[238] 91%). **Schmp.:** 170–177 °C (Lit.:[238] 186 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 2.46 (s, 9 H, ArCH_3), 4.57 (s, 6 H, CH_2Br) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 15.37 (Ar*C*H$_3$), 29.86 (*C*H$_2$Br), 133.28, 137.89 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3042 (w), 2920 (w) (C–H); 1564 (w) (C=C); 1445 (m), 1375 (m) (C–H); 1204 (s); 672 (s) (C–Br) cm^{-1}. **MS** (FAB; Matrix: 3–NBA): ber. für $C_{12}H_{15}Br_2$: 318.9 gef.: m/z = 319.0 [M – Br]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{12}H_{15}Br_3$ (398.96): C, 36.13%; H, 3.79%; ber. für $C_{12}H_{15}Br_3$ × 0.7 H_3CCOOH (441.00): C, 36.50%; H, 4.07%; gef.: C, 36.51%; H, 3.85%.

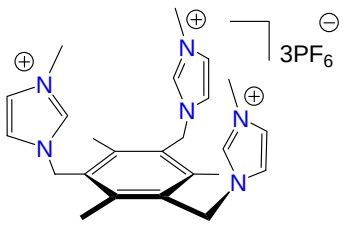
5.2.2.4. 1,3,5-*Tris*[(3-methylimidazolio)methyl]-2,4,6-trimethylbenzol (103)



Durchführung: Zu einer Lösung von 1,3,5-*Tris*(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (2.00 g, 5.01 mmol) in $CHCl_3$ (80 mL) wurde 1-Methylimidazol (1.35 mL, 17.0 mmol) zugegeben und 4 d unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion fiel ein weißes Produkt aus. Reaktionskontrolle erfolgte mittels NMR. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und im Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 2.63 g (4.08 mmol, 81%). **Schmp.**: 286–290 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, MeOD-d_4): δ_H = 2.43 (s, 9 H, ArCH_3), 4.01 (s, 9 H, NCH_3), 5.66 (s, 6 H, ArCH_2Im), 7.66 (t, J = 1.7 Hz, 3 H, Im*H*), 7.77 (t, J = 1.8 Hz, 3 H, Im*H*), 9.14 (s, 3 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, MeOD-d_4): δ_C = 17.27 (Ar*C*H$_3$), 37.22 (N*C*H$_3$), 49.87 (Ar*C*H$_2$Im), 124.04, 125.69 (Im*C*), 130.97 (Ar*C*), 137.91 (Im*C*) 143.54 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3449 (s), 3342 (s), 3100 (s), 3067 (s) (NR_4^+); 1573 (s) (C=C); 1453 (m), 1334 (m) (C–H); 1160 (s); 620 (s) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{24}H_{33}N_6Br_2$: 563.1; gef.: m/z = 563.3 [M – Br]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{24}H_{33}N_6Br_3$ (645.27): C, 44.67%; H, 5.15%; N, 13.02; ber. für $C_{24}H_{33}N_6Br_3 \times 2.1\ H_2O$ (683.10): C, 42.20%; H, 5.49%; N, 12.30; gef.: C, 42.25%; H, 5.36%; N, 12.33.

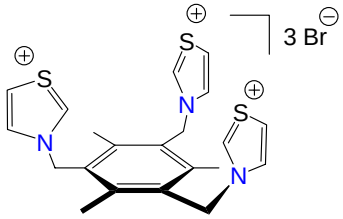
5.2.2.5. 1,3,5-*Tris*[(3-methylimidazolio)methyl]-2,4,6-trimethylbenzol



Durchführung: Nach Lösen von 1,3,5-*Tris*[(3–methylimidazolio)methyl]-2,4,6-trimethylbenzol (1.00 g, 1.55 mmol) in H_2O (3 mL) gab man eine ges. Lösung von NH_4PF_6 (5 mL) hinzu, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel, welcher abgetrennt und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet wurde.

Ausbeute: 970 mg (1.15 mmol, 74%; Lit.:[239] 85%). **Schmp.:** 280–282 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ_H = 2.31 (s, 9 H, CH_3), 3.82 (s, 9 H, NCH_3), 5.54 (s, 6 H, ArCH_2Im), 7.61, (s, 3 H, Im*H*), 7.72 (s, 3 H, Im*H*), 8.76 (s, 3 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, DMSO-d_6): δ_C = 16.33 (*C*H_3), 36.05 (N*C*H_3), 47.79 (Ar*C*H_2Im), 122.28, 124.00 (Im*C*), 129.55, (Ar*C*), 136.91 (Im*C*), 141.25 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3165 (w) (NR_4^+); 1575 (w) (C=C); 1486 (w); 1333 (w); 1159 (m); 833 (s); 558 (s) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{24}H_{33}N_6F_{12}P_2$: 695.2; gef.: m/z = 695.2 $[M - PF_6]^+$.

5.2.2.6. 1,3,5-*Tris*(thiazolio)-2,4,6-trimethylbenzol

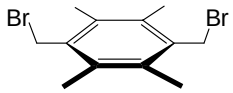


Durchführung: Die Lösung von 1,3,5-*Tris*(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (1.00 g, 2.51 mmol) in $CHCl_3$ (30 mL) wird unter Lichtabschluss mit Thiazol (0.68 mL, 9.53 mL) versetzt und 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird 4 h in heißem Ether digeriert und anschließend das hygroskopische Produkt abgetrennt, im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet und unter Vakuum aufbewahrt.

Ausbeute: 1.32 g (2.02 mmol, 80%). **Schmp.:** 255–260 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ_H = 2.29 (s, 9 H, CH_3), 6.00 (s, 6 H, ArCH_2Thi), 8.38 (m, 3 H, Thi*H*), 8.52 (m, 3 H, Thi*H*), 10.24 (s, 3 H, Thi*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, DMSO-d_6): δ_C = 16.74 (*C*H_3), 53.39 (Ar*C*H_2Im), 127.33, 129.55 (Thi*C*), 159.56 (Thi*C*), 137.12, 142.41 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3015 (s), (NR_4^+); 2961 (s) (C–H); 1606 (w) (C=N); 1550 (m) (C=C); 1448 (m), 1429 (m), 1367 (s), 1299 (s) (C–H); 1127 (s) (C=S); 837 (s); 747 (s) cm^{-1}. **C-H-N:** ber. für $C_{21}H_{24}N_3S_3Br_3$ (654.35): C, 38.55%; H, 3.70%; N, 6.42%; ber. für $C_{21}H_{24}N_3S_3Br_3 \times 3\ H_2O \times 0.2\ Et_2O$ (723.22): C, 36.20%; H, 4.46%; N, 5.81%; gef.: C, 36.47%; H, 4.49%; N, 5.62%.

5.2.3. 1,4-substituierte Durole

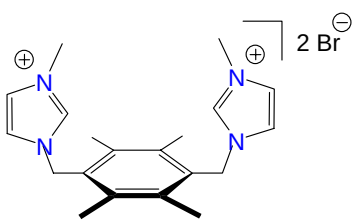
5.2.3.1. 1,4-*Bis*(brommethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol (100)



Durchführung: Durol (8.86 g, 66.0 mmol) und Paraformaldehyd (4.06 g, 130 mmol) wurden mit Eisessig (103 mL) versetzt und HBr (30 mL 33%-ig in Essigsäure) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend bei 120 °C unter Rückfluss gerührt und mittels DC (CH/EE 100:1) kontrolliert. Nachdem nach 3 d noch keine vollständige Umsetzung eintrat, wurde erneut Paraformaldehyd (2.03 g, 65.0 mmol) und HBr (15 mL 33%-ig in Essigsäure) zugegeben und die Mischung über Nacht weiter erhitzt. Zum Abbruch der Reaktion wurde die heiße Lösung auf Wasser (100 mL) gegossen und mit Na_2CO_3 auf einen pH von 5 eingestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgetrennt, im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet und ohne Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 20.2 g (62.6 mmol, 95%; Lit.: [238] 95%). **Schmp.:** 215–218 °C (Lit.: [238] 212 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 3.33 (s, 12 H, ArCH_3), 4.59 (s, 4 H, CH_2Br) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 15.89 (Ar*C*H$_3$), 30.96 (*C*H$_2$Br), 134.05, 134.59 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924 (m) (C–H); 1433 (s), 1387 (s), 1255 (s) (C–H); 1191 (s); 1007 (m); 809 (s); 685 (m); 604 (s), 505 (s) (C–Br) cm^{-1}. **MS** (CI): ber. für $C_{12}H_{18}Br_2$: 321.9; gef.: m/z = 322 $[M]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{12}H_{18}Br_2$ (322.08): C, 44.75%; H, 5.63%; gef.: C, 44.80%; H, 5.50%.

5.2.3.2. 1,4-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-2,3,5,6-tetramethylbenzol (104)



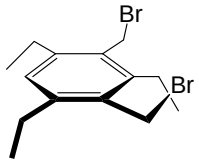
Durchführung: Die Lösung von 1,4-*Bis*(brommethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol (3.18 g, 9.87 mmol) in $CHCl_3$ (55 mL) wurde mit 1-Methylimidazol versetzt und 4 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das bereits vorher

ausgefallene Produkt 4 h in siedendem Et_2O digeriert, anschließend abgetrennt und im Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 4.69 g (9.68 mmol, 98%). **Schmp.:** > 290 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, MeOD-d_4): δ_H = 2.63 (s, 12 H, ArCH_3), 3.98 (s, 6 H, NCH_3), 5.65 (s, 4 H, ArCH_2Im), 7.66, (m, 4 H, Im*H*), 8.88 (s, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, MeOD-d_4): δ_C = 17.21 (Ar*C*H$_3$), 37.09 (N*C*H$_3$), 49.99 (Ar*C*H$_2$Im), 123.90, 125.55 (Im*C*), 132.03 (Ar*C*), 137.50 (Im*C*), 137.76 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3397 (m), 3155 (m), 3124 (m), 3092 (s) (NR_4^+); 2984 (s) (C–H); 1565 (s) (C=C); 1495 (m); 1436 (m), 1412 (m), 1381 (m) (C–H); 1155 (s); 766 (m); 628 (m) cm^{-1}. **MS** (CI): ber. für $C_{16}H_{22}N_2Br$: 321.1; gef.: m/z = 321 [M – ImBr]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{20}H_{28}N_4Br_2$ (484.27): C, 49.60%; H, 5.83%; N, 11.57%; gef.: C, 49.69%; H, 5.85%; N 11.42%.

5.2.4. 1,3- und 1,3,5-substituierte Triethylbenzole

5.2.4.1. 1,3-*Bis*(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol

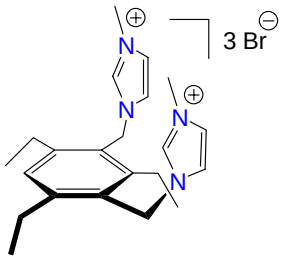


Durchführung: Eine Mischung aus 1,3,5-Triethylbenzol (10 mL, 53.1 mmol) und Paraformaldehyd (10.0 g, 330 mmol) wurde mit Eisessig (30 mL) versetzt. Nach schneller Zugabe von HBr (40 mL 33%-ig in Essigsäure) erhitzte man 3 d unter Rückfluss auf 130 °C und kontrollierte die Reaktion mittels DC (CH/EE: 100:1). Zum Abbruch der Reaktion wurde die heiße Lösung auf Eis (170 g) gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt, die Mutterlauge mit Na_2CO_3 (50 g) neutralisiert und mit CH_2Cl_2 (2 × 200 mL) extrahiert. Nach Vereinen von Niederschlag und Extrakt und mehrmaligem Waschen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung, trocknete man über $MgSO_4$ und engte die Lösung ein. Das dunkelgraue Produkt fiel bei RT aus.

Ausbeute: 17.45 g (50.1 mmol, 94 %). **Schmp.:** 83–85 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.33 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.37 (t, J = 7.6 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 2.81 (q, J = 7.6 Hz, 4 H, CH_2CH_3), 2.97 (q, J = 7.6 Hz, 2 H, CH_2CH_3), 4.63 (s, 4 H,

C*H*$_2$Br), 7.00 (s, 1 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 14.97 (CH_2CH_3), 15.70 (CH_2CH_3), 22.32 (CH_2Br), 25.81, (CH_2CH_3), 28.53 (CH_2CH_3), 127.51, 131.28, 143.38, 144.75 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3002 (w) (Ar–H); 2965 (s), 2931 (s), 2871 (s) (C–H); 1592 (w), 1566 (w) (C=C); 1456 (m) 1430 (m) 1376 (C–H); 1202 (s); 891 (w) (Ar–H); 586 (s) (C–Br) cm^{-1}. **MS** (FAB; Matrix: 3–NBA): ber. für $C_{14}H_{20}Br$: 267.1; gef.: m/z = 267.1 $[M - Br]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{14}H_{20}Br_2$ (348.12): C, 48.30%; H, 5.79%; ber. für $C_{14}H_{20}Br_2 \times 0.2\ CH_2Cl_2$ (365.11): C, 46.71%; H, 5.63%; gef.: C, 46.77%; H, 5.56%.

5.2.4.2. 1,3-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol

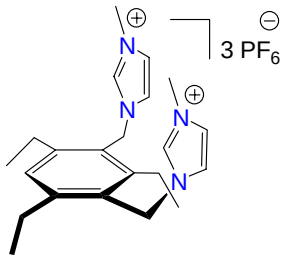


Durchführung: Zur Lösung von 1,3-*Bis*(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol (3.00 g, 8.63 mmol) in $CHCl_3$ (80 mL) wurde 1-Methylimidazol (1.53 mL, 19.2 mmol) zugegeben und 2 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen entstanden zwei Phasen. Es wurde bis zur Trockene eingeengt, wobei ein Feststoff ausfiel. Diesen digerierte man anschließend 4 h mit siedendem Et_2O, bis das farblose Produkt verblieb.

Ausbeute: 3.20 g (6.25mmol, 72%). **Schmp.:** > 70 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, MeOD-d_4): δ_H = 1.08 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.24 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 2.73 (q, J = 7.5 Hz, 4 H, CH_2CH_3), 2.80 (q, J = 7.6 Hz, 2 H, CH_2CH_3), 3.98 (s, 6 H, NCH_3), 5.59 (s, 4 H, $ArCH_2$), 7.36 (s, 1 H, Ar*H*), 7.61 (t, J = 1.9 Hz, 2 H, Im*H*), 7.65 (t, J = 1.8 Hz, 2 H, Im*H*), 8.88 (s, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, MeOD-d_4): δ_C = 15.90 (CH_2CH_3), 16.57 (CH_2CH_3), 24.58 (CH_2CH_3), 27.42 (CH_2CH_3), 37.12 (NCH_3), 48.38 ($ArCH_2Im$) 123.86, 125.62 (Im*C*), 128.11, 130.60, 137.80 (Im*C*), 146.84, 148.86 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3431 (s), 3070 (s), 2971 (s) (NR_4^+); 1570 (m) (C=C); 1465 (m), 1332 (m) (C–H); 1157 (s); 620 (m) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF): ber. für $C_{22}H_{33}N_4Br_2$: 515.1; gef.: m/z = 515 [M +

H]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{22}H_{32}N_4Br_2$ (512.33): C, 51.58%; H, 6.30%; N, 10.94%; gef.: C, 47.80%; H, 6.17%; N, 10.53%.

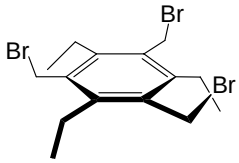
5.2.4.3. 1,3-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol



Durchführung: Nach Lösen von 1,3-*Bis*[(3–methylimidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol (500 mg, 0.98 mmol) in H_2O (10 mL) tropfte man eine ges. NH_4PF_6-Lösung (10 mL) hinzu. Das ausgefallene farblose Produkt wurde abgetrennt und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet.

Ausbeute: 510 mg (0.79 mmol, 81%). **Schmp.:** > 193 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 Hz, DMSO-d_6): δ_H = 0.91 (t, J = 7.2 Hz, 3 H, CH_2CH_3) 1.10 (t, J = 7.2 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 2.61 (q, J = 7.3 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 3.82 (s, 6 H, NCH_3), 5.43 (s, 4 H, $ArCH_2$), 7.24 (s, 1 H, Ar*H*), 7.61 (t, J = 1.9 Hz, 2 H, Im*H*), 7.69 (t, J = 1.8 Hz, 2 H, Im*H*), 8.79 (s, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, DMSO-d_6): δ_C = 15.17 (CH_2CH_3), 16.08 (CH_2CH_3), 22.82 (CH_2CH_3), 25.58 (CH_2CH_3), 36.07 (NCH_3), 122.46, 123.99 (Im*C*), 126.99, 128.43, 136.21 (Im*C*) 145.05, 146.36 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3396 (m), 3177 (m), 2976 (m) (NR_4^+); 1576 (m) (C=C); 1428 (m) (C–H); 1160 (m); 834 (s) (Ar–H); 558 (s) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{22}H_{32}N_4F_6P$: 499.2; gef.: m/z = 499.5 $[M - PF_6]^+$.

5.2.4.4. 1,3,5-*Tris*(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol (101)

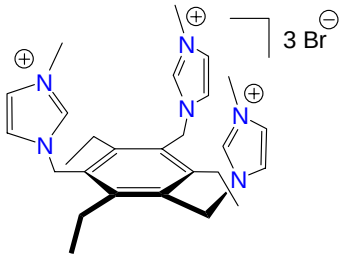


Durchführung: In eine vorgelegte Mischung aus Zink (2.74 g, 41.9 mmol) und Eisessig (50 mL) tropfte man HBr (60 mL 33%-ig in Essigsäure) hinzu und rührte solange, bis eine klare Lösung entstand. Anschließend gab man 1,3,5-Triethylbenzen (5.81 mL, 30.8 mmol), Paraformaldehyd (10.0 g, 333 mmol) und weitere HBr (60 mL

33%-ig in Essigsäure) zu und rührte 4 d bei 90 °C. Nach Abkühlen der Lösung fiel ein farbloser Feststoff aus, der abgetrennt und nach Waschen mit H_2O im Exsikkator getrocknet wurde. Die Mutterlauge wurde erneut auf 90 °C erhitzt und unter Rückfluss 20 h gerührt, wobei nach abermaligem Abkühlen weiteres Produkt ausfiel. Diese Prozedur wurde insgesamt dreimal wiederholt.

Ausbeute: 7.00 g (15.9 mmol, 52%; Lit.:[240] 62%). **Schmp.:** 173–174 °C (Lit.:[240] >150 °C (Zers.)). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.34 (t, J = 7.7 Hz, 9 H, CH_2CH_3), 2.94 (q, J = 7.7 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 4.58 (s, 6 H, CH_2Br) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 15.59 (CH_2CH_3), 22.70 (CH_2CH_3), 28.55 (CH_2Br), 132.60, 144.94 (Ar*C*). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964 (s), 2930 (s), 2905 (s), 2871 (s), (C–H); 1567 (m) (C=C); 1448 (s), 1377 (m), 1330 (m) (C–H); 1200 (s); 580 (s) (C–Br) cm^{-1}. **MS** (CI): ber. für $C_{15}H_{21}Br_2$: 361.0; gef.: m/z = 361 $[M - Br]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{15}H_{21}Br_3$ (441.04): C, 40.85%; H, 4.80%; gef.: C, 40.75%; H, 4.84%.

5.2.4.5. 1,3,5-*Tris*[(3-methylimidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol (105)



Durchführung: In $CHCl_3$ (55 mL) wurde 1,3,5-*Tris*(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol gelöst und mit 1-Methylimidazol (1.08 mL, 13.6 mmol) versetzt. Nach Erhitzten unter Rückfluss für 3 d wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Nacht in heißem Et_2O digeriert. Das hierbei entstandene farblose Produkt wurde abgetrennt und im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet.

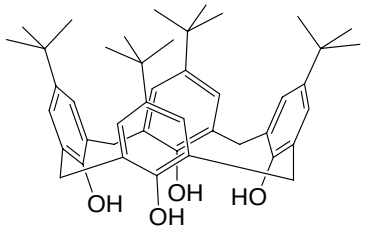
Ausbeute: 3.05 g (4.44 mmol, 98%). **Schmp.:** > 120 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, MeOD-d_4): δ_H = 1.19 (t, J = 7.5 Hz, 9 H, CH_2CH_3), 2.73 (q, J = 7.6 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 4.03 (s, 9 H, NCH_3), 5.61 (s, 6 H, $ArCH_2Im$), 7.67 (t, J = 1.8 Hz, 3 H, Im*H*), 7.87 (t, J = 1.9 Hz, 3 H, Im*H*), 9.32 (s, 3 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, MeOD-d_4): δ_C = 15.91 (CH_2CH_3), 24.71 (CH_2CH_3), 36.98 (NCH_3), 48.48 ($ArCH_2Im$), 124.00, 125.37 (Im*C*), 129.89 (Ar*C*), 137.64 (Im*C*), 149.82 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3072 (m), (NR_4^+); 2971 (m) (C–H); 1626 (C=N); 1570

(m) (C=C); 1496 (w), 1448 (m), 1411 (w), 1382 (w) (C–H); 1159 (s); 754 (m); 619 (m) cm^{-1}.**C-H-N:** ber. für $C_{24}H_{33}N_6Br_3$ (645.27): C, 44.67%; H, 5.15%; N, 13.02;ber. für $C_{27}H_{39}N_6Br_3 \times 2.7\ H_2O$ (693.91): C, 44.06%; H, 6.08%; N, 11.42%; gef.: C, 44.01%; H, 6.05%; N, 11.31%.

5.3. Synthese Imidazolium-Substituierter Calix[4]arene

5.3.1. Ausgangsverbindungen

5.3.1.1. *p-tert*-Butylcalix[4]aren (64)

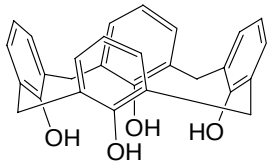


Durchführung: Die Mischung aus *p-tert*-Butylphenol (200 g, 1.33 mol), NaOH (2.40 g, 60.0 mmol) gelöst in H_2O (6.00 mL) und Formaldehydlösung (124 mL, 1.66 mol CH_2O, 37%-ig in Wasser) wurde in einem 4 L Dreihalskolben mit einem KPG-Rührer 15 min bei RT kräftig gerührt. Man erhitzte 2¼ h auf 120 °C und leitete anschließend solange einen kräftigen Argonstrom durch den Kolben, bis das Wasser vollständig ausgetrieben war. Das gelbliche, zäh aufgeschäumte Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen auf RT mit Diphenylether (2.00 L) versetzt und gerührt, bis alles gelöst war. Um letzte Wassermengen auszutreiben, erhitzte man erneut auf 120 °C, wobei weiterhin ein Argonstrom durch den Kolben geleitet wurde (Kontrolle mittels Wasserabscheider). Im Anschluss daran erhitzte man 10 min auf 160 °C, ersetzte das Ölbad durch einen Heizpilz und erhitzte ohne Argonstrom weitere 4 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf RT wurde Ethylacetat (3.00 L) zugefügt, wobei sich sofort ein brauner Niederschlag bildete. Nach Rühren über Nacht, trennte man den Feststoff ab und wusch ihn mit Essigester (2 × 200 mL), konz. Essigsäure (200 mL), Wasser (2 × 100 mL) und Aceton (2 × 100 mL). Das farblose Produkt wurde 2 d bei 190 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 150 g (231 mmol, 69%; Lit.:[124] 61%). **Schmp.:** > 341 °C (Zersetzung); (Lit.:[124] 342–344 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.21 (s, 36 H, *t*Bu), 3.49

(bd, J = 11.4 Hz, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 4.25 (bd, J = 11.1 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 7.05 (s, 8 H, Ar*H*), 10.33 (s, 4 H, O*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 31.40 (C(CH_3)$_3$), 32.63 (ArCH_2Ar), 34.00 (C(CH_3)$_3$), 125.95, 127.70, 144.39, 146.69 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3156 (s) (O–H); 2957 (s), 2905 (m), 2868 (m) (C–H); 1606 (w), 1482 (s) (C=C); 1388 (m), 1363 (s) (–C(CH_3)$_3$); 1236 (w), 1201 (s) (O–H); 1102 (w), 1039 (m) (Ar–O); 871 (m), 782 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{44}H_{56}O_4$: 648.4; gef.: m/z = 648.4 [M]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{44}H_{56}O_4$ (648.92): C, 81.44%; H, 8.70%; ber. für $C_{44}H_{56}O_4 \times 0.4\ H_2O$ (656.13): C, 80.55%; H, 8.73%; gef.: C, 80.58%; H, 8.72%.

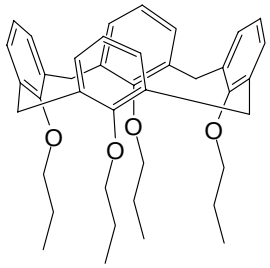
5.3.1.2. Calix[4]aren (86)



Durchführung: *p-tert*-Butylcalix[4]aren (58.1 g, 89.7 mmol) und Phenol (39.3 g, 417 mmol) wurden mit abs. Toluol (322 mL) unter Feuchtigkeitsausschluss versetzt. Nach portionsweiser Zugabe von $AlCl_3$ (118 g, 900 mmol) rührte man 4 h bei RT. Dabei trat schon nach kurzer Zeit eine intensive orange-rote Färbung ein. Man hydrolysierte mit 1 N HCl (1.80 L), gab weiteres Toluol (322 mL) zu und rührte über Nacht. Die organische Phase wurde abgetrennt und fast zur Trockene eingeengt. Durch Zusatz von MeOH fiel das farblose Produkt aus, welches aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 32.5 g (76.6 mmol, 85%; Lit.:[154] 78%). **Schmp.:** 312–315 °C (Lit.:[154] 313–315 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 3.54 (bs, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 4.24 (bs, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 6.72 (t, J = 7.5 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.04 (d, J = 7.6 Hz, 8 H, Ar*H*), 10.18 (s, 4 H, O*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 31.71 (ArCH_2Ar), 122.23, 128.25, 128.97, 148.79 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3410 (s) (O–H); 2934 (s), 2866 (s) (C–H); 1591 (m) (C=C); 1467 (s), 1447 (s) (C–H); 1412 (m), 1378 (m), 1243 (m), 1197 (m) (O–H); 1144 (m), 1076 (w) (Ar–O); 750 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{28}H_{24}O_4$: 424.2; gef.: m/z = 424.2 [M$^+$]. **C-H-N:** ber. für $C_{28}H_{24}O_4$ (424.49): C, 79.23%; H, 5.70%; ber. für $C_{28}H_{24}O_4 \times 0.3$ $CHCl_3$ (460.31): C, 73.84%; H, 5.32%; gef.: C, 73.95%; H, 5.43%.

