

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Molekulare Motoren und Rezeptoren auf Basis von
Hemithioindigo**

Manuel Güntner

aus

Erding, Deutschland

2016

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Dr. Henry Dube betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den15.12.2016.....

.....Manuel Güntner.....

„Molekulare Motoren und Rezeptoren auf Basis von Hemithioindigo“

Dissertation eingereicht am 25.8.2016

1. Gutachterin / 1.Gutachter: Dr. Henry Dube

2. Gutachterin/ 2.Gutachter: Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am: 19.10.2016

„Wissenschaft besteht aus Fakten wie ein Haus aus Backsteinen. Aber eine Anhäufung von Fakten ist genausowenig Wissenschaft wie ein Stapel Backsteine ein Haus ist.“

-Henri Poincaré

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit zwischen Juli 2012 und August 2016 unter der Anleitung von Dr. Henry Dube am Department für Chemie und Pharmazie der Ludwigs-Maximilians-Universität München. Großer Dank gilt meinem Doktorvater Dr. Henry Dube für die interessanten Themen, die mir anvertraut wurden und den liebevollen Druck rund um die Uhr.

Herrn Prof. Dr. Karaghiosoff danke ich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Ich möchte mich auch bei allen Mitarbeitern des Departments Chemie bedanken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hier sind insbesondere Frau Sonja Kosak (Massenspektroskopie), Frau Susanne Sauerer und Herr Robert Eicher (mikroanalytisches Labor) zu nennen. Ganz spezieller Dank gilt Herrn Dr. David Stephenson, Frau Claudia Dubler, Herrn Peter Mayer und Frau Petra Keilholz (Kernresonanzspektroskopie), bei und mit denen ich viel Zeit während meiner Experimente verbracht habe.

Durch das CIPSM-Programm und Team um Dr. Oliver Baron, Jennifer Adams und Martina Schuster gelang es mir die Promotion und meine kleine Familie sehr gut miteinander zu vereinbaren. Für diese wichtige Unterstützung möchte ich mich bedanken.

Für die angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen Monika Schildhauer, Ludwig Huber, Florian Kink, Thomas Bartelmann, Sandra Wiedbrauk, Edgar Uhl und Christian Petermayer bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei allen Forschungspraktikanten und Bachelorstudierenden, Swetlana Wunder, Raphael Wildermuth, David Voßiek, Sabrina Hampel, Jasmin Schubert, Stefan Thumser, Fabian Huck, Kerstin Hoffmann, Julius Neß und Beatrix Fischer für ihre hervorragende Unterstützung und engagierte Arbeit recht herzlich bedanken.

Darüberhinaus möchte ich mich noch einmal bei Monika Schildhauer, Edgar Uhl und Stefan Thumser für die Zusammenarbeit bei unseren Publikationen bedanken.

Ein äußerst erheiternder Teil meines Arbeitstages war das gemeinsame Frühstück, bei dem man sich meist abseits der Chemie über sinnvolle und sinnlose Themen unterhalten kann. Hier möchte ich mich bei allen Beteiligten, allen voran dem harten Kern, bedanken: Moniska, Jean-Luc (Jean-Lugginger), Thomá und Henry Dube.

Anima sana in corpore sano. Ganz besonderer Dank allen Leuten, mit denen ich in den letzten 4 Jahren in der Uni-Fußballgruppe zusammenspielen durfte. Mit *Switches&Bitches* habe ich

begonnen und wir erreichten grandios das Viertelfinale des Campus Cups. Hier sind vor allem die Fußballstars des AK Trauner/Magauer Klaus Speck, Cedric Hugelsdorfer, Johannes Feierfeil, Felix Hartrampf, Giulio Volpin und Dave Barber zu nennen. Besonders viel Spaß machten die Hallen-Fußballsessions der letzten Jahre, die von Johannes Nickel ins Leben gerufen wurden. Ich bedanke mich bei allen Mitspielern und Gegnern, darunter Andi Baumann, Andi Benischke, Max, Juri, Linus, Benni, Dennis, Nico, Charlie, Sebastian, Dorian, Fabi, Julius und Kinki.

Am meisten danke ich meiner Frau Sandy, meiner Tochter Luna und meiner ganzen Familie, die mich während der Höhen und Tiefen dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

Für Sandy & Luna

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------|------------------------------------------------|
| Å | Angstrom ($1 = 10^{-10}$ m) |
| Ar | Aryl |
| tBu | <i>tert</i> -Butyl |
| <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Butyllithium |
| °C | Grad Celsius ($0^{\circ}\text{C} = 273,16$ K) |
| cal | Kalorie ($1 \text{ cal} = 4,184$ J) |
| dba | Dibenzylidenaceton |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| dppf | 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen |
| EI | Elektronenstoßionisation |
| ESI | Elektronensprayionisation |
| Et | Ethyl |
| EtOAc | Ethylacetat |
| h | hour |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation |
| HR | Hochauflösung |
| HSQC | Heteronuclear Single Quantum Coherence |
| Hz | Hertz (s^{-1}) |
| IR | Infrarot(-spektroskopie) |
| J | <i>Joule</i> |
| K | <i>Kelvin</i> |
| k | kilo (10^3) |
| λ | Wellenlänge |
| L | Liter |
| μ | mikro (10^{-6}) |
| m | mili (10^{-3}) |
| M | Molarität (mol L^{-1}) |
| Me | Methyl |

| | |
|-------|-------------------------------|
| MeOH | Methanol |
| MHz | Megahertz |
| min | Minute |
| NMR | Kernspinresonanzspektroskopie |
| NOE | Kern-Overhauser-Effekt |
| ppm | parts per million |
| iPr | <i>iso</i> -Propyl |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMSCl | Chlortrimethylsilan |
| UV | Ultraviolett |
| Vis | sichtbar (engl. Visible) |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 Zusammenfassung | XI |
| Teil A Molekulare Motoren auf Basis von Hemithioindigo | 1 |
| 2 Theoretischer Teil - Molekulare Motoren..... | 2 |
| 2.1 Miniaturisierung..... | 2 |
| 2.2 Energiequelle Licht | 3 |
| 2.3 Molekulare Schalter | 3 |
| 2.4 Azobenzol | 4 |
| 2.5 Hemithioindigo | 8 |
| 2.6 Molekulare Maschinen..... | 11 |
| 2.7 Chemisch betriebene molekulare Motoren | 12 |
| 2.8 Lichtbetriebene Molekulare Motoren | 15 |
| 2.9 Fortschritte bei lichtbetriebenen molekulare Motoren..... | 18 |
| 3 HTI-basierte lichtbetriebene molekulare Motoren | 22 |
| 4 Synthese HTI-basierter molekularer Motoren | 29 |
| 4.1 Moleküldesign..... | 29 |
| 4.2 Retrosynthese der Zielmoleküle..... | 30 |
| 4.3 Synthese eines Benzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-1-oxids | 35 |
| 4.4 Synthese des 2,6-Diisopropylbenzaldehyd ⁵² | 36 |
| 4.5 Synthese von <i>meta</i> -substituierten 2,6-Diisopropylbenzaldehyden | 38 |
| 4.6 Synthese des 4-Methoxy-4''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-Benzaldehyds ⁴⁸ | 40 |
| 4.7 Synthese des 2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-methylbenzyldehys | 41 |
| 4.8 Synthese des 2-(Triethylsilyl)-6-(trimethylsilyl)benzaldehyds | 42 |
| 4.9 Allgemeine Vorschrift für Synthese eines Sulfoxid-HTI | 43 |
| 4.10 Allgemeine Vorschrift für Synthese eines Methyl-HTI..... | 45 |
| 4.11 Synthese des Indanon-Motors 1 ⁶⁰ | 47 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5 Ein HTI-basierter molekularer Motor mit reversibler Helizität | 48 |
| 5.1.1 Vorstudien: Photophysikalische Eigenschaften der HTIs 27 und 28..... | 48 |
| 5.1.2 Kristallstrukturdaten | 51 |
| 5.2 Konformationsanalyse des Motors 1 | 53 |
| 5.2.1 Konformationsanalyse des Motors 1 anhand von Kristallstrukturen..... | 56 |
| 5.2.2 Konformationsanalyse des Motors 1 in Lösung | 59 |
| 5.3 Photophysikalische Eigenschaften..... | 66 |
| 5.3.1 Analyse der UV/Vis Spektren..... | 66 |
| 5.3.2 Analyse der CD-Spektren | 70 |
| 5.3.3 Isomerisierungsverhalten des Motors 1 | 70 |
| 5.4 Theoretische Beschreibung des Motors 1 | 85 |
| 6 HTI-basierte molekulare Motoren mit dynamischer Atropisomerie..... | 89 |
| 6.1 Photophysikalische Eigenschaften..... | 89 |
| 6.2 NMR Analyse von Sulfoxid HTIs mit symmetrischer <i>ortho</i> -Substitution | 95 |
| 6.2.1 NMR-Analyse von Sulfoxid-HTI 2..... | 96 |
| 6.2.2 NMR-Analyse von Sulfoxid-HTI 10..... | 104 |
| 6.2.3 NMR-Analyse von Sulfoxid-HTI 9..... | 107 |
| 6.2.4 NMR-Analyse des Sulfoxid-HTIs 7..... | 109 |
| 6.3 NMR Analyse von Sulfoxid HTIs mit asymmetrischer <i>ortho</i> -Substitution | 111 |
| 6.3.1 NMR-Analyse des Sulfoxid-HTIs 6..... | 113 |
| 6.3.2 NMR-Analyse des Sulfoxid-HTIs 4..... | 116 |
| 6.3.3 NMR-Analyse von Sulfoxid-HTI 5..... | 118 |
| Teil B Bis-Hemithioindigos und deren Anwendung als photoresponsive molekulare Pinzette in Wirts-Gast-Systemen | 120 |
| 7.1 Photophysikalische Eigenschaften von bichromophoren Photoschaltern..... | 121 |
| 7.2 Biphenyle | 127 |
| 7.3 Supramolekulare Chemie | 134 |
| 7.3.1 Molekulare Pinzetten..... | 137 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.3.2 Aromatische Wechselwirkungen..... | 138 |
| 7.3.3 Präorganisation in molekularen Pinzetten..... | 141 |
| 7.3.4 Die Helix als sekundäres Strukturmotiv | 143 |
| 7.4 Supramolekulare Chirogenese..... | 146 |
| 8 Zielsetzung | 148 |
| 9 Synthesen von Bis-HTIs..... | 154 |
| 9.1 Retrosynthese..... | 154 |
| 9.2.1 Synthese der Bis-Säure 63 | 157 |
| 9.2.2 Synthese von symmetrischen Bis-HTIs..... | 159 |
| 9.2.3 Synthese von nichtsymmetrischen Bis-HTIs..... | 161 |
| 9.2.4 Synthese <i>meta</i> -halogenerter Benzaldehyde | 162 |
| 9.2.5 Synthese des Pinakolesters 68 | 164 |
| 9.2.6 Synthese der Biphenylaldehyde..... | 165 |
| 9.2.7 Synthese der Bis-HTI Pinzetten | 168 |
| 9.3 Synthese von elektronenarmen aromatischen Gastmolekülen | 170 |
| 9.3.1 Homokupplung von 1-Chloro-2-iodo-3,5-dinitrobenzol (38)..... | 170 |
| 9.3.2 Homokupplung von 1-Bromo-2,4-dinitrobenzol | 172 |
| 9.3.3 Synthese des Terphenyls 1-(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-5-(2,4-dinitrophenyl)-2,4-dinitrobenzol (39)..... | 172 |
| 9.3.4 Synthese des elektronenarmen Aromats (<i>S</i>)- <i>N</i> -(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-1-(trifluoromethyl)pyrrolidin-2-carboxamid (40) .. | 173 |
| 9.4 Synthese des Sulfon-HTIs 73 und der Spiroverbindung 74..... | 174 |
| 10. Bis-HTI..... | 176 |
| 10.1 Physikalische Eigenschaften von symmetrischen Bis-HTIs | 176 |
| 10.1.1 Absorptionsverhalten | 177 |
| 10.1.2 Photoisomerisierung..... | 179 |
| 10.1.2.1 Photoisomerisierung von Bis-HTI 41 | 181 |
| 10.1.2.2 Photoisomerisierung von Bis-HTI 42 | 183 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 10.1.2.3 | Photoisomerisierung von Bis-HTI 43 | 184 |
| 10.1.2.4 | Photoisomerisierungen der Bis-HTIs 44 und 46..... | 185 |
| 10.1.3 | Thermische und photophysikalische Eigenschaften von <i>E,Z</i> -41 | 189 |
| 10.1.4 | Röntgenkristallstrukturanalyse..... | 192 |
| 10.1.4.1 | Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 41 | 192 |
| 10.1.4.2 | Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 43 | 193 |
| 10.2 | Physikalische Eigenschaften von nichtsymmetrischen Bis-HTIs | 195 |
| 10.2.1 | Absorptionsverhalten | 196 |
| 10.2.2 | Photoisomerisierung..... | 199 |
| 10.2.2.1 | Photoisomerisierung von Bis-HTI 47 | 200 |
| 10.2.3 | Photoisomerisierung von verdrillten, nichtsymmetrischen Bis-HTIs..... | 203 |
| 10.2.3.1 | Photoisomerisierung von Bis-HTI 48 | 203 |
| 10.2.3.2 | Photoisomerisierung von Bis-HTI 49 | 205 |
| 10.2.3.3 | Photoisomerisierung von Bis-HTI 50 | 207 |
| 10.2.4 | Röntgenkristallstrukturanalyse..... | 209 |
| 10.2.4.1 | Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 47 | 209 |
| 10.2.4.2 | Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 48 | 210 |
| 10.2.4.3 | Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 49 | 211 |
| 10.2.4.4 | Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 50 | 213 |
| 10.3 | Vergleich symmetrischer und nichtsymmetrischer Bis-HTIs | 214 |
| 10.3.1 | Vergleich der 3,5- <i>tert</i> -Butyl-substituierten Bis-HTIs 41 und 47..... | 214 |
| 10.3.2 | Vergleich der 2,6- <i>iso</i> -Propyl-substituierten Bis-HTIs 43 und 49 | 218 |
| 10 | Bis-HTI 30..... | 222 |
| 11.1 | Vorstudien mit den Bis-HTIs 31-36 | 222 |
| 11.1.1.1 | Kristallstruktur von Bis-HTI 34 | 222 |
| 11.1.1.2 | Photophysikalische Eigenschaften von Bis-HTI 34 | 225 |
| 11.1.2 | Photophysikalische Eigenschaften von Bis-Pinzette 33..... | 227 |
| 11.1.3 | Photophysikalische Eigenschaften von Bis-Pinzette 35..... | 229 |

| | | |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 11.1.4 | Photophysikalische Eigenschaften von Bis-Pinzette 36..... | 230 |
| 11.1.5 | Beurteilung der Vorstudien mit den Bis-HTIs 33 und 34 | 232 |
| 11.2 | Kristallstrukturanalyse von <i>Z,Z</i> -30 | 232 |
| 11.3 | Konformationsanalyse von <i>Z,Z</i> -30 über NMR-Spektroskopie..... | 236 |
| 11.4 | Konformationsanalyse von <i>E,Z</i> -30 über NMR-Spektroskopie..... | 240 |
| 11.5 | Eigenschaften von Bis-HTI 30 | 244 |
| 11.5.1 | Photoisomerisierung von Bis-HTI-30..... | 244 |
| 11.5.2 | Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von <i>Z,Z</i> -30 | 247 |
| 11.5.3 | Bestimmung des Extinktionskoeffizienten <i>E,Z</i> -30 | 248 |
| 11.5.4 | Thermische Stabilität von <i>E,Z</i> -30 | 251 |
| 12 | Röntgenkristallstrukturanalyse der Biphenyle 37 und 38 | 252 |
| 11 | Bindungsstudien | 254 |
| 13.1 | Auswahl eines Gastmoleküls für Bis-HTI-30 | 254 |
| 13.1.1 | Bindungszyklus zwischen Pinzette 30 und TCNB | 258 |
| 13.1.2 | Bindungszyklus zwischen Pinzette 30 und TCNQ | 259 |
| 13.1.3 | Bindung zwischen Pinzette 30 und Phenylcarboxamid 40 | 261 |
| 13.1.4 | Bindung zwischen Pinzette 31 und Biphenyl 38 | 261 |
| 13.1.5 | Bindungszyklus zwischen Pinzette 30 und Terphenyl 39..... | 262 |
| 13.2 | Bewertung der Bindungsstudien..... | 265 |
| 13.3 | Chirale Eigenschaften der Gäste 37, 38 und 39..... | 266 |
| 13.3 | Untersuchung der chiralen Eigenschaften eines [<i>E,Z</i> -30/39]-Komplexes mittels CD-Spektroskopie | 267 |
| 12 | Bindungsstöchiometrie und Bindungskonstante | 272 |
| 14.1 | Job Plot zur Bestimmung der Bindungsstöchiometrie | 272 |
| 14.1.1 | Bindungsstöchiometrie zwischen Pinzette-30 und TCNQ | 273 |
| 14.1.2 | Bindungsstöchiometrie zwischen Pinzette-30 und TCNB..... | 275 |
| 14.2 | Bestimmung der Bindungskonstante | 278 |
| 14.2.1 | Bindungskonstante zwischen Pinzette-30 und TCNQ..... | 279 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 14.2.2 Bindungskonstante zwischen <i>E,Z</i> -30 und TCNB | 286 |
| 14.2.3 Bindungskonstante zwischen <i>E,Z</i> -30 und Biphenyl 37 | 290 |
| 14.2.4 Bewertung der Bindungskonstanten | 294 |
| 15 Photochemische Synthese einer Spiroverbindung aus Sulfon-HTI 73 | 295 |
| 16 Ausblick | 297 |
| 16.1 <i>Single Bond</i> -Motoren auf HTI-Basis | 297 |
| 16.2 Molekulare Motoren auf HTI-Basis | 300 |
| 16.3 Wirts-Gast-Systeme mit Bis-HTI-Pinzetten | 300 |
| 16.4 Bis-HTI-Pinzetten mit chiraler Helizität | 302 |
| 17 Materialien und Methoden | 304 |
| 17.1 Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ϵ_λ | 306 |
| 17.2 Dynamische-NMR Spektroskopie | 308 |
| 17.3 NMR-Titration | 311 |
| 18 Kristalldaten | 314 |
| 19 Experimenteller Teil | 328 |
| 2-(4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)benzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)- on (1)..... | 328 |
| 3-Brom-(2,6-diisopropylbenzyliden)-5-methylbenzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-1-oxid (2) | 329 |
| 2-(3-Brom-2,6-Diisopropylbenzyliden)Benzo[<i>b</i>]Thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-1-oxid (3)..... | 330 |
| 2-(2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzyliden)-5-methylbenzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-1- oxid (4) | 331 |
| 2-(2-Methoxy-4,6-dimethylbenzylidene)-5-methylbenzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-1-oxid (5) | 331 |
| 2-(2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-methylbenzylidene)-5-methylbenzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-1-oxid (6) | 332 |
| 2-(3-Bromo-2,4,6-trimethylbenzylidene)benzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-1-oxid (7) | 333 |
| (2-((4-methoxy-4"-methyl-[1,1':3',1"-terphenyl]-2'-yl)methylene)benzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)- one 1-oxide (8)..... | 333 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2-((4-Methoxy-4''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)methylen)-5-methylbenzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-one-1-oxid (9) | 334 |
| 5-Methyl-2-(2,4,6-trimethyl-3-(<i>p</i> -tolylethynyl)benzylidene)benzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on 1-oxid (10) | 335 |
| 2-(Phenylthio)essigsäure (11)..... | 336 |
| 2- <i>p</i> -Tolylthioessigsäure (12)..... | 337 |
| Benzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on (13) | 337 |
| 5-Methylbenzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on (14) | 338 |
| Benzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-S-oxid (15) | 338 |
| 5-Methylbenzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-1-oxid (16) | 339 |
| 2,6-Diisopropylbenzaldehyd (17) | 340 |
| 2-Iodo-1,3-diisopropylbenzol (18) ¹³⁴ | 340 |
| 2,4,6-Tri-iso-propylbenzaldehyd (19) ⁵⁴ | 341 |
| 3-Chloro-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd (20) ⁴⁸ | 342 |
| 4-Methoxy-4''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-carbaldehyd (21) ⁴⁸ | 343 |
| 2-Bromo-1,5-di- <i>tert</i> -butyl-3-methylbenzol (22) ⁵¹ | 344 |
| 2,4-di- <i>tert</i> -butyl-6-methylbenzaldehyde (23) | 345 |
| <i>N,N</i> -Diethyl-2-(trimethylsilyl)benzamid (24) ⁴⁹ | 346 |
| <i>N,N</i> -Diethyl-2-(triethylsilyl)-6-(trimethylsilyl)benzamid (25)..... | 346 |
| 2-(Triethylsilyl)-6-(trimethylsilyl)benzaldehyde (26) | 348 |
| 2-(1-(4-Chlorophenyl)ethylidene)-5-methylbenzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on (27) | 349 |
| 4-(1-(5-methyl-3-oxobenzo[<i>b</i>]thiophen-2(3 <i>H</i>)-ylidene)ethyl)benzotrill (28) | 350 |
| 4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-1-indanon (29) ⁶⁰ | 351 |
| 2,7-Bis((3',5'-bis(dimethylamino)-4-pentyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylen)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (30) | 352 |
| 2,7-Bis((3',5'-bis(dimethylamino)-4-(2-ethylbutoxy)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (31)..... | 354 |
| 2,7-Bis((3',5'-bis(dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (32) | 356 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2,7-Bis((3'-(dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylene)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (33) | 357 |
| 2,7-Bis((4'-(dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylene)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (34) | 358 |
| 2,7-Bis((3',5'-dimethoxy-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylene)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (35) | 359 |
| 2,7-Bis((4-methyl-3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylen)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (36) | 360 |
| 2,2',4,4'-Tetranitro-1,1'-biphenyl (37) ^[22] | 361 |
| 2,2'-Dichloro-4,4',6,6'-tetranitro-1,1'-biphenyl (38) | 362 |
| 1-(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-5-(2,4-dinitrophenyl)-2,4-dinitrobenzol (39)..... | 363 |
| (<i>S</i>)- <i>N</i> -(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-1-(trifluoromethyl)pyrrolidin-2-carboxamid (40) | 363 |
| 2,6-Bis(-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzyliden)-8-methylbenzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,5(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i>)-dion (41) | 364 |
| 8-Methyl-2,6-bis(-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,5(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i>)-dion (42) | 365 |
| 2,6-bis(-2,6-diisopropylbenzylidene)-8-methylbenzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,5(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i>)-dion (43) | 366 |
| 2,6-bis(-4-(didodecylamino)benzyliden)-8-methylbenzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,5(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i>)-dion (44)..... | 366 |
| 2,6-Bis(2,6-bis(ethylthio)benzyliden)-8-methylbenzo[1,2- <i>b</i> :5,4 <i>b'</i>]dithiophen-3,5(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i>)-dion (45) | 367 |
| 2,6-Bis(-2,6-dimethoxybenzylidene)-8-methylbenzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,5(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i>)-dion (46) | 368 |
| 2,7-Bis(-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzyliden)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (47) | 369 |
| 2,7-Bis(-2,4,6-trimethylbenzylidene)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (48) | 370 |
| 2,7-Bis(-2,6-diisopropylbenzylidene)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (49) | 371 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2,7-Bis(2,6-bis(methylthio)benzyliden)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8-(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (50)..... | 372 |
| 5-Bromo-2-methylbenzaldehyd (51) | 373 |
| 2-Pentylbenzaldehyd (52) ^{49, 135} | 373 |
| 4-Iodo-2-pentylbenzaldehyd (53) | 374 |
| 3',5'-Bis(dimethylamino)-4-pentyl-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyd (54) | 375 |
| 3',5'-Bis(dimethylamino)-4-(2-ethylbutoxy)-[1,1'-biphenyl]-3-carbaldehyd (55)..... | 376 |
| 3',5'-Bis(dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyd (56)..... | 377 |
| 3'-(Dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-carbaldehyd (57) | 378 |
| 4'-(Dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyd (58) | 379 |
| 3',5'-Dimethoxy-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyd (59) | 380 |
| 4-Methyl-3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyd (60) | 381 |
| 4-Methylbenzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophene-3,5(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i>)-dion (61) | 382 |
| Benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-3,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-dion (62) | 382 |
| 2,2'-((2-methyl-1,3-phenylen)bis(sulfandiyl))diessigsäure (63)..... | 383 |
| <i>O,O'</i> -(2-Methyl-1,3-phenylen)bis(dimethylcarbamothioat) (64) | 384 |
| <i>S,S'</i> -(2-Methyl-1,3-phenylen)bis(dimethylcarbamothioat) (65) | 385 |
| 2-Methylbenzen-1,3-dithiol (66) | 385 |
| 4-(Didodecylamino)benzaldehyd (67)..... | 386 |
| <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ³ , <i>N</i> ³ -Tetramethyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzene-1,3- diamin (68) ¹³⁶ | 387 |
| 1-Chloro-2-iodo-3,5-dinitrobenzol (69) ^[21] | 387 |
| 1,5-Dibromo-2,4-dinitrobenzol (70)..... | 388 |
| 1-Bromo-5-(2-chloro-4,6-dinitrophenyl)-2,4-dinitrobenzol (71) | 389 |
| Dimethyl 2',4'-dinitro-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarboxylat (72) | 389 |
| (<i>Z</i>)-2-(2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzyl)benzo[<i>b</i>]thiophen-3(2 <i>H</i>)-on-1,1-dioxid (73) | 390 |
| (<i>S</i>)-1',5',7'-Trimethyl-1',4'-dihydro-2' <i>H</i> ,3' <i>H</i> -spiro[benzo[<i>b</i>]thiophen-2,3'-quinolin]-3-on 1,1- dioxid (74) | 391 |

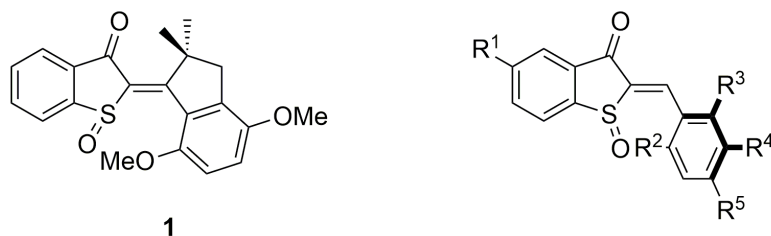
19 Literatur 392

1 Zusammenfassung

Hemithioindigo (HTI) Farbstoffe sind eine aufstrebende Klasse von Photoschaltern mit Eigenschaften, die im Vergleich zu den häufig verwendeten Photoschaltern wie Azobenzolen, Spiropyranen und Dithienylethenen viele Vorteile aufweisen. Besonders ihre Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts in Verbindung mit der schnellen Photoisomerisierung und der hohen thermischen Stabilität der Isomere macht HTIs für biologische und supramolekulare Anwendungen sehr interessant.¹ In dieser Arbeit wurde das HTI-Grundmotiv synthetisch modifiziert und für die Photokontrolle von molekularen Maschinen und supramolekularer Erkennung eingesetzt.

Teil A

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Designs von molekularen Motoren auf HTI-Basis untersucht. Die synthetisierten Derivate sind in Abbildung 1 abgebildet.



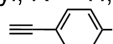
- 2 R¹ = Me; R² = *i*Pr; R³ = *i*Pr; R⁴ = Br; R⁵ = H;
- 3 R¹ = H; R² = *i*Pr; R³ = *i*Pr; R⁴ = Br; R⁵ = H;
- 4 R¹ = Me; R² = NMe₂; R³ = Me; R⁴ = H; R⁵ = Me;
- 5 R¹ = Me; R² = OMe; R³ = Me; R⁴ = H; R⁵ = Me;
- 6 R¹ = Me; R² = *t*Bu; R³ = Me; R⁴ = H; R⁵ = *t*Bu;
- 7 R¹ = H; R² = Me; R³ = Me; R⁴ = Br; R⁵ = Me;
- 8 R¹ = H; R² = *p*-Tolyl; R³ = *p*-Anisyl; R⁴ = H; R⁵ = H;
- 9 R¹ = Me; R² = *p*-Tolyl; R³ = *p*-Anisyl; R⁴ = H; R⁵ = H;
- 10 R¹ = Me; R² = Me; R³ = Me; R⁴ = -Me; R⁵ = Me;

Abbildung 1:

Auflistung der in dieser Arbeit synthetisierten HTI-Derivate, die auf ihre Eigenschaften als unidirektionale molekulare Motoren untersucht wurden.

Beim Design lichtgetriebener molekularer Motoren auf HTI-Basis müssen einige Faktoren im Vorfeld genau analysiert werden. Neben einem Stereozentrum und einer isomerisierbaren C-C-Doppelbindung, sollte eine dritte Stereoinformation vorliegen. Beim HTI-Derivat **1** wurde dies realisiert, indem der Stilbenteil durch einen Indanonteil ersetzt wurde. Die Auswertung der Kristalldaten der thermisch stabilen *E*- und *Z*-Isomere deutete darauf hin, dass sterische Überfrachtung um die C-C-Doppelbindung zur Ausbildung von *M/P* Helizität führt. Mithilfe der Kristallstrukturdaten von HTI-Derivat **1** wurden theoretische Berechnungen von *Stefan Thumser* ausgeführt, die eine Eignung als unidirektionalen molekularen Motor vorhersagten. Bei Bestrahlung des HTI-Derivats **1** sollte demnach nicht nur photochemisch zwischen zwei Zuständen gewechselt werden, sondern jeweils ein *Z*- bzw. *E*-Intermediat erzeugt werden, das durch thermische Helixinversion in eine stabilere *Z*- bzw. *E*-Form übergeht. Zusammen mit *Monika Schildhauer* wurde experimentell über Belichtungsexperimente mit ¹H-NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen das Vorhandensein einer zweiten *E*-Spezies nachgewiesen, die nach Bestrahlung des thermodynamisch stabilen *Z*-Isomers entsteht. Diese geht thermisch vollständig in die stabilere *E*-Spezies über. Für das Motorsystem wurde ein Vierstufensystem postuliert, das aus jeweils zwei *E*-Spezies und zwei *Z*-Spezies besteht. Die von *Stefan Thumser* ermittelten theoretischen Werte für die relativen Energien ΔG° und die thermische Isomerisierungsbarriere ΔG^\ddagger zwischen den *E*-Isomeren konnten experimentell sehr präzise bestätigt werden. Das Vorhandensein eines instabilen *Z*-Isomers konnte über ¹H-NMR Experimente bei bis zu $-100\text{ }^\circ\text{C}$ nicht bestätigt werden, was sich mit den von *Stefan Thumser* errechneten Wert für die kinetische Barriere zwischen den *Z*-Isomeren deckt. Die unidirektionale 360° Drehung des Motors wurde eindeutig bewiesen, indem die exakte Abfolge untersucht wurde, bei denen die drei nachweisbaren Diastereomere unter Belichtung ineinander überführt werden. Die maximale Rotationsgeschwindigkeit ergibt sich aus der langsamsten Umwandlung, was der thermischen Helixinversion des *E*-Isomers entspricht. Gemäß dieser Analyse ist es dem Motor **1** möglich bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ eine Kilohertz Rotation auszuführen, die $>95\%$ unidirektional abläuft. Damit ist es gelungen einen neuartigen molekularen Motor basierend auf einem HTI-System zu synthetisieren, der komplett durch sichtbares Licht mit Wellenlängen bis zu 500 nm angetrieben wird. Das bedeutet für synthetische Motoren einen neuen Maßstab was Leistung und Nachhaltigkeit betrifft.

In einem auf HTI-basiertem Motorsystem könnte auch axiale Chiralität anstelle von Helizität als zusätzliche Stereoinformation für molekulare Motoren ausgenutzt werden. Dazu wurden Studien durchgeführt, um zu überprüfen, ob axial chirale HTIs mit frei drehbarem Stilbenteil sich als potentielle Motoren eignen können. Mit den axial chiralen HTI-Derivaten **2**, **7**, **9** und

10 sollte experimentell untersucht werden, wie groß der sterische Einfluss diverser 2,6-Substitutionen am Stilbenteil ist. Mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten bei bis zu $-90\text{ }^\circ\text{C}$ sollten die Rotationsisomere untersucht und mit den Erkenntnissen die kinetischen Barrieren ΔG^\ddagger der axialen Rotation bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die *ortho*-Substituenten am Stilbenteil mindestens den sterischen Anspruch von Methylgruppen brauchen, um Atropisomere durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei tiefen Temperaturen detektierbar zu machen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Experimentell ermittelte Werte für *E* und *Z*-Isomere der HTI Derivate **2, 4, 5, 6, 7, 9, 10** und die berechneten Energien ΔG^\ddagger für die Rotationsbarriere und ΔG° für die energetischen Unterschiede der Atropisomere. *E-4* und *E-5* wurden nicht direkt nachgewiesen. T_{Koal} ist die experimentell bestimmte Koaleszenztemperatur der Atropisomerie.

| Isomer | ΔG^\ddagger [kcal·mol $^{-1}$] | ΔG° [kcal·mol $^{-1}$] | $\Delta\nu$ [Hz] | T_{Koal} [°C] | Lösungsmittel |
|-------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------------|---------------------------------|
| <i>Z-2</i> | 12,53-13,24 | 0 | 12-48 | -17 | Toluol- <i>d</i> ₈ |
| <i>E-2</i> | 12,41-12,74 | 0 | 112-168 | -4 | Toluol- <i>d</i> ₈ |
| <i>E-4</i> ^a | 10,75 | 0 | 19 | -60 | CD ₂ Cl ₂ |
| <i>E-5</i> ^a | 10,58 | >0,12 | 30 | -90 | CD ₂ Cl ₂ |
| <i>Z-6</i> | 11,63 | 0 | 32 | -40 | CD ₂ Cl ₂ |
| <i>E-6</i> | >19 | 0 | 35 | >23 | CD ₂ Cl ₂ |
| <i>E-6</i> | >19 | 0,24 | 139 | >23 | Toluol- <i>d</i> ₈ |
| <i>Z-7</i> | 10,09 | 0,24 | 26 | -70 | CD ₂ Cl ₂ |
| <i>Z-9</i> | 12,58 | >0,24 | 11 | -30 | CD ₂ Cl ₂ |
| <i>Z-10</i> | 9,61 | <0,12 | 24 | -80 | CD ₂ Cl ₂ |

Die Einstellung der kinetischen Barriere der axialen Rotation ΔG^\ddagger in den mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie detektierbaren Bereich war mit den *ortho*-Substituenten Methyl, *iso*-Propyl, Phenyl und *tert*-Butyl bei *Z*-Isomeren erfolgreich und führte bei **2, 6, 7, 9** und **10** zur Ausbildung von Atropisomeren im Temperaturbereich von -10 - $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Die Bestimmung von ΔG^\ddagger war nur im Fall von Verbindung **2** sehr genau, bei den anderen Verbindungen musste die

Koaleszenztemperatur geschätzt werden. Bei **7** und **10** war der Einfluss eines *meta*-Substituenten auf ΔG^\ddagger direkt messbar. Mit dem sterisch anspruchsvollen *meta*-Brom-Substituenten in Verbindung **7** erhöhte sich die kinetische Rotationsbarriere um fast $0,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und der energetische Unterschied der Atropisomere um etwa $0,12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Gegensatz zu einer sterisch wenig anspruchsvollen Alkynylgruppe der Verbindung **10**. In den Verbindungen **2**, **4**, **5** und **6** wurde beobachtet, dass die kinetische Barriere für die *E*-Isomere deutlich höher liegt und auch bei Raumtemperatur bereits beide Atropisomere beobachtet werden können. Ein Grund hierfür könnte der höhere sterische Anspruch der Carbonylgruppe sein. Für eine unidirektionale Rotation von Motoren dieser Art müssen die Rotationsisomere um ca. $1,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch getrennt sein, damit eine vollständige thermische Umwandlung der Zustände bei Raumtemperatur erfolgt. Bei den untersuchten Derivaten konnte kein so hoher energetischer Unterschied (ΔG°) der Rotationsisomere festgestellt werden. Weder Unterschiede in der Elektronik der *ortho*-Substituenten, wie in **4**, **5** und **9**, noch große Unterschiede in der Sterik (Verbindung **6**) führten dazu, dass ein Atropisomer besonders stark populiert wird. Weitere Experimente lassen vermuten, dass die Population der Atropisomere unter anderem vom Lösungsmittel abhängig ist. Beim *o*-Methyl-*o*-*tert*-Butyl substituierten HTI-Derivat **6** wurden bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ unterschiedliche Isomerenverhältnisse für das *E*-Isomer in Toluol-*d*₈ und CD₂Cl₂ gemessen. Es bleibt zu klären, ob der Einfluss aus einer elektronischen Stabilisierung resultiert, oder ob die jeweiligen Lösungsmittelkäfige auf andere Weise unterschiedliche Atropisomere selektiv stabilisieren. Diese Erkenntnisse zeigen, dass die Entwicklung eines molekularen Motors auf HTI-Basis, dessen thermische Schritte über eine Umwandlung von Atropisomeren abläuft, noch einiger Untersuchungen bedarf.

Teil B

In dieser Arbeit wurden erstmals ein neuartiges Bis-Hemithioindigo- (Bis-HTI) Motiv synthetisiert bei dem zwei Photoschaltssysteme kombiniert werden, sodass pro Molekül zwei photoschaltbare Einheiten existieren. Effektives und selektives Isomerisieren der einzelnen Einheiten wäre der Schlüssel Bis-HTIs in Anwendungen einzusetzen, wie beispielsweise schaltbaren molekularen Pinzetten oder Foldamerstrukturen. Um die Einflüsse von Strukturänderungen von Bis-HTIs auf die Effektivität ihrer Photoisomerisierung zu untersuchen, wurden die symmetrischen Bis-HTIs **41-46** und die nichtsymmetrischen Bis-HTIs **47-50** synthetisiert und verglichen (siehe Abbildung 2).

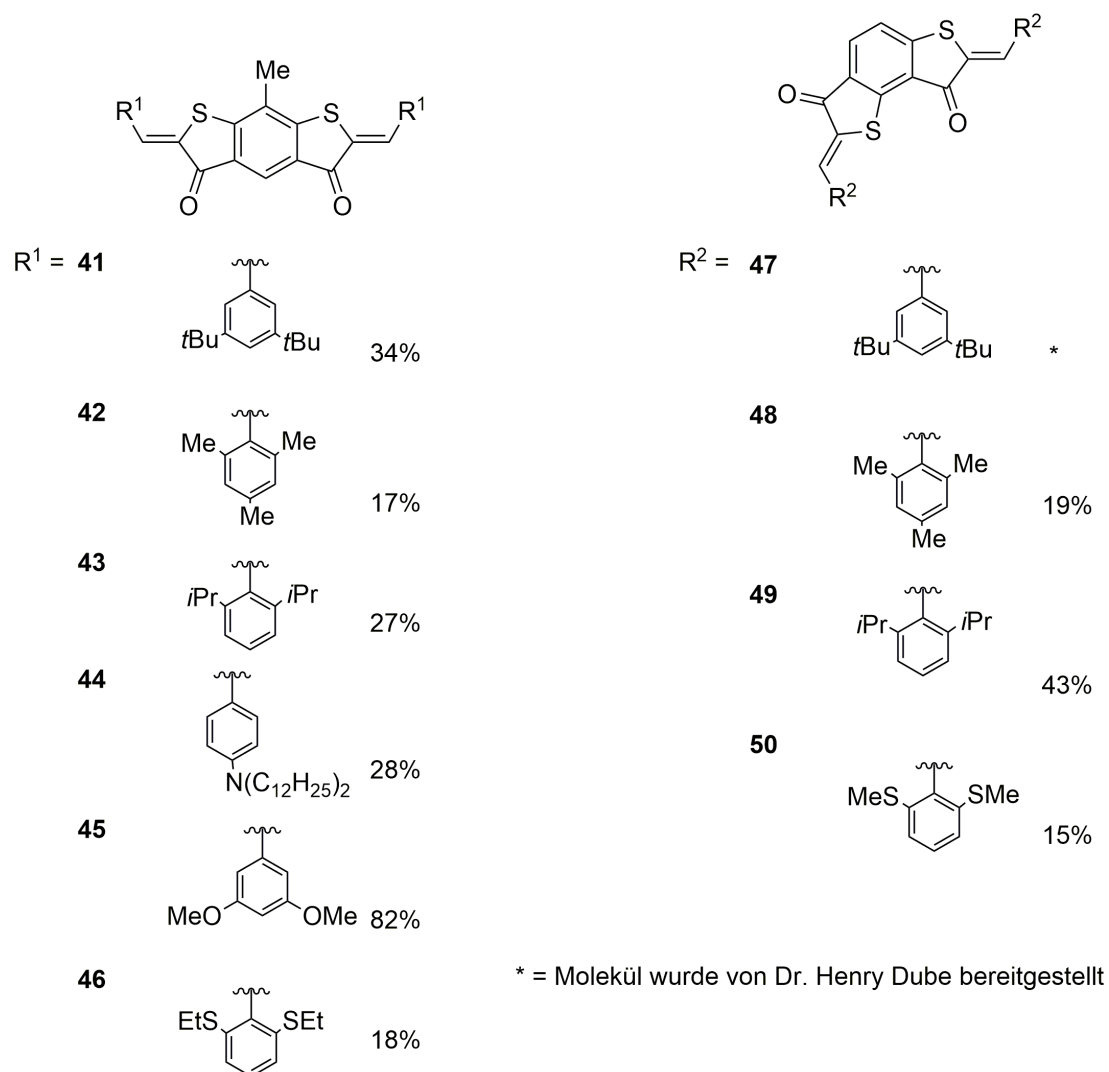


Abbildung 2: Die in dieser Arbeit synthetisierten symmetrischen Bis-HTIs **41-46** und nichtsymmetrischen Bis-HTIs **47-50**.

Die symmetrischen Bis-HTIs **41**, **42** und **43** und nichtsymmetrischen Bis-HTIs **47** und **49** wurden auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Zunächst wurden die Extinktionskoeffizienten für den *Z,Z*-Zustand der symmetrischen Bis-HTIs **41** und **43** und der nichtsymmetrischen Bis-HTIs **47** und **49** verglichen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Vergleich der Extinktionskoeffizienten ϵ der *Z,Z*-Zustände von **41** und **47** in CH_2Cl_2 bzw. **43** und **49** Toluol.

| Bis-HTI | ϵ in [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] | |
|-----------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| | S_0 - S_2 | S_0 - S_1 |
| 41 | 360 nm (16400) | 438 nm (10300) |
| 43 | 334 nm (55600) | 421 nm (11300) |
| 47 | 342 nm (17300), 364 nm (18900) 423 nm (24100), 457 nm (21100) | |
| 49 | 334 nm (23400) | 387 nm (8700), 440 nm (10700) |

Aus dem Vergleich der Extinktionskoeffizienten geht hervor, dass nichtsymmetrische Bis-HTIs mehrere Absorptionsmaxima aufweisen. Dies kann eindeutig mit der unterschiedlichen Natur der beiden HTI-Untereinheiten begründet werden. Eine teilweise elektronische Entkopplung der π -Systeme von Bis-HTIs über verdrillte Stilbenteile führt zunächst zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima. Das wurde bereits für einfache HTIs bestätigt.^{1a} Anschließend wurde die Effizienz der Isomerisierungen, sowie die Zusammensetzungen der photostationären Zustände (PSS) von einigen Bis-HTIs bestimmt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Zusammensetzung des PSS von **41**, **43**, **47** und **49** nach Bestrahlung mit 405-435 nm in CD_2Cl_2 bzw. Toluol- d_8 . Bei den symmetrischen Bis-HTIs **41** und **43** kann zwischen *E,Z* und *Z,E* nicht unterschieden werden.

| | λ [nm] | Lösungs- mittel | Zusammensetzung des PSS [%] | | | | <i>E</i> gesamt |
|-----------|----------------|--------------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|-----------------|
| | | | <i>Z,Z</i> | <i>E,Z</i> | <i>Z,E</i> | <i>E,E</i> | |
| 41 | 435 | CD_2Cl_2 | 46 | 54 | 0 | 27 | |
| 43 | 405 | Toluol- d_8 | 10 | 77 | 13 | 52 | |
| 47 | 435 | CD_2Cl_2 | 24 | 61 | 15 | 38 | |
| 49 | 405 | Toluol- d_8 | 6 | 63 | 22 | 53 | |

Beim Vergleich der Effizienz der Photoisomerisierung zwischen symmetrischen und nichtsymmetrischen Bis-HTIs fällt kein großer Unterschied auf. Größer ist der Unterschied zwischen Bis-HTIs, die über das gesamte π -System konjugiert sind und Bis-HTIs, deren Stilbenteile sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten besitzen. Letztere zeigen sich deutlich effizienter in der Photoisomerisierung. Bei Betrachtung der Selektivität der Photoisomerisierung in nichtsymmetrischen Bis-HTIs zeigt sich für die getesteten Wellenlängen eine generelle Bevorzugung des *E,Z*-Isomers. Der Anteil von rund 60% *E,Z*-Isomer bleibt auch in effizienteren Bis-HTIs konstant, dafür bilden sich prozentual mehr *Z,E*- und *E,E*-Isomere. Umfassendere Isomerisierungsexperimente über den gesamten Absorptionsbereich stehen jedoch noch aus. Zudem konnten Röntgenkristallstrukturen der symmetrischen Bis-HTIs **41** und **43**, sowie der nicht symmetrischen Bis-HTIs **47**, **48**, **49** und **50** erhalten werden. Die Strukturen von planarem symmetrischen Bis-HTI **41** und verdriltem symmetrischen Bis-HTI **43** sind beispielhaft in Abbildung 3 zusammengefasst.

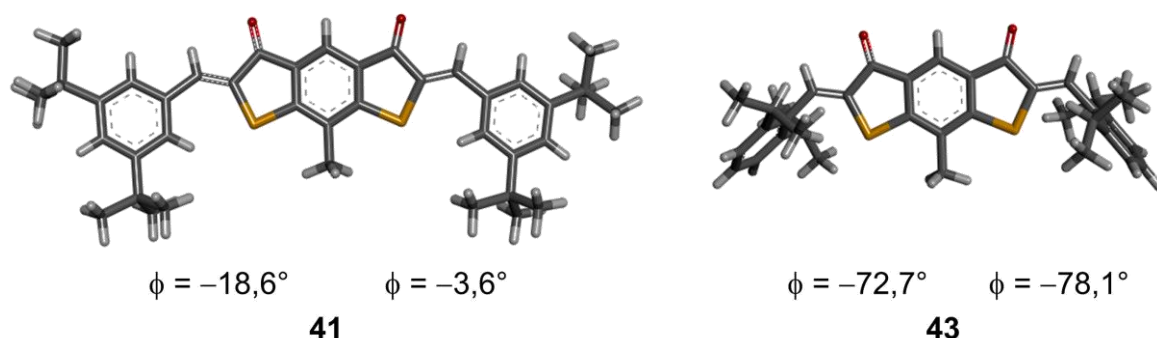
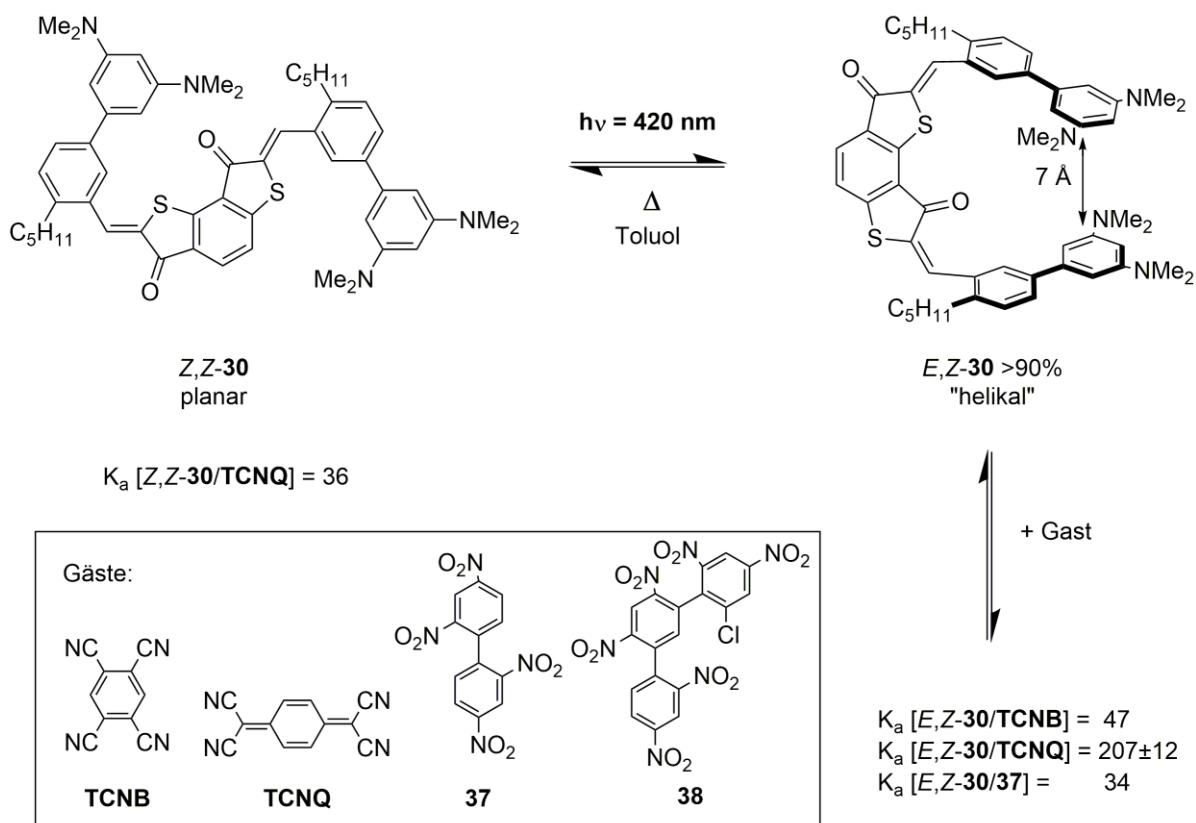


Abbildung 3: Kristallstrukturen der symmetrischen Bis-HTIs **41** und **43**. Durch die unterschiedlichen Substitutionsmuster der Stilbenteile ergeben sich unterschiedliche Torsionswinkel ϕ .

Die Torsionswinkel zwischen den Thioindigo- und Stilbenteilen in den verwandten Bis-HTIs **41** und **47** sind signifikant kleiner als 40° . Bei diesen Bichromophoren wird davon ausgegangen, dass eine Konjugation über das gesamte π -System erfolgt. Das erklärt die relativ ähnliche Effektivität des Isomerisierungsprozesses von **41** und **47**. Die Konjugation kann durch eine Verdrillung des π -Systems des Bis-HTI gestört werden. Das symmetrische Bis-HTI **43** und das analoge nichtsymmetrische Bis-HTI **49** besitzen jeweils sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten am Stilbenteil. Durch einen hohen Torsionswinkel wird die Konjugation an den stark verdrehten Stilbenteilen unterbrochen. Die Effizienz der Photoisomerisierung erhöht sich

dabei von **41** auf **43** mit steigendem Torsionswinkel (**41**: 19°, **43**: 78°) und damit sinkender Konjugation zwischen Thioindigo- und Stilbenteil. Diese Beobachtungen sind sehr interessant, da hier erstmals die Photoschalt-effizienz elektronisch gekoppelter Doppelbindungen erhöht wird indem die Konjugation in der Peripherie der Doppelbindungen gestört wird. Bisher wurde das nur durch Unterbrechung der Konjugation zwischen den Doppelbindungen erreicht.² Bei der Untersuchung von diversen nichtsymmetrischen Bis-HTI-Derivaten konnte herausgefunden werden, dass diese durch Photoisomerisierung aus einer offenen *Z,Z*-Form selektiv in eine „U“-förmige *E,Z*-Form überführt werden können. Für eine Anwendung als molekulare Pinzette wurde dieses System modifiziert. Die Moleküle **30-36** wurden als molekulare Pinzetten synthetisiert. Bis-HTI **30** zeigte die besten Voraussetzungen für eine schaltbare molekulare Pinzette. Am terminalen Aromaten der Stilbenuntereinheit befindet sich ein elektronenreicher Aromat. Die Stilbenteile werden außerdem mit Pentylresten in *ortho*-Position substituiert, die die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erhöhen. Desweiteren zwingen die Alkylreste durch ihren sterischen Anspruch das Molekül mit der freien Drehbarkeit der Einfachbindung in eine Vorzugskonformation. Das führt dazu, dass das Molekül als *E,Z*-Isomer sich aus einer planaren in eine helikale Struktur bewegt. Dabei ordnen sich die terminalen Aromaten verschoben übereinander an. Über einfache computergestützte Rechnungen konnte gezeigt werden, dass der Abstand zwischen den terminalen Aromaten ohne große Einschränkung der Konjugation auf etwa 7 Å gebracht werden kann, wobei die elektronenreichen Aromaten dann parallel übereinanderliegen. In dem betrachteten Bis-HTI-System können für die molekulare Erkennung polare aromatische Wechselwirkungen genutzt werden. Bis-HTI **30** zeigte tatsächlich eine außerordentliche Effizienz und Selektivität für die Bindung von elektronenarmen aromatischen Gastmolekülen im *E,Z*-isomeren Zustand und kann durch Erhitzen wieder zum kaum bindenden *Z,Z*-**30** überführt werden. Derivate von Bis-HTI-**30**, Verbindungen **33** und **34**, wurde ebenfalls auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Die selektive Umwandlung vom offenen *Z,Z*-Isomer in das geschlossene, bindende *E,Z*-Isomer gelang vermutlich mit Bis-HTI-**33** reversibel und lichtgesteuert, jedoch konnte keine Bindung eines Gastmoleküls beobachtet werden. Mit Bis-HTI-**33** gelang eine reversible lichtgesteuerte Umwandlung vom offenen *Z,Z*-Isomer in die *Z,E*-Isomer und das *E,Z*-Isomere, wobei letzteres Wechselwirkungen mit TCNB zeigte. In Zusammenarbeit mit *Sabrina Hampel* und *Julius Neß* wurden zunächst die Affinität und Bindungstöchiometrie zu den elektronenarmen Aromaten **37**, **38** TCNB und zum Chinon TCNQ untersucht (siehe Schema 1).



Schema 1: Photoschaltung von **30** und die Wechselwirkung mit elektronenarmen Gästen.

Keine Wechselwirkung zeigte dabei Biphenyl **38**, das wahrscheinlich sterisch zu anspruchsvoll für die Bindungstasche von *E,Z-30* ist. Schwache aber selektive Wechselwirkungen wurden mit den elektronenarmen Aromaten **37** und TCNB beobachtet, für die mit *E,Z-30* in Toluol bei Raumtemperatur Bindungskonstanten zwischen 40 und 50 beobachtet wurden. Stärkere Wechselwirkungen wurden mit TCNQ beobachtet, das mit *Z,Z-30* nur schwach bindet ($K_a = 36$) und im *E,Z-30* um ein vielfaches stärker ($K_a = 218$). Mit einem Unterschied um den Faktor 6 zwischen den Bindungskonstanten für den offenen Zustand *Z,Z-30* und den bindenden *E,Z-30* mit TCNQ lässt sich vermuten, dass im *E,Z-30* der Chelateffekt einen Beitrag zur Bindungsstärke gibt. Mit TCNQ als Gast konnte *E,Z-30* nicht mehr in die thermodynamisch stabile *Z,Z-30*-Form gebracht werden, da die Effizienz für die Rückisomerisierung mit Licht sehr schlecht war (PSS_{505 nm}: 30% *Z,Z-30*) und bei der thermischen Rückisomerisierung TCNQ zerstört wurde. Zusätzlich wurden die Bindungsstöchiometrien für TCNB und TCNQ mit der Pinzette **30** bestimmt. Mit einem Job Plot ergibt sich im offenen Zustand *Z,Z-30* eine 2:1 (Gast:Wirt) und in *E,Z-30* jeweils eine 1:1 Stöchiometrie. Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse konnten die strukturellen Eigenschaften der Biphenyle **37** und **38** aufgeklärt werden. Dabei konnte eine starke Torsion der Aromaten um die zentrale

Einfachbindung festgestellt werden. Über chirale HPLC konnte gezeigt werden, dass Biphenyl **38** und das daraus abgeleitete Terphenyl **39** bei Raumtemperatur stabile Atropisomere aufweist, Biphenyl **37** jedoch nicht. Die Chiralität dieser Gastmoleküle sollte bei der Interkalation eine bestimmte Helizität in Pinzette **30** induzieren. Diese konnte bei einer Belichtung im sichtbaren Licht von der planaren *Z,Z*-isomeren Form in das chirale helikale *E,Z*-Isomer umgewandelt werden. Das *E,Z*-Isomer kann dabei sowohl als *M*- oder *P*-Helix vorliegen, beide stehen in einem schnellen dynamischen Gleichgewicht. Durch das Fehlen weiterer chiraler Informationen ist das Isomerengemisch racemisch (siehe Abbildung 4).

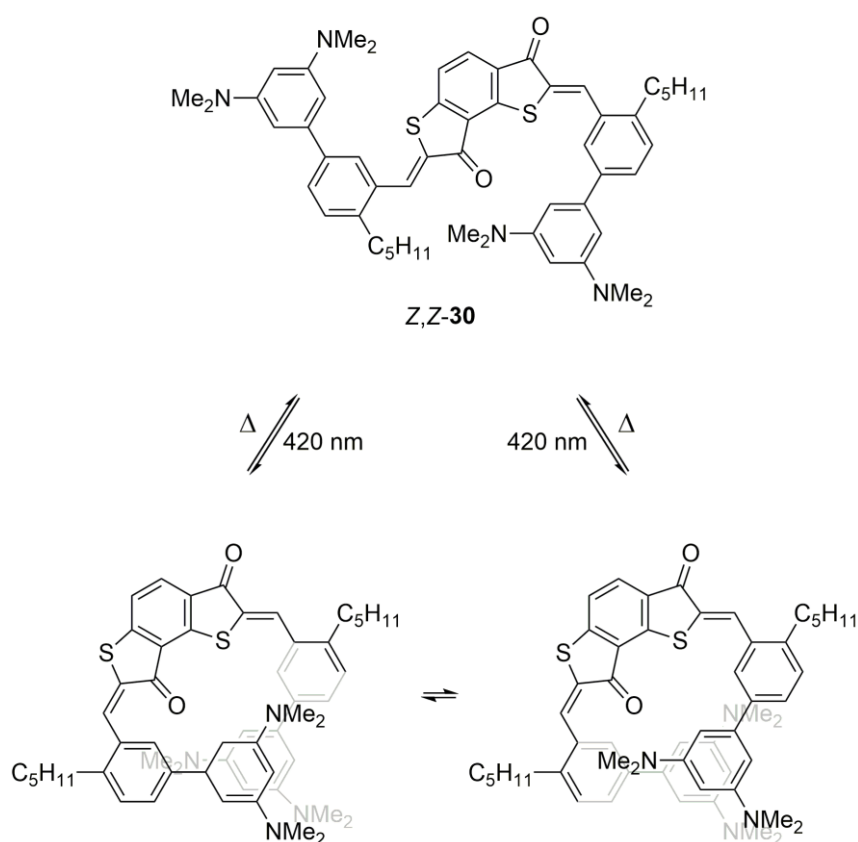


Abbildung 4: Nach Isomerisierung von *Z,Z*-**30** entsteht *E,Z*-**30**. Die terminalen Aromaten von **30** schieben sich übereinander und bilden eine chirale helikale Struktur aus.

Die Bevorzugung einer bestimmten Helizität des *E,Z*-Isomers kann nur erreicht werden, sofern eine weitere chirale Information vorhanden ist. Das bedeutet, dass entweder die Pinzette ein weiteres chirales Element aufweisen muss, oder ein chiraler Gast seine Information durch Bindung bzw. Interkalation an die Pinzette überträgt. Im helikalen *E,Z*-**30** stehen die beiden

Greifarme, die terminalen Einheiten, so übereinander, dass elektronenarme aromatische Gastmoleküle über polar aromatische Wechselwirkungen gebunden werden können. In Zusammenarbeit mit *Sabrina Hampel* und *Beatrix Fischer* wurden in dieser Arbeit die Biphenyle **37** und **38**, Terphenyl **39** und Phenylcarboximat **40** als chirale Gastmoleküle synthetisiert, welche einen elektronenarmen Aromaten als Bindestelle besitzen. In den Biphenylen **37**, **38** und im Terphenyl **39** wird die chirale Information über axiale Chiralität erzeugt. Dabei wird durch die Substitution von sterisch anspruchsvollen Substituenten in *ortho*-Stellung die Barriere für die Rotation um die C-C Einfachbindung zwischen den Aromaten erhöht. Im Kristall waren sowohl bei **37** als auch bei **38** beide Enantiomere beobachtbar. Im Biphenyl **37** wird die Racemisierungsbarriere bei Raumtemperatur nicht erreicht, so dass die Trennung in die Enantiomere nicht möglich war. Für **38** und **39** war es möglich die Enantiomere über eine chirale Säule an der HPLC-Anlage zu trennen. Phenylcaboximat **40** ist durch ein Stereozentrum chiral. Anschließend wurde getestet, welche der Verbindungen **38**, **39** und **40** attraktive Wechselwirkungen mit *E,Z-30* eingehen. Nur in Gegenwart von Terphenyl **39** zeigte *E,Z-30* im ¹H-NMR-Spektrum eine Verschiebung der Protonensignale der terminalen Aromaten, so dass von einer Interkalation ausgegangen werden kann. Gibt man zu einer Lösung von *E,Z-30* einen stark bindenden enantiomerenreinen Gast hinzu, sollte dieser eine der beiden Helices bevorzugt binden. Die bevorzugt gebundene Helix des Enantiomers sollte durch Circular dichroismus-Spektroskopie (CD) im längerwelligen Bereich des Spektrums beobachtbar sein. Die durch chirale HPLC getrennten Enantiomere (Fraktion 1 und Fraktion 2) des Terphenyl **39** wurden anhand von CD-Spektroskopie identifiziert. Anschliessend wurde der durch die Interkalation der Enantiomere von **39** entstandene chirale Komplex mit *E,Z-30* mittels CD-Spektroskopie auf seine optischen Eigenschaften untersucht. Nach Zugabe der Enantiomere des Terphenyl **39** zur Pinzette *E,Z-30* weist der entstandene chirale Komplex eine optische Aktivität im UV-Bereich auf. Die optische Aktivität beschränkt sich dabei auf den Absorptionsbereich des Terphenyl **39**. Es konnte durch CD-Spektroskopie nicht bestätigt werden, dass eine der beiden Helices bevorzugt von einem Enantiomer gebunden wird.

Teil A Molekulare Motoren auf Basis von Hemithioindigo

2 Theoretischer Teil - Molekulare Motoren

2.1 Miniaturisierung

Der aus dem Gebiet der Computertechnologie stammende Moore'sche Trend besagt, dass sich die Anzahl der Transistoren pro integrierter Schaltung alle 24 Monate verdoppelt.³ Dieser Trend hat zur Folge, dass Produkte leistungsfähiger werden, indem Bauteile und Maschinen miniaturisiert werden (engl.: *downscaling*). Als Triebkraft dient neben dem Wunsch nach steigender Leistung und Geschwindigkeit vor allem die Verringerung von Masse und Energieverbrauch. Dadurch steigen einerseits die Komplexität der Bauteile und die Entwicklungskosten, und andererseits die Leistung und speziell bei Mikrochips die Taktfrequenz. Um die Zunahme von Störungen - etwa der Signalübertragungen - zu vermeiden, ist stetig wachsendes Know-how erforderlich. Ein fundamentales Problem ist die kostengünstige, reproduzierbare Massenherstellung immer kleinerer Strukturen bis auf die Nanoebene. Es sind Methoden bekannt, bei denen mit einer mikroskopische Blattfeder, auch *Cantilever* genannt, über AFM (*atomic force microscopy*) oder STM (*scanning tunneling microscopy*) die genaue Positionierung einzelner Atome demonstriert wurde.⁴ Das atomare Arrangement ist allerdings zeit- und damit kostenaufwändig und für den industriellen Einsatz noch nicht geeignet. Die durch Miniaturisierung prognostizierte Leistungssteigerung wird somit nicht unendlich eingehalten werden können, da man bald in molekulare Größenordnungen vordringen wird, in denen Quanteneffekte wirken, welche die Funktionsprinzipien makroskopischer Technologien beeinträchtigen. So verlieren die für Transistoren benötigten Siliziumschichten ihre Bandstruktur, sobald sie nur noch aus wenigen Atomen bestehen.⁵ Ähnlich verhält es sich mit der Miniaturisierung von Maschinen. Auf Nanoebene verlieren für Maschinen wichtige makroskopische Gesetzmässigkeiten, insbesondere Impuls, Trägheit, Reibung, und Gravitation ihre Bedeutung. Dafür wird die Funktionsweise durch Viskosität und Brownsche Molekularbewegung beeinflusst. Die Chemie beschäftigt sich grundsätzlich mit Manipulationen auf molekularer Ebene. Sie ist damit das ideale Instrument für einen Aufbau von Nanomaschinen (*bottom-up*).⁶ Durch organische Synthese können Moleküle in Bezug auf ihre Struktur modifiziert werden. Im Optimalfall so, dass ihre physikalischen Eigenschaften und Wechselwirkungen genau bestimmt werden können. Die Verwendung von organischen Molekülen in der Nanotechnologie ist besonders

attraktiv, da durch kleine Änderungen in der molekularen Struktur eine große Vielzahl von physikalischen Eigenschaften kontrolliert werden kann.

2.2 Energiequelle Licht

Analog zu makroskopischen Maschinen benötigen auch Nanomaschinen eine Energiequelle, die sie antreibt. Diese Treibstoffe können verschiedener Natur sein. Chemische Energieträger z.B. sind in artifiziellen supramolekularen Systemen weniger geeignet, da die Akkumulierung der Abfallprodukte die Maschine in ihrer Funktion beeinträchtigen könnte, wie es auch in makroskopischen Systemen der Fall ist. Eine mögliche Energieressource stellt die Verwendung von Licht dar, das photosensible Komponenten stimuliert ohne Abfallprodukte zu verursachen. Obwohl es von Nachteil ist, dass die Übertragung der Lichtenergie auf das (supra)molekulare System nur in transparenten Medien gewährleistet werden kann, wurden in den letzten Jahrzehnten einige wichtige Entwicklungen auf dem Gebiet der lichtgetriebenen (supra)molekularen Maschinen gemacht.⁷ Photonen spielen hierbei eine duale Rolle, da sie sowohl in ihrer Intensität als auch in ihrer Wellenlänge reguliert werden können. Einerseits sind Veränderungen im System steuerbar (*Schreibvorgang*), andererseits können über spektroskopische Untersuchungen Informationen über den aktuellen Status des (supra)molekularen Systems erfasst werden (*Auslesevorgang*).⁸ Die durch Lichtenergie betriebenen Maschinen können schnellstmöglich durch Ein- bzw. Ausschalten der Lichtquelle angesteuert werden. Mit Lasern als elektromagnetische Quelle, wird es möglich auf sehr kleinem Raum und in sehr kurzen Zeitbereichen zu arbeiten.

2.3 Molekulare Schalter

Eine Möglichkeit Lichtenergie in molekulare Bewegungen umzusetzen ist die Ausnutzung von Photoisomerisierungen. Ein biologisches Beispiel für einen Photoisomerisierungsprozess ist der Sehprozess, bei dem durch Lichteinwirkung eine enzymatische Kaskade ausgelöst wird, die in einer neuronalen Antwort mündet.⁹ Dabei bedient sich die Natur der photoresponsiven Verbindung 11-*cis*-Retinal, einem Derivat von Vitamin A. 11-*cis*-Retinal fungiert als molekularer Schalter und ist in das Membranprotein Rhodopsin eingebunden, das seinerseits ein Bestandteil der Photorezeptoren in den Augen ist. Unter Lichteinwirkung findet eine *cis/trans*-Photoisomerisierung um die *cis*-Doppelbindung statt (siehe Abbildung 5). Dadurch

kommt es zu einer Konformationsänderungen des Membranproteins Rhodopsin. Durch elektrostatische Wechselwirkungen, neu-gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen und sterische Verzerrungen wird der Isomerisierungsimpuls weitergeleitet. Im Falle des Rhodopsins bewirkt die zuvor genannte *cis/trans*-Photoisomerisierung des 11-*cis*-Retinals somit eine Aktivierung der Phototransduktionskaskade und die Einleitung des Sehvorgangs.¹⁰

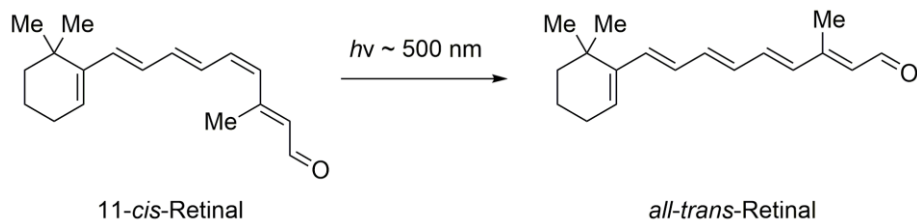


Abbildung 5: Photoinduzierte Isomerisierung von 11-*cis*-Retinal zu *all-trans*-Retinal.¹¹

Lichtinduzierte Isomerisierungsreaktionen von Doppelbindungen sind auch in synthetischen Systemen als Auslöser für Konformationsänderungen und maschinelle Bewegungen beliebt. Als Chromophore für Photoisomerisierungen in diesen Systemen werden besonders häufig Photoschalter wie Azobenzole¹², Fulgide¹³, Spiropyrane¹⁴ und Stilbene^{2b} eingesetzt.^{7d, 7k, 10, 15}

2.4 Azobenzol

Photoschalter gehen durch Bestrahlung mit Licht reversible strukturelle Veränderungen zwischen zwei oder manchmal mehr molekularen Zuständen ein. Diese Eigenschaft macht den Einsatz als molekulare Steuereinheit möglich. Auch deshalb wurde dieser Klasse von Molekülen viel Aufmerksamkeit auf dem Gebiet der angewandten Chemie geschenkt. Die meisten Photoschalter absorbieren Licht im UV-Bereich, seltener im sichtbaren Bereich ($\geq 400 \text{ nm}$) des elektromagnetischen Spektrums.¹⁶ Im Folgenden sollen am Beispiel von Azobenzol, das starke geometrische Strukturänderungen zeigt, das Prinzip von Photoschaltern genauer betrachtet werden. Azobenzol ist die einfachste aromatische Azoverbindung und besteht aus zwei Phenylgruppen die durch eine Azobrücke miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 6). Dabei kann die Azobrücke im Grundzustand *cis* oder *trans* konfiguriert sein, wobei die *trans*-Konfiguration thermodynamisch stabil ist. Durch Einstrahlung von Photonen einer Energie $h\nu_1$ auf einen Isomer (z.B. *trans*-Azobenzol) entsteht infolge einer photochemischen Isomerisierung die isomere Verbindung (*cis*-Azobenzol) (siehe Abbildung

6). Die thermodynamisch instabile *cis*-Form kann mit Licht der Energie $h\nu_2$ oder mit thermischer Energie Δ in die stabilere Form reiso­merisiert werden.

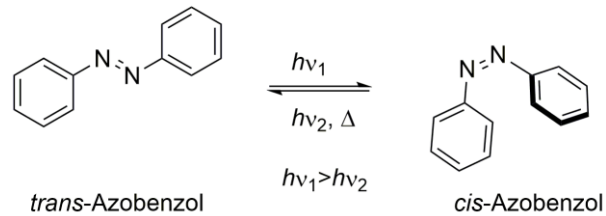


Abbildung 6: Photochemische Isomerisierung am Beispiel von Azobenzol.¹⁷

Bei der Isomerisierung von Azobenzol ändert sich die Geometrie des Moleküls drastisch. Als *trans*-Isomer, die thermodynamisch stabilere Konfiguration, liegt das Azobenzol planar vor, wohingegen die *cis*-Form eine relativ kompakte Struktur aufweist. Für die Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration eignet sich ultraviolettes Licht der Wellenlänge um 340 nm. Um zum *trans*-Isomer zurückzukehren, kann mit Licht der Wellenlänge um 440 nm bestrahlt werden. Zudem findet bereits bei Raumtemperatur eine Rückisomerisierung zur thermodynamisch stabileren Form statt, welche durch Wärme-Zufuhr zusätzlich beschleunigt werden kann.^{2c, 17-}

¹⁸ Die optische Absorption von Azobenzol zeigt zwei Banden im UV/Vis Bereich (Abbildung 7). Diese entsprechen den Elektronenübergängen $n-\pi^*$ bei 440 nm ($S_2 \leftarrow S_0$) und $\pi-\pi^*$ bei 320 nm ($S_1 \leftarrow S_0$), mit denen die Isomerisierung der beiden Isomere induziert werden kann. Die Lage dieser Banden ist von der Substitution der Azobenzol-Derivate abhängig.^{12, 19}

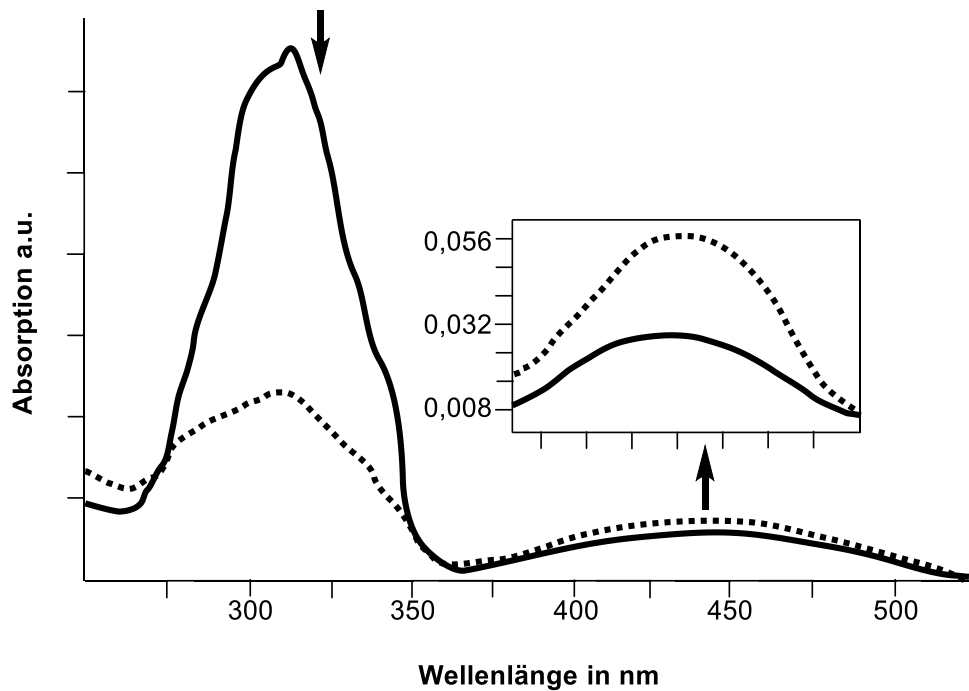


Abbildung 7: Änderung der Absorption von Azobenzol vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 316 nm. Der $S_2 \leftarrow S_0$ Übergang bei 320 nm erscheint sehr stark, die $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung (kleines Fenster) bei 440 nm sehr schwach.¹²

Azobenzole wandeln bei der Photoisomerisierung elektromagnetische Strahlung in eine molekulare Bewegung um, was sie für den Einsatz in lichtbetriebenen molekularen Maschinen interessant macht. Biomolekulare Motoren wandeln Energie in eine gerichtete Bewegung um und arbeiten entgegen dem thermischen Gleichgewicht. Eine Voraussetzung für die Realisierung von nanoskalierten Motoren auf synthetischer Basis ist die Entwicklung von chemischen Systemen, die sich auf Nichtgleichgewichtssysteme stützen, d.h. nichtreversible Einzelprozesse aneinanderkoppeln. Es ist bekannt, dass im thermischen Gleichgewicht für einen geschlossenen Reaktionsweg jeder Prozess im Gleichgewicht sein muss. Es kann keine gerichtete Bewegung auftreten, ein Resultat der mikroskopischen Reversibilität. *Baroncini et al.* zeigte erst kürzlich in einem simplen Modell, dass Azobenzol-Derivate in Rotaxanen nützliche Komponenten für die Realisierung von direktonaler Bewegung darstellen (siehe Abbildung 8a).^{7a} Das verwendete Rotaxan (lat. *rotare* drehen und *axis* Achse) bestand aus einer molekularen Achse mit einer endständigen Azobenzoleinheit, einem Stopper und einem Makrozyklus.

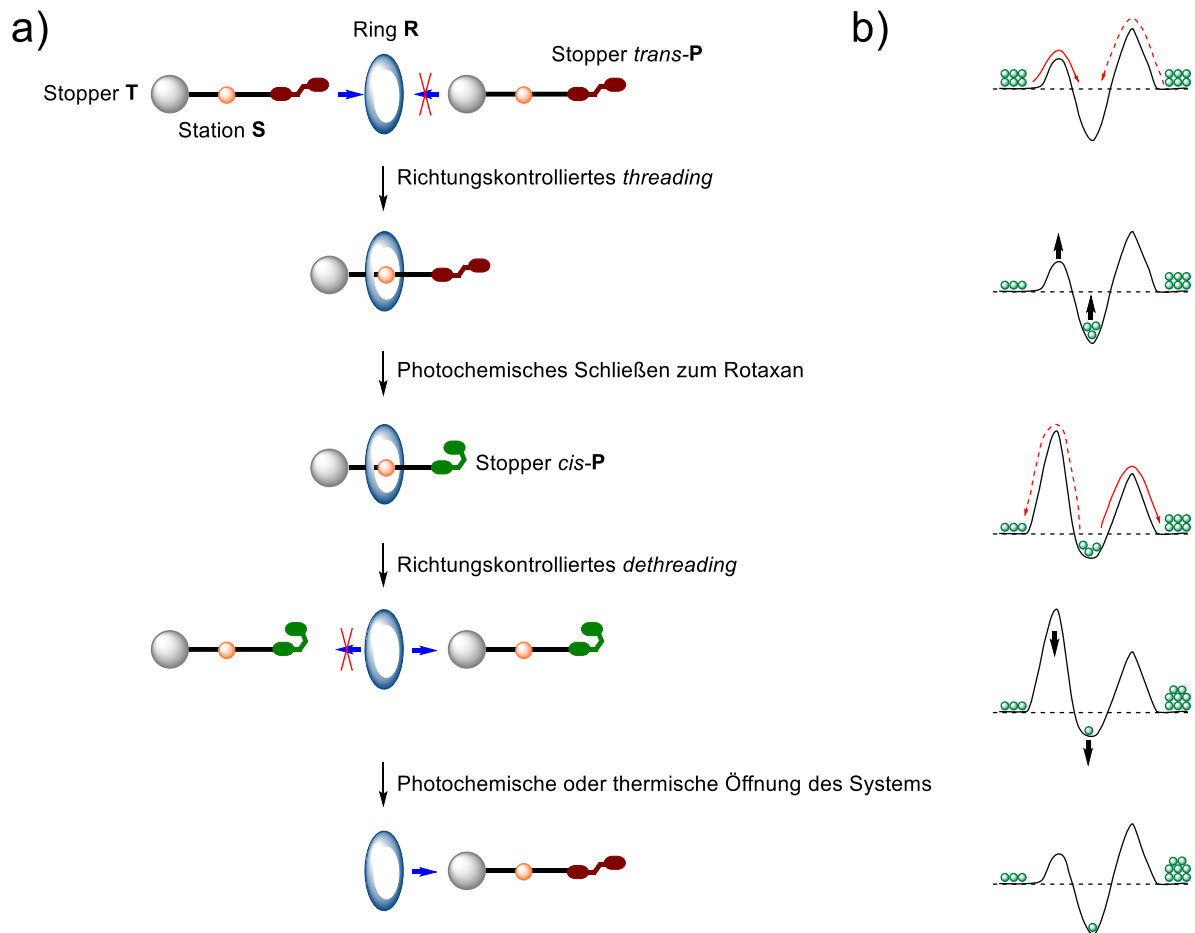


Abbildung 8: a) Unidirektionaler Transport eines Makrozyklus über eine Azobenzol-haltige molekulare Achse nach *Baroncini et al.*. b) Vereinfachte Energiepotentiale für die verschiedenen Zustände aus a). Die Funktionsweise des Systems gleicht dem eines vierstufigen molekularen Motors. Langsame Prozesse, die unter den Bedingungen nicht stattfinden, sind mit durchgestrichenen Pfeilen (a) und gestrichelten Linien (b) dargestellt.^{7a}

Im System von *Baroncini et al.* sind zwei von vier Prozessen, photochemisch gesteuert, womit die mikroskopischen Reversibilität der thermischen Schritte gebrochen wird (siehe Abbildung 8b).^{7a} Das von *Baroncini* beschriebene System besteht aus einer *Stopper*-Einheit **T**, die über eine Station **S** - die Erkennungsstelle für den Makrozyklus - mit einem Azobenzol als *Stopper P* verbunden ist. Wenn das Azobenzol als *trans*-Isomer vorliegt ist ein „threading“ des Makrozyklus möglich. Wird das Rotaxan UV-Licht ausgesetzt, isomerisiert Azobenzol zur *cis*-Konformation. Der Ring **R** kann den Stab nun nicht mehr über den azobasierten *Stopper P* verlassen. Das *dethreading* erfolgt nun über den *Stopper T*, wobei der Makrozyklus neu hinzugeführte Kaliumkationen komplexiert. Somit wird eine gerichtete lineare Bewegung des Rings **R** über den Stab realisiert. Indem das Molekül mit sichtbarem Licht bestrahlt oder geheizt wird, isomerisiert das Azobenzol wieder zurück in den *trans*-Zustand und eine neue

direktionale Bewegung kann begonnen werden. Das System von *Baronici et al.* verkörpert einen supramolekularen Spezialfall eines durch Licht angetriebenen molekularen Motors: Der Transit der nichtsymmetrischen Molekülachse durch den Makrozyklus ist eine unidirektionale Bewegung, die durch Licht gesteuert wird.^{7a} Das ist möglich, da unterschiedliche kinetischen Barrieren für das *threading* und *dethreading* des Ringes existieren: $\Delta G^*_{trans-P} < \Delta G^*_D < \Delta G^*_{cis-P}$. Dieser Arbeitszyklus ist wiederholbar, wenn Kaliumkationen nach dem *dethreading* über Kronenether aus dem System entfernt werden. Aus dieser Anwendung wird ersichtlich, dass durch die unterschiedlichen Absorptionsbereiche und stark unterschiedliche Geometrien der beiden Isomere der Photoschalter Azobenzol als Komponente in Nanomaschinen und Nanomotoren geeignet sein kann.²⁰

2.5 Hemithioindigo

Neben Azobenzol sind die weniger studierten Hemithioindigos (HTI) eine weitere wichtige Substanzklasse, die als Photoschalter, z.B. im supramolekularen Kontext einsetzbar sind.²¹

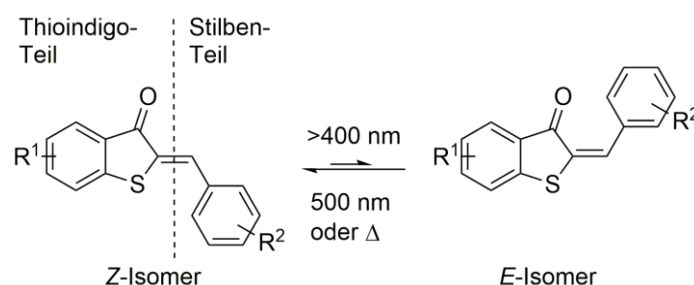


Abbildung 9: HTI besitzt zwei Konfigurationsisomere. Das Z-Isomer lässt sich bei Bestrahlung mit Wellenlängen >400 nm in das E-Isomer überführen. Umgekehrt lässt sich das E-Isomer mit ~ 500 nm oder durch thermische Energie in das Z-Isomer überführen.

HTIs sind unsymmetrische Moleküle, die aus einem Thioindigoteil und einem Stilbenteil bestehen. Verbunden sind diese über eine zentrale Doppelbindung (siehe Abbildung 9), die sich zwischen einer Z- und E-Konfiguration photoisomerisieren lässt. Die Z-Konfiguration bildet dabei den thermodynamisch stabilen und die E-Konfiguration den metastabilen Zustand. Die photophysikalischen Eigenschaften von Hemithioindigo-Derivaten wurden zuerst von *Mostoslavskii*²² untersucht und dessen Thesen später von *O'Sullivan*²³ bestätigt. Die Z/E-Isomerisierung erfolgt nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge >400 nm. Die

E/Z-Isomerisierung wird durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge >480 nm ausgelöst (siehe Abbildung 9). Geklärt ist hierbei noch nicht, wie der genaue Mechanismus der C=C-Isomerisierung in HTIs abläuft. In Stilbenen oder Polyenen, wie z.B. Retinal (siehe Kapitel 2.3), unterscheidet man u.a. zwischen dem *bicycle-pedal*-Mechanismus, bei dem sich beide benachbarten Einfachbindungen mitdrehen,²⁴ einem *one-bond-flip* (OBF), bei dem die Konfiguration der Doppelbindung umgedreht wird und dem *hula-twist* (HT), bei dem zusätzlich eine benachbarte C-C Einfachbindung um 180° rotiert.²⁵ Die beiden letztgenannten Mechanismen sind anhand eines Polyens in Abbildung 10 dargestellt.

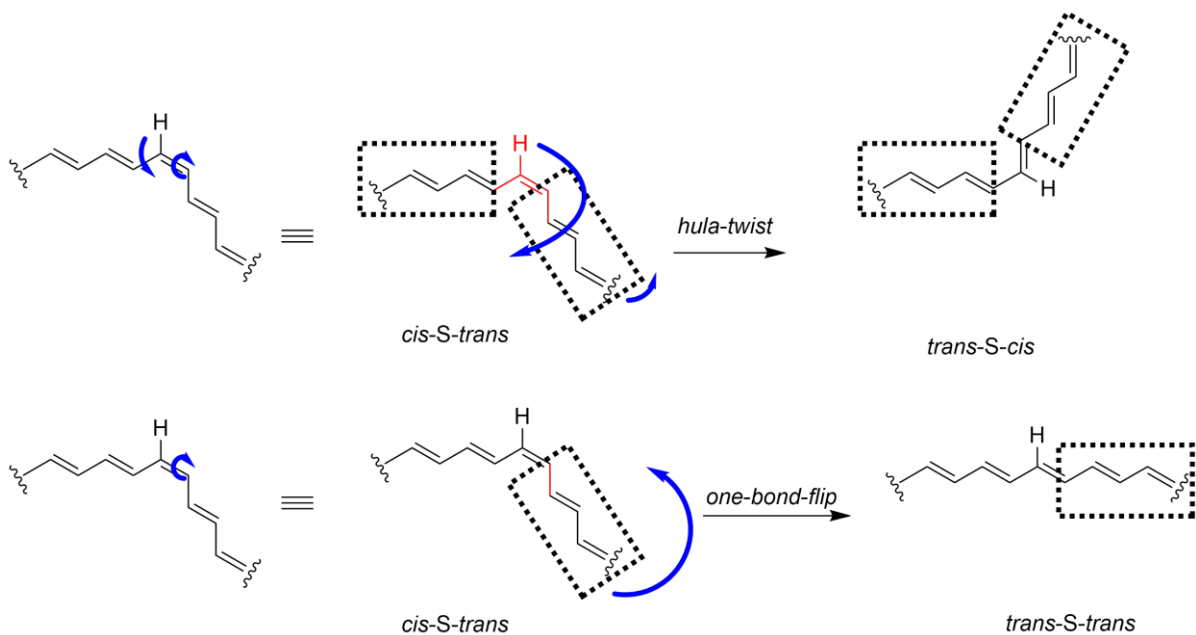


Abbildung 10: *Cis/trans*-Isomerisierung eines Polyensegments. Der *hula-twist* (HT) Mechanismus (oben) und der bekanntere *one-bond-flip* (OBF) Mechanismus (unten).²⁵

HTIs zeigen eine moderate Photochromizität mit einer bathochrom verschobenen Absorption des *E*-Isomers (typischerweise 20 bis 30 nm)(siehe Abbildung 11).^{1b}

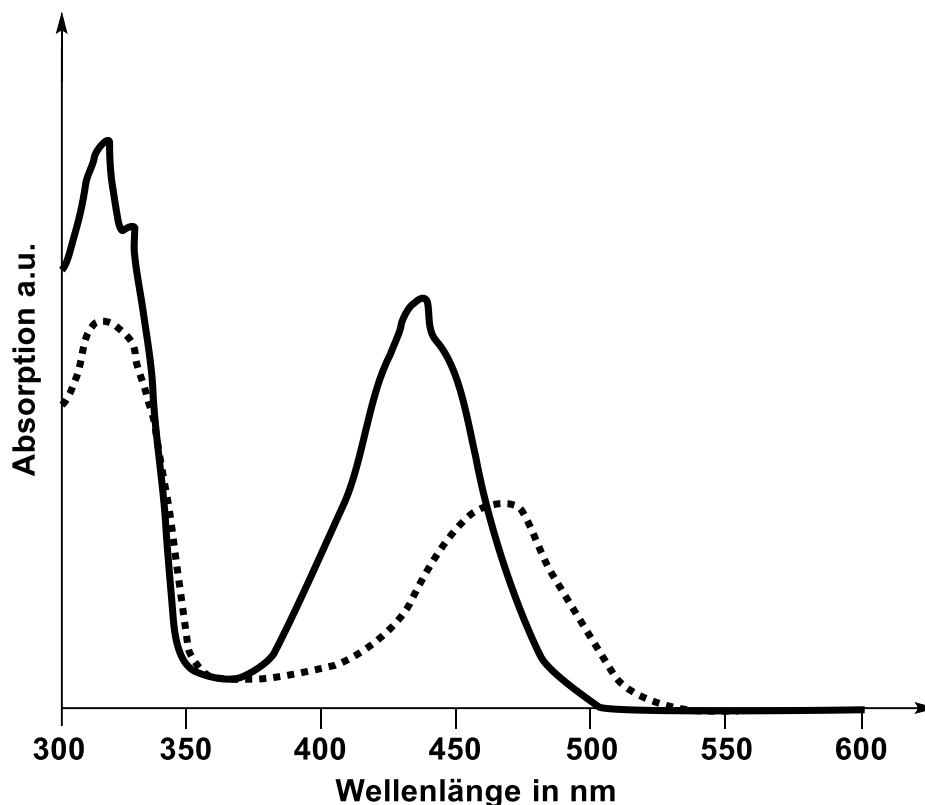


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Absorptionsspektrums von HTI. Das *Z*-Isomer ist mit einer durchgezogenen Linie dargestellt und das *E*-Isomer mit einer gestrichelten Linie.^{1b}

Diese Photochromizität ermöglicht es, hohe Ausbeuten (bis 95%) des jeweiligen Isomers nach kontinuierlicher Bestrahlung zu akkumulieren, obwohl die Quantenausbeuten für die Photoisomerisierung vergleichsweise moderat ausfallen ($\eta_{Z/E} = 14\text{-}23\%$, $\eta_{E/Z} = 5\text{-}33\%$).^{1b}

Die kinetische Barriere für die thermische *E/Z*-Isomerisierung von HTIs, die einer Kinetik 1. Ordnung entspricht, liegt mit typischerweise $> 27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich höher als die entsprechende Barriere für die thermische *cis/trans*-Isomerisierung der am häufigsten verwendeten Azobenzole ($< 25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).²⁶ Diese intrinsische Bistabilität der HTIs ist neben der rotverschobenen Absorption, bei der sowohl die *Z/E* als auch die *E/Z* Isomerisierung mit sichtbarem Licht abläuft, die interessanteste Eigenschaft dieser Photoschalter²⁷, was HTI-Verbindungen zu geeigneten Alternativen für Azobenzol Derivate macht. Besonders interessant für den Einsatz in biologischen Systemen ist die Absorption im sichtbaren Bereich, da kein schädigendes UV-Licht verwendet werden muss und spektroskopische Überlagerungen mit UV-absorbierenden Molekülen weitgehend ausgeschlossen werden.