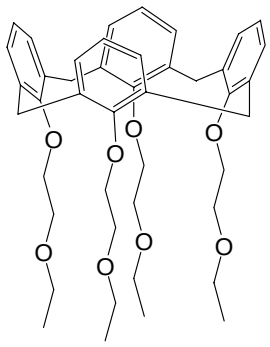
5.3.1.3. 25,26,27,28-Tetrapropoxycalix[4]aren (106)



Durchführung: Unter Schutzgas wurde NaH (17.0 g, 425 mmol, 60%-ig in Öl) portionsweise mit abs. Ether (3 × 50.0 mL) gewaschen. Nach Abpipettieren des Ethers gab man zuerst DMF (228 mL) und anschließend unter Rühren Calix[4]aren (15.3 g, 35.9 mmol) hinzu. Die Suspension wurde 1 h bei RT gerührt, bevor man langsam 1-Iodpropan (35.1 mL, 360 mmol) zutropfte. Während dieses Prozesses wurde bei zu starker Wärmeentwicklung mit Wasser gekühlt. Die entstandene dickflüssige Mischung wurde mit DMF (100 mL) verdünnt und 2 d bei RT gerührt, bevor man die Reaktion mit 2 N Salzsäure (800 mL) abbrach. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, nacheinander mit Salzsäure, Wasser und Methanol gewaschen und anschließend aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 6.58 g (11.1 mmol, 30%; Lit.:[241] 75%). **Schmp.:** 198 °C (Lit.:[241] 197 – 199 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.99 (t, J = 7.5 Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.92 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.14 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.84 (t, J = 7.5 Hz, 8 H, OCH_2), 4.45 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.59 (m, 12 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.32 (CH_2CH_3), 23.42 (CH_2CH_3), 30.99 ($ArCH_2Ar$), 76.66 (OCH_2), 121.85, 128.10, 135.13, 156.59 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 3018 (w) (Ar–H); 2962 (s), 2930 (s), 2873 (s) (C–H); 1586 (m) (C=C); 1457 (s), 1383 (m), 1291 (m) (C–H); 1244 (m), 1208 (s), 1191 (s), 1087 (m), 1008 (s) (Ar–O–C); 761 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{28}H_{24}O_4Na$: 615.3; gef.: m/z = 615.5 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{40}H_{48}O_4$ (592.81): C, 81.04%; H, 8.16%; gef.: C, 81.01%; H, 8.13%.

5.3.1.4. 25,26,27,28-Tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (129)

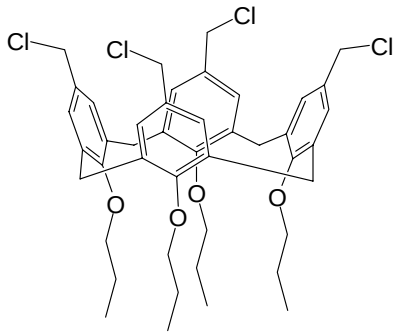


Durchführung: Unter Schutzgas wurde NaH (2.00 g, 50.0 mmol, 60%-ig in Öl) mit abs. Hexan gewaschen und anschließend in abs. DMF (200 mL) suspendiert. Nach Zugabe von Calix[4]aren (4.24 g, 0.01 mol) rührte man die Mischung 10 min. bei RT, bevor man 1-Bromethoxyethylether (5.00 mL, 44.0 mmol) zugab und 2 h auf 80 °C erhitzte. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert der Rückstand mit EtOAc (200 mL) und H_2O (200 mL) versetzt und über Nacht gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde mit H_2O (2 × 100 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Nach Behandeln des verbleibenden Rückstandes mit Hexan fiel das Rohprodukt aus, welches aus MeOH umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 3.81 g (5.34 mmol, 53%; Lit.:[167] 72%). **Schmp.:** 123 °C (Lit.:[167] 115–116 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.13 (t, J = 6.9 Hz, 12 H, CH_2CH_3), 3.07 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.47 (q, J = 7.0 Hz, 8 H, OCH_2), 3.78 (t, J = 5.8 Hz, 8 H, OCH_2), 4.04 (t, J = 5.8 Hz, 8 H, OCH_2), 4.43 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.51 (m, 12 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 15.27 (CH_2CH_3), 30.84 ($ArCH_2Ar$), 66.32, 69.65, 73.11 (OCH_2), 122.13, 128.14, 135.02, 156.33 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w) (Ar–H); 2973 (s), 2864 (s) (C–H); 1587 (m) (C=C); 1467 (s), 1450 (s) 1384 (m), 1352 (m), 1321 (w), 1295 (m) (C–H); 1245 (s), 1196 (s) (Ar–O–C); 1122 (s), 1088 (s) (C–O–C); 1064 (s) (Ar–O–C); 1006 (s); 838 (m), 760 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{44}H_{56}O_8Na$: 735.4; gef.: m/z = 735.8 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{44}H_{56}O_8$ (712.92): C, 74.13%; H, 7.92%; ber. für $C_{44}H_{56}O_8$ × 0.2 MeOH (719.33): C, 73.80%; H, 7.96%; gef.: C, 73.76%; H, 7.68%.

5.3.2. Vollständig funktionalisierte Calix[4]arene

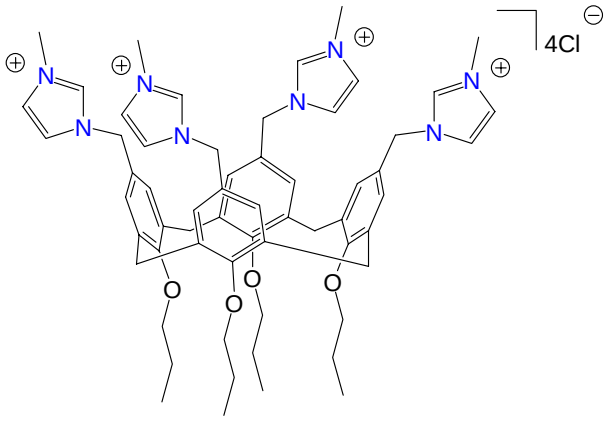
5.3.2.1. 5,11,17,23-*Tetrakis*(chlormethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren (107)



Durchführung: In Dioxan (600 ml) wurde 25,26,27,28-Tetrapropoxycalix[4]aren (10.0 g, 16.9 mmol) suspendiert. Nach Zugabe von Paraformaldehyd (10.2 g, 339 mmol), Eisessig (53.9 mL), konz. HCl (111 mL) und 85%-iger Phosphorsäure (102 mL) erhitzte man 4 d auf 100 °C. Im Anschluss goss man das Reaktionsgemisch auf Eiswasser und trennte den ausgefallenen Niederschlag ab. Das farblose Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Säulendurchmesser: 3.50 cm; Säulenlänge: 60.0 cm; über Kieselgel, 70–230 mesh, 120 g; Laufmittel: EE/*n*–Hexan 1:7) gereinigt.

Ausbeute: 279 mg (3.55 mmol, 21%; Lit.:[157] 85%). **Schmp.:** 210 °C (Lit.:[242] 222–224 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.91 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.14 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.84 (t, J = 7.5 Hz, 8 H, OCH_2), 4.29 (s, 8 H, CH_2Cl), 4.41 (d, J = 13.3 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.65 (s, 8 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.22 (CH_2CH_3), 23.17 (CH_2CH_3), 30.87 ($ArCH_2Ar$), 46.59 (CH_2Cl), 76.89 (OCH_2), 128.55, 130.90, 135.09, 156.75 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2956 (s), 2924 (s), 2855 (s) (C–H); 1605 (m) (C=C); 1463 (s), 1381 (m), 1298 (m), 1260 (m) (C–H); 1214 (m), 1144 (m), 1065 (w), 1036 (m) (Ar–O–C); 887 (m), 705 (m) (Ar–H), 673 (m) (C–Cl) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{44}H_{52}O_4Cl_4Na$: 807.3; gef.: m/z = 807.3 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{44}H_{52}O_4Cl_4$ (786.70): C, 67.18%; H, 6.66%; ber. für $C_{44}H_{52}O_4Cl_4 \times 1$ Hexan (872.88): C, 68.80%; H, 7.62%; gef.: C, 68.91%; H, 7.42%.

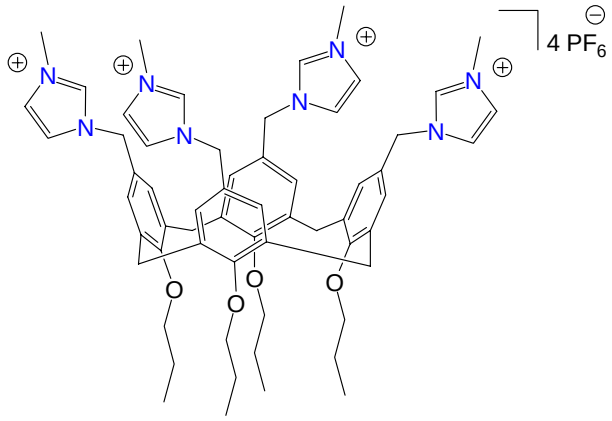
5.3.2.2. 5,11,17,23-*Tetrakis*[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (108)



Durchführung: Zur Lösung von 5,11,17,23-*Tetrakis*(chlormethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (1.00 g, 1.27 mmol) in $CHCl_3$ (20 mL) gab man 1-Methylimidazol (580 mg, 7.08 mmol, 0.56 mL) und erhitzte 2 d unter Rückfluss. Nach Abziehen des Lösungsmittels digerierte man den entstandenen Rückstand 4 h in heißem Et_2O (30 mL), wobei das farblose Produkt ausfiel.

Ausbeute: 1.17 g (1.05 mmol, 83%; Lit.:[242] 87%). **Schmp.:** 180 °C (Lit.:[242] 194 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, MeOD-d_4): δ_H = 1.06 (t, J = 7.3 Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.98 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.31 (d, J = 12.9 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.92 (t, J = 7.5 Hz, 8 H, OCH_2), 3.99 (s, 12 H, NCH_3), 4.52 (d, J = 12.9 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 5.25 (s, 8 H, $ArCH_2Im$), 6.94 (s, 8 H, Ar*H*), 7.57 (s, 3 H, Im*H*), 7.63 (s, 4 H, Im*H*), 9.14 (s, 3 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, MeOD-d_4): δ_C = 11.00 (CH_2CH_3), 24.69 (CH_2CH_3), 31.92 ($ArCH_2Ar$), 36.91 (NCH_3), 54.22 ($ArCH_2Im$), 78.53 (OCH_2), 123.72, 125.33 (Im*C*), 129.23, 130.74, 137.43 (Ar*C*) 138.01 (Im*C*), 158.91 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3412 (s); 3142 (m), 3073 (m) (Ar–H), 2961 (s), 2929 (s), 2873 (s) (C–H); 1627 (m) (C=N); 1569 (m) (C=C); 1465 (m), 1384 (w), 1357 (w), 1288 (w) (C–H); 1225 (m), 1163 (s), 1067 (w), 1040 (w), 1008 (m) (Ar–O–C); 756 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **C-H-N:** ber. für $C_{60}H_{76}N_8O_4Cl_4$ (1115.12): C, 64.63%; H, 6.87%; N, 10.05%; ber. für $C_{60}H_{76}N_8O_4Cl_4 \times 7.3\ H_2O \times 0.6\ Et_2O$ (1292.09): C, 58.05%; H, 7.54%; N, 8.68%; gef.: C, 57.90%; H, 7.28%; N, 8.54%.

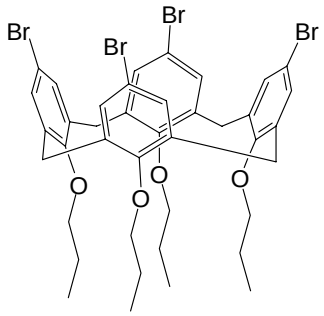
5.3.2.3. 5,11,17,23-*Tetrakis*[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren



Durchführung: Nach Lösen von 5,11,17,23-*Tetrakis*[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (780 mg, 0.50 mmol) in H_2O (10 mL) tropfte man eine ges. NH_4PF_6-Lösung (10 mL) hinzu. Das ausgefallene farblose Produkt wurde abgetrennt und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet.

Ausbeute: 640 mg (0.41 mmol, 82%). **Schmp.:** > 200 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ_H = 0.96 (t, J = 7.5 Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.87 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.22 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.81 (t, J = 7.3 Hz, 8 H, OCH_2), 3.86 (s, 12 H, NCH_3), 4.41 (d, J = 13.3 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 5.03 (s, 8 H, $ArCH_2Im$), 6.80 (s, 8 H, Ar*H*), 7.47 (s, 4 H, Im*H*), 7.69 (s, 4 H, Im*H*), 9.03 (s, 4 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, DMSO-d_6): δ_C = 10.24 (CH_2CH_3), 22.90 (CH_2CH_3), 30.31 ($ArCH_2Ar$), 36.06 (NCH_3), 52.12 ($ArCH_2Im$), 76.74 (OCH_2), 122.00, 124.15 (Im*C*), 127.89, 128.93, 135.30 (Ar*C*), 136.35 (Im*C*), 156.86 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966 (m), 2934 (m), 2878 (m) (C–H); 1577 (m) (C=C); 1462 (m), 1389 (w), 1358 (w) 1290 (m), (C–H); 1228 (m), 1166 (m), 1109 (w), 1067 (w) 1039 (w) (Ar–O–C); 834 (s), (Ar–H), 558 (s) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{60}H_{76}O_4N_8P_3F_{18}$: 1407.5; gef.: m/z = 1407.4 $[M - PF_6]^+$.

5.3.2.4. 5,11,17,23-Tetrabrom-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (109)

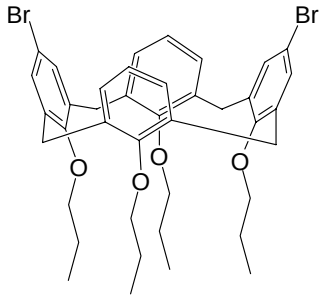


Durchführung: Zur Lösung von 25,26,27,28-Tetrapropoxycalix[4]aren (18.2 g, 30.7 mmol) in Ethyl-methylketon (734 mL) gab man NBS (80.1 g, 450 mmol) und rührte 3 d bei RT. Nach Abbruch mit 39%-iger $NaHSO_3$-Lösung (587 mL) wurde der Kolbeninhalt zur Trockene eingeengt, Wasser (200 mL) zugegeben und mit $CHCl_3$ (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und danach erneut eingeengt. Das hierbei ausgefallene Produkt wurde nach Lösen in $CHCl_3$ über Kieselgel filtriert und anschließend aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 23.6 g (26.0 mmol, 85%; Lit.:[243] 77%). **Schmp.:** 275 °C (Lit.:[243] 181–183 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.97 (t, J = 7.5 Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.87 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.08 (d, J = 13.6 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.80 (t, J = 7.5 Hz, 8 H, OCH_2), 4.35 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.80 (s, 8 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.18 (CH_2CH_3), 23.04 (CH_2CH_3), 30.70 ($ArCH_2Ar$), 76.97 (OCH_2), 115.10, 130.95, 136.41, 155.51 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962 (s), 2930 (s), 2872 (s) (C–H); 1570 (m) (C=C); 1455 (s), 1383 (m), 1293 (m), (C–H); 1251 (m), 1197 (s), 1158 (m), 1103 (m) (Ar–O–C); 1038 (m) (Ar–Br), 850 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{40}H_{44}O_4Br_4Na$: 931.0; gef.: m/z = 931.2 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{40}H_{44}O_4Br_4$ (908.40): C, 52.89%; H, 4.88%; ber. für $C_{40}H_{44}O_4Br_4 \times 0.1\ CHCl_3$ (920.34): C, 52.33%; H, 4.83%; gef.: C, 53.25%; H, 5.05%.

5.3.3. Distal funktionalisierte Calix[4]arene

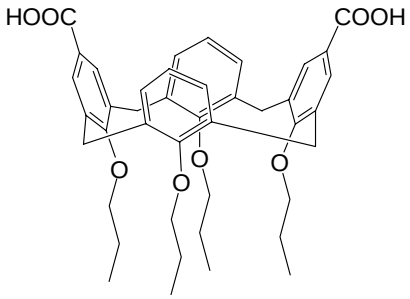
5.3.3.1. 5,17-Dibrom-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (110)



Durchführung: Unter Argon wurde 5,11,17,23-Tetrabrom-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (7.27 g, 8.00 mmol) in abs. THF (300 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*-BuLi (14.0 mL, 22.3 mmol, 15%-ig in Hexan) wurde 15 min bei –78 °C gerührt und anschließend mit MeOH (10 mL) gequencht. Die Kältemischung wurde entfernt und 1 h bei RT gerührt, bevor man mit 2 N HCL (100 mL) sauer stellte. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit H_2O (100 mL) verdünnt und mit $CHCl_3$ (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Das farblose Produkt wurde aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 3.97 g (5.92 mmol, 66%; Lit.:[158] 96%). **Schmp.:** 230–233 °C (Lit.:[158] 243–245 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.97 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.98 (6 H, t, J = 7.4 Hz, CH_2CH_3), 1.90 (8 H, m, CH_2CH_3), 3.12 (4 H, d, J = 13.4 Hz, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.81 (4 H, t, J = 7.5 Hz, OCH_2), 3.83 (4 H, t, J = 8.0 Hz, OCH_2), 4.40 (4 H, d, J = 12.9 Hz, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.63 (6 H, s, Ar*H*), 6.77 (4 H, s, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.24, 10.28 (CH_2CH_3) 23.17 (CH_2CH_3), 30.84 ($ArCH_2Ar$), 76.78, 76.89 (OCH_2), 114.69, 122.46, 128.40, 130.75, 134.35, 137.20, 155.69, 156.36 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 3023 (w) (Ar–H); 2960 (s), 2930 (s), 2872 (s) (C–H); 1588 (m), 1571 (m) (C=C); 1457 (s), 1385 (m), 1293 (m) (C–H); 1247 (m), 1197 (s), 1155 (m) 1102 (m), 1082 (m) (Ar–O–C); 1040 (m) (Ar–Br); 870 (m), 847 (m) 760 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{40}H_{46}O_4Br_2Na$: 771.2; gef.: m/z = 771.1 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{40}H_{46}O_4Br_2$ (750.61): C, 64.01%; H, 6.18%; gef.: C, 65.15%; H, 6.37%.

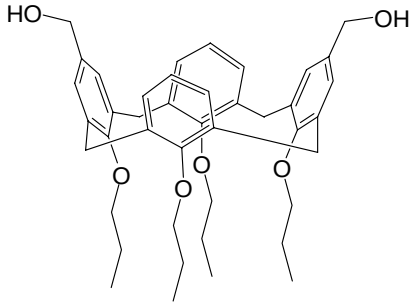
5.3.3.2. 5,17-Dicarboxy-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (111)



Durchführung: Die Lösung von 5,17-Dibrom-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (4.00 g, 5.33 mmol) in abs. THF (200 mL) wurde unter Argon auf –78 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*-BuLi (10.0 mL, 15.9 mmol, 15%-ig in Hexan) und 15 min Rühren bei –78 °C wurde mit einem Überschuss Trockeneis gequencht. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 20 min bei –78 °C gerührt, bevor die Kältemischung entfernt und mit 2 N HCl (100 mL) sauer gestellt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit H_2O (100 mL) verdünnt und mit $CHCl_3$ (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Das farblose Produkt ließ sich aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisieren.

Ausbeute: 2.14 g (3.15 mmol, 59%; Lit.:[158] 76%). **Schmp.:** > 330 °C (Lit.:[158] > 280 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.79 (t, *J* = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.03 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.82 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.08 (d, *J* = 13.6 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.59 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H, OCH_2), 3.92 (t, *J* = 8.2 Hz, 4 H, OCH_2), 4.35 (d, *J* = 13.6 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.70 (s, 4 H, Ar*H*), 6.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.10 (d, *J* = 7.3 Hz, 4 H, Ar*H*), 12.84 (bs, 2 H, COO*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.73, 10.76 (CH_2CH_3) 22.92, 23.46 (CH_2CH_3), 30.88 ($ArCH_2Ar$), 76.45, 76.87 (OCH_2), 122.79, 123.14, 129.38, 129.69, 133.66, 136.54, 157.56, 159.72 (Ar*C*), 171.97, 172.00 (*C*OOH) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (s), 2923 (s), 2874 (s) (C–H); 2599 (m) (O–H); 1700 (s) (C=O); 1603 (m) (C=C); 1461 (s), 1424 (s), 1383 (m), 1308 (m), 1286 (s) (C–H); 1241 (m), 1208 (s), 1106 (m), 1063 (m), 1036 (m) (Ar–O–C); 836 (w), 761 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{42}H_{48}O_8Na$: 703.3; gef.: *m*/*z* = 703.3 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{42}H_{48}O_8$ (680.83): C, 74.10%; H, 7.11%; gef.: C, 73.93%; H, 7.26%.

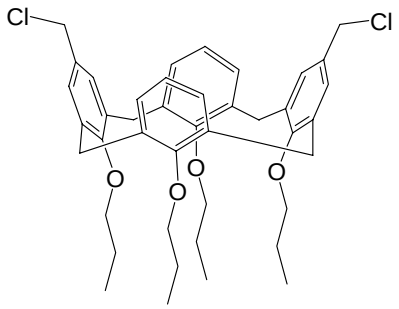
5.3.3.3. 5,17-*Bis*(hydroxymethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (112)



Durchführung: In abs. THF (50 mL) wurde 5,17-Dicarboxy-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (2.14 g, 3.15 mmol) gelöst und auf 10 °C gekühlt. Anschließend wurde $NaBH_4$ (1.00 g, 26.0 mmol) zugegeben und 10 min bei 10 °C gerührt, bevor man langsam $BF_3 \times OEt_2$ (5.00 mL, 36.0 mmol) zutropfte. Nach 3 h Rühren bei 10 °C wurde mit MeOH (20 mL) vorsichtig abgebrochen und 5%-ige $NaHCO_3$-Lösung (100 mL) zugegeben. Das organische Lösungsmittel wurde danach abgezogen und die entstandene Suspension nach Zugabe von H_2O (100 mL) mit $CHCl_3$ (3 × 100 mL) extrahiert). Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und danach eingeengt, wobei das farblose Produkt ausfiel.

Ausbeute: 1.73 g (2.65 mmol, 84%; Lit.:[144] 72%). **Schmp.:** 213 °C (Lit.:[144] 208–210 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.93 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.05 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.95 (m, 8 H, CH_2CH_3), 2.00 (s, 2 H, O*H*), 3.15 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.72 (t, J = 7.1 Hz, 4 H, OCH_2), 3.98 (t, J = 8.0 Hz, 4 H, OCH_2), 4.15 (s, 4 H, CH_2OH), 4.45 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 6.37 (s, 4 H, Ar*H*), 6.78 (t, J = 7.7 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.92 (d, J = 7.3 Hz, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.97, 10.58 (CH_2CH_3) 23.00, 23.37 (CH_2CH_3), 30.98 (ArCH_2Ar), 64.75 (CH_2OH), 76.54, 77.04 (OCH_2), 122.11, 126.35, 128.68, 134.10, 134.27, 135.95, 155.47, 157.13, (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3334 (m) (O–H); 2961 (s), 2933 (s), 2874 (s) (C–H); 1560 (m) (C=C); 1461 (s), 1384 (m), 1305 (m), 1282 (m) (C–H); 1248 (m) 1217 (s), 1196 (m), 1165 (w), (Ar–O–C); 1127 (m) (Ar–O–C und C–OH) 888 (w), 867 (w), 759 (m), 673 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{42}H_{52}O_6Na$: 675.4; gef.: m/z = 675.5 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{42}H_{52}O_6$ (652.87): C, 77.27%; H, 8.03%; ber. für $C_{42}H_{52}O_6 \times 0.05\ CHCl_3$ (658.83): C, 76.66%; H, 7.96%; gef.: C, 76.61%; H, 8.05%.

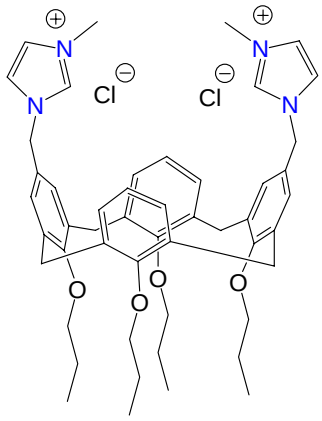
5.3.3.4. 5,17-*Bis*(chlormethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (113)



Durchführung: Zur Lösung von 5,17-*Bis*(hydroxymethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (580 mg, 0.89 mmol) in $CHCl_3$ (5,8 mL) wurde langsam $SOCl_2$ (0.35 mL, 4.58 mmol) getropft und über Nacht bei RT gerührt. Nach Abdestillieren von überschüssigem $SOCl_2$, wurde der hierbei anfallende Rückstand in $CHCl_3$ (100 mL) aufgenommen und mit H_2O (4 × 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde danach über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließendes Einengen der Lösung lieferte das Produkt, welches im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 604 mg (0.88 mmol, 99%; Lit.:[161] 95%). **Schmp.:** 165–170 °C (Lit.:[161] 153 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.90 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.93 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.84 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.07 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.74 (t, J = 7.3 Hz, 4 H, OCH_2), 3.79 (t, J = 7.6 Hz, 4 H, OCH_2), 4.16 (s, 4 H, CH_2Cl), 4.36 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.51 (s, 4 H, Ar*H*), 6.56–6.61 (m, 6 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.21, 10.32 (CH_2CH_3) 23.14, 23.26 (CH_2CH_3), 30.91 ($ArCH_2Ar$), 46.71 (CH_2Cl), 76.69, 76.85 (OCH_2), 122.18, 128.31, 128.37, 130.54, 134.94, 135.28, 156.55, 156.79 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063 (m), 3024 (m) (Ar–H); 2960 (s), 2929 (s), 2873 (s) (C–H); 1589 (m) (C=C); 1456 (s), 1381 (m), 1308 (m) (C–H); 1248 (s), 1221 (s), 1194 (s), 1165 (m), 1136 (m), 1105 (s), 1084 (s) 1038 (s) (Ar–O–C); 884 (m), 801 (m) (Ar–H), 759 (s) (C–Cl) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{42}H_{50}O_4Cl_2Na$: 711.3; gef.: m/z = 711.3 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{42}H_{50}O_4Cl_2$ (689.76): C, 73.14%; H, 7.31%; gef.: C, 75.45%; H, 8.02%.

5.3.3.5. 5,17-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren (114)

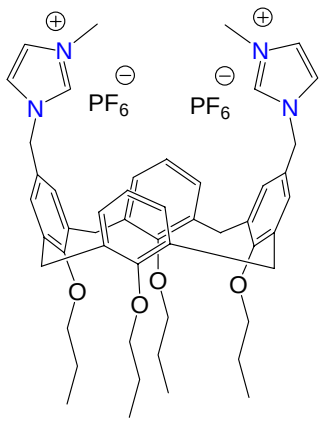


Durchführung: In $CHCl_3$ (30 mL) wurde 5,17-*Bis*(chlormethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (2.00 g, 2.90 mmol) und 1-Methylimidazol (0.92 mL, 11.6 mmol) gelöst und 2 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, Et_2O (70 mL) zugegeben und weitere 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das hierbei ausgefallene farblose Produkt wurde nach Abkühlen auf RT abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.35 mg (0.62 mmol, 95%; Lit.:[50] 95%). **Schmp.:** > 280 °C (Zers.) (Lit.:[50] > 280 °C (Zers.)). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.90 (t, J = 7.6 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.09 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.93 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.17 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.69 (t, J = 6.8 Hz, 4 H, OCH_2), 4.00 (m, 10 H, OCH_2 und NCH_3), 4.45 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.95 (s, 4 H, $ArCH_2Im$), 6.29 (s, 4 H, Ar*H*), 6.71 (s, 2 H, Im*H*), 6.91 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.10 (d, J = 7.3 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.84 (s, 2 H, Im*H*) 10.27 (s, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.65, 10.54 (CH_2CH_3) 22.74, 23.29 (CH_2CH_3), 30.68 ($ArCH_2Ar$), 36.35 (NCH_3), 52.75 ($ArCH_2Im$), 76.39, 77.23 (OCH_2), 120.84 (Im*C*), 122.61 (Ar*C*), 123.79 (Im*C*), 125.30, 128.33, 129.05, 134.96, 135.98 (Ar*C*), 136.81 (Im*C*) 156.49, 157.09 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3071 (m) (Ar–H); 2961 (s), 2933 (s), 2873 (s) (C–H); 1606 (m), 1572 (m) (C=C); 1464 (s), 1434 (m), 1384 (m), 1354 (m), 1304 (m), 1281 (m) (C–H); 1257 (m), 1217 (s), 1162 (s), 1129 (m), 1082 (m), 1039 (m) (Ar–O–C); 890 (m), 836 (w), 777 (m), 755 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{50}H_{62}O_4N_4Cl$: 817.4; gef.: m/z = 817.4 $[M - Cl]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{50}H_{62}O_4N_4Cl_2$

(853.97): C, 70.33%; H, 7.32%; N, 6.56%; ber. für $C_{50}H_{62}O_4N_4Cl_2 \times 4.7\ H_2O$ (938.64): C, 63.98%; H, 7.67%; N, 5.97%; gef.: C, 63.95%; H, 7.40%; N, 5.85%.

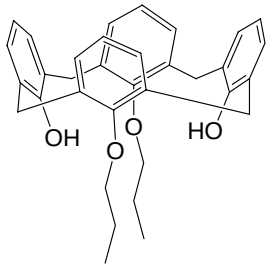
5.3.3.6. 5,17-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren



Durchführung: In H_2O (75 mL) wurde 5,17-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (360 mg, 0.42 mmol) gelöst und anschließend mit einer ges. NH_4PF_6-Lösung versetzt. Das ausgefallene farblose Produkt wurde abgetrennt und im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet.

Ausbeute: 420 mg (0.39 mmol, 93%). **Schmp.:** 210 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ_H = 0.89 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.03 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.86 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.17 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.66 (t, J = 6.8 Hz, 4 H, OCH_2), 3.86 (s, 6 H, NCH_3), 3.91 (t, J = 7.7 Hz, 4 H, OCH_2), 4.34 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 5.25 (s, 4 H, ArCH_2Im), 6.33 (m, 6 H, Ar*H* und Im*H*), 7.06 (m, 6 H, Ar*H*), 7.71 (s, 2 H, Im*H*) 9.16 (s, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, DMSO-d_6): δ_C = 10.07, 10.73 (CH_2CH_3) 22.93, 23.17 (CH_2CH_3), 30.40 (ArCH_2Ar), 36.11 (NCH_3), 52.08 (ArCH_2Im), 76.45, 76.93 (OCH_2), 122.36 (Im*C*), 122.19 (Ar*C*) 124.19 (Im*C*), 127.90, 128.19, 128.93, 133.40, 136.57 (Ar*C*), 136.62 (Im*C*), 155.55, 157.54 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966 (m), 2935 (m), 2877 (m) (C–H); 1579 (m), (C=C); 1462 (m), 1388 (w), 1284 (w) (C–H); 1224 (m), 1166 (m), 1134 (w), 1108 (w), 1084 (w), 1040 (w) (Ar–O–C); 834 (s), (Ar–H); 558 (s) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{50}H_{62}O_4N_4PF_6$: 927.4; gef.: m/z = 927.4 $[M - PF_6]^+$.

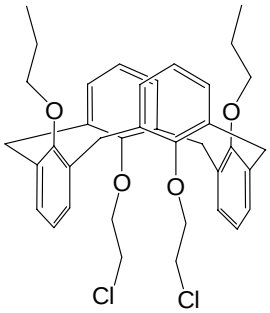
5.3.3.7. 25,27-Dihydroxy-26,28-dipropoxycalix[4]aren (115)



Durchführung: Unter Argon wurde Calix[4]aren (3.27 g, 7.70 mol) in abs. Acetonitril (50.0 mL) suspendiert und K_2CO_3 (1.06 g, 7.70 mmol) zugegeben. Nach Rühren für 15 min bei RT tropfte man 1–Iodpropan (2.90 g, 1.67 mL, 17.1 mmol) zu und erhitzte anschließend 24 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen Auf RT wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen und mit 1 N HCl (50 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit H_2O (3×100 mL) gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Erneutes Abziehen des Lösungsmittels lieferte das farblose Produkt, welches aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2.51 g (4.93 mmol, 64%; Lit.:[137] 90%). **Schmp.:** 255 °C (Lit.:[137] 138 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.23 (t, J = 7.4 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.99 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.30 (d, J = 13.0 Hz, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.89 (t, J = 6.3 Hz, 4 H, OCH_2), 4.24 (d, J = 12.9 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 6.57 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, ArH), 6.65 (t, J = 7.4 Hz, 2 H, ArH), 6.83 (d, J = 7.6 Hz, 4 H, ArH), 6.97 (d, J = 7.5 Hz, 4 H, ArH), 8.24 (s, 2 H, OH) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.89 (CH_2CH_3), 23.48 (CH_2CH_3), 31.42 (ArCH_2Ar), 78.28 (OCH_2), 118.92, 125.23, 128.14, 128.39, 128.88, 133.45, 151.89, 153.35 (ArC) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3260 (w) (O–H); 3037 (w) (Ar–H); 2959 (w), 2925 (w), 2875 (w) (C–H); 1590 (w) (C=C); 1462 (w), 1384 (w), 1343 (w) (C–H); 1268 (w) (O–H); 1198 (w); 1086 (w), 1063 (w) (C–OH); 754 (w) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{34}H_{36}O_4Na$: 531.3; gef.: m/z = 531.4 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{34}H_{36}O_4$ (508.65): C, 80.29%; H, 7.13%; ber. für $C_{34}H_{36}O_4 \times 0.11\ CHCl_3$ (521.78): C, 78.52%; H, 6.98%; gef.: C, 78.34%; H, 6.99%.

5.3.3.8. *1,3-alternate*-25,27-*Bis*-(2-chlorethyoxy)-26,28-dipropoxy-calix[4]aren (116)

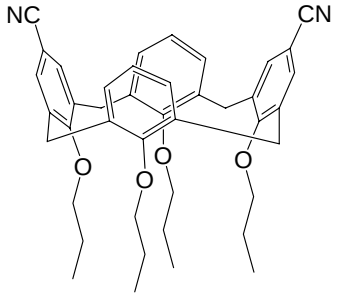


Durchführung: Unter Argon wurde 25,27-Dihydroxy-26,28-dipropoxycalix[4]aren (8.00 g, 15.7 mol) in abs. MeCN (300 mL) suspendiert, anschließend mit Cs_2CO_3 (18.1 g, 55.5 mol) versetzt und 24 h bei 40 °C gerührt. Nach Zugabe von 1–Chlorethyltosylat (10.4 mL, 55.5 mol) wurde die Reaktionsmischung weitere 24 h unter Rückfluss erhitzt, bevor man das Lösungsmittel abzog und den entstehenden Rückstand mit 1 N HCl (100 mL) und CH_2Cl_2 (375 mL) löste. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit H_2O (3 × 100 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach erneutem Einengen der Lösung erhielt man ein Isomerengemisch (*paco* und *1,3-alternate*), das mittels Säulenchromatographie (Säulendurchmesser: 3.50 cm; Säulenlänge: 60.0 cm; über Kieselgel, 230–400 mesh, 120 g; Laufmittel: Cyclohexan/EtOAc 100:1) getrennt werden konnte.

Ausbeute: 4.31 g (6.80 mmol, 43%). **Schmp.:** 223–224 °C (Lit.:[137] 145–148 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.70 (t, J = 7.6 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.30 (m, 4 H, CH_2CH_3), 3.01, (t, J = 6.8 Hz, 4 H, CH_2Cl), 3.41 (t, J = 7.2 Hz, 4 H, OCH_2), 3.60 (t, J = 7.3 Hz, 4 H, OCH_2), 3.75 (d, J = 15.6 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.81 (d, J = 15.6 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.80 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.82 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.02 (d, J = 7.6 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.05 (d, J = 7.6 Hz, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.23 (CH_2CH_3), 22.91 (CH_2CH_3), 37.47 ($ArCH_2Ar$), 41.01 (CH_2Cl), 70.00, 72.34 (OCH_2), 122.16, 122.69, 129.12, 129.55, 133.63, 133.90, 155.35, 157.05 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 (m), 3027 (m) (Ar–H); 2936 (s), 2868 (m) (C–H); 1584 (w) (C=C); 1447 (s), 1380 (m), 1293 (m) (C–H); 1241 (s), 1192 (s), 1088 (s), 1027 (s) (Ar–O–C); 961 (s); 759 (s) (C–Cl) cm^{-1}. **MS**: (MALDI-TOF; Matrix: DHB),ber. für $C_{38}H_{42}O_4Cl_2Na$: 655.2; gef.: m/z = 655.1 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für

$C_{38}H_{42}O_4Cl_2$ (633.65): C, 72.03%; H, 6.68%; ber. für $C_{38}H_{42}O_4Cl_2 \times 0.5$ EtOAc (677.70): C, 70.89%; H, 6.84%; gef.: C, 70.88%; H, 6.69%.

5.3.3.9. 5,17-Dicyano-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (140)

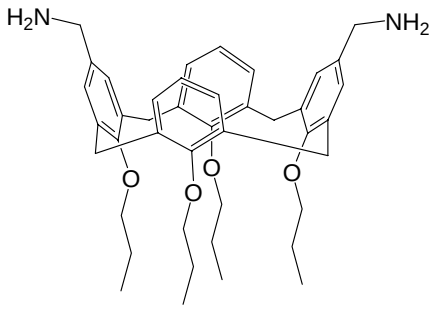


Durchführung: Die Mischung aus 5,17-Dibrom-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]-aren (7.03 g 9.36 mmol) und CuCN (5.89 g, 65.8 mmol) in NMP wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 100 °C goss man das Reaktionsgemisch in eine Lösung aus $FeCl_3$ (16.0 g, 98.6 mmol) in H_2O (350 mL) und konz. HCl (70 mL) und rührte 2 h bei 100 °C weiter. Nach Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Niederschlag abgetrennt, in $CHCl_3$ gelöst und mit H_2O (3 × 100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit $CHCl_3$ reextrahiert, die organischen Phasen vereinigt und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das entstandene Produkt wieder in $CHCl_3$ gelöst, über Kieselgel filtriert und aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisiert

Ausbeute: 4.10 g (6.38 mmol, 68%; Lit.:[161] 56%). **Schmp.:** 290–294 °C (Lit.:[161] 266–267 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.96 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.03 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.91 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.17 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.87 (m, 8 H, OCH_2), 4.44 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.75 (s, 6 H, Ar*H*), 6.83 (s, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.07, 10.31 (CH_2CH_3) 23.06, 23.28 (CH_2CH_3), 30.70 ($ArCH_2Ar$), 76.80, 77.20 (OCH_2), 105.67 (Ar*C*N) 118.91, 122.89, 128.79, 131.94, 134.46, 136.22, 156.43, 159.97 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (s), 2930 (s), 2875 (s) (C–H); 2223 (m) (C≡N); 1595 (m) (C=C); 1461 (s), 1386 (m), (C–H); 1278 (m), 1217 (s), 1124 (m) 1037 (m), 1002 (s) (Ar–O–C); 958 (m); 758 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{42}H_{46}O_4N_2Na$: 665.3; gef.: m/z = 665.4 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{42}H_{46}O_4N_2$

(642.83): C, 78.48%; H, 7.21%; N, 4.36%; ber. für $C_{42}H_{46}O_4N_2 \times 0.4$ MeOH (655.64): C, 77.67%; H, 7.32%; N, 4.27%; gef.: C, 77.76%; H, 7.26%; N, 4.01.

5.3.3.10. 5,17-*Bis*-(aminomethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren (139)

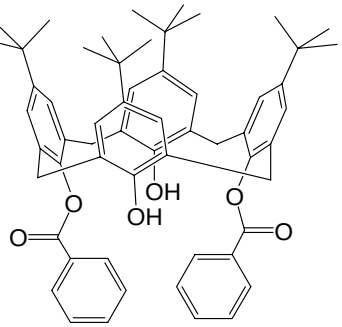


Durchführung: Unter Luftausschluss wurde 5,17-Dicyano-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (620 mg, 0.96 mmol) in abs. THF (75 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach langsamem Zutropfen von $BH_3 \times$ THF (19.5 mL, 19.5 mmol) erhitzte man auf 80 °C für 24 h bevor man erneut auf 0 °C abkühlte und die Reaktion mit 1 HCl (20 mL) abbrach. Nach Rühren für 1 h bei RT wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in $CHCl_3$ (30 mL) aufgenommen und mit 1 N HCl (30 mL) gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase basisch gemacht und mit $CHCl_3$ extrahiert. Nach Vereinigen der organischen Phasen und Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Behandeln des verbleibenden Rückstands mit Hexan lieferte das farblose Produkt

Ausbeute: 407 mg (0.63 mmol, 65%; Lit.:[161] 60%). **Schmp.:** 285 °C (Lit.:[161] 290 °C (Zers.)). **^{1}H-NMR** (400 MHz, MeOD-d_4): δ_H = 1.04 (t, J = 7.4 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.10 (t, J = 7.4 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.99 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.26 (d, J = 13.3 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.87 (m, 8 H, CH_2NH_2 und OCH_2), 3.98 (t, J = 7.4 Hz, 4 H, OCH_2), 6.81 (d, J = 13.3 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.49 (t, J = 7.9 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.60 (d, J = 7.4 Hz, 4 H, Ar*H*), 6.93 (s, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, MeOD-d_4): δ_C = 10.71, 11.02 (CH_2CH_3) 24.43, 24.54 (CH_2CH_3), 31.90 ($ArCH_2Ar$), 44.31 (CH_2NH_2), 78.06, 78.15 (OCH_2), 123.29, 127.72, 129.44, 130.35, 135.37, 137.90, 157.44, 159.08 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3424 (s) (N–H); 2961 (s), 2931 (s), 2874 (s) (C–H); 1611 (m) (N–H); 1463 (s), 1383 (m) (C–H); 1282 (s); 1221 (m) (C–N); 1138 (m) 1040 (m), 1008 (m) (Ar–O–C); 965 (m); 776 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{42}H_{54}O_4N_2Na$: 673.4; gef.: m/z = 673.4 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für

$C_{42}H_{54}O_4N_2$ (650.90): C, 77.50%; H, 8.36%; N, 4.30; ber. für $C_{42}H_{54}O_4N_2 \times 3\ H_2O \times 1\ CHCl_3 \times 0.36$ Hexan (855.34): C, 63.42%; H, 7.78%; N, 3.28; gef.: C, 63.54%; H, 7.97%; N, 3.56%.

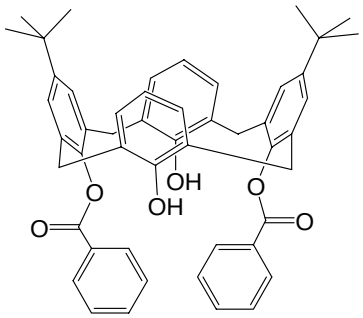
5.3.3.11. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,27-di-benzoyloxy-26,28-dihydroxy-calix[4]aren (141)



Durchführung: In Acetonitril (1.50 L) wurde *p-tert*-Butylcalix[4]aren (50.2 g, 77.1 mmol) suspendiert und mit NEt_3 (78.1 g, 107 ml, 771 mmol) versetzt. Nach Zugabe von Benzoylchlorid (28.2 g, 23.3 mL, 200 mmol) rührte man 4 d bei RT, bevor man mit 1 N Salzsäure (1.25 L) abbrach. Das farblose Produkt wurde abgetrennt und konnte ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 63.7 g (74.3 mmol, 96%; Lit.:[163] 96%). **Schmp.:** 350–365 °C (Lit.:[163] 349–361 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.01 (s, 18 H, *t*Bu), 1.16 (s, 18 H, *t*Bu), 3.49 (d, J = 14.1 Hz, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.96 (d, J = 14.1 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 5.15 (s, 2 H, O*H*), 6.91 (s, 4 H, Ar*H*), 7.02 (s, 4 H, Ar*H*), 7.53 (m, 4 H, Ar*H*), 7.70 (m, 2 H, Ar*H*), 8.33 (m, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 31.00 (C(CH_3)$_3$), 31.44 (C(CH_3)$_3$), 33.31 (ArCH_2Ar), 33.77 (C(CH_3)$_3$), 34.03 (C(CH_3)$_3$), 125.56, 126.04, 127.67, 128.91, 129.25, 130.41, 131.83, 133.65, 142.51, 143.24, 148.79, 150.33 (Ar*C*), 164.95 (*C*O) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3527 (s) (O–H); 3069 (w) (Ar–H); 2954 (s), 2902 (m), 2867 (m) (C–H); 1740 (s) (C=O); 1599 (m), 1482 (s) (C=C); 1454 (m) (C–H); 1394 (w), 1362 (m) (–C(CH_3)$_3$); 1267 (s) (O–H); 1201 (m), 1171 (s), 1120 (m), 1087 (m) (Ar–O–C); 1054 (s) (C–OH); 871 (m), 711 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{58}H_{64}O_6Na$: 879.5; gef.: m/z = 879.3 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{58}H_{64}O_6$ (857.13): C, 81.28%; H, 7.53%; ber. für $C_{58}H_{64}O_6 \times 1\ H_2O$ (875.15): C, 79.60%; H, 7.60%; gef.: C, 79.53%; H, 7.52%.

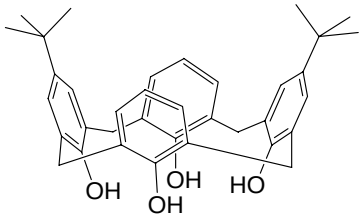
5.3.3.12. 5,17-Di-*tert*-butyl-25,27-di-benzoyloxy-26,28-dihydroxy-calix[4]aren (142)



Durchführung: Zum Gemisch von 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,27-di-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]aren (30.3 g, 35,4 mmol) und Phenol (1.20 g, 12.8 mmol) in abs. Toluol (1.60 L) gab man portionsweise $AlCl_3$ (142 g, 1.06 mol), rührte 4 h bei RT und hydrolysierte anschließend mit 1 N Salzsäure (2.30 L). Nach Rühren über Nacht wurde die organische Phase abgetrennt, bis fast zur Trockene eingeengt und anschließend mit MeOH versetzt. Das ausgefallene farblose Produkt wurde ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 18.4 g (24.7 mmol, 70%; Lit.:[163] 98%). **Schmp.:** > 327 °C (Zers.); (Lit.:[163] 362 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.08 (s, 18 H, *t*Bu), 3.57 (d, J = 14.1 Hz, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.88 (d, J = 14.1 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 5.09 (s, 2 H, O*H*), 6.59 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.93 (d, J = 7.07 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.00 (s, 4 H, Ar*H*), 7.54 (m, 4 H, Ar*H*), 7.73 (m, 2 H, Ar*H*), 8.21 (m, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 31.18 (C(CH_3)$_3$), 33.83 (ArCH_2Ar), 34.14 (C(CH_3)$_3$), 119.60, 126.29, 128.03, 128.67, 129.00, 129.25, 130.69, 131.92, 133.75, 146.63, 149.03, 152.89 (Ar*C*), 164.76 (*C*O) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3559 (s) (O–H); 3067 (w), 3012 (w) (Ar–H); 2955 (m), 2864 (m) (C–H); 1737 (s) (C=O); 1600 (m), (C=C); 1468 (m) 1449 (m) (C–H); 1395 (w), 1363 (m) (–C(CH_3)$_3$); 1265 (s) (O–H); 1206 (m), 1172 (s), 1104 (s), 1080 (m) (Ar–O–C); 1058 (s) (C–OH); 879 (m), 753 (m), 707 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für ($C_{50}H_{48}O_6Na$: 767.3; gef.: m/z = 767.3. [M + Na]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{50}H_{48}O_6$ (744.92): C, 80.62%; H, 6.49%; ber. für $C_{50}H_{48}O_6$ × 0.4 MeOH (757.74): C, 79.89%; H, 6.60%; gef.: C, 79.84%; H, 6.47%.

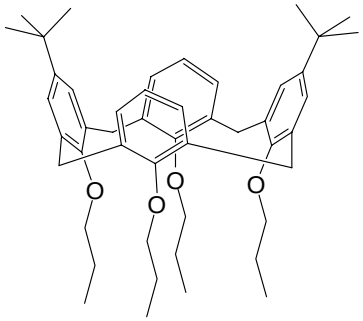
5.3.3.13. 5,17-Di-*tert*-butyl-calix[4]aren (143)



Durchführung: Die Mischung aus 5,17-Di-*tert*-butyl-25,27-di-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]aren (36.7 g, 49.3 mmol), NaOH (185 g, 4.63 mol), Ethanol (1.94 L) und Wasser (1.94 L) wurde 4 d bei 70 °C gerührt bis alles Edukt gelöst war. Nach Ansäuern mit 2 N HCl trennte man das ausgefallene farblose Produkt ab und kristallisierte es aus $CHCl_3$/MeOH um.

Ausbeute: 25.9 g (48.3 mmol, 98%; Lit.:[163] 95%). **Schmp.:** 307 °C (Lit.:[163] 304 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.23 (s, 18 H, *t*Bu), 3.53 (bs, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 4.24 (bs, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 6.70 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.02 (d, J = 7.6 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.06 (s, 4 H, Ar*H*), 10.26 (s, 2 H, O*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 31.44 (C(*C*H_3)$_3$), 32.14 (Ar*C*H_2Ar), 34.03 (*C*(CH$_3$)$_3$), 122.30, 125.82, 127.47, 128.41, 128.94, 144.57, 146.69, 148.63 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3171 (s) (O–H); 2954 (s), 2869 (m) (C–H); 1608 (w) (C=C); 1484 (m) (C–H); 1385 (m), 1360 (m) (–C(CH$_3$)$_3$); 1284 (m) (O–H); 1244 (m), 1204 (s); 1148 (w), 1110 (w), 1070 (w) (C–O); 750 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{36}H_{40}O_4Na$: 559.3; gef.: m/z = 559.6 [M + Na]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{36}H_{40}O_4$ (536.71): C, 80.56%; H, 7.51%; ber. für $C_{36}H_{40}O_4 \times 0.9\ CHCl_3$ (644.15): C, 68.80%; H, 6.40%; gef.: C, 68.71%; H, 6.47%.