Ein einfacher Photoschalter wie Azobenzol oder Hemithioindigo ist jedoch noch keine molekulare Maschine. Zwar ist es möglich große Bewegungen und Geometrieänderungen

durch Belichtung zu bewirken, aufgrund der mikroskopischen Reversibilität dieser Bewegungen ist es jedoch nicht möglich mit ihnen Arbeit zu verrichten. Der zuvor gezeigte Fall einer gerichteten Bewegung mittels eines Azobenzol-Rotaxans - und damit die Realisierung einer echten molekularen Maschine - ist nur möglich, wenn zusätzlich zum Photoschaltvorgang Asymmetrien und irreversible Prozesse eingebaut werden.

2.6 Molekulare Maschinen

Der Begriff der Maschine findet nicht nur in der makroskopischen, sondern auch in der mikroskopischen Welt Anwendung. Die allgemeine Definition einer Maschine ist die Umwandlung einer Energieform in eine mechanische Bewegung. Die hierfür genutzte Energie kann z.B. thermischer, chemischer oder elektromagnetischer Natur sein. Als Inspiration für synthetische Nanomaschinen dienen Systeme aus der Natur, die auf chemische, physikalische oder mechanische Reize hin Bewegungen ausführen bzw. Elektronen oder Energie übertragen. Beispiele hierfür sind z.B. die Lichtsammelkomplexe im Photosyntheseapparat in Pflanzen, der Nanomotor ATP-Synthase, oder ATP-getriebene Myosin-Motorproteine.²⁸ Durch Nachahmung der Natur war es möglich synthetische Modellsysteme zu erschaffen, deren Untersuchung neue Erkenntnisse über die inneren Abläufe und Prinzipien von Nanomaschinen lieferten.^{7b, 7j, 29}

Ähnlich der makroskopischen Vorbilder, gibt es auch für molekulare Maschinen eine Vielzahl an Vertretern wie Rotoren oder Transporter.³⁰ Ein häufig genannter Spezialfall molekularer Maschinen ist der molekulare Motor.³¹ Anders als bei einem Rotor muss für einen Motor eine Energieform in eine *gerichtete* Bewegung umgewandelt werden. Im Speziellen wird in der Regel durch einen externen Stimulus eine unidirektionale Rotation eines Molekülbestandteils (Rotor) um das restliche Molekül (Stator) gegen die zufällige Brownsche Molekularbewegung induziert.^{31b} Eine Möglichkeit Lichtenergie in gerichtete Bewegungen umzusetzen, ist die Ausnutzung von Photoisomerisierungen. Ein Beispiel für eine Nanomaschine, die dieses Prinzip anwendet, wurde in Absatz 2.4 bereits beschrieben (siehe Abbildung 8).^{7a, 32} Die Gruppe um Leigh stellte ein ähnliches supramolekulares System vor, bei dem es sich um zwei ineinander verwobene Ringmoleküle, einem sog. [2]Catenan, handelt. In diesem System wurde die gerichtete 360° Bewegung eines der Ringe über zwei Stationen des stationären Ringes nachgewiesen. Die Affinitäten auf dem stationären Ring können photochemisch beeinflusst werden. Zusätzlich kann durch chemisch-induziertes Entnehmen bzw. Hinzufügen von sterisch anspruchsvollen Gruppen innerhalb des stationären Ringes dem beweglichen Ring eine

Bewegungsrichtung vorgegeben werden. Angetrieben wird dieser dabei allein durch die Brownsche Molekularbewegung.³³ Auch in einem von *Haberhauer* untersuchten System wird u.a. die Photoisomerisierung von Azobenzol für eine Bewegung analog eines 4-Takt Schubmotors ausgenutzt.³⁴

2.7 Chemisch betriebene molekulare Motoren

In biologischen Systemen nutzen molekulare Motoren chemische Energie, um schrittweise Linear- und Drehbewegungen auszuführen.³⁰ Zellaktivitäten werden durch proteinbasierte molekulare Motoren, wie beispielsweise die ATPase Motoren und Muskellinearmotoren, betrieben. Das Membranprotein Adenosintriphosphat (ATP)-Synthase durchfließen über ein Protonengefälle H^+ -Ionen, wodurch eine Untereinheit des Proteins zur Rotations gebracht wird. Über die Rotationsenergie wird in einem Teil des Proteins eine Konformationsänderung hervorgerufen, durch die am Ende aus Adenosindiphosphat und Phosphat ATP produziert wird.³⁵ Natürliche Systeme verwenden oft ATP als Energiequelle. Die Bewegung dieser Systeme wird durch chemische Energie angetrieben, die bei der hydrolytischen Umwandlung von ATP zum Diphosphat Adenosindiphosphat (ADP) und einem einzelnen Phosphation freigegeben wird.^{30, 36} Das erste künstliche System das chemische Energie für eine gerichtete Rotationsbewegung nutzt, wurde von *Kelly et al.* beschrieben.³⁷

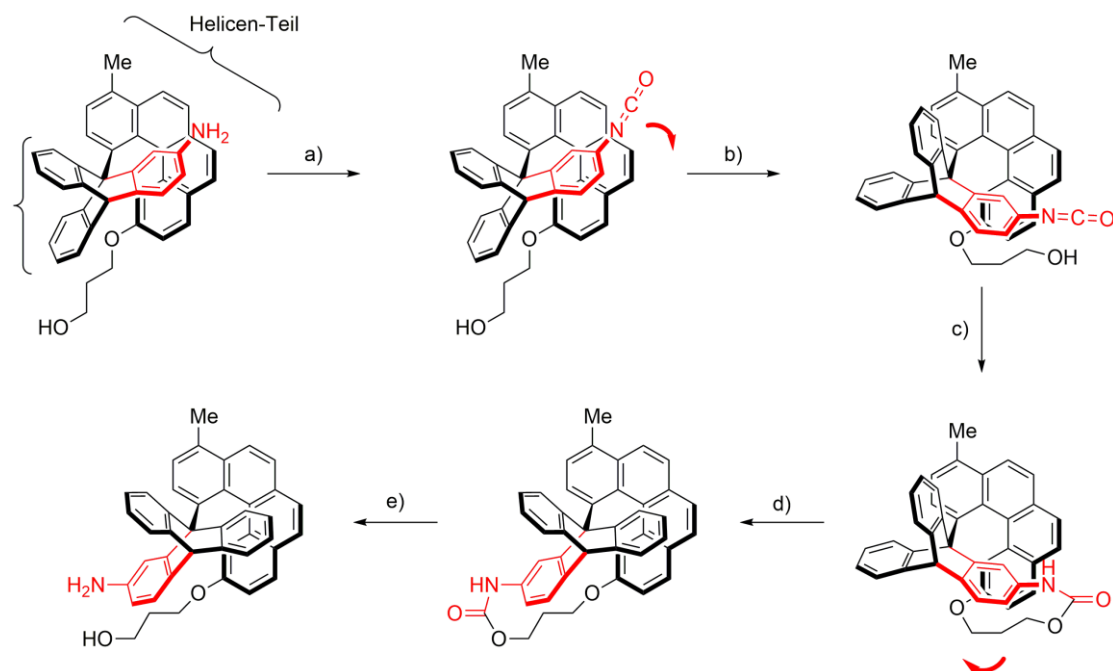


Abbildung 12: Drehmotorsystem von *Kelly et al.* a) Mit Phosgen und NEt_3 wird aus dem Anilin am Trypticen-Teil das entsprechende Isocyanat gebildet. b) Der Trypticenteil rotiert im Uhrzeigersinn. c) Ein Urethan wird intramolekular gebildet. d) Der Trypticenteil rotiert im Uhrzeigersinn. e) Nach Aufbrechen der Urethanbindung ergibt sich eine gerichtete Gesamtroation des Trypticenteils um das Helicen von 120° .³⁷

Im Motorsystem von *Kelly et al.* wird eine thermische Isomerisierungsreaktion durch chemische Energie aktiviert, um eine unidirektionale intramolekulare Bewegung zu induzieren.³⁷ Diese besteht aus einer 120° -Drehung eines Triptycenteils um eine Einfachbindung zum sterisch anspruchsvollen Helicen-Teil (siehe Abbildung 12). Die Unidirektionalität der Bewegung wird durch die Einführung einer reversiblen kovalenten Verbindungseinheit zwischen den Resten erreicht, so dass nur eine Drehrichtung begünstigt wird. Durch eine chemische Reaktion mit Phosgen wird eine Zwischenspezies erzeugt, die nahe an der Drehsperr ist und somit weniger thermische Aktivierung für deren Überwindung benötigt. Die bei der Rotation von der Drehsperr (Energimaximum) zum nächsten Energieminimum freigesetzte Energie diffundiert sofort durch das System und wird nicht für die Umkehrreaktion verwendet. Stattdessen wird nur der Vorwärtsprozess gefördert. Damit wird durch die chemische Energie des Phosgen aus energetisch entarteten (=isoenergetischen) Zuständen eine nicht entartete (=exoenergetischen) Zwischenstufe erzeugt. Die unidirektionale Rotation wird durch die negative Änderung der freien Energie angetrieben und ergibt sich letztlich aus der Blockierung der Rückwärtsbewegung durch die kovalente Verknüpfung. Das

von *Kelly et al.* beschriebene System zeigt weder eine kontinuierliche, noch vollständige Drehbewegung, so dass es noch nicht als molekularer Motor angesehen werden kann.³⁷ Jedoch dient dieses System als Vorbild für das Design von chemisch betriebenen molekularen Motoren, da es zumindest eine direktionale Teilrotation ermöglicht. Die Gruppe um *Feringa* knüpfte an das Prinzip an und etablierte einen chemisch betriebenen molekularen Motor, der eine gerichtete 360° Drehbewegung vollführt.^{31c} Analog zur Energie, die bei der Hydrolyse von ATP zu ADP und P_i frei wird, verwendet das von *Feringa* etablierte System exotherme chemische Reaktionen für unidirektionale Drehbewegung (siehe Abbildung 13).

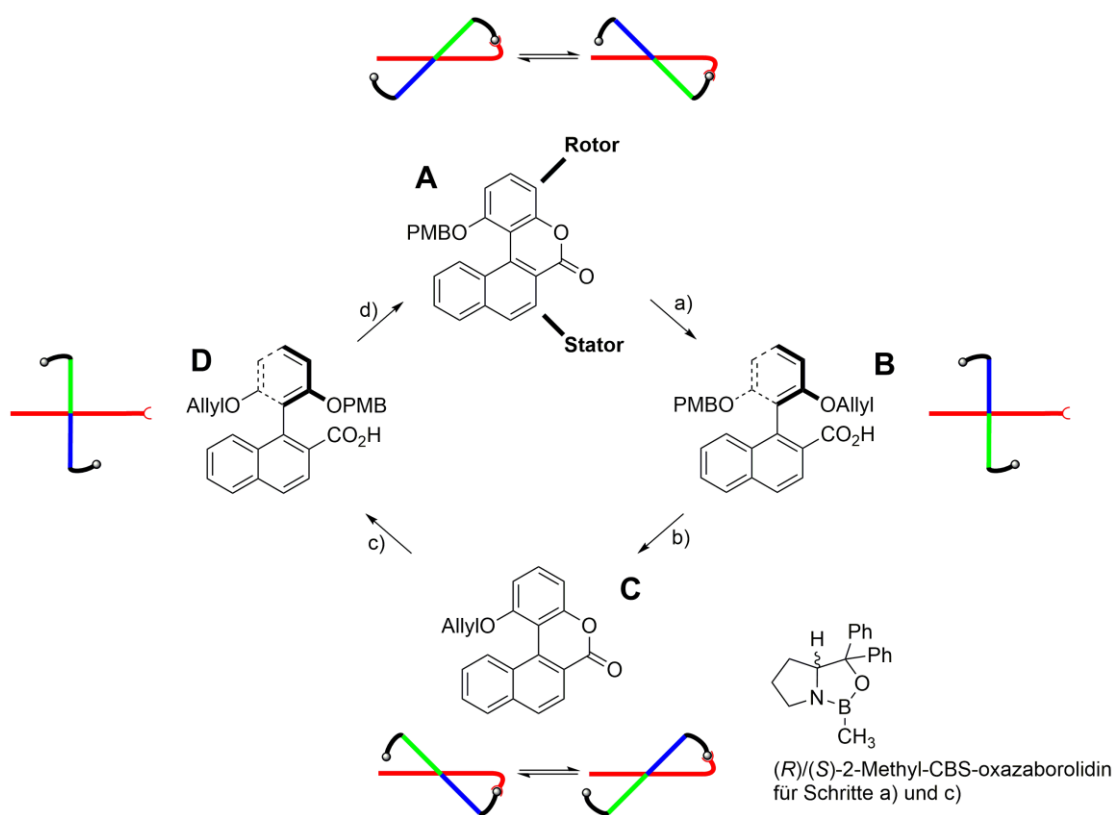


Abbildung 13: Ein von der Gruppe *Feringa* vorgestellter unidirektionaler molekularer Motor, der ausschließlich chemisch angetrieben wird. Die Rotation verläuft direktional unter asymmetrischen Reaktionsbedingungen. Die Richtung hängt von den Ringöffnungsreaktionen a) und c) mit dem chiralen Additiv (*R*)/(*S*)-2-Methyl-oxazaborolidin ab.^{31c}

Der Rotor und der Stator-Teil sind durch eine C-C Einfachbindung verbunden, die gleichzeitig als Drehachse fungiert. In den Stationen A und C werden Rotor und Stator durch eine zusätzliche kovalente Bindung in einem Gleichgewicht zweier Helixanordnungen gehalten. Über bindungsbrechende Schritte (Schritt a) bzw. c)) werden die Stationen B und D erreicht. In

diesen Schritten werden chirale Reagenzien - (*S*)-2-Methyl-oxazaborolidin für die Rotation im bzw. (*R*)-2-Methyl-oxazaborolidin für die Rotation gegen den Uhrzeigersinn - benutzt, mit denen bei der Ringöffnung des Lactons gute Enantioselektivitäten (zwischen 81% und 94% ee) erzielt werden. In den Stationen B und D können Rotor und Statorteil einander nicht passieren, da nichtbindende repulsive Wechselwirkungen eine Racemisierung verhindern. Über bindungsknüpfende Schritte (Schritt b) bzw. d)), werden die Stationen A bzw. C erreicht. Kovalente Bindungen und sterische Begrenzungen hindern den Motor an einer unkontrollierten Rotation durch die Brownsche Molekularbewegung. Allein durch chemische Reaktionen führt der Rotor relativ zum Stator eine unidirektionale Rotation über vier strukturell unterschiedliche Stationen aus. Dabei erfolgt pro Zwischenstufe eine ca. 90° Rotation. Der Motor erreicht die unidirektionale Bewegung damit nicht nur durch die Asymmetrie im Molekül selbst, sondern allein durch chemische Energie in Verbund mit chiralen Reagenzien.

2.8 Lichtbetriebene Molekulare Motoren

Molekulare Motoren spielen in biologischen Prozessen, wie z.B. der mechanischen Geißelbewegung oder im Substrattransport³⁰ eine entscheidende Rolle. Mit der Natur als Vorbild ergaben sich daher viele Ansätze zum Design synthetischer molekularer Motoren.^{7k, 7l}
³⁸ In den letzten Jahren wurden direktionale Bewegungen in synthetischen molekularen Motoren realisiert, indem mehrere Prozesse, die z.B. chemisch^{31c}, thermisch^{31b}, photochemisch^{31a} oder elektronisch³⁹ induziert sind, aneinander gereiht wurden. Entscheidenden Anteil an der Erforschung lichtbetriebener molekularer Motoren hatte in den letzten Jahrzehnten vorallem die Arbeitsgruppe um *Feringa*. Speziell molekulare Motoren, die auf einem chiralen sterisch-überfrachteten Olefin basieren, erwiesen sich als qualifiziert um Lichtenergie in eine gerichtete Rotation des Rotorteils um den Statorteil umzuwandeln. Im Jahr 1999 berichteten die Gruppe um *Feringa* erstmals von einer wiederholbaren, unidirektionalen Rotation um eine zentrale C-C-Doppelbindung in einem chiralen, helikalen Alken (siehe Abbildung 14).^{31b} Dabei wird bei der strukturellen Darstellung der obere Teil als beweglicher Rotor und der untere Teil als unbeweglicher Stator definiert. Das Design des molekularen Motors stützt sich auf zwei Grundprinzipien: die lichtinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung der zentralen C-C-Doppelbindungen und die daran anschließende thermische Helixinversion. *Trans*- und *cis*-Isomere führen in Motoren dieser Art also eine Drehung um die zentrale Doppelbindung aus, für die eine Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nötig ist. Das Molekül

besitzt noch zwei weitere Stereoinformationen. Zum einen handelt es sich dabei um die fixierten (3R, 3'R)-Konfigurationen an den Stereozentren, bei denen die Methylgruppen eine axiale oder äquatoriale Orientierung einnehmen. Zum anderen bildet die helikale Struktur, die durch sterische Abstoßungen im Molekül erzeugt wird ein thermisch variables Stereoelement. Entscheidend sind hierbei die Cycloalkyl-Ringe, die durch konformationelle Flexibilität reversibel (*P,P*)- oder (*M,M*)-Helizität erzeugen.

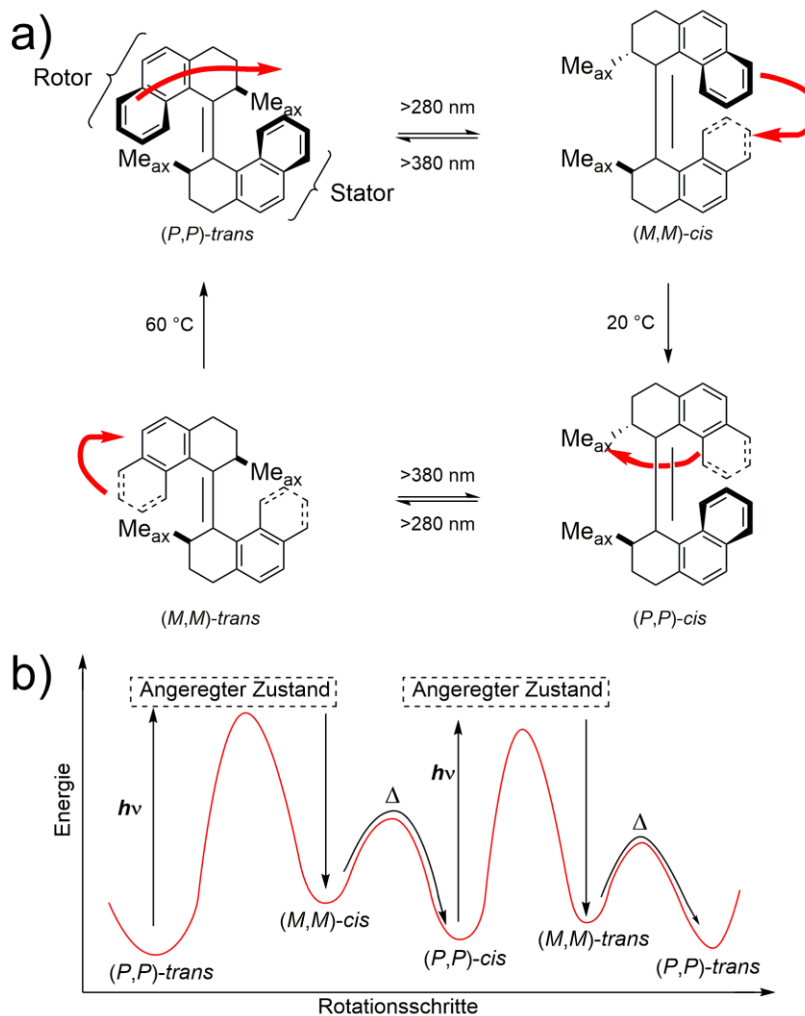


Abbildung 14:

Der erste lichtbetriebene synthetische molekulare Motor der Gruppe um *Feringa*. Bei Bestrahlung des (*P,P*)-*trans*-Isomers in *n*-Hexan bei -55 °C mit ultraviolettem Licht wird das (*M,M*)-*cis*-Isomers erzeugt. Wird die Temperatur erhöht, erfolgt eine schnelle, selektive, thermische Umwandlung vom (*M,M*)-*cis*-Isomer zum (*P,P*)-*cis*-Isomer. Anschließende Bestrahlung des (*P,P*)-*cis*-Isomers mit ultraviolettem Licht resultiert in der Bildung des (*M,M*)-*trans*-Isomers. Wird die Temperatur auf 60 °C erhöht, bildet sich in einer thermischen Inversion der Helizität aus dem (*M,M*)-*trans*-Isomer ausschließlich das (*P,P*)-*trans*-Isomer und die 360° Rotation ist vollständig.^{31b}

Wie in Abbildung 14a zu sehen ist, können vier Zustände im Zyklus der unidirektionalen Rotation des molekularen Motors unterschieden werden, die je nach Temperatur und Wellenlänge der Lichtenergie selektiv besetzt werden können. Wesentlich für die Unidirektionalität sind die unterschiedlichen Energien der verschiedenen Diastereomere, insbesondere der (P,P) - und (M,M) -helikalen Isomere gleicher (*cis* oder *trans*) Doppelbindungskonfiguration. In vier diskreten Isomerisierungsschritten, die durch UV-Licht oder thermisch aktiviert werden, konnte eine Rotation um insgesamt 360° nachgewiesen werden (siehe Abbildung 14b). Mit den zwei lichtinduzierten *cis/trans*-Isomerisierungen geht jeweils eine Rotation $<180^\circ$ um die C-C-Doppelbindung einher, auf die jeweils eine thermisch gesteuerte Inversion der Helizität folgt, die eine direktionale 180° Rotation vollendet. Durch die thermische Helixinversion wird effektiv die umgekehrte Drehung nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität blockiert und sichergestellt, dass die vier einzelnen Schritte sich zu einer vollen 360° Umdrehung in nur einer Richtung summieren. Geschwindigkeitsbestimmend sind die vergleichsweise langsamen thermischen Schritte der Helixinversion, die durch strukturelle Veränderung entscheidend beeinflusst werden können. Im Folgenden wird der 4-stufige Mechanismus der unidirektionalen 360° Drehung genauer beschrieben. Die Bestrahlung (Wellenlänge $\lambda > 280$ nm) des (P,P) -*trans*-Isomers in *n*-Hexan bei -55°C führt zur Bildung des (M,M) -*cis*-Isomers. Im photostationären Zustand wurde ein *cis-trans*-Verhältnis von 95 : 5 beobachtet, was sich aus der Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergab. Der Wechsel von *P* auf *M* Helizität kann u.a. durch Messung des Circular dichroismus (CD) detektiert werden. Wenn die Temperatur einer Lösung aus (M,M) -*cis* auf 20°C erhöht wurde, erfolgt eine schnelle, selektive Umwandlung zum (P,P) -*cis*-Isomer. Eine Veränderung der CD-Absorption zeigte, dass die thermische Umwandlung eine Inversion der Helizität bedeutet. Anschließende Bestrahlung des (P,P) -*cis*-Isomers bei $\lambda > 280$ nm resultierte in der Bildung des (M,M) -*trans*-Isomers mit einem Isomerenverhältnis von (M,M) -*trans* : (P,P) -*cis* von 90 : 10. Diese *cis-trans*-Isomerisierung wurde ebenfalls von einer Änderung in der CD-Absorption begleitet und zeigte eine reversible Inversion der Helizität von (P,P) zu (M,M) . Als die Temperatur einer Lösung aus (M,M) -*trans*-Isomer auf 60°C erhöht wurde, bildete sich vollständig das (P,P) -*trans*-Isomer.

2.9 Fortschritte bei lichtbetriebenen molekulare Motoren

Nachdem die photochemisch induzierte *cis/trans*-Isomerisierung in wenigen Picosekunden abläuft, wird die Gesamtrationsgeschwindigkeit durch die Barriere für den thermischen Schritt, d.h. die Helixinversion, begrenzt. Um die Geschwindigkeit der Gesamtrotation zu erhöhen, entwickelte die Gruppe *Feringa* neuartige molekulare Motoren, deren Rotorteil anstelle eines Cyclohexylrings über einen Cyclopentylring mit dem Stator verbunden ist (siehe Abbildung 15 unten).

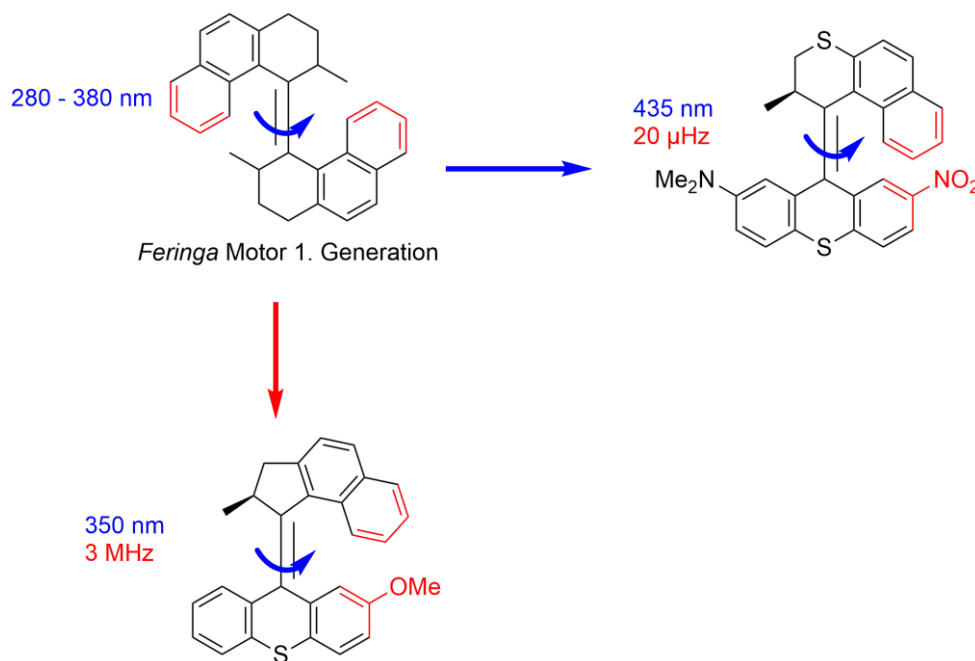


Abbildung 15: Entscheidende Verbesserungen des lichtbetriebenen molekularen Motors von der Gruppe um *Feringa*. Es ist der Arbeitsgruppe *Feringa* gelungen bestimmte Eigenschaften, wie die Adressierbarkeit mit sichtbarem Licht (rechts) oder eine MHz Rotation bei Raumtemperatur (unten) in einem sterisch überfrachteten Olefin zu erzeugen.⁴⁰

Die somit verringerte sterische Hinderung führt in diesem System bei Raumtemperatur zu beschleunigten unidirektionalen Rotationen. Mit einer Geschwindigkeitskonstante für die thermische Helixinversion von $6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sind diese Systeme in der Lage unter geeigneten Bestrahlungsbedingungen unidirektionale Rotationen im MHz-Bereich zu erreichen.^{40a} Ein weiteres Hindernis bisher bekannter lichtbetriebener molekularer Motoren ist die Notwendigkeit von ultraviolettem Licht für die photochemisch induzierte *cis/trans*-Isomerisierung. Der Einsatz in der Biologie oder auch in bestimmten Bereichen der

Materialwissenschaften wird durch diese Einschränkung massiv erschwert. Abbildung 15 zeigt rechts ein von *Feringa* entwickeltes Motorsystem, das eine sich wiederholende unidirektionale 360° Rotation durch sichtbares Licht erlaubt. Das molekulare Design basiert auf einer spiralförmigen sterisch überfüllten Alken als Rotor kombiniert mit einem Donor-Akzeptor-substituierten 7-Dimethylamino-2-nitro-9*H*-thioxanthen als Stator, das eine Anregung durch Licht bei bis zu 435 nm gestattet.^{40b} Seit der Vorstellung der ersten synthetischen molekularen Motoren wurden nicht nur Versuche unternommen, die Leistung in Bezug auf Adressierbarkeit durch Licht oder Rotationsgeschwindigkeit zu steigern, sondern auch konzeptionelle Fortschritte zu erzielen. Die Gruppe *Sampedro* beschrieb in einer theoretischen Arbeit ein neuartiges Konzept für das Design von photoaktiven molekularen Motoren. Dabei wird die unidirektionale 360° Rotation durch eine chirale Wasserstoffbrückenumgebung gesteuert und sollte eine hohe Rotationsfrequenz erlauben, da keine thermischen Schritte benötigt werden.⁴¹ Die meisten bekannten lichtbetriebenen molekularen Motoren benötigen für einen Arbeitszyklus vier energetisch separierte Zustände. Die Gruppe *Lehn* stellte vor kurzem molekulare Motoren vor, die eine C-N-Doppelbindung als zentrale Drehachse benutzen und als zweistufige Motoren angesehen werden können.^{31a} Solche Verbindungen besitzen intrinsische Eigenschaften von unidirektionalen Motoren, da hier zwei vollkommen unterschiedliche, konfigurative Isomerisierungsprozesse stattfinden, durch welche die Symmetrie der Drehbewegung im Betrieb aufgebrochen wird. Die thermischen Schritte bewirken eine Inversion der Konfiguration des Imin-Stickstoffs (siehe Abbildung 16).

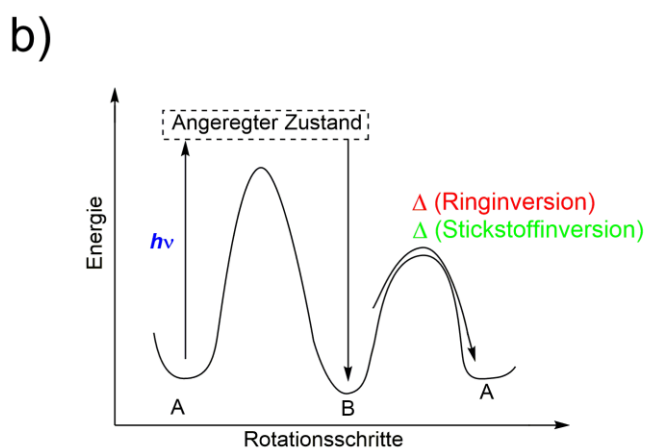
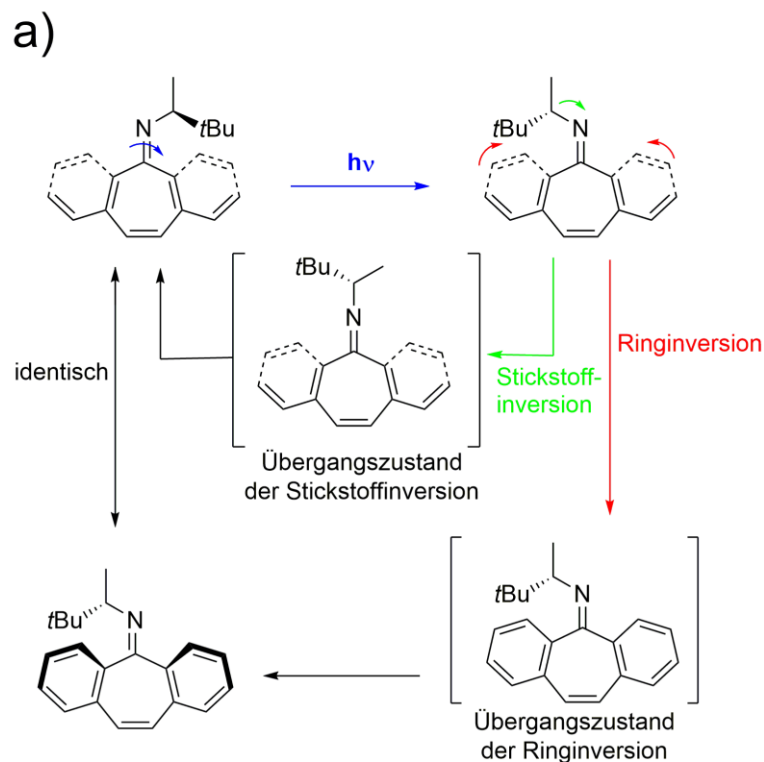


Abbildung 16: a) Mögliche Wege der thermischen Isomerisierung des zweistufigen Imin-Motors der *Lehn* Gruppe. b) Energieschema des zweistufigen Imin-Motors der *Lehn* Gruppe.^{31a}

In Abbildung 16 werden schematisch die möglichen Wege einer unidirektionalen Bewegung in einem chiralen *N*-Alkylimin dargestellt, das auf zwei energetisch separierten Zuständen basiert. Im ersten Schritt wird die C-N-Doppelbindung photochemisch um 180° isomerisiert. Im zweiten Schritt erfolgt die thermische Bewegung zum Ausgangszustand. Zum einen kann das über eine Inversion um den Iminstickstoff realisiert werden, bei der der Übergangszustand

planar ist. Auch eine Ringinversion ist möglich, um den Ausgangszustand wieder zu erreichen. Die Barriere für die Ringinversion liegt laut quantenchemischer Rechnungen energetisch günstiger ($20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) als die Barriere für die Imininversion ($>23 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

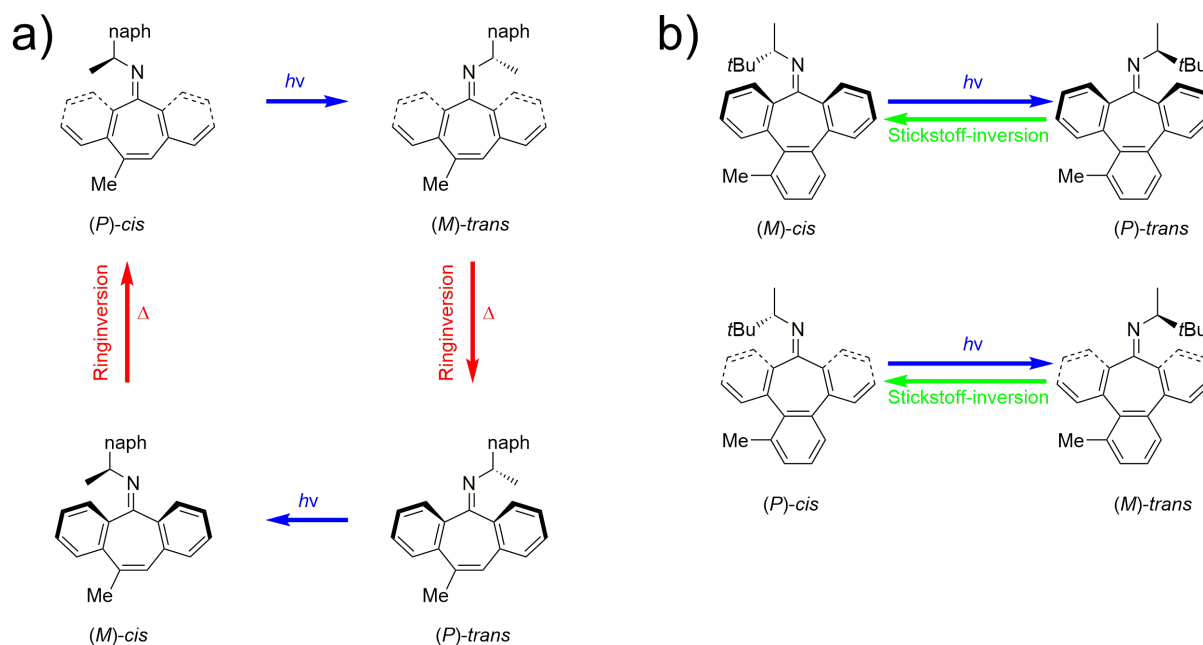


Abbildung 17: Derivate des von der *Lehn* Gruppe entwickelten Motorsystems. a) Durch die Substitution eines Naphthylrestes am Imin wird die kinetische Barriere für die Stickstoffinversion künstlich erhöht, so dass als thermischer Schritt die Ringinversion bevorzugt wird. Das entstandene Motorsystem ist vierstufig. b) Durch Anbringen eines Tolyl-Restes an den Siebenring, erfolgt als thermischer Schritt ausschließlich die Stickstoffinversion.^{31a}

Durch Derivatisierung des Systems war es schließlich möglich die Art der thermisch-induzierten Bewegung (Ringinversion oder Stickstoffinversion) zu determinieren (siehe Abbildung 17). Da die Moleküle durch die Derivatisierung entsymmetrisiert sind, werden diese Moleküle als vierstufige Motoren angesehen. Durch diese Untersuchungen werden auch Verbindungen wie Imine, Oxime und Hydrazone als Kernelemente für licht- und wärmebetriebene molekulare Rotationsmotoren für zukünftige Forschungen interessant werden.

3 HTI-basierte lichtbetriebene molekulare Motoren

Eine direktionale Bewegung, per Definition ein essentieller Bestandteil eines molekularen Motors, kann erreicht werden, indem das Molekül asymmetrisch aufgebaut wird. In Verbindung mit der richtungslosen Brownschen Molekularbewegung und dem Prinzip der gebrochenen mikroskopischen Reversibilität wird die gerichtete Bewegung bewerkstelligt. Die bekanntesten Vertreter lichtbetriebener unidirektionaler Motoren entstanden nach dem Vorbild von *Feringas* erstem Motorsystem (Abschnitt 2.6).^{31b} Das Konzept von sterisch überfrachteten Olefinen, die neben den *cis*- und *trans*-Isomeren zusätzlich ein chirales Zentrum, sowie eine Helizität als Stereoinformation besitzen, kann auf weitere Moleküle angewandt werden. Hemithioindigo besitzt ebenfalls eine Doppelbindung, die anders als im *Feringa*-System bereits bei Anregung mit sichtbarem Licht eine *Z/E* bzw *E/Z* Isomerisierung eingeht, was HTI zu einem vielversprechenden System für biologische Anwendungen macht. Mit der Photoisomerisierung zwischen den *E*- und *Z*-Zuständen hat man zwei energetisch unterschiedliche Zustände, die allerdings nicht über eine unidirektionale Bewegung erreicht werden (siehe Abbildung 18).

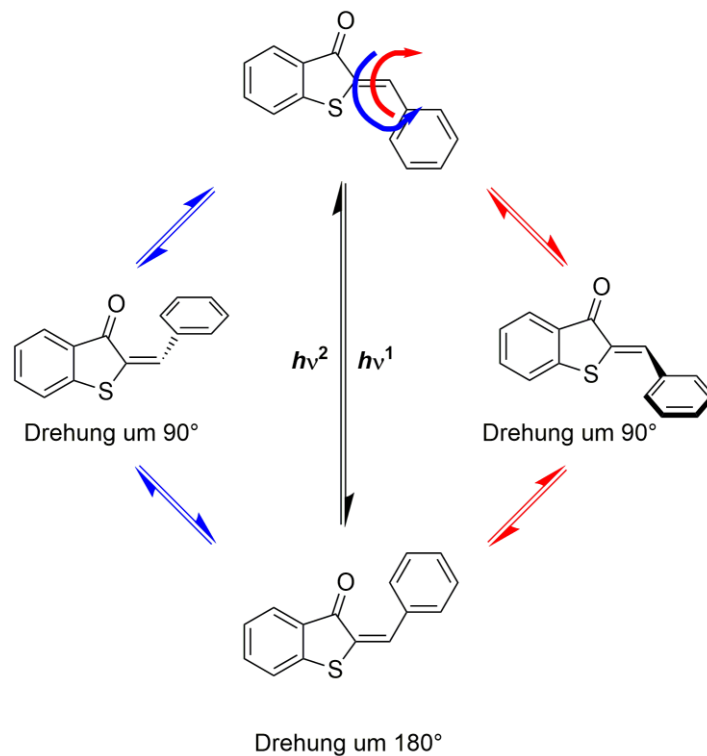


Abbildung 18: HTI vollzieht während der Isomerisierung zwischen dem *Z*- und *E*-Isomer eine 180° Drehung. Da die Übergangszustände energetisch gleich sind, gibt es in einem unsubstituierten HTI keine bevorzugte Drehrichtung.^{15b}

Verfolgt man beim Design eines molekularen Motors das *Feringa*-Prinzip, benötigt ein auf HTI basierendes System weitere Eigenschaften, um die Funktion eines Motors zu erfüllen.^{31b} Wichtig ist, dass das Molekül vier ineinander überführbare Zustände besitzt, deren energetische Lagen separiert sind. Die intermediären Zustände müssen für den Beweis einer unidirektionalen Bewegung identifizierbar sein und deren Geometrie Rückschlüsse auf die Drehrichtung ergeben. Für die Identifizierung der Zustände kann NMR-Spektroskopie verwendet werden, die optischen Eigenschaften werden durch CD-Spektroskopie optimal dargestellt. Um dies zu realisieren, werden nach der Photoisomerisierung zusätzliche Zustände eingeführt, die nur durch thermische Umwandlung erreicht werden (siehe Abbildung 19).

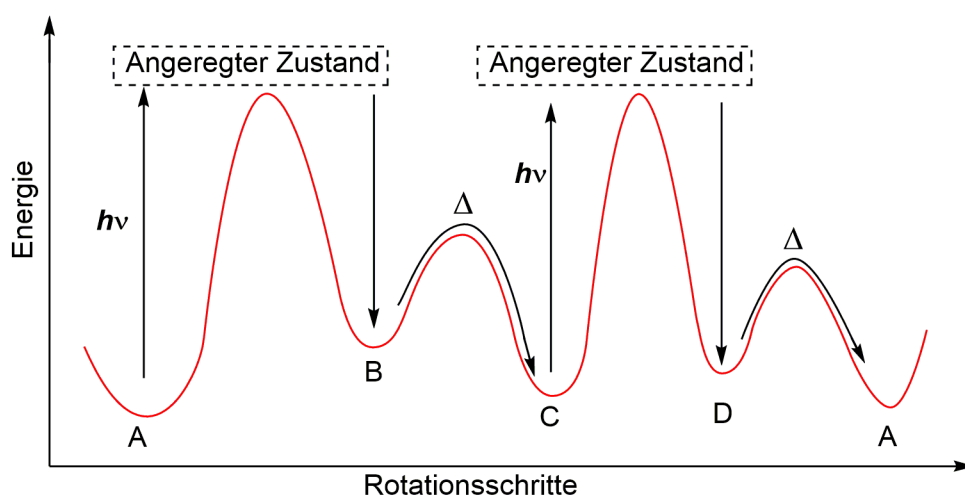


Abbildung 19: Allgemeines Energieschema für einen lichtbetriebenen molekularen Motor.^{31b} Die Zustände A bis D werden nacheinander abwechselnd photochemisch und thermisch adressiert, um dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität entgegenzuwirken.

Wird der Schwefel am Thioindigoteil einfach oxidiert, ist dessen Geometrie aufgrund des freien Elektronenpaares entsymmetrisiert und es kann an diesem neu eingeführtem Stereozentrum zwischen einem (*R*)- und (*S*)-Isomer unterschieden werden. Bei Bestrahlung eines enantiomerenreinen Sulfoxid-HTIs ergibt sich allerdings aufgrund der mikroskopischen Reversibilität nur eine 180° direktionale Rotation (siehe Abbildung 20). Es kann für Sulfoxid-HTIs angenommen werden, dass bei der Photoisomerisierung ähnlich wie in herkömmlichen HTI ein zu 90° verdrehter Übergangszustand eingenommen wird.^{15a} Da der Sulfoxid-Sauerstoff aus der Molekülebene heraussteht, wird es bei einem möglichen Übergangszustand zu sterischen Abstoßungen mit dem Stilbenteil kommen. Dadurch wird ein

Übergangszustand energetisch ungünstiger und es sollte zu einer bevorzugten Drehrichtung während der Photoisomerisierung kommen.

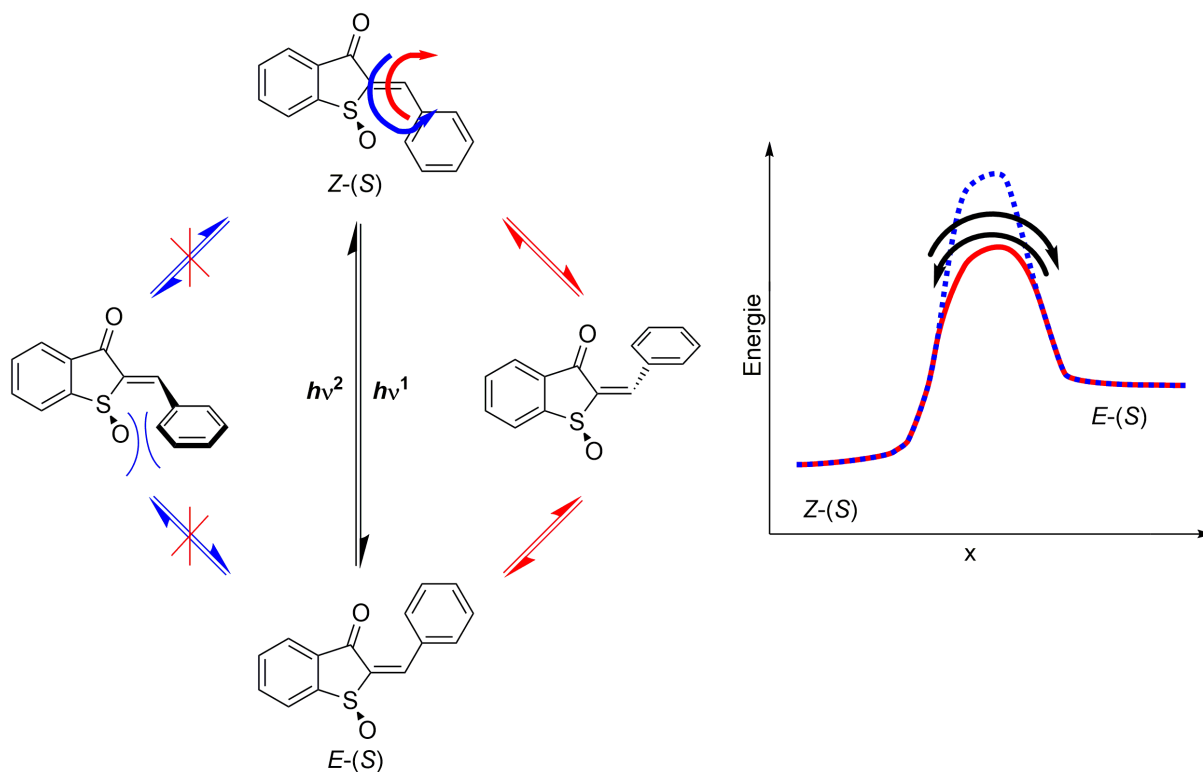


Abbildung 20: Sulfoxid-HTI besitzt am Schwefel ein Stereozentrum und durch den Sauerstoff am Sulfoxid auch eine zusätzliche kinetische Barriere, die die Drehrichtung beeinflusst.

Als dritte Stereoinformation könnten sowohl flexible axiale Chiralität als auch Helizität verwendet werden. Im HTI bietet sich die Möglichkeit *ortho*-Positionen des Stilben-Teils asymmetrisch zu substituieren, was zur axialen Chiralität entlang der rotierbaren C-C-Einfachbindung führt. Axiale Chiralität in Form von Atropisomeren entsteht dann, wenn bei Substitution der *ortho*-Positionen des Stilben-Teils, dieser nicht mehr planar vorliegt, sondern aufgrund der sterischen Abstoßung aus der Ebene herausgedreht ist (siehe Abbildung 21a). Durch das asymmetrische Substitutionsmuster, erhalten wir eine Stereoinformation, die eine Aussage darüber gibt, welcher Substituent oberhalb oder unterhalb der Molekülebene liegt. Die Bildung der Atropisomere (R_a/S_a) zusammen mit den Photoisomeren Zuständen (E/Z) sowie dem Stereozentrum am Schwefel (R/S) führt zu vier diastereomeren Zuständen, die thermisch oder photochemisch addressierbar sind (siehe Abbildung 21b). Für die Photoisomerisierung wird in beide Richtungen ein *one-bond-flip* angenommen. Zusätzlich zur R/S Stereoinformation

liefert das Sulfoxid einen weiteren essentiellen Bestandteil des Motors. Da der Sulfoxid-Sauerstoff polarisiert ist, entsteht ein elektronisch-sterisches Hindernis für die Drehung der C-C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigoteil. Werden die *ortho*-Substituenten entsprechend unterschiedlich gewählt, kann für die Drehung um die C-C-Einfachbindung eine Vorzugsrichtung determiniert werden. Das kann einerseits gelingen, in dem zwei *ortho*-Substituenten mit unterschiedlicher Sterik gewählt werden, andererseits kann die Drehrichtung auch durch *ortho*-Substituenten mit unterschiedlicher Elektronendichte vorgegeben werden.

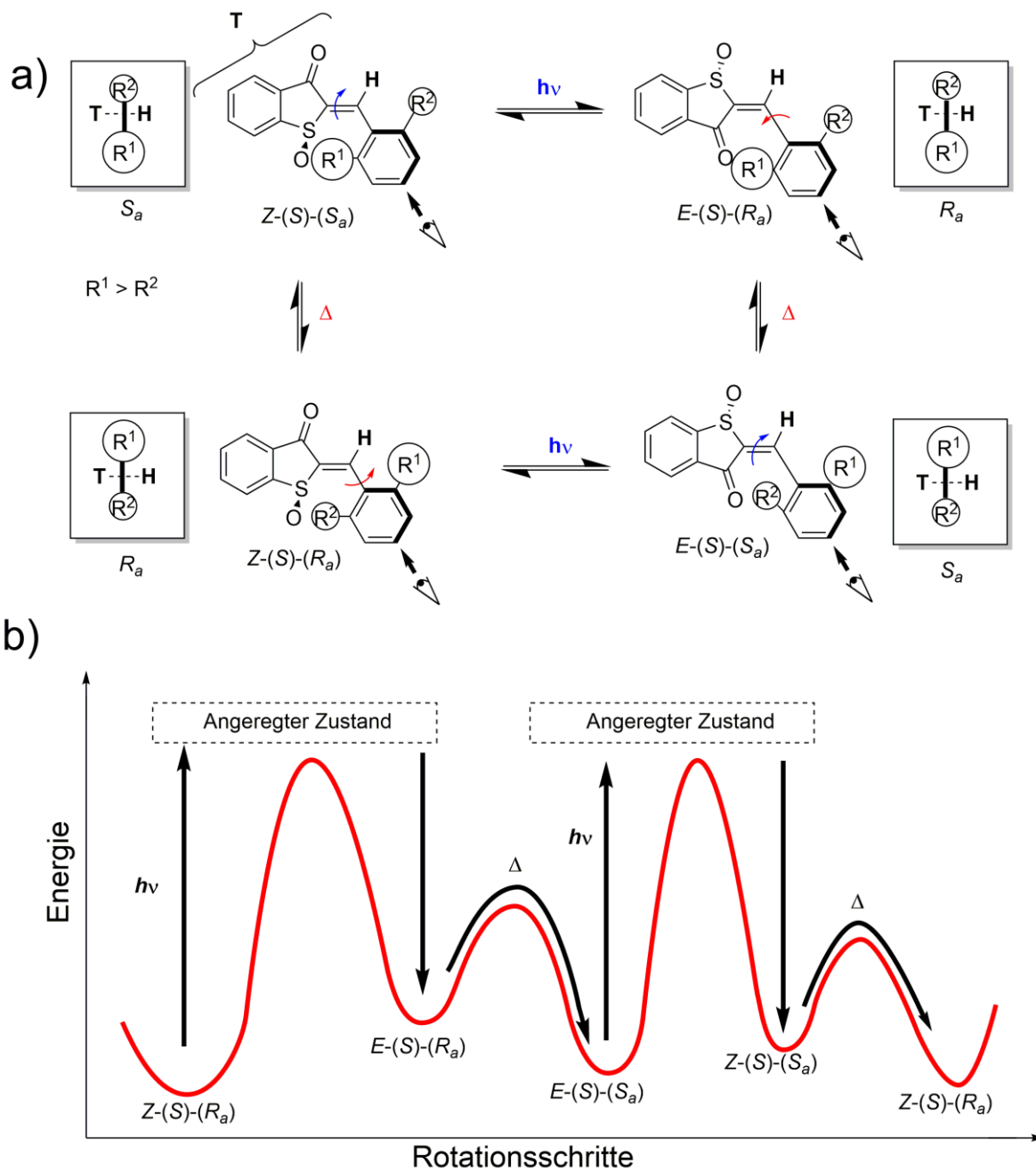


Abbildung 21: a) Arbeitszyklus eines hypothetischen unidirektionalen HTI-basierten Motorsystems. Für die Bestimmung der axialen Chiralität wurde die Priorität willkürlich $R^1 > R^2$ gesetzt. b) Vier einzelne Zustände werden abwechselnd über photochemische (OBF) oder thermische Umwandlung erreicht. Energieschema eines hypothetischen unidirektionalen HTI-basierten Motorsystems.

Zusammenfassend sind für die Modifikation des Basissystems HTI zum unidirektionalen molekularen Motor insgesamt drei Struktureigenschaften nötig. Die intrinsische *E/Z*-Isomerie des HTI wird mit zwei weiteren Stereoinformationen gekoppelt, um die Richtung der Drehbewegung durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht und thermischer Isomerisierung zu steuern. Eine dieser zusätzlichen Stereoinformationen ist die fixierte *R/S*-Isomerie am Sulfoxid-

Schwefel, vergleichbar mit den fixierten Stereozentren in den lichtbetriebenen molekularen Motoren von *Feringa* (siehe Abschnitt 2.8). Ebenfalls analog zu den Systemen von *Feringa* ist die konstitutionell flexible Stereoinformation, die in *Feringas* Systemen meist über inversible Helizität erreicht wird. Bei einem möglichen Motorsystem, das auf HTI basiert, wird axiale Chiralität durch Atropisomere, die durch nichtsymmetrische Substitution des Stilbenteils erreicht wird, erzeugt. Für die Vollständigkeit der Drehung ist vor allem die energetische Lage der thermisch isomerisierenden Zustände verantwortlich. Wenn die Diastereomere energetisch stark separiert sind, liegt das thermodynamische Gleichgewicht vollständig beim stabileren Zustand und die Rückreaktion (=Rückwärtsbewegung) ist unterbunden. Für die Geschwindigkeit der Motordrehbewegung spielt die Höhe des Übergangszustandes des langsamsten thermisch induzierten Teilschritts der Rotationsbewegung die wichtigste Rolle. Dies kann durch die Art der Substitution am Molekül stark beeinflusst werden. Alternativ zu dem im oberen Abschnitt beschriebenen System kann eine dritte Stereoinformation in einem HTI-basierenden unidirektionalen Motorsystem auch durch inversible Helizität erreicht werden (siehe Abbildung 22).

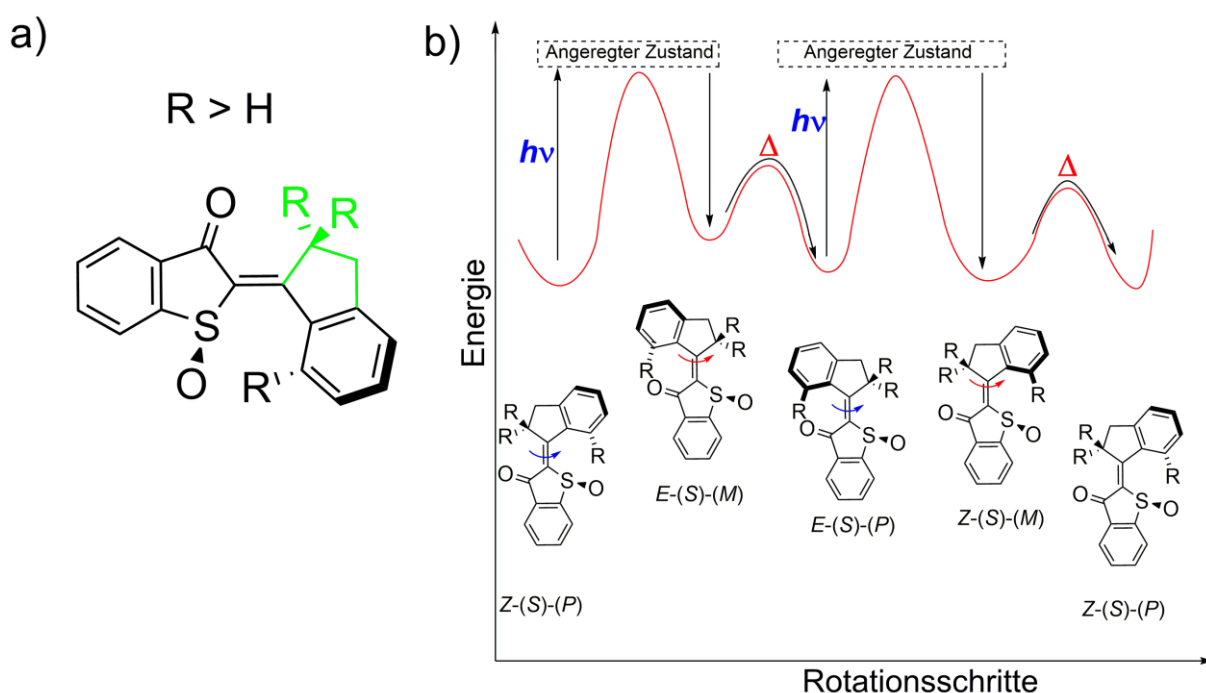


Abbildung 22: a) Schematischer Aufbau eines ringfusionierten, oxidierten HTIs. b) Arbeitszyklus und Energieschema eines lichtbetriebenen unidirektionalen molekularen Motors auf Basis eines ringfusionierten, oxidierten HTIs.⁴²

Die neue Stereoinformation wird strukturell realisiert, indem die Doppelbindung im HTI direkt mit dem Stilbenteil zu einem Indanyl fusioniert wird (siehe Abbildung 22a). Mit einem *ortho*-Substituenten am Stilbenteil und dem chiralen Zentrum am Sulfoxid wird für die Photoisomerisierung eine Vorzugsrichtung generiert. Durch sterische Überfrachtung könnte im System Helizität induziert werden, die so flexibel ist, dass *M*- und *P*-Helix durch thermische Umwandlung adressierbar sind. Zusammen mit der Photoisomerisierung (*E/Z*) und dem chiralen Zentrum am Schwefel (*R/S*) ergeben sich erneut je vier energetisch separierte, diastereomere Zustände, die durch photochemische bzw. thermische Umwandlung ineinander überführbar sind (siehe Abbildung 22b).

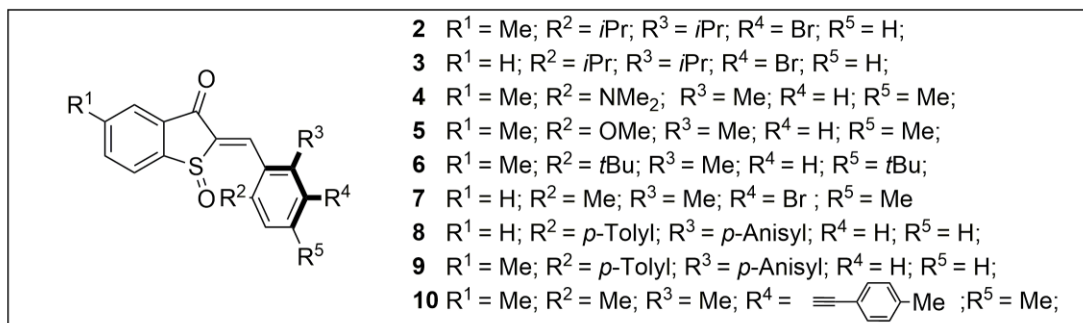
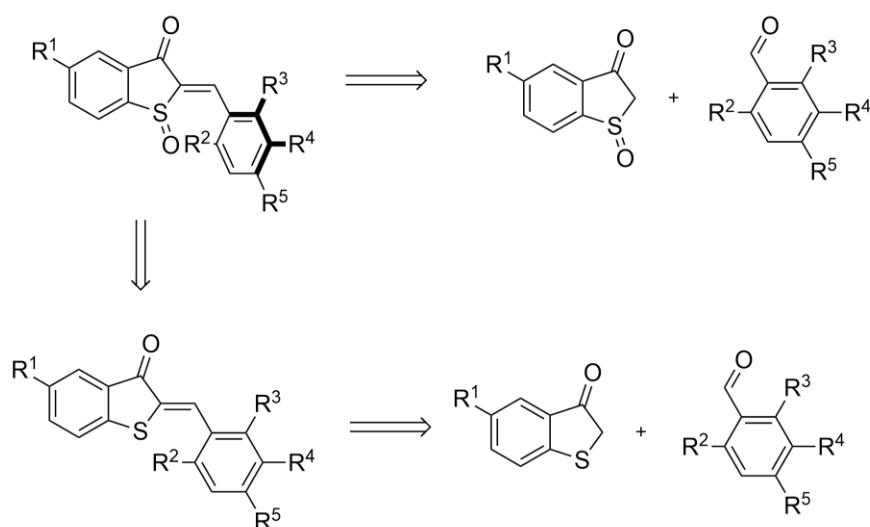
4 Synthese HTI-basierter molekularer Motoren

4.1 Moleküldesign

Essentielle Bestandteile bisheriger lichtbetriebener, unidirektionaler, molekularer Motoren sind eine flexible Chiralität, eine durch Licht schaltbare *E/Z*-Isomerie und ein fixiertes Stereozentrum. In einem möglichen HTI-basierten Motorsystem ist die C-C-Doppelbindung, die den Thioindigo und den Stilbenteil verbindet, durch sichtbares Licht (>400 nm) reversibel isomerisierbar. Der Schwefel am Thioindigoteil kann durch einfache Oxidation in ein stabiles Schwefel-Sulfoxid Stereozentrum überführt werden. Eine Art flexible Chiralität in einem HTI-Derivat zu erzeugen ist sterische Überfrachtung um die C-C-Doppelbindung, was auf Seite des Thioindigo durch das Carbonyl und den Schwefel-Sulfoxid gewährleistet wäre. Wird der Stilbenteil in den *ortho*-Positionen mit sterisch anspruchsvollen Resten substituiert und durch eine zusätzliche Verbrückung zur Doppelbindung seiner Rotationsfreiheit beraubt, könnte sich der Stilbenteil durch den sterischen Stress um die Doppelbindung aus der Ebene herausdrehen. Somit würde eine zusätzliche Stereoinformation, die Helizität, in dieses System eingeführt, die potentiell ihre Chiralität durch äußere Einflüsse ändern könnte. Dafür könnten sich Indanone eignen, da diese mit Benzothiophenonen kondensierbar sind und danach im HTI zum Verlust der frei rotierbaren Einfachbindung führen. Die Verdrillung des Stilbenteils aus der voll konjugierten planaren Konformation und die damit verbundene Erhöhung der Rotationsbarriere um die rotierbare Einfachbindung sind Grundvoraussetzungen zur Ausbildung von axialer Chiralität in Sulfoxid-HTI-basierten unidirektionalen molekularen Motoren. Zu diesem Zweck wurden 2,6-disubstituierte Aldehyde synthetisiert, die entweder durch dieselben 2,6-Substituenten in Kombination mit einer einfachen *meta*-Substitution oder durch zwei unterschiedliche *ortho*-Substituenten nichtsymmetrisch aufgebaut sind. Je größer diese Reste in den *ortho*-Positionen sind, desto höher sollte die Rotationsbarriere um die Einfachbindung im HTI liegen und bei entsprechend höheren Temperaturen sollte eine Koaleszenz der Diastereomeren-Signale in Tieftemperatur-NMR Experimenten erkennbar sein. Die thermischen Schritte in molekularen Motoren sind geschwindigkeitsbestimmend, so dass durch die eingeführten Substitutionen die Rotationsfrequenz des HTI-basierten molekularen Motors eingestellt werden kann. Um die Rotationsgeschwindigkeit bequem mittels NMR Spektroskopie messen zu können, sollten zunächst relativ große *iso*-Propyl, Phenyl oder *tert*-Butyl und Methyl Reste in den beiden *ortho*-Positionen des Stilbenteils verwendet werden.

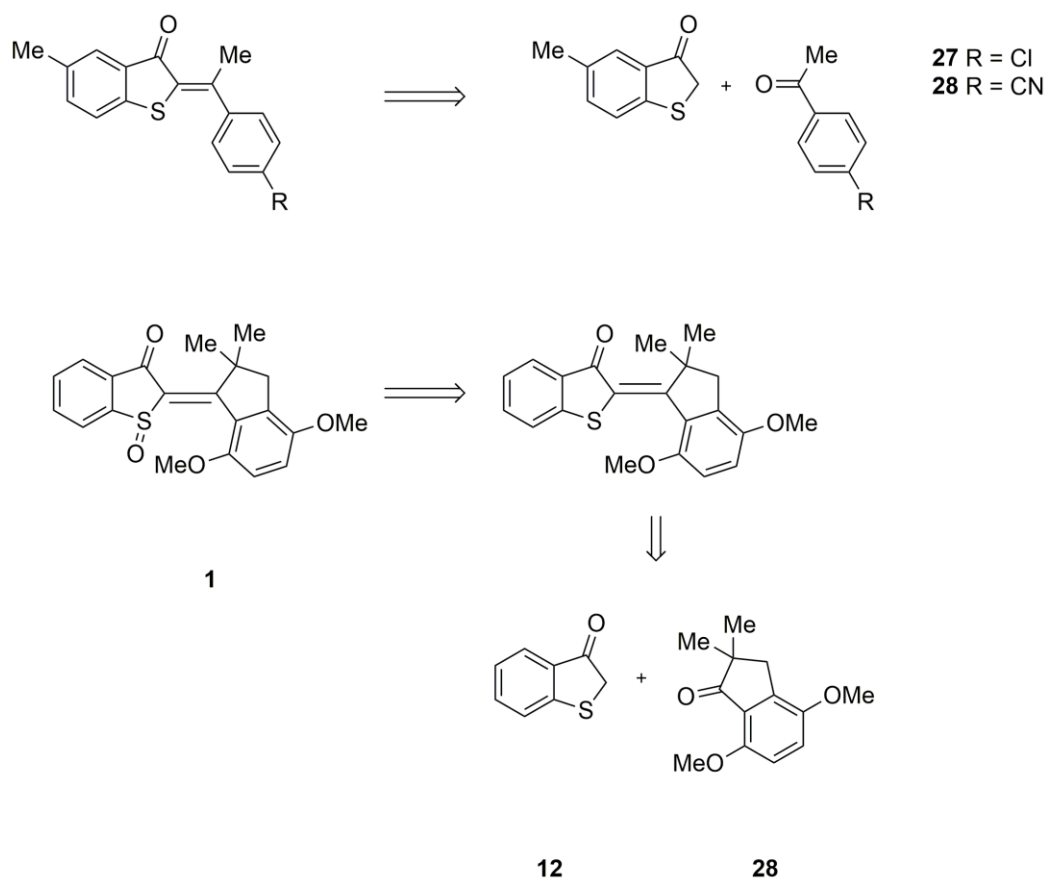
4.2 Retrosynthese der Zielmoleküle

Flexible Chiralität kann entweder durch axiale Chiralität entlang der rotierbaren C-C Einfachbindung oder die Einführung von Helizität durch Ringverbrückung des Stilbenteils in Kombination mit sterisch anspruchsvollen Substituenten eingeführt werden. Für die Bildung der zentralen Doppelbindung zur Synthese HTI-basierter molekularer Motoren bietet sich die Aldolkondensation an. Speziell HTI-basierte Motoren, die aus der Umsetzung von Aldehyden mit Benzothiophenon-1-oxiden entstehen, können über Piperidin-Katalyse dargestellt werden. Auch eine Kondensation eines Benzothiophenons mit einem Aldehyd wäre denkbar, wobei der kondensierte Farbstoff im Anschluss zum Sulfoxid oxidiert wird, wie bereits von *Monika Schildhauer* an verschiedenen HTIs gezeigt wurde (siehe Schema 2).⁴³



Schema 2: Retrosynthese der HTI-basierten molekularen Motoren **2** bis **10**.

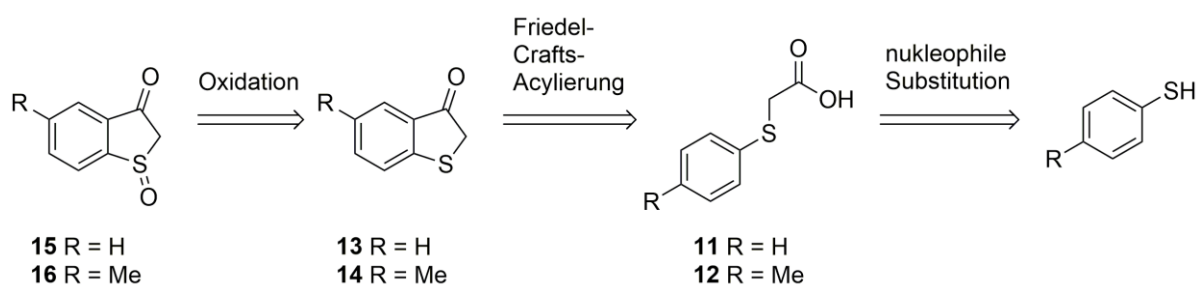
Zanirato et al. entwickelte eine Methode zur Herstellung von HTIs, bei der ein Reaktant als Keton anstatt eines Aldehyds eingesetzt wird und die unter Verwendung von Lewissäure abläuft.⁴⁴ Auf diese Weise könnten die Methyl-HTIs **27** und **28** synthetisiert werden. HTI-basierte Motoren mit Helizität, die aus Indanonon und Benzothiophenon dargestellt werden, sollten ebenfalls gemäß der Vorschrift von *Zanirato et al.* hergestellt werden.⁴⁴ Im Anschluss sollte durch Oxidation zum Sulfoxid der potentielle molekulare Motor **1** dargestellt werden (siehe Schema 3).



Schema 3: Retrosynthese der HTI-Derivate **27** und **28** und des oxidierten Indanon-HTIs **1**.

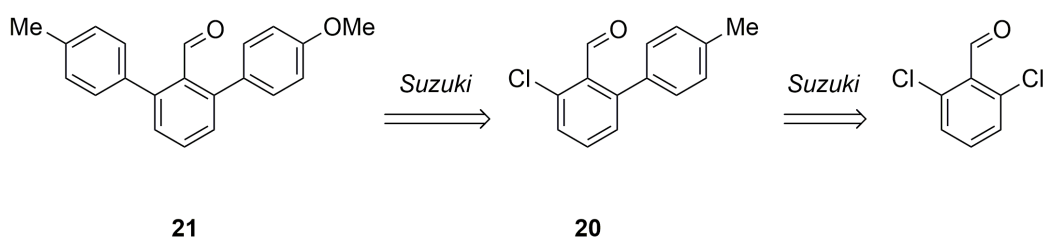
Für die Darstellung von HTI sind eine Reihe unterschiedlicher Methoden bekannt. Die erste beschriebene Synthese eines Hemithioindigo-Farbstoffs von *Friedländer* erfolgte über eine Kondensationsreaktion zwischen Benzothiophenon und Benzaldehyd. Aus Thiosalicylsäure wurde 2-[(Carboxymethyl)thio]benzoesäure hergestellt, aus dem in einer intramolekularen Kondensationsreaktion Benzothiophenon entsteht.⁴⁵ Heutzutage werden Benzothiophenone typischerweise aus 2-(Phenylthio)essigsäure über eine intramolekulare *Friedel-Crafts*-

Acylierung aus dem entsprechenden Säurechlorid hergestellt.⁴⁶ Benzothiophenon kann anschließend gemäß *Allenmark* zum Sulfoxid oxidiert werden (siehe Schema 4).^{46c, 47}



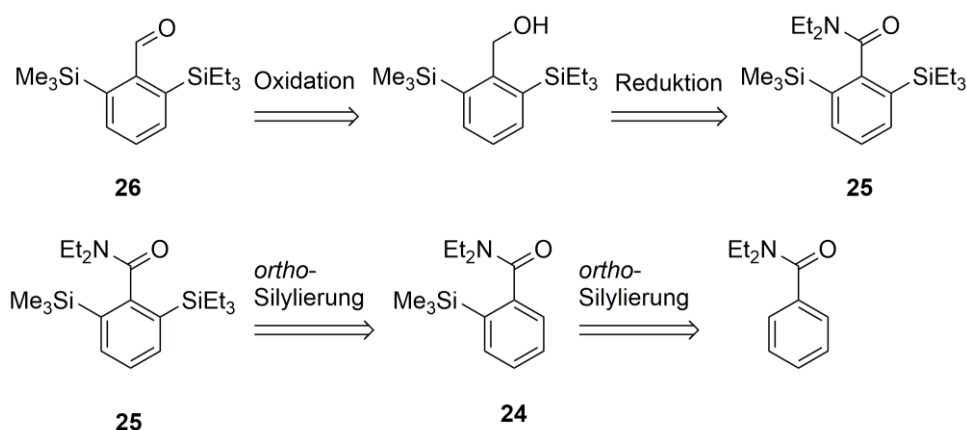
Schema 4: Retrosynthese der Sulfoxide **15** und **16**.^{46c, 47b}

Bei HTI-basierten Motoren müssen sterisch anspruchsvolle Gruppen an der C-C-Doppelbindung eingeführt werden. Um das zu erreichen, kann man für die Synthese Aldehyde mit sterisch anspruchsvollen *ortho*-Substituenten wählen. Mit einem Terphenylaldehyd, der ähnliche aber nicht identische Phenylringe in den *ortho*-Positionen anbietet, kann in Tieftemperatur-Koaleszenzexperimenten die durch Phenylringe induzierte kinetische Rotationsbarriere um die C-C Einfachbindung abgeschätzt werden. Für die Synthese eines Terphenylaldehyds **21** sollte die Vorschrift von *Dey et al.* verwendet werden, bei der der Aldehyd asymmetrisch über *Suzuki*-Kupplungen aufgebaut wird (siehe Schema 5).⁴⁸



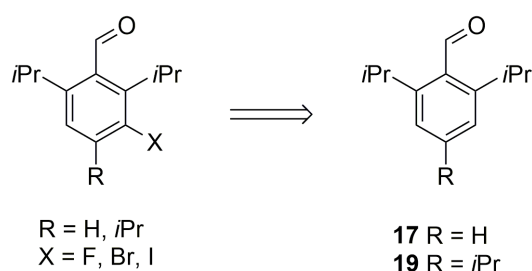
Schema 5: Retrosynthese des Terphenylaldehyds **21** über sukzessive *Suzuki*-Kupplungen an 2,6-Dichlorobenzaldehyd.⁴⁸

Mit sterisch anspruchsvollen Resten in den 2,6-Positionen eines Aldehyds, wie z.B. Silylgruppen, kann die kinetische Rotationsbarriere der C-C Einfachbindung erhöht werden. Dazu kann ein Disilylaldehyd **25** in vier Stufen aus *N,N*-Diethylbenzamid hergestellt werden (siehe Schema 6).⁴⁹



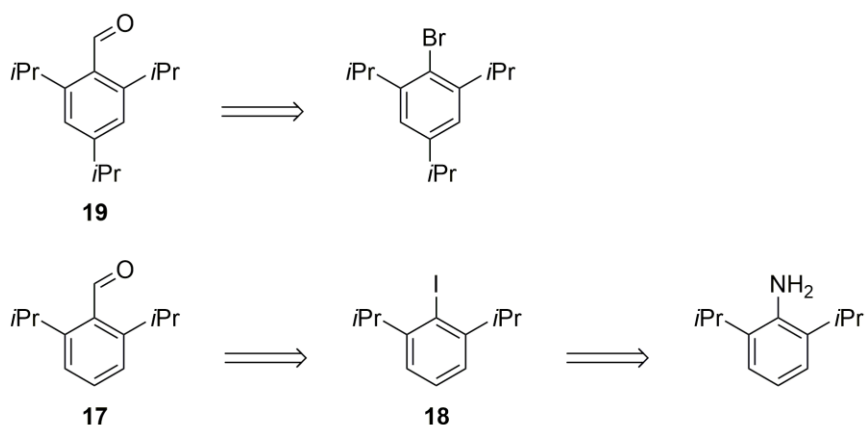
Schema 6: Retrosynthese des Disilylaldehyds **26** nach zweifacher selektiver *ortho*-Silylierung und anschließender Reduktion der Benzamid-Funktion.⁴⁹

Dabei sollten die *ortho*-Positionen nacheinander zuerst mit Trimethylsilyl und danach mit Triethylsilyl nach einer Vorschrift der Gruppe um *Snieckus* substituiert werden.⁴⁹ Auf die Reduktion zum Alkohol analog *Kim et al.* folgt eine *Swern*-Oxidation zum Aldehyd **26**.⁴⁹⁻⁵⁰ Benzaldehyde, die in den *ortho*-Positionen Isopropyl-Gruppen besitzen, können über diverse Methoden in der *meta*-Position substituiert werden, um sie zu entsymmetrisieren. Sulfoxid-HTIs mit diesem Substitutionsmuster sollten Informationen über die kinetische Rotationsbarriere von 2,6-Diisopropyl-substituierten Sulfoxid-HTIs geben (siehe Schema 7).



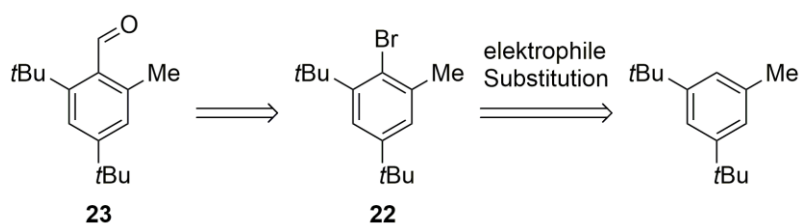
Schema 7: Retrosynthese der selektiven *meta*-Halogenierung der Aldehyde **17** und **19**.

Iodid **18** sollte über eine Diazotierung mit anschließender Iodierung aus 2,6-Diisopropylanilin hergestellt werden. 2-Bromo-1,3,5-triisopropylbenzol sowie Iodid **18**, sollten über *Bouveault*-Aldehyd Synthese zu den entsprechenden Aldehyden umgewandelt werden (siehe Schema 8).



Schema 8: Retrosynthese der Benzaldehyde **17** und **19**, die über eine Bouveault-Aldehydsynthese aus 2-Bromo-1,3,5-triisopropylbenzol und Iodid **18** hergestellt werden. Iodid **18** sollte über eine Diazotierung mit Iod-Insertion hergestellt werden

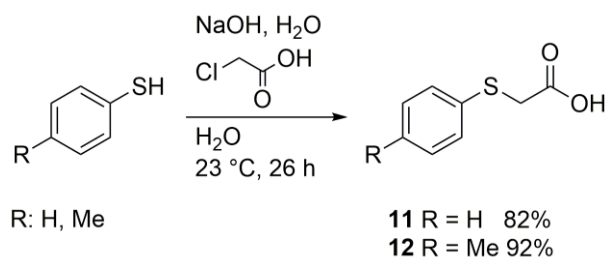
Mit der Einführung von zwei *ortho*-Substituenten am Stilbenteil, deren sterischer Anspruch relativ groß und trotzdem signifikant unterschiedlich ist, könnte ein Sulfoxid-HTI entstehen, dessen Atropisomere energetisch ausreichend getrennt sind. Einerseits wäre die kinetische Barriere der Rotations hoch genug, dass keine schnelle Epimerisierung entlang der chiralen Achse stattfindet, andererseits wäre bei einer thermischen Umwandlung aufgrund der unterschiedlichen Sterik eine Vorzugsrichtung möglich. Realisierbar ist dieser Syntheseschritt mit Aldehyd **23**, der über eine *Bouveault*-Aldehyd Reaktion aus Bromid **22** hergestellt werden kann. Bromid **22** ergibt sich aus der selektiven Bromierung aus 1,3-Dimethyl-5-*tert*-Butylbenzol (siehe Schema 9).



Schema 9: Aldehyd **22** ergibt sich aus Formylierung von Bromid **21**, welches das Produkt aus der selektiven Bromierung von 1,3-Dimethyl-5-*tert*-Butylbenzol ist.⁵¹

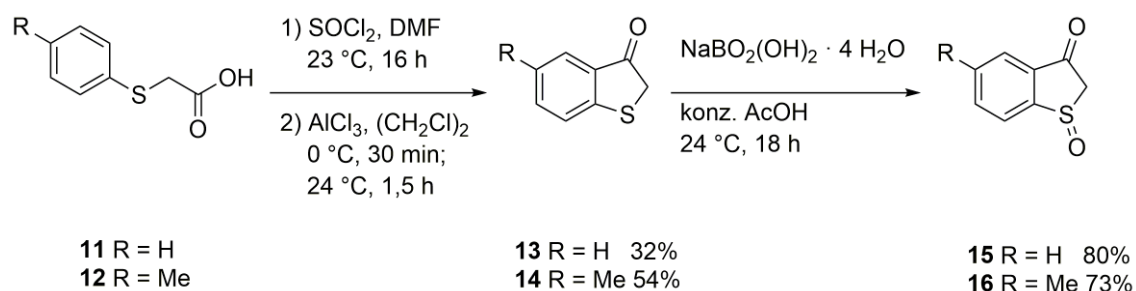
4.3 Synthese eines Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxids

Der Thioindigo-Teil der möglichen HTI-basierten molekularen Motoren wurde in einer vierstufigen Syntheseroute dargestellt. Hierbei wurde Essigsäure über eine Substitutionsreaktion an Thiophenol gekoppelt (siehe Schema 10).



Schema 10: Darstellung der Säuren **11** und **12** über eine Substitutionsreaktion.

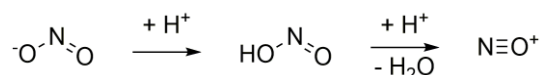
Die Säure-Gruppe wurde mittels einer Chlorierung durch SOCl_2 aktiviert. Unter Lewis-sauren Bedingungen wurde der Ringschluss durch eine *Friedel-Crafts*-Acylierung durchgeführt. In der letzten Stufe wurde der Schwefel mit $\text{NaBO}_2(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zum Sulfoxid oxidiert (siehe Schema 11).



Schema 11: Darstellung der oxidierten Benzothiophenone **15** und **16** ausgehend von Säuren **11** und **12**.

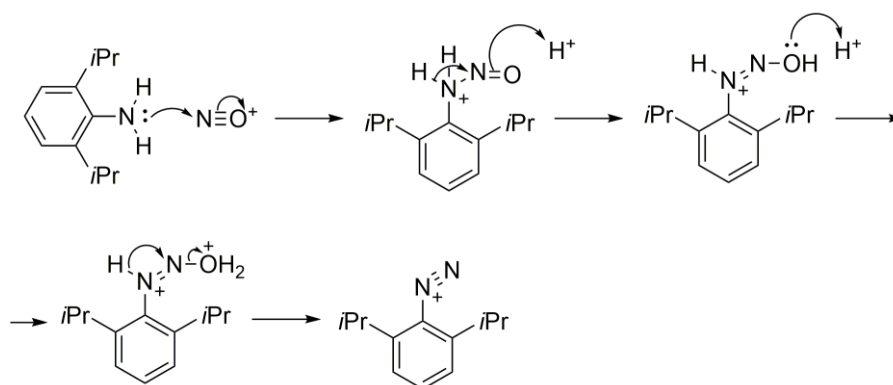
4.4 Synthese des 2,6-Diisopropylbenzaldehyd⁵²

Die Synthese von 2,6-Diisopropylbenzaldehyd (**17**) erfolgte über eine Diazotierung von 2,6-Diisopropylanilin zum entsprechendem Diazoniumsalz und der anschließenden Umsetzung mit Kaliumiodid. Mit 2-Iod-1,3-Diisopropylbenzol (**18**) und *n*-Butyllithium wurde ein Lithium-Iod-Austausch durchgeführt. (2,6-Diisopropylphenyl)lithium wurde in einer *Bouveault*-Aldehydsynthese weiter zu Aldehyd **17** umgesetzt. Die Synthese beginnt mit einer Diazotierungsreaktion. Bei einer Diazotierung wird Nitrit in Gegenwart einer Säure zum Nitrosylium umgewandelt, welches ein starkes Elektrophil ist. Im ersten Schritt wird das Nitrition durch die Säure protoniert und spaltet Wasser ab (siehe Schema 12).



Schema 12: Dehydratisierung von Nitrit unter sauren Bedingungen. Das entstehende Nitrosylium ist ein reaktives Nukleophil.

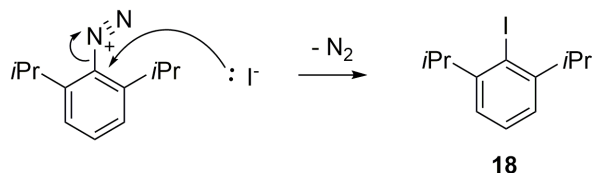
Das dabei entstandene Nitrosylium ist ein starkes Elektrophil und wird sofort vom freien Elektronenpaar des Amins angegriffen. Die Reaktion findet im sauren Milieu statt unter Wasserabspaltung statt (siehe Schema 13).



Schema 13: Die Diazotierung startet mit einem nukleophilen Angriff vom 2,6-Diisopropylanilin am Nitrosylkation.

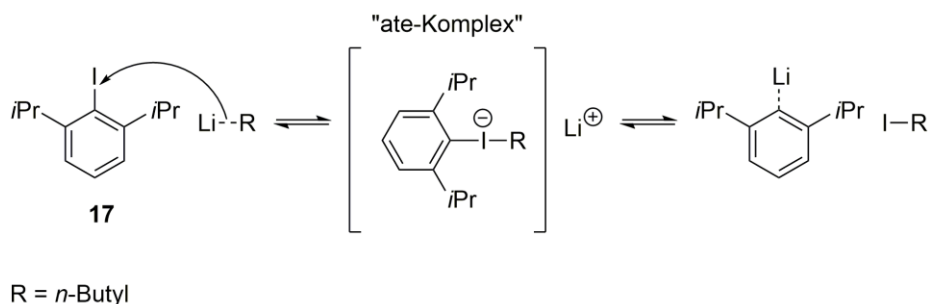
Die Diazogruppe ist eine gute Abgangsgruppe in nukleophilen Substitutionen, da Stickstoff abgespalten werden kann. Der Entropiegewinn durch die Abspaltung von Stickstoff treibt die

Reaktion voran, sodass die Umsetzung mit Kaliumiodid zu **18** bereits bei Raumtemperatur stattfindet (siehe Schema 14).



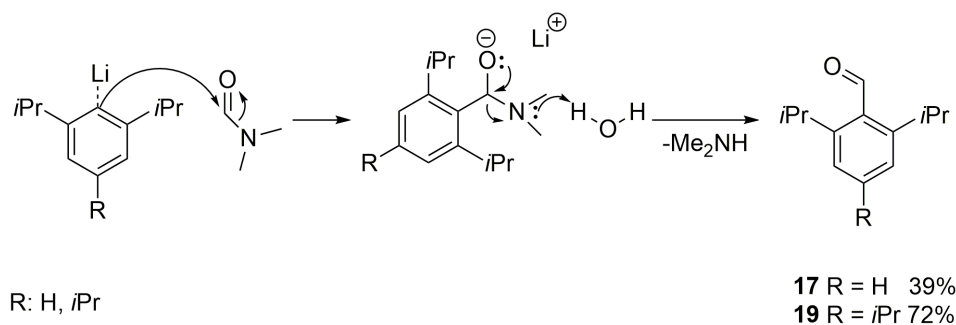
Schema 14: Nukleophiler Angriff von Iodid mit anschließender Abspaltung von Stickstoff führt zu Iodid **18**.

Für den Lithium-Halogen-Austausch wird **18** mit *n*-Butyllithium bei -78 °C umgesetzt. Der Mechanismus ist noch nicht eindeutig geklärt. Die beiden vorherrschenden Theorien gehen von einem „ate-Komplex“ als Übergangszustand bzw. einem radikalischen Übergangszustand aus, wobei sich gezeigt hat, dass die Bildung eines „ate-Komplexes“ für Iod-Benzol bevorzugt abläuft (siehe Schema 15).