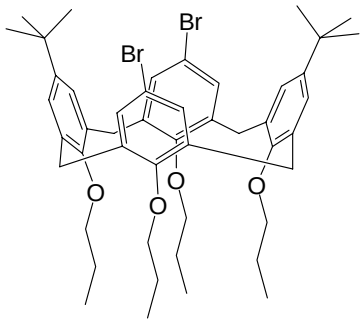
5.3.3.14. 5,17-Di-*tert*-butyl-25,26,27,28 tetrapropoxycalix[4]aren (144)



Durchführung: Unter Argon wurde mit abs. *n*-Hexan (300 mL) gewaschenes NaH (7.80 g, 195 mmol, 60%-ig in Öl) in DMF (200 mL) vorgelegt. Nach portionsweiser Zugabe von 5,17-Di-*tert*-butylcalix[4]aren (10.0 g, 18.6 mmol) rührte man 1 h bei RT bevor frisch destilliertes 1-Iodpropan (18.2 mL, 188 mmol) unter Eiskühlung zugetropft wurde. Nachdem die Mischung für weitere 20 h bei RT gerührt wurde, brach man die Reaktion mit 2 N HCl ab, isolierte den ausgefallenen Feststoff, der nach Waschen mit H_2O über Nacht in heißem MeOH suspendiert wurde. Das so erhaltene Produkt wurde aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 7.80 g (11.1 mmol, 59%; Lit.:[144] 76%). **Schmp.:** 270–272 °C (Lit.:[144] 247 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.87 (t, J = 7.6 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.09 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3) 1.34 (s, 18 H, *t*Bu), 1.92 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.10 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.68 (t, J = 6.8 Hz, 4 H, OCH_2), 3.95 (t, J = 8.1 Hz, 4 H, OCH_2), 4.43 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.06 (d, J = 7.6 Hz, 4 H, Ar*H*), 6.21 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.04 (s, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.83, 10.82 (CH_2CH_3), 23.01, 23.49 (CH_2CH_3), 31.29 ($ArCH_2Ar$), 31.74 ($C(CH_3)_3$), 34.03 ($C(CH_3)_3$), 76.32, 76.77 (OCH_2), 122.00, 125.63, 127.17, 133.52, 135.80, 144.21, 155.26, 155.48 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (s), 2928 (s), 2874 (m) (C–H); 1589 (w) (C=C); 1482 (s), 1455 (s) (C–H); 1382 (m), 1363 (m) (–$C(CH_3)_3$); 1244 (m), 1200 (s); 1111 (m), 1036 (m), 1006 (m) (Ar–O–C); 968 (s); 759 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{48}H_{64}O_4Na$: 727.5; gef.: m/z = 727.6 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{48}H_{64}O_4$ (705.03): C, 81.77%; H, 9.15%; ber. für $C_{48}H_{64}O_4 \times 0.45\ CHCl_3$ (758.75): C, 76.70%; H, 8.56%; gef.: C, 76.69%; H, 8.62%.

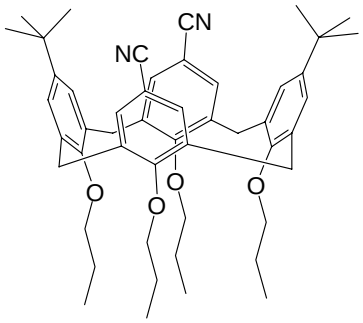
5.3.3.15. 5,17-Dibrom-11,23-di-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren (145)



Durchführung: Nach Lösen von 5,17-Di-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (7.50 g, 10.6 mmol) in Ethylmethylketon (300 mL) gab man NBS (8.47 g, 47.6 mmol) hinzu und rührte 24 h bei RT, bevor die Reaktion mit Cyclohexen abgebrochen wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen und mit H_2O (2 × 100 mL) gewaschen. Einengen der zuvor über Na_2SO_4 getrockneten Lösung lieferte das farblose Produkt, welches sich aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisieren ließ.

Ausbeute: 7.50 g (8.69 mmol, 82%; Lit.:[144] 82%). **Schmp.:** 264 °C (Lit.:[144] 276 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.88 (t, J = 7.6 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.08 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3) 1.35 (s, 18 H, *t*Bu), 1.92 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.08 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.65 (t, J = 6.8 Hz, 4 H, OCH_2), 3.95 (t, J = 8.2 Hz, 4 H, OCH_2), 4.39 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.32 (s, 4 H, Ar*H*), 7.05 (s, 2 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.79, 10.74 (CH_2CH_3), 22.91, 23.40 (CH_2CH_3), 31.14 ($ArCH_2Ar$), 31.63 ($C(CH_3)_3$), 34.12 ($C(CH_3)_3$), 76.45, 77.12 (OCH_2), 115.01, 125.85, 130.19, 135.10, 135.63, 145.10, 154.33, 155.02 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s), 2872 (m) (C–H); 1574 (w) (C=C); 1481 (s), 1457 (s) (C–H); 1385 (m), 1362 (m) (–$C(CH_3)_3$); 1261 (m), 1198 (s); 1154 (m), 1036 (m), 1001 (m) (Ar–O–C); 967 (m); 883 (m), 853 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{48}H_{62}O_4Br_2$: 862.3; gef.: m/z = 862.3 $[M]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{48}H_{62}O_4Br_2$ (862.82): C, 66.82%; H, 7.24%; ber. für $C_{48}H_{62}O_4Br_2$ × 0,08 $CHCl_3$ (872.37): C, 66.20%; H, 7.17%; gef.: C, 66.32%; H, 7.20%.

5.3.3.16. 5,17-Dicyano-11,23-di-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren (146)

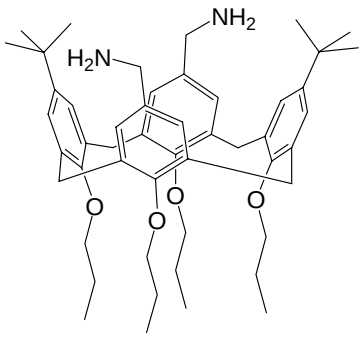


Durchführung: Die Mischung aus 5,17-Dibrom-11,23-di-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (8.08 g 9.36 mmol) und CuCN (5.89 g, 65.8 mmol) in NMP wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 100 °C goss man das Reaktionsgemisch in eine Lösung aus $FeCl_3$ (16.0 g, 98.6 mmol) in H_2O (350 mL) und konz. HCl (70 mL) und rührte 24 h bei 120 °C weiter. Nach Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Niederschlag abgetrennt, in $CHCl_3$ gelöst und mit H_2O (3×100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit $CHCl_3$ reextrahiert, die organischen Phasen vereinigt und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das entstandene Produkt wieder in $CHCl_3$ gelöst, über Kieselgel (230–400 mesh) filtriert und aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 4.70 g (6.22 mmol, 67%). **Schmp.:** 298–300 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.87 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.09 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, CH_2CH_3) 1.37 (s, 18 H, *t*Bu), 1.90 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.13 (d, J = 13.6 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.72 (t, J = 6.8 Hz, 4 H, OCH_2), 3.94 (t, J = 8.2 Hz, 4 H, OCH_2), 4.43 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.48 (s, 4 H, Ar*H*), 7.09 (s, 2 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.70, 10.64 (CH_2CH_3), 22.82, 23.36 (CH_2CH_3), 31.07 ($ArCH_2Ar$), 31.61 ($C(CH_3)_3$), 34.19 ($C(CH_3)_3$), 76.44, 77.28 (OCH_2), 105.85 (Ar*C*N), 118.68, 126.05, 131.34, 134.78, 135.36, 145.64, 154.75, 158.98 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 (s), 2872 (m) (C–H); 2223 (C≡N) 1598 (m) (C=C); 1482 (s), 1462 (s) (C–H); 1386 (m), 1362 (m) (–$C(CH_3)_3$); 1312 (m), 1278 (s), 1219 (s), 1199 (s); 1061 (w), 1035 (m) (Ar–O–C); 997 (s); 873 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{50}H_{62}O_4N_2Na$: 777.5; gef.: m/z = 777.5 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{50}H_{62}O_4N_2$ (755.05): C, 79.54%; H, 8.28%; N, 3.71%; ber. für

$C_{50}H_{62}O_4N_2 \times 0.07\ CHCl_3$ (763.40): C, 78.78%; H, 8.19%; N, 3.67%; gef.: C, 78.78%; H, 8.19%; N, 3.47%.

5.3.3.17. 5,17-*Bis*(aminomethyl)-11,23-di-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (147)

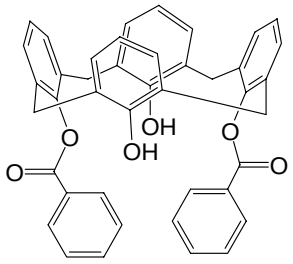


Durchführung: Unter Luftausschluss wurde 5,17-Dicyano-11,23-di-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (4.00 g, 5.30 mmol) in abs. THF (250 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach langsamem Zutropfen von $BH_3 \times THF$ (53.0 mL, 53.0 mmol) erhitzte man auf 80 °C für 24 h, bevor man erneut auf 0 °C abkühlte und die Reaktion mit 1 HCl (20 mL) abbrach. Nach Rühren für 1 h bei RT wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 (150 mL) aufgenommen und mit 1 N HCl (100 mL) gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase basisch gestellt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Vereinigen der organischen Phasen und Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Behandeln des verbleibenden Rückstands mit Hexan lieferte das farblose Produkt, das aus $CH_2Cl_2/CHCl_3$/Hexan unkristallisiert wurde.

Ausbeute: 960 mg (1.26 mmol, 24%). **Schmp.:** 283–286 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.06 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3) 1.43 (s, 18 H, *t*Bu), 1.90 (m, 4 H, CH_2CH_3), 2.05 (m, 4 H, CH_2CH_3), 3.18 (d, J = 12.9 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.59 (s, 4 H, CH_2NH_2), 3.64 (t, J = 7.1 Hz, 4 H, OCH_2), 4.11 (t, J = 8.5 Hz, 4 H, OCH_2), 4.46 (d, J = 12.6 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.60 (s, 4 H, Ar*H*), 7.17 (s, 2 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.74, 10.68 (CH_2CH_3), 22.70, 23.43 (CH_2CH_3), 31.56 ($ArCH_2Ar$), 31.74 ($C(CH_3)_3$), 34.31 ($C(CH_3)_3$), 42.27 (CH_2NH_2), 76.03, 77.82 (OCH_2), 126.34, 127.04, 129.57, 133.69, 134.96, 145.70, 154.63, 155.63 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3418 (m) (N–H); 2961 (s), 2874 (s) (C–H); 1606 (m) (N–H); 1480 (s), 1466 (s), 1380 (s) (C–H); 1309 (m), 1220

(m), 1199 (m); 1142 (m), 1036 (m), 1101 (w), 1066 (w), 1040 (m) (Ar–O–C); 966 (m); 874 (w) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{50}H_{70}O_4N_2Na$: 785.5; gef.: m/z = 785.6 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{50}H_{70}O_4N_2$ (763.11): C, 78.70%; H, 9.25%; N, 3.67%;ber. für $C_{50}H_{70}O_4N_2 \times 1.2\ CHCl_3 \times 1$ Hexan (992.54): C, 69.22%; H, 8.65%; N, 2.82%; gef.: C, 69.16%; H, 8.81%; N, 3.05%.

5.3.3.18. 25,27-Dibenzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]aren (127)

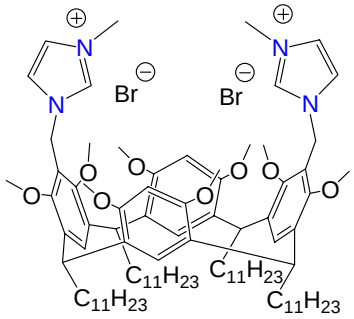


Durchführung: In Acetonitril (1.15 L) wurde Calix[4]aren (25.0 g, 58.9 mmol) suspendiert und mit NEt_3 (81.8 mL, 587 mmol) versetzt. Nach Zugabe von Benzoylchlorid (17.7 mL, 152 mmol) rührte man 4 d bei RT, trennte anschließend das entstandene farblose Produkt ab und kristallisierte es nach mehrmaligem Waschen mit 2 N HCl und MeOH aus $CHCl_3$/MeOH um.

Ausbeute: 26.6 g (42.0 mmol, 71%; Lit.:[164] 58%). **Schmp.:** 265–270 °C (Lit.:[164] 262–264 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 3.53 (d, J = 14.1 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.99 (d, J = 14.4 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 5.50 (s, 2 H, O*H*), 6.71 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.81 (m, 2 H, Ar*H*), 6.89 (d, J = 6.9 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.05 (d, J = 7.3 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.54 (t, J = 7.7 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.72 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), 8.38 (dd, J = 8.2 Hz und J = 1.1 Hz, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 32.48 (Ar*C*H_2Ar), 119.90, 126.66, 128.13, 128.93, 128.98, 129.13, 129.23, 130.54, 132.31, 133.88, 145.45, 152.82 (Ar*C*), 164.82 (*C*O) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3519 (m) (O–H); 3023 (w) (Ar–H); 2928 (w), 2856 (w) (C–H); 1740 (s) (C=O); 1599 (m), 1585 (m) (C=C); 1463 (s), 1324 (w) (C–H); 1266 (s) (O–H); 1242 (s), 1173 (s), 1146 (s) (C–O–C=O); 754 (s) (Ar–H) cm^{-1}.**MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{42}H_{32}O_6Na$: 655.21; gef.: m/z = 655.38 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{42}H_{32}O_6$ (632.71): C, 79.73%; H, 5.10%; ber. für $C_{42}H_{32}O_6 \times 0.07\ CHCl_3$ (641.07): C, 78.82%; H, 5.04%; gef.: C, 78.81%; H, 5.06%.

5.3.4. Distal funktionalisiertes Resorcinaren

5.3.4.1. *Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-tetra-(undecyloxy)-resorcinaren (166)

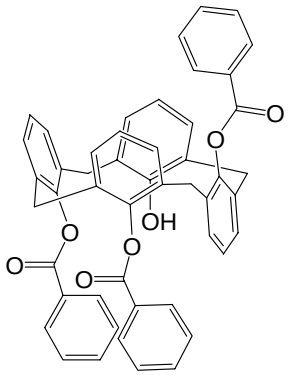


Durchführung: Nach dem XX (50.0 mg, 0.04 mmol) in abs. $CHCl_3$ (7.00 mL) gelöst wurde, gab man 1-Methylimidazol (11.3 µL, 0.14 mmol) hinzu und rührte 2 d unter Rückfluss. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende Rückstand 4 h in heißem Et_2O (30 mL) digeriert. Hierbei fiel das Produkt als farbloser Feststoff aus der bei 50 °C am HV getrocknet wurde.

Ausbeute: 50 mg (0.03 mmol, 80%). **Schmp.:** 210 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.23 (m, 72 H, CH_2), 1.80 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.48 (s, 12 H, OCH_3), 3.79 (s, 12 H, OCH_3), 4.06 (s, 6 H, NCH_3), 4.54 (t, J = 7.3 Hz, 4 H, ArC*H*Ar), 5.43 (s, 4 H, ArCH_2Im), 6.42 (s, 2 H, Ar*H*), 6.56 (s, 2 H, Im*H*), 6.79 (s, 2 H, Im*H*), 7.14 (s, 2 H, Ar*H*), 7.53 (s, 2 H, Ar*H*), 10.22 (s, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 14.00 (CH_2CH_3), 22.59, 27.90, 29.28, 29.62, 29.67, 29.73, 29.75, 31.84 (CH_2), 35.39, (ArCHAr), 35.78 (CH_2CH_3), 36.64 (NCH_3), 43.77 (ArCH_2Im), 55.54, 62.01, (OCH_3), 95.28, 119.28 (Ar*C*), 120.93 (Im*C*), 122.98 (ArC), 125.29 (Im*C*), 125.57, 129.21, 134.27 (Ar*C*), 137.48 (Im*C*), 155.61, 155.78 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3049 (m) (Ar–H); 2920 (s), 2851 (s) (C–H); 1612 (m), 1569 (m) (C=C und C=N); 1468 (m), 1404 (w), 1372 (w) (C–H); 1297 (s), 1233 (m), 1205 (s), 1161 (m), 1099 (m), 1034 (m) (Ar–O–C); 990 (m) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{86}H_{136}O_8N_2Br$: 1406.0; gef.: m/z = 1406.3 [M – ImBr]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{90}H_{142}O_8N_4Br_2$ (1567.93): C, 68.94%; H, 9.13%; N, 3.57%; gef.: C, 68.85%; H, 9.11%; N, 3.56%.

5.3.5. *Mono*-funktionalisierte Calix[4]arene

5.3.5.1. *paco*-25,26,27-Tribenzoyloxy-28-hydroxycalix[4]aren (119)

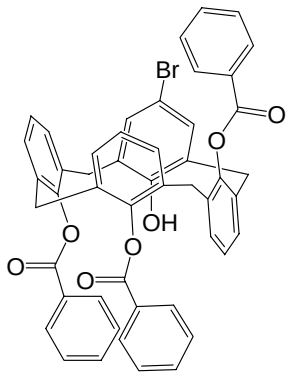


Durchführung: Calix[4]aren (18.0 g, 42.4 mmol) wurde unter Argon in abs. CH_3CN (930 mL) suspendiert. Nach Zugabe von 1-Methylimidazol (50.2 mL, 636 mmol) wurde 15 min bei RT gerührt, bis das Edukt vollständig gelöst war. Anschließend wurde Benzoylchlorid (14.8 mL, 127 mmol) zugegeben und 4 d bei RT gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt, mit kaltem CH_3CN (13 mL) gewaschen und das farblose Produkt im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 23.1 g (31.4 mmol, 74%; Lit.:[134] 88%). **Schmp.:** 272–273 °C (Lit.:[134] 260–262 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 3.49 (d, J = 14.1 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.70 (d, J = 15.4 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.82 (d, J = 15.4 Hz, 2 H, ArCH_2^{ax}Ar), 3.88 (d, J = 14.2 Hz, 2 H, ArCH_2^{ax}Ar), 5.44 (s, 1 H, O*H*), 5.54–6.60 (m, 4 H, Ar*H*6.88 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.99 (dd, J = 6.9 und 2.4 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.04 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.18–7.23 (m, 4 H, Ar*H*), 7.49 (t, J = 7.5 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.53–7.57 (m, 1 H, Ar*H*), 7.72 (tt, J = 7.5 und 1.1 Hz, 2 H, Ar*H*), 8.08 (dd, J = 8.4 und 1.4 Hz, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 32.36, 37.38 (Ar*C*H_2Ar), 119.70, 125.10, 125.95, 127.73, 127.76, 128.04, 128.62, 128.77, 129.15, 129.46, 130.28, 130.75, 131.26, 131.54, 132.53, 132.83, 133.15, 133.37, 133.46, 133.75, 146.66, 148.17, 148.25, 152.77 (Ar*C*), 163.89, 164.43 (*C*O) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3527 (m) (O–H); 3061 (w) (Ar–H); 2933 (w) (C–H); 1724 (s) (C=O); 1600 (w) (C=C); 1453 (m), 1318 (w) (C–H); 1268 (s) (O–H), 1175 (s), 1096 (m), 1054 (m) (C–O–C=O); 758 (m), 704 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{49}H_{36}O_7Na$: 759.24; gef.: m/z = 759.2 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{49}H_{36}O_7$

(736.82): C, 79.88%; H, 4.92%; ber. für $C_{49}H_{36}O_7 \times 0.5\ CH_3CN$ (757.34): C, 79.30%; H, 4.99%; gef.: C, 79.35%; H, 5.05%.

5.3.5.2. *paco*-5-Brom-25,26,27-Tribenzoyloxy-28-hydroxycalix[4]aren (120)

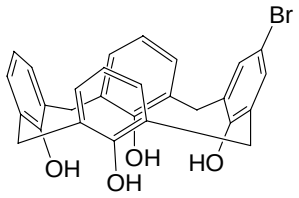


Durchführung: Zu der Lösung von 25,26,27-Tribenzoyloxy-28-hydroxycalix[4]aren (20.0 g, 27.1 mmol) in $CHCl_3$ (400 mL) wurde Brom (10.0 mL, 180 mmol) zugetropft und 30 min bei RT gerührt. Nach Abbrechen der Reaktion mit einer $Na_2S_2O_3$-Lösung. (50 g auf 500 mL) und anschließendem Rühren über Nacht wurde die organische Phase abgetrennt, mit $Na_2S_2O_3$-Lösung (3 × 550 mL), 0.1 N HCl (2 × 450 mL) und H_2O (2 × 500 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend eingeengt. Das hierbei entstandene gelbliche Produkt wurde über Nacht in MeOH (1.00 L) suspendiert. Der erhaltenen farblose Feststoff wurde aus $CHCl_3$/MeOH umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 21.0 g (25.7 mmol, 95%; Lit.:[134] 95%). **Schmp.:** 291–292 °C (Lit.:[134] > 250 °C (Zers.)). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 3.51 (d, *J* = 14.7 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.67 (d, *J* = 15.4 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.77 (d, *J* = 15.7 Hz, 2 H, ArCH_2^{ax}Ar), 3.78 (d, *J* = 14.4 Hz, 2 H, ArCH_2^{ax}Ar), 5.24 (s, 1 H, O*H*), 6.62–6.73 (m, 5 H, Ar*H*6.85 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.05 (dd, *J* = 6.8 und 2.3 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.09 (s, 2 H, Ar*H*), 7.31–7.32 (m, 4 H, Ar*H*), 7.56 (t, *J* = 7.8 Hz, 4 H, Ar*H*), 7.59–7.63 (m, 1 H, Ar*H*), 7.75 (tt, *J* = 7.5 und 1.2 Hz, 2 H, Ar*H*), 8.02 (dd, *J* = 8.3 und 1.3 Hz, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 33.02, 37.27 (Ar*C*H_2Ar), 111.51, 125.08, 126.01, 127.85, 127.99, 128.15, 128.57, 128.81, 129.52, 129.74, 130.72, 130.84, 130.88, 131.34, 131.60, 131.89, 133.15, 133.28, 133.38, 133.68, 133.82, 147.00, 148.20, 152.05 (Ar*C*) 163.91, 164.34 (*C*O) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3544 (m) (O–H); 3060 (w) (Ar–H); 2916 (w) (C–H); 1728 (s) (C=O); 1600 (w) (C=C);

1452 (m), 1317 (w) (C–H); 1263 (s) (O–H), 1168 (s), 1091 (m), 1059 (s) (C–O–C=O); 1021 (m) (Ar–Br); 705 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{49}H_{35}O_7BrNa$: 837.1; gef.: m/z = 837.2 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{49}H_{35}O_7Br$ (815.71): C, 72.15%; H, 4.32%; ber. für $C_{49}H_{35}O_7Br \times 0.09\ CHCl_3$ (826.46): C, 71.34%; H, 4.28%; gef.: C, 71.32%; H, 4.35%.

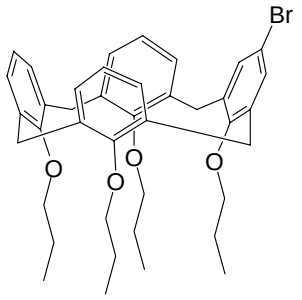
5.3.5.3. 5-Brom-calix[4]aren (121)



Durchführung: Die Mischung aus 5-Brom-25,26,27-Tribenzoyloxy-28-hydroxycalix[4]aren (21.7 g, 26.6 mmol), NaOH (145 g, 3.63 mol), Ethanol (950 mL) und Wasser (950 L) wurde 3 d bei 70 °C gerührt, bis alles Edukt gelöst war. Nach Ansäuern mit 2 N HCl trennte man das ausgefallene farblose Produkt ab und kristallisierte es aus $CHCl_3$/MeOH um.

Ausbeute: 10.8 g (21.5 mmol, 81%; Lit.:[134] 90%). **Schmp.:** > 230 °C (Zers.) (Lit.:[134] > 250 °C (Zers.)). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 3.54 (bs, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 4.23 (bs, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 6.75 (m, 3 H, Ar*H*), 7.06 (m, 6 H, Ar*H*), 7.14 (s, 2 H, Ar*H*), 10.12 (s, 4 H, O*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 31.47, 31.60 (ArCH_2Ar), 113.81, 122.34, 127.34, 128.03, 128.20, 128.31, 128.95, 128.98, 129.01, 129.24, 130.32, 131.45, 148.01, 148.73 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3146 (m) (O–H); 2934 (m), 2866 (w) (C–H); 1591 (m) (C=C); 1467 (s), 1447 (s), 1404 (m) (C–H); 1297 (w), 1250 (m) (O–H), 1199 (s); 1147 (w), 1078 (w) (C–O); 1027 (w) (Ar–Br); 752 (s), 728 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{28}H_{23}O_4Br$: 504.1; gef.: m/z = 504.3 $[M]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{28}H_{23}O_4Br$ (503.39): C, 66.81%; H, 4.61%; ber. für $C_{28}H_{23}O_4Br \times 0.27\ CHCl_3$ (535.62): C, 63.39%; H, 4.38%; gef.: C, 63.32%; H, 4.51%.

5.3.5.4. 5-Brom-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (122)

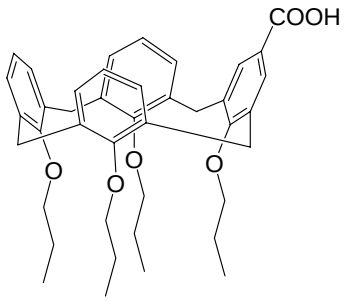


Durchführung: Mit abs. Hexan (300 mL) gewaschenes NaH (27.3 g, 683 mmol, 60%-ig in Öl) wurde in DMF (550 mL) suspendiert. Nach langsamer Zugabe von 5-Brom-calix[4]aren (17.2 g, 34.2 mmol) wurde 1 h bei RT gerührt bevor man portionsweise 1-Iodpropan (90 mL, 972 mmol) zugab und die Mischung 3 d bei RT rührte. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der verbleibende Rückstand in CH_2Cl_2 (300 mL) aufgenommen und die organische Phase nacheinander mit 1 N HCl (2 × 300 mL) und H_2O (2 × 300 mL) gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wurde bis zur Trockene eingeengt und das hierbei ausgefallene Produkt mittels Säulenchromatographie (Säulendurchmesser: 3.50 cm; Säulenlänge: 60.0 cm; über Kieselgel, 230–400 mesh, 120 g; Laufmittel:$CHCl_2$/Hexan 1:4) gereinigt.

Ausbeute: 15.4 g (22.9 mmol, 67%; Lit.:[134] 65%). **Schmp.:** 144–146 °C (Lit.:[134] 144–146 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.94 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.02 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.03 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.89 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.09 (d, J = 13.6 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.16 (d, J = 13.6 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.77 (m, 4 H, OCH_2), 3.88 (m, 4 H, OCH_2), 4.40 (d, J = 13.6 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 4.45 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 6.40 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.49 (s, 2 H, Ar*H*), 6.59 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.75 (m, 6 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.10, 10.45, 10.51 (CH_2CH_3), 23.11, 23.25, 23.34 (CH_2CH_3), 30.87, 31.00 (ArCH_2Ar), 76.61, 76.68, 76.80 (OCH_2), 114.68, 122.04, 127.79, 128.27, 128.39, 128.82, 130.44, 134.36, 134.96, 136.01, 136.84, 155.32, 156.03, 157.06 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 3025 (w) (Ar–H); 2961 (s), 2929 (s), 2872 (s) (C–H); 1588 (m) (C=C); 1458 (s), 1385 (m) (C–H); 1247 (s), 1207 (s), 1157 (m), 1085 (s), 1040 (s) (Ar–O–C); 1008 (s); 964 (s); 760 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{40}H_{47}O_4Br$: 672.3; gef.: m/z = 670.4

$[M]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{40}H_{47}O_4Br$ (671.71): C, 71.53%; H, 7.05%; gef.: C, 71.71%; H, 7.05%.