Schema 15: Bildung des „ate-Komplexes“ am Beispiel des 2,6-Diisopropyljodbenzols **18**.

Der „ate-Komplex“ wird durch einen nukleophilen Angriff der metallorganischen Spezies an das Halogenid gebildet. Der gebildete „ate-Komplex“ trägt eine negative Ladung am Iod und ist linear. Der metallorganische Rest spaltet sich ab und bildet die entsprechende Iod-Verbindung. Die Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion und läuft durch die geringe Stabilität des „ate-Komplexes“ sehr schnell ab.⁵³ Im weiteren Verlauf wird nach Art der *Bouveault*-Aldehydsynthese die Lithiumspezies von *N,N*-Dimethylformamid elektrophil angegriffen und es entsteht ein Halbaminal (siehe Schema 16).

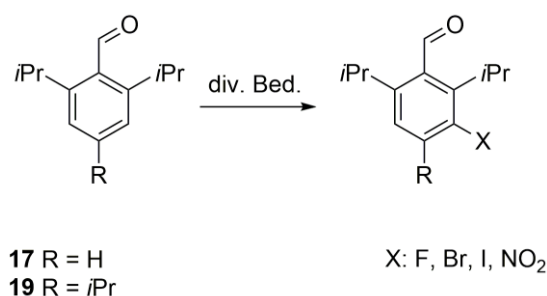


Schema 16: *Bouveault*-Aldehydsynthese von **17** und **19** über ein Halbamin als Intermediat.

In der Gegenwart von Wasser spaltet sich Dimethylamin unter der Bildung eines Aldehyds ab. Im Fall des Diisopropylbenzaldehyds **17** konnte eine mäßige Ausbeute erzielt werden, beim etwas elektronenreicheren Triisopropylbenzaldehyd **19** wurde eine gute Ausbeute erreicht.⁵⁴

4.5 Synthese von *meta*-substituierten 2,6-Diisopropylbenzaldehyden

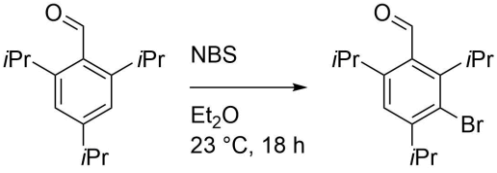
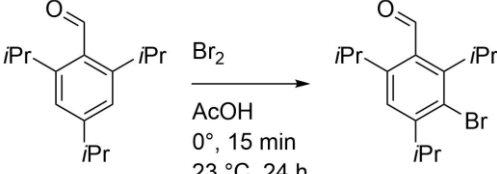
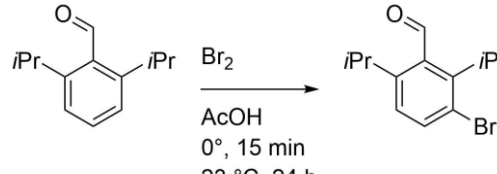

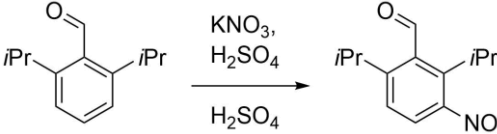
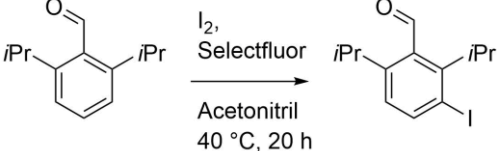
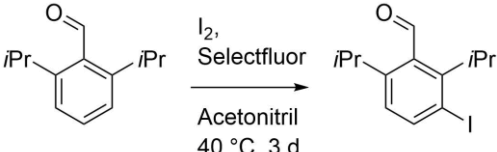
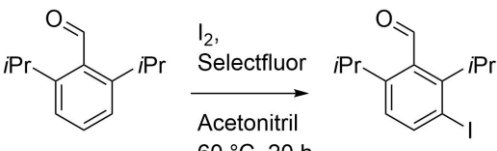
Für die Messung der Rotationsgeschwindigkeit verschiedener, zweifach *ortho*-substituierter Stilbenfragmente um die rotierbare Einfachbindung in Koaleszenz-NMR-Experimenten, war es erforderlich die Symmetrie der 2,6-Diisopropyl-substituierten Benzaldehyde aufzuheben. Zu diesem Zweck wurde ein weiterer Substituent an der *meta*-Position des Stilbenteils eingeführt. Dazu sollen die Aldehyde **17** und **19** in *meta*-Position halogeniert oder nitriert werden (siehe Schema 17).

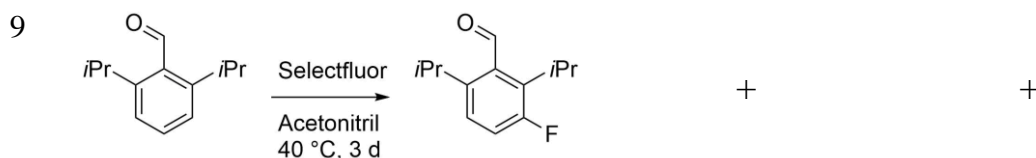


Schema 17: Darstellung eines *meta*-Substituierten 2,6-Diisopropylaldehyds über diverse Bedingungen.

Dies konnte jedoch nicht quantitativ durchgeführt werden. Die untersuchten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4 Versuchsreihe zur Substitution der Aldehyde **17** und **19** in der *meta*-Position.

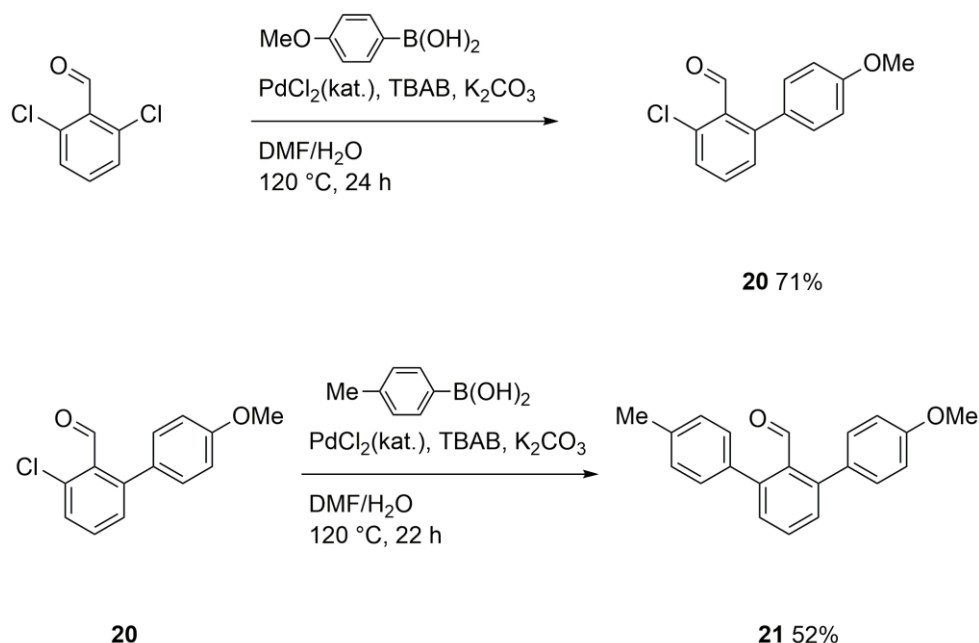
| | Reaktion | Nachweis über Massenspektrometrie | Nachweis über ¹ H-NMR Spektroskopie |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1 |  | — | — |
| 2 |  | + | + |
| 3 |  | — | — |
| 4 |  | — | — |
| 5 |  | — | — |
| 6 |  | + | + |
| 7 |  | + | + |
| 8 |  | + | + |



Aus Tabelle 4 kann entnommen werden, dass die selektive *meta*-Substitution an den Benzaldehyden **17** und **19** möglich ist. Eine Bromierung mit elementarem Brom in Essigsäure war erfolgreich für Aldehyd **19** möglich (Eintrag 2), während eine Bromierung mit NBS keine Umsetzung zum gewünschten Produkt zeigte (Eintrag 1).⁵⁵ Eine Iodierung gelingt mit Unterstützung des Oxidationsmittels Selectfluor (Einträge 6-8).⁵⁶ Es zeigte sich, dass die *meta*-Iodierung bei 40 °C über drei Tage am besten verläuft (Eintrag 7). Bei einer Erhöhung der Temperatur um 60 °C traten bereits nach 20 h mehrfachiodierte Nebenprodukte auf. Selectfluor kann auch direkt als mildes Fluorierungsreagenz eingesetzt werden und führt zum *meta*-Fluor-substituierten Produkt (Eintrag 9).⁵⁷ Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt, da sich die Aufreinigung als sehr zeitaufwändig herausstellte. Für weitere Experimente wurde Molekül **2** aus dem Laborbestand genommen.

4.6 Synthese des 4-Methoxy-4''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-Benzaldehyds⁴⁸

HTI-basierte molekulare Motoren, die in den *ortho*-Positionen des Stilbenteils mit Phenylresten substituiert sind, sollten ebenfalls eine kinetische Barriere für die thermische Rotation um die rotierbare Einfachbindung besitzen, die über Tieftemperatur-Koaleszenz-NMR Experimente detektierbar ist. Um die Messung der Barriere für die Rotation um eine Phenyl-Einheit zu ermöglichen, wurde ein Molekül mit zwei unterschiedlichen Phenylresten an den *ortho*-Positionen des Stilbenteils synthetisiert. Dazu wurde eine asymmetrische *Suzuki*-Kupplung durchgeführt. 2,6-Dichlorobenzaldehyd wurde mit *p*-Toluyl-Borsäure und *p*-Anisyl-Borsäure in zwei Stufen umgesetzt (siehe Schema 18).



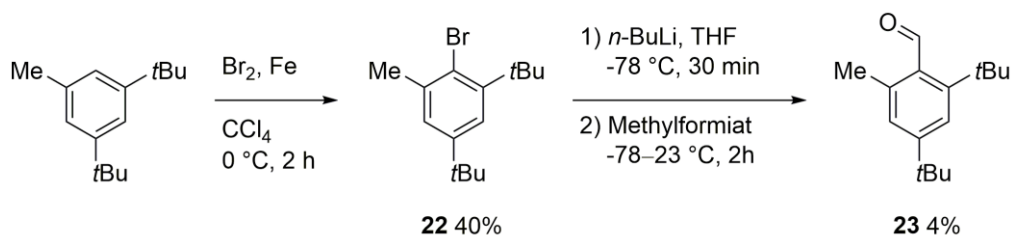
Schema 18: Darstellung des Biphenyl-Aldehyds **19** und des Terphenyl-Aldehyds **20** mittels *Suzuki*-Kupplung nach *Dey et al.*⁴⁸

Schema 18 zeigt die *Suzuki*-Kupplung, die zum Biphenyl-Aldehyd **20** führt. Die Reaktion wurde nach der Vorschrift von *Dey et al.* durchgeführt.⁴⁸ Im darauf folgenden Reaktionsschritt wurde Biphenyl-Aldehyd **20** mittels einer *Suzuki*-Kupplung zum Terphenyl-Aldehyd **21** umgesetzt. Laut *Dey et al.* hat die Abfolge der beiden Reaktionsschritte keinen Einfluss auf das Reaktionsverhalten der Intermediate.⁴⁸ Die durchgeführten Versuche haben jedoch gezeigt, dass durch die Kupplung zwischen 2,6-Dichlorobenzaldehyd mit (4-Methoxyphenyl)borsäure ein weniger flüchtiges Produkt entsteht. Die in der Vorschrift angegebenen Ausbeuten konnten nicht erreicht werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die vorgeschriebenen Katalyse-Bedingungen wegen fehlender Reagenzien (z.B. Pd-MS für **20**, NHC-Ligand mit Pd(OAc)₂ für **21**) nicht eingehalten wurden. Aldehyd **21** wurde im folgenden Schritt zu den Sulfoxiden **8** und **9** umgesetzt.

4.7 Synthese des 2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylbenzyldehys

Als Ausgangspunkt für die Synthese des 2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylbenzyldehys (**23**) wurde 1,3-Di-*tert*-butyl-5-methylbenzol gewählt, welches mit Hilfe von elementarem Eisen selektiv zum Bromid **22** umgesetzt wurde. Diese elektrophile Substitution verlief in mäßigen Ausbeuten. Das Bromid **22** wurde unter Schlenkbedingungen in einer *Bouveault-*

Aldehydsynthese zum 2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylbenzaldehyd (**23**) umgesetzt (siehe Schema 19).

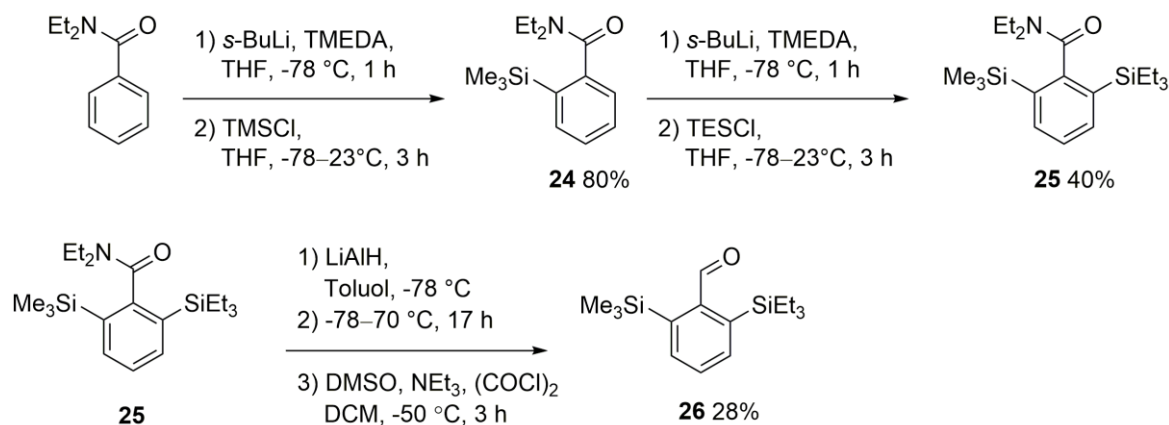


Schema 19: Bromierung des 1,3-Di-*tert*-butyl-5-methylbenzols zum Bromid **22** und anschließender *Bouveault*-Aldehyd Synthese zu Aldehyd **23**.⁵¹

Die Ausbeute der Aldehydsynthese war sehr gering und konnte durch Verwendung von DMF anstelle von Ethylformiat nicht gesteigert werden. Aldehyd **23** wurde im folgenden Schritt zum Sulfoxid **6** umgesetzt.

4.8 Synthese des 2-(Triethylsilyl)-6-(trimethylsilyl)benzaldehyds

Durch eine sterisch anspruchsvolle Substitution der *ortho*-Positionen des Stilbenteils in HTI-basierten molekularen Motoren wird die kinetische Barriere für die Rotation um die C-C Einfachbindung erhöht. Silane sollten ähnlich zu *tert*-Butylgruppen einen starken sterischen Einfluss besitzen. Ausgangspunkt der Synthese von 2-(Triethylsilyl)-6-(trimethylsilyl)benzaldehyd (**26**) war *N,N*-Diethylbenzamid, welches durch einfache Silylierung nach *de Silva et al.* mit TMSCl zu Silyl-Benzamid **23** umgesetzt wurde.³⁷ Weitere Umsetzung des Silylbenzamids **23** über die Silylierungsmethode nach *de Silva et al.* mit TESCl führte mit mäßigen Ausbeuten zu Disilylbenzamid **24**.^{37, 49}



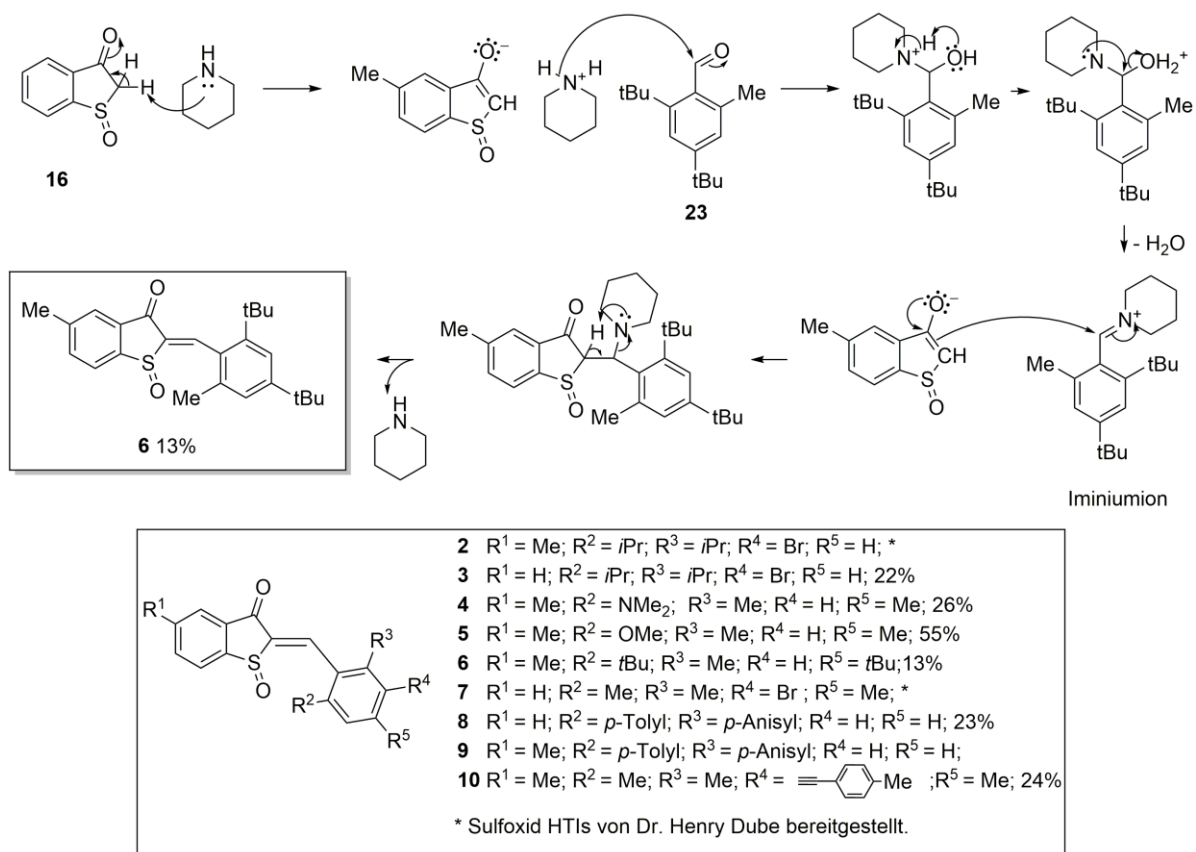
Schema 20: *Ortho*-Silylierung eines Benzamides zu **24** nach *de Silva et al.*, das nach der gleichen Vorschrift zum Disilylbenzamid **25** umgesetzt wurde. Disilylbenzamid **25** wurde zum Alkohol reduziert und anschließend zum Aldehyd **26** oxidiert.^{49-50, 58}

Disilyl-Benzamid **25** wurde analog einer Vorschrift von *Sunggak et al.* mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden Alkohol reduziert.⁵⁰ Die Umsetzung zum Alkohol konnte aufgrund eines ¹H-NMR-Spektrums des Rohprodukts, sowie dem unterschiedlichen Laufverhalten im Vergleich zum Benzamid **25** gezeigt werden. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung in einer zu *Sheppard et al.* analogen *Swern*-Oxidation umgesetzt.⁵⁸ ¹H-NMR sowie massenspektroskopische Untersuchungen wiesen auf die Umsetzung zum Aldehyd **26** hin.

4.9 Allgemeine Vorschrift für Synthese eines Sulfoxid-HTI

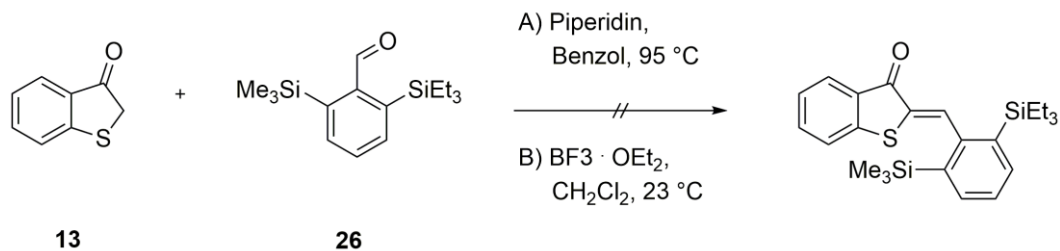
Mit der Synthese von Sulfoxid-HTIs, die in den *ortho*-Positionen des Stilbenteils unterschiedliche und sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen, sollten Daten über die kinetischen Barrieren der Rotation um die C-C Einfachbindung erhoben werden. Die Synthese dieser Sulfoxid-HTIs erfolgt über eine Piperidin katalysierte Aldolkondensation zwischen entweder einem Benzothiophenon und einem Aldehyd mit anschließender Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid oder direkt zwischen Sulfoxid-Benzothiophenonen und einem Aldehyd. Ein Mechanismus für die Aldolkondensation wurde von *Kuhn et al.* vorgeschlagen und verläuft nach Art einer *Knoevenagel*-Reaktion mit einem Iminiumion als Intermediat. Dabei wird im ersten Schritt das azide Proton der zur Carbonylgruppe β -ständigen Methylengruppe z. B. von Benzothiophenon **16** von Piperidin abgespalten.⁵⁹ Anschließend kommt es dabei zur Bildung des Piperidinsalzes, das den Aldehyd unter Bildung eines Iminiumions und der Abspaltung von Wasser angreift. Das gebildete Iminiumion kann nun nukleophil vom Enolat des Benzothiophenons angegriffen werden, wobei Piperidin unter der

Bildung der Doppelbindung eliminiert und das Kondensationsprodukt erhalten wird. In Schema 21 ist die Synthese exemplarisch für Sulfoxid-HTI **6** dargestellt.



Schema 21: Allgemeiner Mechanismus der Aldolkondensation eines Benzothiophenonsulfoxids **16** mit Aldehyd **23** zum Molekül **6** (oben) gemäß *Kuhn et al.*⁵⁹ Auflistung der in dieser Arbeit synthetisierten Sulfoxid-HTIs (unten).

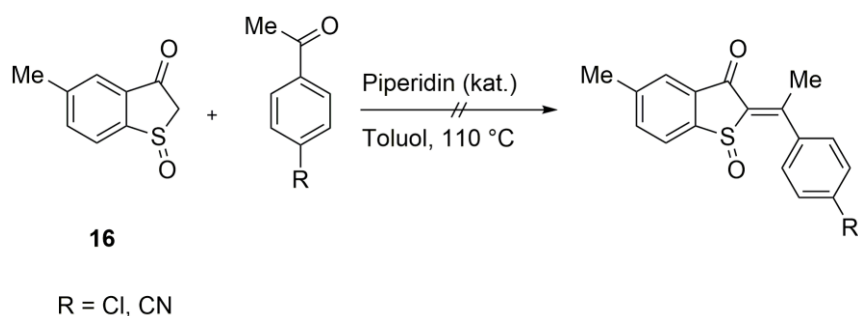
Die Aldehyde für die Synthesen von **7** und **10** wurden von *Dimitra Pouranova* und die Aldehyde **4** und **5** von *Sandra Wiedbrauk* bereitgestellt. Der Aldehyd von Sulfoxid **3** wurde von *Dr. Henry Dube* hergestellt und dem Laborbestand entnommen. Da der nukleophile Angriff des Enolats durch sterische Überfrachtung der Aldehyde in dieser Synthese gestört wird, sinken die Ausbeuten von 55% im Fall der Verbindung **5** bis hin zu 13% bei Verbindung **6**. Aldehyd **26** sollte in einer Aldolkondensation mit Benzothiophenon **12** umgesetzt werden, zeigte sich aber unter basischen und lewissauren Bedingungen als unreaktiv (siehe Schema 22).



Schema 22: Verschiedene Versuche Aldehyd **26** mit Benzothiophenon **13** umzusetzen.

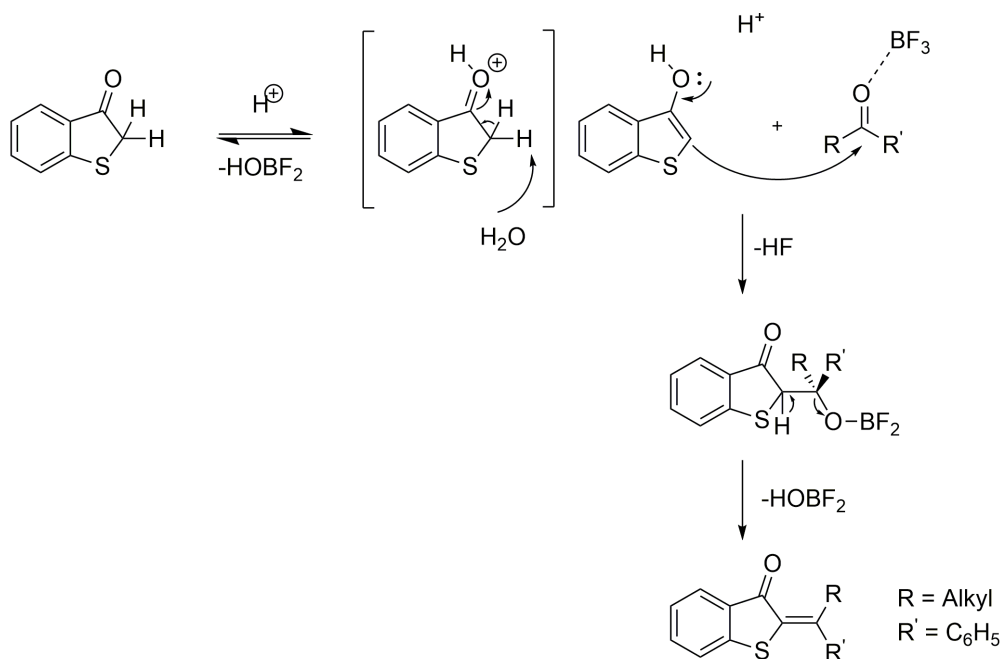
4.10 Allgemeine Vorschrift für Synthese eines Methyl-HTI

Bei HTI-Motoren, die anstelle eines H-Atoms einen Kohlenstoffsubstituenten an der Doppelbindung tragen, sind Ketone der Ausgangspunkt für die Kondensationsreaktion. Kondensationsversuche mit katalytischen Mengen Piperidin in refluxierendem Toluol, wie bei HTI-basierten Motoren in Abschnitt 3.3.6, führten allerdings zu keiner Umsetzung mit verschiedenen Ketonen (siehe Schema 23).



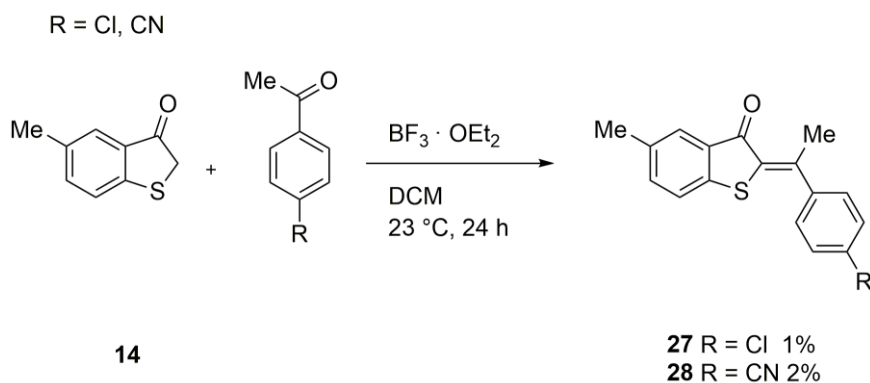
Schema 23: Die Synthese von HTI-Derivaten aus Ketonen konnte nicht über eine Piperidin-katalysierte Aldolkondensation realisiert werden.

Analog einer Synthesevorschrift von *Zanirato et al.* (siehe Schema 24) konnten die HTIs **27** und **28** allerdings mit der Lewisäure $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ hergestellt werden (siehe Schema 25).⁴⁴



Schema 24: Mechanismus der Lewissäure unterstützten Aldolkondensation eines Benzothiophenons mit einem Keton nach *Zanirato et al.*⁴⁴

Die erhaltenen Ausbeuten von 1% bzw 2% beziehen sich auf die analysenreine Substanz. Ein großer Anteil der Fraktionen nach säulenchromatographischer Trennung enthielt neben den Produkten noch signifikante Mengen des jeweiligen Ketons und wurde nicht weiter aufgereinigt.

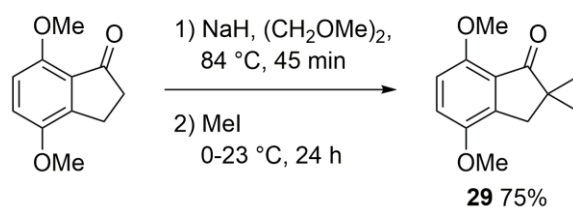


Schema 25: Herstellung der HTI-Derivate **27** und **28** analog der Methode von *Zanirato et al.* mit Benzothiophenon **14**.⁴⁴

Durch die erfolgreiche Herstellung der Methyl-HTIs **27** und **28** wurde ein vielversprechender Syntheseweg für die Kondensation von Ketonen an Benzothiophenone gefunden.

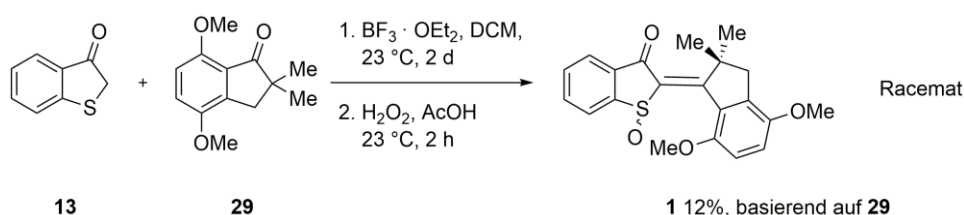
4.11 Synthese des Indanon-Motors **1**⁶⁰

Neben der Möglichkeit axiale Chiralität als flexible Stereoinformation in HTI-basierten molekularen Motoren zu nutzen, kann analog zu Systemen von *Feringa* auch inversible Helizität genutzt werden. Für die Synthese eines unidirektionalen lichtbetriebenen Motors dieser Art sollte ein Indanon an ein Benzothiophenon kondensiert werden. Da das kommerziell erhältliche 4,7-Dimethoxy-2,3dihydro-1*H*-inden-1-on reaktive Protonen in der α -Position zum Carbonyl besitzt, mussten diese substituiert werden. Daher wurden diese Protonen nach einer Vorschrift von *Christensen et al.* über eine Substitutionsreaktion im Basischen mit Methylgruppen ausgetauscht (siehe Schema 26).⁶⁰



Schema 26: Synthese des dimethylierten Indanons **29** nach einer Vorschrift von *Christensen et al.*⁶⁰

Die anschließende Synthese des Indanon-Motors **1** erfolgte durch Lewisäure-unterstützte Kondensation von Indanon **29** und Benzothiophenon **13** und darauffolgender Oxidation des Rohprodukts mit H₂O₂ in Essigsäure (siehe Schema 27).



Schema 27: Kondensation des Sulfoxids **1** über eine Kondensation analog zu *Zanirato et al.* aus Benzothiophenon **13** und Indanon **29**. Anschließende Oxidation des Schwefels mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure lieferte **1**, welches hier in der stabileren *Z*-Konfiguration gezeigt ist.⁴⁴

Die Ausbeute für das Sulfoxid **1** ist mit 12% (basierend auf Indanon **29**) im Vergleich mit anderen sterisch überfrachteten HTI-Derivaten als relativ gut einzuordnen.^{31b}

5 Ein HTI-basierter molekularer Motor mit reversibler Helizität

5.1.1 Vorstudien: Photophysikalische Eigenschaften der HTIs 27 und 28

Es wurden HTI-Derivate hergestellt, die an der Doppelbindung anstelle eines Protons einen Kohlenstoff-basierten Substituenten besitzen. Es sollte untersucht werden, ob durch diese Modifikation die photophysikalischen Eigenschaften im Vergleich zu einem herkömmlichen HTI^{1b} verändert werden. Diese Untersuchungen dienten als Vorstudien bevor das Indanyl-Derivat **1** als neuer molekularer Motor etabliert wurde.

Die in dieser Arbeit untersuchten HTI-Derivate **27** und **28** absorbieren ähnlich wie ein unsubstituiertes HTI.^{1b} Die für HTI üblichen S₀-S₂ (300-340 nm) bzw. S₀-S₁ (370-470 nm) Übergänge lassen sich in den Absorptionsspektren erkennen.

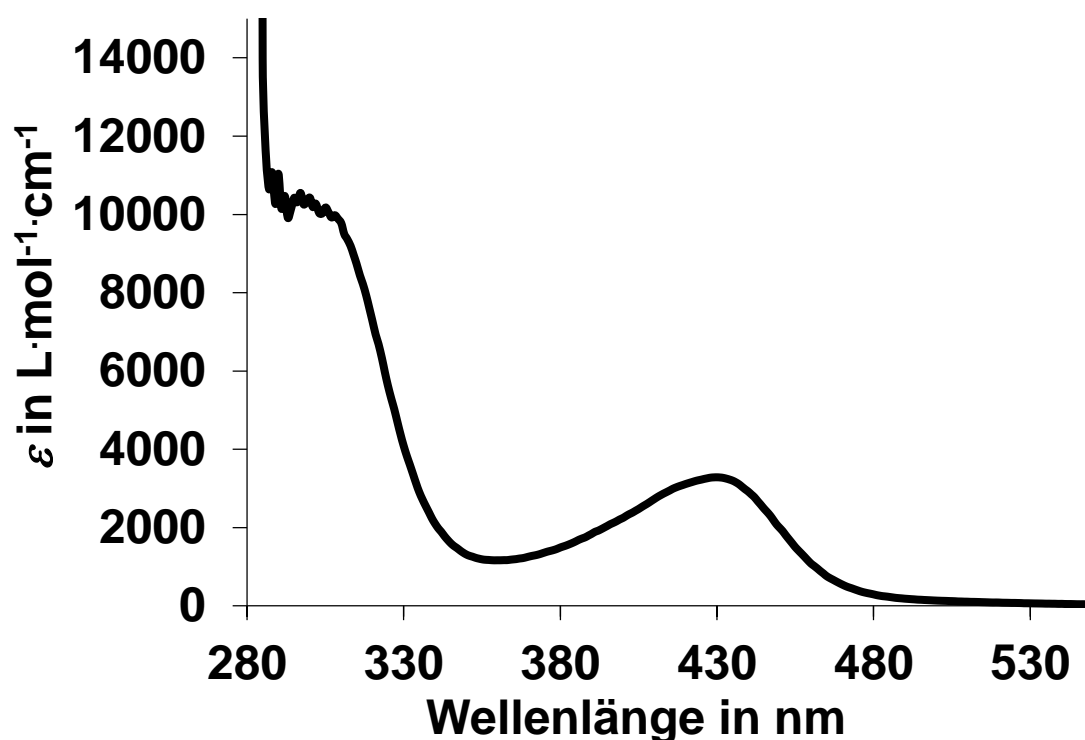


Abbildung 23: Extinktionskoeffizient von HTI **27** in Toluol.

Von Verbindungen **27** und **28** konnten Extinktionskoeffizienten der Z-Isomere gemessen werden. **27** besitzt ein Absorptionsmaximum bei 436 nm (siehe Abbildung 23) und **28** ein

Absorptionsmaximum bei 429 nm (siehe Abbildung 24), die beide dem S_0-S_1 Übergang zugeordnet werden können.

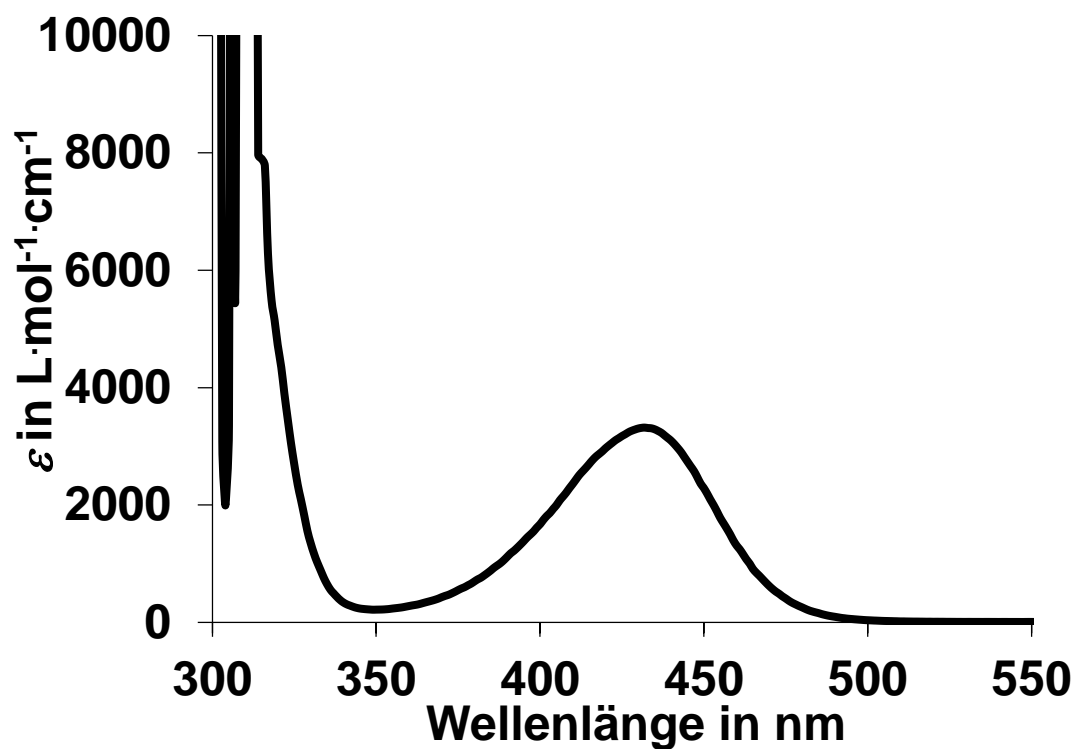


Abbildung 24: Extinktionskoeffizient von HTI 28 in Toluol.

Verbindungen **27** und **28** zeigen im Bereich des S_0-S_1 Übergangs im Vergleich zu herkömmlichen HTI eine sehr geringe Extinktionen von max. $3200 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Absorptionsmaxima und Extinktion des S₀-S₁ Übergang der HTI Derivate **27** und **28** in Toluol.

| Sulfoxid-HTI | λ_{\max} [nm] | ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹] |
|--------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|
| 27 | 426 | 3200 |
| 28 | 438 | 3200 |

Von den HTI-Derivaten **27** und **28** wurden Lösungen in Toluol-*d*₈ hergestellt und diese mit Licht passender Wellenlängen (nahe des experimentell bestimmten Absorptionsmaximums) bestrahlt, so dass möglichst viel *E*-Isomer entstehen konnte. Über ¹H-NMR-Spektroskopie wurde der Fortschritt der Isomerisierung verfolgt. Die Bestrahlung wurde gestoppt, sobald keine Änderungen der Isomerenverhältnisse detektiert wurde (PSS).

Tabelle 6: Anteile des *E*-Isomers im PSS einer 2 mM Lösung der HTI-Derivate **26** und **27** in Toluol-*d*₈.

| Sulfoxid-HTI | Lösungsmittel | Wellenlänge [nm] | % <i>E</i> |
|--------------|---------------|------------------|------------|
| 27 | Toluol | 420 | 24 |
| 28 | Toluol | 420 | 43 |

In Tabelle 6 lässt sich erkennen, dass die Ausbeuten an *E*-Isomer für HTI-Derivate mit Methylgruppe an der Doppelbindung gering sind. Weiterhin lassen sich die *E*-Isomere von **27** und **28** nicht in den *Z*-Zustand zurückschalten.

5.1.2 Kristallstrukturdaten

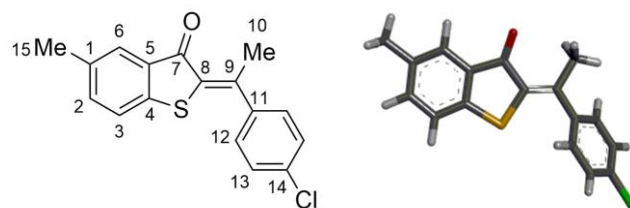


Abbildung 25: Röntgenkristallstruktur des HTI-Derivats **27**.

Von HTI **27** konnten Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 25). Die wichtigsten Daten sind in

Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Ausgesuchte Bindungslängen und Diederwinkel in HTI **27**.

| Bindung | Bindungslänge [Å] |
|------------------------------|--------------------|
| C(8)=C(9) | 1,351 |
| C(9)-C(10) | 1,500 |
| C(9)-C(11) | 1,483 |
| Bindung | Torsionswinkel [°] |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(12) | 55° |

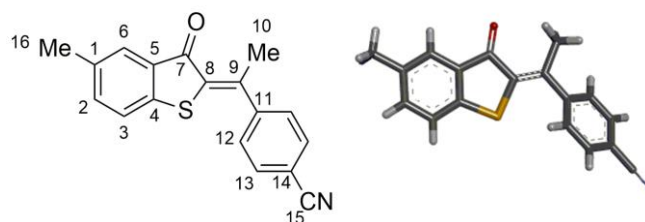


Abbildung 26: Röntgenkristallstruktur des HTI-Derivats **28**.

Von HTI **28** konnten ebenfalls Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 26). Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Ausgesuchte Bindungslängen und Diederwinkel in HTI **28**.

| Bindung | Bindungslänge [Å] |
|------------------------------|---------------------|
| C(8)=C(9) | 1,354 |
| C(9)-C(10) | 1,507 |
| C(9)-C(11) | 1,486 |
| Bindung | Torsionsswinkel [°] |
| C(8)-C(9)-C(11)-C(12) | 44° |

Aus den Kristalldaten geht hervor, dass die Bindungslängen denen eines einfachen HTIs entsprechen.^{1b} Die an der Doppelbindung lokalisierte Methylgruppe liegt mit 1,500 (**27**) bzw 1,507 (**28**) Å im Rahmen einer sp³-sp² Bindungslänge. Interessant sind die im Kristall vorgefundenen Diederwinkel um die C(8)-C(9)-C(11)-C(12) Bindungen. Üblicherweise werden in durchkonjugierten π -Systemen Winkel zwischen 0 und 30° erwartet, da mit höheren Winkeln eine Einschränkung der Konjugation eintritt. Mit 44° (**28**) bzw 55° (**27**) wird die Konjugation im HTI-System gestört. Ein Grund dafür könnten Packungseffekte im Kristall sein, die eine Verdrillung des Stilbenteils zum Thioindigoteil bevorzugen. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die Methylgruppe an der Doppelbindung Einfluss auf die Verdrillung des Systems nimmt. Wahrscheinlich ist ein sterischer Einfluss der Methylgruppe, der in der Z-Konfiguration repulsive Wechselwirkungen mit der Carbonylgruppe des Thioindigoteils erzeugt.

5.2 Konformationsanalyse des Motors **1**

Neben dem Stereozentrum am Sulfoxid-Schwefel und der isomerisierbaren C-C-Doppelbindung, benötigt ein HTI-basierter molekularer Motor eine weitere Stereoinformation. Die Einschränkung der Rotationsbarriere der C-C Einfachbindung am Stilbenteil des HTIs ist ein Weg zur Ausbildung von axialer Chiralität. Eine weitere Methode ist die Ausnutzung von reversibler Helizität, wie sie häufig in den Systemen von *Feringa* genutzt wird.^{31b,40} Aufbauend auf diesem Prinzip wurde Verbindung **1** designt. Dieses Molekül wurde zunächst auf seine energetischen Zustände hin untersucht d.h. die Struktur und spektroskopischen Eigenschaften seiner Isomere analysiert. Daran anschließend wurde Verbindung **1**, im folgenden Motor **1** genannt, auf seine Eignung als unidirektionaler molekularer Motor getestet. In den folgenden spektroskopischen Studien wurde zur Vereinfachung ein racemisches Gemisch untersucht. Die *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere sind die thermodynamisch stabile Form des Motors **1**. Wird eine Lösung aus **1** in Toluol-*d*₈ für 8 h auf 100 °C erhitzt, können *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere über ¹H-NMR-Spektroskopie mit einem Anteil von 75% beobachtet werden. Bei diesen Bedingungen werden ebenso 25% *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere beobachtet. Wird eine Lösung von **1** in Xylol-*d*₁₀ für 12 h auf 130 °C erhitzt, ergeben sich 73% der *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere und 27% der *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere (siehe Abbildung 27).

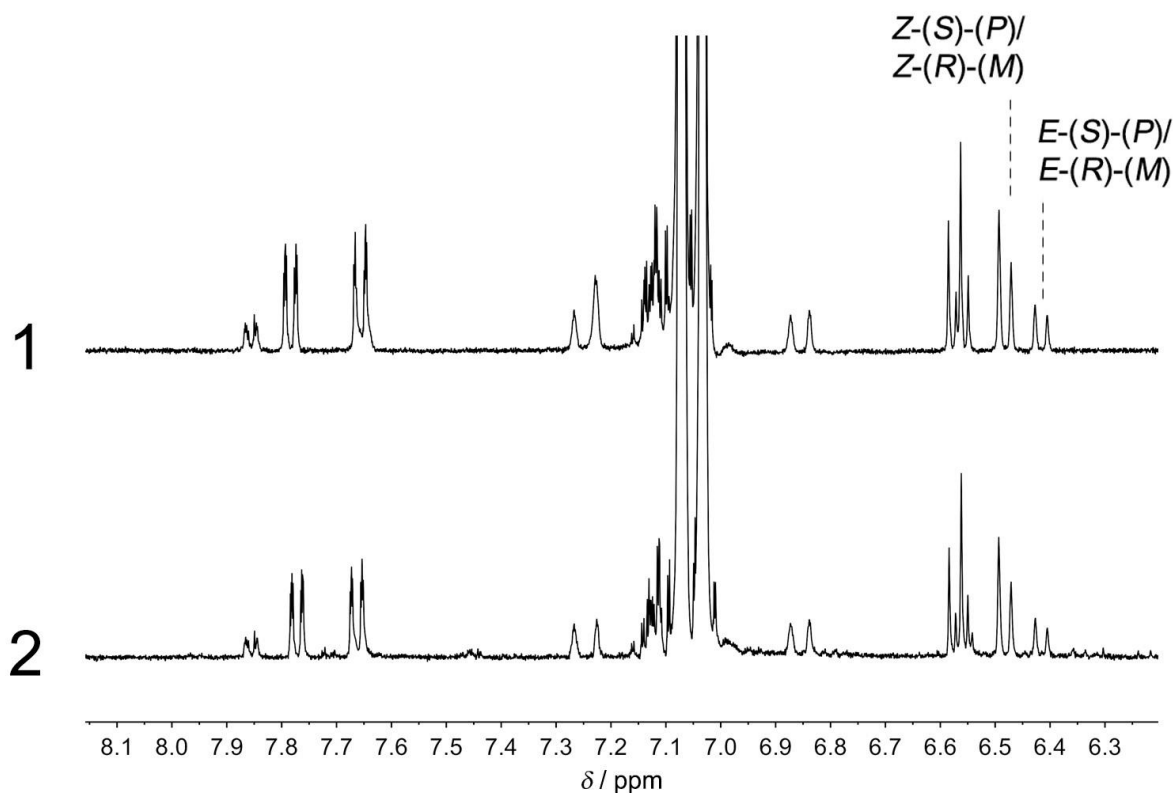


Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, 27 °C) von **1**, die die Verteilung von *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M) und *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomeren im Gleichgewicht zeigen. Es wurden 5,4 mM Lösungen des Motors **1** in Xylol- d_{10} verwendet. Aromatische Signale von **1**, die für die Signalintegration genutzt wurden, sind gezeigt. 73% der *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere und 27% der *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere wurden jeweils beobachtet. 1: ^1H -NMR-Spektrum nach Heizen einer Lösung aus reinen *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomeren für 23 h bei 130 °C gefolgt von Schockfrostern auf 0 °C. 2: ^1H -NMR-Spektrum nach Heizen einer Lösung aus 55% *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M) und 45% *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere für 23 h bei 130 °C gefolgt von Schockfrostern auf 0 °C. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Wenn man die Änderung der Gibbs'schen freien Energie und der Gleichgewichtskonstante in $-\Delta G^\circ = R \cdot T \cdot \ln K$ in Relation setzt, lassen sich für oben genannte Beobachtungen eine Energiedifferenz von $0,81 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zwischen den *Z*- und *E*-Diastereomerenpaaren berechnen.

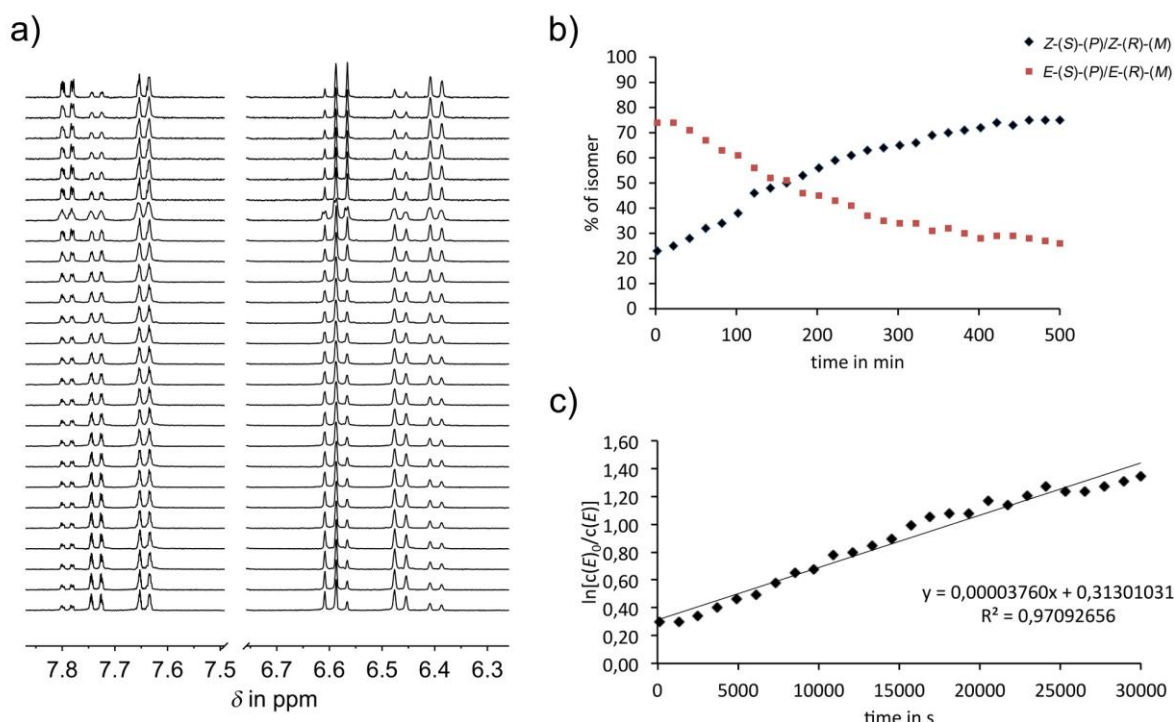


Abbildung 28: Bei erhöhten Temperaturen wandeln sich die *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere des molekularen Motors **1** in *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere um. a) ¹H-NMR-Spektren (9,5 mM in Toluol-*d*₈, 400 MHz, 100 °C) aufgenommen während der thermischen Umwandlung der *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere in die *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere im Dunkeln bei 100 °C. Die Spektren wurden in Zeitintervallen von 20 min über 8,3 h aufgenommen. Die aromatischen Signale, die für die kinetische Analyse integriert wurden, werden gezeigt. b) ¹H-NMR Analyse der Kinetik der thermischen Isomerisierung einer 9,5 mM Lösung von Motor **1** in Toluol-*d*₈ bei 100 °C vom *E*- in den *Z*-Zustand. Startpunkt ist eine Mischung aus *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)- und *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomeren im Verhältnis 25 : 75. Das umgekehrte Verhältnis wird erhalten, nachdem die Lösung 8,3 h auf 100 °C erhitzt wurde. c) Die Analyse der ¹H-NMR-Daten ergibt eine Kinetik 1. Ordnung. Die Steigung der linearen Auftragung (die Formel der linearen Regression ist im Diagramm wiedergegeben) ergibt die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung $k_{(\text{therm.}E \rightarrow Z)} = 0,000038 \text{ s}^{-1}$ bei der angegebenen Temperatur. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Über ¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen wurden die Änderung der Verhältnisse einer Mischung aus *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)- und *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomeren (9,5 mM in Toluol-*d*₈) bei 100 °C beobachtet. Startpunkt für die Isomerisierung vom *E*- in den *Z*-Zustand ist eine Mischung aus *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)- und *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomeren im Verhältnis 25 : 75. Das umgekehrte Verhältnis wird erhalten, nachdem die Lösung 8,3 h auf 100 °C erhitzt wurde. Mit einer Kinetik erster Ordnung für die thermische Isomerisierung von *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M) in die korrespondierenden *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere ergibt sich für diesen Prozess eine Energiebarriere von 29,54 kcal·mol⁻¹ (siehe Abbildung 28). Mit dieser thermischen Stabilität ergibt sich für die metastabilen *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere bei 25 °C eine Halbwertszeit von

16 Jahren. Daher war es möglich die zwei *Z*- und *E*-Diastereomere mit herkömmlicher Säulenchromatographie zu trennen und einzeln zu untersuchen. Die zwei getrennten Spezies konnten jeweils durch ein NOESY-Experiment direkt den entsprechenden Diastereomeren zugeordnet werden, da spezifische Kreuzsignale zwischen dem Thioindigo- und Stilbenteil beobachtet werden konnten. Zusätzlich bestätigte eine Kristallstrukturanalyse die Annahme für die Molekülkonstitution in Lösung.

5.2.1 Konformationsanalyse des Motors 1 anhand von Kristallstrukturen

Die Kristallstruktur der *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomere repräsentiert das thermodynamische Minimum von Motor 1. Die Struktur des *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer ist in Abbildung 29 zu sehen. In der Kristallstruktur von enantiomerenreinem *Z*-(*R*)-(*M*)-Isomer, die von *Monika Schildhauer* bereitgestellt wurde, wird das exakte Spiegelbild des *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer reproduziert (Abbildung 29).

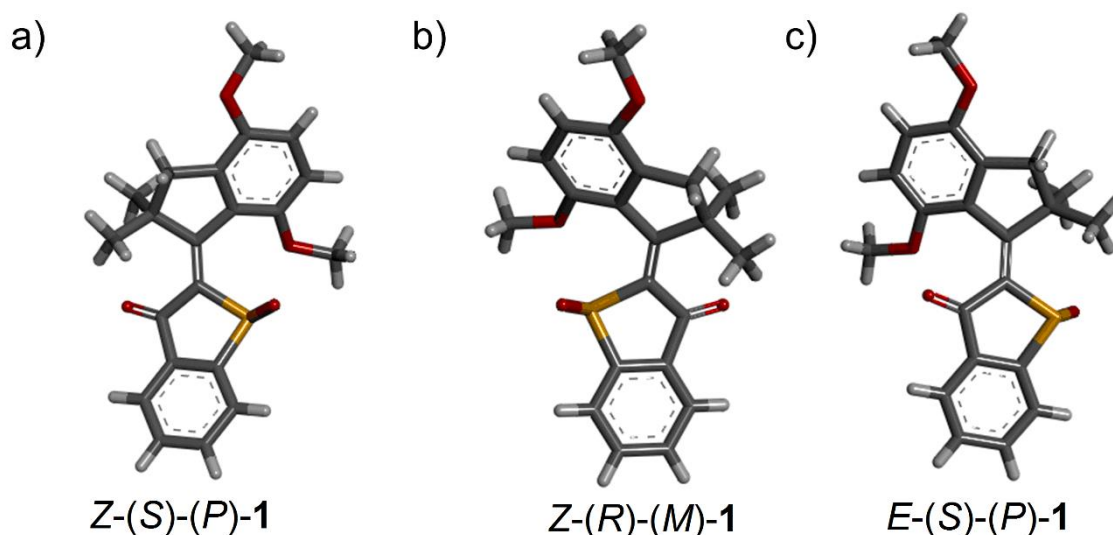
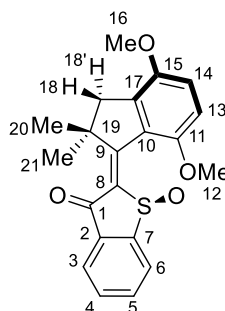


Abbildung 29: Kristallstrukturen von Motor 1. (a) Kristallstruktur des Racemates *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*), nur das *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer wird gezeigt. (b) Kristallstruktur des enantiomerenreinen *Z*-(*R*)-(*M*)-Isomers. (c) Kristallstruktur des Racemates *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*), nur das *E*-(*R*)-(*M*)-Isomer wird gezeigt.

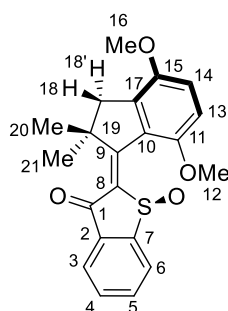
In allen Kristallstrukturen sind die Substituenten an der Doppelbindung aus der Planarität gedreht, was zu einer helikalen Anordnung führt. Der methoxysubstituierte Aromat des ringfusionierten Stilbenteils ist bei *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomeren hinter den Sulfoxid-Sauerstoff orientiert, bei den *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomeren hinter den Carbonylsauerstoff. Die ermittelten Daten aus der Kristallstrukturanalyse sind im Folgenden dargestellt (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Vergleich der experimentell erhaltenen Kristallstrukturdaten mit berechneten Daten (DFT MPW1K mit 631+G(d,p) Basissatz) von Motor 1.



| Bindungslängen in Å | <i>Z</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)/ <i>Z</i> -(<i>R</i>)-(<i>M</i>) | | <i>E</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>) | |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|--------|
| | exp. | calc. | exp. | calc. |
| S-O | 1,494/1,490 | 1,495 | 1,487 | 1,498 |
| C(8)-C(9) | 1,358/1,356 | 1,353 | 1,351 | 1,350 |
| C(1)-O(carbonyl) | 1,224/1,210 | 1,212 | 1,220 | 1,208 |
| Bindungswinkel | <i>Z</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)/ <i>Z</i> -(<i>R</i>)-(<i>M</i>) | | <i>E</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>) | |
| | exp. | calc. | exp. | calc. |
| C(2)-C(1)-C(8) | 110,2°/109,8° | 109,9° | 109,7° | 109,5° |
| C(1)-C(8)-S | 109,0°/109,8° | 109,4° | 110,7° | 110,5° |
| C(7)-S-C(8) | 89,0°/89,7° | 89,3° | 89,9° | 89,9° |
| S-C(8)-C(9) | 123,0°/122,0° | 123,1° | 122,0° | 122,1° |
| C(8)-C(9)-C(10) | 128,0°/127,8° | 127,6° | 126,8° | 126,1° |
| C(10)-C(9)-C(19) | 106,6°/106,4° | 106,5° | 105,6° | 106,2° |
| C(9)-C(19)-C(18) | 102,5°/103,5° | 102,5° | 101,4° | 101,2° |
| C(19)-C(18)-C(17) | 104,6°/105,0° | 104,6° | 103,9° | 103,8° |

Tabelle 9: Vergleich der experimentell erhaltenen Kristallstrukturdaten mit berechneten Daten (DFT MPW1K mit 631+G(d,p) Basissatz) von Motor **1**.



| Diederwinkel | <i>Z</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)/ <i>Z</i> -(<i>R</i>)-(<i>M</i>) | | <i>E</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>) | |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------|---------|
| | exp. | calc. | exp. | calc. |
| C(7)-C(8)-S-O(S) | 108,9°/110,2° | -110,5° | 110,5° | -111,2° |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | 24,5°/22,7° | 25,1° | 33,3° | 30,8° |
| S-C(8)-C(9)-C(10) | 12,4°/14,3° | 14,7° | 171,7° | -167,8° |
| C(2)-C(1)-C(8)- O(Carbonyl) | 176,1°/178,1° | 177,1° | 174,2° | 175,2° |
| O(Carbonyl)-C(1)-C(8)- C(9) | 30,8°/23,0° | 27,4° | 11,2° | 17,1° |
| C(9)-C(19)-C(18)-H18 | 96,8°/99,5° | -95,4° | -90,2° | -90,5° |
| C(9)-C(19)-C(18)-H18' | 142,1°/139,7° | 145,4° | 148,4° | 150,0° |
| C(20)-C(19)-C(18)-H18 | 148,7°/145,1° | 149,4° | 155,7° | 154,4° |
| C(21)-C(19)-C(18)-H18 | 27,4°/23,2° | 28,6° | 35,4° | 33,6° |
| C(20)-C(19)-C(18)-H18' | 27,7°/24,4° | 30,2° | 34,3° | 35,0° |
| C(21)-C(19)-C(18)-H18' | 93,6°/97,6° | -90,6° | -86,0° | -85,9° |

| Abstände in Å | <i>Z</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)/ <i>Z</i> -(<i>R</i>)-(<i>M</i>) | | <i>E</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>) | |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
| | exp. | ber. | exp. | ber. |
| C(21)-H(3) | 4,912/5,107 | 4,915 | - | - |
| C(12)-H(6) | 5,571/5,491 | 5,664 | - | - |
| C(21)-H(6) | - | - | 5,807 | 5,892 |
| C(12)-H(3) | - | - | 5,071 | 4,569 |

Die helikale Windung wird durch die sterische Abstoßung zwischen den Substituenten des Stilbenteils und des Thioindigoteils hervorgerufen, was zu einem Diederwinkel C(Carbonyl)C=CC(Ar) von 12,4° im *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer führt. Dieser Wert ist wesentlich größer

als derjenige, der in sterisch ungehinderten HTIs beobachtet wird.^{1a} Die Bindungslänge der zentralen Doppelbindung beträgt 1,358 Å und ist nur wenig länger im Vergleich zu planaren HTIs.

5.2.2 Konformationsanalyse des Motors **1** in Lösung

In Lösung stehen weit weniger Strukturinformationen bereit, doch lassen sich einige Details aus der NMR-Spektroskopie ableiten.

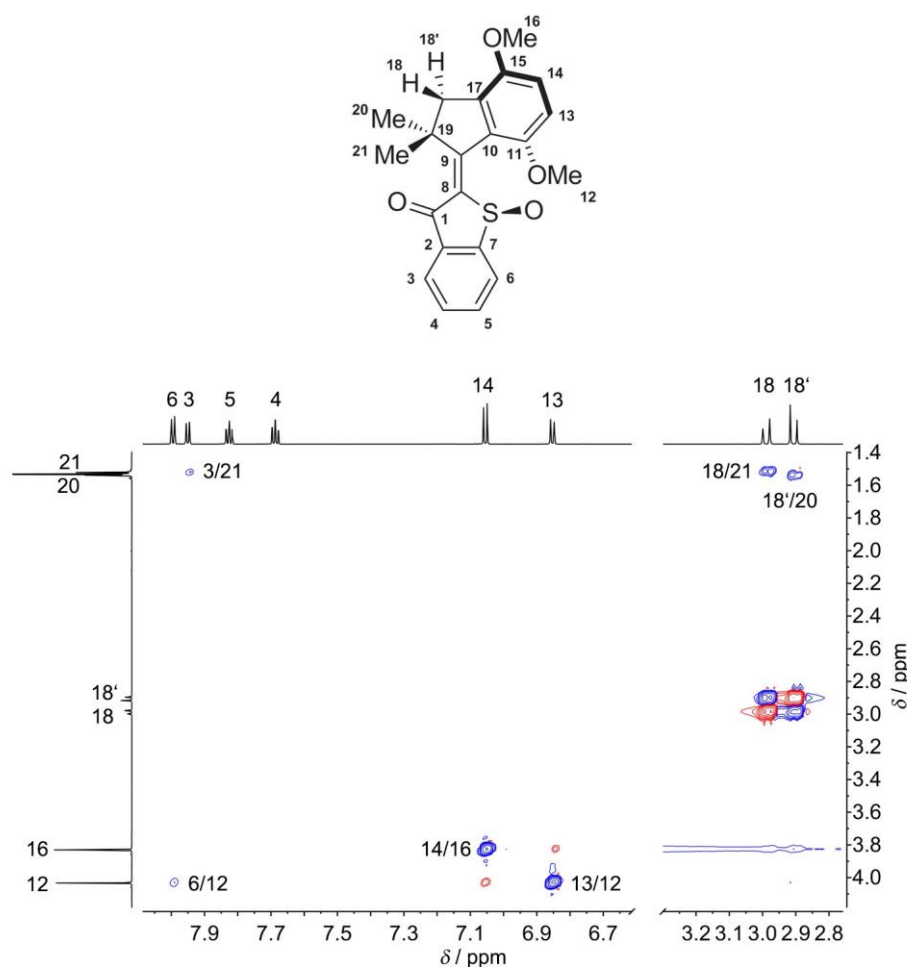


Abbildung 30: NOESY-NMR-Spektrum der *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomere von Motor **1** (CD₂Cl₂, 800 MHz, 27 °C, 3,6 s Mischzeit) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur des *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomers. Spezifische Kreuzsignale sprechen für die *Z*-Konfiguration der Doppelbindung. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Durch das NOESY NMR-Spektrum (siehe Abbildung 30) wurde es nicht nur ermöglicht die *Z*-Konfiguration der Doppelbindung zu bestätigen, sondern auch die relativen Abstände zwischen den Protonen des Thioindigoteils und den Methyl- bzw. Methoxygruppen des

Stilbenteils zu erhalten. Auf Basis der relativen Signalintensitäten wurde der kürzeste H-H Abstand zwischen dem Thioindigo- und dem Stilbenteil für eine Methylgruppe und ein aromatisches Proton in *ortho*-Position zur Carbonylgruppe gefunden (siehe Abbildung 30, Signal 3/21). Auf der anderen Seite der Doppelbindung ist die Methoxygruppe hinter dem Sulfoxid etwas weiter entfernt, trotzdem konnte ein NOE zum Proton in *ortho*-Position zum Schwefelatom beobachtet werden (siehe Abbildung 30, Signal 6/12). Die zweite Methylgruppe zeigt kein NOE zu den Protonen des Thioindigoteils. Die relative Abfolge der Abstände wurde durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt, bei der die Methylgruppe, die in die Richtung des Schwefelatoms zeigt, dem Thioindigoteil am nächsten ist, gefolgt von der vorher erwähnten Methoxygruppe. Die zweite Methylgruppe zeigt den drittkürzesten Abstand zum Thioindigoteil. Beide Methoxygruppen zeigen zusätzlich starke NOE-Kopplungen zu den benachbarten aromatischen Protonen des Stilbenteils, aber keine NOE-Kopplungen zum aliphatischen CH₂. Dieser Befund stimmt gut mit der Konformation aus der Kristallstruktur überein, bei der beide Methoxygruppen auf aromatische Protonen des Stilbenteils zeigen.

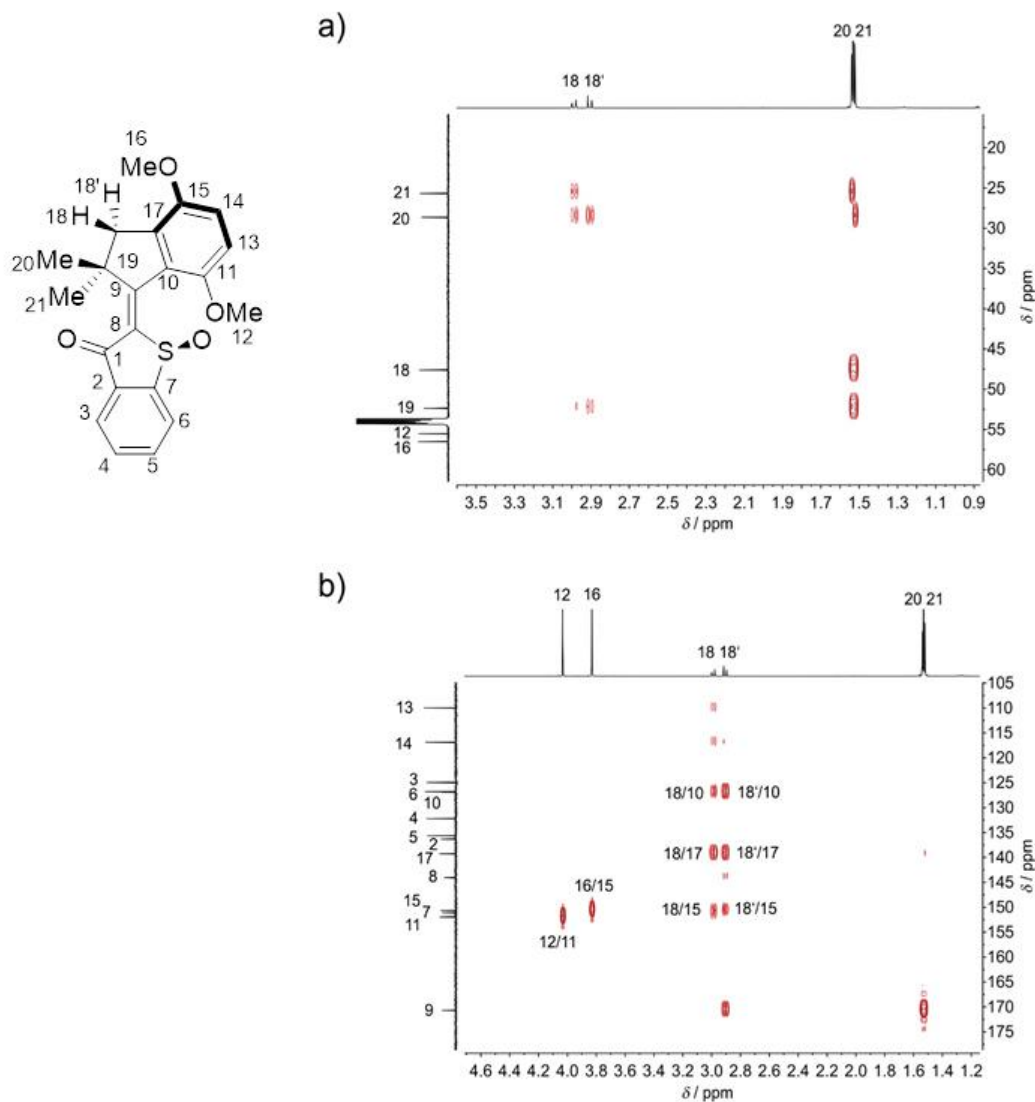


Abbildung 31: HMBC-NMR-Spektrum der *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomere von Motor **1** (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 27 °C) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur von *Z*-(*S*)-(*P*). a) Bereich der aliphatischen Signale des Spektrums. Das Kreuzsignal zwischen dem Proton 18' und dem Kohlenstoff 21 ist nicht zu sehen, da der Diederwinkel von $\text{C}(21)\text{-C}(19)\text{-C}(18)\text{-H}(18')$ nahe an $90,0^\circ$ ist, ähnlich der $93,5^\circ$ dieses Winkels, der in der Kristallstruktur von *Z*-(*S*)-(*P*)-**1** beobachtet wurde. b) Bereich der aliphatisch-aromatischen Signale des Spektrums. Das Kreuzsignal zwischen Proton 18 und Kohlenstoff 9 wird nicht beobachtet, da der Diederwinkel von $\text{C}(9)\text{-C}(19)\text{-C}(18)\text{-H}(18)$ nahe an $90,0^\circ$ ist, ähnlich den $96,6^\circ$ dieses Winkels, der in der Kristallstruktur von *Z*-(*S*)-(*P*)-**1** beobachtet wurde. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, *6*, 8406.⁴²

Die *Karplus*-Analyse der Kreuzsignale im aliphatischen Bereich des HMBC-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 31) zeigte, dass die Konformation des Fünfringes des Stilbenteils sehr ähnlich derer ist, die auch im kristallinen Zustand beobachtet wurde. Zwei HMBC Signale konnten nicht beobachtet werden, da in Lösung zwischen den korrespondierenden Protonen und

Kohlenstoffatomen wahrscheinlich Diederwinkel von $90,0^\circ$ auftreten. Diederwinkel von $93,6^\circ$ und $96,8^\circ$ wurden zwischen Atomen 9/18 in der Kristallstruktur gefunden. Aus dieser qualitativen NMR-Analyse erschließt sich, dass die Konformationen von *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-**1** in Lösung äußerst ähnlich zu derjenigen im Kristall sind. Unter den metastabilen Formen des Motors **1** sind die *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere die stabilsten Konformation. Die Kristallstruktur des *E*-(*S*)-(P)-Isomers wird in Abbildung 29 gezeigt. Die Geometrie ist mit einem Diederwinkel C(Carbonyl)C=CC(Ar) von $16,2^\circ$ helikal. Die zwei Methylgruppen des Fünfringes am Stilbenteil sind durch das Sauerstoffatom der Sulfoxidgruppe geteilt. Gleichzeitig orientiert sich der Aromat des Stilbenteils auf die gleiche Seite wie der Sulfoxidsauerstoff. Eine NMR-Analyse, die auf die gleiche Art und Weise wie bei den *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomeren durchgeführt wurde, zeigt ebenfalls eine starke Übereinstimmung zwischen der Konformation von *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-**1** in Lösung und der im Kristall.

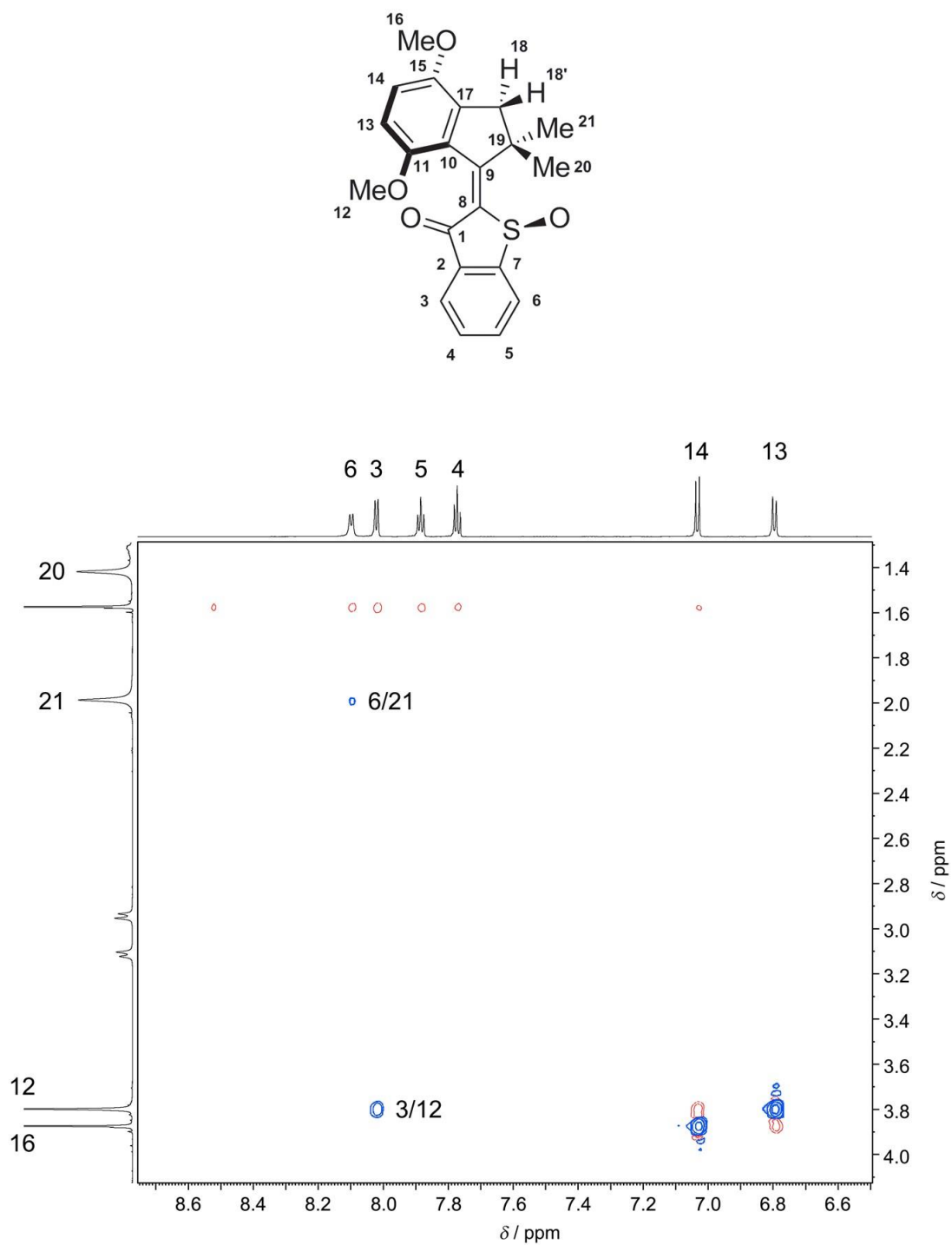


Abbildung 32: NOESY-NMR-Spektrum der *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomere von Motor **1** (CD₂Cl₂, 800 MHz, 27 °C, 3,6 s mixing time) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur von *E*-(*S*)-(*P*). Das schwache Kreuzsignal zwischen 3/12 liefert einen Hinweis auf die *E*-Konfiguration der Doppelbindung. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Durch das NOESY-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 32) wurde es ermöglicht die *E*-Konfiguration der Doppelbindung zu bestätigen. Auch die relativen Abstände zwischen den Protonen des Thioindigoteils und den Methyl- bzw. Methoxygruppen des Stilbenteils konnten erhalten werden. Auf Basis der relativen Signalintensitäten wurde der kürzeste H-H Abstand zwischen dem Thioindigo- und dem Stilbenteil für eine Methoxygruppe und einem aromatischen Proton in *ortho*-Position zum Carbonyl ermittelt. Auf der anderen Seite der Doppelbindung konnte ein NOE einer Methylgruppe und einem aromatischen Proton in *ortho*-Position zum Schwefelsulfoxid gefunden. Die zweite Methylgruppe zeigt kein NOE zu den Protonen des Thioindigoteils. Die relative Abfolge findet sich in der Kristallstruktur wieder, bei der die Methoxygruppe dem Thioindigoteil am nächsten ist (siehe Abbildung 32, Signal 3/12), gefolgt von der vorher erwähnten Methylgruppe. Die zweite Methylgruppe zeigt den drittkürzesten Abstand zum Thioindigoteil. Beide Methoxygruppen zeigen zusätzlich starken NOE zu den benachbarten aromatischen Protonen des Stilbenteils, aber keinen NOE zum aliphatischen CH₂. Dieser Befund stimmt gut mit der Konformation in der Kristallstruktur überein, bei der beide Methoxygruppen auf aromatische Protonen des Stilbenteils zeigen. Die Analyse der Karplus Kreuzsignale des aliphatischen Teils des HMBC-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 33) zeigte, dass die Konformation des Fünfringes des Stilbenteils ähnlich derer ist, die auch im kristallinen Zustand beobachtet wurde.

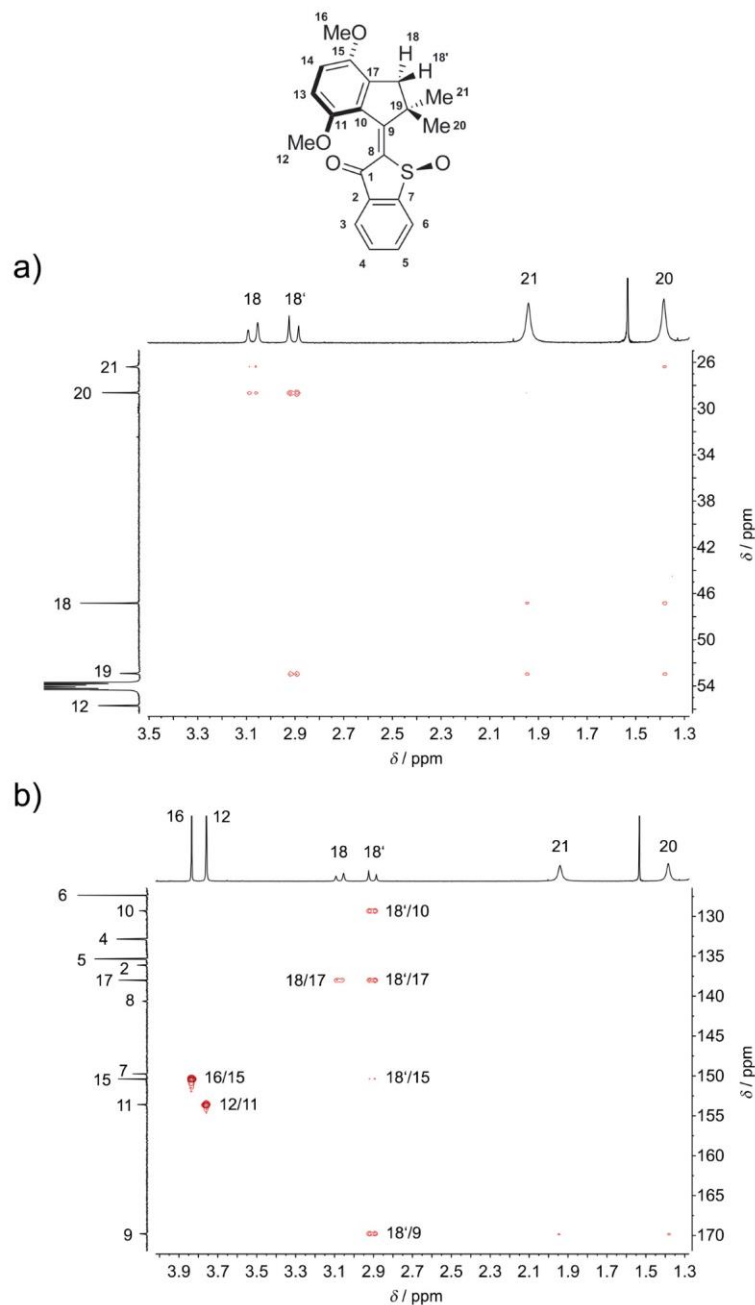


Abbildung 33:

HMBC-NMR-Spektrum der *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere von Motor **1** (CD₂Cl₂, 600 MHz, 27 °C) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur von *E*-(*S*)-(P). a) Bereich der aliphatischen Signale des Spektrums. Das Kreuzsignal zwischen dem Proton 18' und dem Kohlenstoff 21 sind nicht zu sehen, da der Diederwinkel von C(21)-C(19)C(18)-H(18') nahe an 90,0° ist, ähnlich der 86,0° dieses Winkels, die in der Kristallstruktur *E*-(*S*)-(P)-**1** beobachtet wurde. b) Bereich der aliphatisch-aromatischen Signale des Spektrums. Die Kreuzsignale zwischen Proton 18 und Kohlenstoff 9, Proton 18 und Kohlenstoff 15 und zwischen Proton 18 und Kohlenstoff 10 können nicht gesehen werden, da die Diederwinkel von C(9)-C(19)-C(18)-H(18), C(15)-C(17)-C(18)-H(18) und C(10)-C(17)-C(18)-H(18) nahe an 90,0° sind, ähnlich den 90,2°, 79,7 und 102,5° der korrespondierenden Winkel, die in der Kristallstruktur von *E*-(*S*)-(P)-**1** beobachtet wurden. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, *6*, 8406.⁴²

Drei HMBC Signale konnten nicht beobachtet werden, da in Lösung zwischen den korrespondierenden Protonen und Kohlenstoffatomen wahrscheinlich Diederwinkel von $90,0^\circ$ auftreten. Diederwinkel von $90,2^\circ$, $79,7^\circ$ und $102,5^\circ$ wurden zwischen den 18/9, 18/15 und 18/10 Atomen konnten in der Kristallstruktur beobachtet werden. Damit wird die These gestützt, dass das Molekül in Lösung sehr ähnlich wie in der Kristallstruktur vorliegt.

5.3 Photophysikalische Eigenschaften

Eine zentrale Eigenschaft von einem Photoschalter ist Photochromizität. Diese ist z.B. bei Azobenzolen¹² stark ausgeprägt, bei HTI-Derivaten überlagern sich die Absorptionsspektren der Photoisomere meist stark und die Absorptionen der einzelnen Isomere zeigen nur geringe Unterschiede von wenigen nm.^{1b} Daher ist es bei molekularen Motoren auf HTI-Basis wichtig genau über diese Eigenschaften bescheid zu wissen, damit einerseits der Betrieb des molekularen Motors energieökonomisch ausgeführt wird und andererseits die einzelnen Isomere spektroskopisch identifiziert werden können. Für spektroskopische Untersuchungen eignet sich für Photoschalter die UV/Vis-Spektroskopie und bei speziellen molekularen Motoren auch CD-Spektroskopie.

5.3.1 Analyse der UV/Vis Spektren

Von Verbindung **1** konnten zwei isomere Formen bei Raumtemperatur durch Säulenchromatographie getrennt werden. Den beiden Säulenfraktionen konnte nach einer Kristallstrukturanalyse sowie NMR-spektroskopischen Analysen die jeweiligen *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)- bzw. *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomere zugewiesen werden. Das ¹H-NMR-Spektrum, wie exemplarisch für *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*) in Abbildung 34 dargestellt, des gleichen Kristallansatzes zeigte eine einzige Spezies in Lösung.

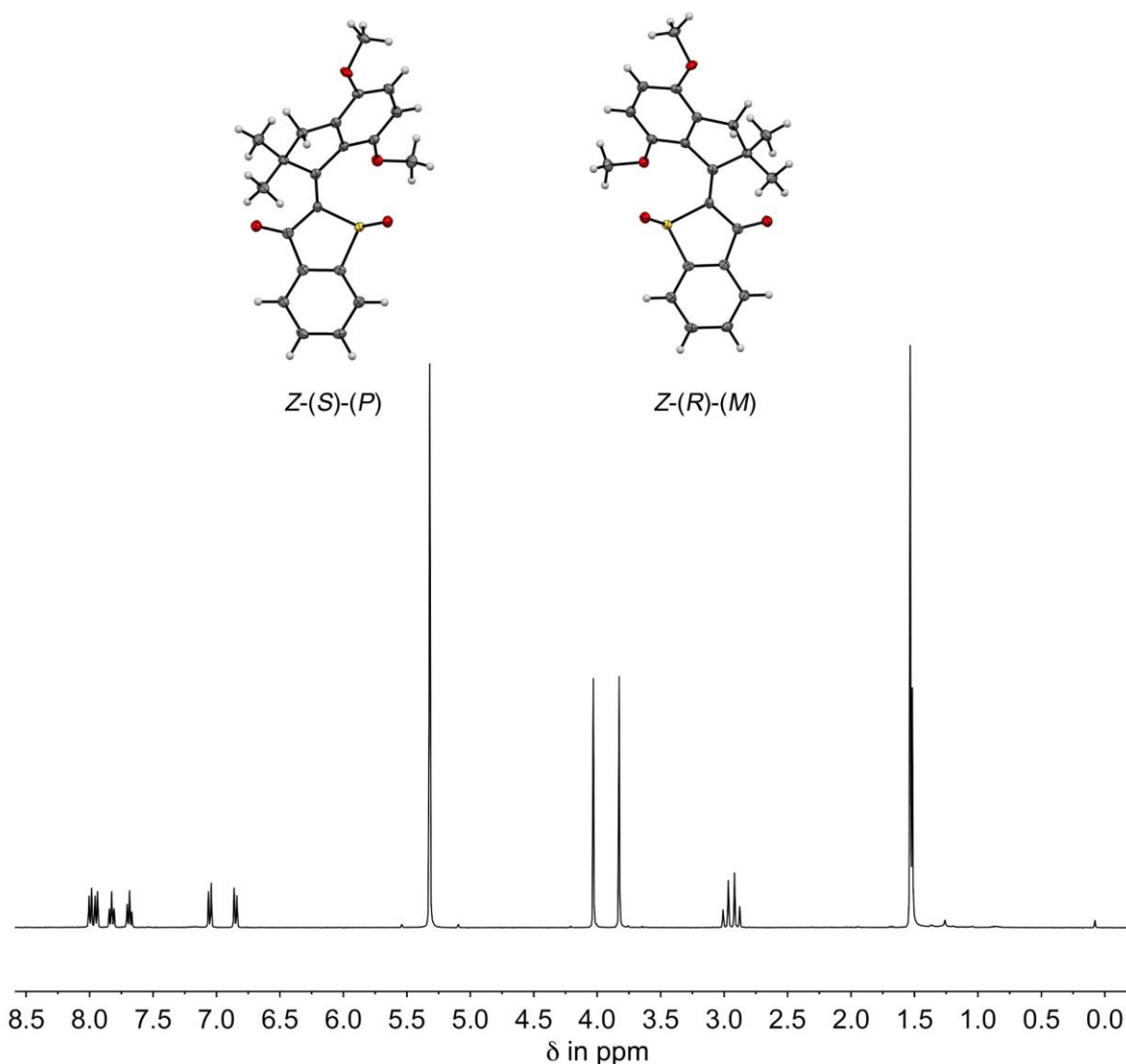


Abbildung 34: Kristallstrukturen der Racemate *Z-(S)-(P)* und *Z-(R)-(M)* des Motors **1** und das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 27 °C). Die Daten stammen jeweils aus dem gleichen Kristallansatz. Es wurden ausschließlich Signale einer Spezies beobachtet, so dass diese direkt den *Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)*-Isomeren zugeordnet wurden. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Aus diesen isomerenreinen Kristallansätzen wurden Absorptionsspektren in CD_2Cl_2 aufgenommen. Dadurch war es möglich den *Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)*-bzw. den *E-(S)-(P)/E-(R)-(M)*-Isomeren neben NMR-Signalen und auch ein UV/Vis-Spektrum direkt zuzuordnen.

Das Absorptionsverhalten des Motor **1** zeigt eine hypsochrome Verschiebung der Absorption für das *Z*-Isomer (bis zu 470 nm) und eine bathochrome Verschiebung der Absorption für das *E*-Isomer (bis zu 505 nm) und ähnelt dem Absorptionsverhalten von herkömmlichen HTIs (siehe Abbildung 35).^{1b}

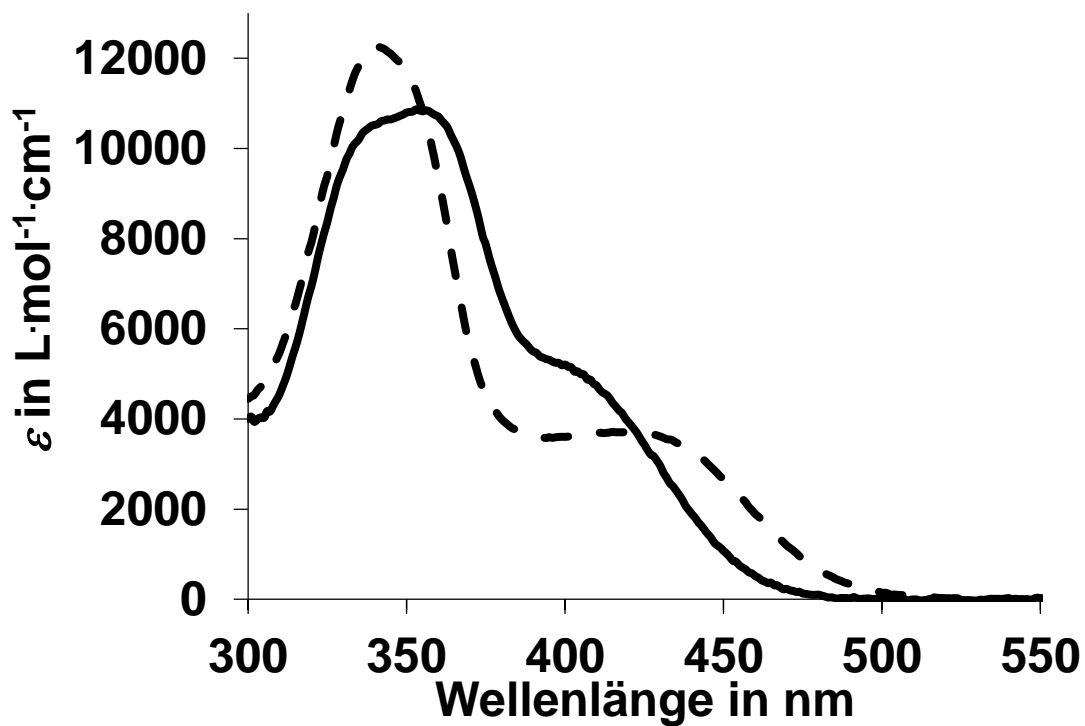
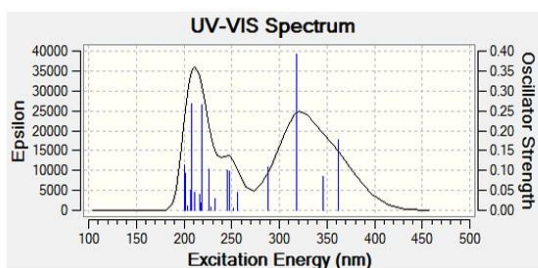


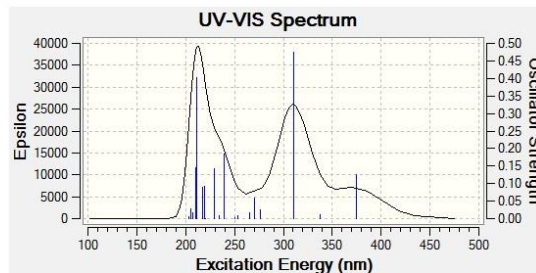
Abbildung 35: Gemessene Extinktionskoeffizienten ε für die *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere (durchgezogene Linie) und *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere (gestrichelte Linie) von Motor **1** in CH_2Cl_2 .

Stefan Thumser berechnete theoretische Extinktionskoeffizienten von Motor **1** in CH_2Cl_2 auf dem Theorielevel MPW1K mit einem 6-311++G(d,p) Basissatz (siehe Abbildung 36).

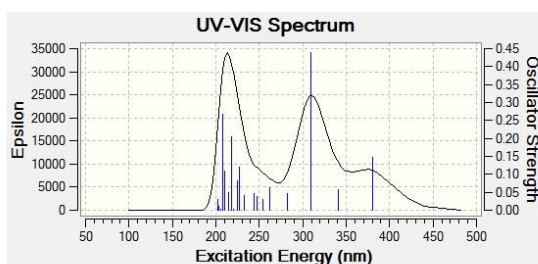
1



2



3



4

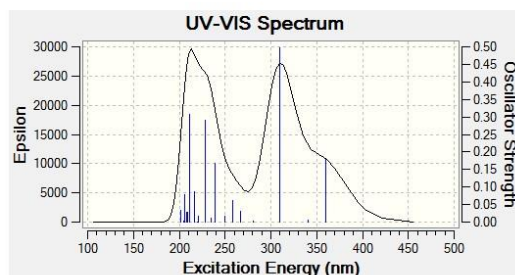


Abbildung 36:

Theoretische Extinktionskoeffizienten von Motor **1** in CH_2Cl_2 berechnet auf dem Theorielevel MPW1K mit einem 6-311++G(d,p) Basissatz. 1: *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer von Motor **1**. HOMO–1 zu LUMO ist der Hauptübergang für den langwelligeren Bereich des Spektrums. 2: *E*-(*S*)-(*M*)-Isomer von Motor **1**. 3: *E*-(*S*)-(*P*)-Isomer von Motor **1**. HOMO zu LUMO ist der Hauptübergang für den langwelligeren Bereich des Spektrums. 4: *Z*-(*S*)-(*M*)-Isomer von Motor **1**. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Die Formen der berechneten Extinktionskoeffizienten stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Daten für *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*) bzw. *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*) überein. Die Absorptionen sind jedoch um ca. 50 nm hypsochrom verschoben.

5.3.2 Analyse der CD-Spektren

Um die ausgeprägte chirale Information in den Isomeren von Motor **1** untersuchen zu können, mussten dessen Enantiomere getrennt werden. Dies gelang über chirale präparative HPLC. Sowohl (*S*)- als auch (*R*)-Enantiomer des Motors **1** sind thermisch und auch bei Belichtung stabil. Die Trennung aller bei Raumtemperatur stabilen Enantiomere und deren weitere Untersuchung wurden von *Monika Schildhauer* durchgeführt.

5.3.3 Isomerisierungsverhalten des Motors **1**

Wenn eine Lösung aus Motor **1** in CD₂Cl₂ mit Licht der Wellenlänge 405 nm bei 23 °C bestrahlt, wird ein Photostationärer Zustand (PSS) mit 22% *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)- und 78% *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomeren errichtet. Dieser wird durch Integration von korrespondierenden Signalen im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Die Belichtung mit Licht der Wellenlänge 490 nm führt zu einem PSS von 83% *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)- und 17% *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomeren. Die Quantenausbeute für die Photoisomerisation bei Raumtemperatur ist für die *Z* nach *E* Isomerisierung 30%, für die *E* nach *Z* Isomerisierung 12%. Somit existieren bei 23 °C nur zwei verschiedene Diastereomere, die bei Belichtung beobachtet werden können (siehe Abbildung 37).

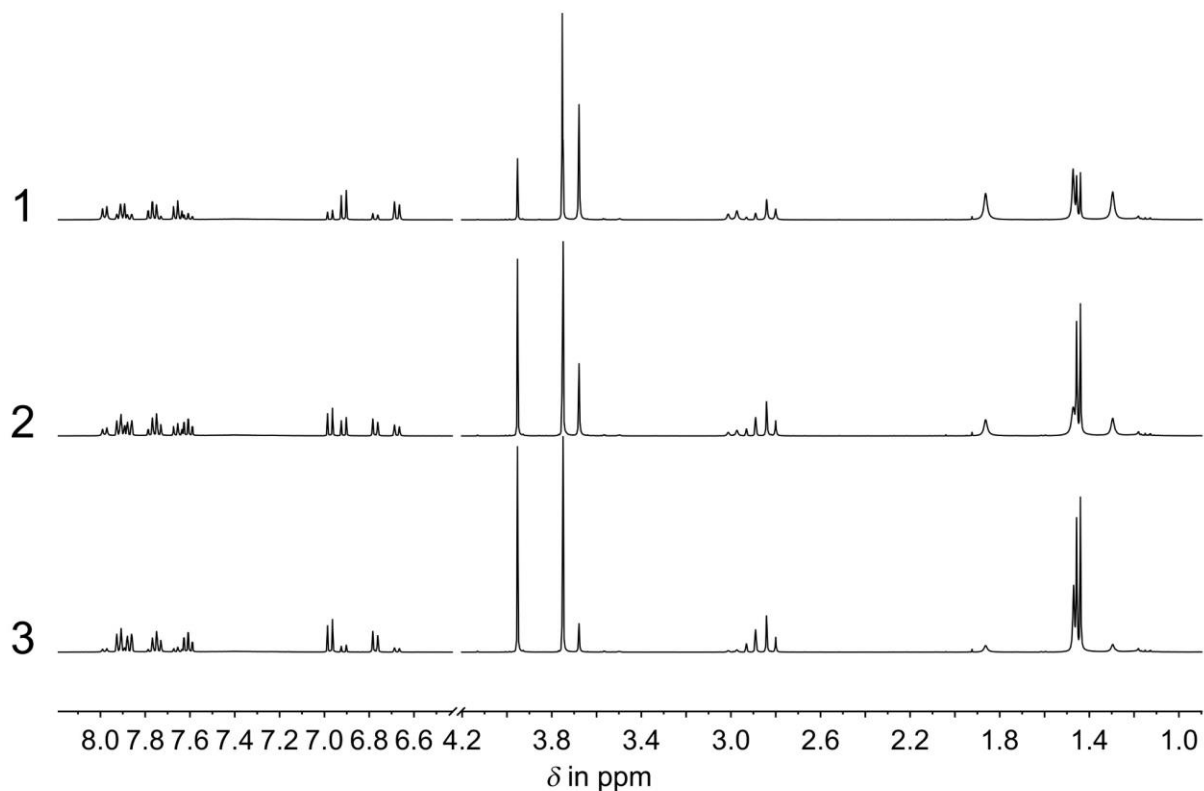


Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 27 °C) von Motor **1** zeigen die Isomerenverhältnisse nach Bestrahlung bei 23 °C. 1: PSS nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm. Das Isomerenverhältnis ist $Z\text{-}(S)\text{-}(P)/Z\text{-}(R)\text{-}(M) : E\text{-}(S)\text{-}(P)/E\text{-}(R)\text{-}(M) = 22 : 78$. 2: PSS nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 460 nm. Das Isomerenverhältnis ist $Z\text{-}(S)\text{-}(P)/Z\text{-}(R)\text{-}(M) : E\text{-}(S)\text{-}(P)/E\text{-}(R)\text{-}(M) = 58 : 42$. 3: PSS nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 490 nm. Das Isomerenverhältnis ist $Z\text{-}(S)\text{-}(P)/Z\text{-}(R)\text{-}(M) : E\text{-}(S)\text{-}(P)/E\text{-}(R)\text{-}(M) = 83 : 17$. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Durch Bestrahlungsexperimente bei tiefen Temperaturen sollte der Isomerisierungsvorgang genauer untersucht werden. Durch das Abkühlen wurde das ^1H -NMR-Spektrum von $Z\text{-}(S)\text{-}(P)/Z\text{-}(R)\text{-}(M)$ -**1** nicht signifikant verändert, so dass die Signale identisch blieben (siehe Abbildung 38).

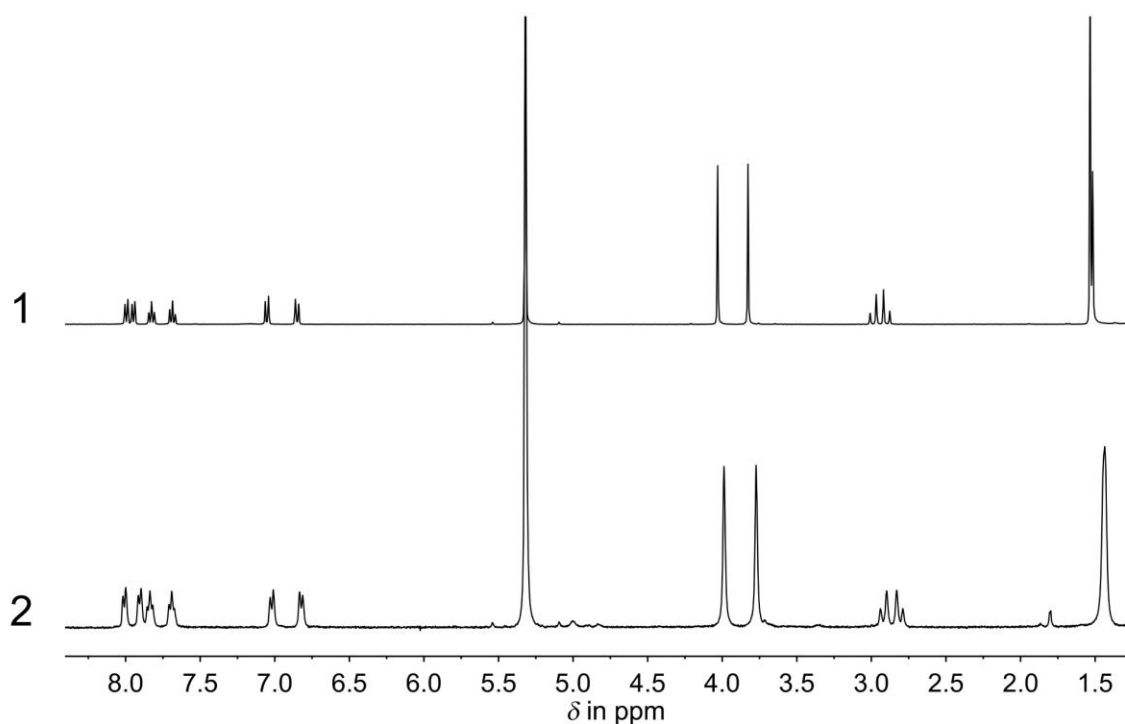


Abbildung 38: Das ^1H -NMR-Spektrum der *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomere von Motor **1** (CD_2Cl_2 , 400 MHz) zeigt, dass die chemischen Verschiebungen durch Temperatureffekte nur gering beeinflusst werden. Spektrum 1: *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomere von Motor **1** bei 22 °C. Spektrum 2: *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomere von Motor **1** bei -90 °C. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Durch Bestrahlen der Lösung bei -90 °C wurde es ermöglicht, den Isomerisierungsvorgang des Moleküls an der Doppelbindung detaillierter zu untersuchen (siehe Abbildung 39).

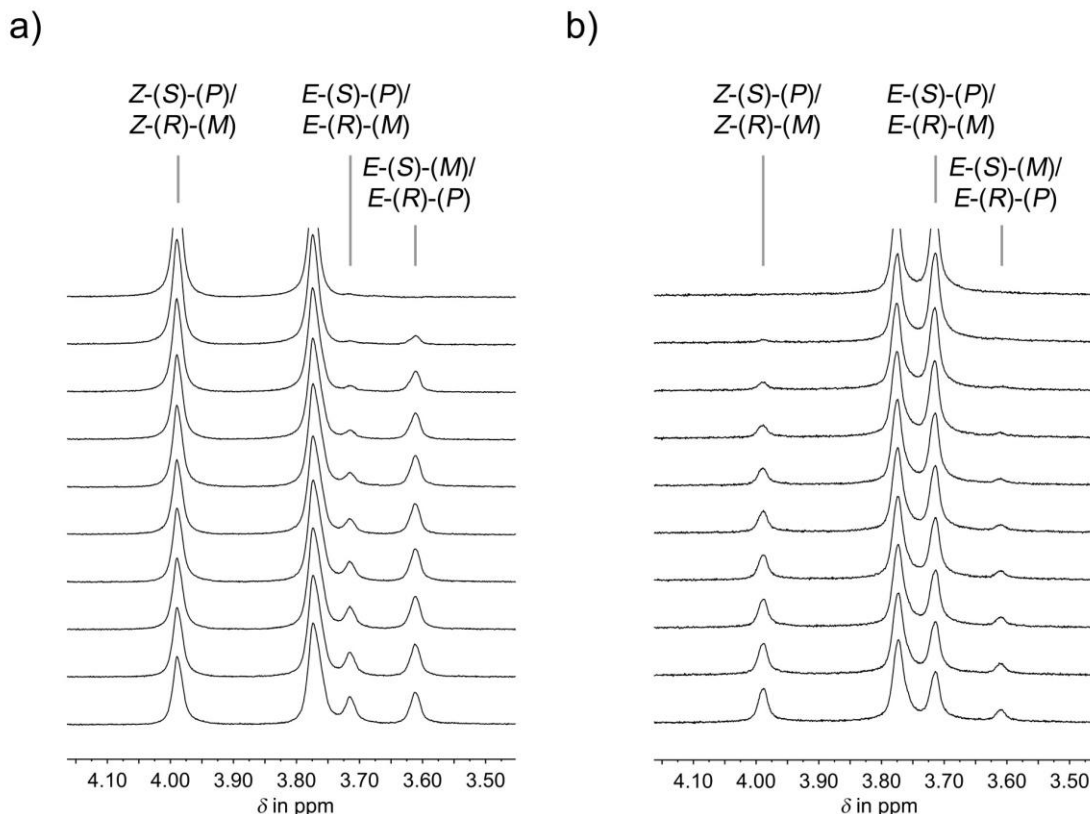


Abbildung 39: ^1H -NMR-Spektren des Motor **1** bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz). Gezeigt werden die Signale der Methoxygruppen. Alle Spektren sind auf die Intensität des Lösungsmittelsignals normalisiert. (a) Erhaltene Spekten nach Bestrahlung der $Z\text{-(S)-(P)/Z-(R)-(M)}$ -Isomere von Motor **1** mit Licht der Wellenlänge 460 nm (Spektren 1–3) und während der thermischen Isomerisierung des Intermediats $E\text{-(S)-(M)/E-(R)-(P)}$ (Spektren 4–6). 1: ^1H -NMR-Spektrum der $Z\text{-(S)-(P)/Z-(R)-(M)}$ -Isomere vor Bestrahlung. 2: Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 460 nm für 2 min. 3: Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 460 nm für 4 min ist der PSS erreicht. 4: Nach Erreichen des PSS wude das Licht für 2 min abgeschalten. 5: Nach Erreichen des PSS wude das Licht für 40 min abgeschalten. 6: Nach Erreichen des PSS wurde das Licht für 60 min abgeschalten. (b) Erhaltene Spekten nach Bestrahlung der $E\text{-(S)-(P)/E-(R)-(M)}$ -Isomere mit Licht der Wellenlänge 460 nm in 2 min Intervallen. Es wurden nur $Z\text{-(S)-(P)/Z-(R)-(M)}$ -Isomere und keine $E\text{-(S)-(M)/E-(R)-(P)}$ -Isomere beobachtet. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Wird eine Lösung von reinem $Z\text{-(S)-(P)/Z-(R)-(M)}$ -**1** in CD_2Cl_2 mit Licht der Wellenlänge 460 nm bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ bestrahlt, ergibt sich ein neuer Signalsatz mit einem Isomerenanteil von bis zu 45% (siehe Abbildung 40).

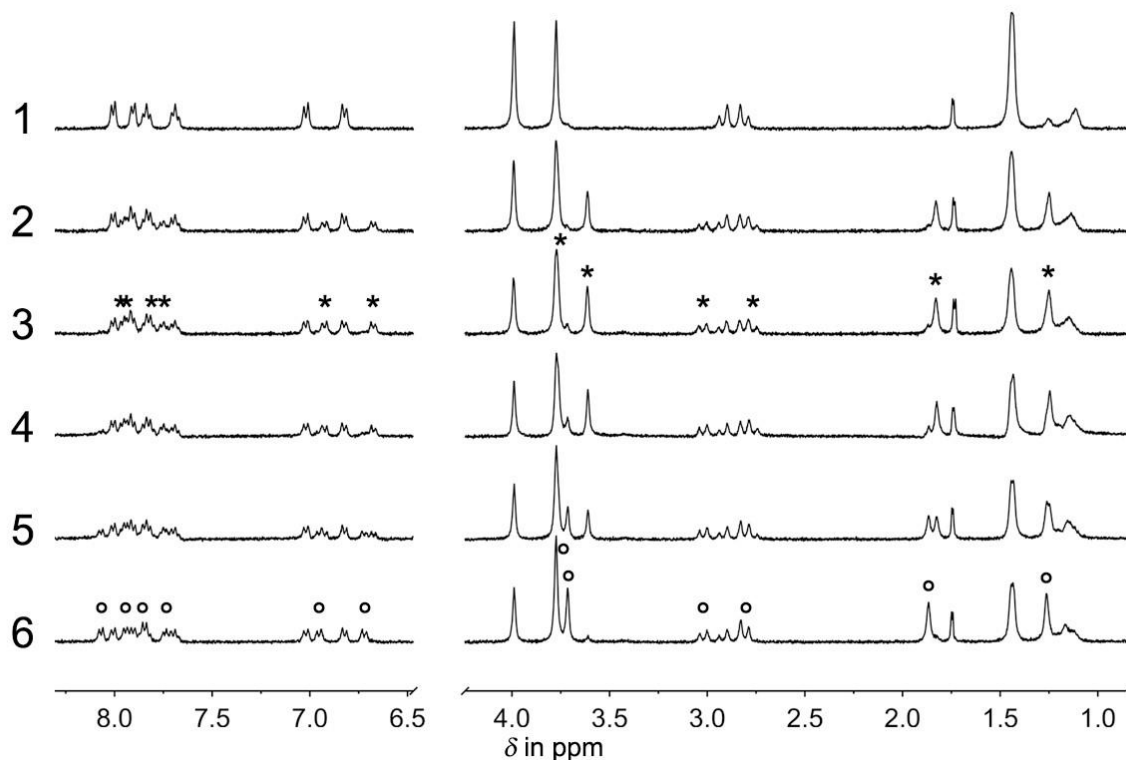


Abbildung 40: ^1H -NMR-Spektren aufgenommen bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz). Die Spektren wurden aufgenommen, während eine 1,25 mM Lösung von *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomeren von Motor **1** mit einer Hochleistungsdiode der Wellenlänge 460 nm bestrahlt wurde (Spektren 1-3). Außerdem wird die thermische Isomerisierung des *E*-(*S*)-(*M*)/*E*-(*R*)-(*P*)- Intermediats (Spektren 4-6) gezeigt. Signale der *E*-(*S*)-(*M*)/*E*-(*R*)-(*P*)- Isomere werden mit * und Signale der *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomere werden mit \circ markiert. Alle Spektren sind auf die Intensität des Lösungsmittelsignals normalisiert. 1: ^1H -NMR-Spektrum der *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomere vor Bestrahlung. 2: Nach 2 min Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 460 nm. 3: Nach 4 min Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 460 nm wird der PSS erreicht. 4: Nach Erreichen des PSS wird das Licht für 2 min ausgeschaltet. 5: Nach Erreichen des PSS wird das Licht für 10 min ausgeschaltet. 6: Nach Erreichen des PSS wird das Licht für 60 min ausgeschaltet. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Die chemischen Verschiebungen der neuen Signale sind den *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomeren ähnlicher als den *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomeren. Wird die Bestrahlung gestoppt, nimmt der neue Signalsatz an Intensität ab und die *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomere nehmen an Signalintensität zu (siehe Abbildung 41).

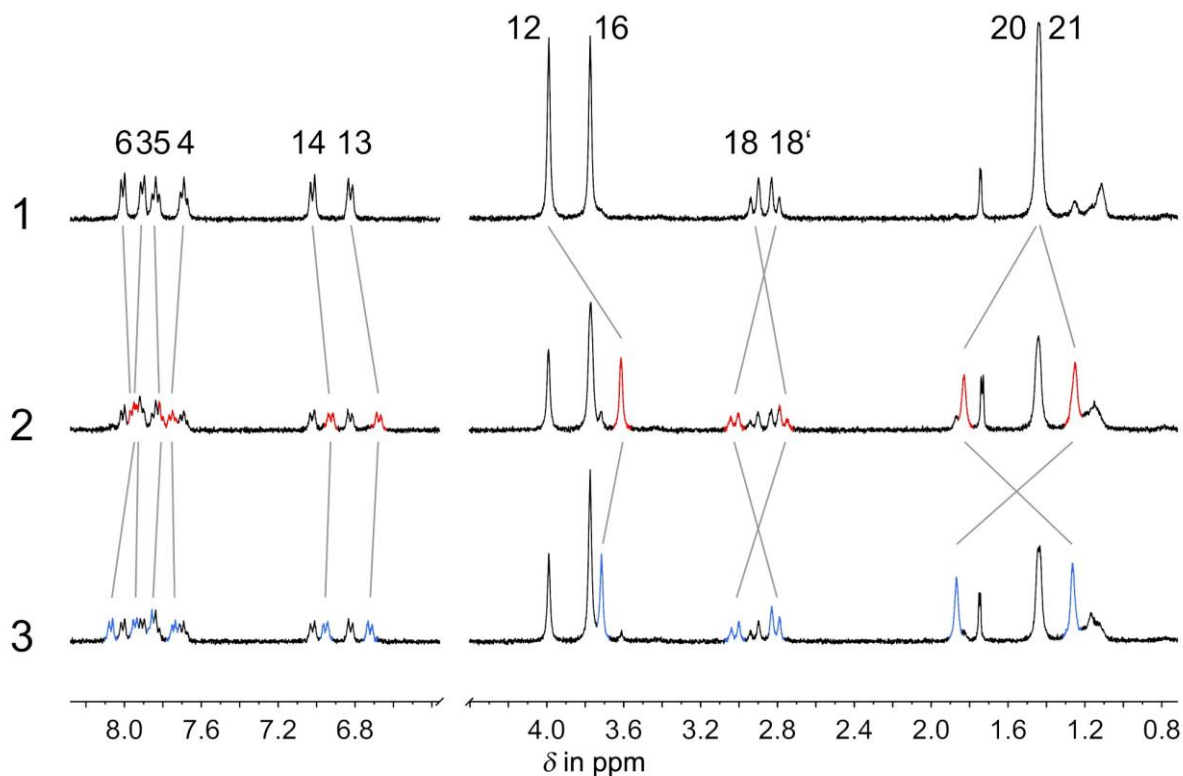


Abbildung 41: Ausgewählte ^1H -NMR Spektren von Motor **1** aufgenommen bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz) bei einer Konzentration von 1,25 mM. Die grauen Linien zeigen individuelle Veränderungen der Signale im Spektrum abgeleitet von errechneten Spektren. Alle Spektren sind auf die Signalintensität des Lösungsmittelsignals normalisiert. 1: Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomere von Motor **1**. 2: PSS nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 460 nm. 3: Nach Belassen der bestrahlten Probe für 60 min in Dunkelheit sind die neuen Signale aus dem PSS komplett in Signale des E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomers umgewandelt worden. Die Signale der Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomere ändern sich während der thermischen Umwandlung nicht. Die chemischen Verschiebungen der roten Signale sind den Signalen der E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere (blaue Signale) ähnlicher als den Signalen der Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomere. Die roten Signale werden den E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomeren von Motor **1** zugeordnet. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Nach 1 h ist der neue Signalsatz komplett verschwunden. Ein zusätzliches Anreicherungsexperiment demonstrierte die komplette thermische Umwandlung dieser Signale in die des E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomer Signalsatzes (siehe Abbildung 42).

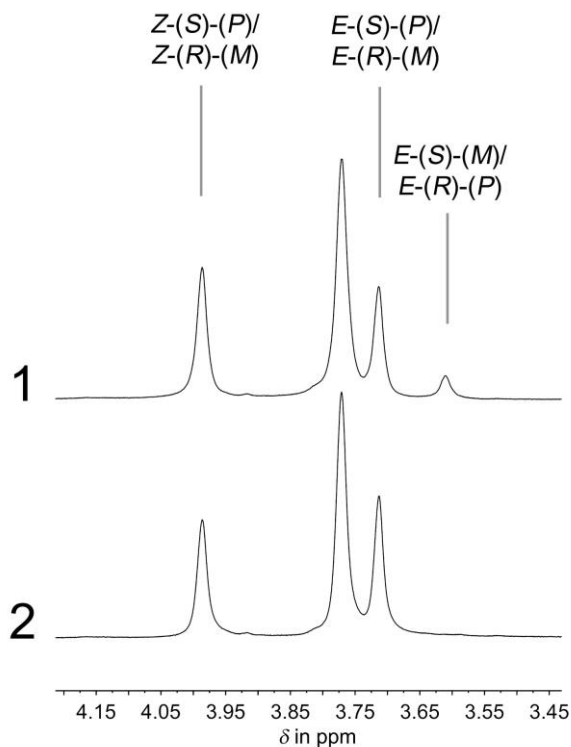


Abbildung 42

^1H -NMR-Spektren aufgenommen bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz). Die Signale der Methoxygruppen werden gezeigt. 1: Vor thermischer Umwandlung der lichtgenerierten E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere. 2: Nach 45 min bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ werden keine verbleibenden Signale der E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere beobachtet. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Mit diesen Experimenten konnte eindeutig bewiesen werden, dass die Bestrahlung von Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M) ausschließlich zur Anreicherung einer intermediären E -Spezies führt, die thermisch komplett ($>95\%$) in die E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere umgewandelt werden. Daraus wird geschlossen, dass der neue Signalsatz den E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomeren angehört.

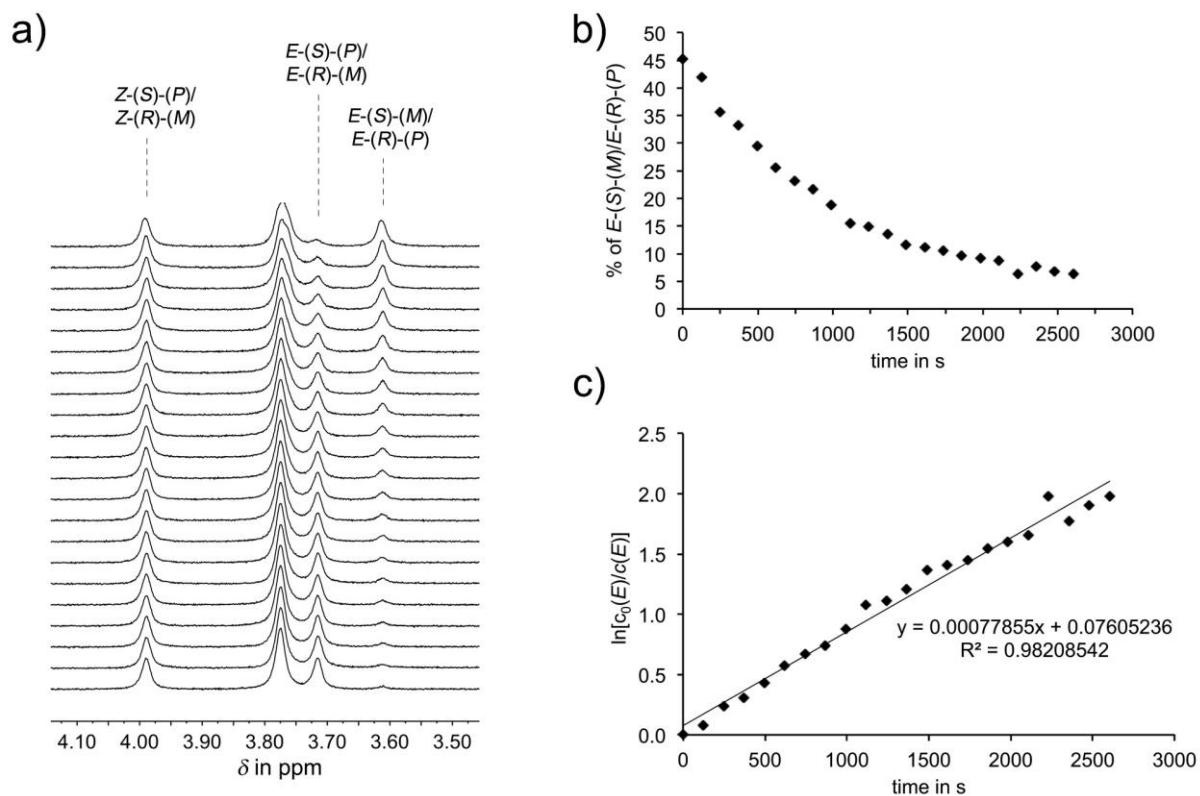


Abbildung 43: Kinetische Analyse der thermischen Umwandlung der E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere in die E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere. a) Es wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz) während der thermischen Umwandlung im Dunkeln der photogenerierten E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere in die E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere. Die Spektren wurden in Zeitintervallen von 2,04 min über 45 min aufgenommen. Es werden die Signale der Methoxygruppen gezeigt, die für die kinetische Analyse integriert wurden. b) Abnahme der E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere über die Zeit. c) Analyse der Kinetik erster Ordnung über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Steigung der linearen Auftragung (Die Formel ist im Diagramm angegeben) entspricht der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung $k_{(\text{therm. ESM} \rightarrow \text{ESP})} = 0,00078\text{ s}^{-1}$. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, *6*, 8406.⁴²

Es zeigte sich, dass die Umwandlung der beiden E -Isomeren Formen über eine Energiebarriere ΔG^* von $13,1\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit einer Kinetik erster Ordnung abläuft (siehe Abbildung 43). Um herauszufinden, ob das Intermediat E -(S)-(M)/ E -(R)-(P) bei höheren Temperaturen vorliegt, wurde eine CD_2Cl_2 Lösung aus E -(S)-(P)/ E -(R)-(M) bei $22\text{ }^\circ\text{C}$ in flüssigem Stickstoff schockgefroren und im NMR-Spektrometer auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut, so dass ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei dieser Temperatur direkt nach dem Auftauen aufgenommen werden konnte. Keine Signale der E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere wurden bei diesem Experiment beobachtet, was zeigt, dass bei $22\text{ }^\circ\text{C}$ zu $>95\%$ keine E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere auftreten (siehe Abbildung 44).

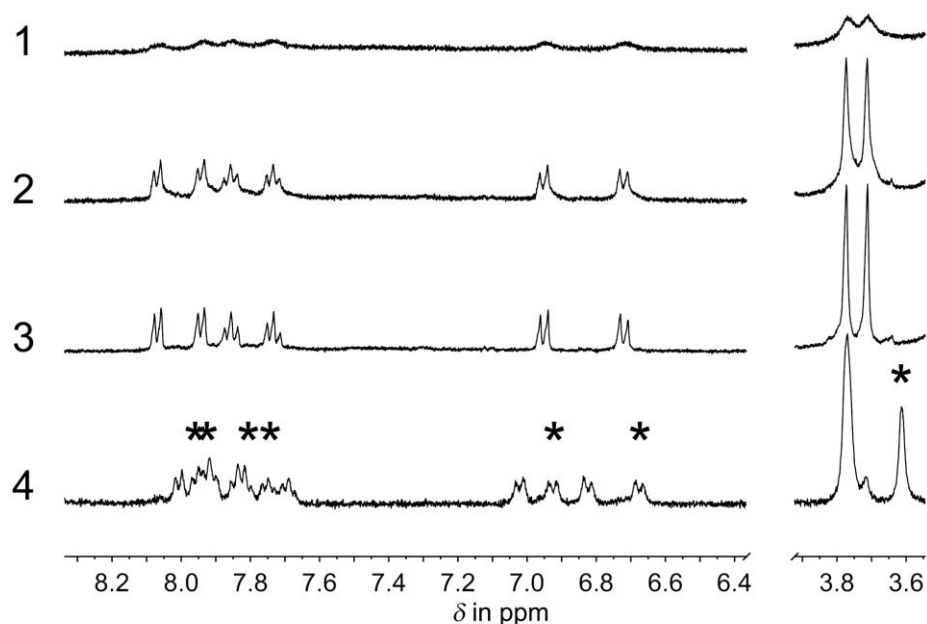


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, $-90\text{ }^\circ\text{C}$) der E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere von Motor **1** bei einer Konzentration von 5,8 mM, nachdem die Probe in flüssigem N_2 bei $22\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-209\text{ }^\circ\text{C}$ schockgefrosten wurde. Keine Signale der E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere wurden nach dem Auftauen beobachtet. Es werden die aromatischen Signale und die Methoxygruppen gezeigt. 1: Das erste ^1H -NMR-Spektrum wurde 165 s nach Einführen der Probe in das NMR Spektrometer aufgenommen, das auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlt war. Die Probe war noch nicht aufgetaut. 2: ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen 3,00 min nach Einführen der Probe in das NMR Spektrometer. Die Probe ist fast aufgetaut. 3: ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen 7,00 min nach Einführen der Probe in das NMR-Spektrometer. 4: ^1H -NMR-Spektrum zeigt zum Vergleich die Signale der E -(S)-(M)/ E -(R)-(P) Isomere (*) beobachtet nach Bestrahlung bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Die restlichen Signale gehören den Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomeren. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Daraus folgt eine Energiedifferenz für die zwei E -Isomere von mindestens $1,73\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ gemäß der Relation der Änderung der Gibb'schen freien Energie und der Gleichgewichtskonstante $-\Delta G = R\cdot T\cdot\ln K$. Ergänzende Experimente wurden in CD_2Cl_2 Lösung mit reinen E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomer bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 45) durchgeführt.

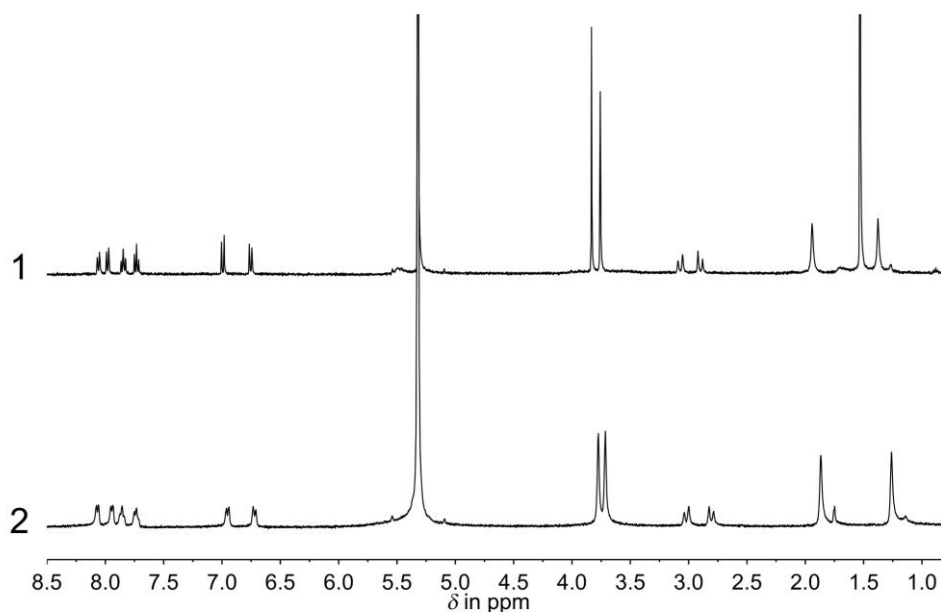


Abbildung 45: ^1H -NMR-Spektren der *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomere von Motor **1** (CD_2Cl_2 , 400 MHz). 1: Aufgenommen bei 22 °C. 2: Aufgenommen bei -90 °C. Nur kleine Temperatureffekte auf die Signalsätze können beobachtet werden. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Für die Bestrahlung der *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomere bei -90 °C wurde Licht der Wellenlänge 460 nm verwendet (siehe Abbildung 46).

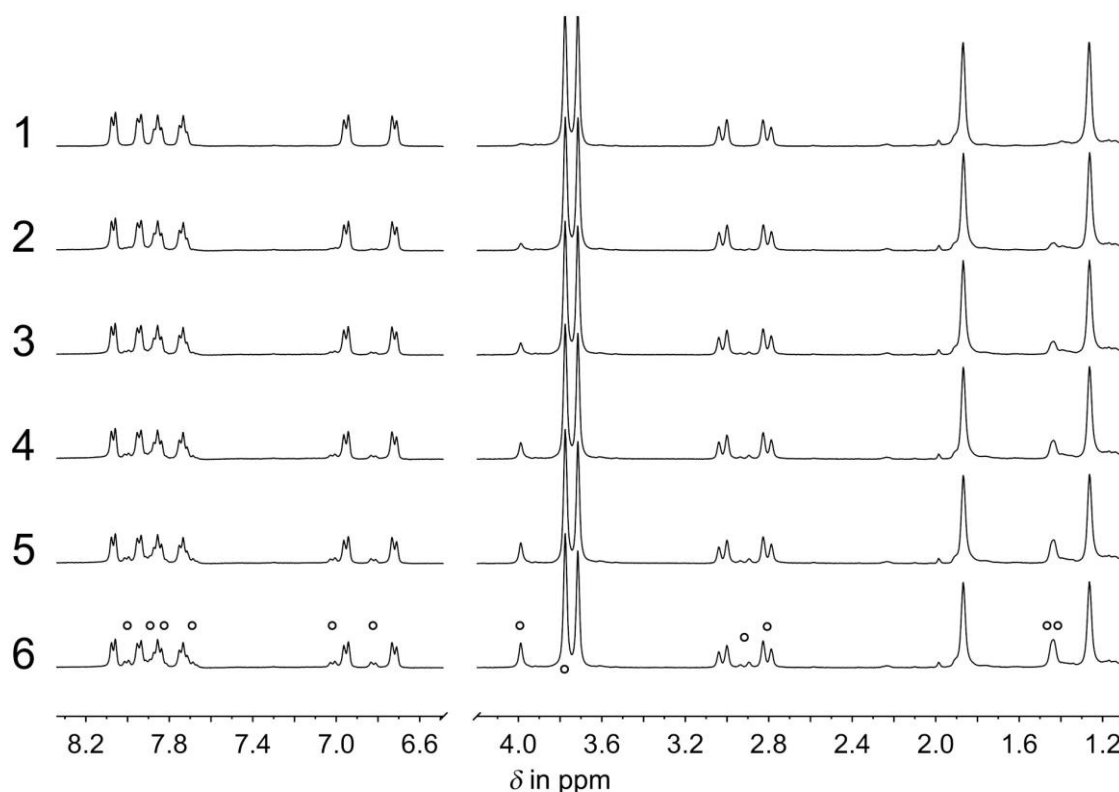


Abbildung 46: ^1H -NMR-Spektren aufgenommen bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz). Die Spektren wurden aufgenommen, während eine 2,5 mM Lösung von E -(S)-(P)/ E -(R)-(M) mit Licht der Wellenlänge 460 nm in Zeitintervallen von 2,04 min (Spektrum 1: Start) bestrahlt wurde. Signale der Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomere sind mit $^\circ$ markiert. Alle Spektren sind auf die Signalintensität des verbleibenden Lösungsmittelsignals normalisiert. Nur die Bildung von Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomeren kann in dieser Zeit beobachtet werden. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

In diesem Fall konnten keine neuen Signale beobachtet werden, aber ein Signalsatz von Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M) entstand direkt nach Bestrahlung. Bei Bestrahlung mit hoher Lichtleistung wurden E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere beobachtet, die als Photoprodukt aus den Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomeren entstanden (siehe Abbildung 47).

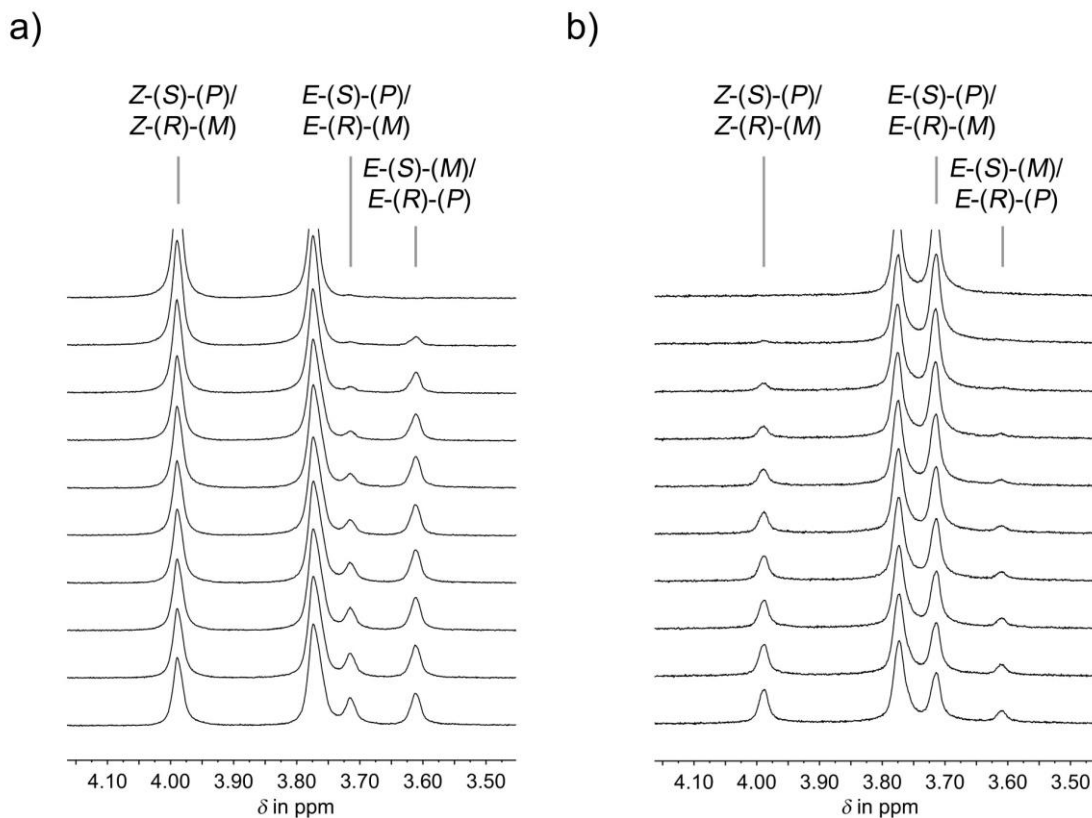


Abbildung 47: ^1H -NMR-Spektren aufgenommen bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz) während Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 460 nm mit mittlerer Leistung von Motor **1** mit Zeitintervallen von 2,04 min. Die Signale der Methoxygruppen werden gezeigt. a) Eine 1,25 mM Lösung von $Z\text{-(S)-(P)}/Z\text{-(R)-(M)}$ -Isomeren wurden als Startpunkt gewählt (oberstes Spektrum). Zuerst werden Signale der $E\text{-(S)-(M)}/E\text{-(R)-(P)}$ -Isomere beobachtet und erst später bilden sich die Signale der $E\text{-(S)-(P)}/E\text{-(R)-(M)}$ -Isomere. b) Eine 2,7 mM Lösung von $E\text{-(S)-(P)}/E\text{-(R)-(M)}$ -Isomeren wurden als Startpunkt gewählt (oberstes Spektrum). Zuerst wurden die Signale der $Z\text{-(S)-(P)}/Z\text{-(R)-(M)}$ -Isomere beobachtet und erst später bildeten sich Signale der $E\text{-(S)-(M)}/E\text{-(R)-(P)}$ -Isomere. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, *6*, 8406.⁴²

Ein Bestrahlungsexperiment in Diethylether- d_{10} bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte auch kein Auftreten eines vierten Signalsatzes (siehe Abbildung 48).

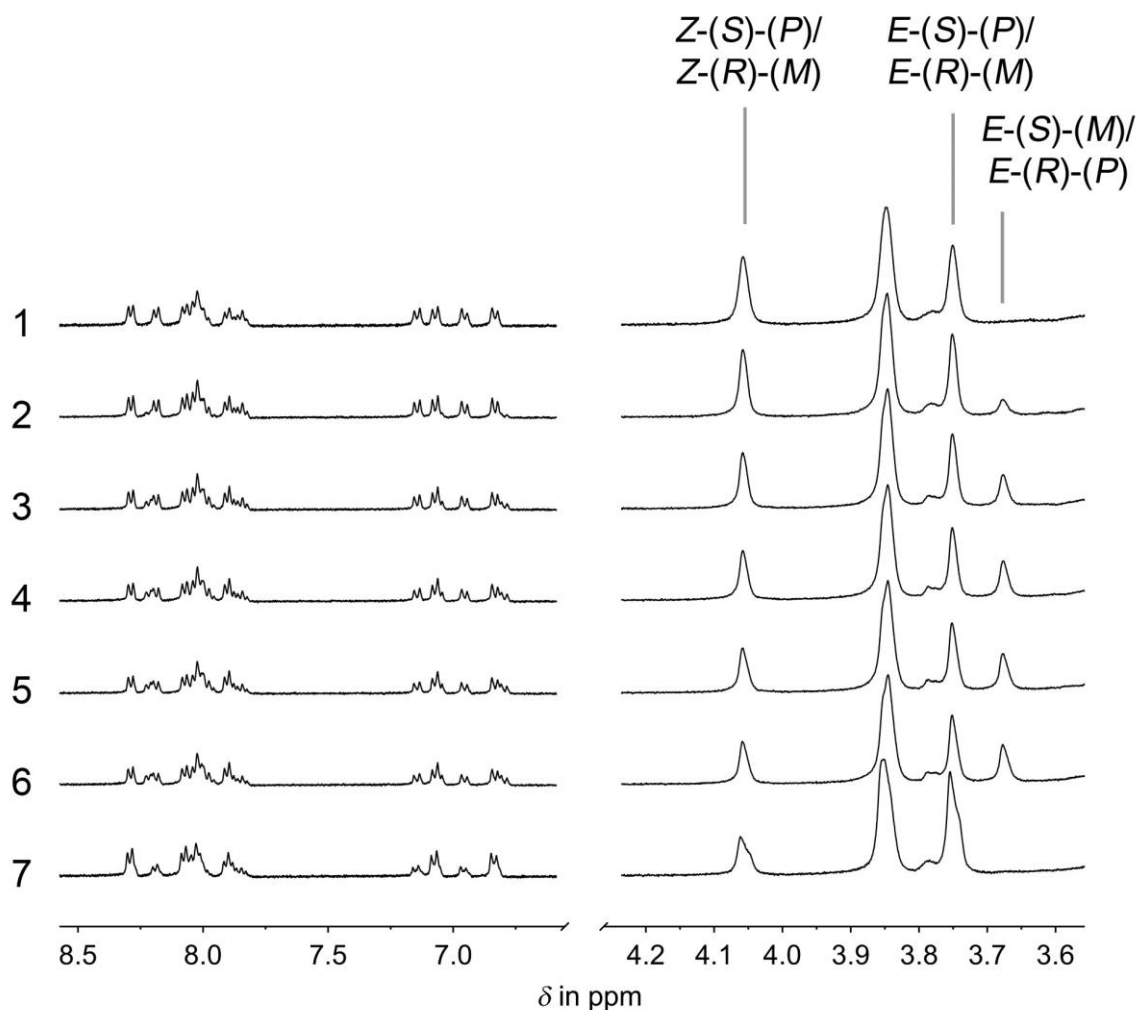


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektren aufgenommen bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ (Diethylether- d_{10} , 400 MHz) während Bestrahlung des Motors **1** mit Licht der Wellenlänge 415 nm in Zeitintervallen von 2,04 min. Die aromatischen Signale und die Methoxygruppen werden gezeigt. Signale der Methoxygruppen, die verschiedene Isomeren-Spezies zeigen, sind angegeben. 1: Eine 1 : 1 Mischung aus Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M) und E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomeren wurde als Startpunkt gewählt (oberstes Spektrum). 2-6: Bei Bestrahlung nehmen die Signale der Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomere ab und die Signale der E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere bilden sich. Keine zusätzlichen Signale einer vierten Spezies wurden beobachtet. 7: Nach Anreicherung – Aufwärmen auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließende Kühlung auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ wandeln sich die Signale der E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere komplett in die E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Somit wurden kein Z -(S)-(M)/ Z -(R)-(P)-Intermediat durch NMR-Spektroskopie zugänglichen Temperaturen (bis $-100\text{ }^\circ\text{C}$) beobachtet. Die Barriere für die thermische Umwandlung von Z -(S)-(M)/ Z -(R)-(P) in Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M) muss demnach unter $12,0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen.

Obwohl kein Z -(S)-(M)/ Z -(R)-(P)-Intermediat direkt beobachtet werden konnte, zeigen die Experimente, dass unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen (460 nm) Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)

und E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere auf zwei verschiedenen Wegen ineinander überführt werden. Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomere werden zunächst photochemisch in die E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere überführt. Von diesem Intermediat führt ein thermischer Schritt zur kompletten Umwandlung in die E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere, so dass die mikroskopische Reversibilität unterbrochen wird. Im Gegensatz dazu führt die Bestrahlung von E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomeren zu Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomeren, wobei die E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Isomere ausgelassen werden, da diese sonst in den Experimenten beobachtet worden wären. Nachdem bei jeder Umwandlung eine 180° Drehung um die zentrale Doppelbindung vollzogen wird, sind die beiden beobachteten Wege zusammen eine unidirektionale 360° Drehung. Nachdem der thermische Schritt, bei dem die E -Isomere ineinander überführt werden, zu $<95\%$ abläuft und die Bestrahlung der E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere nicht das E -(S)-(M)/ E -(R)-(P)-Intermediat populiert, wird daraus geschlossen, dass Motor **1** mit $>95\%$ in eine Richtung rotiert. Diese Erkenntnisse liefern indirekte Hinweise, dass ein Z -(S)-(M)/ Z -(R)-(P) Intermediat existieren muss, das mindestens $1,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher liegt als die Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomere. Nachdem die Photoisomerisierungsschritte sehr schnell sind und nicht durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden können, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Arbeitszyklus von Motor **1** die thermische Umwandlung von E -(S)-(M)/ E -(R)-(P) in E -(S)-(P)/ E -(R)-(M). Mit der ermittelten Energiebarriere von $13,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ergibt sich eine maximale Rotationsfrequenz von 1 kHz bei 20°C . Dies ist die höchste Geschwindigkeit, die zu diesem Zeitpunkt von einem molekularen Motor, der mit sichtbarem Licht angetrieben wird, erzielt wird. Die Photoisomerisierung der Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomere mit einer 505 nm Diode führte ebenso zur Bildung von E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomeren (siehe Abbildung 49), was zeigt, dass der Motor **1** mit einem breiten Spektrum von sichtbarem Licht angetrieben werden kann.

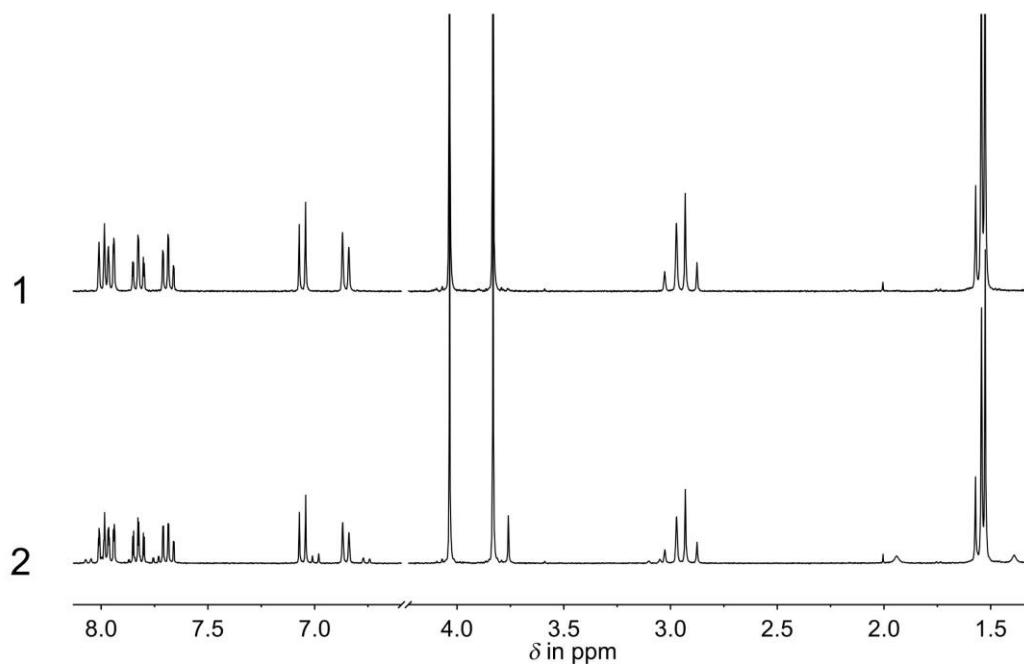


Abbildung 49: ^1H -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 400 MHz) der Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)-Isomere von Motor **1** bei einer Konzentration von 31 mM. 1: Vor Bestrahlung. 2: Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 505 nm. Die E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere wurden mit 13% Ausbeute gebildet. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

Getrennte Bestrahlung der beiden reinen Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M) und E -(S)-(P)/ E -(R)-(M)-Isomere mit ungefiltertem Sonnenlicht für 20 min führte zu einem Verhältnis der Isomere im PSS von 47% der vorherigen und 53% des darauffolgenden Isomers. Dies zeigt, dass der Motor **1** effizient mit Sonnenlicht angetrieben werden kann (siehe Abbildung 50).

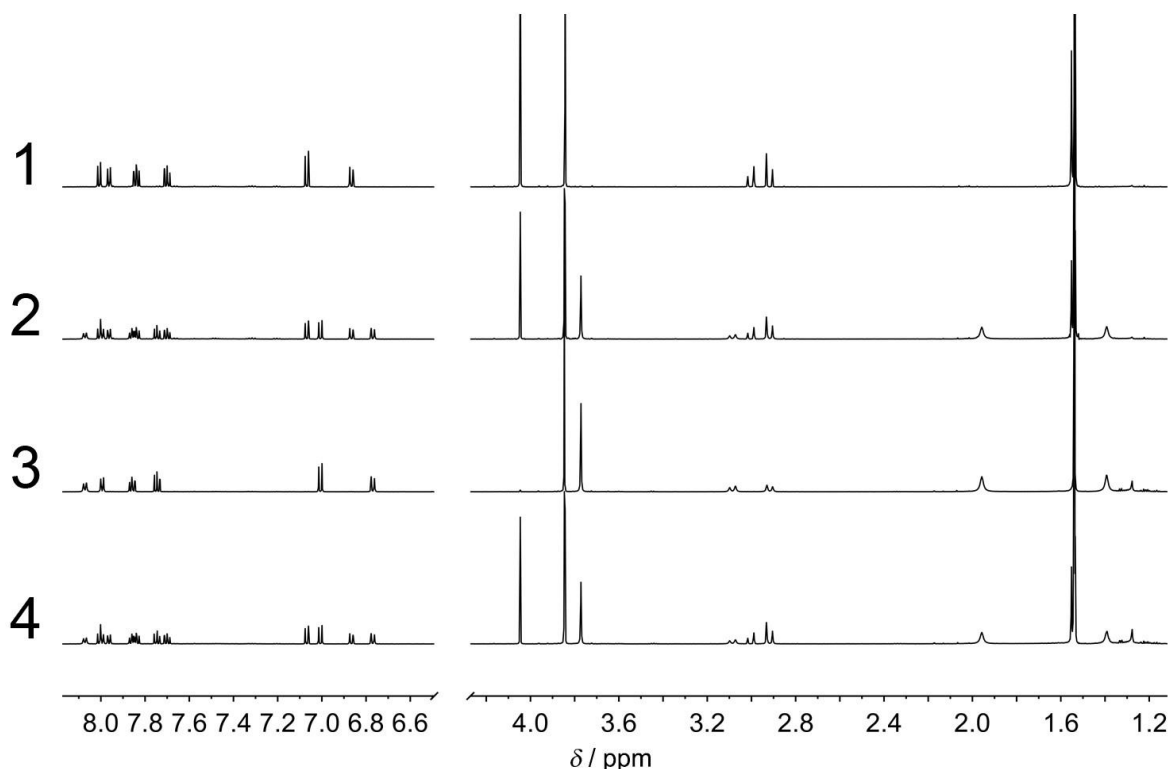


Abbildung 50: ^1H -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 600 MHz) vor und nach Bestrahlung des Motors **1** mit Sonnenlicht. Ausgehend von den reinen Isomeren wird der gleiche photostationäre Zustand erreicht. 1: Reine *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere vor Bestrahlung bei einer Konzentration von 2,5 mM. 2: Nach 20 minütiger Bestrahlung durch Sonnenlicht. Die Signale der *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere erscheinen bereits zu 53%. 3: Reine *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomere vor Bestrahlung mit Sonnenlicht bei einer Konzentration von 2,7 mM 4: Nach 20 minütiger Bestrahlung durch Sonnenlicht. Die Signale der *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomere liegen zu 47% vor. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, 6, 8406.⁴²

5.4 Theoretische Beschreibung des Motors 1

Um das neue Motorsystem noch tiefergehender zu studieren, wurde von *Stefan Thumser* eine theoretische Analyse des Grundzustand-Energieprofils auf dem theoretischem Level von DFT MPW1K unter Benutzung des 6–31 p G(d,p) Basissatzes durchgeführt. Die berechneten Grundzustands-Energieprofile sind in Abbildung 51 zusammen mit den experimentell ermittelten Daten abgebildet.

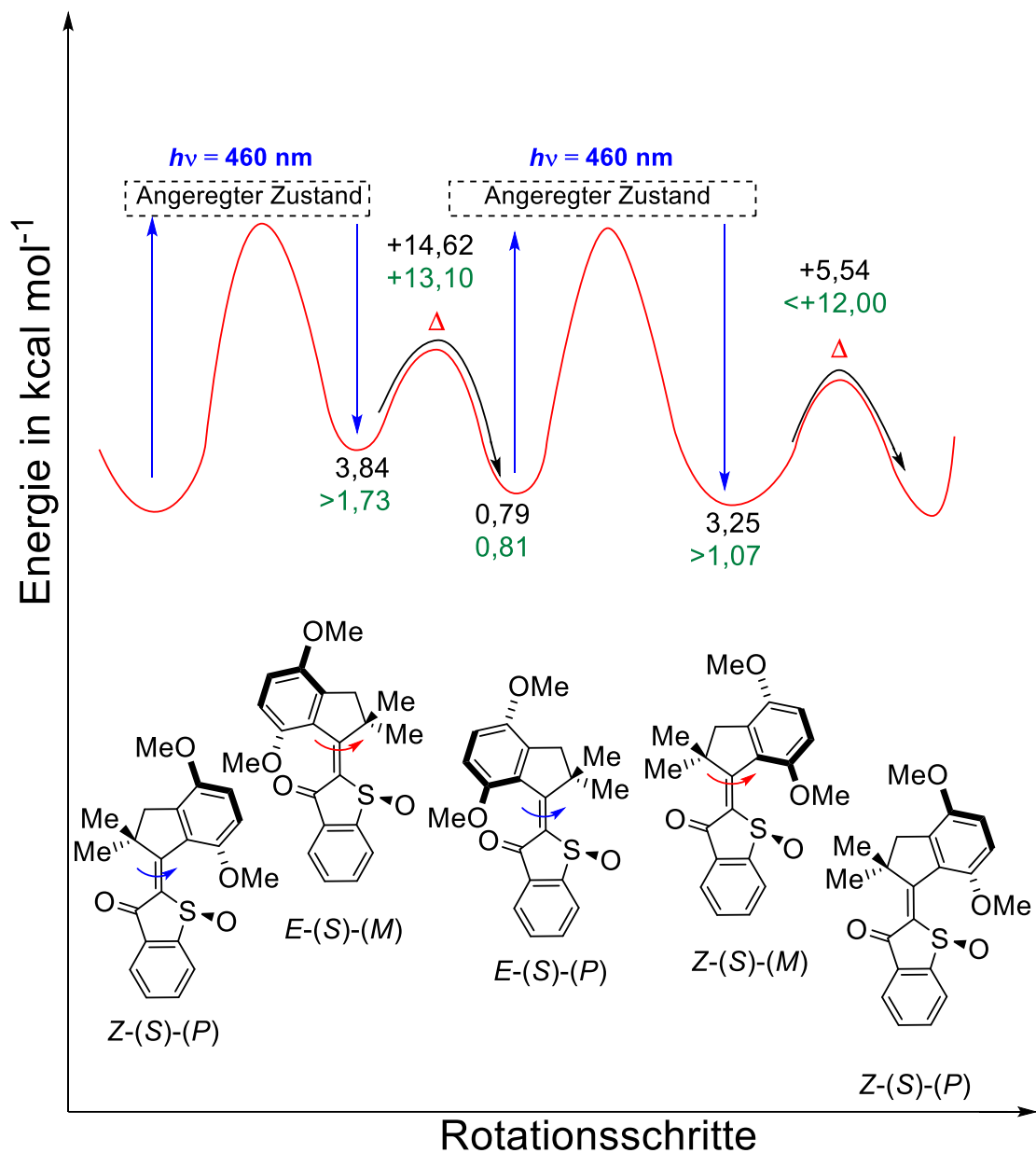


Abbildung 51:

Das Energieprofil beschreibt die unidirektionale Rotation des Motor **1** bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Zur Vereinfachung sind nur die *S*-Enantiomere gezeigt. In Schwarz abgebildete Energien leiten sich von der theoretischen Beschreibung des Motor **1** auf dem theoretischen level von DFT MPW1K unter Benutzung des Basissatzes 6-31 p G(d,p) ab. Blau abgebildete Energien wurden experimentell ermittelt. Im ersten Schritt rotiert das thermodynamisch stabile *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer im Uhrzeigersinn (vom Thioindigoteil aus gesehen) in das metastabile *E*-(*S*)-(*M*)-Isomer unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (400–505 nm). Durch eine thermische Rotation im Uhrzeigersinn (vom Thioindigoteil aus gesehen) wird das *E*-(*S*)-(*M*)-Isomer komplett in das stabilere *E*-(*S*)-(*P*)-Isomer überführt. Durch weitere Bestahlung wird in einer weiteren Rotation im Uhrzeigersinn das metastabile *Z*-(*S*)-(*M*)-Isomer gebildet. Im letzten Schritt wird durch eine thermische Rotation im Uhrzeigersinn das *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer regeneriert.

Die theoretisch ermittelten Daten stimmen qualitativ sehr gut mit den experimentellen Befunden überein. Das *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer wurde als globales Minimum mit den theoretischen Daten bestätigt, während das *E*-(*S*)-(*P*)-Isomer energetisch nur $0,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher liegt. Dieses Erkenntnis wird experimentell durch die Verhältnisse von 75:25 und 73:27 der *Z*-(*S*)-(*P*)- und *E*-(*S*)-(*P*)-Isomere beim Erhitzen der Lösungen auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $130 \text{ }^\circ\text{C}$, bestätigt (entsprechend einer Energiedifferenz von $0,81 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Das *E*-(*S*)-(*M*)-Isomer ist im Vergleich zum *E*-(*S*)-(*P*)-Isomer energetisch $3,03 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als in der theoretischen Beschreibung, was erklärt warum das *E*-(*S*)-(*M*)-Isomer im thermischen Schritt komplett (das bedeutet $>95\%$ gemäß der Genauigkeit bei NMR-Spektroskopie) in das *E*-(*S*)-(*P*)-Isomer umgewandelt wird. Für diese Umsetzung errechnet sich theoretisch eine Energiebarriere von $14,62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, die wiederum sehr gut mit dem experimentellen Wert von $13,10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ übereinstimmt. Es ist interessant, dass die berechnete Energiebarriere für die thermische Umsetzung von *Z*-(*S*)-(*M*) in *Z*-(*S*)-(*P*) mit $5,54 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ wesentlich kleiner ausfällt. Somit ergäbe sich für die Umsetzung eine Halbwertszeit von $0,75 \text{ ms}$ bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, was einer Zeitskala entspricht, die mit herkömmlicher Tieftemperatur-NMR- oder UV/Vis-Spektroskopie nicht zugänglich ist. Die theoretisch ermittelte Energiedifferenz zwischen den *Z*-(*S*)-(*M*) and *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomeren ist $3,26 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, was einen ausreichend hohen Wert darstellt, um das *Z*-(*S*)-(*M*)-Isomer komplett im thermischen Schritt umzusetzen. Wieder ergeben sich gute Übereinstimmungen mit den Experimenten, nachdem nur eine Isomerisierung von *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*) in *E*-(*S*)-(*M*)/*E*-(*R*)-(*P*) und keine Umsetzung von *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*) in *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*) bei Bestrahlung der *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomere von Motor **1** beobachtet wurde. Wie in Abbildung 51 beschrieben, ergibt sich folgender Arbeitszyklus für Motor **1**: Ausgehend vom thermodynamisch stabilen *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer erfolgt unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($400\text{--}505 \text{ nm}$) eine Rotation im Uhrzeigersinn (vom Thioindigoteil aus gesehen) in das metastabile *E*-(*S*)-(*M*)-Isomer. Durch eine thermische Rotation im Uhrzeigersinn (vom Thioindigoteil aus gesehen) wird das *E*-(*S*)-(*M*)-Isomer komplett in das stabilere *E*-(*S*)-(*P*)-Isomer überführt. Weitere Bestrahlung führt zu einer weiteren Rotation im Uhrzeigersinn zum metastabilen *Z*-(*S*)-(*M*)-Isomer. Im letzten Schritt wird durch eine thermische Rotation im Uhrzeigersinn das *Z*-(*S*)-(*P*)-Isomer regeneriert.

Auch die chemischen Verschiebungen wurden von *Stefan Thumser* theoretisch berechnet. Die beobachteten Änderungen während der Bewegung des Motors **1** passen gut zur theoretischen Beschreibung von *Stefan Thumser*, was zusätzlich die Bestimmung der *E*-(*S*)-(*M*)/*E*-(*R*)-(*P*)-Isomere als instabiles Intermediat von Motor **1** bekräftigt (siehe Abbildung 52).

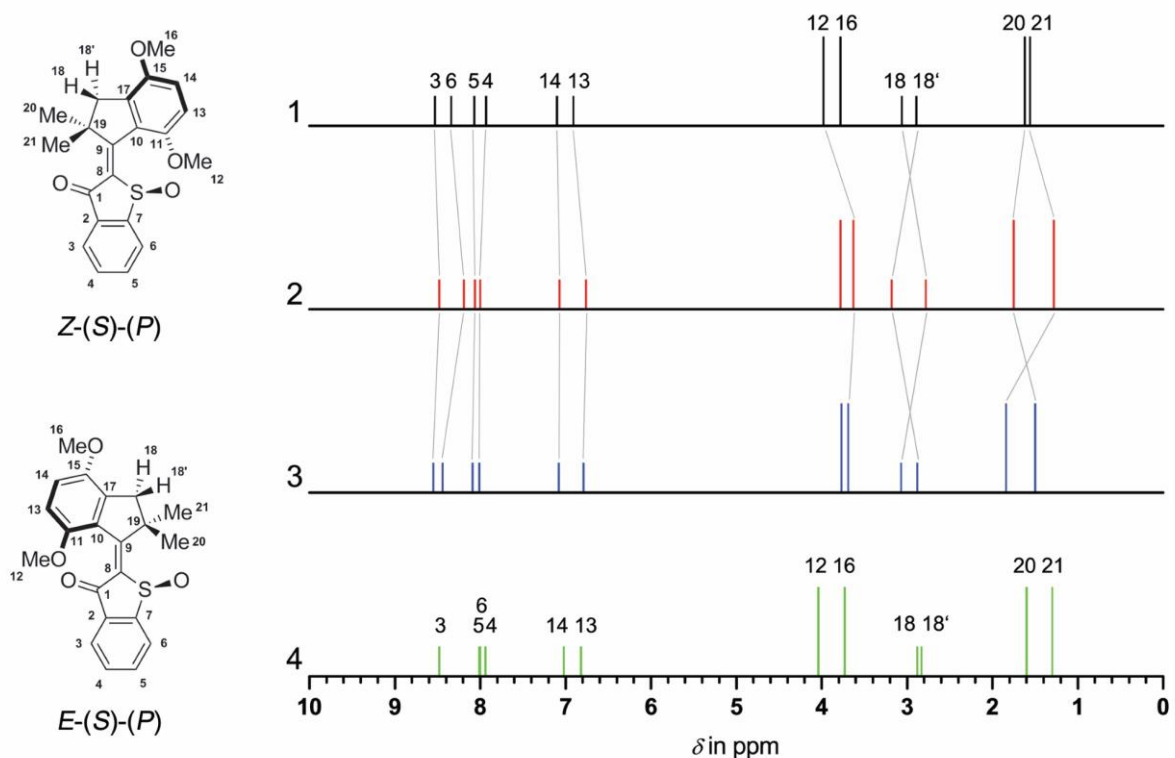


Abbildung 52:

Theoretische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Motor **1** berechnet über das theoretische Level MPW1K unter Verwendung eines 6-31+G(d,p) Basissatzes und die Strukturen der *Z-(S)-(P)* und *E-(S)-(P)*-Isomere für die Zuordnung der Signale zur Struktur. Graue Linien zeigen individuelle Änderungen der Signale im Spektrum. 1: Das *Z-(S)-(P)*-Isomer von Motor **1**. 2: Das *E-(S)-(M)*-Isomer von Motor **1**. 3: Das *E-(S)-(P)*-Isomer von Motor **1**. 4: Das *Z-(S)-(M)*-Isomer von Motor **1**, das experimentell nicht beobachtet werden konnte. Reproduziert von der Publikation *Nat Commun* **2015**, *6*, 8406.⁴²

Auch die Extinktionskoeffizienten (siehe 5.3.1) und die CD-Spektren aller vier Diastereomere (5.3.2) wurden auf dem gleichen theoretischen Level gerechnet allerdings unter Benutzung eines höheren Basissatzes 6-311 μp G(d,p).

6 HTI-basierte molekulare Motoren mit dynamischer Atropisomerie

6.1 Photophysikalische Eigenschaften

Bei photochromen Systemen lässt sich im Normalfall eine Verschiebung der Absorptionsbanden durch die strukturelle Veränderung des Moleküls bei Bestrahlung beobachten.⁶¹ Bei HTI bewirkt dies die Isomerisierung vom stabilen *Z*-Zustand in den metastabilen *E*-Zustand.

Wie im Arbeitskreis *Dube* bereits gezeigt werden konnte, zeigen Sulfoxid-HTIs im Vergleich zu unoxidierten HTIs eine hypsochrome Verschiebung der S_0 - S_1 Absorptionsbande in den UV-Bereich im *Z*-isomeren Zustand. Sobald der Stilbenteil in beiden *ortho*-Positionen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen besetzt ist, setzt eine zusätzliche hypsochrome Verschiebung ein.⁴³ Die in dieser Arbeit untersuchten HTI-Derivate absorbieren daher erwartungsgemäß hauptsächlich im UV-Bereich. Die für HTI üblichen S_0 - S_2 bzw. S_0 - S_1 Übergänge lassen sich in den Absorptionsspektren nicht gut unterscheiden, zusätzlich wird der S_0 - S_2 Übergang teilweise vom Lösungsmittel verdeckt.

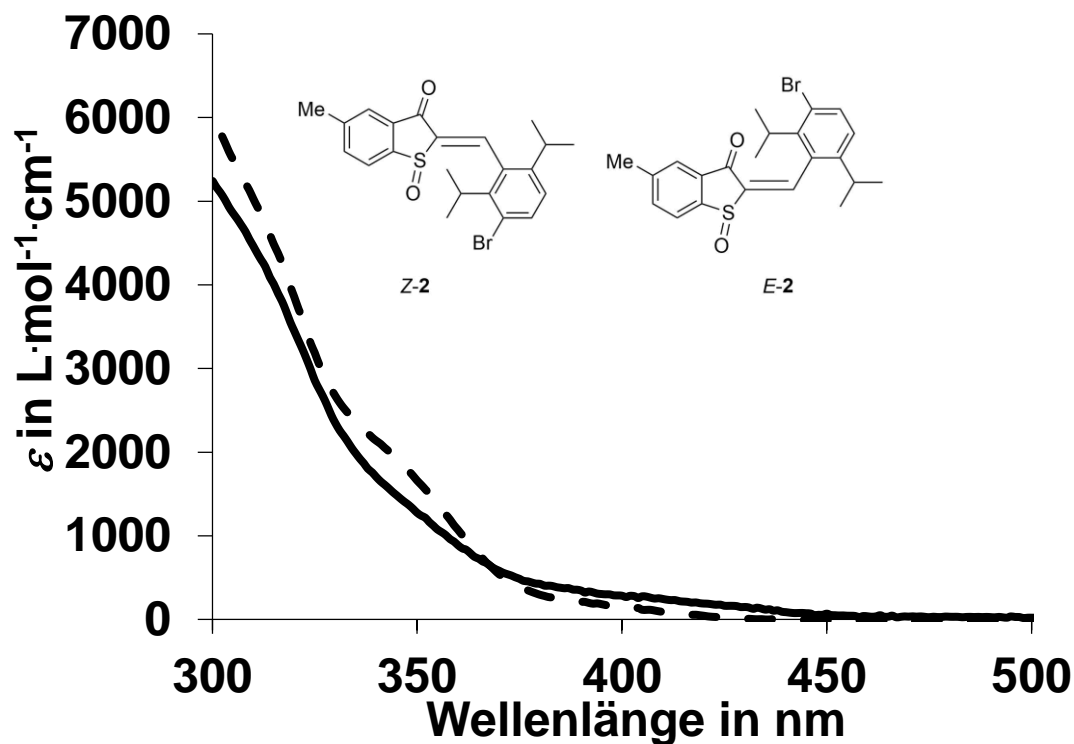


Abbildung 53: Extinktionskoeffizienten des *Z*-Isomers (durchgezogene Linie) und *E*-Isomers (gestrichelte Linie) von **2** in CH_2Cl_2 .

Von Verbindungen **2** und **10** konnten Extinktionskoeffizienten gemessen werden, wobei **2** von *Fabian Huck* gemessen wurde. **2** zeigt ein typisches Verhalten für Sulfoxid-HTIs, die am Stilbenteil sterisch anspruchsvolle Substituenten besitzt (siehe Abbildung 53). Verbindung **2** zeigt eine geringe Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts. Eine Absorptionsschulter befindet sich im Bereich von 330-370 nm (*Z*-Isomer, $\epsilon = 1.100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) bzw. 340 nm (*E*-Isomer, $\epsilon = 2.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ab 370 nm steigt die Extinktion bis auf 5.000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (*Z*-Isomer) bzw. 6.000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (*E*-Isomer) an.

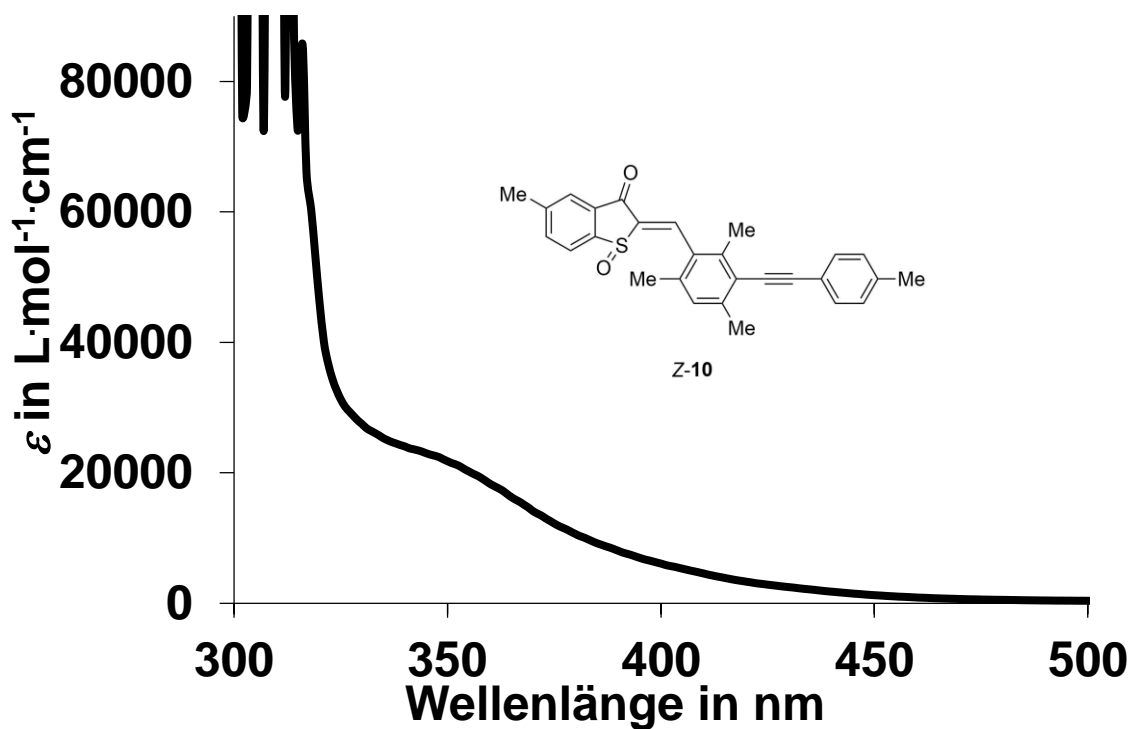


Abbildung 54: Extinktionskoeffizient von Z-10 in CH_2Cl_2 .

Z-10 zeigt ebenfalls das typische Absorptionsverhalten für Sulfoxid-HTIs, die am Stilbenteil sterisch anspruchsvolle Substituenten besitzen (siehe Abbildung 54). Das Z-Isomer von Verbindung 10 zeigt eine geringe Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts. Eine Absorptionsschulter befindet sich im Bereich von 330-370 nm mit einer Extinktion von $23.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Absorption steigt ab 330 nm bis an das Detektorlimit an.

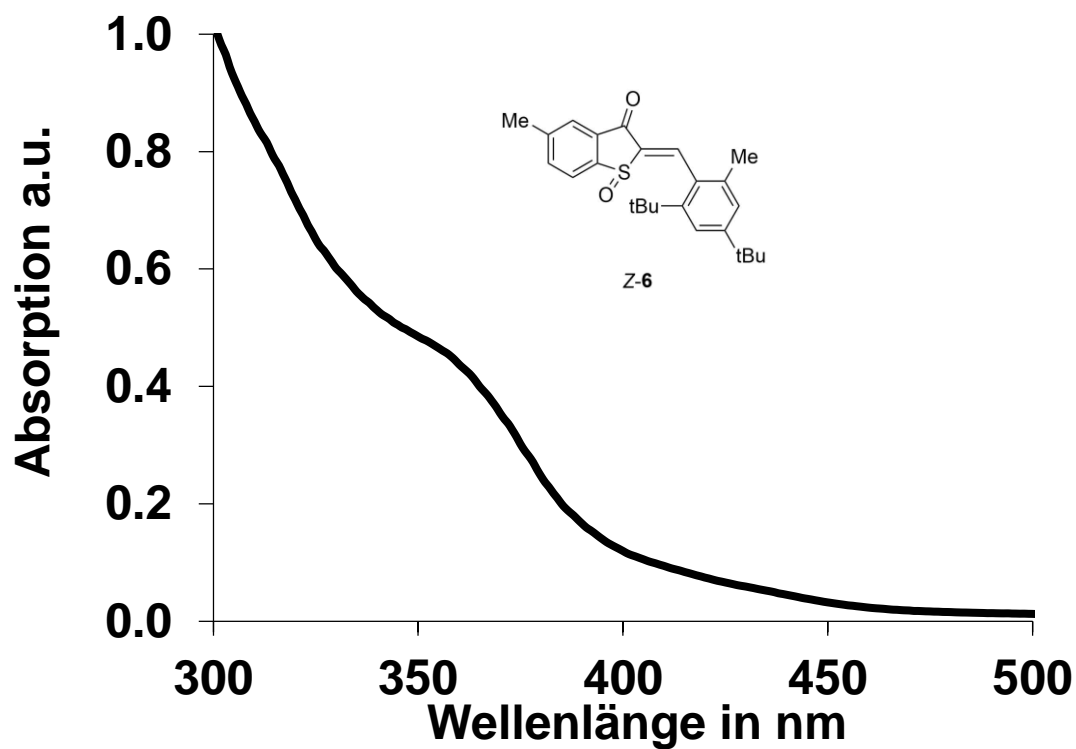


Abbildung 55: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Z-6 in Toluol.

Von Z-6 wurde ebenfalls ein Absorptionsspektrum aufgezeichnet (siehe Abbildung 55). Z-6 zeigt das typische Absorptionsverhalten für Sulfoxid-HTIs, die am Stilbenteil sterisch anspruchsvolle Substituenten besitzen, da die Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums

sehr gering, dafür im UV-Bereich aber sehr ausgeprägt ist. Eine Absorptionsschulter befindet sich im Bereich von 350-370 nm.

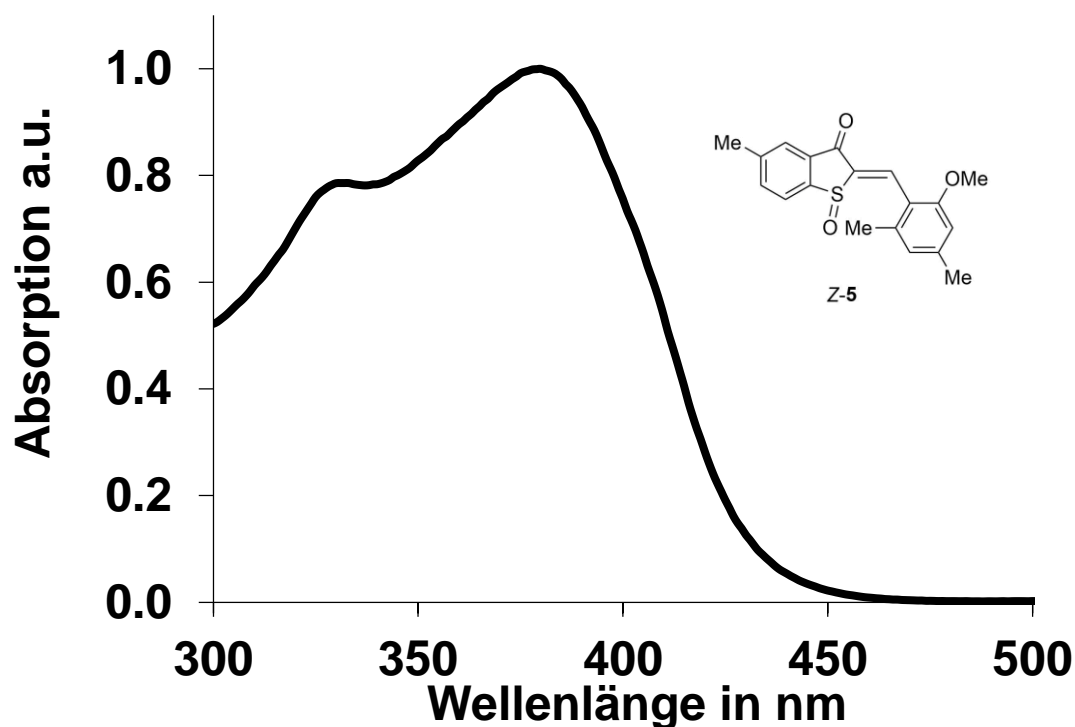


Abbildung 56: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Z-5 in CH₂Cl₂.

Das Z-Isomer von **5** zeigt ein ähnliches Absorptionsverhalten wie Sulfoxid-HTIs, die am Stilbenteil sterisch anspruchsvolle Substituenten besitzen, da auch hier die Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums sehr gering, dafür im UV-Bereich sehr ausgeprägt ist (siehe Abbildung 56). Ein Absorptionsmaximum befindet sich bei 384 nm mit einer Absorptionsschulter bei 332 nm.

Die ermittelten Absorptionscharakteristika sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Absorptionscharakteristika und Extinktion der Sulfoxide **2**, **5**, **6** und **10** in CH₂Cl₂ bzw. Toluol bei $c = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. λ_{max} steht dabei für das Maximum der Absorption, λ_{sh} für eine Absorptionsschulter.

| Sulfoxid-HTI | Lösungsmittel | λ_{max} oder λ_{sh} [nm] | ϵ [Lmol ⁻¹ ·cm ⁻¹] |
|----------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <i>Z</i> - 2 | CH ₂ Cl ₂ | 341 (sh) | 1.650 |
| <i>E</i> - 2 | CH ₂ Cl ₂ | 341 (sh) | 2.100 |
| <i>Z</i> - 10 | CH ₂ Cl ₂ | 348 (sh) | 22.300 |
| <i>Z</i> - 6 | Toluol | 359 (sh) | - |
| <i>Z</i> - 5 | CH ₂ Cl ₂ | 332 (sh), 384 (max) | - |

Die Absorptionsmaxima befinden sich für alle untersuchten HTI-Derivate im UV-Bereich des Spektrums. Molekül **2** zeigt eine geringe Extinktion für die *Z*- und *E*-Isomere, die spektroskopisch kaum getrennt sind. Bei den Molekülen **2**, **6** und **9** sind die Effekte von sterisch anspruchsvollen Gruppen in den *ortho*-Positionen des Stilbenteils deutlich zu erkennen. Verbindung **5** scheint durch die Substitutionen spektroskopisch weniger beeinträchtigt zu sein. Es lässt sich daher vermuten, dass die *ortho*-Substituenten in den Molekülen **2**, **6** und **10** stärkeren sterischen Druck auf das Molekül auswirken, als in Verbindung **5**. Der sterische Stress führt dazu, dass die Moleküle **2**, **6** und **10** sehr wahrscheinlich hohe Torsionswinkel zwischen Thioindigo- und Stilbenteil ausbilden und diese Teile damit elektronisch entkoppeln. Die elektronische Entkoppelung zeigt sich in einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbanden der HTI-Derivate. Bestrahlungsexperimente der HTI-Sulfoxid-Derivate wurden in Toluol-*d*₈ bzw. CD₂Cl₂ durchgeführt, da sich beide Lösungsmittel für Tieftemperaturexperimente eignen. Frühere Arbeiten von *Sandra Wiedbrauck* zeigten außerdem, dass in Bestrahlungsexperimenten mit CD₂Cl₂ hohe Ausbeuten an *E*-Isomer möglich waren und in den ¹H-NMR-Spektren kein HTI-Signal durch Lösungsmittelsignale verdeckt wird, sodass der Isomerisierungsprozess von *Z* nach *E* gut nachvollzogen werden kann.^{1a} Wie in Tabelle 11 zu sehen ist, wurden Lösungen der Moleküle **2**, **6**, **8** und **10** mit einer bestimmten Wellenlänge solange bestrahlt, bis im ¹H-NMR-Spektrum keine Änderung in den Isomerenverhältnissen mehr zu sehen war.