5.3.5.5. 5-Carboxy-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (123)

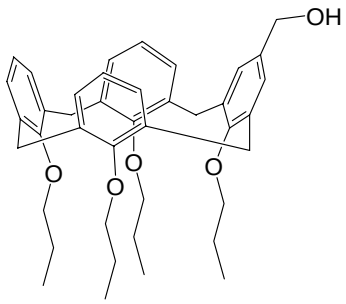


Durchführung: Unter Argon wurde 5-Brom-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (8.00 g, 11.9 mmol) in abs. THF (350 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*-BuLi (10.0 mL, 25.0 mmol, 2.5 M in Hexan) und 15 min Rühren bei –78 °C wurde bei –78 °C für mehrere Stunden CO_2-Gas eingeleitet. Nach weiterem Einleiten bei RT stellte man sauer mit 2 N HCl (200 mL) und entfernte anschließend das organische Lösungsmittel. Zu der verbleibenden wässrigen Phase gab man H_2O (200 mL) und extrahierte anschließend mit $CHCl_3$ (3 × 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das erneute Einengen zur Trockene lieferte das farblose Produkt, welches durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2/*n*-Hexan gereinigt wurde.

Ausbeute: 6.33 g (9.93 mmol, 83%; Lit.:[144] 86%). **Schmp.:** > 270 °C (Zers.) (Lit.:[144] 276–280 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.99 (m, 12 H, CH_2CH_3), 1.90 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.14 (d, J = 13.5 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.20 (d, J = 13.6 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.83 (m, 6 H, OCH_2), 3.92 (t, J = 7.4 Hz, 2 H, $O–CH_2$), 4.43 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.46 (d, J = 13.5 Hz, 2 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.58 (m, 9 H, Ar*H*), 7.03 (s, 2 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.28, 10.32, 10.35 (CH_2CH_3), 23.23, 23.26, 23.33 (CH_2CH_3), 30.97, ($ArCH_2Ar$), 76.61, 76.68, 76.75 (OCH_2), 121.86, 122.17, 122.65, 128.12, 128.22, 128.57, 130.44, 134.45, 134.94, 135.36, 135.52, 156.44, 156.56, 161.63 (Ar*C*), 172.06 (*C*OOH) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962 (s), 2930 (s), 2874 (s) (C–H); 1680 (s) (C=O); 1598 (m) (C=C); 1457 (s), 1427 (m), 1384 (m) (C–H); 1285 (m), 1245 (m) (Ar–O–C); 1210 (s) (O–H); 1006 (m); 967 (m); 759 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{41}H_{48}O_6Na$:

659.3; gef.: m/z = 659.4 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{41}H_{48}O_6$ (636.82): C, 77.33%; H, 7.60%; gef.: C, 77.42%; H, 7.77%.

5.3.5.6. 5-(Hydroxymethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (124)

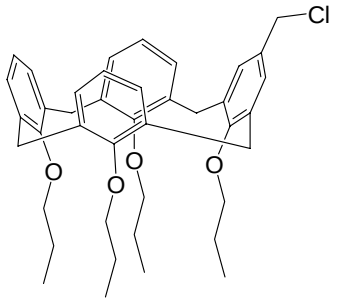


Durchführung: In abs. THF (110 mL) wurde 5-Carboxy-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren (6.33 g, 9.93 mmol) unter Argon gelöst und auf 10 °C gekühlt. Anschließend wurde $NaBH_4$ (1.50 g, 39.7 mmol) zugegeben und 10 min bei 10 °C gerührt, bevor man langsam $BF_3 \times OEt_2$ (7.00 mL, 50.2 mmol) zutropfte. Nach 2 h Rühren bei 10 °C wurde mit MeOH (25 mL) vorsichtig abgebrochen und $NaHCO_3$-Lösung (5%-ig, 200 mL) zugegeben. Das organische Lösungsmittel wurde danach abgezogen, H_2O (150 mL) zugegeben und die Lösung mit $CHCl_3$ (4 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend zur Trockene eingeengt. Aus dem hierbei erhaltenen Rückstand kristallisierte das farblose Produkt aus.

Ausbeute: 5.66 g (9.09 mmol, 92%; Lit.:[144] 96%). **Schmp.:** 166–170 °C (Lit.:[144] 166–170 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.95 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.02 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.03 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.19 (bs, 1 H, O*H*), 1.91 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.14 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq.}Ar$), 3.77 (m, 4 H, OCH_2), 3.91 (m, 4 H, OCH_2), 4.19 (s, 2 H, CH_2OH) 4.45 (d, J = 12.6 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax.}Ar$), 6.38 (s, 2 H, Ar*H*), 6.44 (m, 3 H, Ar*H*), 6.69 (t, J = 7.2 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.79 (d, J = 7.6 Hz, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.10, 10.48, 10.50 (CH_2CH_3), 23.11, 23.33, (CH_2CH_3), 30.96, ($ArCH_2Ar$), 65.33 (CH_2OH), 76.59, 76.76, 76.81 (OCH_2), 121.34, 121.94, 127.01, 127.81, 128.48, 128.50, 134.17, 134.60, 134.74, 135.65, 135.74, 155.88, 156.31, 157.02 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3557 (m), 3421 (m) (O–H); 3062 (m), 3021 (m), (Ar–H); 2961 (s), 2932 (s), 2873 (s) (C–H); 1587 (m) (C=C); 1457 (s), 1385 (m) (C–H); 1302 (m) (Ar–O–C); 1246 (s) (O–H);

1196 (s), 1130 (m) (Ar–O–C); 1086 (s) (C–O); 1042 (s) (Ar–O–C); 1009 (s); 965 (m); 761 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{41}H_{50}O_5$: 622.4; gef.: m/z = 622.4 $[M]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{41}H_{50}O_5$ (622.84): C, 79.07%; H, 8.09%; gef.: C, 78.98%; H, 8.09%.

5.3.5.7. 5-(Chlormethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (125)

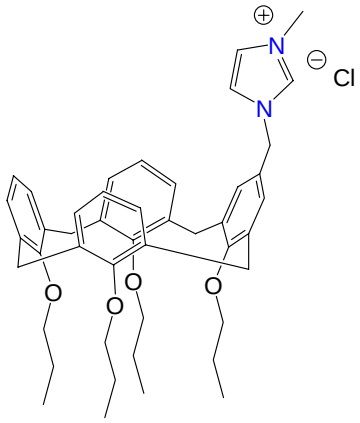


Durchführung: In abs. $CHCl_3$ (10.0 mL) gelöstes 5-(Hydroxymethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (1.00 g, 1.61 mmol) wurde unter Argon mit $SOCl_2$ (500 µl, 6.87 mmol) versetzt und 5 h bei RT gerührt, bevor man die Reaktion mit H_2O (10 mL) abbrach. Anschließend gab man weiteres $CHCl_3$ (150 mL) und H_2O (150 mL) hinzu und wusch die organische Phase solang mit H_2O, bis die wässrige Phase neutral war. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel abgezogen und so das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 878 mg (1.37 mmol, 85%; Lit.:[144] 85%). **Schmp.:** 130–133 °C (Lit.:[144] 124–127 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.87 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.95 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 0.95 (t J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.78–1.89 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.06 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.07 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.71 (q, J = 6.9 Hz, 4 H, OCH_2), 3.78–3.83 (m, 4 H, OCH_2), 4.11 (s, 2 H, CH_2Cl) 4.36 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.37 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.34–6.36 (s, 5 H, Ar*H*), 6.60 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.67–6.70 (m, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.13, 10.43, 10.45 (CH_2CH_3), 23.12, 23.30, (CH_2CH_3), 30.91, 30.93 ($ArCH_2Ar$), 46.89 (CH_2Cl), 76.59, 76.68 (OCH_2), 121.52, 121.91, 127.76, 128.24, 128.35, 128.45, 130.54, 134.60, 135.10, 135.38, 135.72, 156.23, 156.51, 156.96 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 3023 (w), (Ar–H); 2961 (s), 2929 (s), 2872 (s) (C–H); 1588 (m) (C=C); 1457 (s), 1384 (m), 1304 (m) (C–H); 1246 (s). 1195 (s), 1162 (m), 1134 (m), 1086 (s), 1067 (m), 1038 (s)

(Ar–O–C); 1006 (s); 965 (s); 886 (m), 839 (w) (Ar–H); 759 (s) (C–Cl) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{41}H_{49}O_4ClNa$: 663.3; gef.: m/z = 663.3 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{41}H_{49}O_4Cl$ (641.28): C, 76.79%; H, 7.70%; gef.: C, 76.72%; H, 7.68%.

5.3.5.8. 5-[(3-Methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren (126)

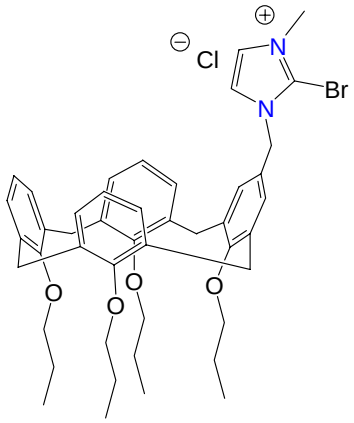


Durchführung: In abs. $CHCl_3$ (6.00 mL) wurde 5-(Chlormethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (350 mg, 0.55 mmol) gelöst mit 1-Methylimidazol (52.0 µl, 0.65 mmol) versetzt und 3 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand 4 h in heißem Et_2O digeriert, wobei das Produkt ausfiel. Zur vollständigen Fällung wurde über Nacht auf 4 °C abgekühlt, anschließend das Produkt isoliert und bei 50 °C im HV getrocknet.

Ausbeute: 334 mg (0.46 mmol, 85%; Lit.:[144] 43%). **Schmp.:** 149 °C (Lit.:[144] 146 °C). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.87 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.96 (t J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 0.97 (t J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.83 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.06 (d, J = 13.1 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.09 (d, J = 13.1 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.69 (pseudo q, J = 7.3 Hz, 4 H, OCH_2), 3.85 (m, 4 H, OCH_2), 3.97 (s, 3 H, NCH_3), 4.37 (d, J = 13.1 Hz, 2 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.38 (d, J = 13.1 Hz, 2 H, $ArCH_2^{ax}Ar$) 4.88 (s, 2 H, $ArCH_2Im$), 6.25 (s, 2 H, Ar*H*), 6.33 (m, 1 H, Ar*H*), 6.39 (m, 3 H, Ar*H* und Im*H*), 6.64 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.74 (m, 2 H, Ar*H*), 6.79 (d, J = 7.5 Hz, 1 H, Ar*H*), 6.79(d, J = 7.5 Hz, 1 H, Ar*H*), 7.14 (s, 1 H, Im*H*), 10.19 (s, 1 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.94, 10.38, 10.41 (CH_2CH_3), 22.96, 23.23, (CH_2CH_3), 30.76, 30.84 ($ArCH_2Ar$), 36.51 (NCH_3), 53.06 ($ArCH_2Im$), 76.53

(O*C*H$_2$), 121.10 (Im*C*), 121.40, 122.15 (Ar*C*), 122.80 (Im*C*), 125.26, 127.65, 128.21, 128.38, 128.64, 134.35, 135.26, 135.89 (Ar*C*), 137.55 (Im*C*) 156.02, 156.84, 156.92 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 (m) (Ar–H); 2961 (s), 2930 (s), 2873 (s) (C–H); 1586 (w) (C=C und C=N); 1457 (s), 1384 (m), 1302 (m) (C–H); 1247 (m), 1198 (s), 1162 (m), 1087 (m), 1066 (w), 1039 (m) (Ar–O–C); 1007 (s); 965 (m); 888 (w), 839 (w), 760 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{45}H_{55}O_4N_2$: 687.4; gef.: m/z = 687.4 $[M - Cl]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{45}H_{55}O_4N_2Cl$ (723.39): C, 74.72%; H, 7.66%; N, 3.87%; ber. für $C_{45}H_{55}O_4N_2Cl \times 1.2\ H_2O$ (745.01): C, 72.66%; H, 7.77%; N, 3.76%; gef.: C, 72.60%; H, 7.75%; N, 3.90%.

5.3.5.9. 5-[(2-Brom-3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]aren (174)



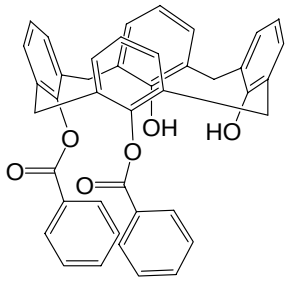
Durchführung: Zu der Lösung aus 5-(Chlormethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix-[4]aren (200 mg, 0.31 mmol) in abs. $CHCl_3$ (5.00 mL) gab man 2-Brom-1-Methylimidazol (30.0 µl, 0.31 mmol) und erhitzte 2 d unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf RT wurde zur Trockne eingeengt, der Rückstand in Et_2O (100 mL) aufgenommen und 4 h bei 50 °C digeriert. Das hierbei ausgefallene Produkt wurde nach Abkühlen auf RT abgetrennt und bei 50 °C im HV getrocknet.

Ausbeute: 205 mg (0.26 mmol, 82%). **Schmp.:** 250 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.86 (t, *J* = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.96 (t *J* = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 0.97 (t *J* = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.79–1.91 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.07 (pseudo t, *J* = 13.4 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.68 (m, 4 H, OCH_2), 3.79–3.92 (m, 4 H, OCH_2), 4.00 (s, 3 H, NCH_3), 4.37 (d, *J* = 13.1 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 4.75 (s, 2 H, ArCH_2Im), 6.16 (s, 2 H, Ar*H*), 6.35 (s, 2 H, Ar*H*), 6.68 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.75 (d, *J* = 6.8 Hz,

2 H, Ar*H*), 6.79 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.93 (s, 1 H, Im*H*), 8.22 (s, 1 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.98, 10.44, 10.48 ($CH_2\mathit{C}H_3$), 23.01, 23.28, 23.31 ($\mathit{C}H_2CH_3$), 30.85, 30.86 (Ar$\mathit{C}H_2$Ar), 37.05 (N$\mathit{C}H_3$), 53.36 (Ar$\mathit{C}H_2$Im), 76.57 (O$\mathit{C}H_2$), 121.37 (Ar*C*), 122.20 (Ar*C* und Im*C*), 124.05, 125.32 (Im*C*), 127.68, 127.98, 128.41, 128.85, 128.64, 130.72, 134.32, 135.30, 135.91, 136.12, 156.06, 157.02, 157.14 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 (s), 2932 (s), 2873 (s) (C–H); 1571 (w), 1524 (m) (C=C); 1459 (s), 1385 (m), 1304 (m) (C–H); 1251 (m), 1213 (s), 1129 (m), 1088 (m), 1041 (s) (Ar–O–C); 1008 (s); 761 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{45}H_{55}O_4N_2Cl$: 721.3; gef.: m/z = 721.3 $[M - Br]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{45}H_{54}O_4N_2BrCl$ (802.29): C, 67.37%; H, 6.78%; N, 3.49%; ber. für $C_{45}H_{54}O_4N_2BrCl \times 0.6\ H_2O$ (813.09): C, 66.39%; H, 6.96%; N, 3.44%; gef.: C, .66.14%; H, 6.88%; N, 3.82%.

5.3.6. Proximal funktionalisierte Calix[4]arene

5.3.6.1. 25,26-Dibenzoyloxy-27,28-dihydroxycalix[4]aren (128)

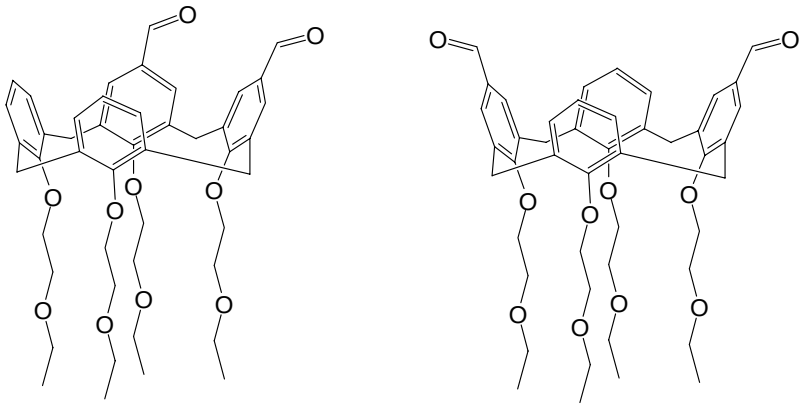


Durchführung: Unter Argon wurde 25,27-Dibenzoyloxy-26,28dihydroxycalix[4]aren (9.49 g, 15.0 mmol) in abs. Acetonitril (1.24 L) suspendiert. Nach Zugabe von NaH (379 mg, 15.0 mmol, 95%-ig in Öl) wurde 2 h unter Luftausschluss bei RT gerührt, bis eine klare Reaktionsmischung erhalten wurde, die man anschließend 20 h unter Rückfluss erhitzte. Die abgekühlte Lösung wurde zur Trockene eingeengt. Der verbliebene Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (350 mL) aufgenommen und mit 1 N HCl (4 × 200 mL) extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde durch Behandlung des verbliebenen Rückstands mit MeOH ein Isomerengemisch erhalten aus dem das 25,26-Dibenzoyloxy-27,28-dihydroxycalix[4]aren mittels Säulenchromatographie (Säulendurchmesser: 3.50 cm;

Säulenlänge: 60.0 cm; über Kieselgel, 230–400 mesh, 120 g; Laufmittel: CH_2Cl_2/Cyclohexan 4:1) isoliert wurde.

Ausbeute: 3.65 g (5.77 mmol, 38%; Lit.:[133] 90%). **Schmp.:** 248–250 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 3.51 (d, J = 13.6 Hz, 1 H, ArCH_2Ar), 3.53 (d, J = 14.0 Hz, 1 H, ArCH_2Ar), 3.92 (s, 1 H, ArCH_2Ar), 3.95 (s, 2 H, ArCH_2Ar), 4.00 (s, 1 H, ArCH_2Ar), 4.04 (s, 1 H, ArCH_2Ar), 4.08 (s, 1 H, ArCH_2Ar), 6.21 (s, 2 H, O*H*), 6.51 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.71 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.89 (m, 4 H, Ar*H*), 7.17 (m, 6 H, Ar*H*), 7.24 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 7.32 (m, 4 H, Ar*H*), 7.46 (dd, J = 7.6 Hz und J = 1.5 Hz, 2 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 29.38, 30.75, 37.21 (Ar*C*H_2Ar), 120.69, 125.32, 126.75, 127.95, 127.98 128.24, 128.83, 129.22, 129.29, 129.95, 130.04, 132.32, 132.70, 134.71, 147.16, 151.60 (Ar*C*), 165.11 (*C*O) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3477 (s), 3519 (m) (O–H); 3059 (m), 3033 (m) (Ar–H); 2924 (m), 2882 (m) (C–H); 1729 (s) (C=O); 1597 (m), 1585 (m) (C=C); 1450 (s), 1368 (m) (C–H); 1319 (m) (C–O–C=O) 1271 (s) (O–H); 1167 (s), 1094 (s) (C–O–C=O); 1040 (s) (C–O) 749 (s), 708 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{42}H_{32}O_6Na$: 655.21; gef.: m/z = 655.5 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{42}H_{32}O_6$ (632.71): C, 78.95%; H, 5.07%; gef.: C, 78.97%; H, 5.13%.

5.3.6.2. 5,11-*Bis*(formyl)-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren ; 5,17-*Bis*(formyl)-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (130)

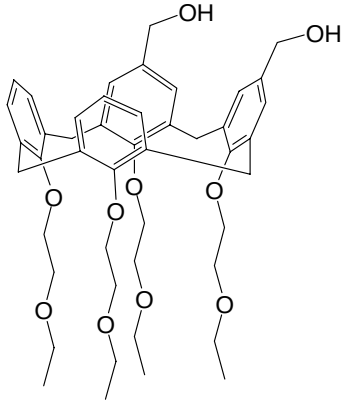


Durchführung: Unter Argon wurde 25,26,27,28-Tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (4.00 g, 5.61 mmol) in abs. $CHCl_3$ (200 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach 15 min gab man unter heftigem Rühren Cl_2HCOCH_3 (7.52 mL, 84.4 mmol) zu der Lösung und tropfte anschließend $SnCl_4$ (84.4 mL, 84.4 mmol 1 M in CH_2Cl_2) hinzu. Die Lösung wurde 1.5 h bei 0 °C gerührt, bevor man sie mit 1 N HCl (600 mL)

verdünnte und für 2 h weiter rührte. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, mit H_2O (2 × 200 mL) gewaschen und eingeengt. Das so erhaltene Öl wurde mittels Säulenchromatographie (Säulendurchmesser: 3.50 cm; Säulenlänge: 60.0 cm; über Kieselgel, 230–400 mesh, 120 g; Laufmittel: Hexan/Ethylacetat 7:3) gereinigt und lieferte das Isomerengemisch, welches ebenfalls als Öl anfiel.

Ausbeute: 2.35 mg (3.06 mmol, 54%; Lit.:[166] 48%). **Schmp.:** > 250 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.10 (m, 24 H, CH_2CH_3), 3.06 (d, J = 13.6 Hz, 1 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.14 (d, J = 13.6 Hz, 6 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.22 (d, J = 13.6 Hz, 1 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.44 (m, 16 H, OCH_2), 3.74 (m, 16 H, OCH_2), 4.01 (m, 8 H, OCH_2), 4.13 (m, 8 H, OCH_2), 4.40 (d, J = 13.4 Hz, 1 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.49 (d, J = 13.6 Hz, 1 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.57 (d, J = 13.6 Hz, 1 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.49 (m, 12 H, Ar*H*), 7.05 (m, 8 H, Ar*H*), 9.45 (s, 2 H, C*H*O), 9.53 (s, 2 H, C*H*O) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 13.81, 14.93, 14.98 (CH_2CH_3), 30.52, 31.26 ($ArCH_2Ar$), 69.31, 69.33, 69.46, 69.49, 72.99, 73.06, 73.35, 73.40 (OCH_2), 122.15, 122.48, 127.81, 128.27, 129.48, 129.64, 130.22, 130.88, 130.91, 133.91, 134.03, 134.88, 135.36, 136.03, 136.20 (Ar*C*), 191.05, 191.13 (*C*HO) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2975 (s), 2925 (s), 2869 (s) (C–H); 2727 (H–C=O) 1693 (s) (C=O); 1595 (m) (C=C); 1452 (s) (C–H + H–C–O), 1385 (s), 1352 (m), 1281 (s) (C–H); 1248 (s), 1200 (s) (Ar–O–C); 1123 (s) (C–O–C); 1054 (s) (Ar–O–C); 882 (m), 838 (m), 763 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{46}H_{57}O_{10}$: 769.4; gef.: m/z = 769.3 $[M + H]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{46}H_{56}O_{10}$ (768.94): C, 71.85%; H, 7.34%; ber. für $C_{46}H_{56}O_{10}$ × 0.6 EtOAc (821.80): C, 70.74%; H, 7.46%; gef.: C, 70.75%; H, 7.21%.

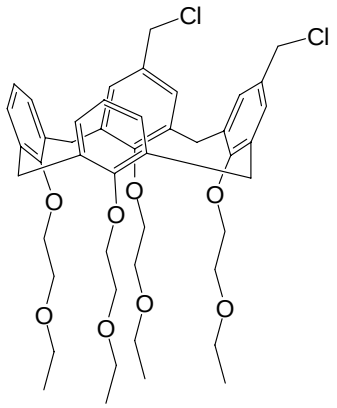
5.3.6.3. 5,11-*Bis*(hydroxymethyl)-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (131)



Durchführung: Zu dem zuvor unter Luftausschluss in abs. EtOH (300 mL) gelösten Gemisch aus 5,17–und 5,11-*Bis*(formyl)-25,26,27,28-Tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (2.35 g, 3.06 mmol) wurde $NaBH_4$ (347 mg, 9.18 mmol) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels löste man den Rückstand in CH_2Cl_2 (300 mL) und wusch die organische Phase mit H_20 (100 mL). Zur besseren Phasentrennung gab man eine gesättigte NH_4Cl (100 mL) hinzu. Die organische Phase wurde erneut mit H_2O (2 × 100 mL) gewaschen, bevor man über Na_2SO_4 trocknete und das Lösungsmittel abzog. Aus dem erhaltenen Rückstand konnte das Produkt mittels Säulenchromatographie (SiO_2, 230–400 mesh CH_2Cl_2/Ethylacetat/Hexan 5:5:2) als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 822 mg (1.06 mmol, 60%; Lit.:[166] 90%). **Schmp.:** > 350 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.12 (t, J = 6.9 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.13 (t, J = 7.1 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 3.06 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.46 (dq, J = 7.0 Hz und J = 2.5 Hz, 8 H, OCH_2), 3.76 (t, J = 5.6 Hz, 8 H, OCH_2), 4.03 (t, J = 6.4 Hz, 8 H, OCH_2), 4.07 (s, 2 H, O*H*), 4.23 (s, 4 H, CH_2OH), 4.42 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 6.51 (m, 10 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 15.20 (CH_2CH_3), 30.81, 30.86 ($ArCH_2Ar$), 65.03 (CH_2OH), 66.26, 66.29, 69.58, 73.09, 73.14 (OCH_2), 121.81, 127.23, 127.25, 128.17, 134.56, 134.96, 135.07, 135.09, 155.96, 156.41 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3412 (m) (O–H); 2973 (s), 2922 (s), 2865 (s) (C–H); 1727 (w), 1587 (w) (C=C); 1452 (s), 1384 (m), 1353 (m), 1283 (s) (C–H); 1247 (s), 1214 (s) (Ar–O–C); 1119 (s) (C–O–C + C–OH); 1056 (s) (Ar–O–C); 764 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für ($C_{46}H_{60}O_{10}Na$: 795.4; gef.: m/z = 795.4 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{46}H_{60}O_{10}$ (772.97): C, 71.48%; H, 7.82%; ber. für $C_{46}H_{60}O_{10} \times 0.1\ CH_2Cl_2$ (781.46): C, 70.86%; H, 7.76%; gef.: C, 70.98%; H, 8.05%.