Tabelle 11: Anteile des *E*-Isomers im PSS einer 2 mM Lösung der Sulfoxide **2**, **9**, **6** und **5** in CH₂Cl₂ bzw. Toluol-*d*₈.

| Sulfoxid-HTI | Lösungsmittel | Wellenlänge [nm] | % <i>E</i> |
|--------------|---------------------------------|------------------|------------|
| 2 | CD ₂ Cl ₂ | 405 | 65 |
| 8 | CD ₂ Cl ₂ | 405 | 60 |
| 10 | CD ₂ Cl ₂ | 420 | 54 |
| 6 | Toluol | 405 | 60 |

Alle HTI-Derivate liessen sich in moderaten Ausbeuten zum *E*-Isomer bestrahlen. Die Ausbeuten sind dadurch zu erklären, dass die Absorptionen der beiden Zustände *Z* und *E* spektroskopisch nicht ausreichend getrennt sind, d.h. keine große Photochromie vorliegt.

6.2 NMR Analyse von Sulfoxid HTIs mit symmetrischer *ortho*-Substitution

Neben dem fixierten Stereozentrum am Sulfoxid-Schwefel und der isomerisierbaren C=C Doppelbindung, benötigt ein HTI-basierter molekularer Motor eine weitere Stereoinformation z.B. in Form von axialer Chiralität. Das Herausdrehen des Stilbenteils aus der Planarität und die zusätzliche Einschränkung der freien Rotation um dessen C-C Einfachbindung ist ein Weg zur Ausbildung von axialer Chiralität. Zu diesem Zweck wurden 2,6-substituierte Aldehyde synthetisiert, die zwei gleiche *ortho*-Substituenten besitzen und durch eine einfache *meta*-Substitution entsymmetrisiert sind. Werden HTI-Derivate mit diesen Eigenschaften auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt, wird die Rotation um die C-C Einfachbindung eingeschränkt. Es kommt zur Ausbildung von *R_a/S_a* Isomerie, die in Verbindung mit dem chiralen Zentrum am Schwefelsulfoxid zur Ausbildung von Diastereomeren führt (siehe Abbildung 57a). Je größer diese Reste in den *ortho*-Positionen sind, desto höher sollte die Rotationsbarriere liegen und bei entsprechend höheren Temperaturen sollten die *R_a/S_a* Diastereomere in Tieftemperatur-NMR Experimenten erkennbar sein (siehe Abbildung 57b und Kapitel 17.2).

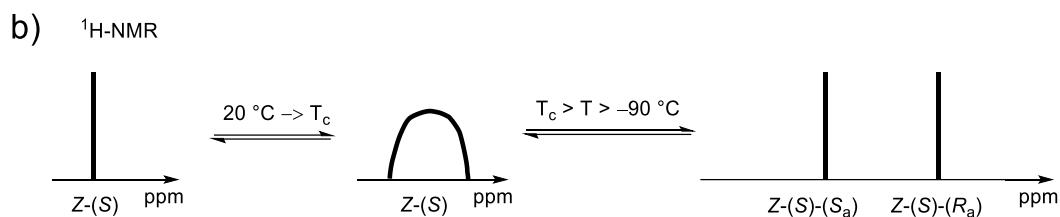
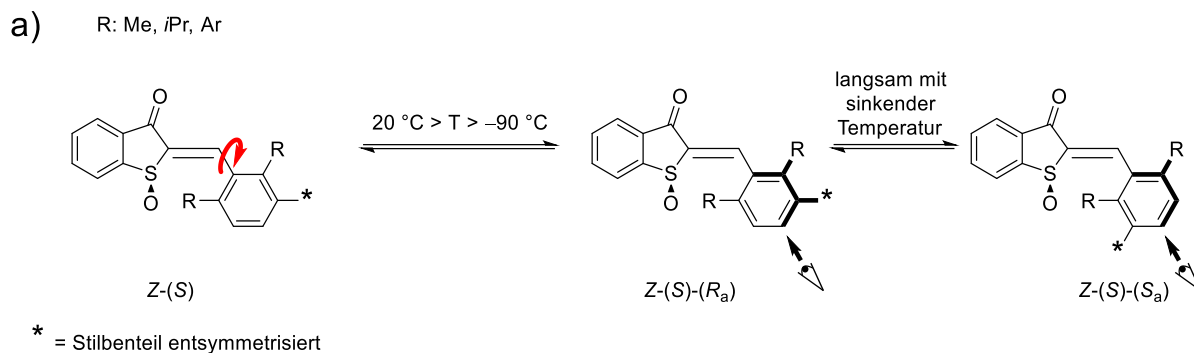


Abbildung 57: a) Ein Sulfoxid-HTI, dessen Stilbenteil zwei gleiche sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten besitzt und durch eine *meta*-Substitution entsymmetrisiert wurde, wird abgekühlt. Bei Raumtemperatur ist die C-C Einfachbindung frei rotierbar. Nach Absenken der Temperatur wird die Rotation um die C-C Einfachbindung eingeschränkt und es bilden sich stabile Diastereomere Z-(S)-(S_a) und Z-(S)-(R_a). b) Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich bei Raumtemperatur ein einziges Signal. Bei Erreichen der Koaleszenztemperatur verbreitert sich das Signal und spaltet bei weiterer Absenkung der Temperatur in zwei neue Signale auf.

6.2.1 NMR-Analyse von Sulfoxid-HTI 2

Die Untersuchung der Verbindung **2** wurde in Zusammenarbeit mit *Fabian Huck* unternommen. Für die Bestimmung der Rotationsbarriere um die C-C Einfachbindung in **2** wurde die Koaleszenztemperatur mit Hilfe eines Tieftemperatur-¹H-NMR Experimentes in Toluol-*d*₈ bestimmt. Aus der Koaleszenztemperatur und der maximalen Aufspaltung bei tieferen Temperaturen lässt sich die Energie zwischen zwei Zuständen berechnen, die in diesem Fall der Energiebarriere für die Rotation um die C-C Einfachbindung entspricht (siehe Abschnitt 6.2). Das Z-Isomer von **2** konnte isoliert analysiert werden. Im Fall des E-Isomers war eine Untersuchung nur in Verbindung mit dem Z-Isomer möglich, da die Z/E Photoisomerisierung nicht zu 100% abläuft. Die Messung wurde an einem 400 MHz NMR-Gerät durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich von -80 °C bis 27 °C für das Z-Isomer und -60 °C bis 27 °C für das E/Z-Isomerengemisch gewählt wurde. Um die Koaleszenztemperatur zu ermitteln, wurde das Protonensignal an der C-C Doppelbindung gewählt, da dieses bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett bildet (siehe Abbildung 58).

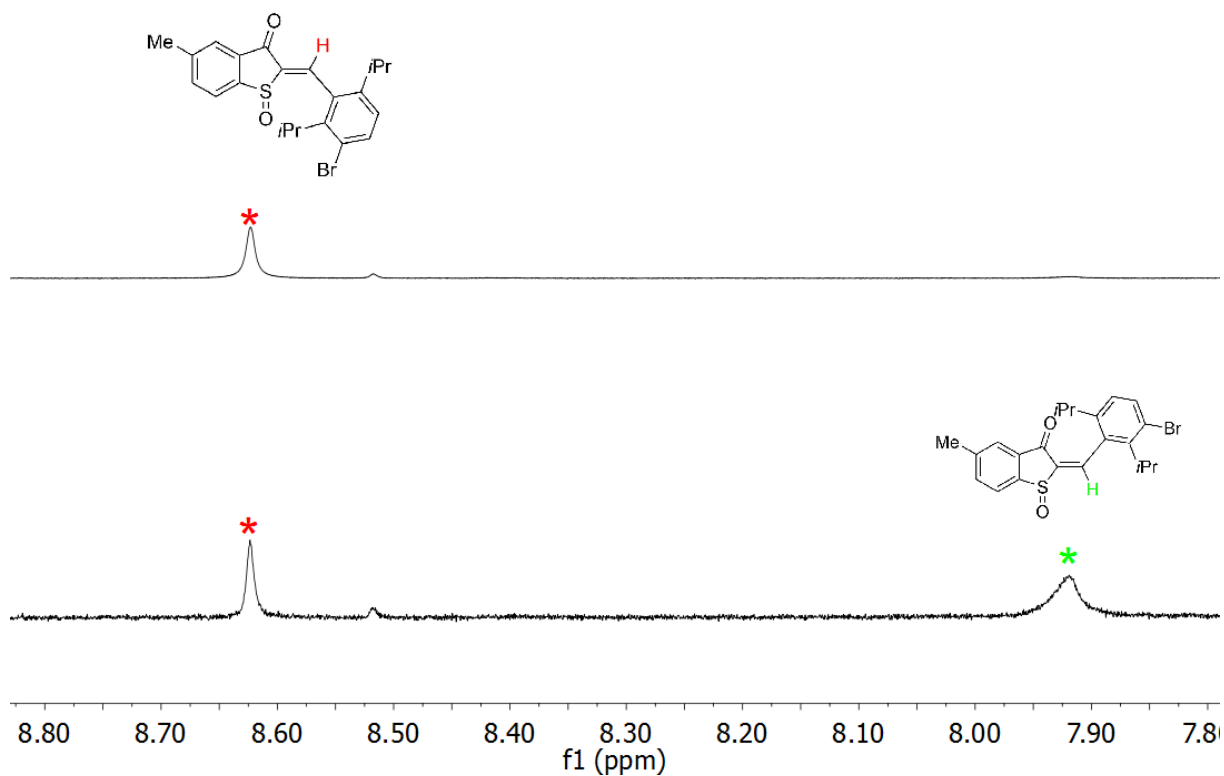


Abbildung 58: Signal des Doppelbindungsprotons von **2** für das *Z*-Isomer und für das *Z/E*-Isomerengemisch (¹H, 400 MHz, Toluol-*d*₈, 27 °C).

Die Proben wurden schrittweise bis auf -80 °C gekühlt, wobei alle 10 °C ein neues ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Im Temperaturbereich, bei der die Koaleszenz erkennbar war, wurden in 1 °C Schritten je ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

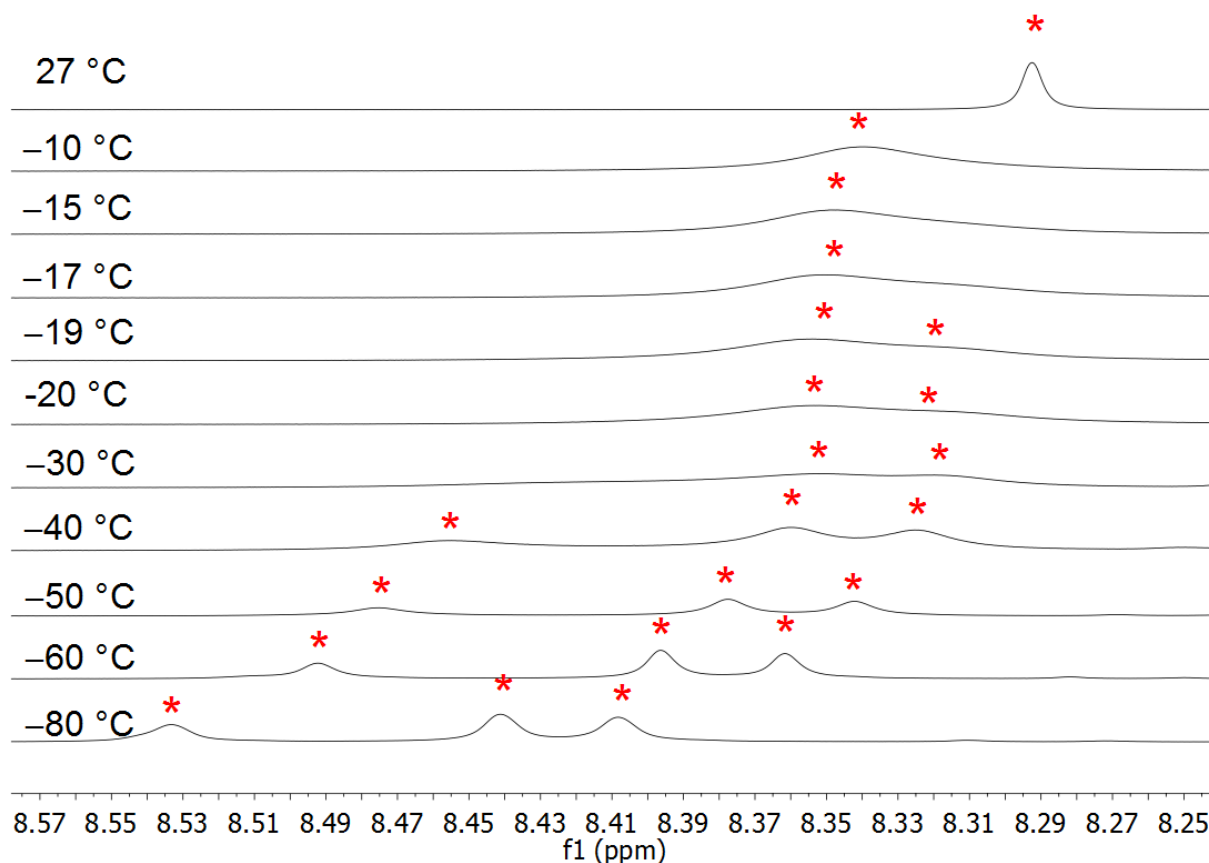


Abbildung 59: Aufspaltung des Signals des Doppelbindungsprotons des Z-Isomers von **2** im Temperaturbereich von 27 °C bis -80 °C (^1H , 400 MHz, Toluol- d_8). Das Signal wird mit sinkender Temperatur breiter und spaltet sich nach -17 °C in drei Signale auf.

In Abbildung 59 ist die Veränderung des Signals, des Protons der C-C-Doppelbindung des Z-Isomers, von Raumtemperatur hin zu -80 °C zu sehen. Das Signal wird zuerst breiter und spaltet sich im Bereich von -17 °C auf. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen für eine Rotation um 180° und dementsprechend dem Auftreten von zwei Rotameren. Im Bereich von -30 °C und -40 °C kommt es zu einer weiteren Aufspaltung des Signals, hin zu drei Signalen. Dabei ist die Aufspaltung des dritten Signals mit 36 Hz, wesentlich größer als die der anderen beiden Signale mit 12 Hz.

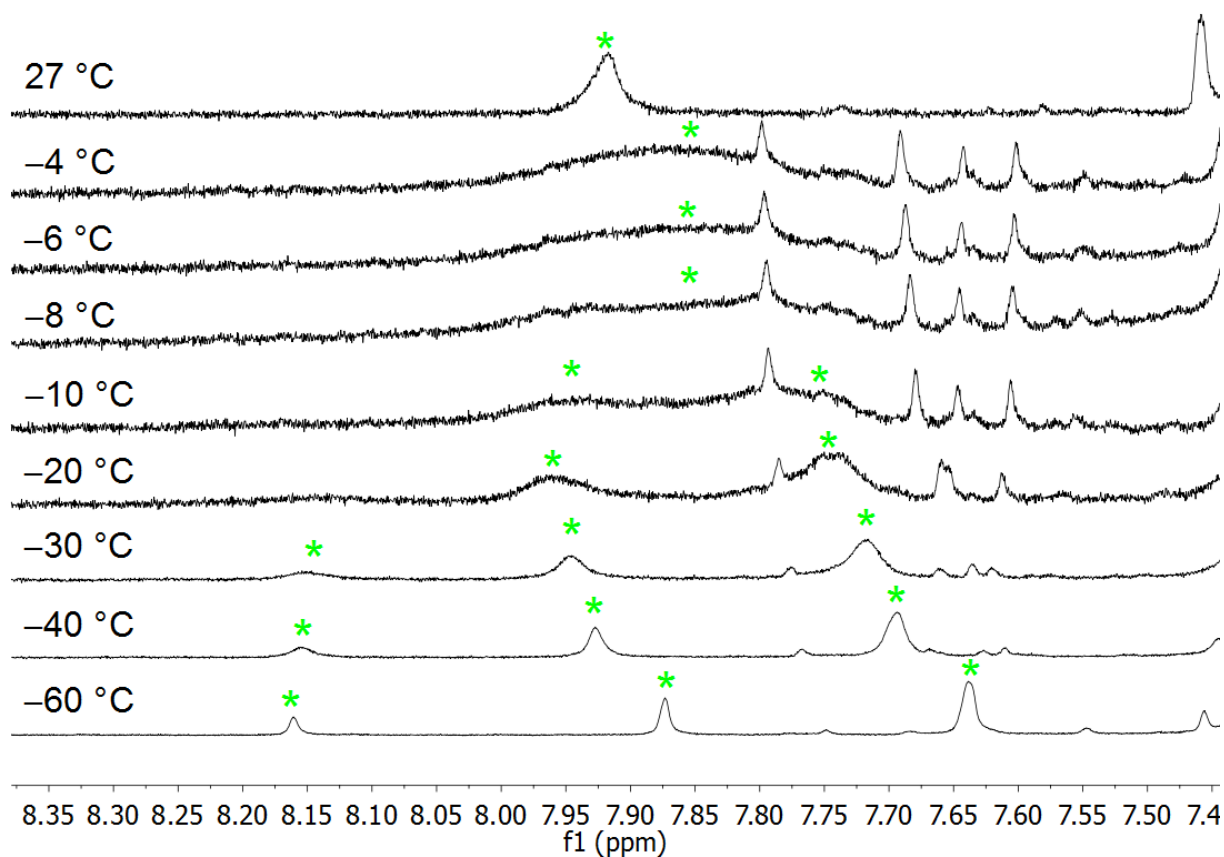


Abbildung 60: Aufspaltung des Signals des Doppelbindungsprotons des *E*-Isomers von **2** im Temperaturbereich von 27 °C bis -60 °C (^1H , 400 MHz, Toluol- d_8). Das Signal wird mit sinkender Temperatur breiter und spaltet sich bei ca. -8 °C in zwei Signale auf. Ab -20 °C lassen sich drei Signale erkennen.

Beim *E*-Isomer tritt das gleiche Phänomen auf, jedoch liegt die Koaleszenztemperatur mit -4 °C höher als beim *Z*-Isomer (siehe Abbildung 60). Die Aufspaltung der drei Signale ist mit 112 Hz und 168 Hz wesentlich größer als die vom *Z*-Isomer mit 36 Hz und 12 Hz.

Eine Erklärung für das Auftreten von mehr als der erwarteten zwei Signalen könnte die Rotation der Isopropylgruppen C(16) und C(18) liefern. Während die Isopropylgruppe in der Nachbarschaft des Broms (C18) durch dessen Raumforderung in ihrer Rotation eingeschränkt ist, so ist die andere *ortho*-Isopropylgruppe (C16) frei drehbar. Daraus ergeben sich mit der eingeschränkten Rotation um die C-C Einfachbindung, wie in Abbildung 61 anhand des *Z*-Isomers dargestellt, vier verschiedene Konfigurationen. Da diese vier Konfigurationen Diastereomere darstellen, sollte im NMR für jedes Isomer ein eigener Signalsatz erkennbar sein.

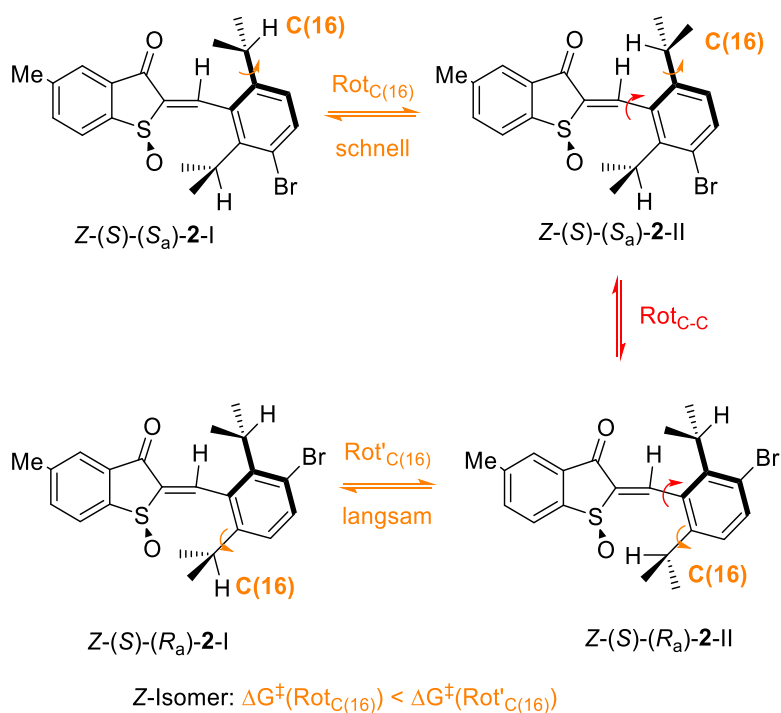


Abbildung 61: Durch die Rotation der C-C Einfachbindung und Drehbarkeit der Isopropylgruppen ergeben sich theoretisch vier mögliche Diastereomere des Z-Isomers von **2**. Die Rotationsbarriere für die Isopropylgruppe an C(16) ist möglicherweise zwischen den Zuständen Z-(S)-(R_a)-2-I und Z-(S)-(R_a)-2-II so gering, dass die Barriere im Tieftemperaturexperiment nicht unterschritten wurde, so dass die beiden genannten Zustände nicht unterschieden werden können. Insgesamt ergeben sich dann drei anstatt vier Signalsätze.

Durch die räumliche Nähe zum Sulfoxid-Sauerstoff, könnte die Rotation der C(16)-Isopropylgruppe bei Z-(S)-(S_a)-2-I und Z-(S)-(S_a)-2-II eingeschränkt werden. Das könnte dazu führen, dass beide Isomere I und II bei tieferen Temperaturen ausgefroren werden können. Bei Z-(S)-(R_a)-2-I und Z-(S)-(R_a)-2-II ist der Einfluss des Carboxyl-Sauerstoffs auf die freien Isopropylgruppe möglicherweise geringer, die Rotation wird dann nicht eingeschränkt und die Zustände bleiben entartet. Dieses Konzept lässt sich analog auf die Diastereomere des E-Isomers anwenden. Der Stilbenteil des E-Isomers zeigt vom Sulfoxid weg, trotzdem sollte dieses einen Einfluss auf die Rotation der C(16) Isopropylgruppe nehmen können, da sich beide Reste im selben Halbraum befinden. Die Sulfoxidgruppe beeinflusst auch hier die Rotation der Isopropylgruppe bei E-(S)-(S_a)-2-I und E-(S)-(S_a)-2-II während bei E-(S)-(R_a)-2-I und E-(S)-(R_a)-2-II genügend Abstand zum Sulfoxid herrscht und die Rotation nicht eingeschränkt wird (siehe Abbildung 62).

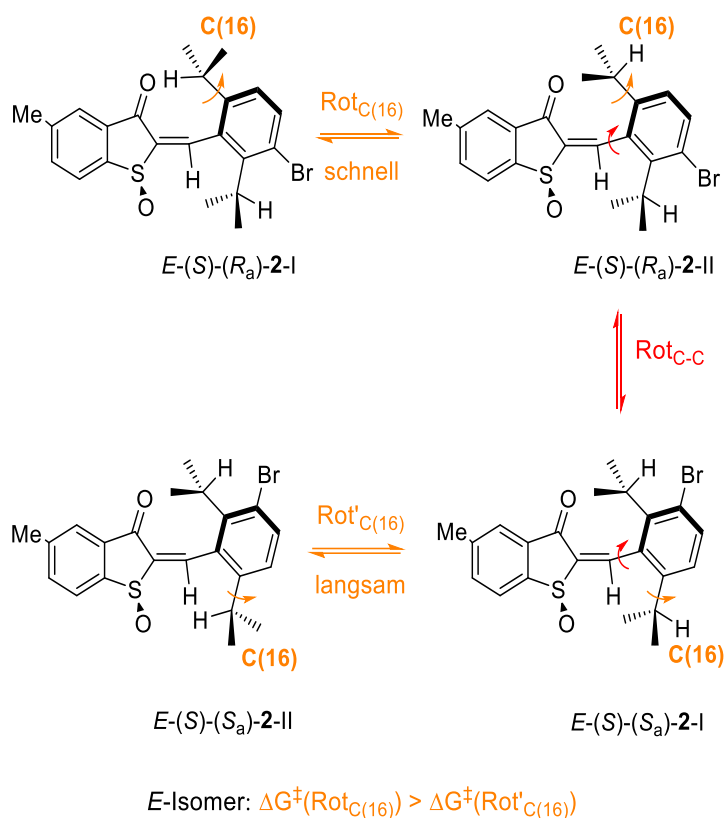


Abbildung 62: Schematische Darstellung der Konfigurationsisomere des *E*-Isomers von **2** als Strukturformeln. Die Rotation der Isopropylgruppe zwischen *E*-(*S*)-(*R_a*)-**2**-I und *E*-(*S*)-(*R_a*)-**2**-II lässt sich möglicherweise bei den Temperaturen, die im Tieftemperatur ¹H-NMR Experiment erreicht werden, nicht einschränken.

Die in Abbildung 61 und Abbildung 62 gezeigten einfachen Modelle veranschaulichen, dass sich wahrscheinlich auch die Rotationsbarriere der freien Isopropylgruppe an C(16) bei einer 180° Rotation des Stilben-Fragments ändert. Statt den möglichen vier Signalen, für vier Isomere sieht man drei. Geht man davon aus, dass die sterische Hinderung durch das Sulfoxid eine Erhöhung der Rotationsbarriere bedeutet, so lassen sich die drei Signale im ¹H-NMR-Spektrum wie folgt erklären. Die Rotation des Stilbenteils um die Einfachbindung sollte die höchste Rotationsbarriere besitzen, da durch die Größe der Substituenten die größten sterischen Wechselwirkungen aufgebaut werden. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man deshalb als erstes die beiden Diastereomerenpaare der Atropisomere (siehe Abbildung 59 und Abbildung 60). Die zusätzliche Rotationsbarriere der Isopropylgruppe am C(16)-Atom des Stilbenteils sollte für die Konfiguration *Z*-(*S*)-(*R_a*)-**2** und *E*-(*S*)-(*S_a*)-**2** höher liegen als bei *Z*-(*S*)-(*S_a*)-**2** und *E*-(*S*)-(*R_a*)-**2**, da sie wie oben beschrieben sterisch stärker gehindert sind. Daher spalten die Signale von *Z*-(*S*)-(*R_a*)-**2** und *E*-(*S*)-(*S_a*)-**2** auf, während die nötige Temperatur für die ungehinderte Rotation der Isopropylgruppe bei *Z*-(*S*)-(*S_a*)-**2** und *E*-(*S*)-(*R_a*)-**2** im Experiment nicht unterschritten wurde. *Z*-(*S*)-(*S_a*)-**2** und *E*-(*S*)-(*R_a*)-**2** sind bei -80 °C noch entartet und lassen sich nicht im ¹H-

NMR-Spektrum getrennt beobachten. So erhält man zwei Signale für die Konfiguration $Z-(S)-(R_a)-2$ und $E-(S)-(S_a)-2$ und ein Signal für $Z-(S)-(S_a)-2$ und $E-(S)-(R_a)-2$.

Für die Bestimmung der kinetischen Barriere mussten für die Z - und E -Zustände die Koaleszenztemperaturen bestimmt werden. Die Koaleszenztemperatur der Atropisomerie lässt sich trotz des Auftretens von drei Signalen gut abschätzen, da die Rotation des Ringes um die Einfachbindung die höchste Rotationsbarriere haben sollte und demnach bei höheren Temperaturen auftritt. Die Bestimmung des maximalen Unterschiedes der chemischen Verschiebung der aufgespaltenen Signale $\Delta\delta$ erfolgte bei Temperaturen weit unter der Koaleszenztemperatur. Dabei zeigte sich, dass bei Temperaturen im Bereich von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta\delta$ konstant blieb.

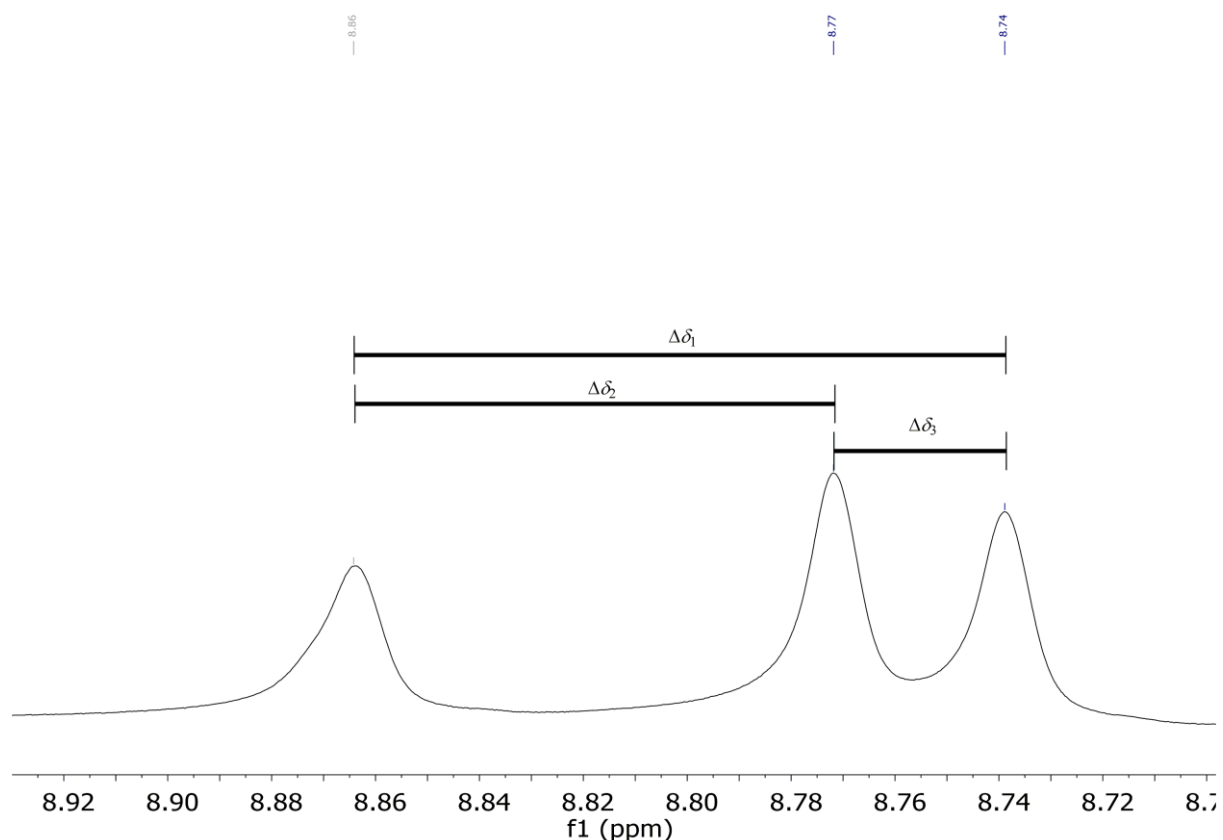


Abbildung 63: Bestimmung der Differenz der chemischen Verschiebung $[\Delta\delta]$ der Rotationsisomerensignale für das Z -Isomer von **2** über ^1H -NMR-Spektroskopie (^1H , 400 MHz, Toluol- d_8).

Da bei der Bestimmung von $\Delta\nu$ nicht eindeutig war, welche Signale zu den Atropisomeren bzw. den Rotationsisomeren der Isopropylgruppen gehören, wurden alle $\Delta\delta$ Werte in die Betrachtung

einbezogen (siehe Abbildung 63 und Abbildung 64). Allerdings lassen sich durch Integration mit großer Wahrscheinlichkeit die beiden Signale mit geringster Signalintensität demselben Atropisomer zuordnen.

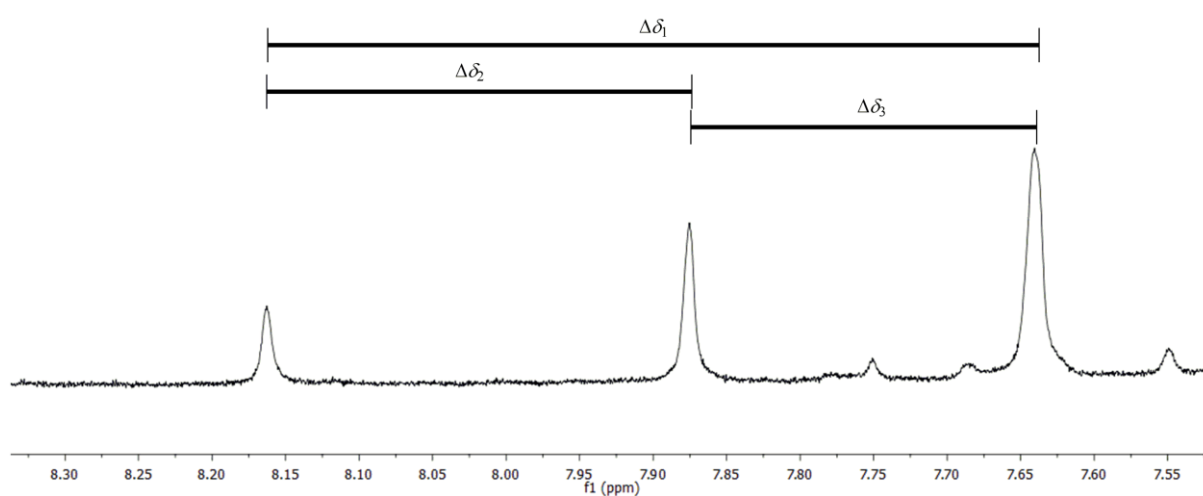


Abbildung 64: Bestimmung der Differenz der chemischen Verschiebung [$\Delta\delta$] für das *E*-Isomer über ¹H-NMR-Spektroskopie (¹H, 400 MHz, Toluol-*d*₈)

In Tabelle 12 wird ΔG^\ddagger (siehe Abschnitt 6.2) für die in Abbildung 63 und Abbildung 64 markierten $\Delta\delta$ -Werte berechnet.

Tabelle 12: Bestimmung der $\Delta\delta$ -Werte für das *E* und *Z*-Isomer und die daraus berechneten Werte für die freie Energie ΔG^\ddagger .

| Isomer | T _c [K] | $\Delta\delta_1$ [Hz] | $\Delta\delta_2$ [Hz] | $\Delta\delta_3$ [Hz] | ΔG^\ddagger [J·mol ⁻¹] | ΔG^\ddagger [kcal·mol ⁻¹] |
|----------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <i>Z</i> | 256,15 | 48 | - | - | 52462,52 | 12,53 |
| <i>Z</i> | 256,15 | | 36 | - | 53075,18 | 12,68 |
| <i>Z</i> | 256,15 | | | 12 | 55414,82 | 13,24 |
| <i>E</i> | 269,15 | 208 | | | 51954,62 | 12,41 |
| <i>E</i> | 269,15 | | 168 | | 52432,53 | 12,53 |
| <i>E</i> | 269,15 | | | 112 | 53339,85 | 12,74 |

Die Rotationsbarrieren liegen, trotz Messungengenauigkeit, sowohl für das *Z*- als auch das *E*-Isomer, im Bereich von 12 kcal·mol⁻¹ bis 13 kcal·mol⁻¹. Offenbar wirken sich Sulfoxid und Carbonylgruppe ähnlich auf die Barriere der axialen Rotation des Stilbenteils aus.

6.2.2 NMR-Analyse von Sulfoxid-HTI 10

Analog zum Tieftemperaturexperiment von **2** sollte die Rotationsbarriere des Derivats **10** um die C-C-Einfachbindung des Stilbenteils mit Hilfe eines Tieftemperatur-¹H-NMR-Experimentes in CD₂Cl₂ bestimmt werden. Anders als in Kapitel 5.2.1 wurde nur auf 10 °C genau bestimmt, was zu ungenaueren Werten führt. Zudem wurde nur das *Z*-Isomer untersucht. Die Messung wurde an einem 400 MHz NMR-Gerät durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich von -90 °C bis 27 °C für das *Z*-Isomer gewählt wurde (siehe Abbildung 65). Die Proben wurden schrittweise bis auf -90 °C gekühlt, wobei alle 10 °C ein neues ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen wurde.

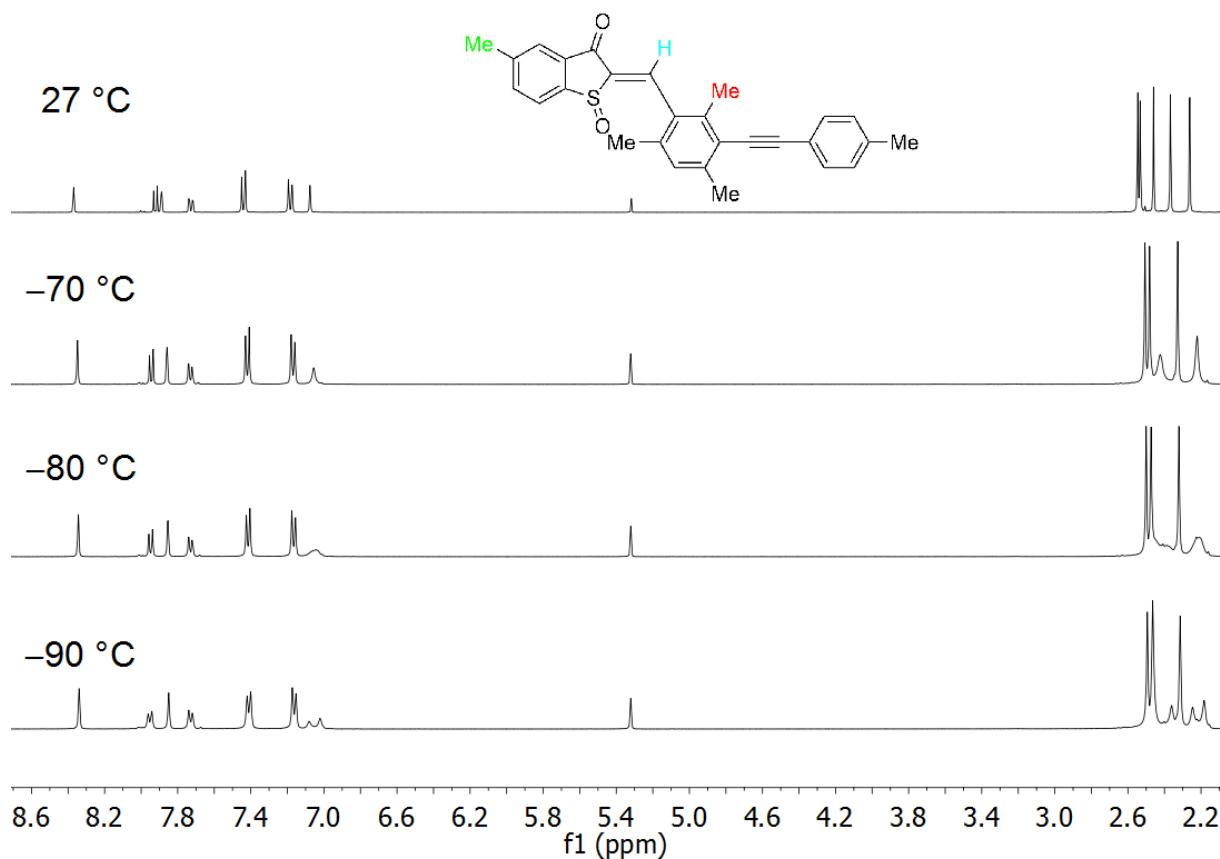


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) des Z-Isomers von **10** in CD_2Cl_2 im Temperaturbereich zwischen 20 °C und -90 °C.

Um die Koaleszenztemperatur zu ermitteln, wurde das Protonensignal an der Doppelbindung gewählt, da dieses bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett bildet und bei tiefen Temperaturen signifikant aufspaltet. Bei -70 °C beginnt das Signal des Doppelbindungsprotons sich zu verbreitern. Bei -80 °C tritt dieser Effekt noch stärker auf, ehe bei -90 °C zwei neue Signale auftreten (siehe Abbildung 66).

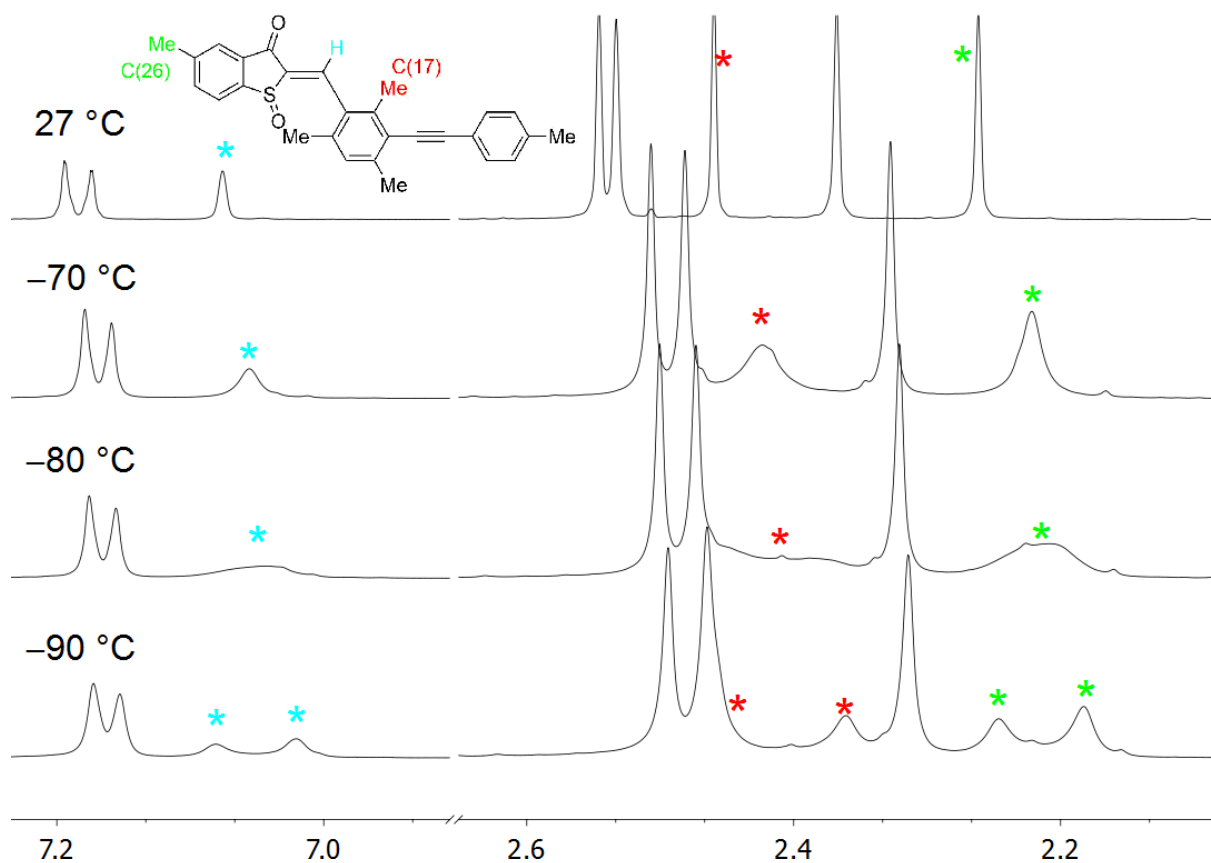


Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) des Z-Isomers von **10** in im Temperaturbereich zwischen 20 °C und -90 °C (^1H , 400 MHz). Bei -90 °C zeigt sich für das Doppelbindungsproton (hellblau) und die Methylgruppen C(17) (rot) und C(26) (grün) eine Aufspaltung in zwei Signalsätze von **10**.

Auch die Methylgruppen C(17) und C(26) unterliegen derselben Dynamik und spalten sich bei -90 °C in zwei neue Signalesätze auf. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen für eine Rotation um 180° und dementsprechend dem Auftreten von zwei Atropisomeren. Mit einer geschätzten Koaleszenztemperatur von -80 °C und $\Delta\delta$ von 24 Hz (bei -90 °C) ergibt sich schätzungsweise eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 9,61 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Da die Z-(S)-(S_a)/Z-(S)-(R_a) Diastereomere in einem thermischen Gleichgewicht von 54:46 stehen (siehe Abbildung 66), ergibt sich nach der Gibbs'schen Formel bei -90 °C ein energetischer Unterschied von weniger als $0,12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6.2.3 NMR-Analyse von Sulfoxid-HTI 9

Gemäß der Vorschrift aus Kapitel 5.2.1 sollte die Rotationsbarriere um die C-C Einfachbindung am *Z*-Isomer von Molekül **8** mit Hilfe eines Tieftemperatur-¹H-NMR-Experimentes in CD₂Cl₂ bestimmt werden. Da Molekül **8** nicht in ausreichender Reinheit vorhanden war, wurden Experimente mit dem Derivat **9** durchgeführt, das eine zusätzliche Methylgruppe am Thioindigoteil besitzt (siehe Abbildung 67).

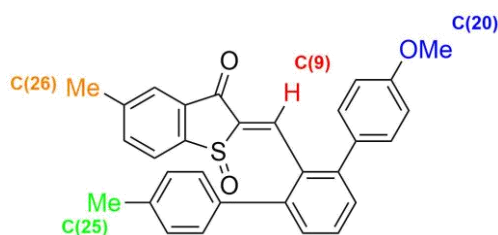


Abbildung 67: Molekül **9** ist ein Derivat der Verbindung **8** mit zusätzlicher Methylgruppe C(26). Die für das Tieftemperaturexperiment wichtigen Gruppen sind farbig markiert.

Anders als in Kapitel 6.2.1 wurde nur auf 30 °C genau bestimmt, was zu ungenaueren Werten führt. Zudem wurde nur das *Z*-Isomer untersucht. Die Messung wurde an einem 400 MHz NMR-Gerät durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich von –90 °C bis 27 °C für das *Z*-Isomer gewählt wurde. Um die Koaleszenztemperatur zu ermitteln, wurde das Protonensignal an der Doppelbindung gewählt, da dieses bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett bildet und bei tiefen Temperaturen signifikant aufspaltet (siehe Abbildung 68). Die Probe wurde schrittweise auf bis zu –90 °C gekühlt, wobei bei –30, –60 und –90 °C ein neues ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen wurde.

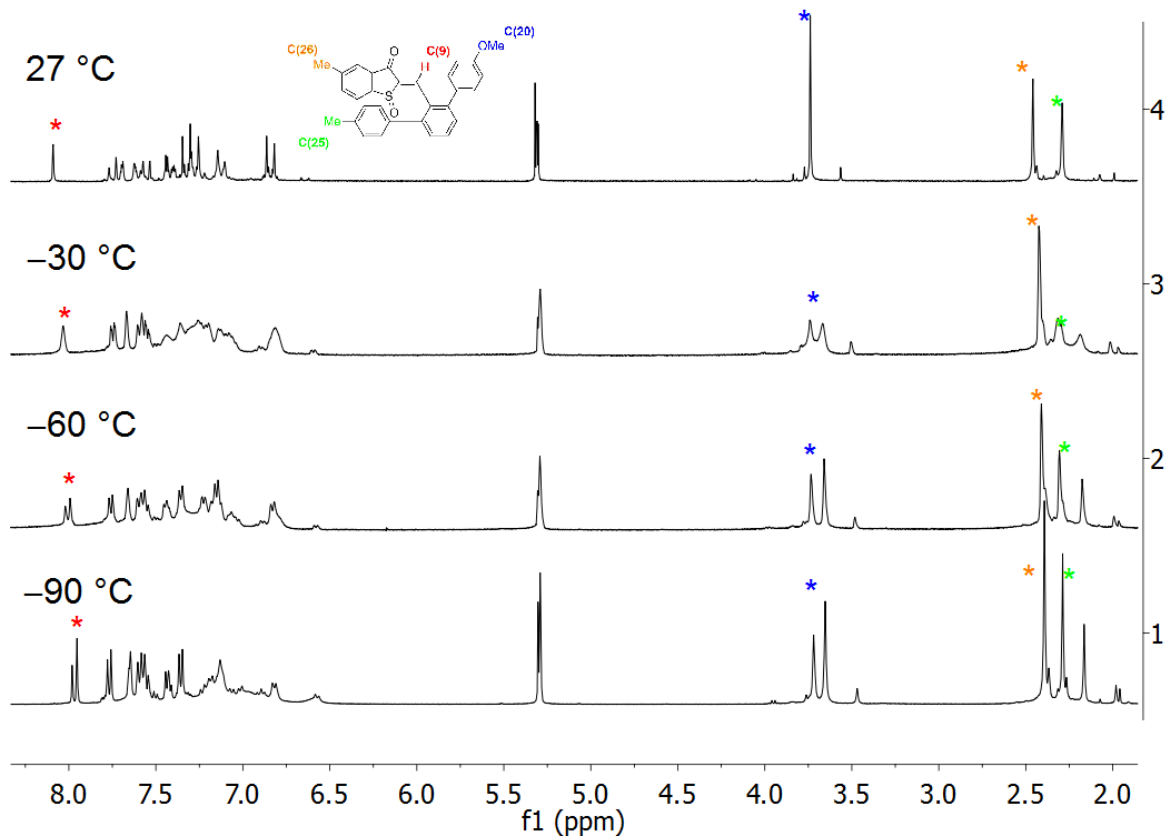


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) des Z-Isomers der Verbindung **9** bei 23 °C, -30 °C, -60 °C und -90 °C. Es wurde zwischen -30 °C und -60 °C eine Aufspaltung von Signalen beobachtet, die dem Doppelbindungsproton C(9) (rot), der Methylgruppe C(25) (grün) und der Methoxygruppe C(20) (blau) des Z-Isomers zuzuordnen sind. Die Aufspaltung in zwei Signalsätze im Verlauf des Abkühlens wurde über eine farbige Markierung der Protonensignale verdeutlicht.

Bei 23 °C erkennt man für die Signale des Z-Isomers von **9** keine Aufspaltung. Bei -30 °C ist bereits eine Aufspaltung in zwei Signalsätze vor allem beim Signal des Doppelbindungsprotons (C(9)), bei der Methylgruppe an C(25) und der Methoxygruppe an C(20) zu beobachten. Die Aufspaltung ist bei -90 °C vollständig. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen für eine Rotation um 180° und dementsprechend dem Auftreten von zwei Rotameren. Für die Rotation um die C-C Einfachbindung werden die ermittelten Werte für T_c und $\Delta\delta$ des Doppelbindungsprotons (an C(9)) verwendet, da dieses in unmittelbarer Nähe zur rotierenden C-C-Einfachbindung liegt. Mit einer geschätzten Koaleszenztemperatur von -30 °C bei einem $\Delta\delta$ von 11 Hz (bei -90 °C) ergibt sich schätzungsweise eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 12,58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Außerdem ist zu erkennen, dass die Signalsätze nicht zu gleichen Verhältnissen aufspalten, sondern im Verhältnis 61:39 stehen. Ein Grund für die energetische Entartung könnten die elektronischen Unterschiede der terminalen Aromaten des Stilbenteils

sein, die mit dem Sulfoxid unterschiedliche starke Wechselwirkungen eingehen. Da die *Z-(S)-(S_a)/Z-(S)-(R_a)* Diastereomere in einem thermischen Gleichgewicht von 61:39 stehen (siehe Abbildung 68), ergibt sich bei -90 °C ein energetischer Unterschied von mehr als $0,24\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6.2.4 NMR-Analyse des Sulfoxid-HTIs 7

Gemäß der Vorschrift aus Kapitel 5.2.1 sollte die Rotationsbarriere um die C-C Einfachbindung mit Hilfe eines Tieftemperatur- ^1H -NMR-Experimentes in CD_2Cl_2 näherungsweise bestimmt werden. Anders als in Kapitel 6.2.1 wurde nur auf 10 °C genau bestimmt, was zu ungenaueren Werten führt. Zudem wurde nur das *Z*-Isomer untersucht. Die Messung wurde an einem 400 MHz NMR-Gerät durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich von -90 °C bis 27 °C für das *Z*-Isomer gewählt wurde. Die Proben wurden schrittweise bis auf -90 °C gekühlt, wobei alle 10 °C ein neues ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Um die Koaleszenztemperatur zu ermitteln, wurde das aromatische Protonensignal am Stilbenteil gewählt, da dieses bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett bildet (siehe Abbildung 69).

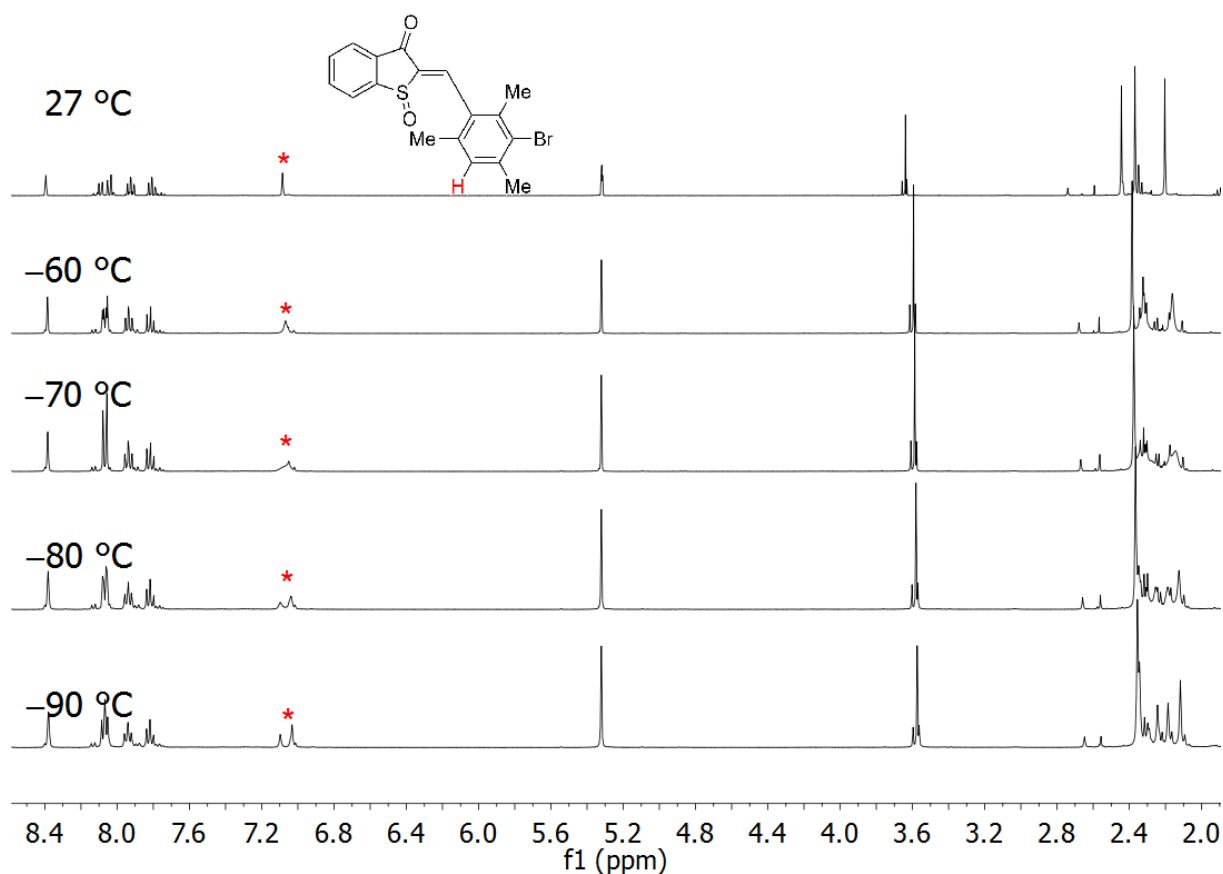


Abbildung 69: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) des Z-Isomers der Verbindung **9** bei verschiedenen Temperaturen. Für das aromatische Proton am Stilbenteil und die Methylgruppen in Nachbarschaft zur Doppelbindung wird bei -90 °C eine Aufspaltung in zwei Signalesätze beobachtet.

Bei -70 °C beginnt das Signal des Doppelbindungsprotons sich zu verbreitern, ehe bei -90 °C zwei neue Signalesätze auftreten.

Zwei der drei Methylgruppen zwischen 2,4 und 2,0 ppm unterliegen derselben Dynamik und spalten sich bei -90 °C in zwei neue Signale auf. Diese sind wahrscheinlich den Kohlenstoffatomen C(16) und C(17) zuzuordnen, die in direkter Nachbarschaft zur Doppelbindung liegen. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen für eine Rotation um 180° und dementsprechend dem Auftreten von zwei Rotameren. Für die Rotation um die C-C Einfachbindung werden die ermittelten Werte für T_c und $\Delta\delta$ des Doppelbindungsprotons verwendet, da dieses am nächsten zur C-C Einfachbindung liegt. Mit einer geschätzten Koaleszenztemperatur von -70 °C und $\Delta\delta$ von 26 Hz (bei -70 °C) ergibt sich schätzungsweise eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 10,09\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Da die Z-(S)-(S_a)/Z-(S)-(R_a) Diastereomere in einem Verhältnis von 60:40 stehen (siehe Abbildung 69), ergibt sich bei -90 °C ein energetischer Unterschied von etwa $0,24\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6.3 NMR Analyse von Sulfoxid HTIs mit asymmetrischer *ortho*-Substitution

Neben dem fixierten Stereozentrum am Sulfoxid-Schwefel und der isomerisierbaren C-C-Doppelbindung, benötigt ein HTI-basierter molekularer Motor eine weitere Stereoinformation z.B. in Form von axialer Chiralität. Für einen unidirektionalen Motor auf HTI-Basis sollten alle Schritte eines Arbeitszyklus vollständig in eine Richtung ablaufen. Zu diesem Zweck wurden 2,6-substituierte Aldehyde für die Kondensation zum HTI genutzt, die durch zwei unterschiedliche *ortho*-Substituenten nichtsymmetrisch aufgebaut sind. Zusammen mit dem Stereozentrum am Sulfoxid-Schwefel führt das bei tiefen Temperaturen zur Ausbildung von axial chiralen (R_a/S_a) Diastereomeren (siehe Abbildung 70a). Die nichtsymmetrische Substitution der *ortho*-Gruppen am Stilbenteil sollte außerdem dazu führen, dass die beiden Atropisomere nicht gleichartig populiert werden (siehe Abbildung 70b). Ihr energetischer Unterschied sollte mindestens $3,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ betragen, um im thermischen Gleichgewicht einen Diastereomer zu 100% zu bevorzugen.

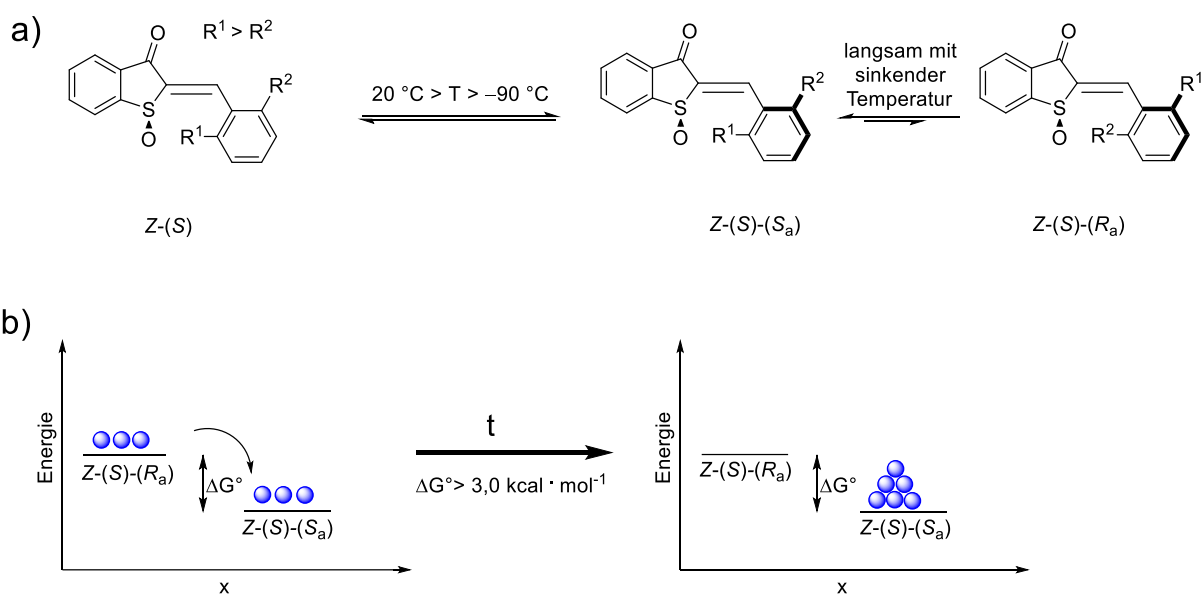


Abbildung 70:

a) Bei Sulfoxid-HTIs mit zwei ungleichen *ortho*-Substituenten werden bei Unterschreitung der kinetischen Barriere diastereomere Atropisomere ausgebildet. b) Aufgrund unterschiedlicher sterischer Wechselwirkung der Reste R^1 und R^2 stellt sich nach gewisser Zeit ein thermisches Gleichgewicht zugunsten einer Spezies ein (Priorität $R^1 > R^2$).

Die unterschiedliche Größe der sterisch anspruchsvollen Reste R^1 und R^2 hat dabei entscheidende Auswirkungen auf den Mechanismus der lichtinduzierten Rotationen im Molekül (siehe Abbildung 71).

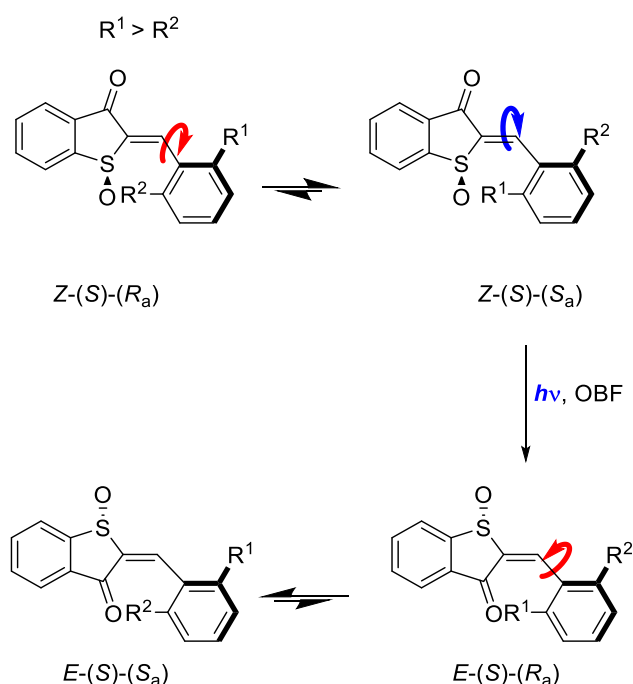


Abbildung 71: 180° unidirektionale Drehbewegung eines HTI-basierten Motors. Zur Vereinfachung wird nur das *S*-Enantiomer gezeigt: Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen den *Z*-(*S*) Diastereomeren zum thermodynamisch stabileren *Z*-(*S*)-(*S_a*) Zustand führt eine Isomerisierung der Doppelbindung nach dem OBF Mechanismus bei bestimmter Substitution der 2,6-Positionen am Stilbeneil nur zum *E*-(*S*)-(*R_a*) Diastereomer. Dieses steht im thermischen Gleichgewicht mit dem wahrscheinlich günstigeren *E*-(*S*)-(*S_a*) (Priorität $R^1 > R^2$).

Einerseits sollte, wie in Kapitel 2.10 beschrieben wurde, die Unidirektionalität im Photoisomerisierungsschritt gefördert werden. Andererseits sollten beide diastereomeren Formen energetisch mindestens $3,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ getrennt sein, damit im thermischen Gleichgewicht 100% einer einzigen Spezies entsteht. Die Geschwindigkeit der Umwandlung der thermischen Zustände ist dabei interessant, da die thermischen Schritte in molekularen Motoren bekanntermaßen geschwindigkeitsbestimmend sind.

6.3.1 NMR-Analyse des Sulfoxid-HTIs 6

Gemäß der Vorschrift aus Kapitel 5.2.1 sollte die Rotationsbarriere um die C-C Einfachbindung in Verbindung **6** mit Hilfe eines Tieftemperatur- ^1H -NMR-Experimentes in CD_2Cl_2 näherungsweise bestimmt werden. Anders als in Kapitel 6.2.1 wurde nur auf 10°C genau bestimmt, was zu ungenaueren Werten führt. Zudem wurde nur das *Z*-Isomer untersucht. Die Messung wurde an einem 400 MHz NMR-Gerät durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich von -80°C bis 27°C für das *Z*-Isomer gewählt wurde. Die Proben wurden schrittweise bis auf -80°C gekühlt, wobei alle 10°C ein neues ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Um die Koaleszenztemperatur zu ermitteln, wurde das Protonensignal an der Doppelbindung gewählt, da dieses bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett bildet. (siehe Abbildung 72).

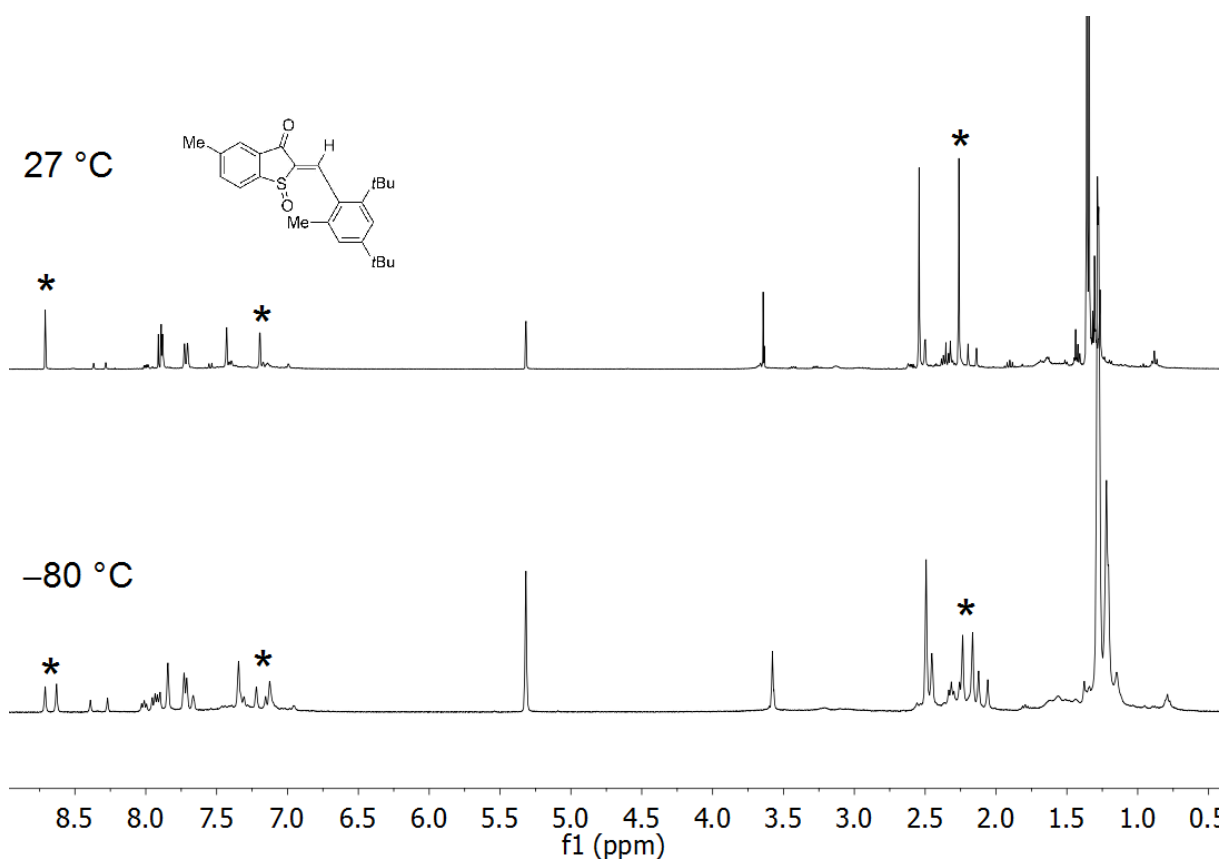


Abbildung 72

^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) des *Z*-Isomers der Verbindung **6** bei 23°C und bei -80°C . Bei -80°C ist für einige Protonen (markiert mit *) eine Aufspaltung der Signale zu erkennen.

Bei 23 °C erkennt man für die Signale des Z-Isomers von **6** keine Aufspaltung. Bei –80 °C ist eine Aufspaltung in zwei Signalsätze für bestimmte Signale, wie zum Beispiel dem Doppelbindungsproton, des Z-Isomers zu erkennen.

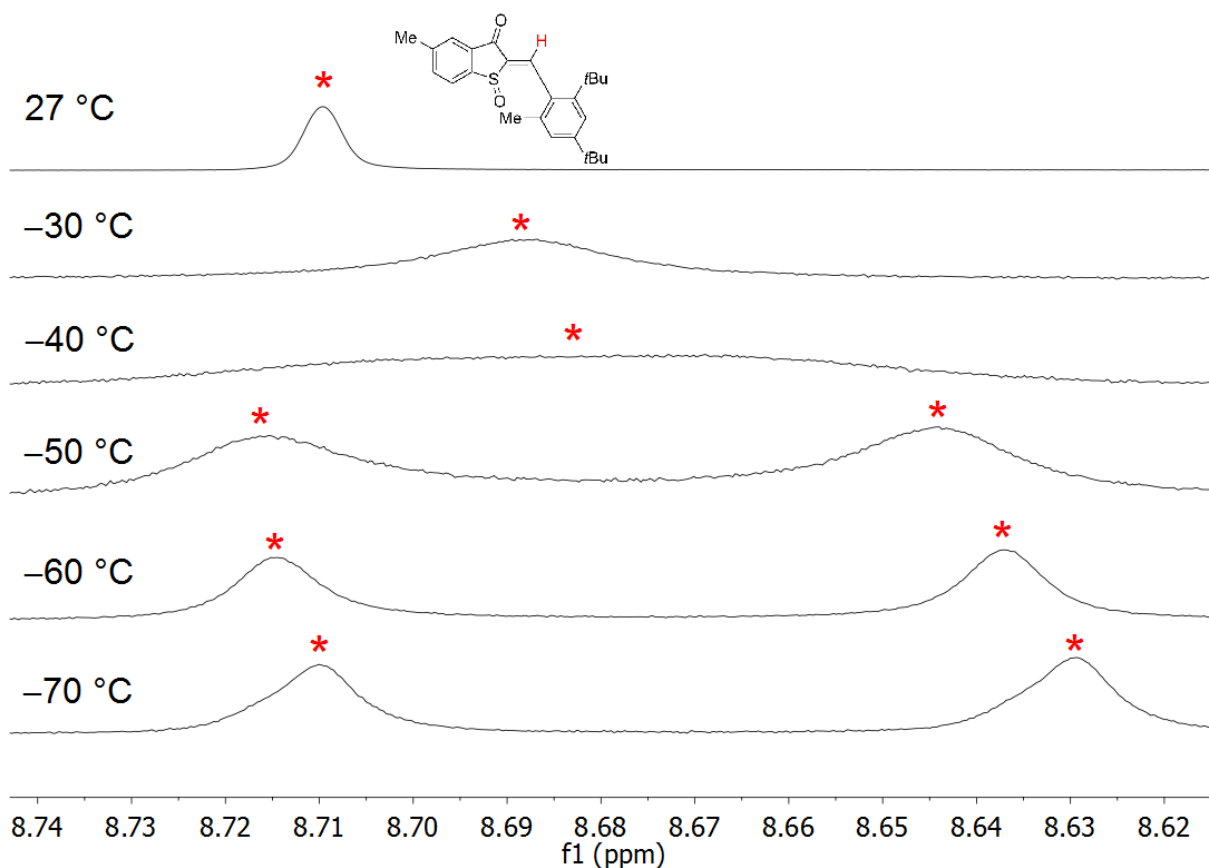


Abbildung 73 ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂) der Verbindung Z-**6** bei verschiedenen Temperaturen. Eine stufenweise Aufspaltung des Signals der Doppelbindung wird zwischen –30 °C und –70 °C beobachtet. Der Koaleszenzpunkt liegt bei etwa –40 °C.

Bei –30 °C beginnt das Signal des Doppelbindungsprotons sich zu verbreitern (siehe Abbildung 73). Bei –40 °C wird die Koaleszenztemperatur erreicht, ehe ab –50 °C das Signal in zwei neue Datensätze aufgespalten wird. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen für eine Rotation um 180° und dementsprechend dem Auftreten von zwei Rotameren. Für die Rotation um die C-C Einfachbindung werden die ermittelten Werte für T_c und $\Delta\delta$ des Doppelbindungsprotons verwendet, da dieses am nächsten zur C-C-Einfachbindung des Stilbenteils liegt. Mit einer geschätzten Koaleszenztemperatur von –40 °C und $\Delta\delta$ von 32 Hz (bei –70 °C) ergibt sich schätzungsweise eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 11,63 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert ist ungenau, da die Koaleszenztemperatur nicht direkt bestimmt wurde. Die beiden Signalsätze des

Z-Isomere liegen etwa zu gleichen Anteilen vor und zeigen damit fast gleiche Energien für die beiden Rotamere.

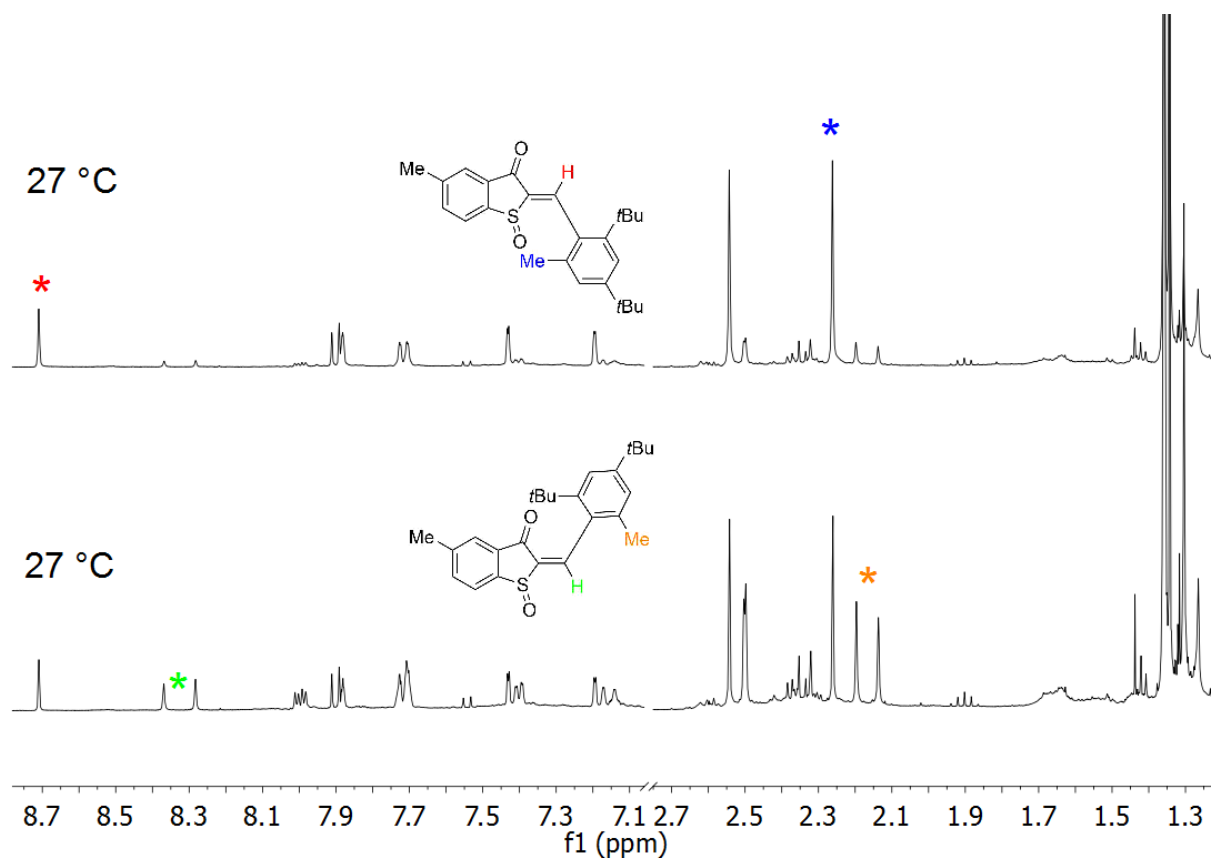


Abbildung 74: ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CD₂Cl₂, 27 °C) der Verbindung **6**. Für das *E*-Isomer ist für einige Protonen eine Aufspaltung der Signale zu erkennen.

Die Aufspaltung in Atropisomere wird für *E-6* bereits bei Raumtemperatur beobachtet (siehe Abbildung 74), so dass von einer kinetischen Barriere für die C-C Einfachbindung bei *E-6* von mindestens 19 kcal·mol⁻¹ ausgegangen werden kann. Die hohe kinetische Barriere für *E-6* steht aber im Widerspruch mit der beobachteten thermischen Equilibrierung der Atropisomere, die bereits bei -80 °C abläuft.

Vergleicht man in Toluol-*d*₈ die beiden Isomere *Z-6* und *E-6* fällt auf, dass *E-6* bei Raumtemperatur als Diastereomergemisch mit relativen Verhältnissen von 40:60 vorliegt (siehe Abbildung 75). Der energetische Unterschied der Rotationsisomere des *E*-Isomers in Toluol ist damit mindestens 0,24 kcal·mol⁻¹. Offenbar beeinflusst auch die Art des Lösungsmittels die relativen Stabilitäten der Diastereomere.

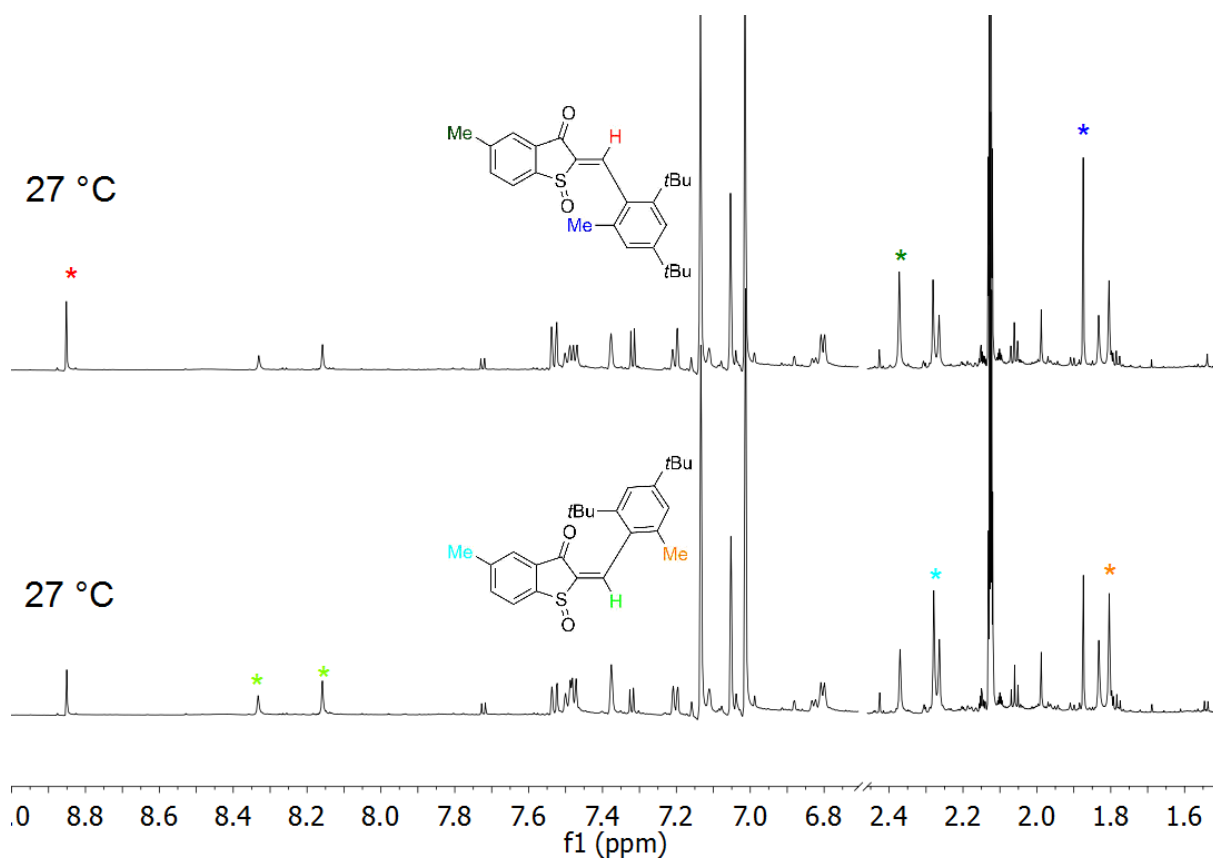


Abbildung 75: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C) der Verbindung **6**. Für das *E*-Isomer (unten) ist für mit * markierte Protonensignale eine Aufspaltung zu erkennen.

6.3.2 NMR-Analyse des Sulfoxid-HTIs **4**

Gemäß der Vorschrift aus Kapitel 6.2.1 sollte die Rotationsbarriere um die C-C Einfachbindung mit Hilfe eines Tieftemperatur- ^1H -NMR-Experimentes in CD_2Cl_2 für das *Z*-Isomer von **4** näherungsweise bestimmt werden. Dabei wurde ein Spektrum bei 23 °C und eines bei -60 °C aufgenommen (siehe Abbildung 76).

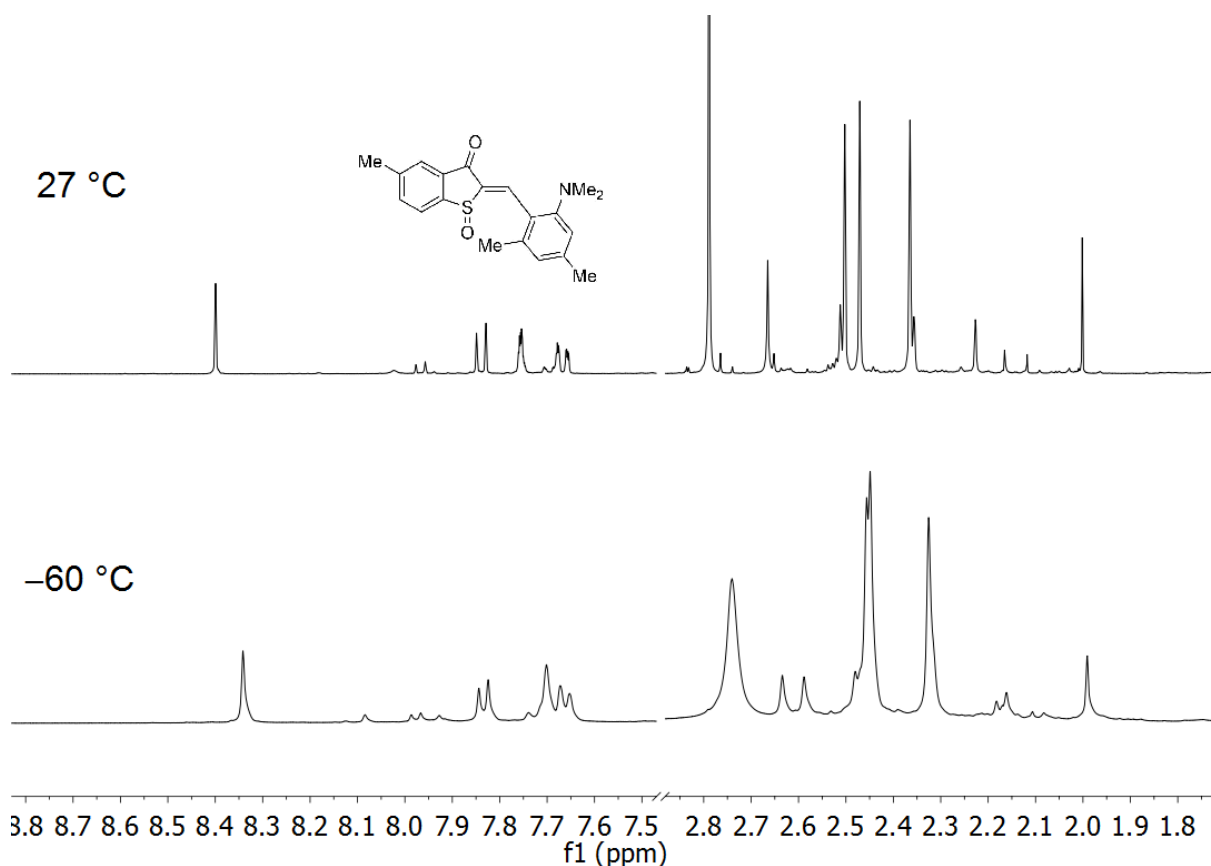


Abbildung 76 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) des *Z*-Isomers der Verbindung **4** bei 27 °C und -60 °C. Es wurde keine Aufspaltung von Signalen beobachtet, die dem *Z*-Isomer zugeordnet werden. Für das in geringen Anteilen vorhandene *E*-Isomer ist eine Aufspaltung des Signalsatzes bei -60 °C teilweise zu beobachten.

Bei -60 °C sieht man eine Verbreiterung für die Signale des Doppelbindungsprotons, sowie der Dimethylamingruppe. Zusätzlich erscheint hochfeldverschoben zur Dimethylamingruppe bei -60 °C ein aufgespaltenes Signal. Es ist wahrscheinlich, dass dieses Signal zur Dimethylaminogruppe des zu geringen Anteilen vorhandenen *E*-Isomers zuzuordnen ist. Es ist möglich, dass bei Temperaturen bis -90 °C eine Aufspaltung bestimmter Signale des *Z*-Isomers erkennbar wird. Interessant ist der Signalsatz, der wahrscheinlich dem *E*-Isomer zuzuordnen ist (siehe Abbildung 76). Für die Dimethylamingruppe ist bei -60 °C bereits eine vollständige Aufspaltung in zwei gleichstarke Signale zu erkennen, was auf einen sehr geringen energetischen Unterschied zwischen den *E*-(*S*)-(S_a)/*E*-(*S*)-(R_a) Diastereomeren schließen lässt. Die Energie für eine Rotationsbarriere im *E*-Isomer lässt sich mit $\Delta\nu$ von 19 Hz und einer Koaleszenztemperatur von -60 °C auf 10,75 kcal·mol⁻¹ schätzen. Dieser Wert ist sehr ungenau, da zum einen die Koaleszenztemperatur nicht direkt bestimmt wurde und wahrscheinlich zu niedrig angesetzt ist. Zum anderen wurde nicht das Doppelbindungsproton, sondern die

Dimethylaminingruppe als Indikator für eine eingeschränkte Rotation um die C-C-Einfachbindung gewählt. Die Dimethylaminingruppe könnte eine größere oder kleinere Aufspaltung als das Doppelbindungsproton besitzen und so die Messung so verfälschen.

6.3.3 NMR-Analyse von Sulfoxid-HTI 5

Gemäß der Vorschrift aus Kapitel 6.2.1 sollte die Rotationsbarriere um die C-C Einfachbindung mit Hilfe eines Tieftemperatur-¹H-NMR Experimentes in CD₂Cl₂ für das *Z*-Isomer von **5** näherungsweise bestimmt werden. Anders als in Kapitel 6.2.1 wurde nur auf 10 °C genau bestimmt, was zu ungenaueren Werten führt. Die Messung wurde an einem 400 MHz NMR-Gerät durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich von –80 °C bis 27 °C für das *Z*-Isomer gewählt wurde. Die Proben wurden schrittweise bis auf –80 °C gekühlt (siehe Abbildung 77).