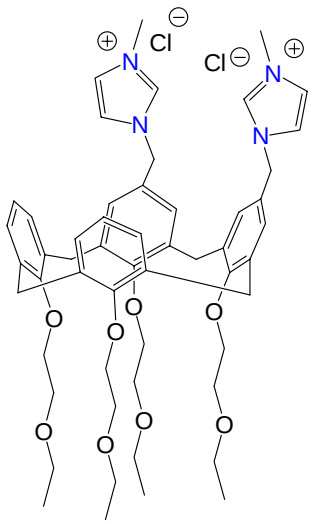
5.3.6.4. 5,11-*Bis*(chlormethyl)-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (132)



Durchführung: In abs. CH_2Cl_2 (3.00 mL) gelöst wurde 5,11-*Bis*(hydroxymethyl)-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (116 mg, 0.15 mmol) unter Argon vorgelegt, mit $SOCl_2$ (181 µl, 2.48 mmol) versetzt und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit H_2O (10 mL) abgebrochen, CH_2Cl_2 (10 mL) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Nach Waschen mit H_2O (2 × 10 mL) und Trocknen über Na_2SO_4 entfernte man das Lösungsmittel und erhielt das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 120 mg (0.15 mmol, 98%). **Schmp.:** > 200 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.12 (t, J = 7.1 Hz, 12 H, CH_2CH_3), 3.05 (d, J = 13.9 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.06 (d, J = 13.6 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.46 (q, J = 7.1 Hz, 8 H, OCH_2), 4.02 (m, 8 H, OCH_2), 4.03 (t, J = 6.4 Hz, 8 H, OCH_2), 4.21 (s, 4 H, CH_2Cl), 4.41 (d, J = 13.6 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 6.51 (m, 10 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 15.23 (CH_2CH_3), 30.76, (ArCH_2Ar), 46.62 (CH_2Cl) 66.29, 69.60, 73.12, 73.17 (OCH_2), 122.00, 128.08, 128.22, 128.46, 128.61, 130.96, 134.71, 135.08, 135.18, 135.57, 156.38, 156.67 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2974 (s), 2924 (s), 2867 (s) (C–H); 1729 (w), 1587 (m) (C=C); 1452 (s), 1383 (m), 1352 (m), 1286 (s) (C–H); 1248 (s), 1217 (s) (Ar–O–C); 1122 (s), 1086 (s) (C–O–C); 1057 (s) (Ar–O–C); 764 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{46}H_{58}O_8Cl_2Na$: 831.3; gef.: m/z = 831.9 $[M + Na]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{46}H_{58}O_8Cl_2$ (809.86): C, 68.22%; H, 7.22%; gef.: C, 68.04%; H, 7.26%.

5.3.6.5. 5,11-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (133)



Durchführung: Die Lösung aus 5,11-*Bis*(chlormethyl)-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (300 mg, 0.37 mmol) und 1-Methylimidazol (117 µl, 1.47 mmol) in abs. $CHCl_3$ (5.00 mL) wurde 3 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen zur Trockene wurde der Rückstand in Et_2O (30 mL) aufgenommen und 3 h bei 50 °C gerührt. Das hierbei ausgefallene Produkt wurde abgetrennt, mit Et_2O gewaschen und anschließend im HV bei 50 °C getrocknet.

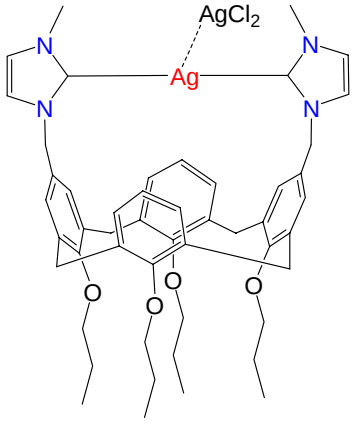
Ausbeute: 308 mg (0.32 mmol, 85%). **Schmp.:** 258 °C. **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.11 (t, J = 6.8 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.13 (t, J = 6.9 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 3.08 (d, J = 13.6 Hz, 4 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.96 (s, 6 H, NCH_3), 3.46 (q, J = 6.9 Hz, 8 H, OCH_2), 3.75 (m, 8 H, OCH_2), 4.05 (m, 8 H, OCH_2), 4.43 (m, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 5.15 (bs, 4 H, ArCH_2Im), 6.53 (t, J = 7.2 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.61 (m, 4 H, Ar*H*), 6.67 (m, 4 H, Ar*H*), 6.95 (s, 2 H, Im*H*), 7.57 (s, 2 H, Im*H*), 10.33 (s, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 15.17 (CH_2CH_3), 30.35, 30.59, 30.77 (ArCH_2Ar), 36.48 (NCH_3) 66.21, 66.25, 69.46, 69.52, 73.14, 73.42 (OCH_2), 121.75 (Im*C*), 122.23 (ArC), 123.69 (Im*C*), 126.91, 128.17, 128.35, 128.47, 128.66, 134.46, 135.10, 135.80, 136.02 (ArC), 137.40 (Im*C*), 156.10, 156.93 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3075 (m) (Ar–H); 2974 (s), 2925 (s), 2865 (s) (C–H); 1663 (w) (C=N); 1569 (m) (C=C); 1456 (s), 1384 (m), 1353 (m), 1286 (m) (C–H); 1249 (m), 1219 (m), 1198 (m) (Ar–O–C); 1163 (s), 1120 (s) (C–O–C); 1053 (s) (Ar–O–C); 840 (w) 763 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{54}H_{70}O_8N_4Cl$: 937.5; gef.: m/z = 937.4

$[M - Cl]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{54}H_{70}O_8N_4Cl_2$ (974.07): C, 66.59%; H, 7.24%; N, 5.75%; ber. für $C_{54}H_{70}O_8N_4Cl_2 \times 2.1\ H_2O$ (1011.90): C, 64.10%; H, 7.39%; N, 5.54%; gef.: C, 63.98%; H, 7.59%; N, 5.78%.

5.4. Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexe

5.4.1. Supramolekulare Carbentransfer-Reagenzien

5.4.1.1. 5,17-*Bis*[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren-silber(I)dichloroargentat (134)

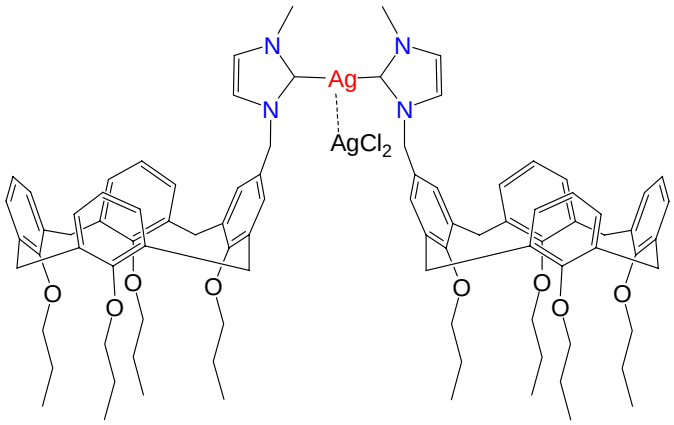


Durchführung: Nach Lösen von 5,17-Bis[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (500 mg, 0.59 mmol) in CH_2Cl_2 (30.0 mL) wurde Ag_2O (273 mg, 1.18 mmol) zugegeben und 3 d bei 45 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde überschüssiges Ag_2O über Celite® abfiltriert und mit CH_2Cl_2 nachgewaschen. Die so erhaltene braune Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet; anschließendes Einengen lieferte das Carbentransfer–Reagenz als braunes Pulver. Für eine analysenreine Probe wurde das Produkt aus CH_2Cl_2/*n*–Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 505 mg (0.47 mmol, 80%). **Schmp.:** > 160 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.93 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.03 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.92 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.13 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.74 (t, J = 7.2 Hz, 4 H, OCH_2), 3.84 (s, 6 H, NCH_3), 3.92 (t, J = 7.8 Hz, 4 H, OCH_2), 4.42 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.82 (s, 4 H, $ArCH_2Im$), 6.34 (s, 4 H, Ar*H*), 6.78 (d, J = 1.8 Hz, 2 H, Im*H*), 6.80 (m, 2 H, Ar*H*), 6.86 (d, J = 6.8 Hz,

4 H, Ar*H*), 6.97 (d, *J* = 1.8 Hz, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.97, 10.44 ($CH_2\mathit{C}H_3$) 22.98, 23.29 ($\mathit{C}H_2CH_3$), 30.82 (Ar$\mathit{C}H_2$Ar), 38.78 (N$\mathit{C}H_3$), 55.16 (Ar$\mathit{C}H_2$Im), 76.56 (O$\mathit{C}H_2$), 121.08, 122.38 (Im*C*), 122.54, 127.19, 128.48, 128.72, 135.10, 135.37, 156.23, 156.78 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3093 (m) (Ar–H); 2960 (s), 2930 (s), 2873 (s) (C–H); 1586 (w), (C=C); 1460 (s), 1385 (m), 1353 (w), 1303 (m) (C–H); 1280 (m), 1218 (s), 1171 (m), 1129 (m), 1080 (m), 1038 (m) (Ar–O–C); 1006 (s); 963 (m); 888 (w), 763 (m) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{50}H_{60}O_4N_4Ag$: 889.4; gef.: m/z = 889.1 $[Ag(Ligand)]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{50}H_{60}O_4N_4Ag_2Cl_2$ (1067.67): C, 56.25%; H, 5.66%; N, 5.25%; gef.: C, 56.37%; H, 5.78%; N, 4.99%.

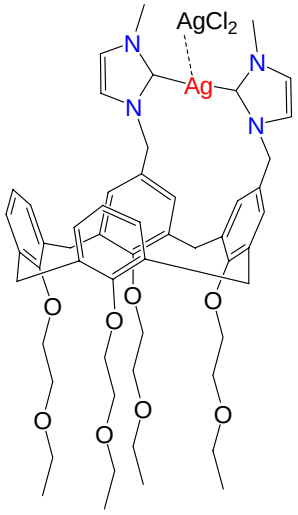
5.4.1.2. *Bis*-[5-[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren]-silber(I)dichloroargentat (135)



Durchführung: Eine Lösung von 5-[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (100 mg, 0.14 mmol) in CH_2Cl_2 (10.0 mL) wurde unter Luftausschluß mit Ag_2O (16.2 mg, 0.07 mmol) versetzt, anschließend abgedunkelt und 3 d bei 50 °C gerührt. Aufgrund der immer noch farblosen Lösung wurde weiteres Ag_2O (32.0 mg, 0.14 mmol) zugegeben, die Temperatur auf 65 °C erhöht und einen weiteren Tag gerührt. Die hierbei entstandene hellbraune Lösung zeigte die Umsetzung an. Nach Abkühlen auf RT wurde über Celite® abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene hellbraune Produkt bei 50 °C am HV getrocknet.

Ausbeute: 150 mg (0.09 mmol, 65%). **Schmp.:** > 243 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.88 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.96 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 0.96 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.84 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.07 (pseudo t, J = 13.3 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.70 (m, 4 H, OCH_2), 3.72 (s, 3 H, NCH_3), 3.84 (m, 4 H, OCH_2), 4.36 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, ArCH_2^{ax}Ar), 4.38 (d, J = 13.1 Hz, 2 H, ArCH_2^{ax}Ar), 4.71 (s, 2 H, ArCH_2Im) 6.17 (s, 2 H, Ar*H*), 6.36 (d, J = 1.5 Hz, 1 H, Im*H*), 6.38 (m, 1 H, Ar*H*), 6.44 (m, 2 H, Ar*H*), 6.62 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.68 (d, J = 7.3 Hz, 1 H, Ar*H*), 6.68 (d, J = 7.6 Hz, 1 H, Ar*H*), 6.74 (m, 3 H, Ar*H* und Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.09, 10.45 (CH_2CH_3), 23.08, 23.30, 23.32 (CH_2CH_3), 30.88, 30.94 (ArCH_2Ar), 38.38 (NCH_3), 55.29 (ArCH_2Im), 76.61, 76.96 (OCH_2), 121.25, (Im*C*), 121.44 (Ar*C*),.121.76 (Im*C*), 122.07, 127.34, 127.81, 128.11, 128.40 128.53, 134.56, 135.30, 135.38, 135.77, 156.21, 156.44, 156.90 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w) (Ar–H); 2961 (s), 2931 (s), 2872 (s) (C–H); 1586 (w) (C=C); 1459 (s), 1385 (m), 1282 (m) (C–H); 1259 (s), 1215 (s), 1194 (s), 1127 (m), 1087 (s), 1039 (s) (Ar–O–C); 1008 (s); 965 (m); 889 (w), 773 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{45}H_{54}O_4N_2Ag$: 793.3; gef.: m/z = 792.8 $[Ag(Ligand)]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{90}H_{108}O_8N_4Ag_2Cl_2$ (1660.50): C, 65.10%; H, 6.56%, N, 3.37%; ber. für $C_{90}H_{108}O_8N_4Ag_2Cl_2 \times 0.12\ CH_2Cl_2$ (1670.69): C, 64.79%; H, 6.53%, N, 3.35; gef.: C, 64.57%; H, 6.34%; N, 3.05.

5.4.1.3. 5,11-*Bis*[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren-silber(I)dichloroargentat (136)

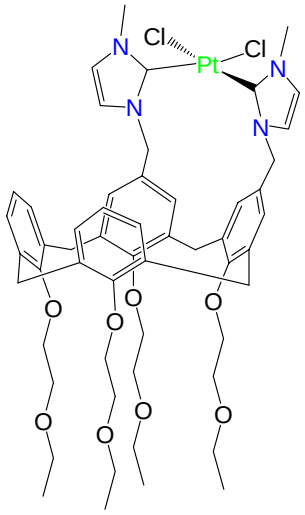


Durchführung: Nach Lösen von 5,11-*Bis*-[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren (100 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde Ag_2O zugegeben und unter Lichtausschluß 3 d bei 55 °C gerührt. Anschließend wurde die auf RT abgekühlte Lösung über Celite® filtriert und zur Trockene eingeengt. Dies lieferte das Produkt als hellbraunen Feststoff.

Ausbeute: 100 mg (0.08 mmol, 84%). **Schmp.:** > 120 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 1.11 (t, J = 7.1 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.12 (t, J = 7.1 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 3.06 (pseudo t, J = 13.8 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.46 (m, 8 H, OCH_2), 3.75 (m, 14 H, OCH_2 und NCH_3), 4.03 (m, 8 H, OCH_2), 4.40 (m, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.84 (pseudo t, J = 13.4 Hz, 2 H, $ArCH_2Im$), 4.95 (d, J = 14.7 Hz, 1 H, $ArCH_2Im$), 4.97 (d, J = 14.7 Hz, 1 H, $ArCH_2Im$), 6.37 (s, 2 H, Ar*H*), 6.50–6.59 (m, 8 H, Ar*H*), 6.77 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, Im*H*), 6.88 (d, J = 1.8 Hz, 2 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 15.25 (CH_2CH_3), 30.59, 30.77, 30.84 ($ArCH_2Ar$), 39.94 (NCH_3), 55.24 ($ArCH_2Im$), 66.30, 69.58, 69.65, 73.15, 73.30 (OCH_2), 121.52, 122.08 (Im*C*), 127.63, 127.90, 128.19, 128.29, 129.47, 134.64, 135.12, 135.54, 135.82, 156.32, 156.58 (Ar*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965 (m), 2924 (m), 2862 (m) (C–H); 1586 (w) (C=C); 1455 (m), 1352 (m), 1262 (s) (C–H); 1102 (s), 1020 (s) (Ar–O–C und C–O–C); 870 (m), 800 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{54}H_{68}O_8N_4Ag$: 1007.4; gef.: m/z = 1007.5 $[Ag(Ligand)]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{54}H_{68}O_8N_4Ag_2Cl_2$ (1187.79): C, 54.61%; H, 5.77%; N, 4.71%; ber. für $C_{54}H_{68}O_8N_4Ag_2Cl_2 \times 1.2\ H_2O$ (1209.41): C, 53.63%; H, 5.87%; N, 4.63%; gef.: C, 53.63%; H, 6.12%; N, 4.45.

5.4.2. Platin-Komplex

5.4.2.1. *cis*-(5,11-*Bis*[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren)dichloroplatin(II) (150)



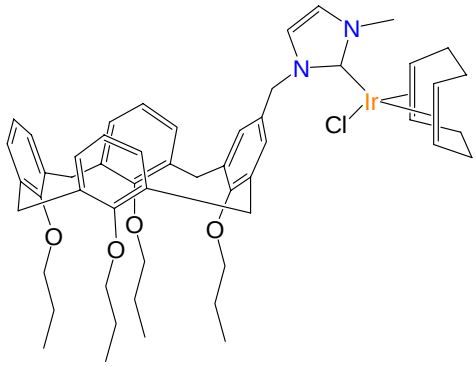
Durchführung: Die Mischung aus 5,11-*Bis*[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetra-(ethoxyethyl)-calix[4]aren-silber(I)dichloroargentat (80.0 mg, 0.07 mmol) und *cis*-[Pt(MeCN)$_2$Cl$_2$][235] (23.4 mg, 0.07 mmol) wurde in abs. CH_2Cl_2 (15 mL) gelöst und 24 h bei 55 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde entstandene Suspension über Celite® abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt, wobei das Produkt als hellgelber Feststoff ausfiel.

Ausbeute: 73.5 mg (0.06 mmol, 90%). **Schmp.:** > 150 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ_H = 1.12 (t, J = 7.1 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.13 (t, J = 6.8 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 3.07 (d, J = 13.1 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.13 (d, J = 13.1 Hz, 2 H, ArCH_2^{eq}Ar), 3.49 (m, Hz, 8 H, OCH_2), 3.77 (m, 8 H, OCH_2), 3.83 (s, 6 H, NCH_3), 3.98 (m, 8 H, OCH_2), 4.39 (pseudo t, J = 12.6 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 4.88 (d, J = 14.7 Hz, 2 H, ArCH_2Im), 5.03 (d, J = 14.9 Hz, 2 H, ArCH_2Im), 6.41 (s, 1 H, Ar*H*), 6.55 (m, 4 H, Ar*H*), 6.63 (m, 3 H, Ar*H*), 6.70 (m, 2 H, Ar*H*) 7.24 (s, 1 H, Im*H*), 7.42 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, Im*H*), 7.47 (s, 1 H, Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6): δ_C = 15.13, 15.16 (CH_2CH_3), 30.06 (ArCH_2Ar), 35.89 (NCH_3), 54.88 (ArCH_2Im), 65.53, 65.61, 68.98, 69.15 (OCH_2), 121.83, 123.80, 126.31, 128.07, 128.27, 129.71, 134.30, 134.61, 134.99, 135.02, 136.24, 155.37, 155.87, 156.07 (Im*C* und Ar*C*), 160.41 (Pt*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100 (w) (Ar–H); 2970 (m), 2922 (m),

2862 (m) (C–H); 1587 (w) (C=C); 1458 (s), 1406 (m), 1352 (m), 1282 (m) (C–H); 1260 (m), 1219 (m) 1115 (s), 1046 (s) (Ar–O–C und C–O–C); 801 (m), 765 (m) (Ar–H). **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{54}H_{68}O_8N_4Pt$: 1094.5; gef.: m/z = 1094.4 $[M - 2Cl]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{54}H_{68}O_8N_4PtCl_2$ (1167.13): C, 55.57%; H, 5.87%; N, 4.80%; ber. für $C_{54}H_{68}O_8N_4PtCl_2 \times 2.5\ CH_2Cl_2$ (1379.47): C, 49.19%; H, 5.33%; N, 4.06%; gef.: C, 49.10%; H, 5.54%; N, 4.19.

5.4.3. Iridium-Komplex

5.4.3.1. Chloro(1,2,5,6-η-1,5-cyclooctadien)[(5-[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl] 25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren]iridium(I) (152)



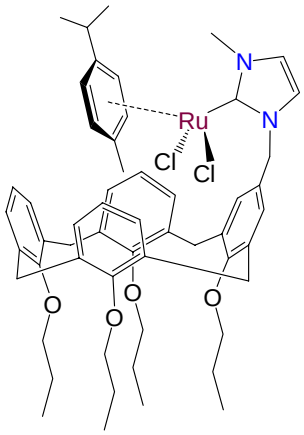
Durchführung: Unter Argon wurde $[Ir(COD)Cl]_2$ (20.2 mg, 0.03 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung aus *Bis*-[5-[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren-silber(I)dichloroargentat (50.0 mg, 0.03 mmol) in entgastem und abs. CH_2Cl_2 (10 mL) versetzt und 24 h bei 55 °C gerührt, wobei ein Niederschlag ausfiel und die Lösung ihre Farbe von gelb nach orange änderte. Nach Abkühlen auf RT wurde über Celite® filtriert und anschließend zur Trockene eingeengt. Hierbei fiel das Produkt als oranger Feststoff aus, der durch Waschen mit kaltem Pentan gereinigt wurde.

Ausbeute: 14.4 mg (0.01 mmol, 47%). **Schmp.:** > 147 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.89 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.95 (J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.41 (m, 1 H, $(CH)_{COD}$), 1.59 (m, 2 H, $(CH)_{COD}$), 1.71 (m, 1 H, $(CH)_{COD}$), 1.85 (m, 8 H, CH_2CH_3), 1.97 (m, 1 H, $(CH)_{COD}$), 2.16 (m, 3 H, $(CH)_{COD}$), 2.73 (m, 1 H, $(CH)_{COD}$), 2.93 (m, 1 H, $(CH)_{COD}$), 3.07 (pseudo t, J = 14.7 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.71 (m, 4 H, OCH_2), 3.82 (m, 7 H, OCH_2 und NCH_3), 4.37 (pseudo t,

J = 11.4 Hz, 4 H, ArCH_2^{ax}Ar), 4.47 (m, 1 H, (C*H*)$_{COD}$), 4.55 (m, 1 H, (C*H*)$_{COD}$), 4.96 (d, *J* = 14.4 Hz, 1 H, ArCH_2Im), 5.24 (d, *J* = 14.7 Hz, 1 H, ArCH_2Im), 6.16 (d, J = 1.8 Hz, 1 H, Ar*H*), 6.31 (m, 2 H, Ar*H* und Im*H*), 6.45 (m, 3 H, Ar*H*), 6.54 (m, 1 H, Ar*H*), 6.59 (m, 2 H, Ar*H*), 6.68 (m, 4 H, Ar*H* und Im*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.15, 10.44 (CH_2CH_3), 23.13, 23.30, (CH_2CH_3), 29.09, 30.03 (*C*H)$_{COD}$, 30.94, (ArCH_2Ar), 33.01, 34.16 (*C*H)$_{COD}$, 37.37 (NCH_3), 51.09, 51.53 (*C*H)$_{COD}$, 53.85 (ArCH_2Im), 76.62, 76.83, 76.88 (OCH_2), 83.77, 84.60 (*C*H)$_{COD}$, 120.12, 121.37, 121.62, 122.04, 127.89, 127.92, 128.39, 128.41, 129.20, 134.67, 134.96, 135.04, 135.37, 135.40, 135.59, 156.13, 156.27, 156.83 (Ar*C* und Im*C*), 180.03 (Ir*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 (m), (Ar–H); 2961 (s), 2928 (s), 2873 (s) (C–H); 1586 (w) (C=C); 1458 (s), 1385 (m), 1350 (w) (C–H); 1260 (m), 1214 (s), 1194 (s), 1126 (m), 1085 (s), 1038 (s) (Ar–O–C); 1006 (s); 965 (s) (C–H)$_{COD}$; 759 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{53}H_{66}O_4N_2Ir$: 987.5; gef.: m/z = 987.6 $[M - Cl]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{53}H_{66}O_4N_2IrCl$ (1022.78): C, 62.24%; H, 6.50%; N, 2.74%; ber. für $C_{53}H_{66}O_4N_2IrCl \times 0{,}25$ COD (1049.83): C, 62.92%; H, 6.62%; N, 2.67%; gef.: C, 62.94%; H, 6.77%; N, 2.67%.

5.4.4. Ruthenium-Komplex

5.4.4.1. Dichloro(η^6-*p*-cymol)[5-[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren]ruthenium(II) (153)

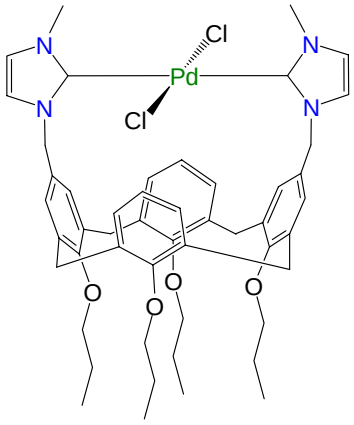


Durchführung: Die Lösung von *Bis*-[5-[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren-silber(I)dichloroargentat (50.0 mg, 0.03 mmol) in CH_2Cl_2 (5.00 mL) wurde unter Luftausschluß mit einer Lösung von $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ (20.0 mg, 0.03 mmol) in CH_2Cl_2 (5.00 mL) versetzt und unter Lichtausschluß 2 d auf 55 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde über Celite® filtriert, um das bei der Reaktion ausgefallene AgCl abzutrennen, und mit CH_2Cl_2 nachgewaschen. Die so erhaltene klare, orange Lösung wurde eingeengt und der Rückstand mit Hexan versetzt, wobei das Rohprodukt ausfiel. Die anschließende zur Abtrennung überschüssigen Edukts erforderliche Reinigung mittels Flash-Chromatographie (Laufmittel Aceton) lieferte den Komplex als oranges Pulver.