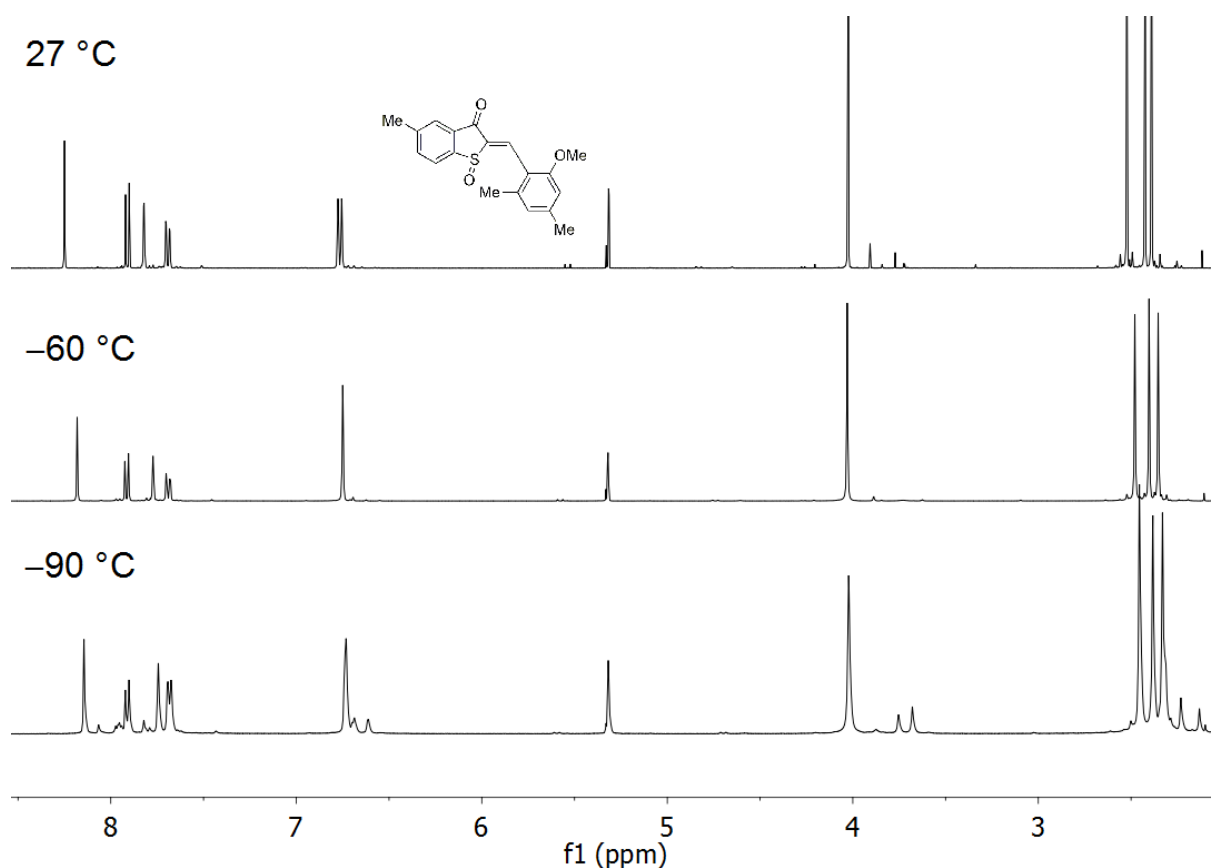


Abbildung 77

¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CD₂Cl₂) des *Z*-Isomers der Verbindung **5** bei 27 °C, –60 °C und –90 °C. Es wurde keine Aufspaltung von Signalen beobachtet, die dem *Z*-Isomer zuzuordnen sind. Für das *E*-Isomer ist eine Aufspaltung des Signalsatzes bei –90 °C teilweise zu beobachten.

Zwischen 20 °C und –90 °C erkennt man für die Signale des *Z*-Isomers keine Aufspaltung. Signale im Untergrund, die wahrscheinlich dem *E*-Isomer zuzuordnen sind, zeigen bei –90 °C eine Aufspaltung mit einem Integrationsverhältnis der Signale von 56:44. Diese sind vermutlich *E*-(*S*)-(*S_a*)/*E*-(*S*)-(*R_a*) Diastereomere, die im thermischen Gleichgewicht stehen (siehe Abbildung 78).

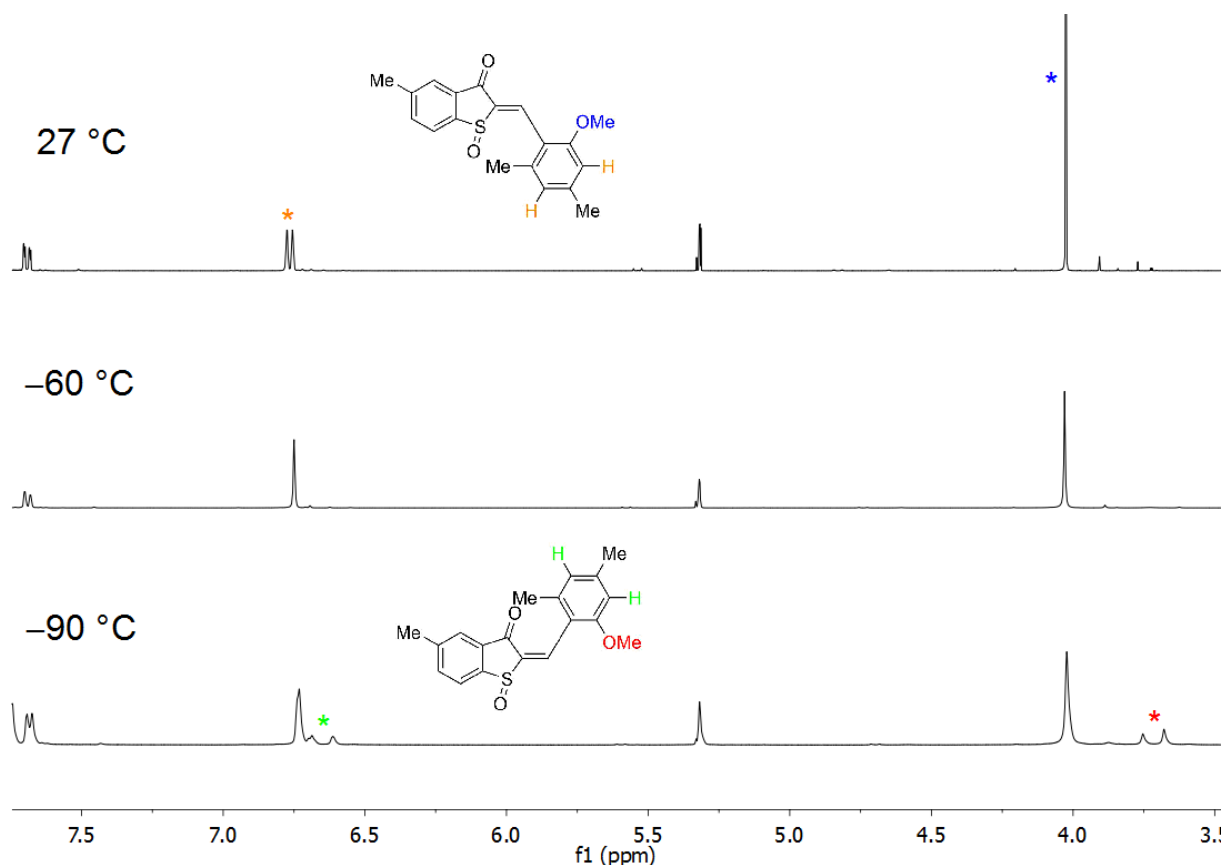


Abbildung 78: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) der Verbindung **5** in CD_2Cl_2 bei 27 °C, –60 °C und –90 °C. Es wurde keine Aufspaltung von Signalen beobachtet, die dem *Z*-Isomer zuzuordnen sind. Für das in geringen Mengen vorhandene *E*-Isomer ist eine Aufspaltung der aromatischen Protonen des Stilbenteils und der Methoxygruppe bei –90 °C zu erkennen.

Die Energie für eine Rotationsbarriere im *E*-Isomer von **5** lässt sich mit $\Delta\delta$ von 30 Hz und einer Koaleszenztemperatur von –90 °C auf $10,58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ schätzen. Dieser Wert ist ungenau, da die Koaleszenztemperatur nicht direkt bestimmt wurde. Bei –90 °C ergibt sich ein energetischer Unterschied der Diastereomere von mehr als $0,12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

**Teil B Bis-Hemithioindigos und deren Anwendung als
photoresponsive molekulare Pinzette in Wirts-Gast-Systemen**

7.1 Photophysikalische Eigenschaften von bichromophoren Photoschaltern

Photoschalter sind in der Lage ihre Struktur durch Bestrahlung von Licht reversibel zu verändern. Dieser Aspekt macht ihren Einsatz in vielen Forschungsgebieten von den Materialwissenschaften bis hin zur Biologie interessant. Zahlreiche Verbindungsklassen sind bereits als Photoschalter bekannt. Je nach Anwendung, kann eine große geometrische Strukturänderung wünschenswert sein, wie es Stilbene und Azobenzole zeigen, oder eine Modifikation der elektronischen Eigenschaften im Vordergrund stehen, was bei der Isomerisierung von Spiropyranen oder Dithienylethenen geschieht.^{1b} Werden zwei Azobenzole über eine zentrale Einheit miteinander verknüpft, entstehen neuartige Photoschalter, mit zwei isomerisierbaren Azobrücken. Als zentrale Einheit kann beispielsweise ein Benzolring oder ein Biphenyl (siehe Abbildung 79) dienen. Neben dem Verknüpfungszentrum kann auch die Art der Konnektivität, z.B. an einem Benzolring die also *para*- oder *meta*-Stellung der Azogruppen zueinander, variiert werden. Diese Vielfalt an strukturellen Möglichkeiten erzeugt unterschiedliche Bis-Azobenzole mit interessanten Eigenschaften, die bereits durch einige Forschungsgruppen untersucht wurden. Die Arbeitsgruppe um *Hecht* konzentrierte sich bei ihren Untersuchungen zur Photoreaktivität ebenfalls auf Bis-Azobenzol-Verbindungen.^{2a, 62} Im Fokus steht die Aufklärung von Zusammenhängen zwischen der Struktur des Photoschalters und dessen beobachteten Schaltverhalten. Abbildung 79 zeigt strukturell unterschiedliche Bis-Azobenzole die in *para*-Stellung über aromatische Einheiten miteinander verknüpft sind. Die *E,E*-Isomere stellen jeweils die thermodynamisch stabilere Form dar.

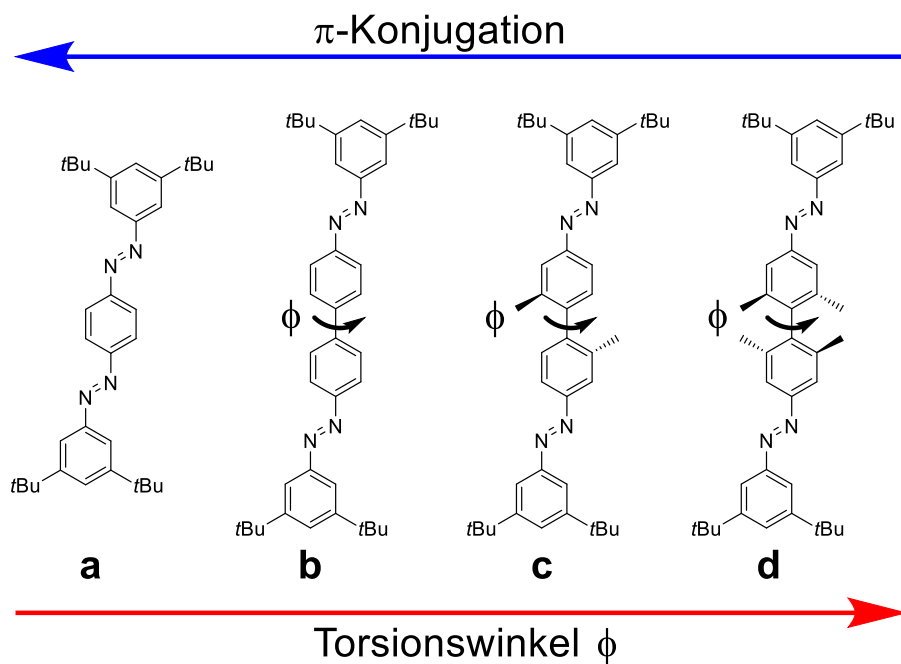


Abbildung 79: Molekulare Struktur der Bis-Azobenzole **a**, **b**, **c** und **d** mit steigendem Torsionswinkel ϕ und sinkender π -Konjugation.^{2a}

Das gezeigte Bis-Azobenzol (**a**) liegt planar vor und besitzt ein vollständig konjugiertes π -System. Werden Bis-Azobenzole über Biphenyle gekoppelt (**b**, **c**, **d**), entsteht ein Torsionswinkel ϕ zwischen den beiden symmetrischen Einheiten. Bereits unsubstituiert liegt das Molekül nun nicht mehr planar vor. Zusätzliches Einführen von Methylgruppen in *ortho*-Position der Biphenyle (**c**, **d**) resultiert in größeren Torsionswinkeln, aufgrund der sterischen Wechselwirkungen der Reste. Mit größer werdendem Winkel wird die Konjugation des π -Systems zunehmend gestört. Werden diese Bis-Azobenzole mit UV-Licht bis zum photostationären Zustand (PSS) bestrahlt, ergibt sich abhängig vom Torsionswinkel ϕ eine unterschiedliche Zusammensetzung des PSS. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Torsionswinkel ϕ und Zusammensetzung des PSS, gemessen in Cyclohexan und bestrahlt mit UV-Licht (368 nm für **a** und **b**; 357 nm für **c** und **d**).^{2a}

| Bis-Azobenzol | Torsionswinkel | Zusammensetzung des PSS [%] | | | |
|---------------|----------------|-----------------------------|------------|------------|-----------------|
| | ϕ [°] | <i>E,E</i> | <i>Z,E</i> | <i>Z,Z</i> | <i>Z</i> gesamt |
| a | - | 72 | 25 | 3 | 16 |
| b | 36,7 | 53 | 22 | 25 | 64 |
| c | 89,9 | 2 | 10 | 88 | 93 |
| d | 90,0 | 1 | 4 | 95 | 97 |

Mit steigendem Torsionswinkel ϕ sinkt die elektronische Konjugation des gesamten π -Systems, was die Photoreaktivität verbessert. Ist der Winkel groß genug (**c**, **d**) stehen die beiden Azobenzol-Einheiten nicht durch π -Konjugation in Kontakt und verhalten sich nahezu unabhängig voneinander. Diese elektronische Entkopplung der beiden Teile führt zu separierten Absorptionsspektren der Isomere (siehe Abbildung 80), sodass bei richtiger Wahl der Wellenlänge gezielt isomerisiert werden kann, wie **d** mit einem *Z*-Gesamtgehalt von 97% beweist.^{2a}

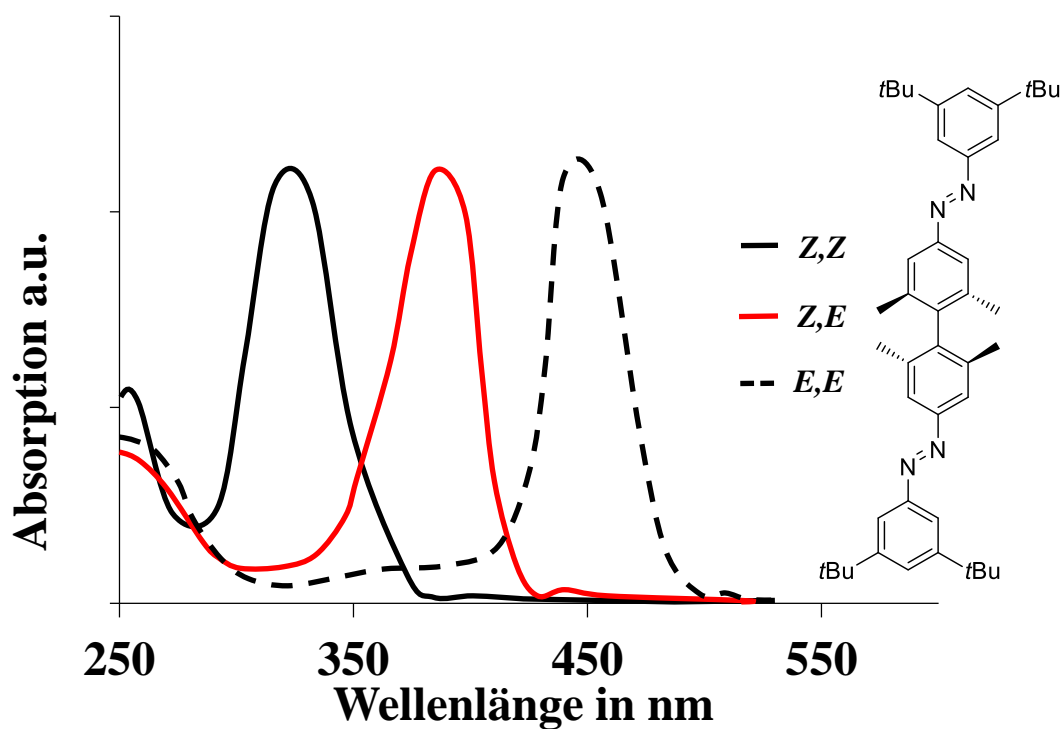


Abbildung 80: Schematische Darstellung der Absorptionsspektren von *E,E*-, *Z,E*- und *Z,Z*-Bis-Azobenzol **d**.^{2a}

Für ein möglichst effektives Schaltverhalten ist es bei den untersuchten Bis-Azobenzolen wünschenswert eine elektronische Entkopplung der beiden Azobenzol-Einheiten zu erreichen, indem die Konjugation des Systems durch große Torsionswinkel gestört wird.

Während in der Arbeitsgruppe um *Hecht* die Bis-Azobenzol Einheiten über große Torsionswinkel entkoppelt werden, erreichte die Gruppe um *Spada* die Entkopplung auf andere Art und Weise. Sie verbesserten die Effektivität der Isomerisierung, indem Bis-Azobenzole über die Art ihrer Verknüpfung am zentralen Benzolring entkoppelt werden. Vergleicht man das Schaltverhalten von *para* und *meta* verknüpften Bis-Azobenzol-Einheiten (siehe Abbildung 81) wird der Zusammenhang deutlich.^{2c}

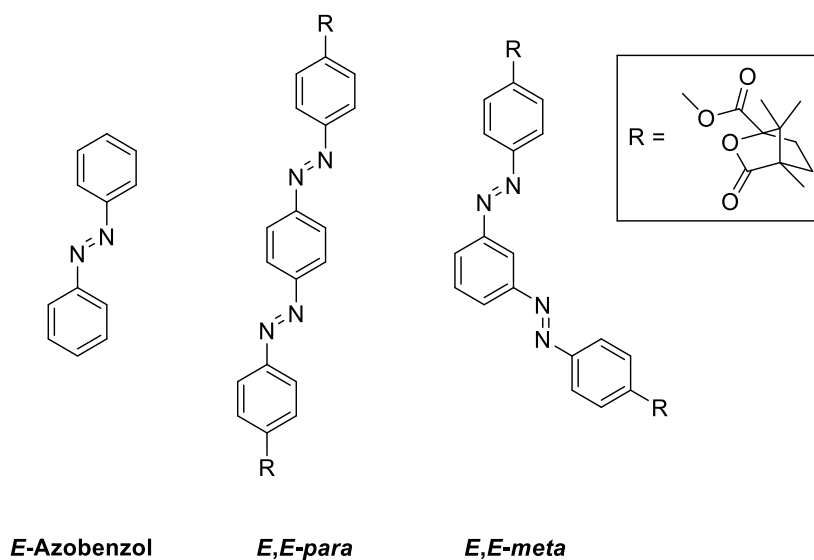


Abbildung 81: Molekulare Struktur von *E*-Azobenzol, *E,E*-*para*- und *E,E*-*meta*- substituiertem Bis-Azobenzol.^{2c}

Während im Falle des *para* verknüpften Bis-Azobenzols (*E,E*-*para*-Bis-Azobenzol) ein großes vollständig konjugiertes π -System vorliegt, sind die beiden Azobenzol Einheiten in der *meta*-Verbindung (*E,E*-*meta*-Bis-Azobenzol) konjugativ entkoppelt, eine elektronische Wechselwirkung ist daher nur schlecht möglich. Wie zu erwarten unterscheiden sich die Photoreaktivitäten und die Absorptionsspektren der beiden Bis-Azobenzole deutlich voneinander (siehe Abbildung 82).

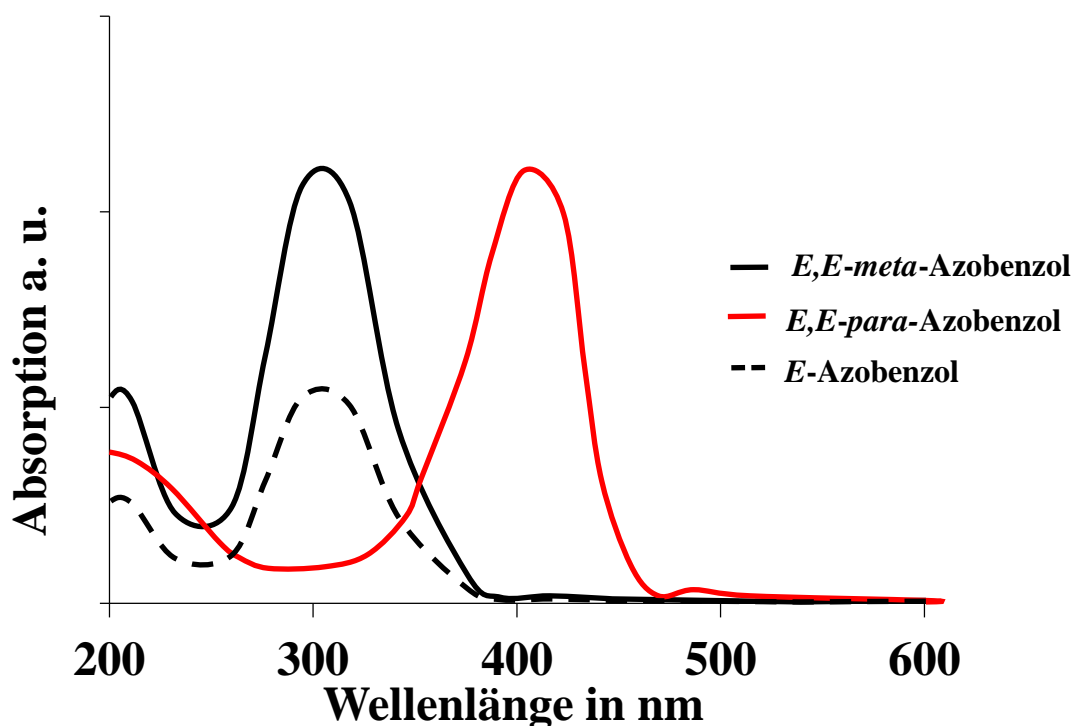


Abbildung 82: Schematische Darstellung der Absorptionsspektren von *E,E-meta*-Bis-Azobenzol, *E,E-para*-Bis-Azobenzol und *E*-Azobenzol.^{2c}

Das *E,E-meta*-Bis-Azobenzol besitzt ein ähnliches Absorptionsverhalten wie das *E*-Azobenzol. Die Absorptionsspektren der verschiedenen Photoisomere setzen sich fast vollständig additiv aus den Spektren der jeweiligen Azo-Einheiten in ihren relevanten Konfigurationen zusammen und bestätigen die Annahme der elektronischen Entkopplung der beiden Azobenzole. Das Absorptionsspektrum des *E,E-meta*-Bis-Azobenzol setzt sich demnach aus dem doppelten Absorptionsspektrum des *E*-Azobenzols zusammen, was Abbildung 82 gezeigt ist. *E,E-para*-Bis-Azobenzol zeigt eine deutlich bathochrome Verschiebung der Absorption im Vergleich zu den beiden anderen Spezies. Eine additive Zusammensetzung der Spektren ist nicht erkennbar.^{2c} Tabelle 14 veranschaulicht die Effektivität der Photoschaltung der Azobenzole aus Abbildung 82.

Tabelle 14: Z-Gesamtgehalt von Azobenzol, sowie der *meta*- und *para*-Bis-Azobenzole im PSS nach Bestrahlung mit Licht der jeweils angegebenen Anregungswellenlänge.^{2c}

| Verbindung | Wellenlänge λ [nm] | %Z |
|----------------------------|----------------------------|----|
| Azobenzol | 345 | 95 |
| <i>meta</i> -Bis-Azobenzol | 345 | 79 |
| <i>para</i> -Bis-Azobenzol | 384 | 32 |

Das elektronisch entkoppelte *meta*-Bis-Azobenzol besitzt eine weitaus höhere Photoreaktivität als das *para*-verknüpfte Bis-Azobenzol. Da die beiden Azobenzol-Einheiten nicht durch Konjugation verknüpft sind, kann ein höherer Z-Gesamtgehalt im PSS erreicht werden. Trotzdem ist ersichtlich, dass die Konfiguration der einen Gruppe das Schaltverhalten der anderen Gruppe auch bei *meta*-Verknüpfung beeinflusst und immer noch eine gewisse Wechselwirkung zwischen den beiden schaltbaren Doppelbindungen stattfinden muss. Daher ist auch im *meta*-verknüpften Bis-Azobenzol die Photoisomerisierung schlechter als im einfachen Azobenzol. Das konjugierte π -System des *para*-Bis-Azobenzols wirkt sich noch stärker negativ auf die Photoreaktivität aus. Der konjugative Kontakt der beiden Schalteinheiten führt zu einem deutlich geringeren Z-Gesamtanteil und stört den Isomerisierungsvorgang.^{2c} Diese Effekte muss man berücksichtigen, wenn man auf Bichromophoren basierende molekulare Maschinen mit hoher photophysikalischer Effizienz betreiben möchte.

7.2 Biphenyle

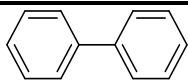
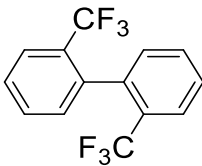
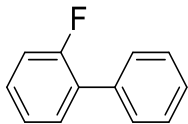
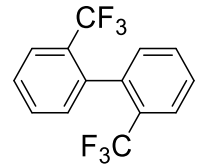
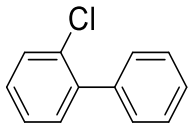
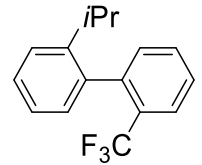
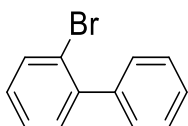
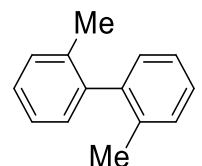
In Biphenyl, einem erweiterten aromatischen System, kann die Rotation um die C-C-Einfachbindung beeinflusst werden, wenn die *ortho*-Positionen zu dieser Bindung substituiert sind. Bei nicht gleichartig *ortho*-substituierten Biphenylen tritt axiale Chiralität oder Atropisomerie auf, wenn die einzelnen C₂-symmetrischen Rotationsisomere thermisch stabil sind. Die energetische Lage ihrer Racemisierungsbarriere wird dadurch bestimmt, ob beide *ortho*-Positionen substituiert werden und wie sterisch anspruchsvoll der Substituent ist. Um den sterischen Anspruch eines Substituenten zu quantifizieren, eignet sich der *a*-Wert. Dieser dient allgemein zur Bestimmung des sterischen Anspruchs eines Substituenten in einem Molekül, d.h. je größer der *a*-Wert eines Substituenten, desto stärker ist dessen sterische Hinderung. Die *a*-Werte für ausgewählte elektronenziehende Substituenten sind in Tabelle 15 gegeben.

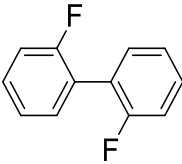
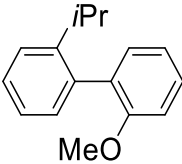
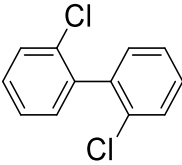
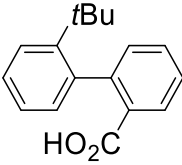
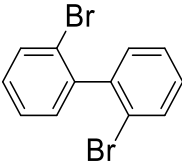
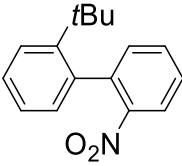
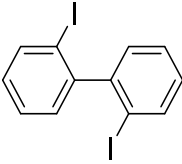
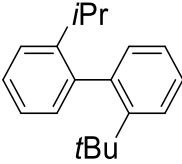
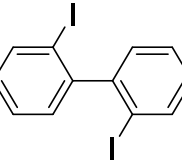
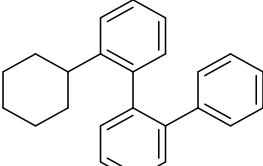
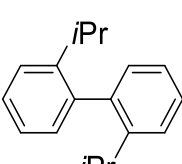
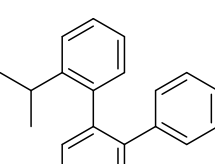
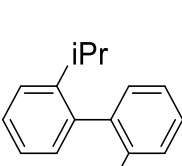
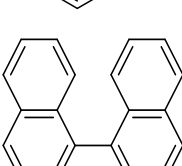
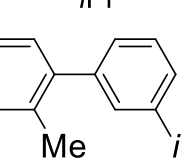
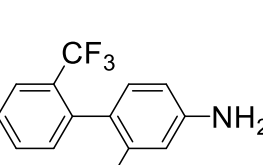
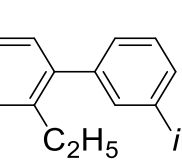
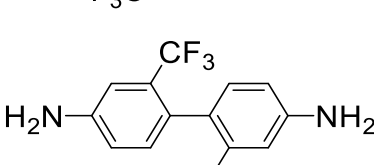
Tabelle 15: α -Werte für einen Cyanidsubstituenten, einen Chlorosubstituenten, eine Nitrogruppe und einer Trifluoromethylgruppe.⁶³

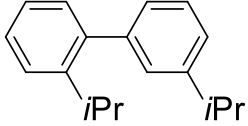
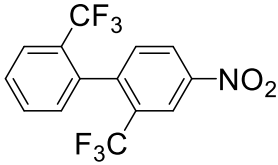
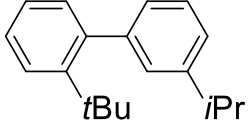
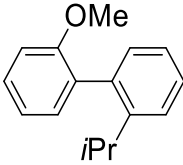
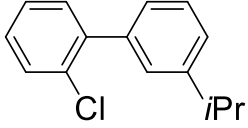
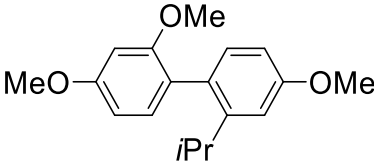
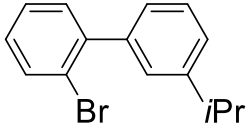
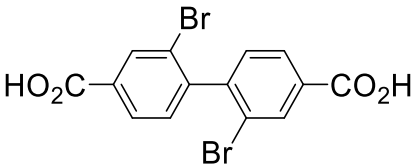
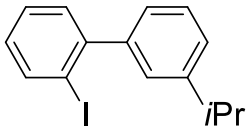
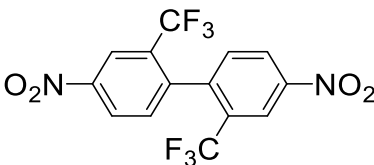
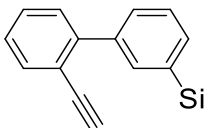
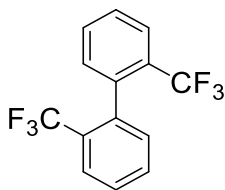
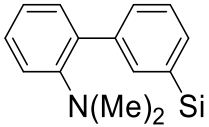
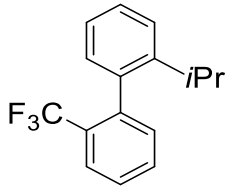
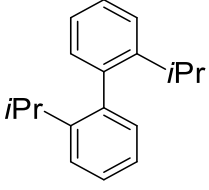
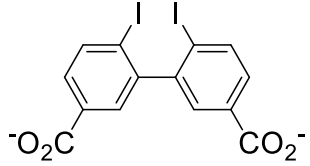
| Substituent | α -Wert in kcal·mol |
|-----------------|----------------------------|
| CN | 0,24 |
| Cl | 0,53 |
| NO ₂ | 1,05 |
| CF ₃ | 2,37 |

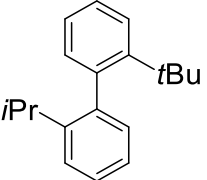
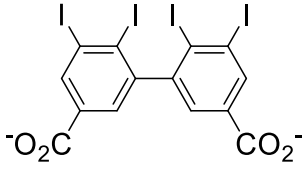
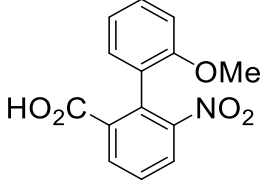
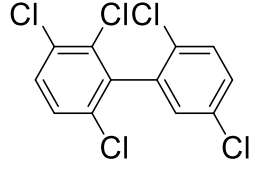
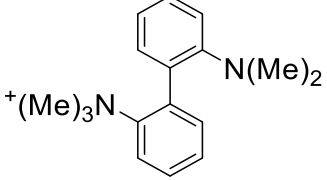
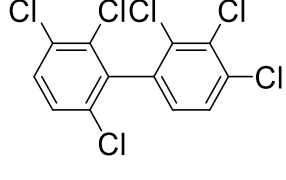
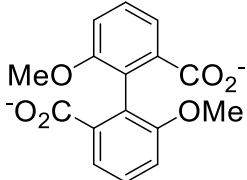
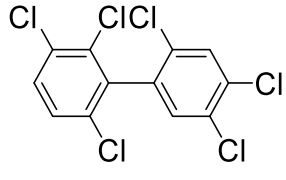
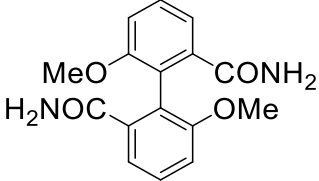
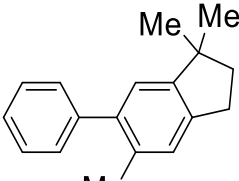
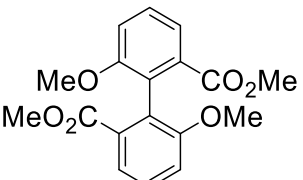
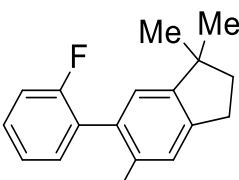
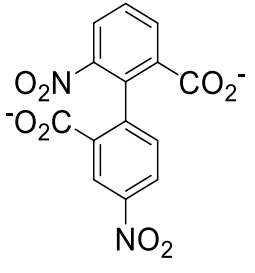
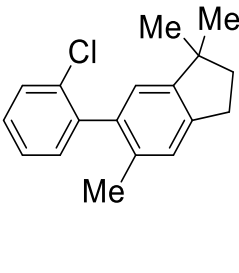
Mit verschiedenen literaturbekannten Biphenylsysteme (siehe Tabelle 16), die elektronenziehende Substituenten aus Tabelle 15 besitzen, kann die Racemisierungsbarriere für hypothetische Biphenylsysteme abgeschätzt werden.

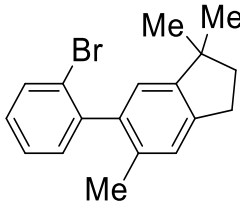
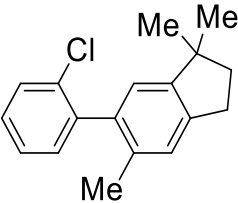
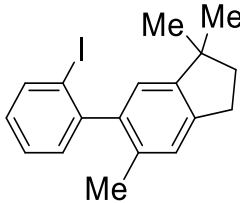
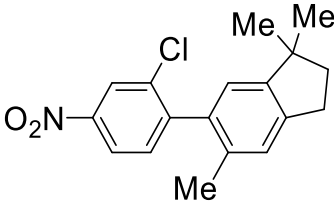
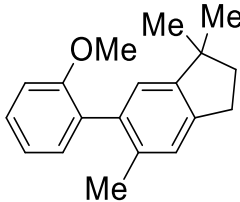
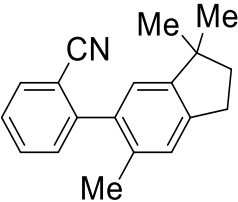
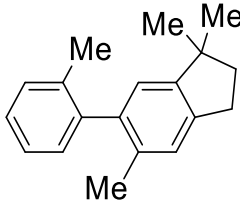
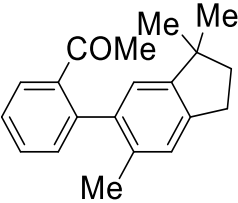
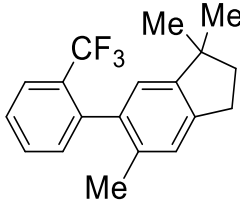
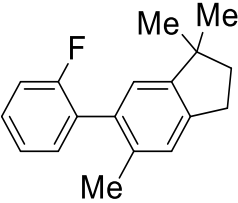
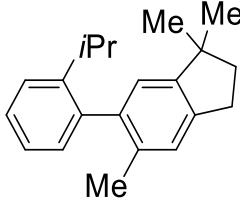
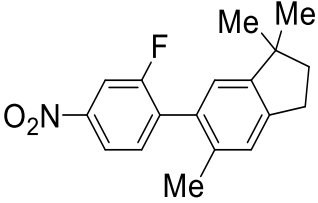
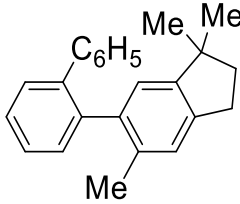
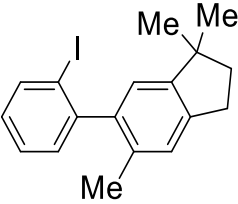
Tabelle 16: Strukturen von Biphenylsystemen mit zugehörigen Werten der Rotationsbarriere und Angaben der gemessenen Rotationsbarriere bzw. der berechneten Rotationsbarriere (Rechenmethode und Basissatz sind in Klammern angegeben).^{64,64}

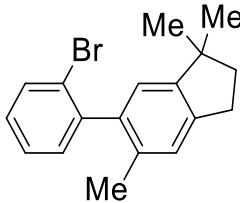
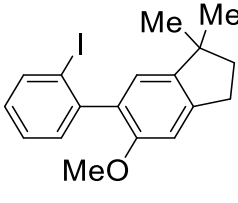
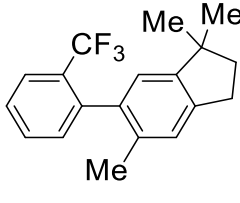
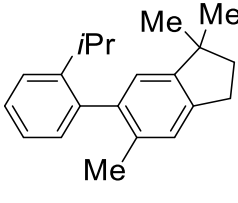
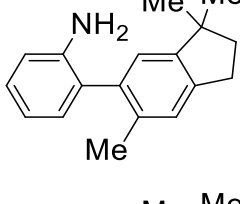
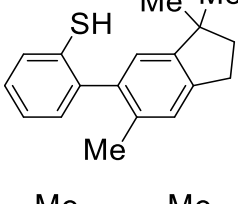
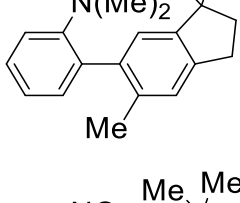
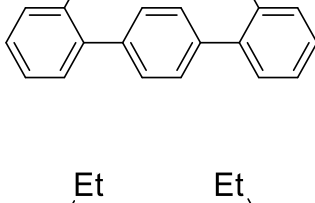
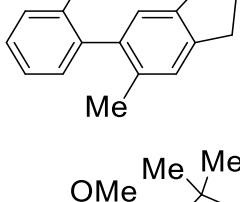
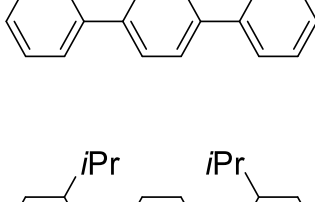
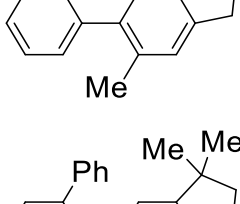
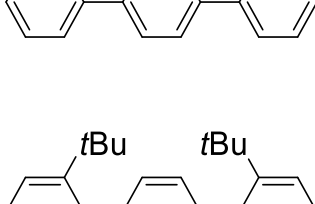
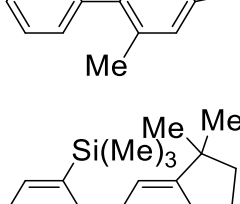
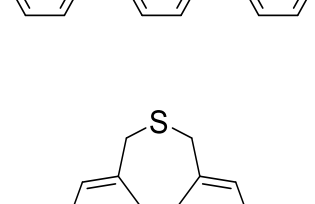
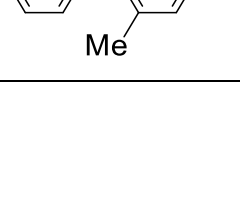
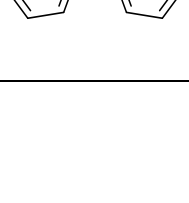
| Phenylsystem | Rotationsbarriere [kcal·mol ⁻¹] | Phenylsystem | Rotationsbarriere [kcal·mol ⁻¹] |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|  | 2,2 (B3LYP6-311 + G*) |  | 25,5 (25 °C) |
|  | 3,0 (B3LYP6-311 + G*) |  | 26,1 (58 °C) |
|  | 7,6 (B3LYP6-311 + G*) |  | 26,2 (50 °C) |
|  | 8,6 (B3LYP6-311 + G*) |  | 18,5 (67 °C) |

| | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|  | 4,8 (B3LYP6-311 + G*) |  | 18,8 (67 °C) |
|  | 17,6 (B3LYP6-311 + G*) |  | 25,6 (67 °C) |
|  | 20,0 (B3LYP6-311 + G*) |  | 25,8 (67 °C) |
|  | 23,1 (36 °C) |  | 32,7 (160 °C) |
|  | 23,7 (67 °C) |  | 21,8 (7 - 25 °C) |
|  | 27,5 (80 - 91 °C) |  | 21,8 (7 - 25 °C) |
|  | 26,4 (25 °C) |  | 24,1 (44 °C) |
|  | 7,4 (120 °C) |  | 24,6 (47 °C) |
|  | 8,7 (95 °C) |  | 24,1 (47 °C) |

| | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
|  | 11,1 (45 °C) |  | 26,3 (61 °C) |
|  | 15,4 (38 °C) |  | 19,2 (86 °C) |
|  | 7,7 (-118 °C) |  | 17,9 (61 °C) |
|  | 8,8 (95 °C) |  | 19,9 (-8 °C) |
|  | 9,9 (-70 °C) |  | 27,1 (67 °C) |
|  | 6,0 (-150 °C) |  | 26,2 (64 °C) |
|  | 6,9 (-133 °C) |  | 26,8 (78 °C) |
|  | 27,4 (83 °C) |  | 23,4 (32 °C) |

| | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
|  | 32,7 (160 °C) |  | 30,2 (90 °C) |
|  | 21,9 (24 °C) |  | 44,0 (300 °C) |
|  | 28,9 (90 °C) |  | 45,2 (300 °C) |
|  | 29,8 (300 °C) |  | 44,0 (300 °C) |
|  | 32,2 (109 °C) |  | 10,6 |
|  | 30,4 (100 °C) |  | 14,2 |
|  | 27,2 (81 °C) |  | 18,8 |

| | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
|  | 19,8 |  | 18,7 (-48 °C) |
|  | 20,6 |  | 18,3 (54 °C) |
|  | 16,0 |  | 14,2 (-23,95 °C) |
|  | 19,3 |  | 15,5 (2,05 °C) |
|  | 21,9 |  | 12,4 (-31,95 °C) |
|  | 22,2 |  | 11,6 (-44,95 °C) |
|  | 17,6 |  | 23,7 (112,05 °C) |

| | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
|  | 20,0 (78 °C) |  | 16,7 (112 °C) |
|  | 23,3 (134 °C) |  | 24,1 (167 °C) |
|  | 19,3 (69 °C) |  | 19,4 (68 °C) |
|  | 17,1 (46 °C) |  | 6,8 |
|  | 16,4 (16 °C) |  | 7,9 |
|  | 14,7 (-3 °C) |  | 9,9 |
|  | 16,9 (-3 °C) |  | 14,6 |
|  | 22,0 (123 °C) |  | 16,1 (44 °C) |

Für Anwendungen, in denen die axiale Chiralität bei Raumtemperatur stabil sein muss, werden Werte von über $16,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ angestrebt. Ab dieser kinetischen Barriere ist das Molekül bei Raumtemperatur nicht mehr frei entlang der Biphenylachse drehbar und die beiden Enantiomere eines racemischen Gemisches werden nicht mehr ineinander überführt. Zum Beispiel besitzt unsubstituiertes Biphenyl eine Racemisierungsbarriere von $2,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, wohingegen das 2,2'-Dimethylderivat eine Barriere von $18,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (bei $67 \text{ }^\circ\text{C}$) aufweist und bei Raumtemperatur nicht mehr racemisiert (siehe Tabelle 16). Das Racemat lässt sich hier durch geeignete Methoden, wie chirale HPLC, auftrennen und enantiomerenreines Biphenyl gewinnen. Einige Derivate von substituierten Biphenylen finden in der asymmetrischen Synthese als Liganden Anwendung.⁶⁵ In diesen katalysierten Reaktionen wird oft ein Übergangszustand durch Anlagerung eines enantiomerenreinen axialchiralen Biphenyls, z.B. über aromatische Wechselwirkungen, selektiv stabilisiert, dass die Synthese eines Enantiomers bevorzugt abläuft. Dafür muss das Biphenyl eine thermisch stabile Rotationsbarriere besitzen.⁶⁵ Analog zum Einsatz in der asymmetrischen Synthese, können axialchirale Biphenyle auch in Wirts-Gast-Systemen eingesetzt werden. Dabei könnten intermolekulare Wechselwirkungen, wie polare aromatische Wechselwirkungen, eingesetzt werden, um chirale supramolekulare Komplexe zu bilden.

7.3 Supramolekulare Chemie

In vielen biologischen Prozessen geht es um die Ausbildung von molekularen Überstrukturen, die durch schwache nichtkovalente Kräfte, wie Wasserstoffbrücken, ionische, aromatische oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Bei der DNA Transkription oder Replikation zum Beispiel spielen Basenpaarungen durch Wasserstoffbrücken eine Rolle.⁶⁶ Das Feld der supramolekularen Chemie beschäftigt sich mit dem Aufbau von komplexen funktionellen chemischen Systemen, die durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden, was auch als *molekulare Erkennung* bezeichnet wird.⁶⁷ *Desiraju* beschreibt *molekulare Erkennung* als die Aggregation mehrerer Moleküle, die sowohl geometrische Kompatibilität als auch nichtkovalente Wechselwirkungen zueinander aufweisen.⁶⁸ Diese Definition hat ihren Ursprung auf dem von *Emil Fischer* begründeten *Schlüssel-Schloss* Prinzip zwischen einem Enzym, das nur mit spezifischen Substraten starke Wechselwirkungen eingeht.⁶⁹ Schwache, nichtkovalente Wechselwirkungen führen zu einem

relativ stabilen Komplex zwischen Ligand (Gast) und Rezeptor (Wirt), dessen relative Bindungsstärke als Affinität bezeichnet wird (siehe Abbildung 83).

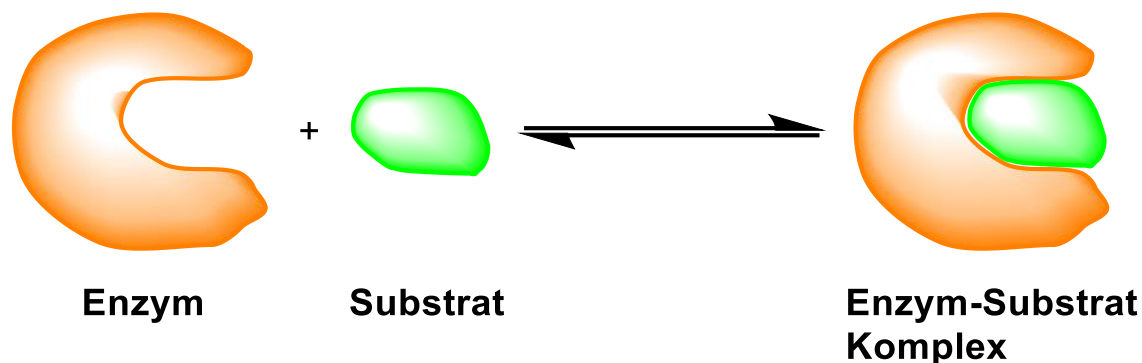


Abbildung 83: *Schlüssel-Schloß* Prinzip nach *E. Fischer* als Beispiel für molekulare Erkennung.⁶⁹

Die Komplexe können aus zwei oder mehr Molekülen oder Ionen bestehen, die u.a. durch elektrostatische Kräfte in einer individuellen strukturellen Beziehung gehalten werden. Eine hohe strukturelle Organisation wird in der Regel durch mehrere Bindungsstellen gewährleistet. Besonders starke Wirt-Gast-Beziehungen entstehen bei komplementären stereoelektronischen Anordnungen der Bindungsstellen von Wirt zu Gast, was diese Eigenschaft zu einer zentralen Determinante der *molekularen Erkennung* macht.

Powell beschrieb bereits 1948 erste Konzepte der supramolekularen Chemie basierend auf synthetischen Komplexen. Clathrate bilden in Lösung dreidimensionale Strukturen mit Hohlräumen aus, in denen eine weitere Komponente eingeschlossen wird. Die Assoziation wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der eingelagerten Komponente (Gast) und dem Gerüstbildner (Wirt) ausgelöst.⁷⁰ In den folgenden Jahrzehnten wurden verschiedene Einflüsse auf die Bindungsstärke von Wirts-Gast-Systemen über weitere Modellsysteme untersucht. *Pedersen* gelang es die Komplexierung von Alkalimetallkationen in [18]Krone-6-Ethern in Lösung nachzuweisen.⁷¹ Elektrostatische-Wechselwirkungen binden das positiv geladene Kation im Inneren des Makrozyklus mit den negativ polarisierten Sauerstoffatomen des Ethers. Dabei maskiert der Kronenether das Alkalimetallkation in der Art, dass sich der Komplex - obwohl elektrisch geladen - in unpolaren organischen Lösemitteln löst. Für diese Art von Komplexen wurden Bindungskonstanten von $\log_{10}K_a = 6,1$ (K^+ Ionen in Methanol) gemessen, die um vier Größenordnungen höher liegen als für offenkettige Podanden (siehe Abbildung 84).

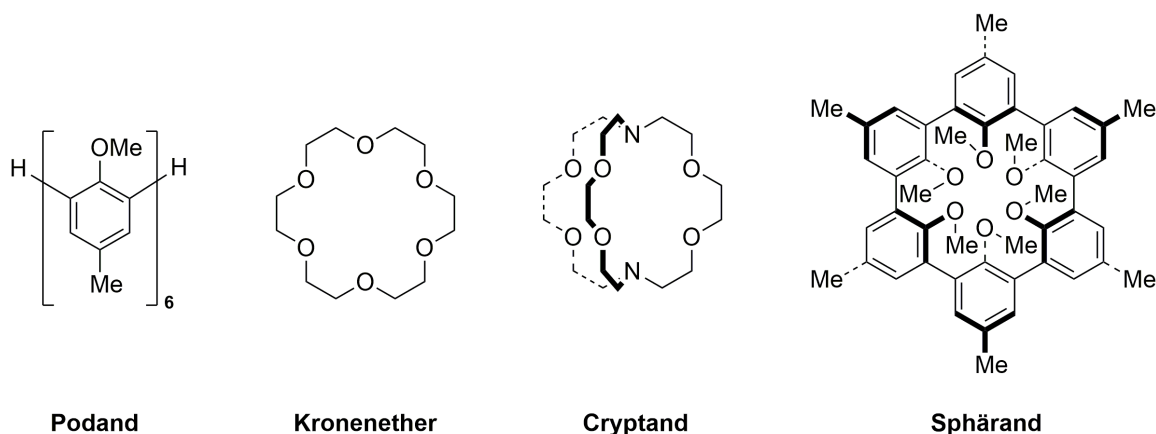


Abbildung 84: Podand, Kronenether, Kryptand, Sphärand in steigender Reihenfolge nach ihrer maximalen Bindungsstärke von Alkalimetallkationen.⁷¹⁻⁷²

Lehn und *Cram* zeigten mit Kryptanden ($\log_{10}K_a > 7$ für K^+ Ionen in Methanol) und Sphäranden ($\log_{10}K_a > 16$ (Li^+ Ionen in $CDCl_3$)), dass neben zusätzlichen Bindungsstellen vor allem eine bessere Präorganisation der Wirtverbindung die Stabilität solcher Komplexe steigert.⁷² Dass diese genannten Verbindungen so außerordentlich hohe Bindungskonstanten besitzen, beruht auf mehreren Effekten. Einer davon ist der Chelateffekt, der oftmals einen entscheidenden Anteil zur Stabilität eines Komplexes beiträgt, in dem Chelatliganden mehrfach an ein Zentralatom koordinieren. Die oben beschriebenen Wirtmoleküle von *Pedersen*, *Cram* und *Lehn* sind sechszählige Chelatliganden. Wassermoleküle, die eine Hydrathülle um das Kation bilden, übernehmen vor der Komplexbildung die Rolle der Liganden. Nach der Komplexbildung des Kations mit dem Wirt steigt die Anzahl der freien Teilchen, was nach der Gibbs'schen freien Energie $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ gleichbedeutend mit einer Entropiesteigerung und einem Energiegewinn ist. Der Chelateffekt kann aber nicht zur Erklärung der steigenden Bindungsaffinitäten von Kronenethern, Kryptanden und Sphäranden herangezogen werden, da die Anzahl der Koordinationsstellen in allen Komplexen gleich ist. Der Grund für die unterschiedlich komplexierenden Eigenschaften dieser Verbindungen ist der unterschiedliche Grad ihrer Präorganisation. Präorganisation wird der Vorgang während der Synthese eines Moleküls genannt, bei dem chemische Energie in die Verbindung investiert wird, um diese in eine optimale Konformation für eine darauffolgende Komplexbildung zu bringen. In Kronenethern und Kryptanden konnte durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, dass die

Lücke, die von Kationen besetzt werden soll, vor der Komplexbildung nicht in der entsprechenden Größe vorhanden ist, da sie durch Faltungen des Moleküls sowie Solvatisierung der Sauerstoffatome gefüllt ist. Bei Sphäranden weicht die Kristallstruktur des reinen Wirtmoleküls kaum von der des Wirt-Gastkomplexes ab.^{72a} Das bedeutet, dass Gastmoleküle eine Reorganisation und Desolvatation der Wirtverbindung in Kronenethern und Kryptanden bewirken. Die erforderliche freie Energie wird aus der Komplexbildung bezogen, wobei Kryptanden weniger Energie benötigen, was zu höheren Bindungskonstanten in den entsprechenden Komplexen führt. In Sphäranden werden die Freiheitsgrade des Moleküls so eingeschränkt, dass die Sauerstoffatome schon vor der Komplexbildung in einer starren oktaedrischen Anordnung ausgerichtet sind und keine Möglichkeit haben dieser auszuweichen. Die Lücke kann nur von sphärischen Einheiten, wie Kationen oder Atomen, belegt werden, nicht aber von Lösungsmitteln oder durch Faltungen.⁷³ Während des ungebundenen Zustands herrscht eine elektrostatische Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome, die nur durch Komplexbildung des passenden Gastions umgangen werden kann. Für die Komplexbildung in Sphäranden muss somit keine Energie für Reorganisation und Desolvatation aufgewendet werden und es wird zusätzlich elektrostatische Abstoßung beim Bindungsvorgang aufgehoben, woraus extrem hohe Bindungskonstanten resultieren.

7.3.1 Molekulare Pinzetten

In supramolekularen Systemen spielen außer den bereits genannten Wasserstoffbrücken oder Ionen-Dipol-Wechselwirkungen auch eine ganze Reihe anderer nichtkovalenter Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Zu diesen Wechselwirkungen gehören Wasserstoffbrückenbindungen, Metallkoordination, hydrophobe Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte oder elektrostatische Effekte bzw. π - π -Wechselwirkungen. Werden diese Wechselwirkungen entsprechend präorganisiert, entstehen starke Komplexbildner wie Sphäranden oder molekulare Pinzetten.^{72a, 74} Molekulare Pinzetten oder Klammern sind nicht-zyklische, konkave Wirtmoleküle. Die Eigenschaften einer molekularen Pinzette wurde von *Chen* und *Whitlock* an dem von ihnen synthetisierten System definiert.⁷⁵ Sie beschrieben einen molekularen Wirt, der sich durch zwei identische, flache, meist aromatische „Greifarme“ auszeichnet, die über ein relativ starres Verbindungsstück miteinander verbunden sind und damit eine bevorzugte Bindungsstelle für Substrate ausbilden (siehe Abbildung 85).

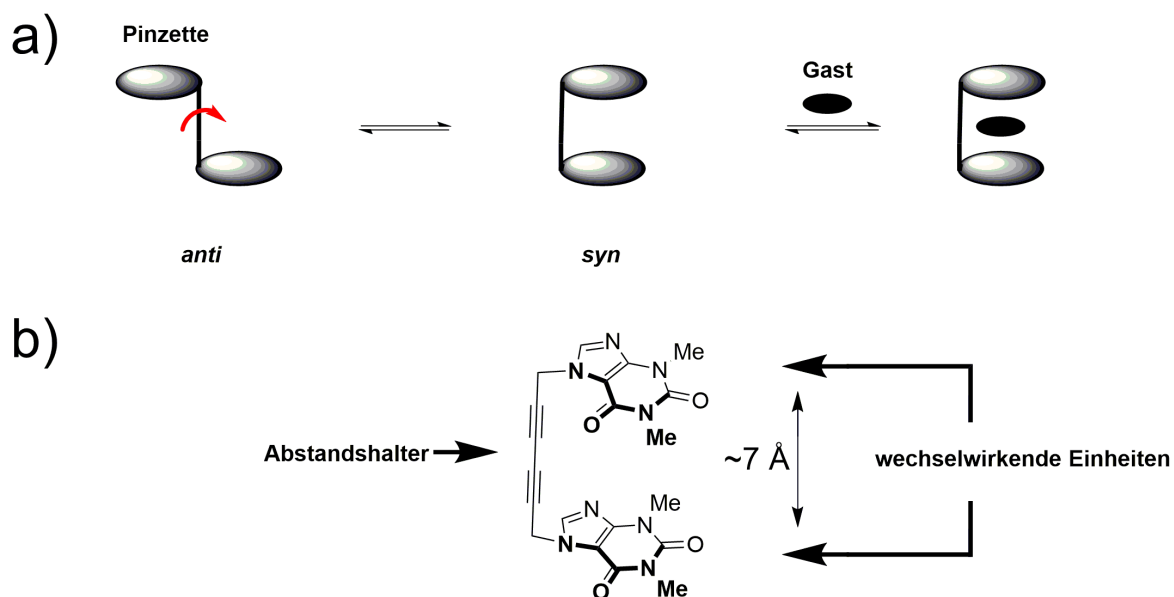


Abbildung 85: a) Modell für die Bindung eines Substrats durch die Pinzette von *Chen* und *Whitlock*. b) Strukturformel der von *Chen* und *Whitlock* beschriebenen molekularen Pinzette.⁷⁵

Im Fall des *Chen* und *Whitlock* beschriebenen Systems bestehen diese Greifarme aus Koffeineinheiten, die über eine Diacetylenbrücke verbunden sind und zugleich räumlich auf Abstand gehalten werden. Diese Diacetylenbrücke fixiert beide Koffeineinheiten in einem Abstand von etwa 7 \AA , sodass die Interkalation eines Aromaten über attraktive nichtkovalente Wechselwirkungen möglich wird. Zu diesen Wechselwirkungen gehören Wasserstoffbrückenbindungen, Metallkoordination, hydrophobe Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte und wie in diesem Fall elektrostatische Effekte bzw. π - π -Wechselwirkungen.^[6] Ausgehend von der Struktur dieser molekularen Pinzette wurden viele weitere funktionsfähige Verbindungen entwickelt.^{74b}

7.3.2 Aromatische Wechselwirkungen

Ein Feld der supramolekularen Chemie befasst sich damit nichtkovalente Wechselwirkungen genauer zu untersuchen, um ein besseres Verständnis von z.B. Protein-Ligand- bzw. Rezeptor-Substratbindung zu bekommen.⁷⁶ Dabei wird u.a. auf kristallographische Datenbanken, theoretische Berechnungen und synthetische Rezeptorsysteme zurückgegriffen. Im Blickpunkt

stehen dabei oft Wechselwirkungen mit aromatischen Systemen für die Substraterkennung. Das sind im speziellen Wechselwirkungen zwischen Arenen, Wasserstoffbrücken zu π -Systemen, Kationen- π -Wechselwirkungen, etc wie sie teilweise am Beispiel der Bindungsmodi von E2020 in Abbildung 86 dargestellt sind.⁷⁷

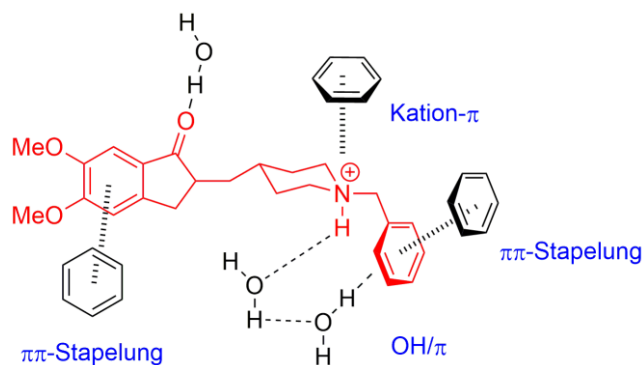


Abbildung 86: Bindungsmodi des Alzheimer Medikaments E2020 in der Bindungstasche von Acetylcholinesterase von *Toxoplasma californica*.⁷⁷⁻⁷⁸

An Benzoldimeren wurden die ersten aromatischen Wechselwirkungen mit spektroskopischen Experimenten untersucht⁷⁹ und später durch kristallographische Daten bestätigt.⁸⁰ Es stellte sich heraus, dass Benzoldimere vor allem in sogenannte *edge-to-face* Anordnungen oder in einer parallel-verschobenen Stapelung vorkommen, jedoch nicht in einer parallelen Anordnung (siehe Abbildung 87).

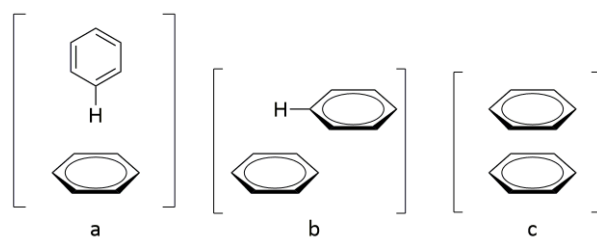


Abbildung 87: Berechnete Minima der Benzoldimeranordnung a) *edge-to-face* b) parallel-verschobene Stapelung c) parallele Stapelung.⁸¹

Aus theoretische Rechnungen geht hervor, dass diese Anordnungen energetische Minima darstellen und keine der beiden begünstigt ist. Die parallele Anordnung stellt in der Rechnung ein weiteres Minimum dar, das jedoch für das Benzoldimer energetisch ungünstiger liegt.⁸¹⁻⁸²

Nimmt man Toluol als Modellsystem, ändern sich die energetischen Minima und intermolekularen Anordnungen. Die beiden Minima, die sich für ein Toluoldimer ergeben, sind in dem Fall zwei - parallele und antiparallele - Stapelanordnungen, die sich aus schwachen Dipolmomenten aufgrund der Methylgruppen ergeben.⁸³ Aromatische Wechselwirkungen sind stark lösungsmittelabhängig und die Bindungsstärke nimmt typischerweise beim Übergang zu polarerer Lösungsmitteln ab. Wasser stellt eine Ausnahme dar, weil starke hydrophobe Wechselwirkungen erzeugt werden.⁸⁴

Parallele π - π -Stapelung tritt verstärkt auf, wenn zwei Aromaten in Wechselwirkung treten, von denen einer elektronenarm und der andere elektronenreich ist. Die Bindung entsteht zu einem großen Teil aus Van-der-Waals-Wechselwirkungen, speziell dispersiven Wechselwirkungen.⁸⁵ Es konnte gezeigt werden, dass elektronenziehende bzw. -schiebende Substituenten einen wichtigen elektrostatischen Anteil einbringen, weshalb in diesem Zusammenhang von polarer aromatischer Wechselwirkung gesprochen wird.⁸⁶ Auch in molekularen Rezeptorsystemen werden π - π -Wechselwirkungen genutzt. In der Gruppe von Klärner werden seit längerer Zeit Rezeptoren untersucht, die aus langen gekrümmten aromatischen Systemen bestehen und stark mit anderen Aromaten assoziieren (siehe Abbildung 88). In wässriger Lösung erhöht sich diese Assoziation sogar noch, da zusätzlich hydrophobe Wechselwirkungen auftreten.⁸⁷

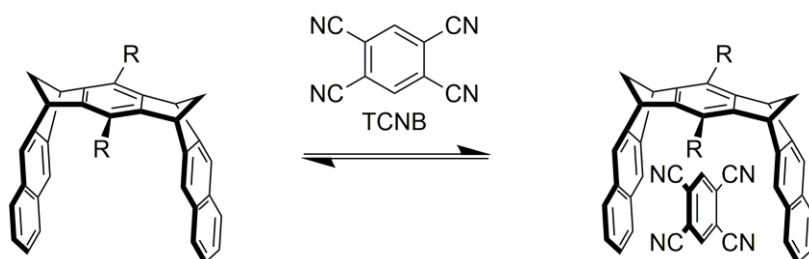


Abbildung 88: Beispiel einer Komplexbildung aus einem molekularen Rezeptor nach Klärner *et al.* und dem elektronenarmen Aromat Tetracyanobenzol (TCNB).⁸⁷

Klärner *et.al* wiesen über theoretische Rechnungen nach, dass ein gekrümmtes aromatisches Rezeptor-System unterschiedliche elektrostatische Potentialflächen auf der konvexen wie auf der konkaven Seite erzeugt.⁸⁸ Die konkave Seite weist ein sich zugewandtes π -Elektronensystem auf, welches zu einem größeren negativen Potential in der Innenseite des Rezeptors führt. Diese Berechnung deckt sich mit dem experimentellen Befund, dass der Rezeptor mit elektronenarmen aromatischen oder chinoiden Gästen komplexiert.⁸⁸⁻⁸⁹ In diesem

Fall bestimmt die polare aromatische Wechselwirkung nicht nur welcher Gast komplexiert wird, sondern auch die relative Anordnung zum Rezeptor.

7.3.3 Präorganisation in molekularen Pinzetten

Pinzetten-Gastk werden durch Enthalpie in Form von nichtkovalenten intramolekularen Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals Kräfte, Metallkoordination, Dipolwechselwirkungen, π - π -Wechselwirkungen und polare aromatische Wechselwirkungen stabilisiert. Neben dem enthalpischen Effekt erfährt das System einen Energiegewinn durch den Chelateffekt. Die feste Konformation oder Präorganisation des Rezeptors ermöglicht molekularen Gästen eine Stabilisierung durch Entropie. Einen entscheidenden Anteil an der Bindungsstärke in einem Pinzetten-Gastkomplex hat die Präorganisation der Pinzette. Die Präorganisation der Pinzette wird hauptsächlich durch den Abstandshalter determiniert. Im Pinzettensystem von *Chen* und *Whitlock* sind die Acetylgruppen flexibel und nehmen ihre bindende Form ein, sobald die terminalen Einheiten durch attraktive Wechselwirkungen mit einem Substrat in *syn*-Konformation gehalten werden (siehe Abbildung 85). Man spricht vom *induced fit* Konzept, da die Pinzette sich dem Substrat anpassen muss.⁹⁰ Sind die Abstandshalter in einer bestimmten Struktur fixiert, und es kann nur ein Substrat spezifisch gebunden werden, spricht man vom „*Schlüssel-Schloß*“ Prinzip, das auch in der Beschreibung von Enzymkomplexen verwendet wird.⁹¹

Daneben sind auch Enzymkomplexe bekannt, bei denen ein externer Stimulus aus einem unorganisierten System einen präorganisierten Rezeptor formt. Bei der Phosphorylase-Kinase wird durch die Bindung von Phosphat und Ca^{2+} -Ionen an spezifische Untereinheiten die Überstruktur so verändert, dass das Enzym von einem inaktiven in einen aktiven Zustand übergeht.⁹² Durch geeignete Wahl einer stimuliresponsiven Einheit in einem künstlichen Rezeptor ist es möglich, zwischen schwacher und starker Bindung zu wechseln. In einem künstlichem Rezeptorsystem kann der äußere Reiz dabei ein Metallkationen⁹³, Anionen und kleine Moleküle⁹⁴, die Änderung des pH-Wert⁹⁵, elektrochemischer Natur^{74a, 96} oder lichtinduziert⁹⁷ sein. Für den letztgenannten Stimulus wurden bereits Azobenzole als photosensitive Baueinheit in molekularen Pinzetten für eine reversible Strukturänderung verwendet.⁹⁷⁻⁹⁸

Ein von *Shinkai et al.* synthetisiertes System verwendet Azobenzol als Abstandshalter zwischen zwei Kronenethern und nutzt dabei die eine photoinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung.⁹⁷ Ist das

Azobenzol im *trans* Zustand, zeigen die zwei Kronenether voneinander weg, die Pinzette ist im „aus“ Zustand. Wird der Azobenzolkronenether durch Bestrahlung mit UV-Licht in den *cis*-Zustand („an“) gebracht, kann der Komplex nun effektiver Kaliumkationen binden. Im *cis*-Zustand werden Kaliumkationen „sandwichartig“ gebunden, da die Kronenethereinheiten durch die Strukturänderung parallel übereinander angeordnet werden.

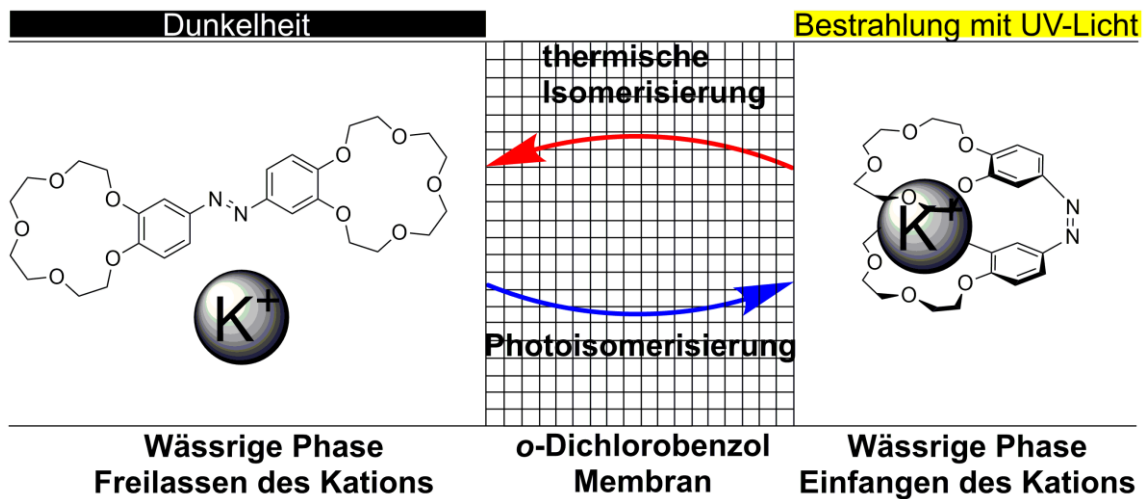


Abbildung 89: Kationentransport durch eine von *Shinkai et al.* entwickelte lichtgesteuerte molekulare Pinzette.⁹⁷

Dieses System wurde für den Transport von Kaliumkationen durch eine für Kationen undurchlässige *o*-Dichlorobenzol-Membran verwendet (siehe Abbildung 89). Der Komplex diffundiert wegen des Konzentrationsgefälles durch die Membran. In einer dunklen Kammer relaxiert das Azobenzol durch thermische Rückisomerisierung in den *trans*-Zustand und entlässt das Kaliumkation. *Shinkai et al.* beschrieben dabei, welchen Einfluss die Größe und Gestalt eines Systems auf die Bindung in Kronenethern hat und legten den Grundstein für weitere Systeme dieser Art.^{97,99}

7.3.4 Die Helix als sekundäres Strukturmotiv

In einigen supramolekularen Prozessen wie der Selbstorganisation und Selbstassemblierung spielen aromatische Wechselwirkungen eine wichtige Rolle.¹⁰⁰ In der Natur resultieren aus diesen Vorgängen komplexe Strukturen, wie Helizes in Proteinen und Nukleinsäuren. Diese spiralförmigen Motive waren die Grundlage für die Entwicklung einer Vielzahl biomimetischer und synthetischer supramolekularer Systeme.¹⁰¹ In synthetischen Systemen erhielt man helikale Strukturen durch kovalente Konformationsänderungen,¹⁰² Metallkomplexbildung,¹⁰³ solvophobe Effekte,¹⁰⁴ nichtbindende intramolekulare Wechselwirkungen¹⁰⁵ und intermolekulare Wechselwirkungen.¹⁰⁶ In einem von *Lehn et al.* entwickelten System beeinflussen sowohl intra- als auch intermolekulare π - π -Wechselwirkungen die Ausbildung von helikalen Strukturen (siehe Abbildung 90).¹⁰⁷

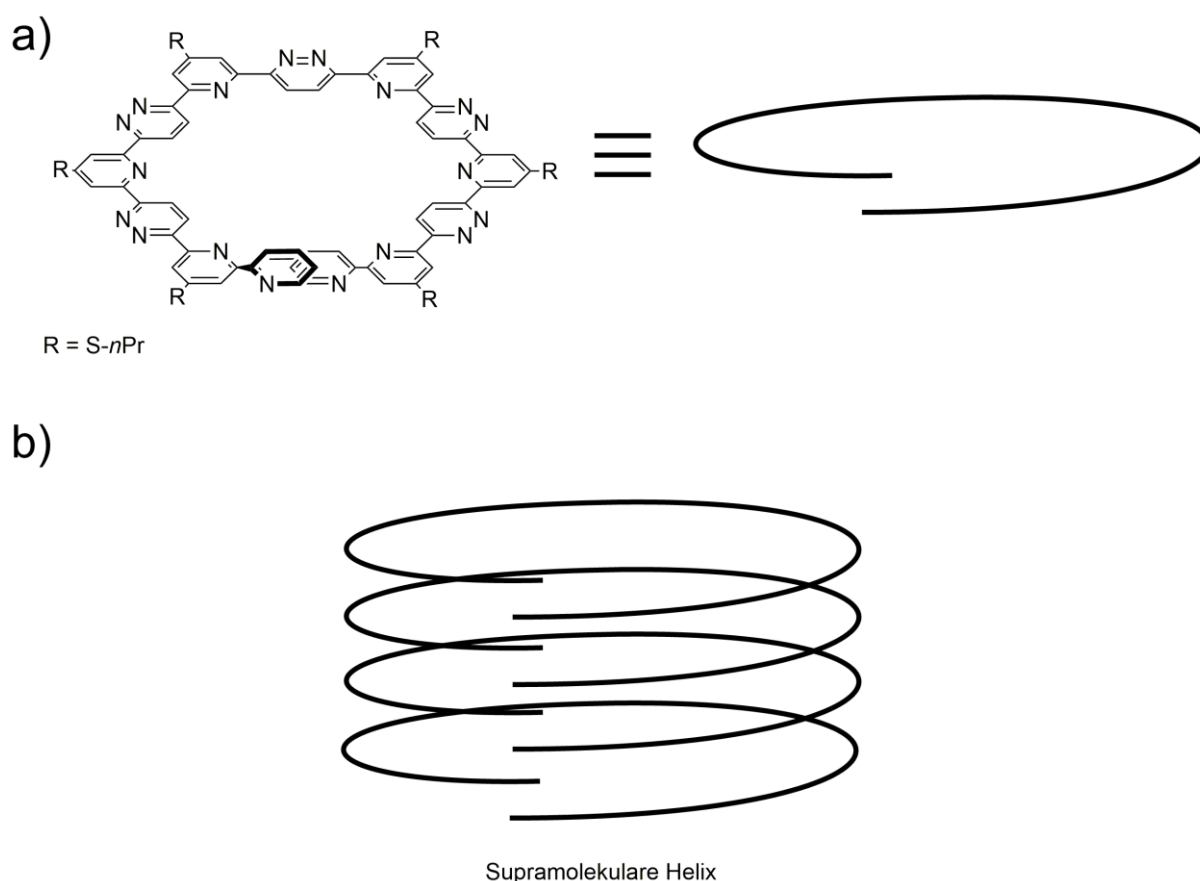


Abbildung 90: a) Ein von *Lehn et al* entwickeltes Molekül mit helikaler Windung. b) Stapelung des Moleküls durch molekulare Erkennung und Selbstassemblierung zu einer supramolekularen Helix.¹⁰⁷

Systeme dieser Art bieten einen leichten Zugang zu definierten supramolekularen Architekturen, die mit sequentieller und kontrollierter Selbstorganisation über π - π -Stapelung gebildet werden.

Hecht et al. berichtete von einer molekularen Helix, die durch Bestrahlung mit Licht die supramolekulare Ordnung verliert und in ein ungeordnetes Knäuel übergeht.¹⁰⁸ Mit Bestrahlung durch Licht einer anderen Wellenlänge oder durch thermische Einwirkung wird die Helix wiedergewonnen (siehe Abbildung 91).

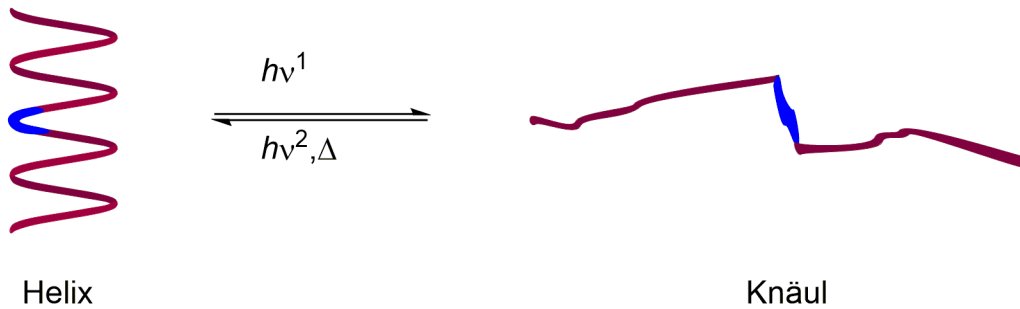


Abbildung 91: Faltung/Entfaltung einer supramolekularen Helix durch Licht nach *Hecht et al.*^{108a}

Photoresponsive Azobenzoleinheiten nehmen in diesem System eine Schlüsselposition ein, da durch diese bei der Photoschaltung eine große Strukturänderung möglich ist. *Hua et al.* war es gelungen das Prinzip einer durch Licht schaltbaren Helix weiterzuentwickeln (siehe Abbildung 92).¹⁰⁹

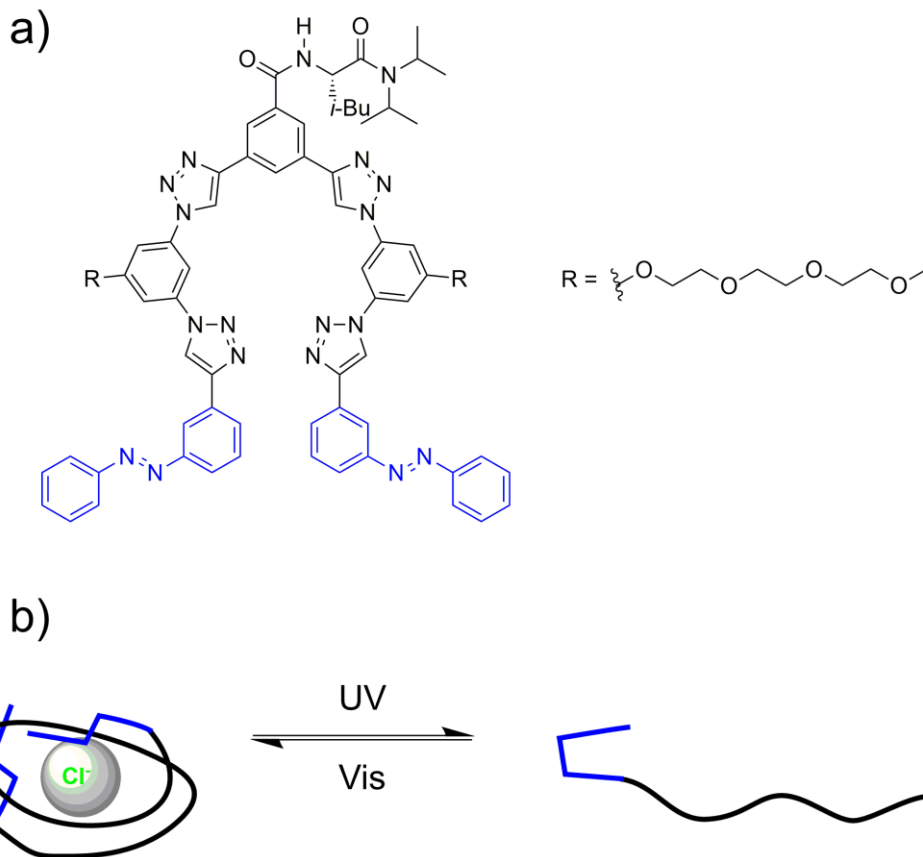


Abbildung 92:

a) Strukturformel eines lichtschaltbaren helikalen Rezeptors von *Hua et al.* b) Im thermodynamisch stabilen Zustand liegt der Rezeptor als Helix vor, in der durch elektrostatische Wechselwirkungen Chloridanionen spezifisch gebunden werden. Nach Bestrahlung mit UV-Licht werden intramolekulare π -Wechselwirkungen gebrochen und das Molekül nimmt eine undefinierte Knäulstruktur an. Durch Verlust der helikalen Präorganisation, können die Chloridanionen nicht mehr gebunden werden.¹⁰⁹

Dieses System bildet im thermodynamisch stabilen Zustand über intramolekulare Wechselwirkungen eine Helix-Konformation aus, die gleichzeitig eine Bindungstasche für Chloridionen darstellt (siehe Abbildung 92). Durch endständige Azobenzoleinheiten, ergeben sich im *trans-trans*-Zustand drei intramolekulare π - π -Stapelungen, die die Helix-Konformation stabilisieren. Bei Bestrahlung des Systems, schalten die Azobenzoleinheiten in die Zustände *cis-trans* und *cis-cis*, bei denen nur noch zwei bzw. eine begünstigende intramolekulare π - π -Stapelungen wirken. Als Folge daraus verschiebt sich die Gleichgewichtslage für die *cis*-dominierten Zustände von der Helixkonformation zum Zufallsknäul, so dass die intrinsische Präorganisation des Rezeptors und damit die Bindungsstärke um den Faktor 9 sinkt. In diesem Fall wird klar, wie stark der Einfluss der Präorganisation ist. Die Triazoleinheiten, die für die Bindung des Chloridanions verantwortlich sind, sind auf die gleiche Art und Weise verknüpft und haben die gleichen Abstände zueinander. Die Unterschiede der Bindungsstärke zwischen

den einzelnen photostationären Zuständen liegen in dem Energieverlust, den das System im Vergleich zwischen einem *Schlüssel-Schloss*- und einem *Induced-Fit*-Bindungsmodus aufwenden muss.

7.4 Supramolekulare Chirogenese

Die Übertragung von asymmetrischer Information auf nichtkovalente Strukturen, auch supramolekulare Chirogenese genannt, ist ein wichtiges interdisziplinäres Feld der Wissenschaft, da sie in vielen natürlichen (DNA-Doppelhelix, Häm-Proteine, Proteinsekundärstrukturen wie z.B. der α -Helix, etc.) und in künstlichen Systemen vorkommt.¹¹⁰ Für weitere Anwendungen, wie z.B. enantioselektive Katalyse, nichtlineare Optik, chirale Speicher und für Bestimmungsmöglichkeiten der absoluten Konfiguration, ist das Verständnis von verschiedenen Einflussfaktoren und Mechanismen der supramolekularen Chirogenese wichtig. Für nichtkovalente Wechselwirkungen, die in der supramolekularen Chirogenese eine Schlüsselposition einnehmen, gibt es mehrere externe (Temperatur, Phasenübergänge, Polarität, etc.) und innere (Bindungsstärke, sterische und elektronische Effekte, Stöchiometrie, etc.) Faktoren, die den ganzen Prozess der chiralen Induktion beeinflussen können.

Rath et al. beschrieben einen „Sandwich-Komplex“, der aus einem zweizähligen chiralen Diamin und einer achiralen Pinzette mit Porphyrin-Metall-Zentren besteht.¹¹¹ Vom chiralen Gast wird die Chiralität auf die achirale Pinzette übertragen, indem eine bevorzugte chirale Windung in der Porphyrin-Porphyrinanordnung erzeugt wird (siehe Abbildung 93a).

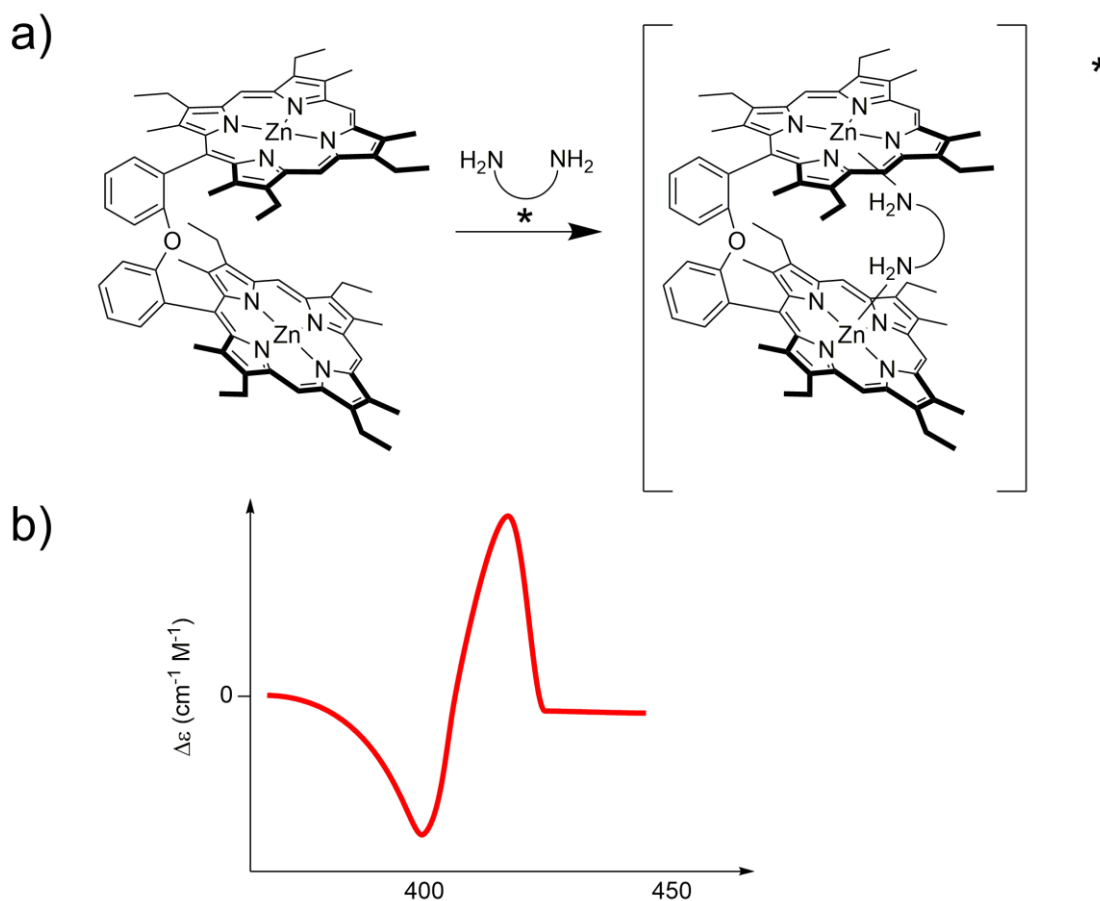


Abbildung 93: a) Chirale Induktion in eine achirale Porphyrin-Pinzette nach *Rath et al.* über chirale Diamine. b) Das CD-Spektrum eines chiralen Diamin-Porphyrinpinzeten Komplexes zeigt ein *Exciton Couplet* mit zwei Amplituden mit unterschiedlichen Vorzeichen im Absorptionsbereich des Porphyrins.¹¹¹

Der chirale Wirt-Gastkomplex, der aus einem achiralen Bis-Metalloporphyrinderivats und einem chiralen Diamin besteht, zeigt im CD-Spektrum ein sog. *Exciton Couplet* (siehe Abbildung 93b).¹¹² Dieses zeichnet im Spektralbereich des Porphyrins (zwischen 400 und 450 nm) zwei Amplituden mit entgegengesetztem Vorzeichen und ähnlicher Intensität. Die Amplituden der *Exciton Couplets* variieren dabei je nach verwendetem Diamin. Über Kristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass die Komplexe eine unidirektionale Schraubenstruktur annehmen. Diese hat direkten Einfluss auf das Vorzeichen des *Exciton Couplets*, während die Intensität von mehreren Faktoren, wie z.B. der Bindungskonstante, abhängt.

8 Zielsetzung

Wirt-Gastssysteme sind Komplexe, die aus zwei oder mehr Molekülen bestehen und durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Dazu gehören unter anderem molekulare Pinzetten.^{74-75, 113} Diese bestehen aus zwei bindenden Einheiten, die über einen Abstandshalter verbunden sind. Die Verwendung von Photoschaltern als Abstandshalter in molekularen Pinzetten ist durch eine eventuell mögliche gezielte und reversible Änderung der Konformation und damit des Bindungsverhaltens sehr interessant.¹¹⁴ Dabei muss beim Design des photoschaltbaren Rezeptors auf die Existenz eines gut-bindenden Zustandes und eines schlecht-bindenden Zustandes, die über eine (photo)isomere Beziehung getrennt sind, geachtet werden. Dabei ist außerdem zu beachten, dass aus der Organisation des bindenden Zustands entropische Nachteile auf die Bindungsstärke entstehen, die durch die enthalpischen Vorteile der Bindungen nicht unbedingt aufgewogen werden. Aus dieser Annahme heraus wird der Zustand mit der stärkeren Bindung auch der mit dem höchsten Grad der Präorganisation sein.¹¹⁵ Die Anwendung von *Shinkai et al.* nutzt die Eigenschaften des Azobenzols wie die rasche thermische Relaxation des *cis*-Zustands und die große geometrische Änderung im Isomerisierungsprozess, optimal aus.⁹⁷ Eine schnelle thermische Isomerisierung ist in Systemen, die eine gewisse Stabilität der Komplexe fordern, ungünstig. In diesen Fällen rücken Photoschalter mit einer höheren Bistabilität, wie z.B. HTIs in den Fokus. Ein weiterer intrinsischer Vorteil von HTIs ist die Adressierbarkeit mit sichtbarem unschädlichem Licht, was sie für Anwendungen in der Biologie und der Materialwissenschaft interessant macht. Damit HTIs als präorganisierender Abstandshalter in einer molekularen Pinzette verwendet werden können, muss die relativ kleine geometrische Änderung im Isomerisierungsprozess vergrößert werden. Interessant ist dafür die Verwendung von Bis-HTI-Systemen, die große strukturelle Änderungen während der Photoisomerisierung ermöglichen (siehe Abbildung 94).