Ausbeute: 25 mg (0.03 mmol, 84%). **Schmp.:** > 116 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.88 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.19 (d, J = 6.8 Hz, 6 H, $(CH(CH_3)_2)_{p\text{-Cymol}}$), 1.79–1.95 (m, 8 H, CH_2CH_3), 1.87 (s, 3 H, $(CH_3)_{p\text{-Cymol}}$), 2.85 (pseudo q, J = 6.9 Hz, 1 H, $(CH(CH_3)_2)_{p\text{-Cymol}}$), 3.04 (d, J = 13.1 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.10 (d, J = 13.4 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.68 (m, 4 H, OCH_2), 3.86 (m, 4 H, OCH_2), 3.93 (s, 3 H, NCH_3), 4.39 (d, J = 13.1 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.78 (d, J = 6.1 Hz, 2 H, $(Ar\text{–}H)_{p\text{-Cymol}}$), 5.19 (bs, 1 H, $(ArH)_{p\text{-Cymol}}$), 5.22 (s, 2 H, $ArCH_2Im$), 6.14 (s, 2 H, Ar*H*), 6.24 (d, J = 1.8 Hz, 1 H, Im*H*), 6.34 (m, 3 H, Ar*H*), 6.64 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.71 (d, J = 6.8 Hz, 2 H, Ar*H*), 6.75, (d, J = 1.8 Hz, 1 H, Im*H*), 6.81 (d, J = 7.1 Hz, 2 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 10.02, 10.50, 10.54 (CH_2CH_3), 18.58 $(CH_3)_{p\text{-Cymol}}$, 21.18 $(CH(CH_3)_2)_{p\text{-Cymol}}$, 23.06, 23.34, ($CH_2CH_3$), 23.73 $(CH(CH_3)_2)_{p\text{-Cymol}}$,. 30.94, $(CH(CH_3)_2)_{p\text{-Cymol}}$, 30.99 ($ArCH_2Ar$), 39.57 ($NCH_3$), 54.82 ($ArCH_2Im$) 76.58, 77.07 ($OCH_2$), 99.03, 108.22 $(ArC)_{p\text{-Cymol}}$, 121.75, 122.11 (Ar*C*), 123.06, 123.13 (Im*C*), 126.74, 127.72, 128.36, 128.65, 130.69, 130.83, 134.26, 135.65, 136.09, 155.58, 155.97, 157.02 (Ar*C*), 173.86 (Ru*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s), 2923 (s), 2872 (s) (C–H); 1586 (m) (C=C); 1458 (s), 1383 (s) (C–H); 1261 (s) 1214 (s), 1195 (s), 1160 (m), 1086 (s), 1036 (s) (Ar–O–C); 1009 (s); 1042 (s); 965 (m); 801 (s), 760 (s) (Ar–H) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{45}H_{54}O_4N_2RuCl$: 823.3; gef.: m/z = 823.4 [M – Cl – (*p*–Cymol)]$^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{55}H_{68}O_4N_2RuCl_2$ (993.12): C, 65.51%; H, 6.90%; N, 2.82%; ber. für $C_{55}H_{68}O_4N_2RuCl_2 \times 0.8$ Aceton (1039.59): C, 66.32%; H, 7.06%, N, 2.69%; gef.: C, 66.02%; H, 7.05%, N, 2.43%.

5.4.5. Palladium-Komplexe

5.4.5.1. *trans*-(5,17-*Bis*[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren)dichloropalladium(II) (165)

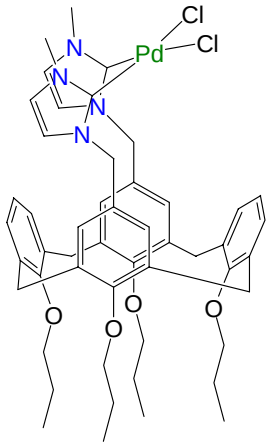


Durchführung: In abs. CH_2Cl_2 (30 mL) wurde 5,17-*Bis*[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren-silber(I)dichloroargentat (200 mg, 0.19 mmol) gelöst, *trans*-$[Pd(MeCN)_2Cl_2]$ (48.6 mg, 0.19 mmol), ebenfalls in CH_2Cl_2 gelöst, zugegeben und 3 d bei 55 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde über Celite® filtriert, um das bei der Reaktion ausgefallene AgCl abzutrennen und mit CH_2Cl_2 nachgewaschen. Die so erhaltene klare, gelbe Lösung wurde eingeengt und der Rückstand mit Hexan versetzt, wobei das Rohprodukt ausfiel. Die anschließende Reinigung mittels Flash-Chromatographie (Laufmittel Aceton) lieferte den Komplex als hellgelbes Pulver.

Ausbeute: 70.0 mg (0.07 mmol, 38%). **Schmp.:** >290 °C (Zers.). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.86 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.09 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.92 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.10 (d, J = 12.6 Hz, 4 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.64 (t, J = 7.1 Hz, 4 H, OCH_2), 4.02 (s, 6 H, NCH_3), 4.07 (t, J = 8.3 Hz, 4 H, OCH_2), 4.45 (d, J = 12.6 Hz, 4 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 5.48 (bs, 4 H, $ArCH_2Im$), 6.10 (s, 4 H, Ar*H*), 6.58 (d, J = 1.8 Hz, 2 H, Im*H*), 6.75 (d, J = 1.8 Hz, 2 H, Im*H*), 6.94 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, Ar*H*), (d, J = 7.6 Hz, 4 H, Ar*H*) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.73, 10.80 (CH_2CH_3) 22.70, 23.51 (CH_2CH_3), 31.17 ($ArCH_2Ar$), 37.29 (NCH_3), 53.50 ($ArCH_2Im$), 76.29, 77.12 (OCH_2), 120.27, 122.18 (Im*C*), 123.02, 125.63, 129.27, 129.91, 133.53, 136.03, 154.68, 157.28 (Ar*C*), 171.52 (Pd*C*) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s), 2928 (s), 2873 (s) (C–H); 1587 (w), (C=C); 1465 (s), 1436

(m), 1407 (m), 1384 (m) (C–H); 1345 (w), 1280 (m), 1239 (m), 1215 (s), 1127 (m), 1079 (m), 1039 (m) (Ar–O–C); 1006 (s); 760 (m), 704 (m) (Ar–H); 360 (m) (Pd–Cl) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{50}H_{60}O_4N_4PdCl$: 921.3; gef.: m/z = 921.6 $[M - Cl]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{50}H_{60}O_4N_4PdCl_2$ (958.37): C, 62.66%; H, 6.31%; N, 5.85%; ber. für $C_{50}H_{60}O_4N_4PdCl_2 \times 0.6$ Aceton (993.22): C, 62.64%; H, 6.45%; N, 5.64%; gef.: C, 62.59%; H, 6.47%; N, 5.34%.

5.4.5.2. *cis*-(5,17-*Bis*[(3-methylimidazolin-2-yliden)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren)dichloropalladium(II) (84)



Durchführung: Die Lösung aus 5,17-*Bis*[(3-methylimidazolio)methyl]-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]aren (1.00 g, 1.17 mmol) und $Pd(OAc)_2$ (266 mg, 1.18 mmol) in abs. DMSO (8.50 mL) wurde zuerst 1 h bei 50 °C und anschließend 3 h bei 110 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im HV wurde der Rückstand in abs. CH_2Cl_2 (10 mL) aufgenommen und zur Vorreinigung über Celite filtriert. Aus dem nach erneutem Einengen der Lösung erhaltenen Rückstand konnte der Komplex anschließend mittels Säulenchromatographie (Säulendurchmesser: 3.50 cm; Säulenlänge: 60.0 cm; über Kieselgel, 230–400 mesh, 30 g; Laufmittel: CH_2Cl_2/Aceton 7:1) isoliert werden.

Ausbeute: 50.0 mg (0.05 mmol, 5%; Lit.:[144] 10%). **Schmp.:** >224 °C (Zers.) (Lit.:[144] > 280 °C (Zers.)). **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 0.78 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 0.80 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.04 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.80 (m, 8 H, CH_2CH_3), 3.03 (d, J = 13.9 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.11 (d, J = 13.6 Hz, 2 H, $ArCH_2^{eq}Ar$), 3.61 (m, 4 H, OCH_2), 3.93 (m, 10 H, NCH_3 und OCH_2), 4.37 (d, J = 13.6 Hz, 2 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.39 (d, J = 13.6 Hz, 2 H, $ArCH_2^{ax}Ar$), 4.67 (d, J = 15.9

Hz, 2 H, ArCH_2Im), 4.99 (d, J = 15.9 Hz, 2 H, ArCH_2Im), 5.65 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, ArH), 6.03 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, ArH), 6.66 (d, J = 2.0 Hz, 2 H, ImH), 6.71 (t, J = 7.3 Hz, 1 H, ArH), 6.85 (t, J = 1.8 Hz, 2 H, ImH), 6.93 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, ArH), 7.03 (t, J = 7.7 Hz, 1 H, ArH), 7.13 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, ArH) ppm. **^{13}C-NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ_C = 9.64, 9.66 10.67 (CH_2CH_3) 22.70, 22.77, 23.39 (CH_2CH_3), 31.05, 31.10 (ArCH_2Ar), 38.50 (NCH_3), 54.26 (ArCH_2Im), 76.20, 76.26 76.85 (OCH_2), 121.14 (ImC), 121.74 (ArC), 122.35 (ImC), 125.19, 126.42, 127.74, 128.88, 129.54, 134.10, 134.68, 136.50, 136.66, 155.40, 157.54, 157.94 (ArC), 159.78 (PdC) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3097 (w) (Ar–H); 2959 (s), 2928 (s), 2873 (s) (C–H); 1725 (m) (C=N); 1585 (w), (C=C); 1464 (s), 1406 (m), 1384 (m), 1332 (w) (C–H); 1279 (s), 1216 (s), 1128 (m), 1072 (m), 1038 (m) (Ar–O–C); 1005 (s); 765 (m) (Ar–H); 353 (w), 331 (w) (Pd–Cl) cm^{-1}. **MS** (MALDI-TOF; Matrix: DHB): ber. für $C_{50}H_{60}O_4N_4PdCl$: 921.3; gef.: m/z = 921.8 $[M - Cl]^+$. **C-H-N:** ber. für $C_{50}H_{60}O_4N_4PdCl_2$ (958.37): C, 62.66%; H, 6.31%; N, 5.85%; ber. für $C_{50}H_{60}O_4N_4PdCl_2 \times 0.36\ CH_2Cl_2 \times 1.2$ Aceton (1058.64): C, 61.22%; H, 6.47%; N, 5.29%; gef.: C, 61.39%; H, 6.55%; N, 5.02%.

5.5. Ringschlussmetathesen (RCM)

Durchführungen mit isoliertem Ru-Komplex: In einem Schlenkolben wurde Ru-NHC-Calix[4]aren-Komplex **153** (1 mol-%) mit dem *Bis*(allyltosylamin) (253 mg, 1.01 mmol) zum einen in CH_2Cl_2 (5.00 mL) 24 h auf 55 °C und zum anderen in Toluol (5.00 mL) 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abzug des Lösungsmittels wurde eine Flash-Chromatographie (Säulendurchmesser: 1.00 cm; Säulenlänge: 20.0 cm; über Kieselgel, 230–400 mesh, 5.00 g; Laufmittel: Pentan/Ether 4:1) durchgeführt und das Produkt mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie analysiert. Ein Schlenkrohr wurde mit Ru-NHC-Calix[4]aren-Komplex **153** (5 mol-%), *Bis*(allyltosylamin) (126 mg, 0.50 mmol) und Toluol beladen und mit Acetylen geflutet. Nach Erhitzen auf 80 °C für 48 h wurde nach der oben beschriebenen Methode aufgearbeitet und analysiert.

Allgemeine Durchführungen mit *in situ* Systemen: In unterschiedlichen Verhältnissen (siehe Tabelle 7) wurde ein Schlenkrohr mit dem Imidazoliumsalz **126**, [Ru(*p*-Cymol)Cl_2]$_2$, Cs_2CO_3, *Bis*(allyltosylamin) und Toluol beladen und zwei Fällen (siehe Tabelle 7) mit Acetylen geflutet. Als Alternative wurde ein Schlenkrohr mit dem Imidazoliumsalz **126**, [Ru(*p*-Cymol)Cl_2]$_2$, KO^{t}Bu, *Bis*(allyltosylamin), *tert*-

Butylacetylen und Hexan beladen. Nach Erhitzen auf 80 °C für 48 h wurde nach der bei den isolierten Komplexen angewandten Methode aufgearbeitet und das Produkt mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie oder GC/MS analysiert.

5.6. *Suzuki-Miyaura*-Reaktionen

Allgemeines Protokoll zur Durchführung mit isolierten *cis*- und *trans*-Pd-Komplexen: Ein Reaktionsgefäß wurde mit dem Pd-NHC-Calix[4]aren-Komplex (**84** oder **165**, 2.5 mol-%), Benzolboronsäure (145 mg, 1.19 mmol), Cs_2CO_3 (600 mg, 1.84 mmol), 1,4-Dioxan (6 mL), 4-Chlorotoluol (94.0 μL, 0.79 mmol) und einem magnetischen Rührstab beladen. Das Gefäß wurde verschlossen, in einen Heizblock gestellt und die Reaktionsmischung 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde über Celite® abfiltriert Zur Bestimmung der Produktverteilung wurde ein Aliquot (0.20 mL) mit $CDCl_3$ (0.40 mL) aufgefüllt und mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie analysiert. Aus dem Vergleich der Integrale der Methylgruppen von 4-Chlortoluol (δ_H = 2.30 ppm) und 4-Methylbiphenyl (δ_H = 2.37 ppm) ließ sich die prozentuale Ausbeute bestimmen.

Allgemeines Protokoll zur Durchführung *in situ* Systemen: Ein Reaktionsgefäß wurde mit dem Imidazoliumsalz (**114** oder **126**, 2.5 mol-%), $Pd(OAc)_2$ (4.49 mg, 0.02 mmol, 2.5 mol %), Benzolboronsäure (145 mg, 1.19 mmol), Cs_2CO_3 (600 mg, 1.84 mmol), 1,4-Dioxan (6 mL), 4-Chlorotoluol (94.0 μL, 0.79 mmol) und einem magnetischen Rührstab beladen. Das Gefäß wurde verschlossen, in einen Heizblock gestellt und die Reaktionsmischung 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde über Celite® abfiltriert Zur Bestimmung der Produktverteilung wurde analog zu der zuvor beschriebenen Prozedur verfahren.

6. Anhang

6.1. Einwaagen bei den Katalysen

6.1.1. Ringschlussmetathesen (RCM)

Nachfolgend sind für alle Experimente die Einwaagen der Reaktanden sowie die jeweils verwendeten Lösungsmittel aufgeführt.

Tabelle 7: Einwaagen bei den Ringschlussmetathesen von *Bis*(allyl)tosylamin zu 1-(Toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydropyrrol unter Verwendung des Ruthenium-NHC-Calix[4]aren-Komplexes **153** oder dem *in situ* System mit dem Imidazoliumsalz **126** als Katalysator

Exp. Nr.	Dien [mg]	Komplex / Salz		[Ru(*p*-Cymol)$_2$Cl$_2$]$_2$ [mg]	Lösungsmittel [mL]			Base		^{t}Bu-Acetylen [mL]
		Nr.	Menge [mg]		CH_2Cl_2	Toluol	Hexan	Cs_2CO_3	KO^{t}Bu	
1	253	**153**	10.0	b	5.00	b	b	b	b	b
2	253	**153**	10.0			5.00				
3	251	**126**	11.8	10.0	b	5.00	b	10.6	b	b
4*	126	**126**	18.1	7.60	b	2.50	b	16.3	b	b
5	126	**153**	24.8	b	b	2.50	b	b	b	b
6*	126	**126**	18.1	7.60	b	2.50	b	32.0	b	b
7	214	**126**	32.6	12.2			2.00		5.61	5.54

* Zusätzliche Einleitung von Acetylen ;

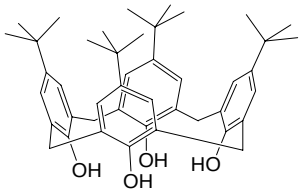
6.1.2. *Suzuki-Miyaura*-Reaktionen

Nachfolgend sind für alle Experimente die Einwaagen der Reaktanden aufgeführt. Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen abs. Dioxan (6.00 mL) verwendet.

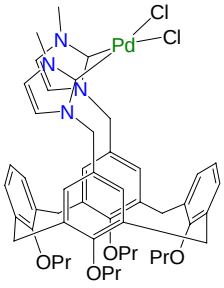
Tabelle 8: Einwaagen bei den *Suzuki-Miyaura*-Reaktionen von 4-Chlortoluol mit Benzolboronsäure zu 4-Methylbiphenyl unter Verwendung der isolierten cis/trans-Isomere **84** und **165** oder den *in situ* Systemen mit den Imidazoliumsalzen **114** und **126** als Katalysatoren

Exp. Nr.	Cs_2CO_3 [mg]	Komplex / Salz		$Pd(OAc)_2$ [mg]	4-Cl-Toluol [µL]	$Ph–B(OH)_2$ [mg]
		Nr.	Menge [mg]			
1	600	**84**	19.0	b	94	145
2	600	**165**	19.1	b	94	145
3	600	**84**	19.0	b	94	145
4	600	**165**	19.0	b	94	145
5	600	**114**	17.1	4.49	94	145
6	600	**114**	17.1	4.45	94	145
7	600	**126**	14.5	4.49	94	145
8	600	**114**	17.2	4.46	94	146
9	601	**114**	17.1	4.50	94	145
10	601	**114**	17.3	4.44	94	145
11	598	**126**	14.7	4.40	94	146
12	601	**126**	14.2	4.51	94	145
13	600	**126**	14.7	4.58	94	145