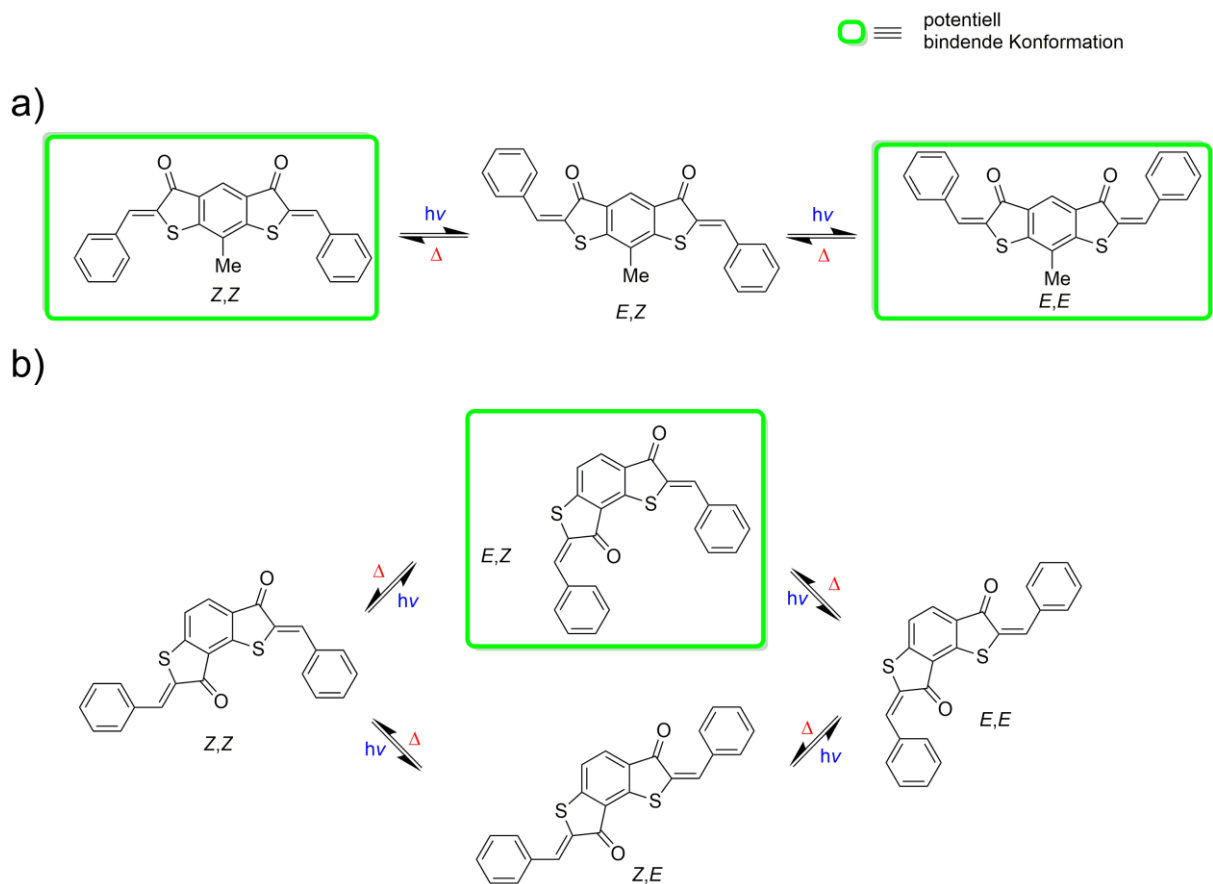


Abbildung 94: Die möglichen Photoisomere eines a) symmetrischen Bis-HTIs und eines b) nichtsymmetrischen Bis-HTIs.

Von den beiden Bis-HTI-Klassen müssen im Vorfeld zuerst die photophysikalischen Eigenschaften, wie Schalteffizienz und Selektivität experimentell geklärt werden. Interessant ist hier der Einfluss des Stilbensubstitutionsmusters auf die photophysikalischen Eigenschaften. Aus den möglichen Photoisomeren für ein symmetrisches Bis-HTI und ein nichtsymmetrisches Bis-HTI ergeben sich individuelle Bindungsszenarien (siehe Abbildung 94). Mit einem symmetrischen Bis-HTI als Abstandshalter könnte eine photoschaltbare Pinzette synthetisiert werden, die im thermodynamisch stabilsten Zustand *Z,Z* Gäste „sandwichartig“ bindet und durch Bestrahlung in einen offenen Zustand *E,Z* gebracht wird. Einen Bindungsmechanismus dieser Art bezeichnet man als *switch off* System. Ist der Abstandshalter ein nichtsymmetrisches HTI, ergibt der thermodynamisch stabilste Zustand *Z,Z* eine offene Form und wird erst durch Bestrahlung in die metastabile *E,Z*-Konformation gebracht, welche eine „U“-förmige Geometrie aufweist, mit der potentiell Gäste gebunden werden können. Ein System dieser Art wird auch als *switch on* bezeichnet.

Die Struktur einer *switch on* Pinzette mit einem unsymmetrischen Bis-HTI als Abstandshalter muss für eine hohe Präorganisation des bindenden Zustands intelligent gestaltet werden. Damit Gäste „sandwichartig“ gebunden werden können, müssen an den Stilbenteilen in *meta*-Position bindende Einheiten, wie z.B. mit elektronenreiche Aromaten, sitzen, die einander zugewandt sind. Diese können beispielsweise über *Suzuki*-Kreuzkupplungen eingeführt werden. Diese einfache *meta*-Substitution führt dazu, dass es vier rotationsisomere Konformationen geben kann, da die C-C-Einfachbindung zum Stilbenteil frei rotierbar ist. Um die gewünschte relative *meta*-Konformation für ein effizientes Bindungsverhalten zu erhalten, wird eine bestimmte Konformation durch negative Präorganisation bevorzugt. Dazu müssen die Stilbenteile in *ortho*-Position einfach substituiert sein. Sterisch anspruchsvolle Reste, wie Alkylreste, zwingen das Molekül im *E,Z*-Zustand mit der freien Drehbarkeit um die Einfachbindung zum Stilbenteil in eine „U“-förmige Vorzugskonformation. Mit großen Alkylresten kann nicht nur höhere Präorganisation erreicht werden, sondern die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln wird ebenfalls erhöht. Die *meta*-Substitution des Aromaten in Kombination mit den präorganisierenden *ortho*-Alkylgruppen führt dazu, dass sich das Molekül als *E,Z*-Isomer aus einer planaren in eine helikale Struktur umwandelt und die terminalen Aromaten dabei überlappen. Über einfache computergestützte Rechnungen mit *BIOVIDA Discovery Studio* konnte gezeigt werden, dass der Abstand zwischen den terminalen Aromaten ohne große Einschränkung der Konjugation des Systems auf etwa 7 Å gebracht werden kann, wie Abbildung 95 zu entnehmen ist.¹¹⁶

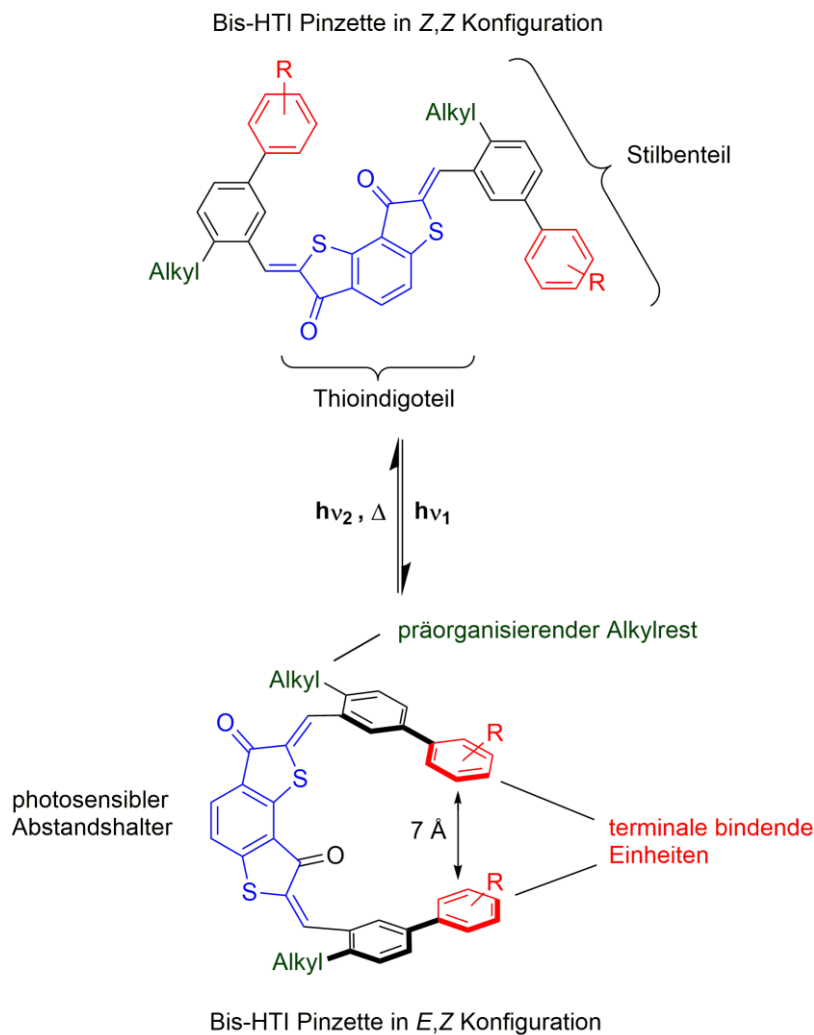


Abbildung 95: Möglicher Schaltzyklus einer molekularen Pinzette mit einem photosensitiven Bis-HTI Abstandshalter. Der planare *Z,Z*-Zustand der Bis-HTI Pinzette sollte reversibel mit Licht in einen helikalen *E,Z*-Zustand geschaltet werden können.

Bei elektronenreichen Aromaten als terminale Einheiten der Pinzette würden sich als Gäste elektronenarme Aromaten oder Quinone anbieten. Eine photoschaltbare molekulare Bis-HTI Pinzette wie in Abbildung 95 gezeigt, liegt als Racemat der beiden enantiomeren helikalen Formen vor, die außerdem in einem schnellen Gleichgewicht stehen sollten. Durch ihre helikale Chiralität bietet sie jedoch die Möglichkeit zur chiralen Erkennung von Gastmolekülen. Im Zuge dieser Arbeit sollten daher auch chirale Gastmoleküle synthetisiert werden, die durch Interkalation in die Pinzette nur ein helikales Enantiomer bevorzugt binden und ihre Stereoinformation (dynamisch) auf den Komplex übertragen. Dafür könnten sich zum Beispiel axial chirale und elektronenarme Bi- oder Terphenyle eignen, die bei Raumtemperatur keine Racemisierung eingehen. Eine chirale Induktion könnte auch durch Gäste möglich sein, die

neben einer elektronenarmen aromatischen Bindungsstelle ein Stereozentrum besitzen (siehe Abbildung 96).

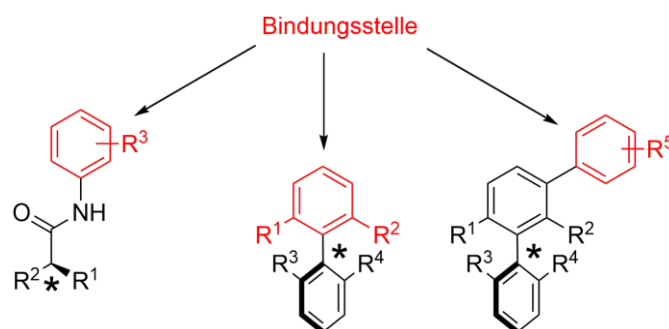


Abbildung 96: Mögliche chirale Gäste für die Übertragung von Stereoinformation bei der Interkalation in eine helikal chirale molekulare Pinzette.

Ob ein Gast interkaliert, kann mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden. Ist die Interkalation erfolgreich, können signifikante Signalverschiebungen der Protonen festgestellt werden, welche nahe an der Bindungsstelle positioniert sind. Darüber hinaus müssen die Enantiomere der Gäste über chirale HPLC getrennt und anhand von CD-Spektroskopie identifiziert werden, um schließlich die Interkalation enantiomerenreiner Gastmoleküle zu untersuchen. Der resultierende chirale Komplex könnte mittels CD-Spektroskopie auf seine optischen Eigenschaften untersucht werden. Für die erfolgreiche Detektion sollten Wirt und Gast unterscheidbare Absorptionsbereiche aufweisen (siehe Abbildung 97).

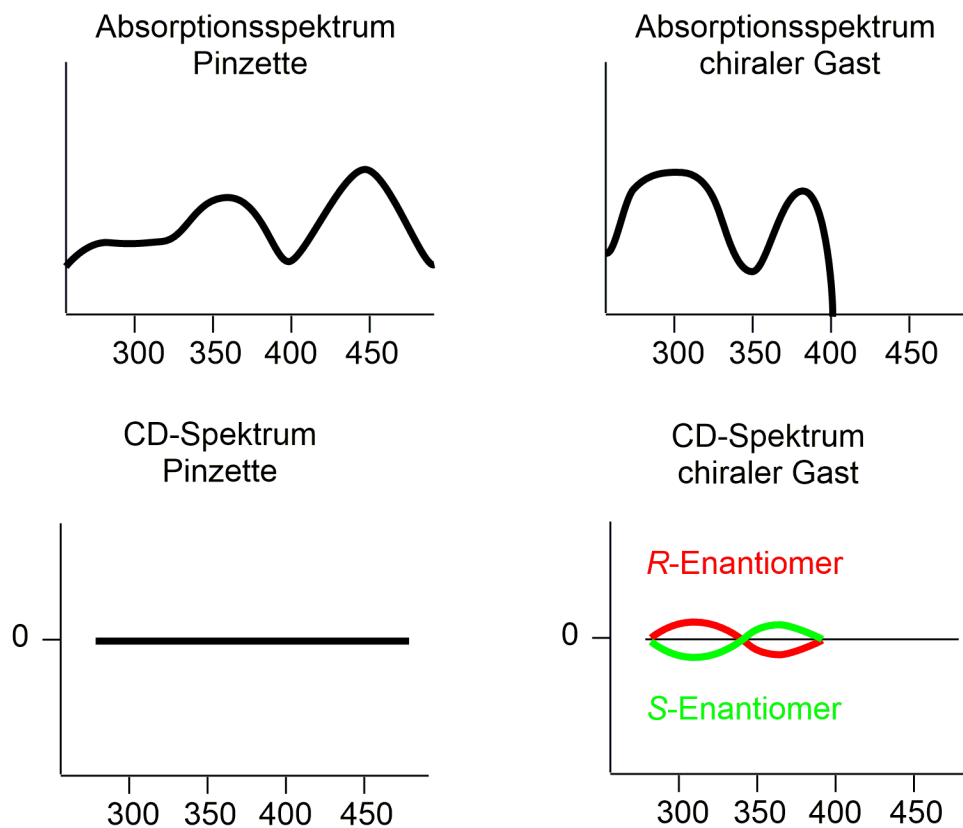


Abbildung 97: Chirale Informationsübertragung auf eine molekulare Pinzette. Enantiomere zeigen im CD-Spektrum entgegengesetzte Spektren, sog. *Exciton Couplets*. Die Pinzette absorbiert im Gegensatz zum Gast im sichtbaren Bereich des Spektrums.

Zeigt das CD-Spektrum ein *Exciton Couplet* im Absorptionsbereich der Pinzette, hätte der enantiomerenreine chirale Gast mit seiner Interkalation in die Bis-HTI-Pinzette eine helikale Konfiguration bevorzugt (siehe Abbildung 98).

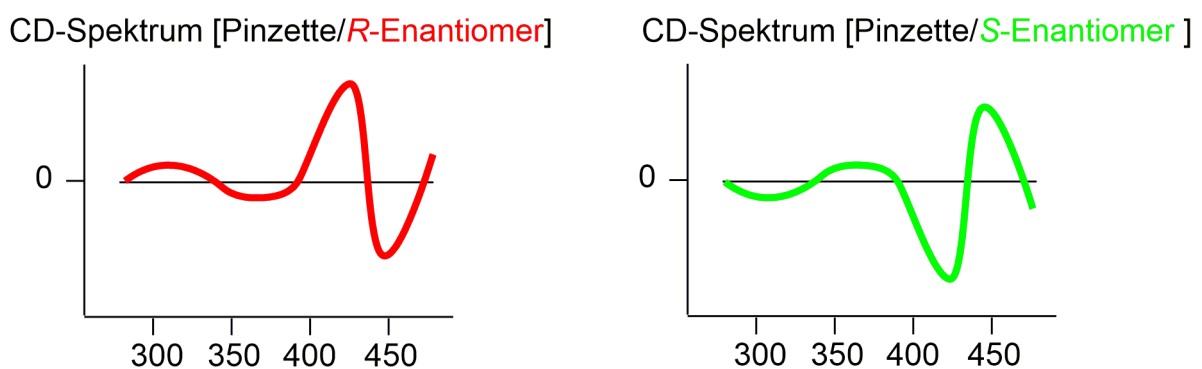
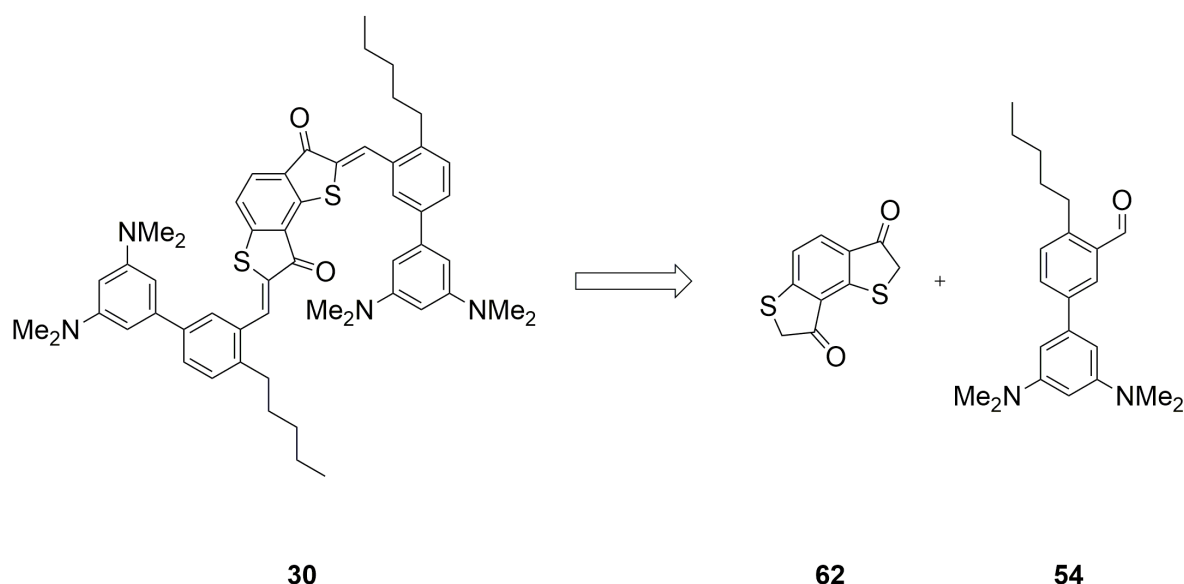


Abbildung 98: Komplexierung des chiralen Gastes mit einer chiralen aber racemisch vorliegenden Pinzette zur Ausbildung einer chiralen Architektur im Wirt-Gast-Komplex, die über CD-Spektroskopie beobachtbar ist.

9 Synthesen von Bis-HTIs

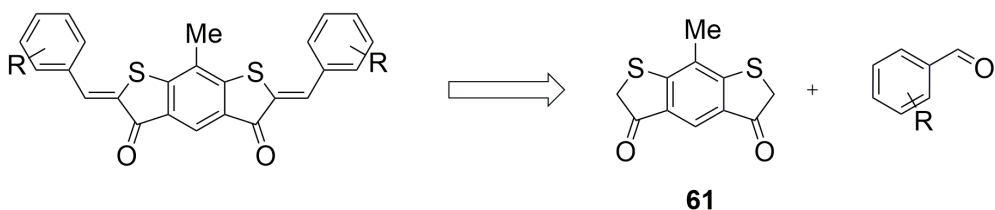
9.1 Retrosynthese

In dieser Arbeit sollen verschiedene Bis-HTIs auf ihre allgemeinen photophysikalischen Eigenschaften und ihre Einsetzbarkeit als molekulare Pinzette untersucht werden. Für die Synthese von Pinzetten die auf nichtsymmetrischen Bis-HTIs basieren, könnte man *ortho*-,*meta*-substituierte Benzaldehyde an ein nichtsymmetrisches Benzodithiophendion kondensieren. Als Beispiel dient die Synthese von Pinzette-**30** über eine Aldolkondensation des Aldehyds **54** mit dem nichtsymmetrischen Benzodithiophendion **62** (siehe Schema 28).



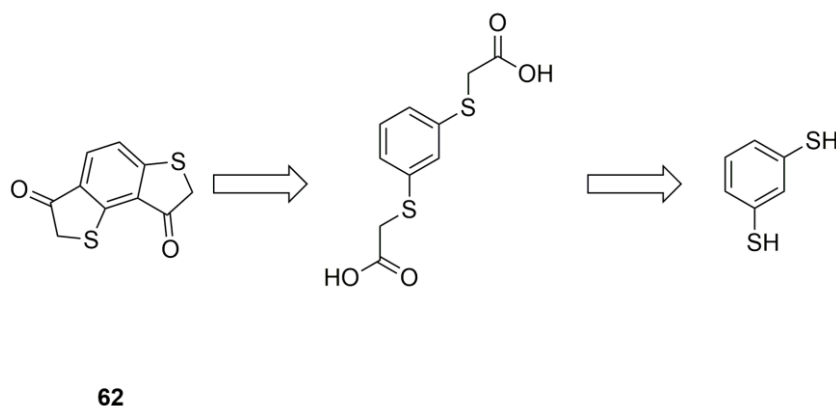
Schema 28: Schlüsselschritt der Retrosynthese des nichtsymmetrischen Bis-HTIs **30**.

Die Synthese von Bis-HTIs würde damit analog zu bekannten Methoden, die bei HTIs angewandt werden, erfolgen.^{1b} Auch für symmetrische Bis-HTIs wäre eine Aldolkondensation von einem Benzaldehyd mit einem symmetrischen 8-Methylbenzodithiophendion **61** denkbar (siehe Schema 29).



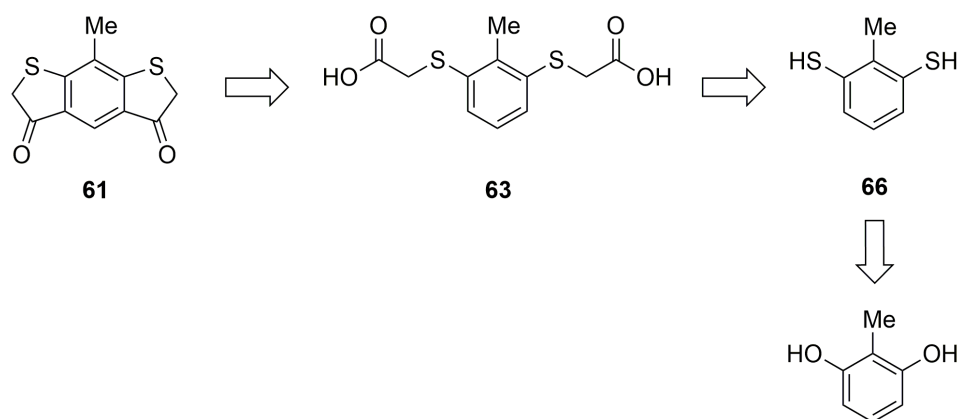
Schema 29: Retrosynthese eines symmetrischen Bis-HTIs mit dem symmetrischen Benzodithiophendion **61** als Startmaterial.

Bis-HTIs bestehen aus einem Bis-Thioindigo- und zwei Stilbenteilen. Die synthetische Vorstufe des Bis-Thioindigoteils sind bei Bis-HTIs die Benzodithiophendion **61** und **62**, die über eine zweifache intramolekulare *Friedel-Crafts*-Acylierung aus einer 1,3-Phenyldithioessigsäure oder aus dem entsprechenden Säurechlorid hergestellt werden. In Schema 30 ist die Retrosynthese von **62** beginnend aus einem 1,3-Dithiophenol dargestellt.



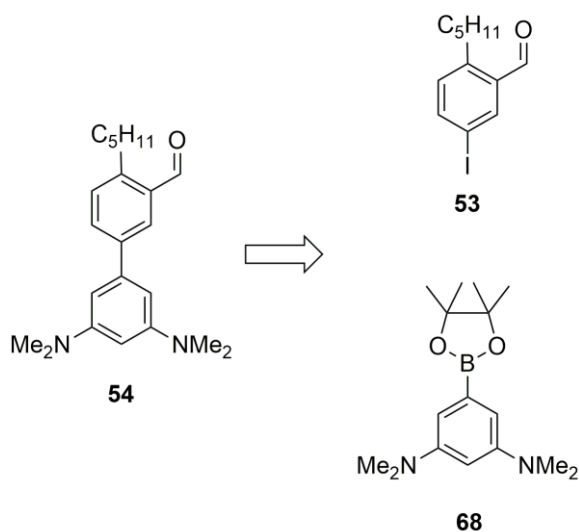
Schema 30: Retrosynthese des nichtsymmetrischen Benzodithiophendion **62**.

Die Synthese eines symmetrischen Benzodithiophendions würde weitere Stufen benötigen, damit die symmetrische Anordnung der chromophoren Thioindigoteile gewährleistet werden kann. Anders als bei nichtsymmetrischen Bis-HTIs muss eine *ortho*-Position zum Schwefel so substituiert sein, dass an dieser keine *Friedel-Crafts*-Acylierung stattfinden kann. Damit kann nur ein symmetrischer Bis-Thioindigo-Grundkörper erhalten werden. Analog zum nichtsymmetrischen Benzodithiophendion **62** würde man symmetrisches Benzodithiophendion **61** aus der korrespondierenden Bis-Säure über eine zweifache intramolekulare *Friedel-Crafts*-Acylierung darstellen. Das für die Bis-Säure benötigte Dithiol **66** könnte ausgehend von einem 2-Methylresorcinol über eine *Newman-Kwart*-Umlagerung hergestellt werden (siehe Schema 31).



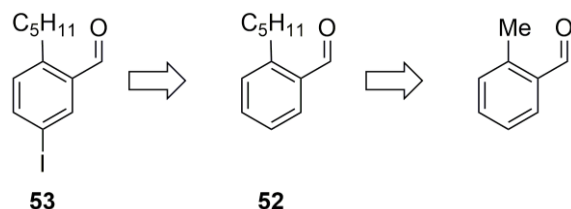
Schema 31: Retrosynthese des symmetrischen Benzothiophendions **61**.

Damit Aldehyde für die Darstellung molekularer Pinzetten auf Bis-HTI-Basis berücksichtigt werden können, müssen diese spezifische Modifikationen aufweisen. Sie müssen zum einen ein Bindungsmotiv in der *meta*-Position aufweisen. Für polare aromatische Wechselwirkungen würden sich zum Beispiel elektronenreiche oder –arme Aromaten eignen. Zum anderen muss eine präorganisierende Gruppe in der *ortho*-Position angebracht werden, z.B. eine *n*-Pentylgruppe. Ein solcherart geeigneter Biphenylaldehyd wie z.B. **54** könnte sich leicht über eine *Suzuki*-Kreuzkupplung aus dem Arylhalogenid **53** und der Arylborverbindung **68** darstellen lassen (siehe Schema 32).



Schema 32: Retrosynthese des Biphenylaldehyds **54**.

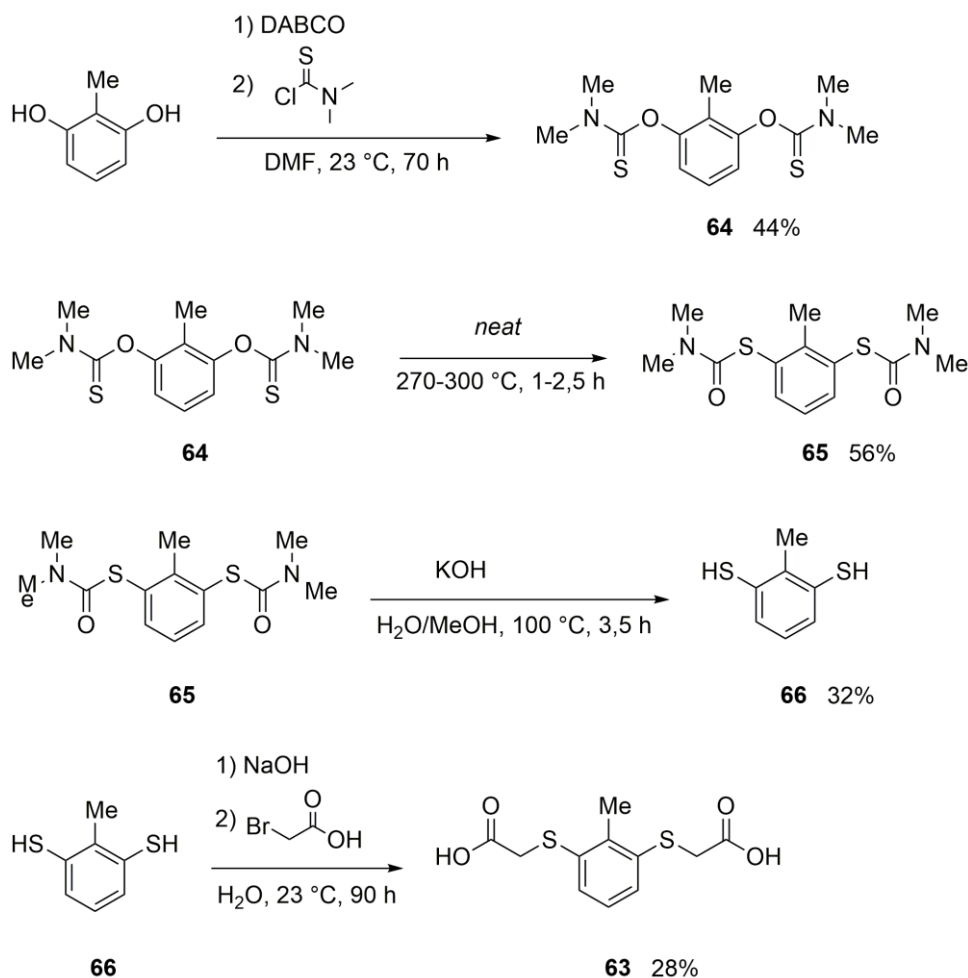
Ein Arylhalogenid wie Iodid **53** könnte über eine selektive Iodierung von **52** gewonnen werden. Eine sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substitution könnte über eine *ortho*-Lithierung nach *Comins* realisierbar sein, wie am Beispiel der *n*-Pentylgruppe in Aldehyd **52** gezeigt ist (siehe Schema 33).



Schema 33: Retrosynthese des Aryliodids **53**.^{121a}

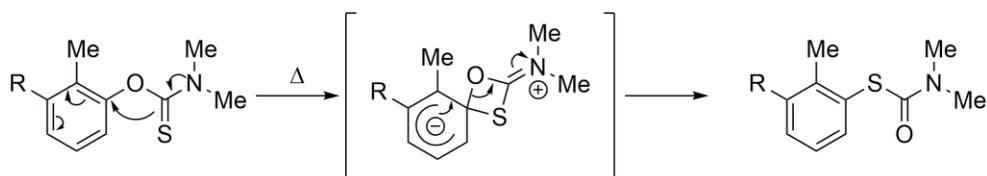
9.2.1 Synthese der Bis-Säure **63**

Für die Synthese des symmetrischen Benzodithiophendions **61** wurde die Bis-Säure **63** als Vorstufe verwendet. Dieses wurde in vier Syntheseschritten ausgehend von 2-Methylresorcinol hergestellt (siehe Schema 34). Alle im Folgenden beschriebenen Reaktionsschritte fanden an beiden funktionellen Gruppen des jeweiligen Edukts statt, um das symmetrische Endprodukt zu erzeugen.



Schema 34: Synthese der Bis-Säure **63**.

Im ersten Syntheseschritt wurde *O,O'*-(2-Methyl-1,3-phenylen)bis(dimethylcarbamothioat) (**64**) in mäßiger Ausbeute (44%) aus 2-Methylresorcinol hergestellt. Die verwendete Base 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan (DABCO) diente der Deprotonierung der Hydroxygruppe, sodass ein nukleophiler Angriff an das Dimethylthiocarbamoylchlorid unter Abspaltung eines Chloridions erfolgen konnte. Das erhaltene Produkt **64** wurde auf 270-300 °C erhitzt und ergab in mäßiger Ausbeute (56%) das *S,S'*-(2-Methyl-1,3-phenylen)bis(dimethylcarbamothioat) (**65**). Die *Newman-Kwart*-Umlagerung von Verbindung **64** zu **65** ist eine intramolekulare Reaktion, bei der eine Aryl-Wanderung vom Sauerstoff zum Schwefel stattfindet.¹¹⁸ Schema 35 zeigt den Reaktionsmechanismus der *Newman-Kwart*-Umlagerung mit einem viergliedrigen Übergangszustand.

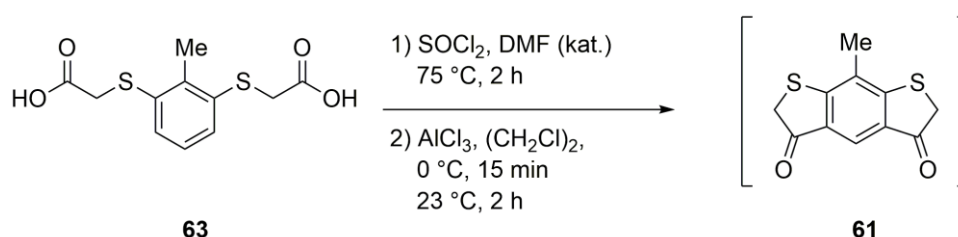


Schema 35: Mechanismus der *Newman-Kwart* Umlagerung mit viergliedrigem Übergangszustand.¹¹⁸

Die Aktivierungsenergie für diese Arylwanderung ist groß und erklärt die relativ hohen Reaktionstemperaturen die zur Umsetzung nötig sind. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung der äußerst stabilen Carbonylbindung, welche im Vergleich zur vorher vorliegenden, weniger stabileren Thiocarbonylbindung zur energetischen Absenkung des Produkts führt. Basische Hydrolyse von **65** führte unter Abspaltung von Dimethylcarbamidsäure mit mäßiger Ausbeute (32%) zum 2-Methylbenzo-1,3-dithiol (**66**).¹¹⁹ Durch Deprotonierung des Dithiols durch Natriumhydroxid konnte ein nukleophiler Angriff an Bromessigsäure erfolgen. Die symmetrische Bis-Säure **63** konnte in mäßiger Ausbeute (28%) erhalten werden.

9.2.2 Synthese von symmetrischen Bis-HTIs

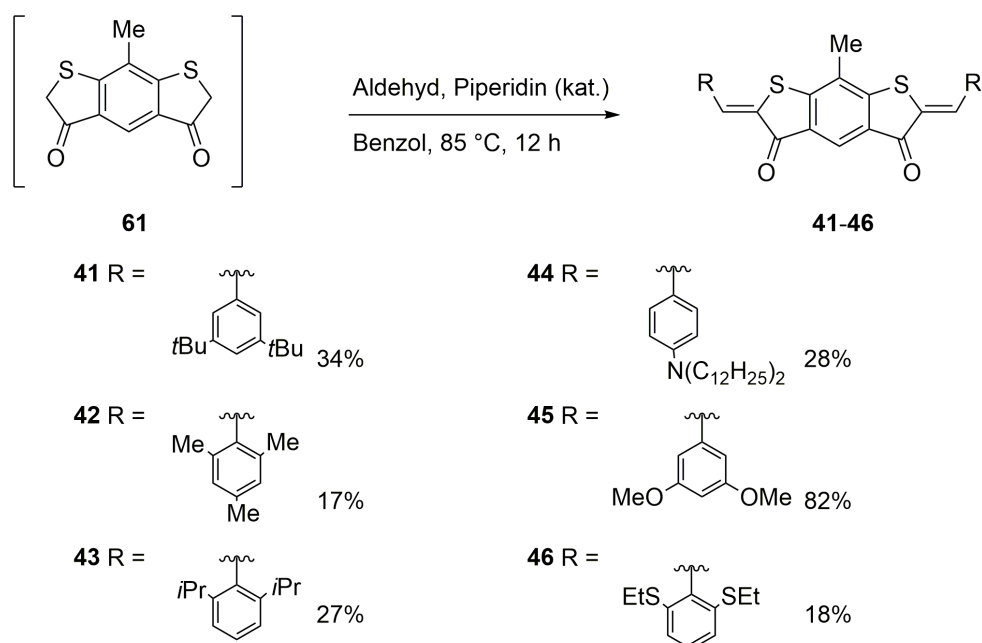
Aus der Bis-Säure **63** konnte das symmetrische Benzodithiophendion **61** synthetisiert werden.



Schema 36: Synthese des symmetrischen Benzodithiophendions **61** über die Erzeugung eines Bis-Säurechlorids und anschließender zweifacher *Friedel-Crafts*-Acylierung ausgehend von Bis-Säure **63**.

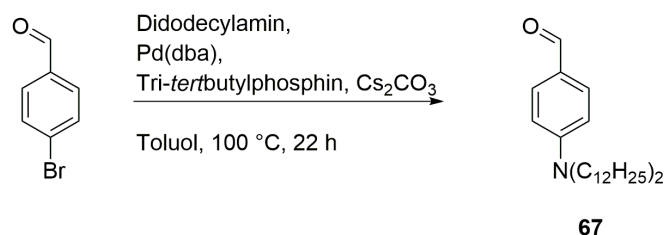
Durch Zugabe von Thionylchlorid zu **63** wurde in der Hitze das Bis-Säurechlorid erhalten. Die Carbonsäureaktivierung begann mit der Veresterung der Carbonsäure zum Chlorsulfonsäureester. Durch das gebildete HCl wurde die Carbonylgruppe protoniert. Das verbliebene Chloridion addierte an das Carbonyl-Kohlenstoff-Atom unter Eliminierung des

Sulfonsäurechlorids. Die Abgangsgruppe zerfiel in SO_2 und Chloridion, welches die Carbonylgruppe deprotoniert und zu HCl und dem Carbonsäurechlorid führt. Dieses wurde nicht isoliert, sondern direkt durch Zugabe von AlCl_3 für die *Friedel-Crafts*-Acylierung aktiviert. Das Produkt der zweifachen Ringschlussreaktion Benzodithiophendion **61** ist luft- und lichtempfindlich und daher das Produkt nicht stabil. Benzodithiophendion **61** wurde daher nicht isoliert sondern sofort weiter umgesetzt. Um ein symmetrisches Bis-HTI zu erhalten, wurde Piperidin in katalytischen Mengen zu Benzodithiophendion **61** zugesetzt, um gemäß *Kuhn et al.* die Carbonylgruppe in α -Position zu deprotonieren und das Enolat zu erzeugen. Es kommt dabei zur Bildung des Piperidinsalzes, das den Aldehyd unter Bildung eines Iminiumions und der Abspaltung von Wasser angreift. Das gebildete Iminiumion wird nukleophil vom Enolat des Benzothiophenons angegriffen, wobei Piperidin unter der Bildung der Doppelbindung eliminiert und das Kondensationsprodukt erhalten wird. Nach zweifacher Umsetzung erhält man den symmetrischen Bis-HTI. Eine Auflistung der in dieser Arbeit synthetisierten Bis-HTIs ist in Schema 37 gegeben.



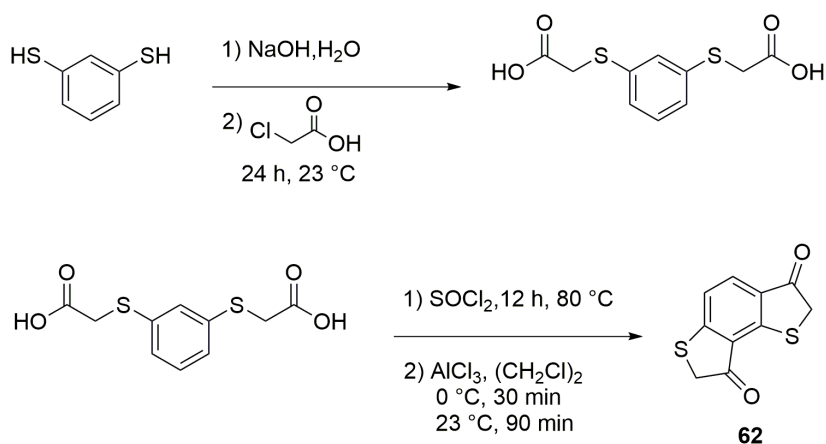
Schema 37: Synthese der symmetrischen Bis-HTIs **41-46** ausgehend von Benzodithiophendion **61**.

Die Aldolkondensation verlief für die symmetrischen Bis-HTIs meist mit schlechten Ausbeuten. Nur im bei der Synthese von **45** ergibt sich eine sehr gute Ausbeute. Für die Synthese von **44** wurde Aldehyd **67** aus 4-Bromobenzaldehyd und Didodecylamin über eine Palladium-Kreuzkupplungsreaktion synthetisiert (siehe Schema 38).



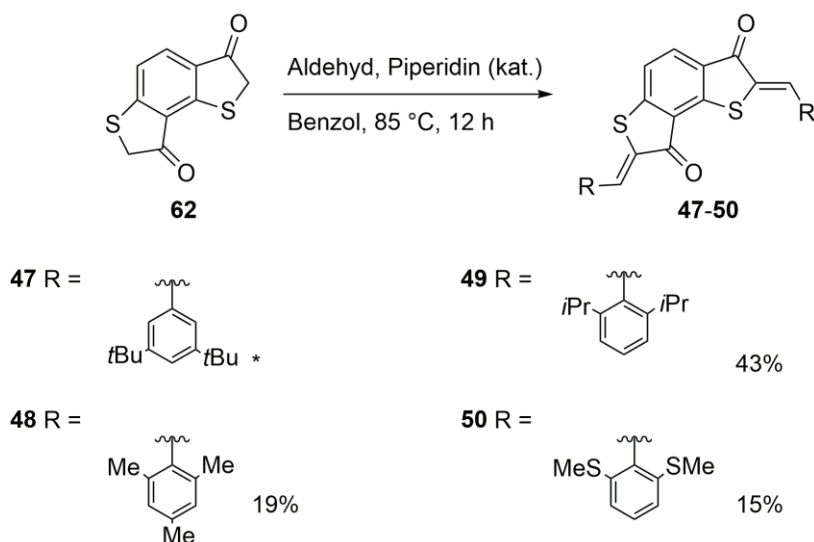
Schema 38: Synthese des Aldehyds **67** über eine Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig Kreuzkupplungsreaktion ausgehend von Didodecylamin und 4-Brombenzaldehyd.

9.2.3 Synthese von nichtsymmetrischen Bis-HTIs



Schema 39: Synthese des nichtsymmetrischen Benzodithiophendions **62** über die Erzeugung eines Säurechlorid und anschließender zweifacher *Friedel-Crafts*-Acylierung.

Für die Synthese des nichtsymmetrischen Benzodithiophendions **62** wurde zunächst 2,2'-(1,3-Phenylenebis(sulfanyl))diessigsäure über eine Substitutionsreaktion in wässriger basischer Lösung aus 1,3-Dimercaptobenzol und Chloressigsäure hergestellt. Die erhaltene Bis-Säure wurde mit Thionylchlorid zum Bissäurechlorid umgesetzt und analog zu Benzothiophenon **61** in einer *Friedel-Crafts*-Acylierung mit AlCl₃ zum nichtsymmetrischen Benzodithiophendion **62** umgesetzt (siehe Schema 39). Das Reaktionsprodukt **62** wurde nicht weiter aufgereinigt und direkt weiter für die Umsetzung zu den Bis-HTIs **47-50** genutzt.



Schema 40: Synthese der symmetrischen Bis-HTIs **47-50** ausgehend von Benzodithiophendion **62**.
 * Verbindung **47** wurde von Dr. Henry Dube bereitgestellt.

Die Aldolkondensation (analog Kapitel 9.2.2) verlief für alle nichtsymmetrischen Bis-HTIs mit mäßigen Ausbeuten (siehe Schema 40).

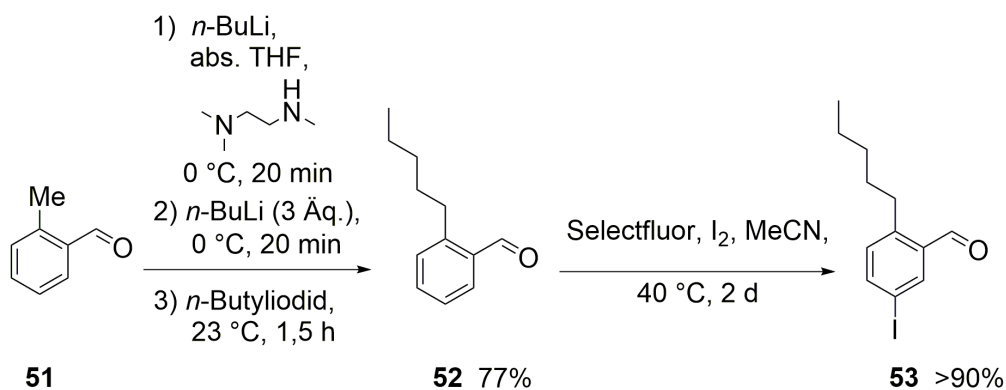
9.2.4 Synthese *meta*-halogenerter Benzaldehyde

Für die Synthese von molekularen Bis-HTI-Pinzetten wurden Biphenylaldehyde als „Greifarme“ synthetisiert, deren terminale Aromaten bindende Funktionen enthalten sollten. Für diese Biphenylaldehyde wurde von einem Benzaldehyd ausgegangen, bei dem eine *ortho*-Position von einem sterisch anspruchsvollen Rest besetzt ist. In der *para*-Position zu diesem Rest wird ein Halogen benötigt, um eine *Suzuki*-Kupplung zu ermöglichen. Aus 2-Toluolaldehyd kann über eine Lewisäure-katalysierte Bromierung Aldehyd **51** erhalten werden (siehe Schema 41).¹²⁰



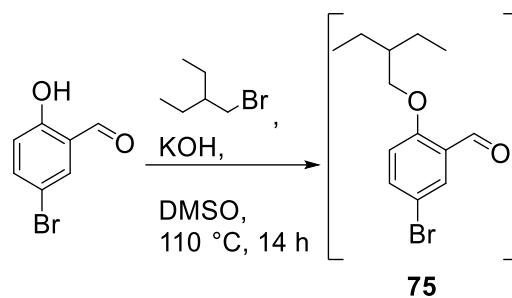
Schema 41: Bromierung von 2-Toluolaldehyd führt zur Verbindung **51**.¹²⁰

Nach der Reaktion wird ein Gemisch aus mehreren bromierten Spezies erhalten, aus der **51** in mäßiger Ausbeute (30%) selektiv auskristallisiert.



Schema 42: Synthese von **53** ausgehend von 2-Methylbenzaldehyd über 2-Pentylbenzaldehyd (**52**) als Zwischenstufe.¹²¹

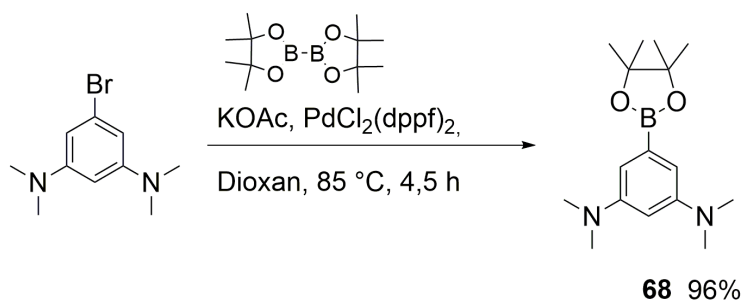
Für eine verbesserte Löslichkeit wurde die Alkylkette des 2-Toluolaldehyd nach einer Methode von Comins verlängert.^{121a} Dazu wurde zuerst *n*-BuLi mit Trimethylethylamin in THF bei 0 °C umgesetzt. Nach 20 min wurde 2-Toluolaldehyd zur Reaktionslösung hinzugegeben. Die lithiierte Trimethylaminspezies greift am Aldehyd Kohlenstoff an und es bildet sich ein Lithiumalkoholat. Durch weitere Zugabe von *n*-BuLi bei 0 °C wird ein Proton der *ortho*-ständigen Methylgruppe des Benzaldehyds abstrahiert. Im nächsten Schritt wird der Reaktionslösung ein Überschuss von *n*-Butyliodid zugegeben, was zur Bildung von 2-*n*-Pentylbenzaldehyd **52** in einer guten Ausbeute von 77% führt (siehe Schema 42). Dieses wurde mit Iod in Gegenwart von Selectfluor bei Raumtemperatur weiter umgesetzt. Dabei wurde selektiv *para* zum Pentylrest elektrophil iodiert (siehe Schema 42).^{121b} Verbindung **53** konnte in sehr hoher Ausbeute (>90%) allerdings nicht analysenrein erhalten werden. Aldehyd **53** wurde ohne weitere Aufreinigung als Ausgangsprodukt für die Darstellung des Biphenylaldehyds **54** verwendet. Eine verbesserte Löslichkeit kann auch durch verzweigte Alkoxygruppen erzeugt werden. Dafür wurde 5-Bromo-2-(2-ethylbutoxy)benzaldehyd ausgehend von 5-Bromo-2-hydroxybenzaldehyd dargestellt (siehe Schema 43).



Schema 43: Synthese von 5-Bromo-2-(2-ethylbutoxy)benzaldehyd ausgehend von 5-Bromo-2-hydroxybenzaldehyd.

Da 5-Bromo-2-(2-ethylbutoxy)benzaldehyd nicht analysenrein aufgereinigt werden konnte, wurde es als Rohprodukt für die weitere Synthese des Biphenylaldehyds **55** eingesetzt.

9.2.5 Synthese des Pinakolesters **68**

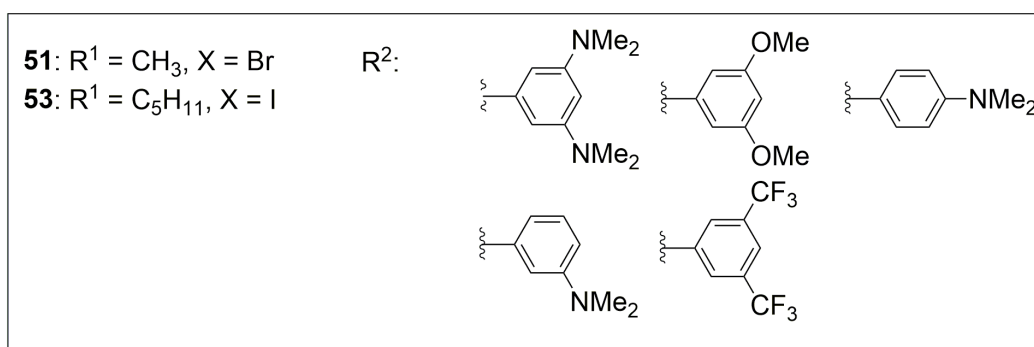
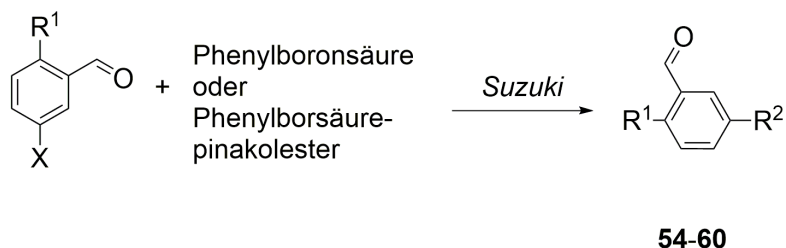


Schema 44: Synthese von **68** mittels *Miyuara*-Borylierung.

Der Pinakolborsäureester **68** wurde mit einer Palladium-katalysierten *Miyuara*-Borylierung synthetisiert. Dazu wurde 5-Bromo-*N,N',N',N'*-Tetramethylbenzol-1,3-diamin mit Bis(pinacolato)diboron in Gegenwart von (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)dichlorpalladium ($\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$) unter schwach basischen Bedingungen umgesetzt, wie in Schema 44 gezeigt. Dabei wird der Pd^{II} -Katalysator zunächst *in situ* zu Pd^0 reduziert, welches den Ausgangspunkt des Katalysezyklus darstellt. Der erste Schritt ist die oxidative Addition des Pd^0 -Komplex in die C-Br Bindung des Arylhalogenids, dabei wird das Pd^0 zu Pd^{II} oxidiert. Im darauffolgenden Schritt findet eine Transmetallierung/-borylierung statt, wobei das Diboron gespalten wird. Im letzten Schritt kommt es zur reduktiven Eliminierung des Produkts vom Pd-Komplex. Dabei wird der Pd^0 -

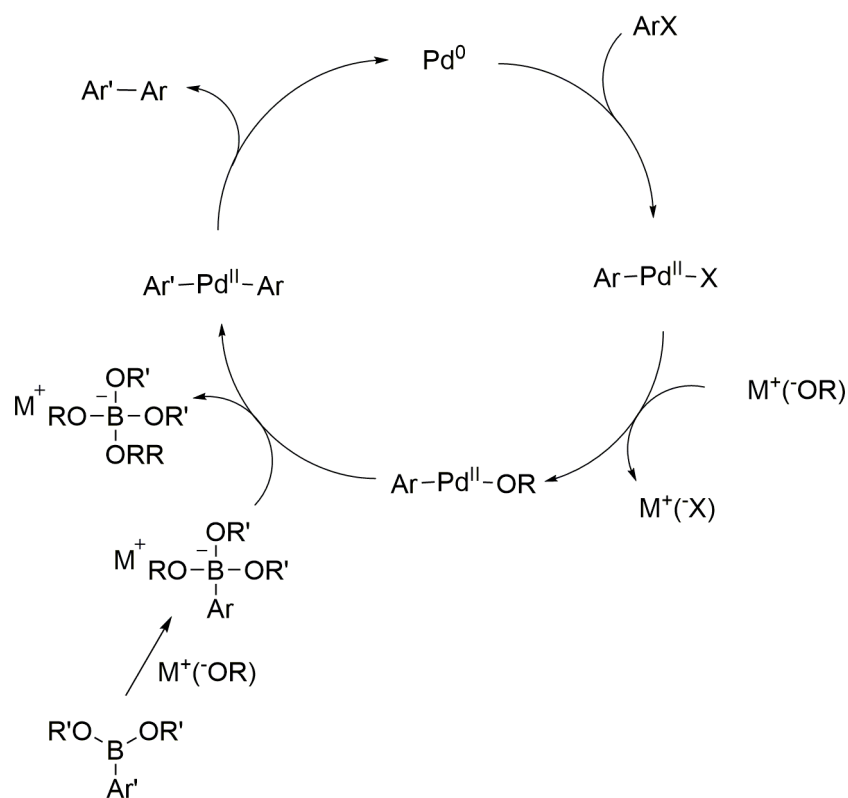
Katalysator regeneriert und steht für einen weiteren Katalysezyklus zur Verfügung. Der dargestellte Pinakolboronsäureester konnte in sehr guter Ausbeute (96%) gewonnen werden und wurde als Ausgangsverbindung für die Biphenylaldehyde **54**, **55** und **56** verwendet.

9.2.6 Synthese der Biphenylaldehyde



Schema 45: Synthese der Biphenylaldehyde **54-60** durch *Suzuki*-Kreuzkupplung. Die Reste R¹ und R² sind in Tabelle 17 aufgeführt.

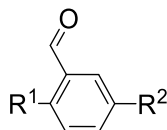
Biphenylaldehyde **54** – **60** wurden über eine *Suzuki*-Kreuzkupplung dargestellt (siehe Schema 45). Der *Suzuki*-Katalysezyklus, dargestellt in Schema 46, beginnt mit der oxidativen Addition des Arylhalogenids an den Pd⁰-Komplex, dabei wird eine Pd^{II}-Spezies gebildet. Im nächsten Schritt wird das Halogenid gegen das Anion der Base ausgetauscht. Anschließend kommt es zur Transmetallierung zwischen dem Organoborat und dem Pd^{II}-Komplex. Durch die basischen Bedingungen der Reaktion liegt das eingesetzte Organoboran als Borat vor. Im letzten Schritt kommt es zur reduktiven Eliminierung, wodurch sowohl die Pd⁰-Spezies regeneriert, als auch das Kupplungsprodukt gewonnen wird.



Schema 46: Allgemeine Darstellung des *Suzuki*-Katalysezyklus.

Die Biphenylaldehyde wurden ausgehend von den in Kapitel 9.2.4 vorgestellten Aldehyden synthetisiert. Als weitere Komponente wurden hauptsächlich kommerziell erhältliche Boronsäuren oder Pinakolester verwendet, im Fall der Biphenylaldehyde **54**, **55** und **56** wurde der selbst synthetisierte Pinakolester **68** benutzt. Die Ausbeuten und Bedingungen der *Suzuki*-Kreuzkupplungen zu den Biphenylaldehyden sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Bedingungen und Ausbeuten bei der Synthese der Biphenylaldehyde **54-60**. Als Katalysator wurde Pd(Ph₃)₄ benutzt. Für alle Reaktionen, ausser bei **58** (Toluol/H₂O) und **60** (THF/H₂O), wurde Diglyme und H₂O als Lösungsmittel verwendet. Als Base wurde K₂CO₃ verwendet, nur in der Reaktion **58** wurde NaOH/Na₂CO₃ und in der Reaktion **60** NaHCO₃ verwendet.

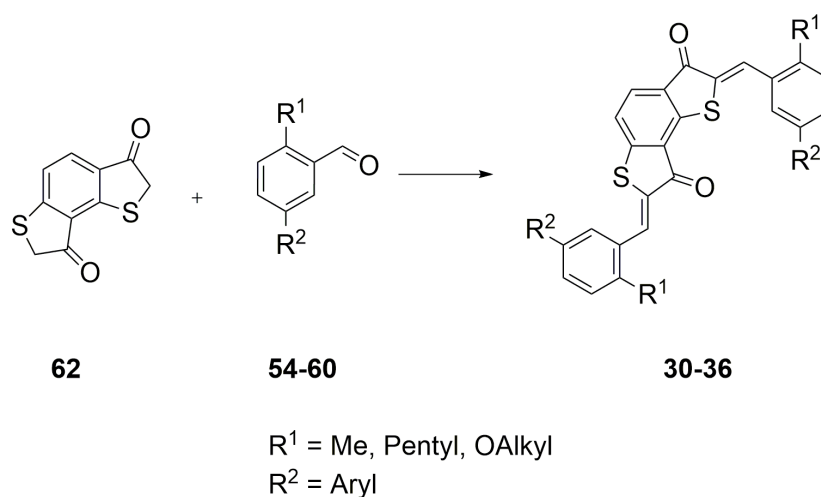


| | R ¹ | R ² | Borspezies | Temperatu r [°C] | Zeit [h] | Kat. [Mol%] | Ausbeute [%] |
|-----------|----------------------------------|----------------|------------------------------------------|---------------------|-------------|----------------|-----------------|
| 54 | C ₃ H ₁₁ | | 68 | 85 | 24 | 3 | 54 |
| 55 | C ₆ H ₁₃ O | | 68 | 70 | 14 | 10 | 62 |
| 56 | CH ₃ | | 68 | 85 | 16 | 5 | 56 |
| 57 | CH ₃ | | (3-(Dimethylamino)phenyl)borsäure | 70 | 14 | 10 | 32 |
| 58 | CH ₃ | | (4-(Dimethylamino)phenyl)boronsäure | 100 | 17 | 6,9 | 12 |
| 59 | CH ₃ | | 3,5-Dimethoxyphenylboronsäure | 70 | 19 | 5 | 53 |
| 60 | CH ₃ | | 3,5-Bis(trifluoromethyl)benzolboronsäure | 80 | 16 | 5,6 | 13 |

Die Reaktion fand unter basischen Bedingungen statt und wurde in Gegenwart eines Pd(Ph₃)₄-Katalysators durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde hauptsächlich Diglyme und H₂O in unterschiedlichen Verhältnissen verwendet. Für die Synthese der Verbindungen **60** wurde ein Gemisch aus THF/H₂O/NaHCO₃-Lösung (4:1:1) und für die Verbindung **58** ein Gemisch aus Toluol/Ethanol/Na₂CO₃-Lösung (2M) (400:10:16) benutzt. Die Darstellungen verlaufen

mit mäßigen Ausbeuten. Die synthetisierten Biphenylaldehyde wurden für die Darstellung der Bis-HTIs **30-36** verwendet.

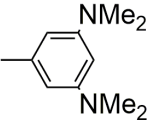
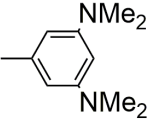
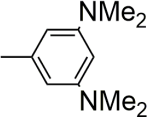
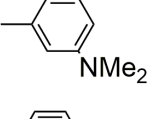
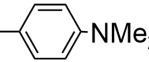
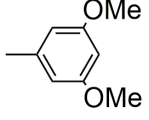
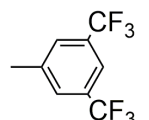
9.2.7 Synthese der Bis-HTI Pinzetten



Schema 47: Synthese der Bis-HTIs **30-36** durch Piperidin-katalysierte Aldolkondensation.

Mittels einer Aldolkondensation wurden aus Benzodithiophendion **62** und einem Biphenylaldehyd die Bis-HTIs **30-36** gebildet (siehe Schema 47). Der Mechanismus verläuft dabei analog zur Bildung von Bis-HTIs (Kapitel 9.2.2). Die Ausbeuten und Bedingungen für die Synthese der Bis-HTIs **30-36** sind in Tabelle 18 dargestellt.

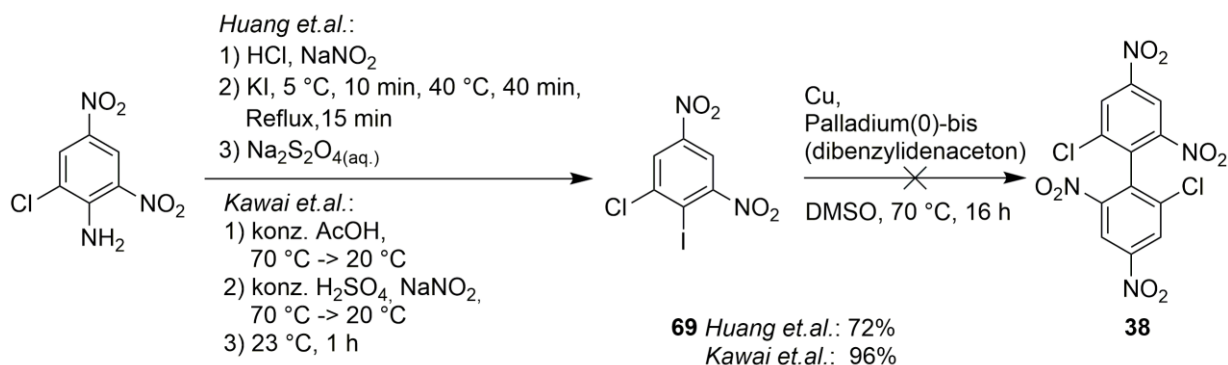
Tabelle 18: Ausbeuten der Bis-HTIs **30-36**. Die Synthese erfolgte in Toluol oder Benzol als Lösungsmittel.* Ausbeute von **30** basiert auf zurückgewonnenen Aldehyd **54**.

| Verbindung | R ¹ | R ² | Temperatur [°C] | Zeit [h] | Ausbeute [%] |
|------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------|--------------|
| 30 | C ₅ H ₁₁ |  | 23 | 1 | 42* |
| 31 | C ₆ H ₁₃ O |  | 95 | 2 | 20 |
| 32 | CH ₃ |  | 95 | 1 | 84 |
| 33 | CH ₃ |  | 95 | 1 | 19 |
| 34 | CH ₃ |  | 95 | 2 | 57 |
| 35 | CH ₃ |  | 95 | 14 | 14 |
| 36 | CH ₃ |  | 95 | 2 | 9 |

Wie Tabelle 18 zu entnehmen ist, verlaufen die Synthesen der Bis-HTIs **30-36** mit gemischten Ausbeuten. Dabei können für die Bis-HTIs **32** sehr gute und auch für die Bis-HTIs **34** und **30** mittelmäßige Ausbeuten erzielt werden. Die Ausbeute bei der Reaktion von Verbindung **36** ist im Vergleich am niedrigsten.

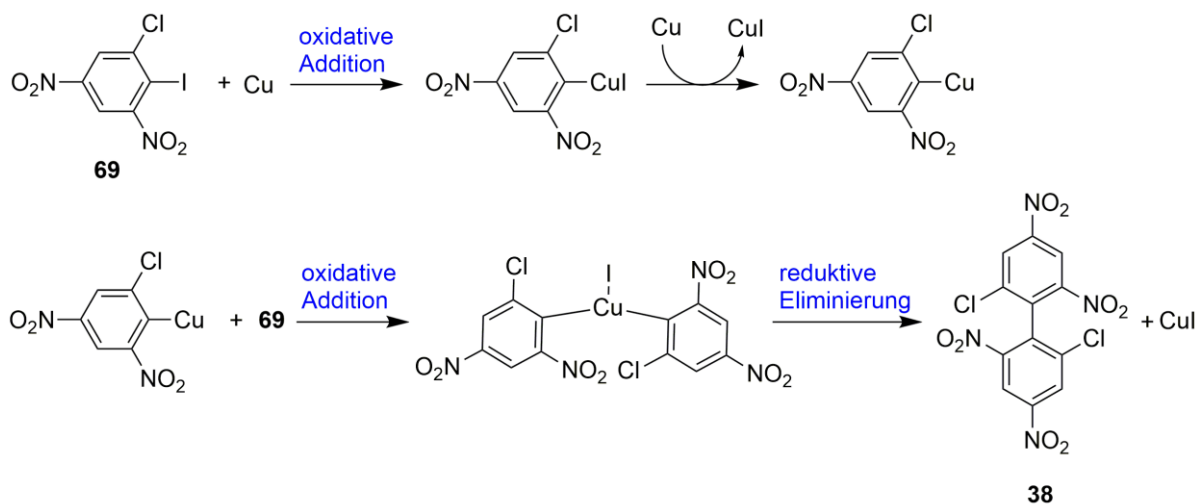
9.3 Synthese von elektronenarmen aromatischen Gastmolekülen

9.3.1 Homokupplung von 1-Chloro-2-iodo-3,5-dinitrobenzol (**69**)



Schema 48: Synthese von **38** ausgehend von 2-Chloro-4,6-dinitroanilin über Iodid **69**.¹²²

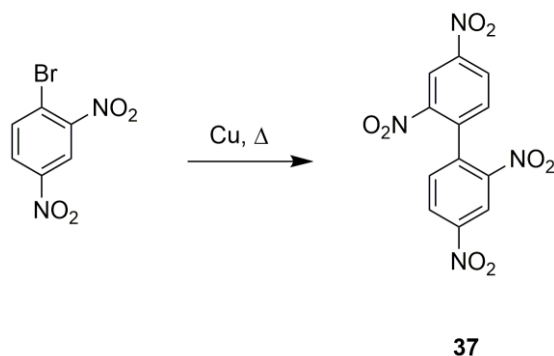
Die Synthese elektronenarmer Biphenyle sollten von *Sabrina Hampel* über Homokupplungsreaktionen von Arylhalogeniden versucht werden. Dazu wurde in 2-Chloro-4,6-dinitroanilin die Aminogruppe durch Iod substituiert. 1-Chloro-2-iodo-3,5-dinitrobenzol (**69**) wurde mittels einer *Sandmeyer*-ähnlichen Reaktion zum einen nach der Vorschrift von *Huang et al.*^{122a} und zum anderen nach *Kawai et al.*^{122b}, synthetisiert (siehe Schema 48). Bei dieser *Sandmeyer*-artigen Reaktion (ohne Kupfer) wird die Aminogruppe zuerst in ein Diazoniumion umgewandelt. Durch Abspaltung eines Stickstoffmoleküls entsteht ein Arylradikal, welches sich mit dem zugefügten Iodanion aus Kaliumiodid zu **69** verbindet (siehe Schema 48). Beide Syntheserouten lieferten das gewünschte Produkt in unterschiedlichen Ausbeuten. Die Synthese nach *Huang et al.* lieferte **69** mit einer Ausbeute von 72%, die Vorschrift von *Kawai et al.* lieferte 96%.¹²² Der Grund hierfür ist die Verwendung von konzentrierter Essig- und Schwefelsäure bei der Vorschrift nach *Kawai et al.*. In der Vorschrift von *Huang et al.* wird lediglich 12 M Salzsäure verwendet.¹²² Durch die größere Säurestärke könnte die Reaktion vorangetrieben und mehr Produkt gebildet werden. Aus dem festen Rohprodukt, konnten durch Umkristallisation aus Heptan besonders klare, gelbe Kristalle von **69** gewonnen werden. Ausgehend von **69** wurde eine Palladium- und Kupferkatalysierte *Ullmann*-artige Kupplung versucht, bei der **69** mit Kupfer und Palladium(0)-bis(dibenzylidenacetone) zu 2,2'-Dichloro-4,4',6,6'-tetranitro-1,1'-biphenyl (**38**) umgesetzt wurde.¹²³ Über den Weg einer Palladium-unterstützten *Ullmann*-Homokupplung konnte Biphenyl **38** nicht erhalten werden.



Schema 49: Reaktionsmechanismus für **38** gemäß der *Ullmann*-Reaktion.

Eine Alternative bietet eine klassische *Ullmann*-Reaktion nach *Case* und *Schock* (siehe Schema 49).¹²⁴ Diese wird lösungsmittelfrei und ohne Palladium durchgeführt. Mechanistisch verläuft diese Reaktion über eine oxidative Insertion eines Kupfer-Atoms in die C-I-Bindung. Aufgrund des Überschusses an Kupfer, kommt es zu einem Kupferiodid-Kupfer-Austausch. Die daraus resultierende Kupfer(I)-verbindung bildet mit einem weiteren Äquivalent Aryliodid **69** einen verbrückenden Komplex, aus dem durch reductive Eliminierung eines weiteren Äquivalents Kupferiodid das Biphenyl entsteht. Dazu wurde Iodid **69** in Schmelze mit elementarem Kupfer umgesetzt. Mittels ¹H-NMR und elementaranalytischer Untersuchungen konnte das Produkt **38** nachgewiesen werden. Die Ausbeute dieser Reaktion war mit 22% ausreichend.

9.3.2 Homokupplung von 1-Bromo-2,4-dinitrobenzol

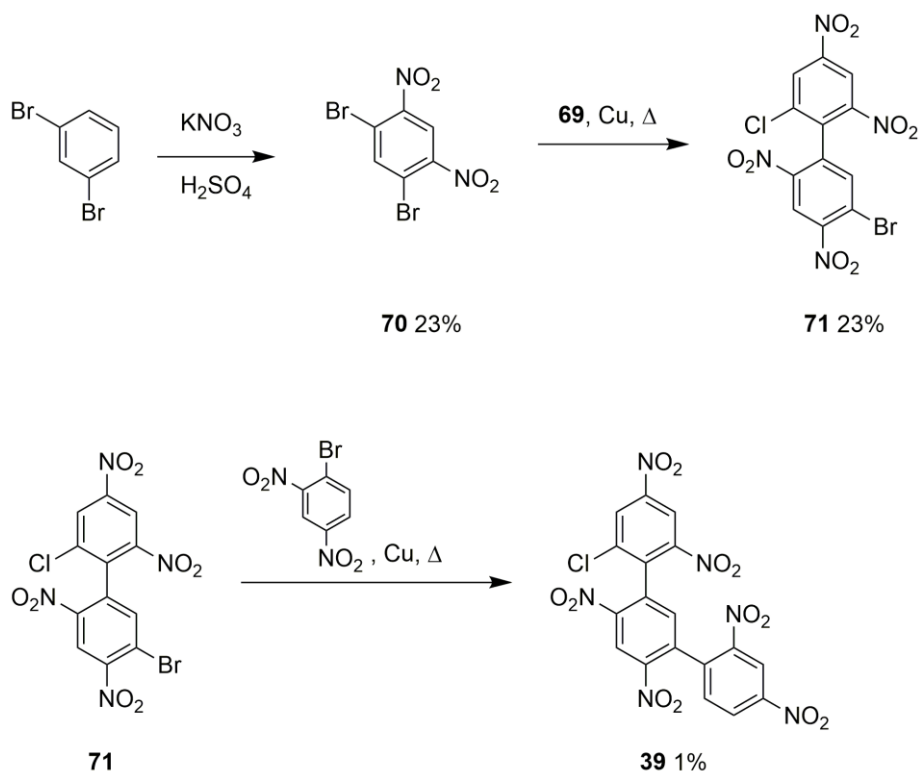


Schema 50: Synthese von 2,2',4,4'-Tetranitro-1,1'-biphenyl (**37**) aus 1-Bromo-2,4-dinitrobenzol.¹²⁴

Biphenyl **37** konnte sowohl mittels einer Palladium-katalysierten als auch einer klassischen *Ullmann*-Reaktion nach *Case* und *Schock* (siehe Abschnitt 9.3.2) dargestellt werden.¹²⁴ Dabei zeigte sich, wie auch schon bei der Synthese von **38**, dass die klassische *Ullmann*-Kupplung mit elementarem Kupfer in der Schmelze mehr Ausbeute erzielt, als die modifizierte mit Palladium in Lösung. Hier konnte die Ausbeute von 0,1% für die modifizierte auf 14% für die klassische *Ullmann*-Reaktion gesteigert werden.

9.3.3 Synthese des Terphenyls 1-(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-5-(2,4-dinitrophenyl)-2,4-dinitrobenzol (**39**)

Da durch sterisch anspruchsvolle Substitutionsmuster von racemischen Biphenylen auch die Bindung in eine molekulare Pinzette beeinträchtigt werden könnte, wurde Terphenyl **39** synthetisiert. Terphenyl **39** besteht aus zwei Aromaten, die ein bei Raumtemperatur stabiles chirales Zentrum besitzen und einen elektronenarmen Aromaten als Bindungsstelle. Dieser Aromat ist so substituiert, dass die Biphenylachse planar ausgereicht sein sollte, so dass die Interkalation in eine Pinzette nicht durch Sterik beeinträchtigt wird. Ausgehend von 1,5-Dibromo-2,4-dinitrobenzol **70** und 1-Chloro-2-iodo-3,5-dinitrobenzol (**69**) wurde von *Beatrix Fischer* zunächst das 1-Bromo-5-(2-chloro-4,6-dinitrophenyl)-2,4-dinitrobenzol (**71**) nach *Case* und *Schock* dargestellt.¹²⁴ In einer anschließenden *Ullmann*-Kupplung wurde mit 1-Bromo-2,4-dinitrobenzol das Terphenyl **39** erhalten (siehe Schema 51).



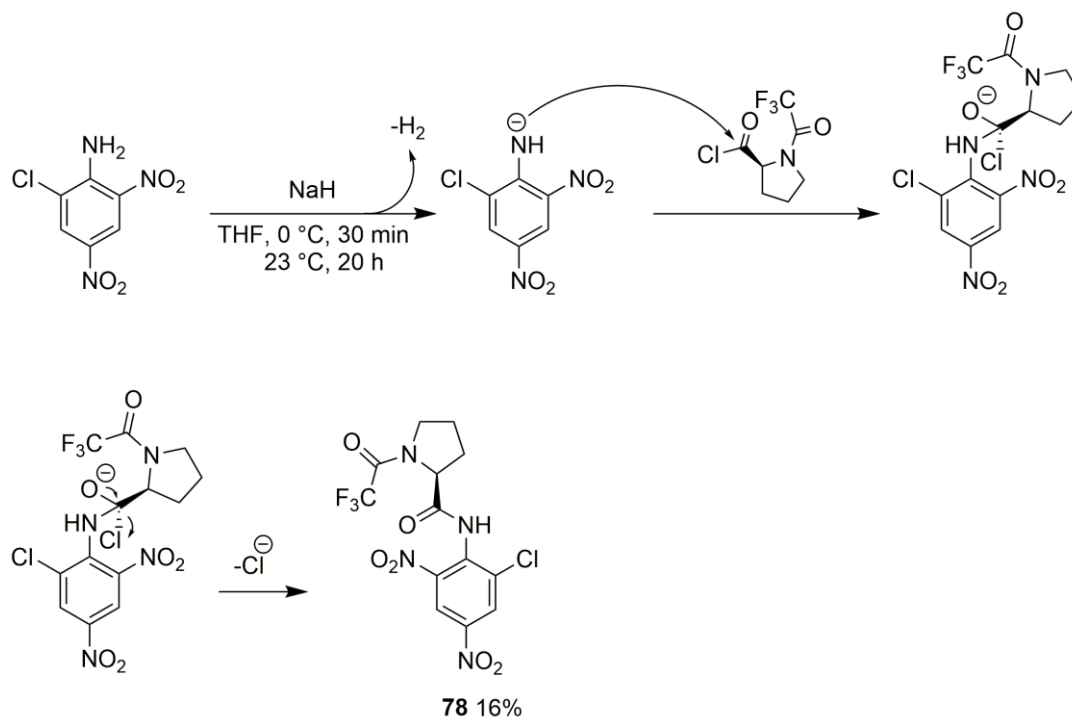
Schema 51: Synthese des Terphenyl **39**. Nach der Nitrierung von 1,3-Dibrombenzol zu **70** folgt die *Ullmann*-Kupplung zu Biphenyl **71** und eine weitere *Ullmann*-Kupplung führt schließlich zum Terphenyl **39**.

Das 1,5-Dibromo-2,4-dinitrobenzol (**70**) erhielt man durch Nitrierung von 1,3-Dibromobenzol mit Nitriersäure in mäßigen Ausbeuten (23%). Durch die Wasserabspaltung des protonierten Nitrats entstand das Nitrylkation NO_2^+ . Durch eine elektrophile aromatische Substitution konnten so die Nitrogruppen eingeführt und das Produkt **70** erhalten werden. Ausgehend von Iodid **69** und Bromid **70** wurde eine *Ullmann*-Kupplung nach *Case* und *Schock* durchgeführt.¹²⁴ Die beiden Edukte wurden zur Schmelze gebracht und in Gegenwart von Kupfer umgesetzt. Produkt **77** wurde in mäßiger Ausbeute (23%) erhalten. Mit dem Biphenyl **71** und 1-Bromo-2,4-dinitrobenzol wurde eine weitere *Ullmann*-Kupplung nach *Case* und *Schock* durchgeführt.¹²⁴ Die Reaktion lieferte das gewünschte Produkt **39** in Spuren (1%).

9.3.4 Synthese des elektronenarmen Aromats (*S*)-*N*-(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-1-(trifluoromethyl)pyrrolidin-2-carboxamid (**40**)

Neben der Möglichkeit Chiralität durch enantiomerenreine Atropisomere auf eine molekulare Pinzette zu übertragen, besteht die Möglichkeit chirale Information über ein Stereozentrum zu

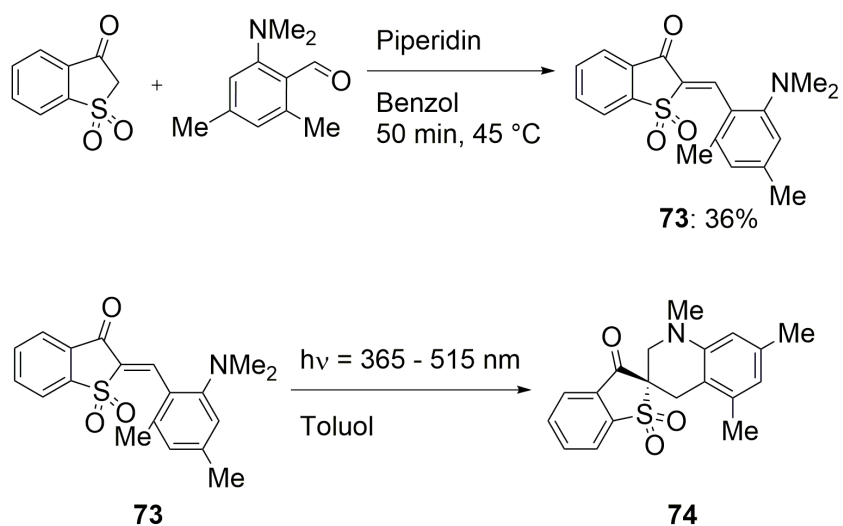
übertragen. (*S*)-*N*-(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-1-(trifluoromethyl)pyrrolidin-2-carboxamid (**78**) konnte mit einer *Schotten-Baumann*-Reaktion nach *Parks* von *Beatrix Fischer* hergestellt werden.¹²⁵ Im ersten Schritt wird ein Anilin durch Natriumhydrid deprotoniert. Anschließend folgt die Acylierung mit einem Säurechlorid unter Freisetzung eines Chloridanions zum Produkt **40** (siehe Schema 52).



Schema 52: Synthese des (*S*)-*N*-(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-1-(trifluoromethyl)pyrrolidin-2-carboxamids (**40**) nach *Parks et al.*¹²⁵

9.4 Synthese des Sulfon-HTIs **73** und der Spiroverbindung **74**

Sulfon-HTI **73** wurde über eine Aldolkondensation aus dem Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1,1-dioxid und 2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzaldehyd in mäßigen Ausbeuten dargestellt. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 365-515 nm erfolgt die Umwandlung von **73** in die Spiroverbindung **74** (siehe Schema 53).



Schema 53: Darstellung des Sulfon-HTIs **73** über eine Aldolkondensation. Spiroverbindung **74** wurde erhalten, nachdem eine Lösung aus **73** in Toluol mit Licht der Wellenlängen 365 – 515 nm bestrahlt wurde.

10. Bis-HTI

10.1 Physikalische Eigenschaften von symmetrischen Bis-HTIs

Die Geometrieänderungen zwischen den einzelnen photoisomeren Zuständen eines symmetrischen Bis-HTIs sind enorm und damit für supramolekulare Anwendungen, wie molekulare Pinzetten, interessant. Ein symmetrisches Bis-HTI kann, wie Abbildung 99 zeigt, in drei verschiedenen isomeren Formen vorliegen, die eine unterschiedliche geometrische Struktur besitzen.

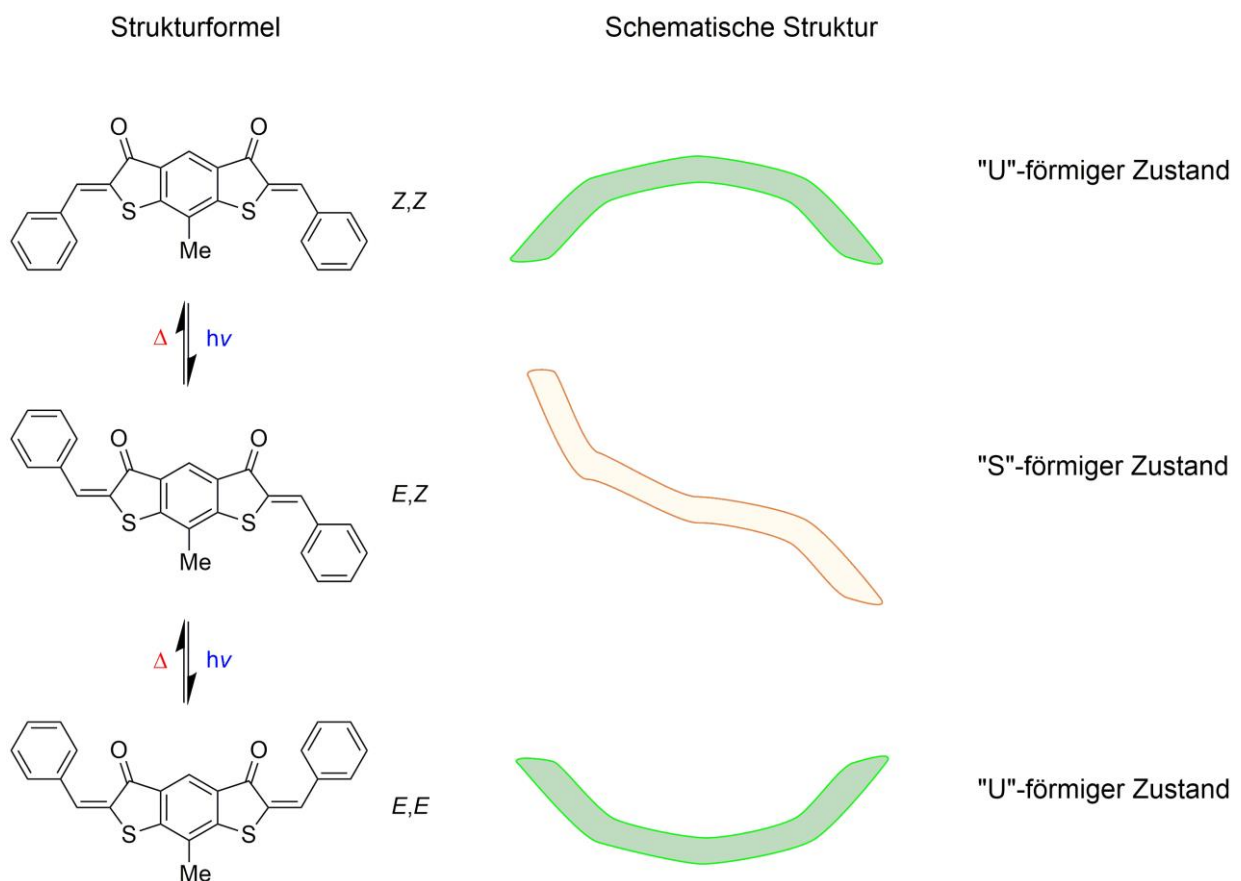


Abbildung 99: Darstellung der isomeren Formen eines symmetrischen Bis-HTIs. *Z,Z* und *E,E* bilden eine planare „U“-förmige Geometrie, *E,Z* bildet eine planare „S“-förmige Geometrie aus.

Die thermodynamisch stabilste Form eines symmetrischen Bis-HTI ist das *Z,Z*-Isomer mit einer „U“-Form. Photoinduziert kann ein Teil der Verbindung isomerisiert werden, wodurch das *E,Z*-

Isomer, das eine „S“-Form besitzt, entsteht. Da ein symmetrisches Bis-HTI eine Symmetrieebene besitzt, kann zwischen *Z,E* und *E,Z* nicht unterschieden werden. Das *E,E*-Isomer liegt mit zwei isomerisierten Schalteinheiten ebenfalls in „U“-Form vor.

10.1.1 Absorptionsverhalten

Von den symmetrischen Bis-HTIs **41** und **43** wurde das Absorptionsverhalten untersucht. Im Extinktionsspektrum des symmetrischen Bis-HTI **41** (3,5-*meta*-di-*tert*-Butyl-Substitution am Stilbenteil) sind zwei Absorptionsbanden sichtbar. Die Absorptionsbande bei niedriger Wellenlänge wird dem S_0 - S_2 -Übergang zugeordnet. Die Absorptionsbande bei höherer Wellenlänge entspricht dem S_0 - S_1 -Übergang. Abbildung 100 zeigt das experimentell erhaltene Extinktionsspektrum des *Z,Z*-Isomers des symmetrischen Bis-HTI **41** in CH_2Cl_2 .

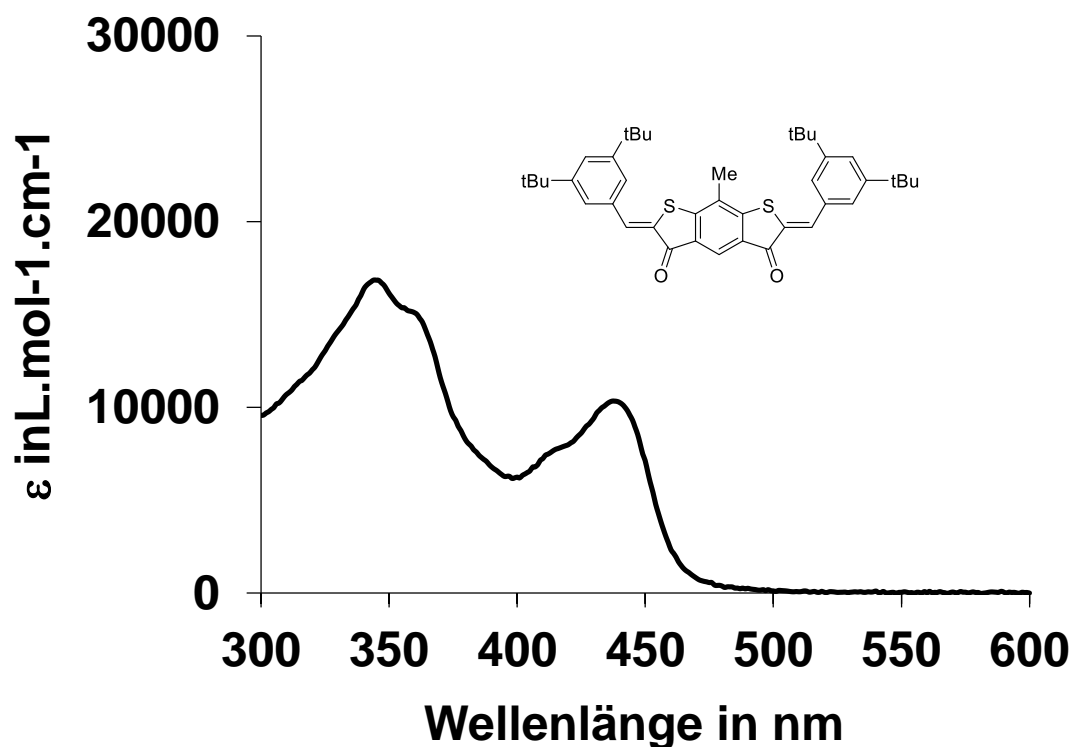


Abbildung 100: Extinktionsspektrum des *Z,Z*-Isomers von **41** in CH_2Cl_2 .