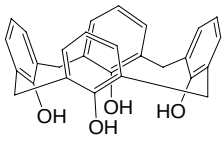
6.2. Strukturverzeichnis



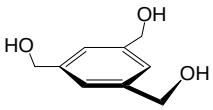
64



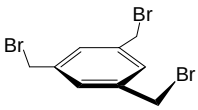
84



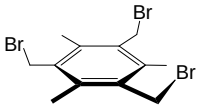
86



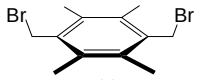
97



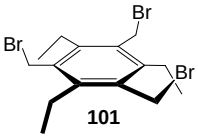
98



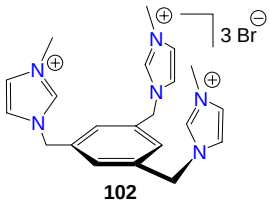
99



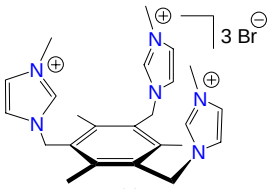
100



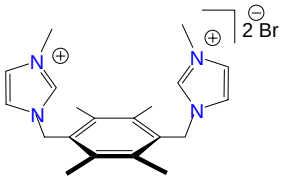
101



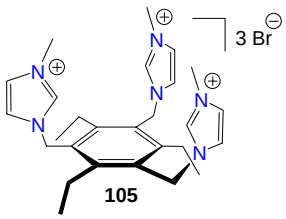
102



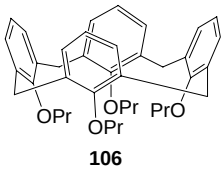
103



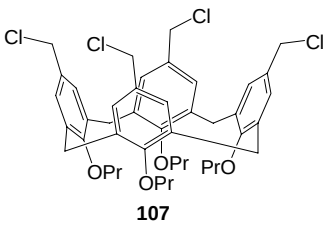
104



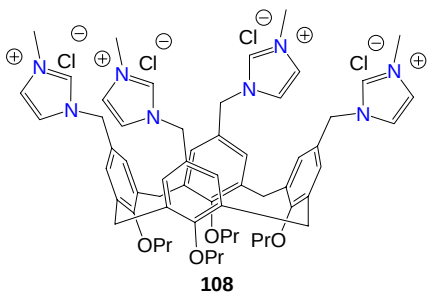
105



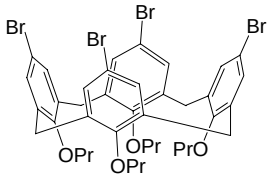
106



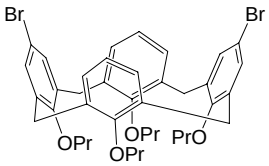
107



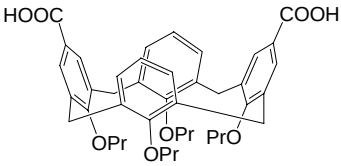
108



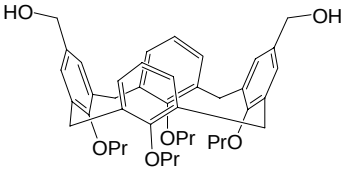
109



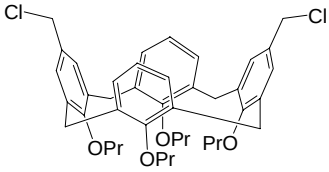
110



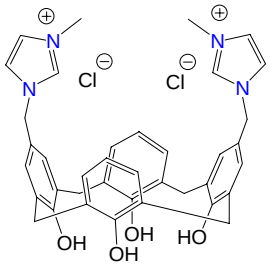
111



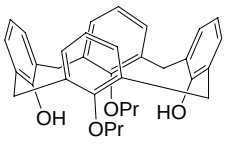
112



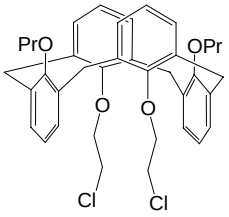
113



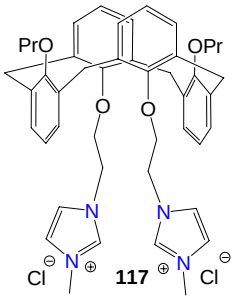
114



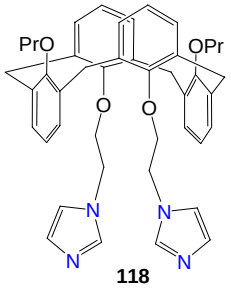
115



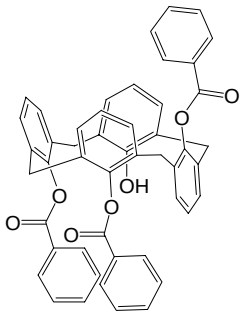
116



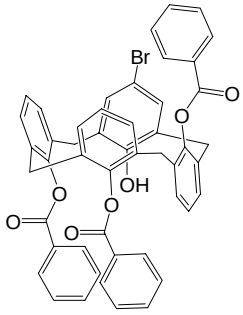
117



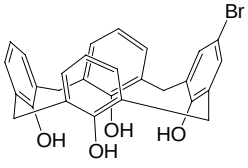
118



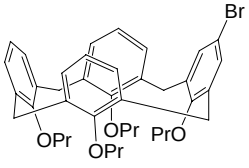
119



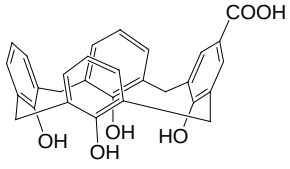
120



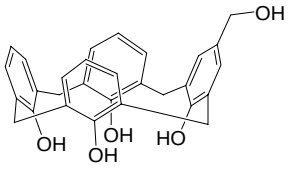
121



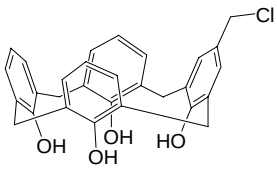
122



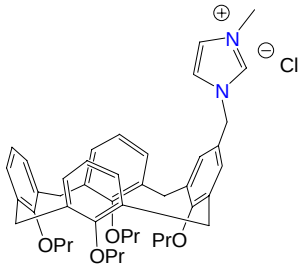
123



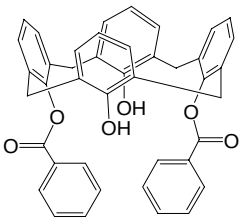
124



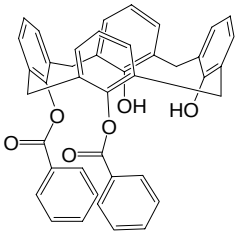
125



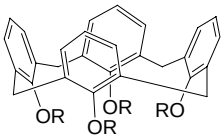
126



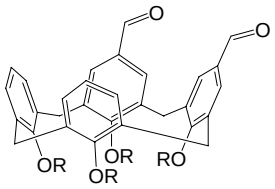
127

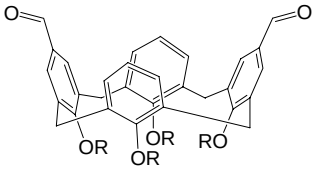


128

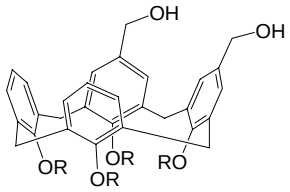


129 R = -$(CH_2)_2$OEt

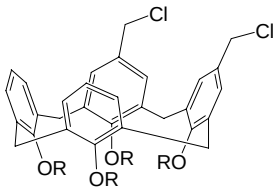




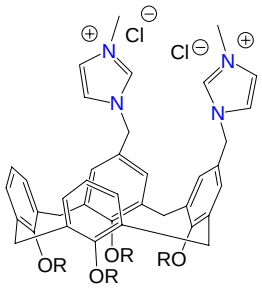
130 R = -$(CH_2)_2$OEt



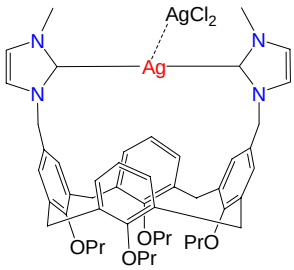
131 R = -$(CH_2)_2$OEt



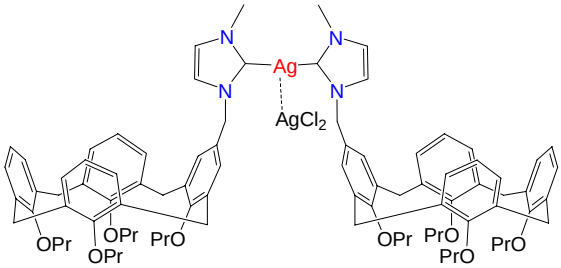
132 R = -$(CH_2)_2$OEt



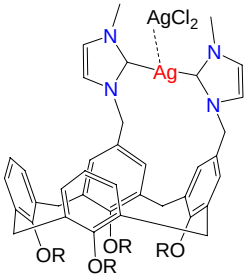
133 R = -$(CH_2)_2$OEt



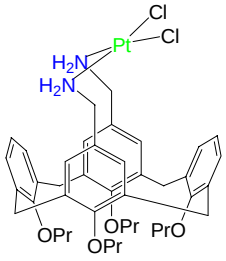
134



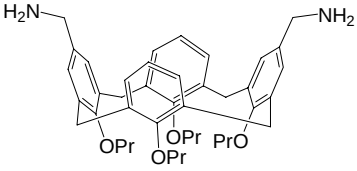
135



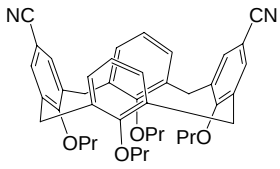
136 R = -$(CH_2)_2$OEt



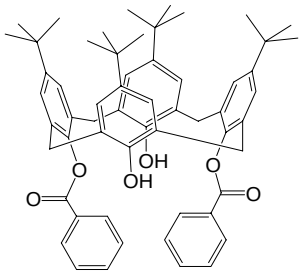
138



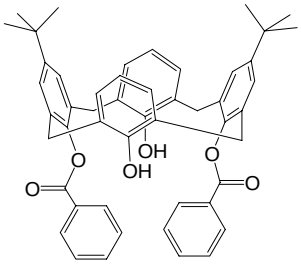
139



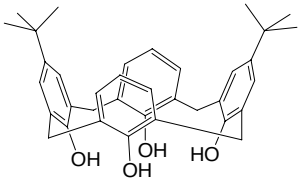
140



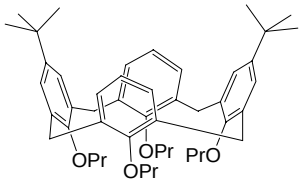
141



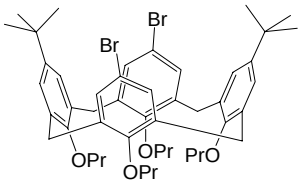
142



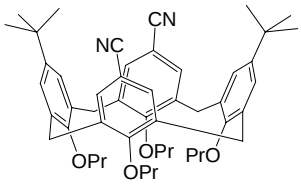
143



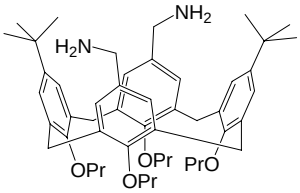
144



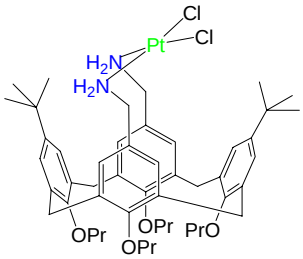
145



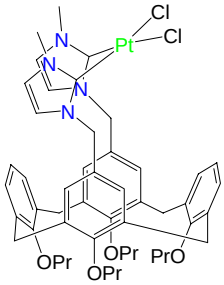
146



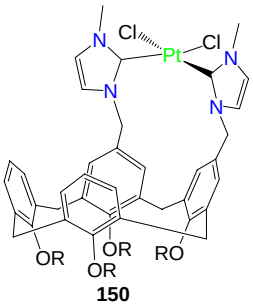
147



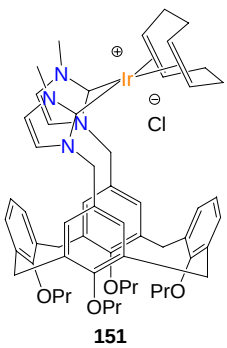
148



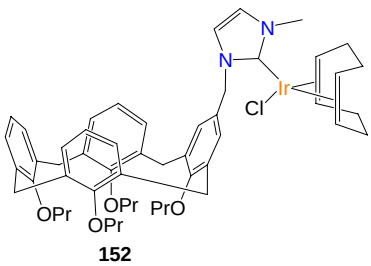
149



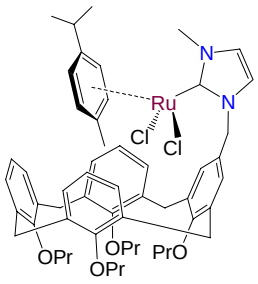
150



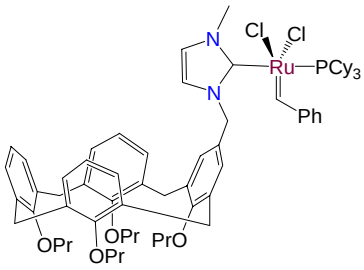
151



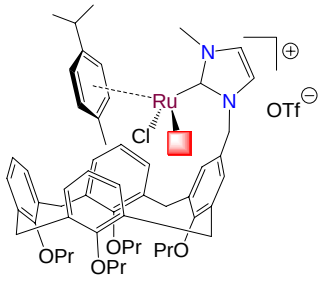
152



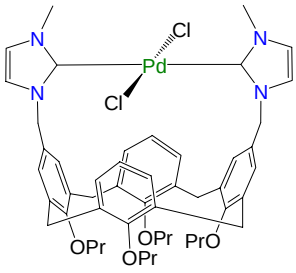
153



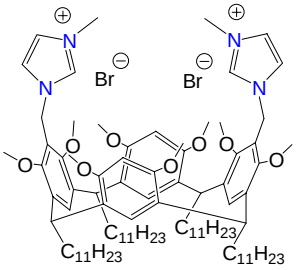
163



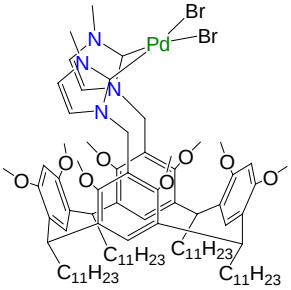
164



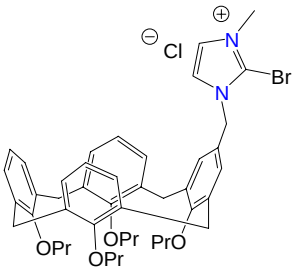
165



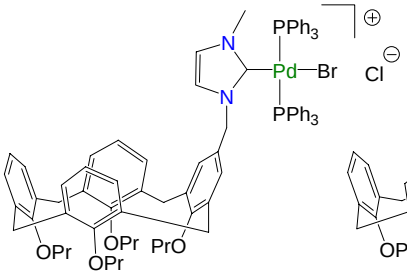
166



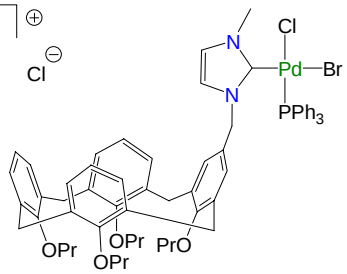
167



174



175



176

7. Literaturverzeichnis

[1] W. Keim, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 930–935.

[2] C. J. Elsevier, J. Reedijk, P. H. Walton, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2003**, 1869–1880.

[3] G. Wilkinson, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 664–667.

[4] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096–2107.

[5] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108–2123.

[6] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.

[7] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371–2374.

[8] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.

[9] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.

[10] V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5340–5245; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *43*, 5130–5135.

[11] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.

[12] D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534–541.

[13] A. Chan, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4558–4559.

[14] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129–132.

[15] H.-J. Schönherr, H.–W. Wanzlick, *Liebigs Ann.* **1970**, *731*, 176–179.

[16] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.

[17] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.

[18] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2388–2394.

[19] H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3170–3177.

[20] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631–2633.

[21] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519.

[22] A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Rev.* **1999**, *32*, 913–921.

[23] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chemie in unserer Zeit* **1998**, *32*, 6–14.

[24] A. J. Arduengo III, US Patent *5077414*, **1991**.

[25] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.

[26] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. M. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119–1122.

[27] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935.

[28] E. F. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **112**, *2000*, 551–554.

[29] S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3143–3154.

[30] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3818–3821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690–3693.

[31] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195–15201.

[32] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619–636.

[33] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374–1378.

[34] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1799–1801.

[35] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.

[36] M.-J. Cheng, C.-H. Hu, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 83–90.

[37] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547–1555.

[38] H.-W. Wanzlick, H.–J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.

[39] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.

[40] E. Alcade, I. Dinarès, S. Rodríguez, C. Garcia de Miguel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1637–1643.

[41] Y.-L. Zhong, J. Lee, R. A. Reamer, D. Askin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 929–931.

[42] G. Xu, S. R. Gilbertson, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4605–4608.

[43] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.

[44] H.-W. Wanzlick, F. Esser, H.–J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208–1212.

[45] G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073–4079.

[46] H. W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.

[47] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545–574.

[48] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, Davidson F., *Organometallics* **1993**, *12*, 3405–3409.

[49] W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gradiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 80–86.

[50] M. Frank, G. Maas, J. Schatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 607–613.

[51] H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046–5047.

[52] H. V. Huynh, C. Holtgrewe, T. Pape, L. L. Koh, E. Hahn, *Organometallics* **2006**, *25*, 245–249.

[53] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8317–8323.

[54] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 907–909.

[55] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833–1853.

[56] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.

[57] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Comm. Inorg. Chem.* **2004**, *25*, 75–129.

[58] P. de Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301–6309.

[59] J. Ramírez, R. Coberán, M. Sanaú, E. Peris, E. Fernandez, *Chem. Commun.* **2005**, 3056–3058.

[60] A. C. Sentman, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2391–2393.

[61] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.

[62] D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.

[63] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247–2273.

[64] M. Süßner, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2005**, 5417–5419.

[65] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370–2375.

[66] A. R. Chianse, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.

[67] M.-T. Lee, C.–H. Hu, *Organometallics* **2004**, *23*, 976–983.

[68] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451–5457.

[69] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, S. P. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516–3526.

[70] N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815–1828.

[71] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Peterson, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326.

[72] C. A. Tolmann, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–324.

[73] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850.

[74] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179–2181.

[75] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.

[76] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.

[77] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.

[78] M. B. Dinger, J. C. Mol, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 671–677.

[79] B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6129–6132.

[80] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564–4601.

[81] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236–3253.

[82] N. Ledoux, B. Allaert, S. Pattyn, H. V. Mierde, C. Vercaemst, F. Verpoort, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4654–4661.

[83] A. Fürstner, *Angew.Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172.

[84] *Metal Catalyzed Cross–Coupling Reactions*, eds. A. de Meijere, F. Diederich, 2. ed., Wiley–VCH, Weinheim, **2004**.

[85] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, G. A. Chass, N. Hadei, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, D. H. Setiadi, T. Tang, D. Fang, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9723–9735.

[86] H. M. Lee, T. Jiang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1255–1258.

[87] A. C. Hillier, H. M. Lee, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 4246–4252.

[88] F. E. Hahn, C. Holtgrewe, T. Pape, M. Martin, E. Sola, L. A. Oro, *Organometallics* **2005**, *24*, 2203–2209.

[89] I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declerq, *Science* **2002**, *298*, 204–206.

[90] M. Poyatos, A. Maisse-Francois, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Organometallics* **2006**, *25*, 2634–2641.

[91] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743–4748.

[92] M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron Asymm.* **2003**, *14*, 951–961.

[93] W. A. Herrmann, D. Baskakov, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, L. Rodefeld, *Organometallics* **2006**, *25*, 2449–2456.

[94] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954–4955.

[95] M. T. Powell, D.-R. Hou, M. C. Perry, X. Cui, K. J. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8878–8879.

[96] Downingm S. P., A. A. Danopoulos, *Organometallics* **2006**, *25*, 1337–1340.

[97] S. A. Llewellyn, M. L. H. Green, J. C. Green, A. R. Cowley, *Dalton Trans.* **2006**, 2535–2541.

[98] H. Kaur, F. Kauer Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1157–1160.

[99] P. de Frémont, E. D. Stevens, M. R. Fructos, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2006**, 2045–2047.

[100] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Organometallics* **2006**, *25*, 1485–1491.

[101] Mungur. S. A., S. T. Liddle, C. Wilson, M. J. Sarsfield, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2004**, 2738–2739.

[102] H. Zhou, E. J. Campbell, S. T. Nguyen, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2229–2231.

[103] V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745.

[104] D. C. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.

[105] *Calixarenes in Action*, eds. L. Mandolini, R. Ungaro, Imperial College Press, London, **2000**.

[106] S. Steyer, C. Jeunesse, D. Armspach, D. Matt, J. Harrowfield, in *Calixarene 2001*, eds. Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens, Kluwer, Dordrecht, **2001**, pp. 513–535.

[107] C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 93–161.

[108] P. D. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 289–309.

[109] C. Wieser, D. ,. F. J. Matt, A. Harriman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2391–2402.

[110] R. Paciello, L. Siggel, M. Röper, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2045–2048.

[111] C. J. Cobley, D. D. Ellis, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1109–1112.

[112] C. J. Cobley, D. D. Ellis, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1101–1107.

[113] F. J. Parlevliet, C. Kiener, J. Fraanje, K. Goubitz, M. Lutz, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1113–1122.

[114] C. Jeunesse, C. Dieleman, S. Steyer, D. Matt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 881–892.

[115] X. Fang, B. L. Scott, J. G. Watkin, C. A. G. Carter, G. J. Kubas, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 276–281.

[116] C. Kunze, D. Selent, I. Neda, M. Fretag, P. G. Jones, R. Schmutzler, W. Baummann, A. Börner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 779–787.

[117] S. Steyer, C. Jeunesse, D. Matt, R. Welter, M. Wesolek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4264–4274.

[118] F. Plourde, K. Gilbert, J. Gagnon, P. D. Harvey, *Organometallics* **2003**, *22*, 2862–2875.

[119] M. E. Amato, F. P. Ballistreri, A. Pappalardo, G. A. Tomaselli, R. M. Toscano, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3562–3570.

[120] T. Brendgen, M. Frank, J. Schatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2378–2383.

[121] D. C. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.

[122] Y. Hamuro, M. C. Calama, H. S. Park, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2797–2800.

[123] C. D. Gutsche, M. Iqpal, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 234–237.

[124] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Organic Synthesis, Coll. Vol 8* **1993**, 75–78.

[125] C. B. Dieleman, C. Marsol, D. Matt, N. Kyritsakas, A. Harriman, J.–P. Kintzinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4139–4148.

[126] C. Dieleman, S. Steyer, C. Jeunesse, D. Matt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2508–2517.

[127] P. Kuhn, C. Jeunesse, D. Sémeril, D. Matt, P. Lutz, R. Welter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4602–4607.

[128] C. Jeunesse, D. Armspach, D. Matt, *Chem. Commun.* **2005**, 5603–5614.

[129] F. J. Parlevliet, C. Kiener, J. Fraanje, K. Goubitz, M. Lutz, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1113–1122.

[130] S. Steyer, C. Jeunesse, J. Harrowfield, D. Matt, *Dalton Trans.* **2005**, 1301–1309.

[131] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, A. De Cian, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3027–3030.

[132] M. Lejeune, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, F. Peruch, P. J. Lutz, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5354–5360.

[133] J. Gagnon, M. Vézina, M. Drouin, P. D. Harvey, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1439–1446.

[134] M. Vezina, J. Gagnon, K. Villeneuve, M. Drouin, P. D. Harvey, *Organometallics* **2001**, *20*, 273–281.

[135] M. Vezina, J. Gagnon, K. Villeneuve, M. Drouin, P. D. Harvey, *Chem. Commun.* **2000**, 1073–1074.

[136] M. Lejeune, C. Jeunesse, D. Matt, N. Kyritsakas, R. Welter, J.-P. Kintzinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1642–1650.

[137] S. Kim, J. S. Kim, O. J. Shon, S. S. Lee, K.-M. Park, S. O. Kang, J. Ko, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2906–2913.

[138] S. Kim, J. S. Kim, S. K. Kim, I.-H. Suh, S. O. Kang, J. Ko, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1846–1851.

[139] U. Radius, J. Attner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8587–8599.

[140] Y. Ishii, K. Onaka, H. S. K. Hirakawa, *Chem. Commun.* **2002**, 1150–1151.

[141] O. V. Ozerov, B. O. Patrick, F. T. Ladipo, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6423–6431.

[142] J. Seitz, G. Maas, *Chem. Commun.* **2002**, 338–339.

[143] A. W. Kleji, B. Souto, C. J. Pastor, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6394–6403.

[144] M. Frank, Dissertation*, Universität Ulm* **2004**.

[145] T. Weskamp, F. F. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573–2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416–2419.

[146] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.

[147] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.

[148] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546–2558.

[149] J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103–10109.

[150] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363–1365.

[151] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101–4111.

[152] M. Eckhardt, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13642–13643.

[153] A. C. Frisch, F. Rataboul, A. Zapf, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 403–409.

[154] D. C. Gutsche, L.-G. Lin, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1633–1640.

[155] K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4955–4962.

[156] T. Nagasaki, K. Sisido, T. Arimura, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 797–804.

[157] A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3102–3110.

[158] M. Larsen, M. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6651–6655 .

[159] D. C. Gutsche, P. F. Pagoria, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5795–5802.

[160] J. Seitz, *Dissertation, Universität Ulm* **2002**.

[161] A. Casnati, M. Fochi, P. Minari, A. Pochini, M. Reggiani, R. Ungaro, D. N. Reinhoudt, *Gazz. Chim. Ital.* **1996**, *126*, 99–106.

[162] C.–H. Jin, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7532–7538.

[163] G. Dospil, *Dissertation, Universität Ulm* **2001**.

[164] C.-M. Shu, W.-C. Liu, M.-C. Ku, F.-S. Tang, M.-L. Yeh, L.-G. Lin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3730–3733.

[165] A. Arduini, S. Fanni, G. Manfredi, A. Pochini, R. Ungaro, A. R. Sicuri, F. Ugozzoli, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1448–1453.

[166] A. Sartori, A. Casnati, L. Mandolini, F. Sansone, D. N. Reinhoudt, R. Ungaro, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5539–5544.

[167] A. Arduini, A. Casnati, M. Fabbi, P. Minari, A. Pochini, A. R. Sicuri, R. Ungaro, *Supramol. Chem.* **1993**, *1*, 235–246.

[168] A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 88–94.

[169] H. Gross, A. Rieche, G. Matthey, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 308–313.

[170] A. Rieche, H. H. E. Gross, *Org. Synth.* **1967**, *47*, 1–3.

[171] M. V. Baker, D. H. Brown, R. A. Haque, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 3756–3764.

[172] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4499–4506.

[173] R. S. Simons, P. Custer, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2003**, *22*, 1979.1982.

[174] A. Peloso, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1285–1289.

[175] G. Dospil, J. Schatz, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7837–7840.

[176] D. C. Gutsche, S. Kanamathareddy, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6070–6075.

[177] Q.–X. Liu, H.–B. Song, F.–B. Xu, Q.–S. Li, X.–S. Zeng, X.–B. Leng, Z.–Z. Zhang, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1515–1521.

[178] C. A. Quezada, J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 183–186.

[179] A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461–2468.

[180] M. Mas–Marzá, M. Sanaú, E. Peris, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961–9967.

[181] P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, *Organometallics* **2004**, *23*, 2519–2521.

[182] P. Csabai, F. Joó, *Organometallics* **2004**, *23*, 5640–5643.

[183] M. Poyatos, A. Maisse-Francois, S. Bellemin-Laponnaz, E. Peris, L. H. Gade, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2713–2720.

[184] R. M. Coates, Z. Ho, L. Zhu, *J. Org. Chem* **1996**, *61*, 1184–1186.

[185] D. Astruc, *New. J. Chem.* **2005**, *29*, 42–56.

[186] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161–176.

[187] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, J. P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.

[188] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887–3897.

[189] L. Jafarlapour, J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 3760–3763.

[190] A. Fürstner, M. Liebl, C. W. Lehmann, M. Picquet, R. Kunz, C. Bruneau, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1847–1857.

[191] J. Louie, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 253–255.

[192] S. F. Vyboishchikov, M. Bühl, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3962–3975.

[193] F. Bernardi, A. Bottoni, G. P. Miscione, *Organometallics* **2003**, *22*, 940–947.

[194] L. Ackermann, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Synlett* **2001**, 397.

[195] D. Sémeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3335–3341.

[196] J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877–6882.

[197] R. Castarlenas, M. A. Esteruelas, E. Onate, *Organometallics* **2005**, *24*, 4343–4346.

[198] M. Mayr, K. Wurst, K.–H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1256–1266.

[199] D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2006**, *25*. 4850–4856

[200] D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J. C. Gallucci, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1125–1128.

[201] L. G. Bonnet, R. E. Douthwaite, R. Hodgson, *Organometallics* **2003**, *22*, 4384–4386.

[202] A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 546–560.

[203] L. C. Bonnet, R. E. Douthwaite, R. Hodgson, J. Houghton, B. M. Kariuki, S. Simonovic, *Dalton Trans.* **2004**, 3528–3535.

[204] K. Takenaka, Y. Obora, L. H. Jiang, Y. Tsuji, *Organometallics* **2002**, *21*, 1158–1166.

[205] F. H. Allen, O. Kennard, *Chemical Design Automation News* **1993**, *8*, 31–37.

[206] A. C. Frisch, M. Beller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 680–695.

[207] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437–3439.

[208] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.

[209] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, *15*, 2419–2440.

[210] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, S. D. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516–4563.

[211] T. Konno, T. Daitoh, A. Noiri, J. Chae, T. Ishihara, H. Yamanaka, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 933–936.

[212] G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, T. R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8151–8156.

[213] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062.

[214] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211.

[215] M. Miura, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2251–2253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2201–2203.

[216] A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317.

[217] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, S. L. Hazelwood, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4294–4296.

[218] Q.–S. Hu, Y. Lu, Z.–Y. Tang, H.–B. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2856–2857.

[219] U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem* **2005**, *117*, 370–378.

[220] G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 2866–2873.

[221] W. A. Herrmann, C.–P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93–96.

[222] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421–1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363–1365.

[223] O. Navarro, R. A. I. Kelly, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16194–16195.

[224] A. Fürstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, 290–292.

[225] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805.

[226] O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly III, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 685–692.

[227] M. S. Viciu, G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 3607–3612.

[228] M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly III, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1629–1635.

[229] A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69–82.

[230] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609–679.

[231] J. A. Chamizo, J. Morgado, M. Castro, S. Bernès, *Organometallics* **2002**, *21*, 5428–5432.

[232] H. V. Huynh, T. C. Neo, G. K. Tan, *Organometallics* **2006**, *25*, 1298–1302.

[233] R. J. Cross, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 219–285.

[234] Autorenkollektiv, *Organikum*, 21. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

[235] D. Fraccarollo, R. Bertani, M. Mozzon, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 15–22.

[236] N. S. Habib, A. Rieker, *Synth. Commun.* **1984**, 825–827.

[237] E. Diez-Barra, J. C. Garcia-Martinez, S. Merino, R. del Rey, J. Rodriguez-Lopez, P. Sanchez-Verdu, J. Tejeda, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5664–5670.

[238] A. W. Van der Made, R. H. van der Made, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262–1263.

[239] H. Ihm, S. Yun, H. Gon Kim, J. Kyung Kim, Kwang S. Kim, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2897–2900.

[240] C. Walsdorff, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Res., Synop.* **1996**, 282–283.

[241] A. Dondoni, A. Marra, M. C. Scherrmann, A. Casnati, F. Sansone, R. Ungaro, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1774–1782.

[242] M. Frank, Diplomarbeit*, Universität Ulm* **2001**.

[243] E. Pinkhassik, V. Sidorov, I. Stibor, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9644–9651.

Lebenslauf



Persönliche Daten

Geb. am 20.05.1978 in Hamburg

Ledig

Schule

20.06.1997	Abitur am Gymnasium Meiendorf, Hamburg, Note 1,7

Zivildienst

09/97 – 09/98	Wohnpark am Wiesenkamp, Hamburg, Zivildienst: Tätigkeiten im Ambulanten Dienst

Studium

10/98 – 06/03	Studium der Chemie an der Universität Ulm
28.08.2000	Vordiplom, Note „gut“ (1,7)
01/03 – 6/03	Diplomarbeit an der Universität Ulm Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Maas
	Thema: „Synthese C_2-, C_3- und C_4-symmetrischer Imidazoliumsalze als Anionenrezeptoren“
12.06.2003	Abschluss mit Diplom, Note „sehr gut“ (1,1)
07/2003 – 10/2006	Chemie-Promotionsstudium an der Universität Ulm
	Doktorarbeit an der Universität Ulm Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Maas
	Thema: „Supramolekulare *N*-heterocyclische Carben Liganden: Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexen“

Wissenschaftliche Publikationen und Präsentationen

Publikationen

Silver, Mercury and Palladium Complexes of (Bis)-N-Heterocyclic-Carbene Substituted Calix[4]arenes: Synthesis, Structure, Dynamics and Catalysis

T. Fahlbusch, M. Frank, G. Maas, J. Schatz

Organometallics., **2006**, Manuskript in Vorbereitung

Kinetic Acidity of Supramolecular Imidazolium Salts – Effects of Substituent, Preorientation and Counterions on H/D Exchange Rates

T. Fahlbusch, M. Frank, J. Schatz, D. Schühle

J. Org. Chem., **2006**, 71, 1688.

Influence of Number and Geometry of Binding Sites onto Host-Guest Affinity: Imidazolium-Substituted Receptor Molecules for Small Inorganic Anions

T. Fahlbusch, M. Frank, J. Schatz

Eur. J. Org. Chem., **2006**, 1899.

Posterbeiträge

The Metal Organic Chemistry of N-Heterocyclic Carbene Ligands Based on the Calix[4]arene Skeleton

T. Fahlbusch, M. Frank, J. Schatz

8th International Conference on Calixarenes (CALIX 2005), July 25–29, **2005**, Prague/Czech Republic; ISBN 80-7080-570-6

Imidazolium Substituted Benzenes and Calix[4]arenes as Anion Receptors

T. Fahlbusch, M. Frank, J. Schatz

7th International Conference on Calixarenes (CALIX 2003), August 13–16, **2003**, Vancouver/Kanada

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

_____

Tilmann Fahlbusch