Das *Z,Z*-Isomer von **41** besitzt das Maximum des S_0 - S_2 -Übergangs bei 340 nm ($16400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) mit einer kleinen Schulter bei 362 nm ($14700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Das Maximum des

S_0 - S_1 -Übergang liegt bei 438 nm ($10300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Eine weitere Schulter ist bei 414 nm ($7600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) erkennbar. Das Spektrum von **41** ist dem eines einfachen HTI recht ähnlich (siehe *Einleitung Motorteil*), was auf die Symmetrie der Verbindung zurückzuführen ist. Erwärten würde man neben der ähnlichen Form eine verdoppelte Extinktion bei beiden Übergängen, da die Stilben-Teile bei gleichen Wellenlängen absorbieren. Das symmetrische Bis-HTI **41** würde sich dann wie zwei identische HTIs mit gleichen Absorptionsmaxima und daraus resultierender doppelter Extinktion verhalten. Diese Annahme kann nicht bestätigt werden, da kein analoger einfach substituierter HTI und damit kein entsprechendes Extinktionsspektrum existiert.

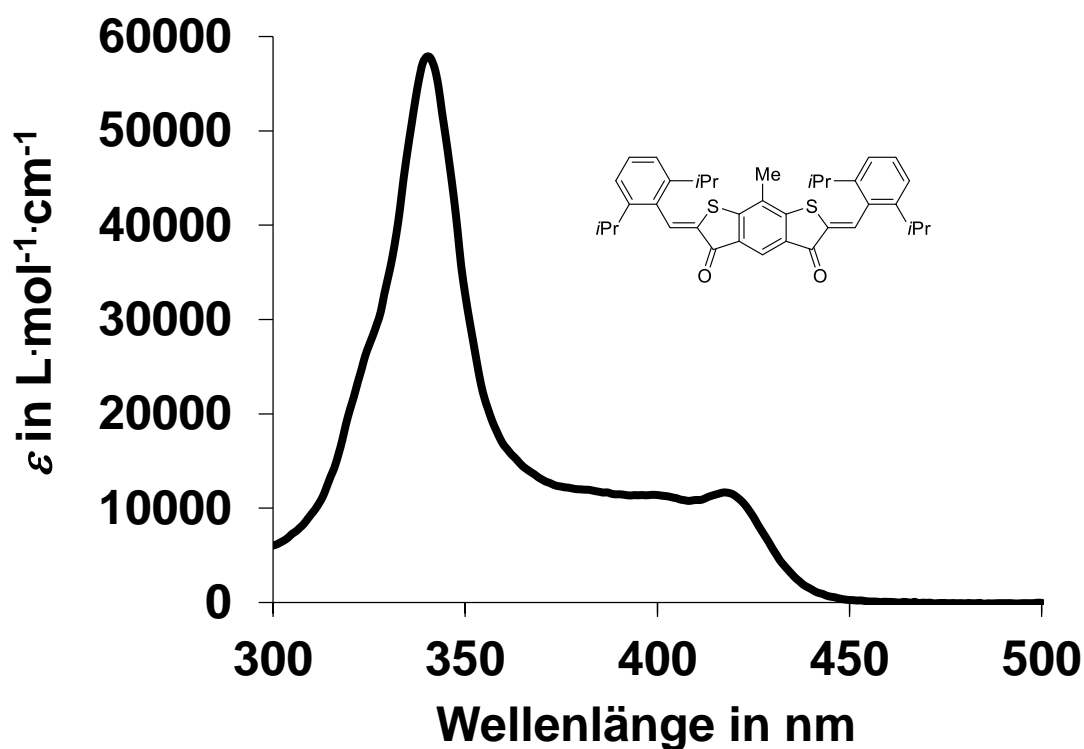


Abbildung 101: Extinktionsspektrum des *Z,Z*-Isomers von **43** in CH_2Cl_2 .

Im Extinktionsspektrum des symmetrischen Bis-HTI **43** (2,6-*ortho*-di-*iso*-Propyl-Substitution am Stilbenteil) ist eine scharfe Absorptionsbande und ein Plateau sichtbar. Die scharfe Absorptionsbande bei niedrigen Wellenlängen wird dem S_0 - S_2 -Übergang zugeordnet. Das „Plateau“ erstreckt sich über einen breiten Bereich höherer Wellenlängen und entspricht dem S_0 - S_1 -Übergang. Abbildung 101 zeigt das experimentell erhaltene Extinktionsspektrum des *Z,Z*-Isomers des symmetrischen Bis-HTI **43** in Toluol. Das *Z,Z*-Isomer von **43** besitzt das erste

Maximum bei 340 nm ($56600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Der S_0 - S_1 -Übergang erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von 370 – 440 nm mit einem Maximum bei 421 nm ($11300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Das Spektrum von **43** entspricht dem eines verdrillten HTIs, was auf die Symmetrie der Verbindung zurückzuführen ist.¹ Erwärnt würde man, neben der ähnlichen Form, eine verdoppelte Extinktion der beiden Übergänge, da die beiden Stilben-Teile bei gleichen Wellenlängen absorbieren. Das symmetrische Bis-HTI **43** würde sich dann wie zwei identische HTIs mit gleichen Absorptionsmaxima und daraus resultierender doppelter Extinktion verhalten. Diese Annahme kann nicht bestätigt werden, da kein analoger einfach substituierter HTI und damit kein entsprechendes Extinktionsspektrum existiert.

10.1.2 Photoisomerisierung

Um das Isomerisierungsverhalten von symmetrischen Bis-HTIs zu untersuchen, wurden die Photoschalter mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt. Das Isomerenverhältnis der jeweiligen Proben wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Im Fall der symmetrischen Bis-HTIs ermöglichte die Betrachtung des Signals der Methylgruppe am Thioindigoteil eine genaue Differenzierung der isomeren Zustände. Bei Isomerisierung sollte eine Hochfeld-Verschiebung des Signals zu beobachten sein. Diese Verschiebung erklärt sich durch den Ringstromeffekt der Stilbengruppen. Ob sich das Signal durch Wechselwirkung mit dem Ringstrom eines Stilbenteils Hoch- oder Tieffeld verschiebt, hängt von der Orientierung des Ringstroms zum Proton (siehe Abbildung 102) und damit vor allem von der Planarität und dem Substitutionsmuster des Stilbenteils ab.

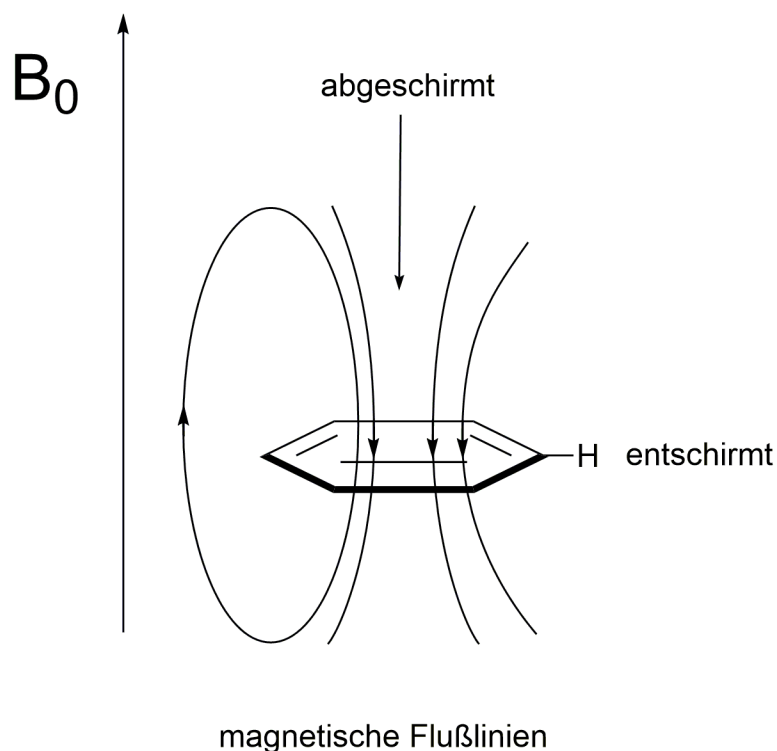


Abbildung 102: Einflussbereich des aromatischen Ringstromeffekts. Atome, die orthogonal zum Ringstrom liegen, so wie Protonen dieses Aromats, werden entschirmt und damit im NMR-Spektrum tieffeldverschoben. Atome, die durch den aromatischen Ringstrom abgeschirmt werden, erfahren eine Hochfeldverschiebung.

Bei einem planarem Bis-HTI wirken Stilbengruppen in der *Z*-Konfiguration auf die räumlich nahe Methylgruppe entschirmend und damit tieffeldverschiebend. Bei einem Bis-HTI, dessen Stilbenteile um die Einfachbindung stark verdrillt sind, wirken die Stilbenteile hochfeldverschiebend.

Bei der Isomerisierung eines Stilbenteils in die *E*-Konfiguration erfahren die Protonen der Methylgruppe keinen Einfluss mehr durch den Ringstrom des einen Stilbenteils. Dieser Einfluss nimmt bei der Isomerisierung des zweiten Stilbenteils um den gleichen Betrag ab. Daher wird für jeden isomeren Zustand, *Z,Z*, *E,Z* und *E,E* das Signal der Methylgruppe signifikant und gleichartig verschoben, was eine Zuordnung stark vereinfacht. Durch das Verhältnis der Integrale der verschiedenen Isomere zueinander wurde das Isomerenverhältnis der Probe erhalten und der PSS bestimmt.

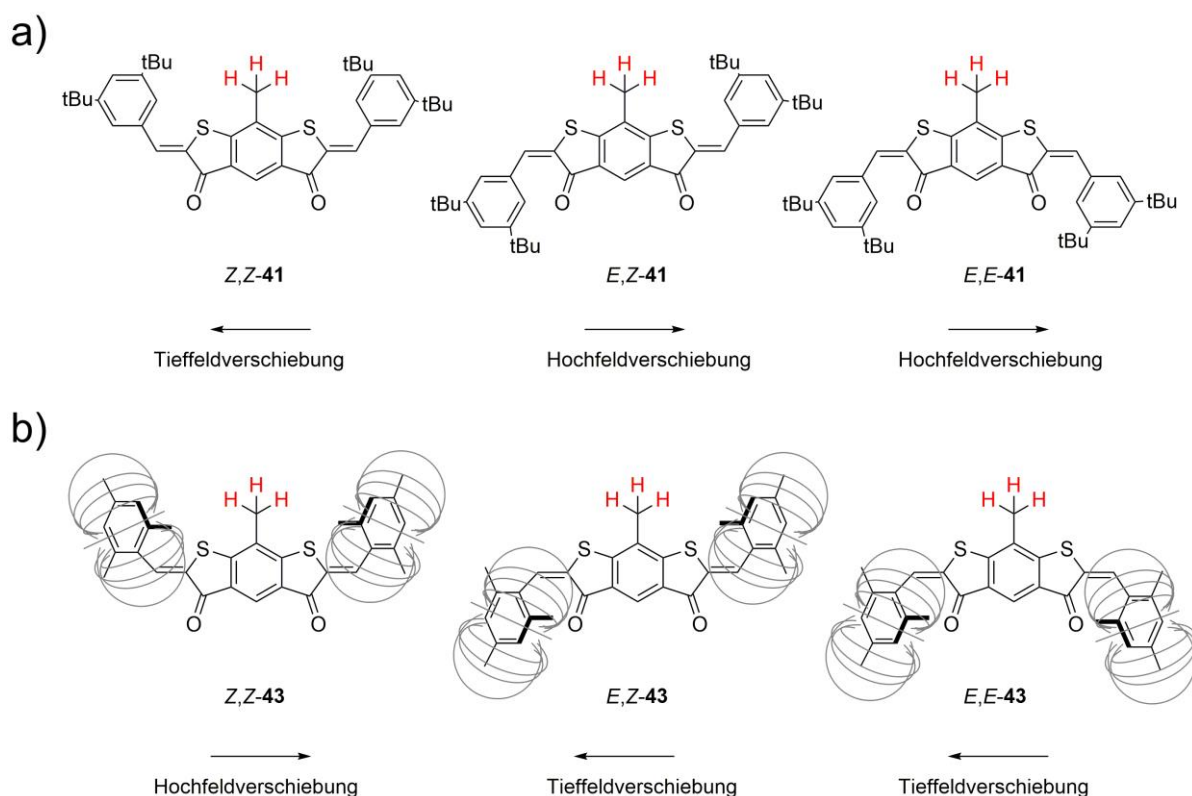


Abbildung 103: Beobachtete Isomere der symmetrischen Bis-HTIs mit markierten H-Atomen zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses. Durch die Isomerisierung kommt es zur Verschiebung der 8-Methyl-Protonensignale. Die Richtung der Verschiebung ist abhängig davon, ob der symmetrische Bis-HTI zum Thioindigoteil a) planare Stilbenteile oder b) verdrillte Stilbenteile besitzt.

Um die Zusammensetzung des PSS genau zu bestimmen zu können, wurden Messungen an einem 400 MHz NMR-Gerät durchgeführt.

10.1.2.1 Photoisomerisierung von Bis-HTI 41

Isomerisierungsexperimente mit Bis-HTI **41** wurden von *Kerstin Hoffmann* durchgeführt. Abbildung 104 zeigt die relevanten Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **41**, vor und nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 435 nm bzw. 505 nm. Beobachtet werden die Signale der rotmarkierten H-Atome.

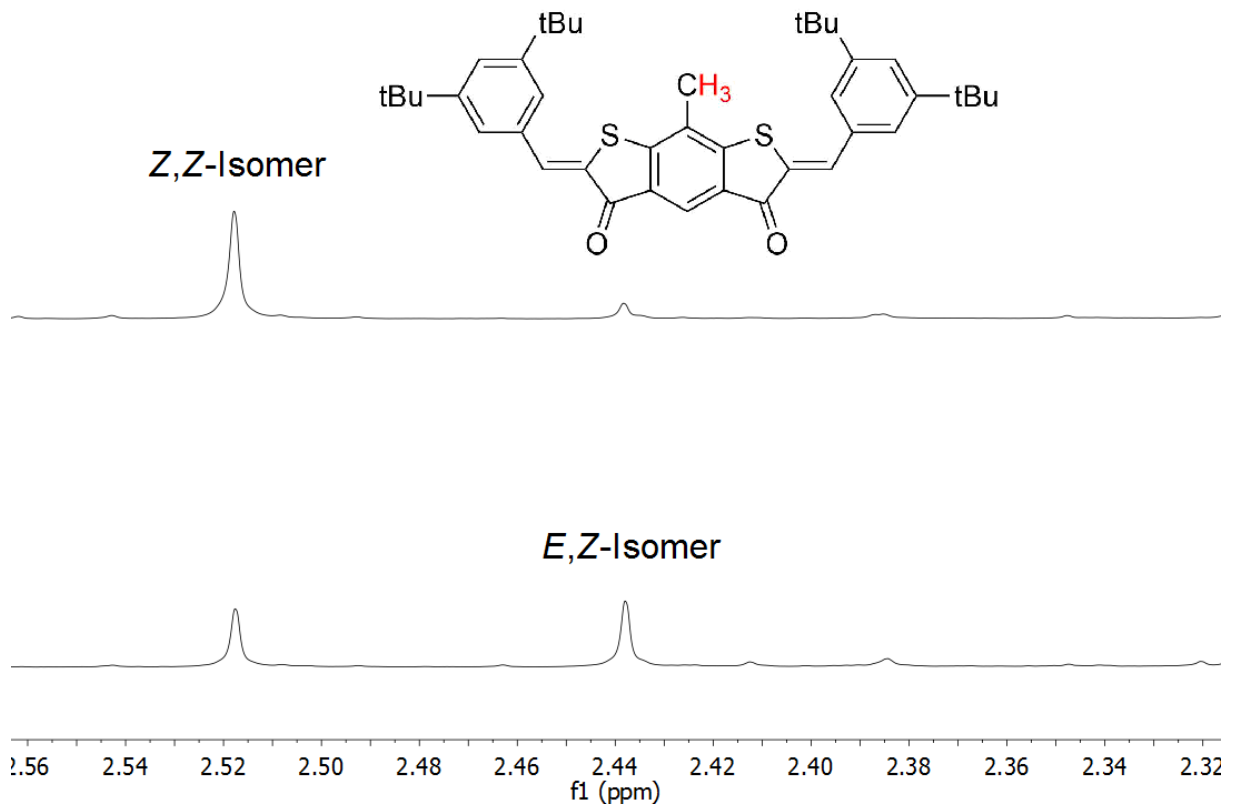


Abbildung 104: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **41** (400 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C, 2 mM). Oben: Vor Bestrahlung liegt vor allem das thermodynamisch stabile Z,Z-Isomer vor. Unten: Nach Bestrahlung mit 435 nm wird vor allem E,Z-Isomer gebildet.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass vor Bestrahlung fast ausschließlich der thermodynamisch stabilste Zustand, das Z,Z-Isomer von **41**, vorliegt. Nach 2 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 435 nm wurde der PSS erreicht. Durch die Bestrahlung konnten 54% E,Z-Isomer erzeugt werden, was einem gesamten E-Anteil von 27% entspricht. Das E,E-Isomer konnte nicht beobachtet werden, sollte aber bei Gegenwart den doppelten Abstand zum Z,Z-Signal aufweisen, wie das E,Z-Signal. Diese Annahme lässt sich auf die Symmetrie des Bis-HTI stützen. Da die Einheiten symmetrisch sind, sollte die Isomerisierung jeder Doppelbindung denselben Beitrag zur Verschiebung des Signals leisten und die gleichen Abstände im Spektrum liefern.

10.1.2.2 Photoisomerisierung von Bis-HTI **42**

Abbildung 105 zeigt die relevanten Ausschnitte des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **42** vor und nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm. Beobachtet werden die Methylsignale am Thioindigoteil.

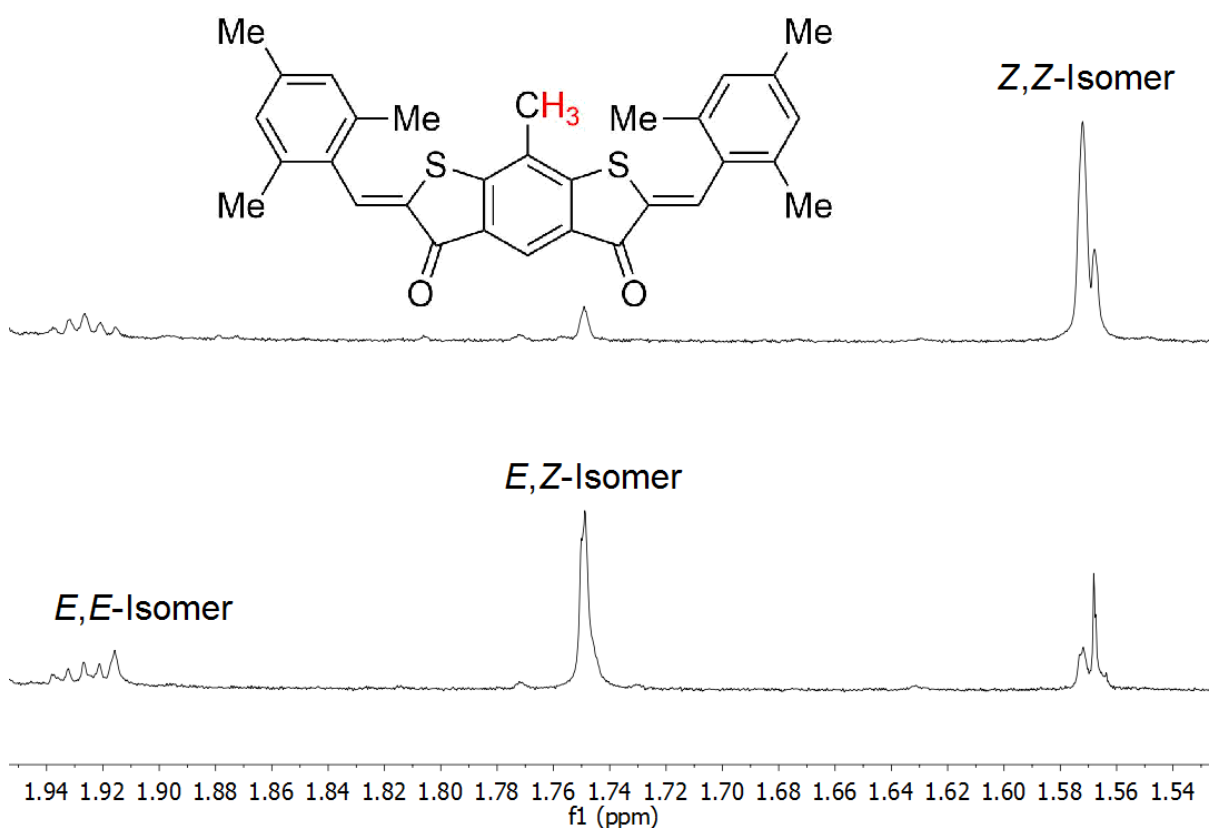


Abbildung 105: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **42** (400 MHz, Toluol- d_8 , 23 °C, 2 mM.). Oben: Vor Bestrahlung liegt vor allem das thermodynamisch stabile Z,Z-Isomer vor. Unten: Nach Bestrahlung mit 405 nm wird vor allem E,Z-Isomer und in Spuren E,E-Isomer gebildet.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, dass vor Bestrahlung hauptsächlich der thermodynamisch stabilste Zustand, das Z,Z-Isomer von **42**, vorliegt. Nach 2 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm wurde der PSS erreicht. Durch die Bestrahlung konnten 59% E,Z-Isomer und 11% E,E-Isomer erzeugt werden, was einem gesamten E-Anteil von 41% entspricht. Das E,Z-Isomer ist im Vergleich zum Z,Z-Isomer tieffeldverschoben; das E,E-Isomer ist um den gleichen Betrag zum E,Z-Isomer tieffeldverschoben. Diese Beobachtung lässt sich auf die

Verdrillung der beiden Stilbenteile und die Symmetrie des Bis-HTI zurückführen. Da die Einheiten symmetrisch sind sollte die Isomerisierung jeder Doppelbindung denselben Beitrag zur Verschiebung des Signals leisten und die gleichen Abstände im Spektrum liefern. Ergänzende Studien zu Bis-HTI **42** wurden von *Dimitra Pouranova* durchgeführt.

10.1.2.3 Photoisomerisierung von Bis-HTI **43**

Abbildung 106 zeigt die relevanten Ausschnitte des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **43** vor und nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405. Es werden die Methylsignale des zentralen Thioindigoteils beobachtet.

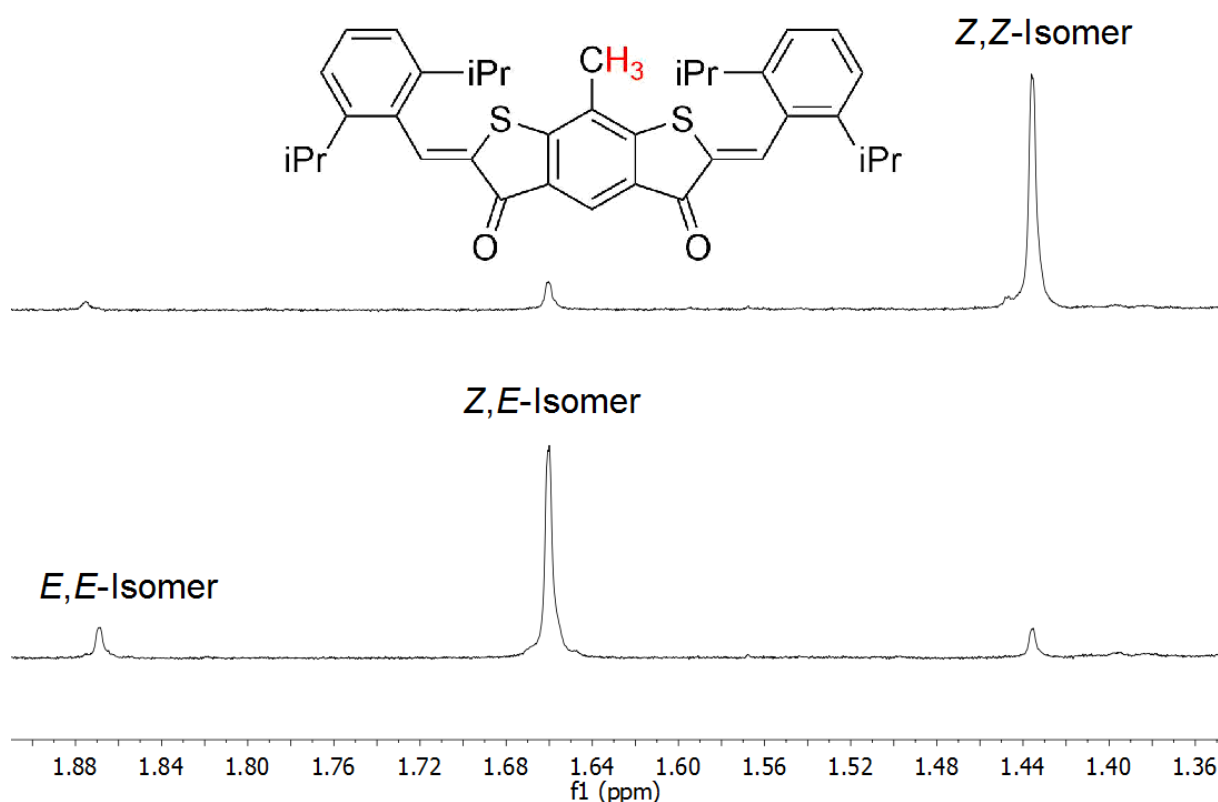


Abbildung 106: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **43** (400 MHz, Toluol- d_8 , 23 °C, 2 mM). Oben: Vor Bestrahlung liegt vor allem das thermodynamisch stabile Z,Z-Isomer vor. Unten: Nach Bestrahlung mit 405 nm wird vor allem E,Z-Isomer und in Spuren E,E-Isomer gebildet.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen, dass vor Bestrahlung hauptsächlich der thermodynamisch stabilste Zustand, das *Z,Z*-Isomer von **43**, vorliegt. Nach 2 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm wurde der PSS erreicht. Durch die Bestrahlung konnten 77% *E,Z*-Isomer und 13% *E,E*-Isomer erzeugt werden, was einem gesamten *E*-Anteil von 52% entspricht. Das *E,Z*-Isomer ist wie bei Bis-HTI **42** im Vergleich zum *Z,Z*-Isomer tieffeldverschoben. Das *E,E*-Isomer ist erneut um den gleichen Betrag zum *E,Z*-Isomer tieffeldverschoben, was sich auf die Verdrillung der beiden Stilbenteile und die Symmetrie des Bis-HTI zurückführen lässt. Jede Isomerisierung einer Doppelbindung sollte aufgrund der Symmetrie denselben Beitrag zur Verschiebung des Signals leisten und die gleichen Abstände im Spektrum liefern.

10.1.2.4 Photisomerisierungen der Bis-HTIs **44** und **46**

Abbildung 107 zeigt die relevanten Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **44** vor und nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 505 nm. Es werden aromatische Signale des Stilbenteils beobachtet.

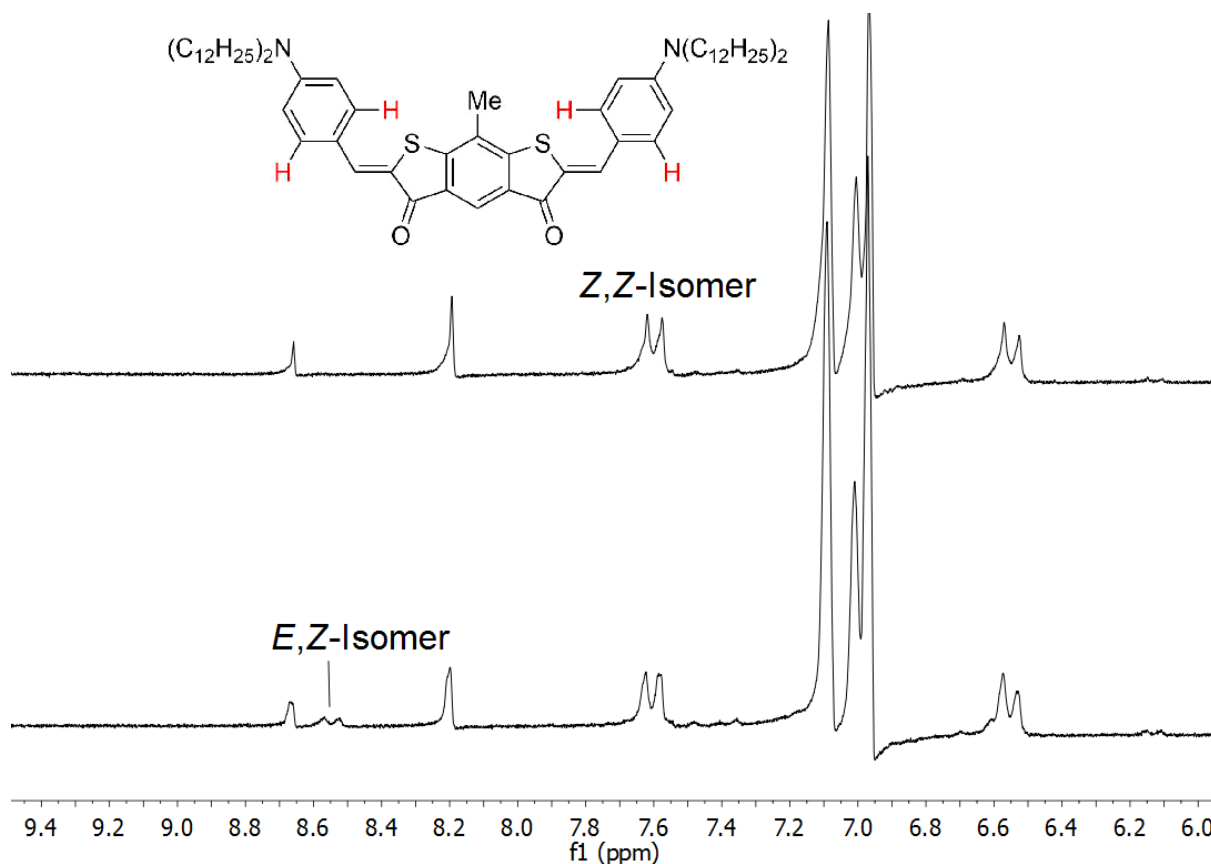


Abbildung 107: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **44** (200 MHz, Toluol-*d*₈, 23 °C, 2 mM). Oben: Vor Bestrahlung liegt das thermodynamisch stabile Z,Z-Isomer vor. Unten: Nach Bestrahlung mit 505 nm wird E,Z-Isomer gebildet.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass vor Bestrahlung ausschließlich der thermodynamisch stabilste Zustand, das Z,Z-Isomer von **44**, vorliegt. Nach 2 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 505 nm wurde der PSS erreicht. Durch die Bestrahlung konnten 53% E,Z-Isomer erzeugt werden, was einem gesamten E-Anteil von 27% entspricht.

Abbildung 108 zeigt die relevanten Ausschnitte des ¹H-NMR-Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **46** vor und nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 435 nm. Es werden die Methylsignale des zentralen Thioindigoteils beobachtet.

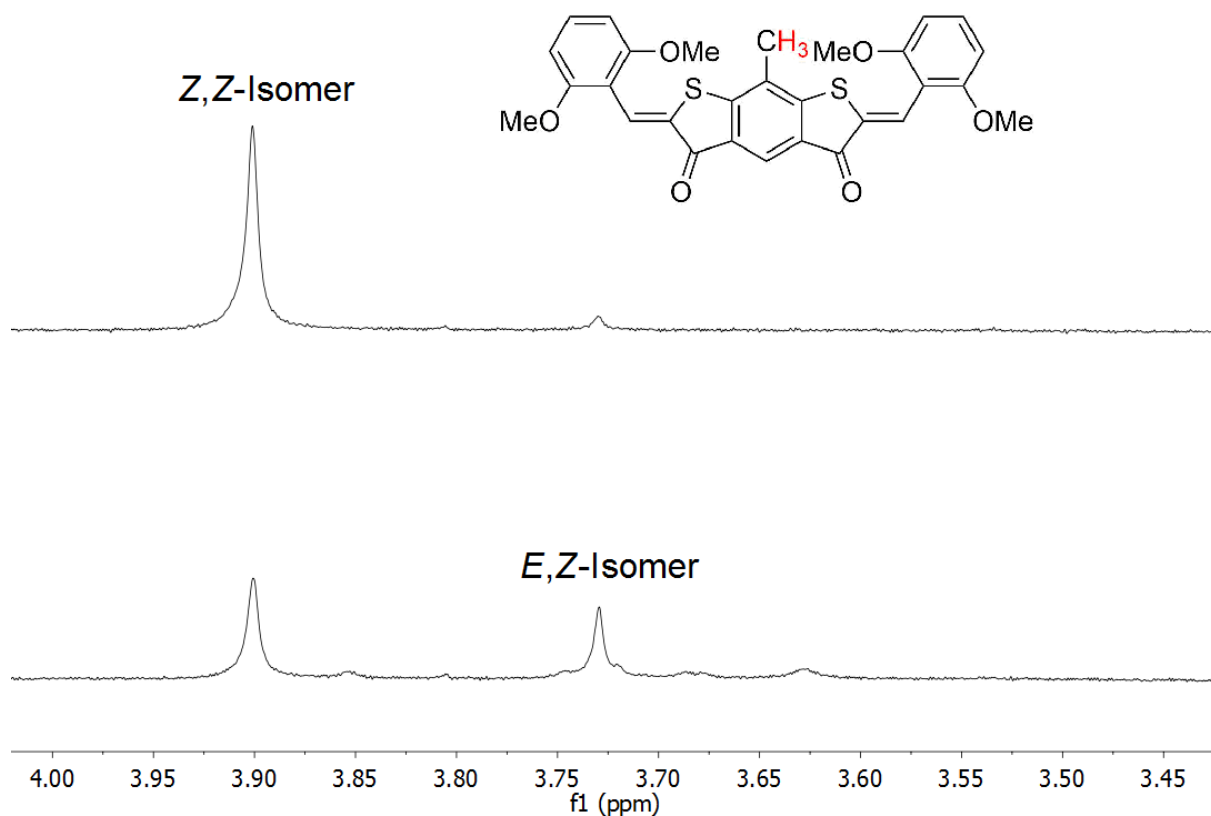


Abbildung 108: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des symmetrischen Bis-HTI **46** (200 MHz, DMSO-*d*₆, 23 °C, 2 mM). Oben: Vor Bestrahlung liegt fast ausschließlich das thermodynamisch stabile Z,Z-Isomer vor. Unten: Nach Bestrahlung mit 435 nm wird E,Z-Isomer gebildet.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass vor Bestrahlung fast ausschließlich der thermodynamisch stabilste Zustand, das Z,Z-Isomer von **46**, vorliegt. Nach 2 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 435 nm wurde der PSS erreicht. Durch die Bestrahlung konnten 37% E,Z-Isomer erzeugt werden, was einem gesamten E-Anteil von 18% entspricht. Das E,E-Isomer konnte nicht beobachtet werden, sollte aber bei Gegenwart den doppelten Abstand zum Z,Z-Signal aufweisen, wie das E,Z-Signal. Diese Annahme lässt sich auf die Symmetrie des Bis-HTI stützen. Da die Einheiten symmetrisch sind, sollte die Isomerisierung jeder Doppelbindung denselben Beitrag zur Verschiebung des Signals leisten und die gleichen Abstände im Spektrum liefern.

Die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente mit symmetrischen Bis-HTIs **41**, **42** und **43** sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Isomerisierungsverhalten von **41**, **42** und **43** (2 mM) in CD₂Cl₂ und Toluol-*d*₈ bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405-505 nm bei einer Bestrahlungsdauer von 2 h zum PSS.

| Verbindung | Lösungsmittel | Zusammensetzung des PSS [%] | | | |
|------------|---------------------------------|-----------------------------|------------|------------|-----------------|
| | | <i>Z,Z</i> | <i>E,Z</i> | <i>E,E</i> | <i>E</i> gesamt |
| 41 | CD ₂ Cl ₂ | 46 | 54 | 0 | 27 |
| 42 | Toluol- <i>d</i> ₈ | 29 | 59 | 11 | 41 |
| 43 | Toluol- <i>d</i> ₈ | 10 | 77 | 13 | 52 |
| 44 | Toluol- <i>d</i> ₈ | 47 | 53 | 0 | 27 |
| 46 | DMSO- <i>d</i> ₆ | 63 | 37 | 0 | 18 |

Die Photoisomerisierung erfolgt bei den Bis-HTI-Derivaten **41-46** in verschiedenen Lösungen mit Wellenlängen zwischen 405-505 nm vom *Z,Z*-Isomer („U^c-Form) zum *E,Z*-Isomer („S^c-Form). Dabei entstehen zwischen 37%-77% des *E,Z*-Isomers. Der Gesamtanteil an *E*-Isomer variiert zwischen 18% und 52%.

10.1.3 Thermische und photophysikalische Eigenschaften von *E,Z*-41

Um das Extinktionsspektrum des *E,Z*-Isomers zu erhalten wurde die Absorption der Probe nach Bestrahlung mit 435 nm bis zum PSS gemessen. Subtraktion des prozentualen Anteils der Extinktion des *Z,Z*-Isomers aus dem Mischspektrum lieferte das Extinktionsspektrum des *E,Z*-Isomers (siehe Abbildung 109).

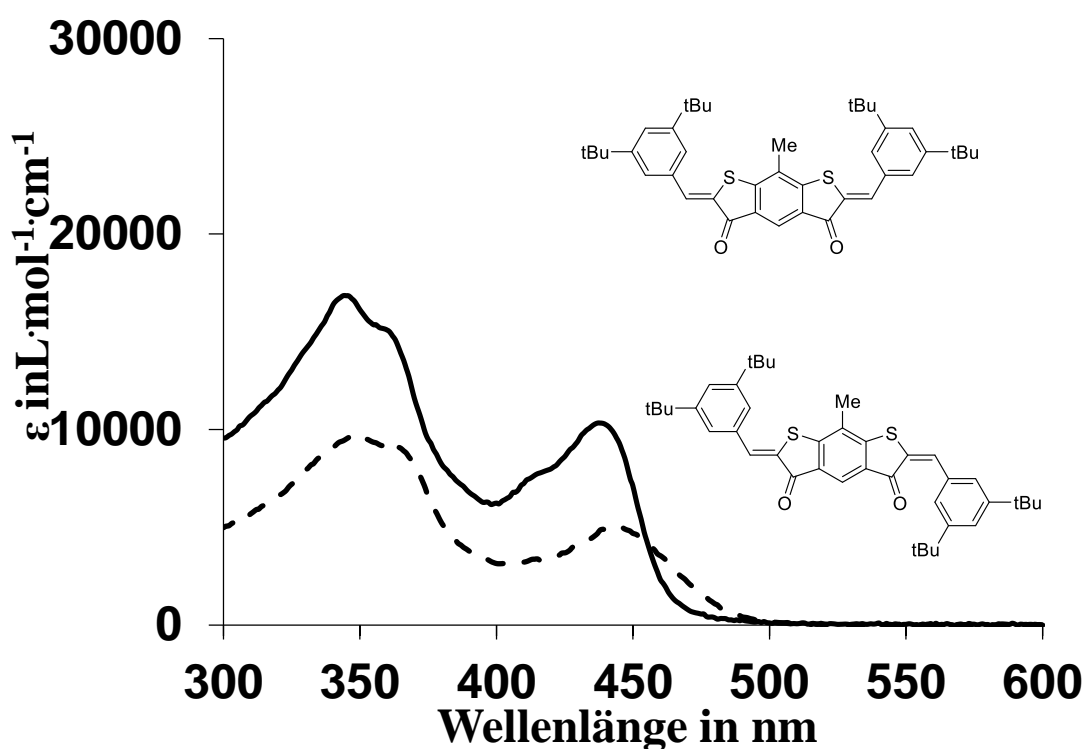


Abbildung 109: Extinktionsspektren des *Z,Z*-Isomers (durchgezogene Linie) und *E,Z*-Isomers (gestrichelte Linie) von **41** in CH_2Cl_2 .

Das Extinktionsspektrum des *E,Z*-Isomers von **41** zeigt eine ähnliche Form wie das des *Z,Z*-Isomers, ist aber im Vergleich dazu leicht bathochrom verschoben. Zudem ist eine leichte Verbreiterung des Spektrums erkennbar. Die Maxima liegen für den $\text{S}_0\text{-S}_2$ -Übergang bei 344 nm ($9400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) mit einer Schulter bei 363 nm ($9200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und für den $\text{S}_0\text{-S}_1$ -Übergang bei 444 nm ($5000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Bei den Experimenten zur Untersuchung des Schaltverhaltens in CD_2Cl_2 konnte eine rasche thermische Rückisomerisierung des *E,Z*-Isomers in das *Z,Z*-Isomers beobachtet werden. Um

Rückschlüsse auf die thermische Stabilität des *E,Z*-Isomers zu erhalten, wurde die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger der Rückisomerisierung mithilfe der Eyring-Gleichung bestimmt. Um die Geschwindigkeitskonstante der Rückisomerisierung zu ermitteln, wurde eine Probe des symmetrischen Bis-HTI **41** mit 435 nm bis zum PSS bestrahlt (34% *E*-Gesamtanteil) danach bei 23 °C im Dunkeln belassen und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach bestimmten Zeitabständen untersucht. c_0 gibt den prozentualen Anteil des *E,Z*-Isomers zu Beginn der Messung nach beendeter Bestrahlung (PSS), c den prozentualen Anteil zu einem späteren Zeitpunkt wieder. Bestimmt wurden die relativen Konzentrationen durch direkten Vergleich der Isomerenverhältnisse in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die Messungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten (t). Abbildung 110 zeigt den k -Plot des symmetrischen Bis-HTI **41**, dabei wird $\ln\left(\frac{c_0}{c}\right)$ gegen die Zeit t aufgetragen. Die Steigung der Geraden gibt die Geschwindigkeitskonstante k der Rückisomerisierung an.

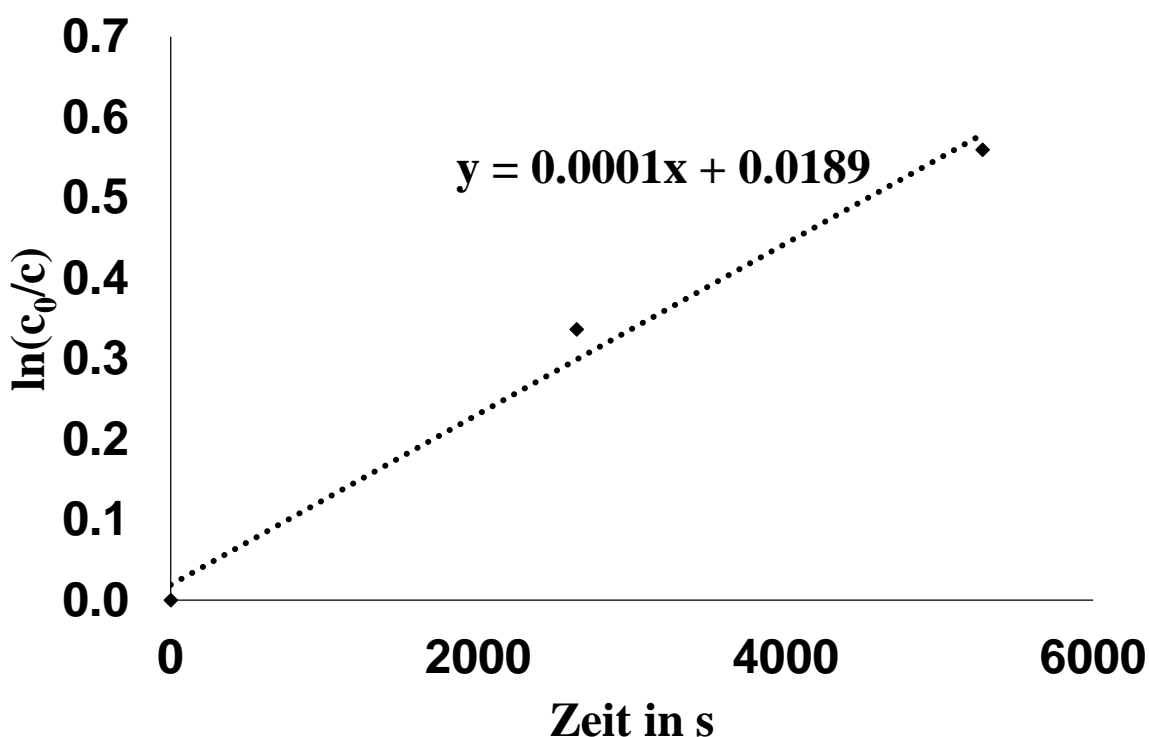


Abbildung 110: k -Plot der thermischen Stabilität des *E,Z*-Isomers von **1** in CD_2Cl_2 bei 23 °C.

Durch Einsetzen der Werte für die Geschwindigkeitskonstante k ($0,0001 \text{ s}^{-1}$) und die Temperatur T (296,15 K) wird für die Rückisomerisierung eine Gibbs Energie von $\Delta G^\ddagger = 22,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. Der Wert für die Aktivierungsenergie ist für alkylsubstituierte HTIs

($\Delta G^\ddagger > 25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) erstaunlich gering, würde aber die beobachtete rasche Rückisomerisierung erklären.^{1a} Um das erhaltene Ergebnis zu bestätigen und mögliche Lösungsmittelleffekte durch CD_2Cl_2 auszuschließen wäre eine Wiederholung des Experiments in Toluol denkbar.

10.1.4 Röntgenkristallstrukturanalyse

10.1.4.1 Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 41

Das symmetrische Bis-HTI **41** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

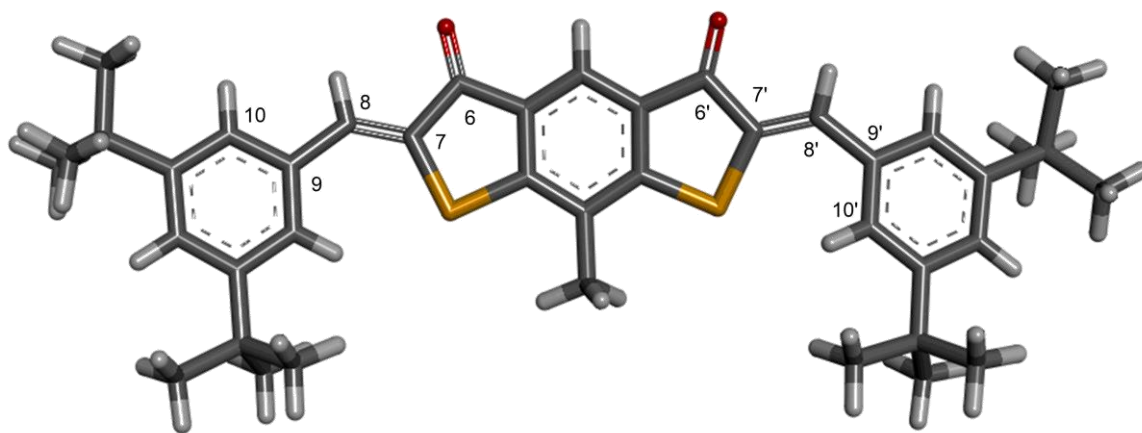


Abbildung 111: Röntgenkristallstruktur des symmetrischen Bis-HTI **41**; Farbgebung der Atome: O rot, S gelb, C grau, H weiß.

Die Torsionswinkel zwischen Thioindigo- und Stilben-Teil betragen $-3,6^\circ$ ($C(7')-C(8')-C(9')-C(10')$) und $-18,6^\circ$ ($C(7)-C(8)-C(9)-C(10)$). Die Torsionswinkel des Moleküls sind so gering, dass das Bis-HTI **41** als planar betrachtet werden kann. In Lösung kann von einer Konjugation über das gesamte π -System ausgegangen werden. Die Winkel zwischen $C(7)-C(8)-C(9)$ und $C(7')-C(8')-C(9')$ betragen $129,5^\circ$ und $132,4^\circ$. Diese weichen von den idealen 120° etwas ab, was auf sterische Wechselwirkungen des Schwefels mit dem räumlich nahen, aromatischen H-Atom des Stilben-Teils zurückzuführen ist. Tabelle 20 gibt einen Überblick über die Bindungslängen in Bis-HTI **41**.

Tabelle 20: Bindungslängen des symmetrischen Bis-HTI **41**.

| Bindung | Bindungslänge [Å] | Bindung | Bindungslänge [Å] |
|-----------|-------------------|-------------|-------------------|
| C(7)-C(8) | 1,353 | C(7')-C(8') | 1,350 |
| C(8)-C(9) | 1,456 | C(8')-C(9') | 1,459 |

Die Bindungslänge zwischen C(7)-C(8) und C(7')-C(8') beträgt 1,35 Å und entspricht einer Doppelbindungslänge. Die Bindungslänge zwischen C(8)-C(9) und C(8')-C(9') beträgt 1,46 Å und entspricht der Länge einer Einfachbindung. Wie für das symmetrische Bis-HTI **41** erwartet sind die Bindungslängen der analogen Bindungen beider Seiten in etwa gleich lang.

10.1.4.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI **43**

Das symmetrische Bis-HTI **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

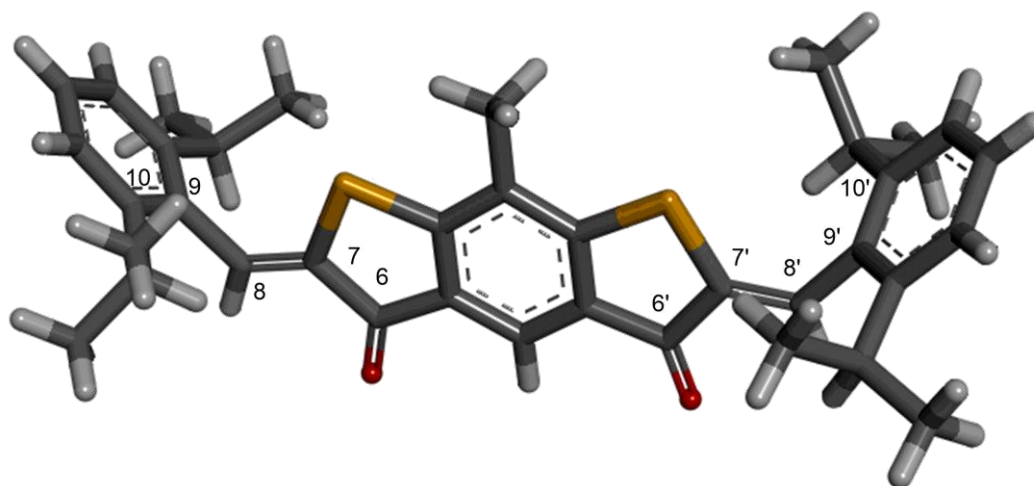


Abbildung 112: Röntgenkristallstruktur des symmetrischen Bis-HTI **43**; Farbgebung der Atome: O rot, S gelb, C grau, H weiß.

Die Torsionswinkel zwischen Thioindigo- und Stilbenteil betragen $-72,7^\circ$ (C(7')-C(8')-C(9')-C(10')) und $-78,1^\circ$ (C(7)-C(8)-C(9)-C(10)). Mit dem großen

Torsionswinkeln kann davon ausgegangen werden, dass die Konjugation des Bis-HTI **43** auch in Lösung zwischen Thioindigo- und Stilbenteilen unterbrochen ist. Die Winkel zwischen C(7)-C(8)-C(9) und C(7')-C(8')-C(9') betragen 123,5° und 126,4°. Tabelle 21 gibt einen Überblick über die Bindungslängen in Bis-HTI **43**.

Tabelle 21: Bindungslängen des symmetrischen Bis-HTI **43**.

| Bindung | Bindungslänge [Å] | Bindung | Bindungslänge [Å] |
|-----------|-------------------|-------------|-------------------|
| C(7)-C(8) | 1,330 | C(7')-C(8') | 1,328 |
| C(8)-C(9) | 1,484 | C(8')-C(9') | 1,489 |

Die Bindungslänge zwischen C(7)-C(8) und C(7')-C(8') beträgt 1,33 Å und entspricht einer Doppelbindungslänge. Dieser Abstand ist kürzer als bei **41**, was auf eine signifikante Entkopplung der verdrillten Aromaten der Stilbenteile von den Doppelbindungen schließen lässt. Die Bindungslänge zwischen C(8)-C(9) und C(8')-C(9') beträgt 1,48 bzw. 1,49 Å und entspricht der Länge einer Einfachbindung. . Diese Abstände sind länger als in **41**, was ebenfalls zeigt, dass die Konjugation zwischen Thioindigo- und Stilbenteil beeinträchtigt ist. Wie für das symmetrische Bis-HTI **43** erwartet sind die Bindungslängen der analogen Bindungen beider Seiten in etwa gleich lang.

10.2 Physikalische Eigenschaften von nichtsymmetrischen Bis-HTIs

Nichtsymmetrische Bis-HTIs können in vier verschiedenen isomeren Formen vorliegen. Anders als bei symmetrischen Bis-HTIs unterscheiden sich auch die *E,Z*- und *Z,E*-Isomere voneinander, was Abbildung 113 zeigt.

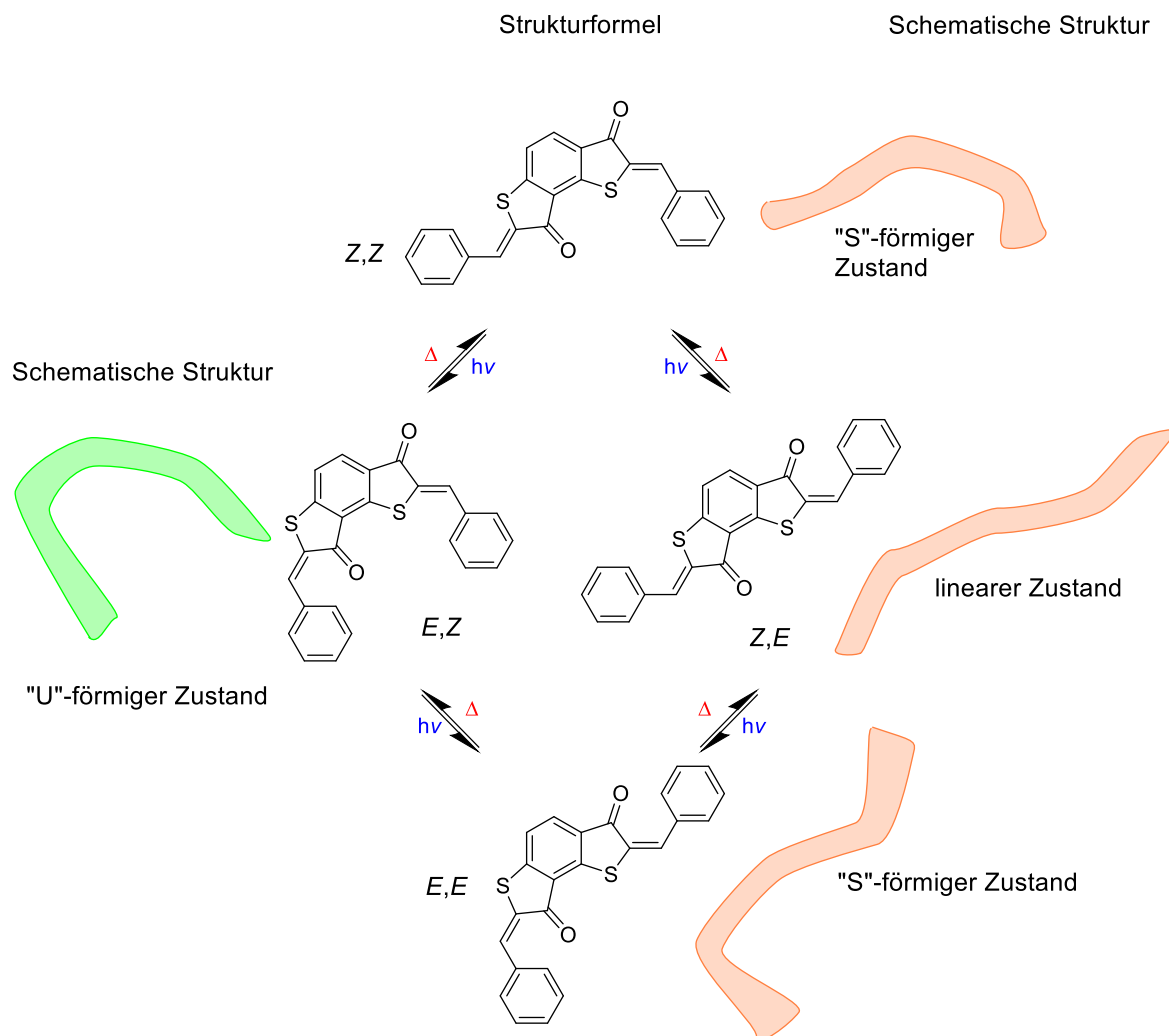


Abbildung 113: Die isomere Formen eines unsymmetrischen Bis-HTIs.

Auch bei nichtsymmetrischen Bis-HTIs ist das *Z,Z*-Isomer das thermodynamisch stabilste Konfigurationsisomer. Es besitzt eine S-förmige Geometrie. Bestrahlt man den Photoschalter mit Licht der passenden Wellenlänge wird zunächst nur das *Z,E*-Isomer (lineare Form) bzw. das *E,Z*-Isomer („U“-Form) erhalten. Diese „U“-Form des *E,Z*-Isomers ist für die Anwendung einer lichtschaltbaren Pinzette interessant, da sie einen geschlossenen und damit

chelatisierenden Zustand darstellt. Nach vollständiger Isomerisierung liegen nichtsymmetrische Bis-HTIs als *E,E*-Isomer in einer S-förmigen Geometrie vor.

10.2.1 Absorptionsverhalten

Von den nichtsymmetrischen Bis-HTIs **47** und **49** wurde das Absorptionsverhalten untersucht. Bei dieser Art der Bis-HTIs wird davon ausgegangen, dass sich im Absorptionsspektrum aufgrund der Nichtsymmetrie die Absorptionsmaxima verdoppeln (siehe Abbildung 114)

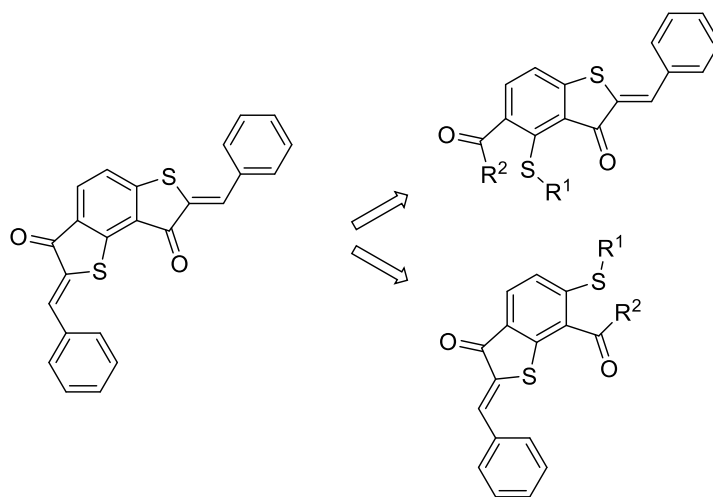


Abbildung 114: *Z,Z*-Isomer eines nichtsymmetrischen Bis HTIs mit den beiden unterschiedlichen Teilen, die für die zwei Maxima je Übergang verantwortlich sind.

Im Absorptionsspektrum des *Z,Z*-Isomers von **47** sind mehrere Absorptionsbanden sichtbar. Die Absorptionsbanden bei kürzeren bzw. längeren Wellenlänge werden auch hier dem S_0 - S_2 - bzw. S_0 - S_1 -Übergang zugeordnet. Abbildung 115 zeigt den experimentell erhaltene Extinktionsspektrum des *Z,Z*-Isomers des nichtsymmetrischen Bis-HTI **47**. (3,5-*meta*-Di-*tert*-Butyl-Substitution an den Stilbenteilen).

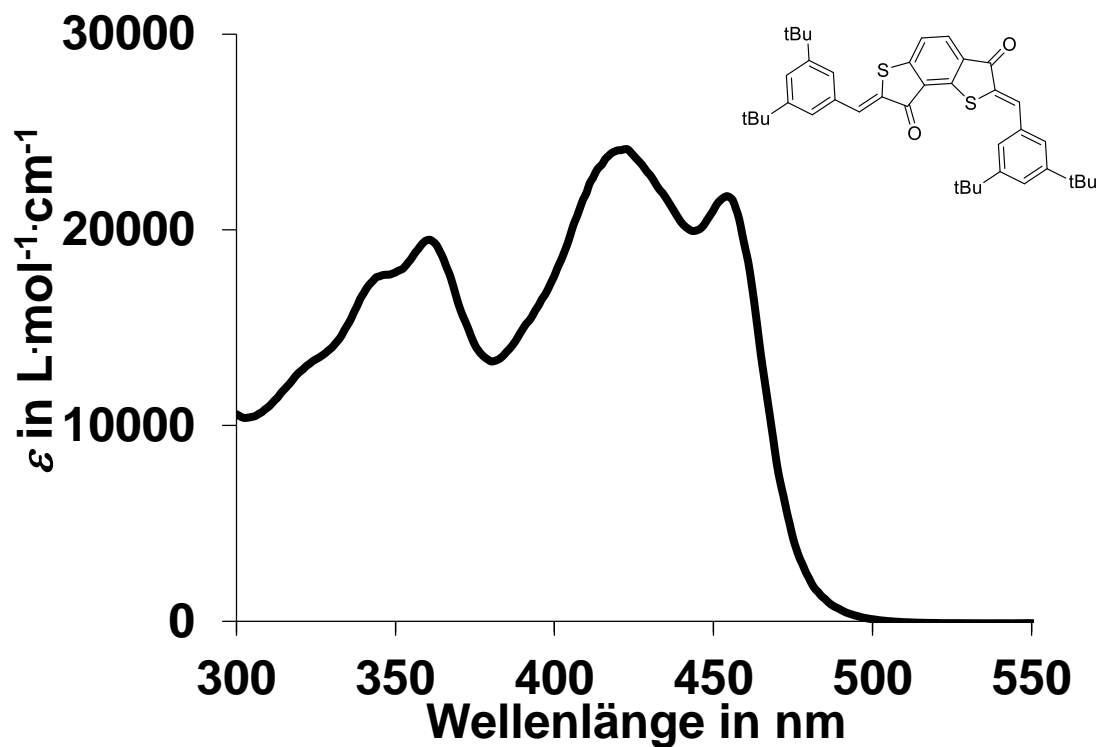


Abbildung 115: Extinktionsspektrum des *Z,Z*-Isomers von **47** in CH_2Cl_2 .

Bei den Absorptionsmaxima der beiden Übergänge handelt es sich jeweils um zwei nebeneinander vorliegende Maxima. Für den S_0 - S_2 -Übergang liegen die Maxima bei 342 nm ($17300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 364 nm ($18900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und für den S_0 - S_1 -Übergang liegen diese bei 423 nm ($24100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 457 nm ($21100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Wie erwartet, sind jeweils zwei Absorptionsmaxima für beide Übergänge beobachtbar. Das Absorptionsspektrum scheint sich aus der Addition zweier unabhängiger Absorptionsspektren zusammensetzen. Auch Bis-HTI **49** (2,6-*ortho*-Di-*iso*-Propyl-Substitution am Stilbenteil) verhält sich wie zwei verschiedene, nebeneinander vorliegende HTIs (siehe Abbildung 116). Dieser Effekt erklärt sich durch die Asymmetrie des Photoschalters.

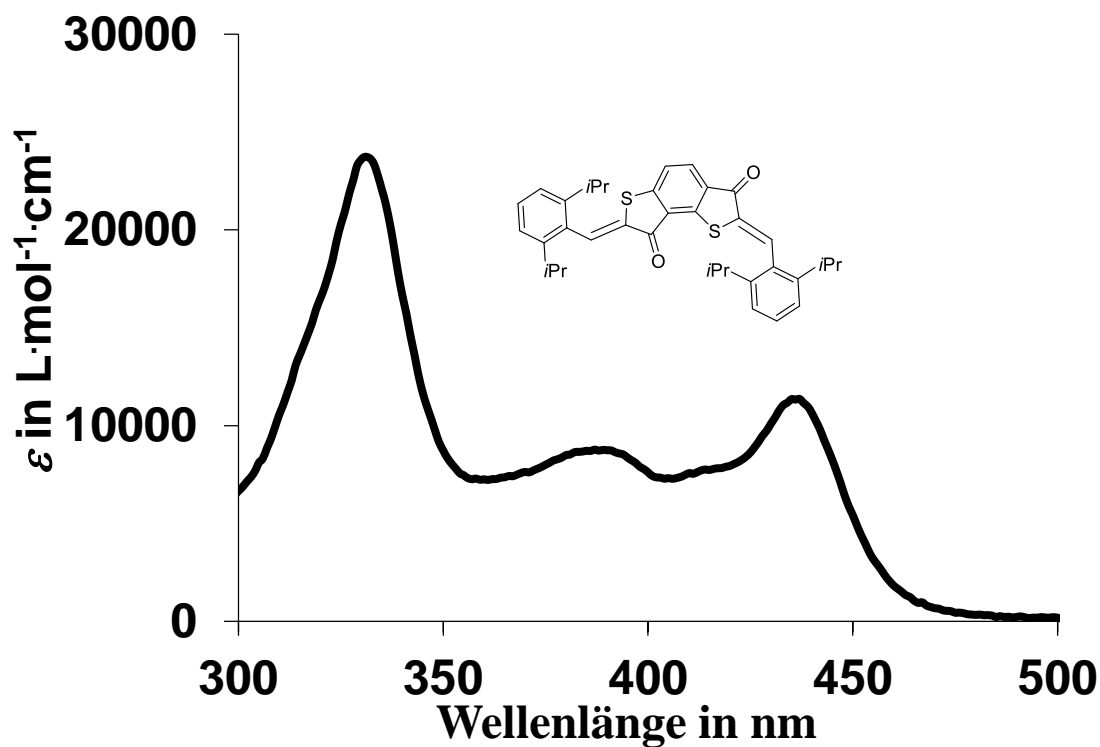


Abbildung 116: Extinktionsspektrum des *Z,Z*-Isomers von **49** in Toluol.

Für den S_0 - S_2 -Übergang liegt das Maximum bei 334 nm ($23400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und für den S_0 - S_1 -Übergang liegen die Maxima bei 387 nm ($8700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 440 nm ($10700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Für den den S_0 - S_2 -Übergang ergibt sich nur ein Maximum, für den S_0 - S_1 -Übergang sind zwei Absorptionmaxima beobachtbar. Das Absorptionsspektrum scheint sich beim S_0 - S_1 -Übergang aus der Addition zweier unabhängiger Absorptionsspektren zusammensetzen. Bis-HTI **49** verhält sich damit wie zwei verschiedene, nebeneinander vorliegende HTIs.

10.2.2 Photoisomerisierung

Für die Untersuchung des Isomerisierungsverhaltens von nichtsymmetrischen Bis-HTIs wurden Wellenlängen im Bereich von 365-515 nm verwendet, die anhand des experimentell ermittelten Extinktionsspektrums ausgewählt wurden. Um das Isomerenverhältnis der jeweiligen Proben zu bestimmen, wurde die Probe mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Bei nichtsymmetrischen Bis-HTIs wird das Signal des H-C(6) am Thioindigo-Teil betrachtet. Das Signal Duplett des H-C(6) wird dabei durch den Ringstrom der Stilbenteile magnetisch beeinflusst und der Resonanzbereich des Protons bei Isomerisierung verschoben. Dabei ist entscheidend, ob die Stilbenteile zum Thioindigoteil planar stehen oder verdreht sind (siehe Abbildung 117).

Bei einem planarem nichtsymmetrischen Bis-HTI wirken die Stilbengruppen A und B auf das Signal des H-C(6) in der *Z*-Konfiguration entschirmend und damit tieffeldverschiebend. Bei der Isomerisierung des Stilbenteils A in die *E*-Konfiguration erfährt das Signal des H-C(6) eine schwache Hochfeldverschiebung. Der räumlich nächstliegende Stilbenteil B bewirkt bei Isomerisierung in die *E*-Konfiguration beim Signal des H-C(6) eine stärkere Hochfeldverschiebung.

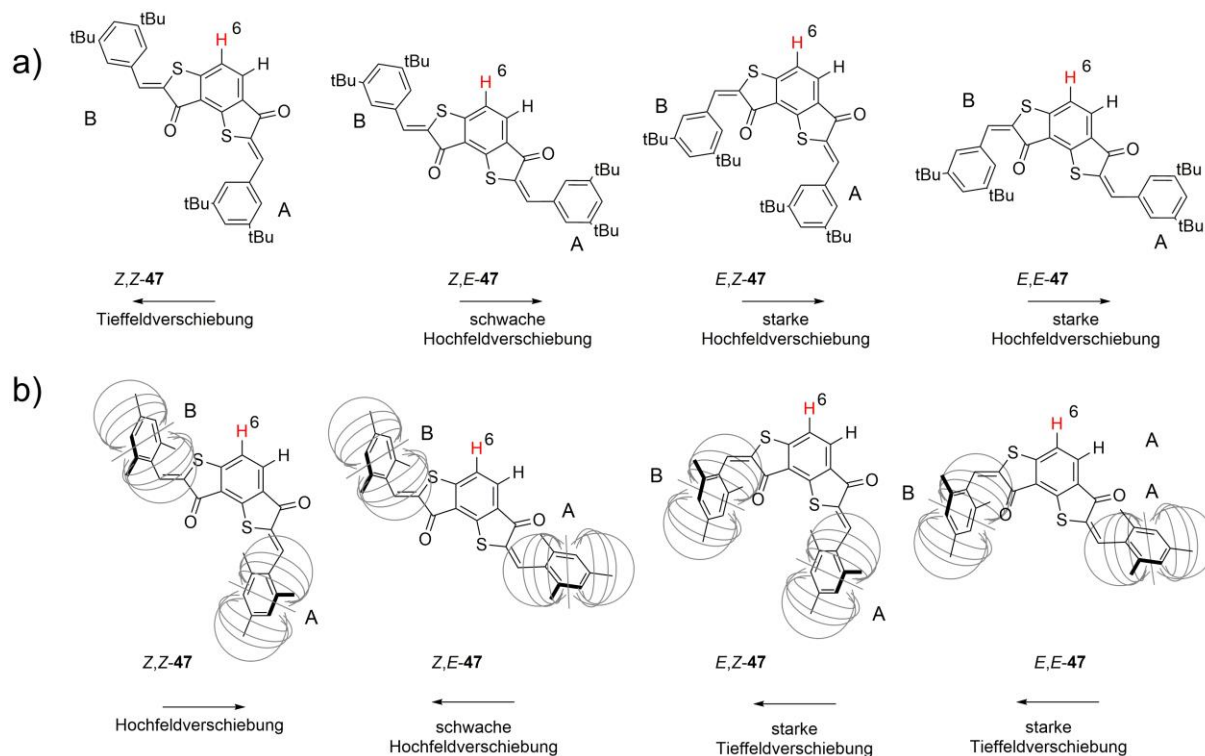


Abbildung 117: Nichtsymmetrische Bis-HTI mit markiertem H-C(6) zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses. a) Verschiebung des Protonensignals von H-C(6) in planaren Bis-HTIs und b) in Bis-HTIs, deren Stilbenteile durch sterische anspruchsvolle *ortho*-Substitutionen zum Thioindigoteil verdreht sind.

10.2.2.1 Photoisomerisierung von Bis-HTI 47

Bis-HTI **47** kann als planares Molekül angesehen werden, da durch das Substitutionsmuster am Stilbenteil keine Verdrillung um die frei rotierbare Einfachbindung forciert wird, die die Konjugation einschränkt. *Kerstin Hoffmann* hat in Studien zur Photoisomerisierung von Bis-HTI **47** herausgefunden, dass das Bichromophor mit den Wellenlängen (365-435 nm) in einen Zustand isomerisiert werden kann, der einen großen Anteil an *E*-Isomer enthält. Bis zum Erreichen des PSS musste jeweils 1 h bestrahlt werden, wobei nach Bestrahlung mit 435 nm das *Z,Z*-Signal die geringste und die Signale der anderen Isomere die größten Signalintensitäten aufweisen. Folglich liegt hier der höchste *E*-Anteil vor. Auch die Isomerisierung zum *Z,Z*-Isomer wurde mit verschiedenen Wellenlängen untersucht (470-515 nm). Die Rückisomerisierung von **47** zum *Z,Z*-Isomer lässt sich bei den Wellenlängen 490 nm, 505 nm und 515 nm gleichermaßen gut durchführen. Um zum PSS zu gelangen, war eine Bestrahlungsdauer von jeweils 1 h nötig. Die Identifikation der einzelnen Photoisomere ist in einem planarem Bis-HTI schwieriger als in stark verdrehten Bis-HTIs, da keine so starken

abschirmenden Effekte der Ringströme auftreten. Man kann davon ausgehen, dass in einem planarem Bis-HTI wie **47** das H-C(6)-Signal im *E,Z*-Isomer im Vergleich zum *Z,Z*-Isomer weiter in den Hochfeld-Bereich verschoben wird. Der entschirmende Effekt resultiert daraus, dass der orthogonal zum Proton stehende Ringstrom des näherliegenden Stilbenteils bei der Isomerisierung in *E,Z* wegfällt. Die Doppelbindung, die weiter von H-C(6) entfernt liegt, hat dabei einen geringeren Einfluss. Der direkte Vergleich der nach der Photoisomerisierung erhaltenen verschiedenen Signalintegrale des H-C(6)-Signals liefert das Isomerenverhältnis der Probe. Dieser Vorgang lässt sich in CD₂Cl₂ an einem 400 MHz NMR-Gerät eindeutig nachverfolgen lässt (siehe Abbildung 118).

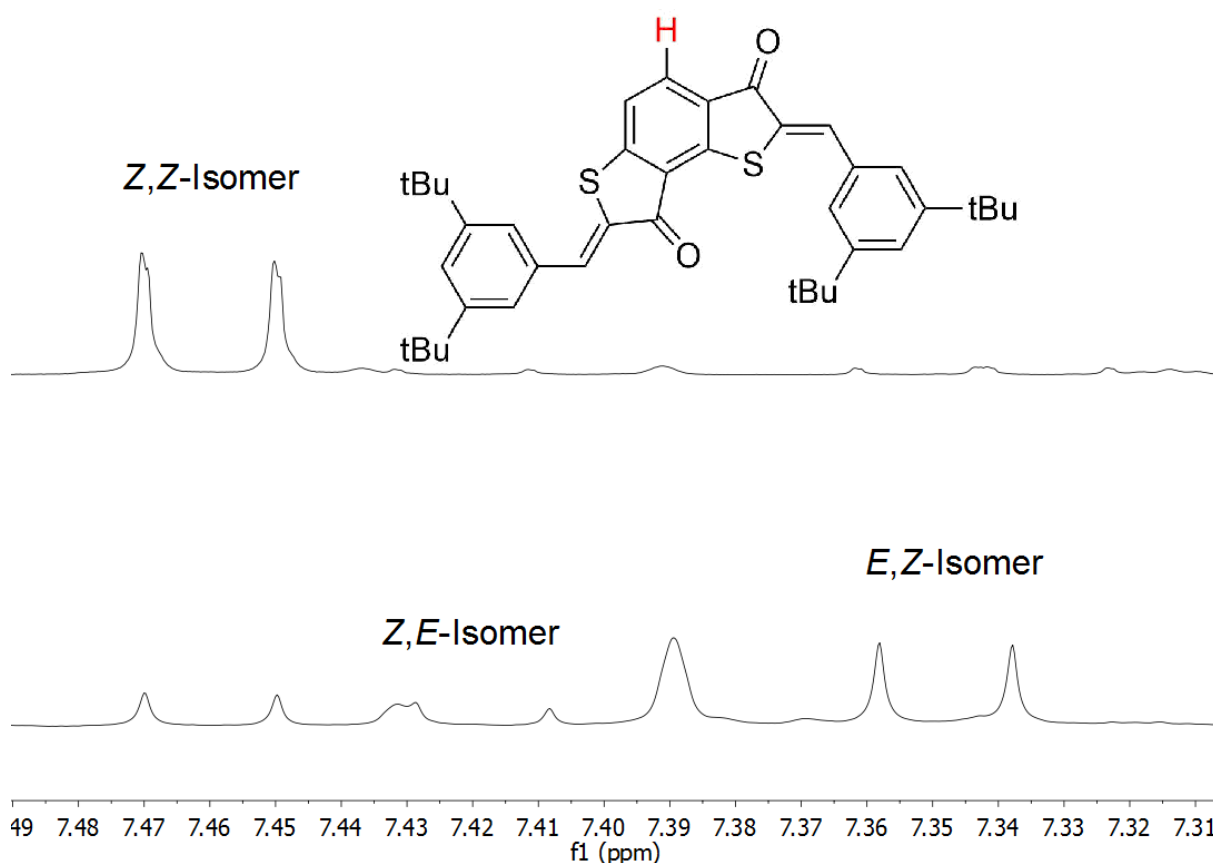


Abbildung 118: ¹H-NMR-Spektrum des nichtsymmetrischen Bis-HTI **47** (400 MHz, CD₂Cl₂, 27 °C, 2 mM.). Oben: Hauptsächlich das thermodynamisch stabilste *Z,Z*-Isomer liegt vor Bestrahlung vor. Unten: Nach Bestrahlung mit 435 nm für 2 h werden die isomeren Zustände *Z,E* und *E,Z* erzeugt.

Vor der Bestrahlung liegt überwiegend das thermodynamisch stabilere *Z,Z*-Isomer des nichtsymmetrischen Bis-HTI **47** vor. Sehr geringe etwa gleich große Anteile der anderen isomeren Formen (*E,Z*, *Z,E* und *E,E*) sind ebenfalls beobachtbar. Bestrahlung des Bis-HTI **47** mit 435 nm führt hauptsächlich zur Bildung des *E,Z*-Isomers, wobei die Bildung des *E,E*-

Isomers nicht beobachtet wird. *Z,Z*- sowie *Z,E*-Isomer liegen zu kleineren Anteilen vor. Die Verschiebung der Signale der einzelnen Isomere erfolgt in nicht definierten Abständen. Aufgrund der nicht vorhandenen Symmetrie von **47** entstehen durch Isomerisierung vier strukturell verschiedene Formen (siehe Abbildung 113), die zu unterschiedlichen elektronischen Umgebungen führen und für die Verschiebung des Signals verantwortlich sind. Die Zuordnung der Signale zu den Isomeren wurde anhand der chemischen Verschiebungen vollzogen. Das Signal des thermodynamisch stabilsten Isomers, das *Z,Z*-Isomer, kann aus der Messung vor der Bestrahlung eindeutig identifiziert werden. Durch Isomerisierung werden die Signale der Photoisomere hochfeldverschoben. Da die Signale des aromatischen H-C(6) betrachtet werden und die Doppelbindungen in unterschiedlicher Entfernung dazu liegen, können die Signale des *E,Z*- und *Z,E*-Isomers ebenfalls zugeordnet werden. Der Stilbenteil in unmittelbarer Nähe zum betrachteten H-C(6) übt bei der Isomerisierung einen weitaus größeren Effekt auf die Verschiebung des Signals aus, als der entferntere Stilbenteil auf der anderen Seite. Das Signal des *E,Z*-Isomers ist somit stärker hochfeldverschoben als das Signal des *Z,E*-Isomers. Die Photoisomerisierung erfolgt demnach selektiv vom *Z,Z*-Isomer („S“-Form) zum *E,Z*-Isomer („U“-Form). Es entstehen 61% des *E,Z*-Isomers. Der Gesamtanteil an *E* beträgt nach Bestrahlung bei 435 nm 38%.

10.2.3 Photoisomerisierung von verdrillten, nichtsymmetrischen Bis-HTIs

Bei Bis-HTIs, deren Stilbenteile sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten wie bei **48**, **49** und **50** besitzen, ist es bekannt, dass der Stilbenteil stark um die frei rotierbare Einfachbindung verdreht ist.¹²⁶ Werden Protonen des Thioindigoteils dem Ringstrom eines Stilbenaromaten ausgesetzt, erkennt man im ¹H-NMR-Spektrum eine isomerentypische Verschiebung (siehe Abbildung 117). In der *Z,Z*-Konfiguration wird das H-C(6)-Signal hochfeldverschoben, da es durch den Ringstrom A beeinflusst wird. Als *E,Z*-Isomer bewegt sich der Ringstrom A weg von H-C(6) und im Vergleich zur *Z,Z*-Konfiguration sollte H-C(6) tieffeldverschoben sein. Gegenteilige Beobachtungen werden beim *Z,E*-Isomer erwartet, da das H-C(6) durch den Ringstrom B weiter hochfeldverschoben wird. Es sollte der Einfluss der *ortho*-Substitution auf das Isomerisierungsverhalten untersucht werden, da die Konjugation in Bis-HTIs durch sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten am Stilbenteilen eingeschränkt wird (siehe Abbildung 117).

10.2.3.1 Photoisomerisierung von Bis-HTI 48

Bis-HTI **48** besitzt Methylgruppen in beiden *ortho*-Positionen der Stilbenteile. Bis zum Erreichen des PSS musste jeweils 2 h bestrahlt werden, wobei nach Bestrahlung mit 405 nm das *Z,Z*-Signal die geringste und die Signale der anderen Isomere die größten Signalintensitäten im ¹H-NMR-Spektrum aufweisen. Folglich liegt hier der höchste *E*-Anteil vor. Integration der nach der Photoisomerisierung erhaltenen verschiedenen Signale des H-C(6)-Signals liefert das Isomerenverhältnis der Probe. Dieser Vorgang lässt sich in Toluol-*d*₈ an einem 400 MHz NMR-Gerät eindeutig nachverfolgen (siehe Abbildung 119).

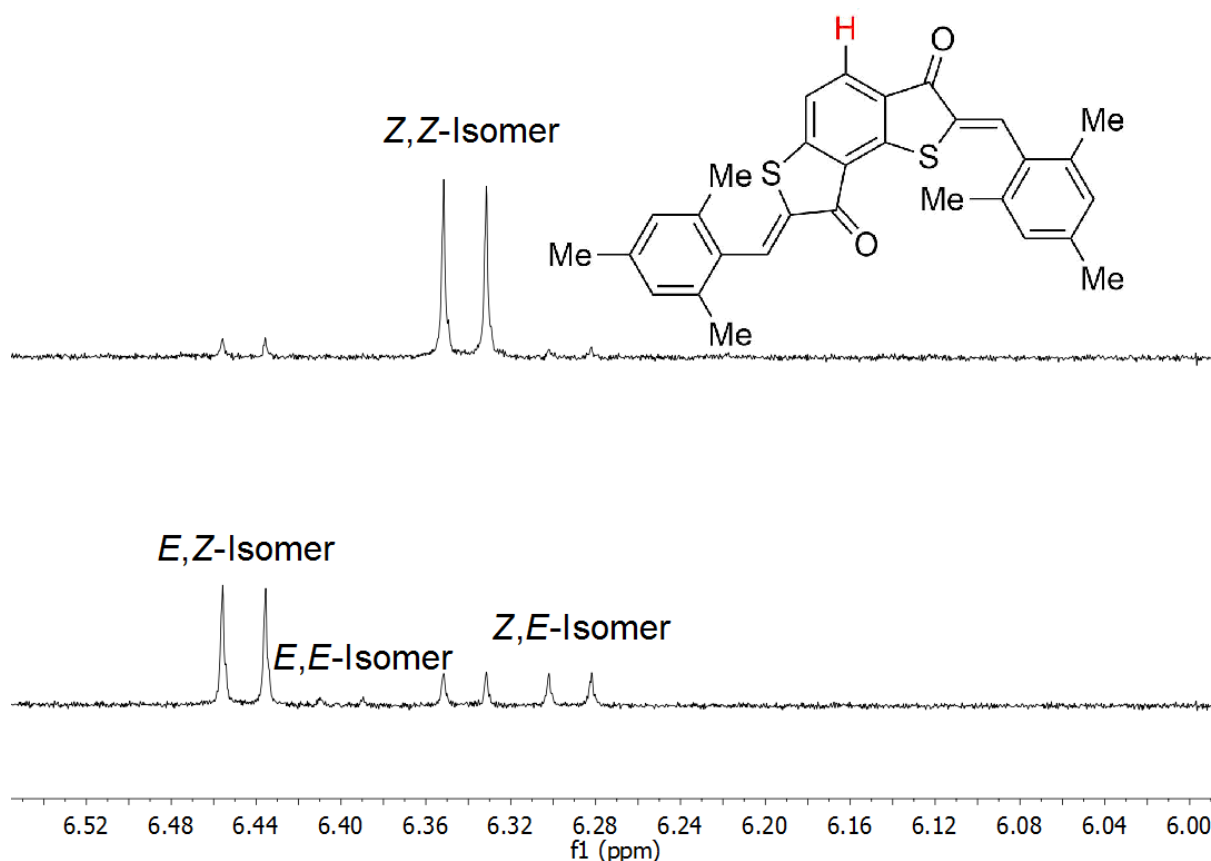


Abbildung 119: ¹H-NMR-Spektrum des nichtsymmetrischen Bis-HTI **48** (400 MHz, Toluol-*d*₈, 27 °C, 2 mM) Oben: Nur das thermodynamisch stabilste Z,Z-Isomer liegt vor Bestrahlung vor. Unten: Nach Bestrahlung mit 405 nm für 2 h werden die isomeren Zustände Z,E und E,Z erzeugt.

Vor der Bestrahlung, im thermodynamisch stabilen Zustand, liegt überwiegend das thermodynamisch stabilere Z,Z-Isomer des nichtsymmetrischen Bis-HTI **48** vor. Geringe etwa gleich große Anteile der anderen isomeren Formen (E,Z und Z,E) sind ebenfalls beobachtbar. Bestrahlung des Bis-HTI **48** mit 405 nm führt zu einer überwiegenden Bildung des E,Z-Isomers. Die Z,Z- sowie Z,E-Isomere werden in kleinen Anteilen beobachtet, während das E,E-Isomer in Spuren vorliegt. Die Verschiebung der Signale der einzelnen Isomere erfolgt in nicht definierten Abständen. Aufgrund der Asymmetrie von **48** entstehen durch Isomerisierung vier strukturell verschiedene Formen, die zu unterschiedlichen elektronischen Umgebungen führen und für die Verschiebung des Signals verantwortlich sind. Die Zuordnung der Signale zu den Isomeren erfolgt anhand der chemischen Verschiebungen. Das Signal des thermodynamisch stabilen Z,Z-Isomers, kann aus der Messung vor der Bestrahlung eindeutig identifiziert werden. Da die Signale des aromatischen H-C(6) betrachtet werden und die beiden Stilbeneile unterschiedlichen Einfluss ausüben, können die Signale des E,Z- und Z,E-Isomers ebenfalls zugeordnet werden. Die Isomerisierung um die Doppelbelbindung in unmittelbarer Nähe zum

betrachteten H-C(6) übt bei der Isomerisierung einen weitaus größeren Effekt auf die Verschiebung des Signals aus, als die Isomerisierung der entfernteren Doppelbindung (6 Bindungen) auf der anderen Seite. Wie in Abbildung 117 zu sehen ist, geht bei der *Z,Z* zu *E,Z* Isomerisierung der abschirmende Effekt des Stilbenteils auf H-C(6) verloren. Das Signal H-C(6)-Signal des *E,Z*-Isomers verschiebt sich somit stark in das Tieffeld. Beim *Z,E*-Isomers kommt der abschirmende Effekt des zweiten Stilbenteils für H-C(6) dazu und das Signal verschiebt sich leicht ins Hochfeld. Die Photoisomerisierung entsteht aus dem *Z,Z*-Isomer („S“-Form) vor allem das *E,Z*-Isomer („U“-Form). Insgesamt entstehen 60% des *E,Z*-Isomers, 16% *Z,E*-Isomer und 5% *E,E*-Isomer. Der Gesamtanteil an *E* beträgt nach Bestrahlung bei 405 nm 45%.

10.2.3.2 Photoisomerisierung von Bis-HTI 49

Bis-HTI 49 besitzt Isopropylgruppen in den *ortho*-Positionen der Stilbenteile. Vor der Bestrahlung liegt überwiegend das thermodynamisch stabilere *Z,Z*-Isomer des nichtsymmetrischen Bis-HTI 49 vor. Geringe Anteile der isomeren Formen *E,Z* und *Z,E* sind ebenfalls beobachtbar. Bei Bestrahlung des Bis-HTI 49 mit 405 nm entsteht hauptsächlich das *E,Z*-Isomer. Das *Z,E*-Isomer wird zu einem kleinen Anteilen beobachtet, während die *Z,Z*-sowie *E,E*-Isomere in Spuren vorliegen (siehe Abbildung 120).

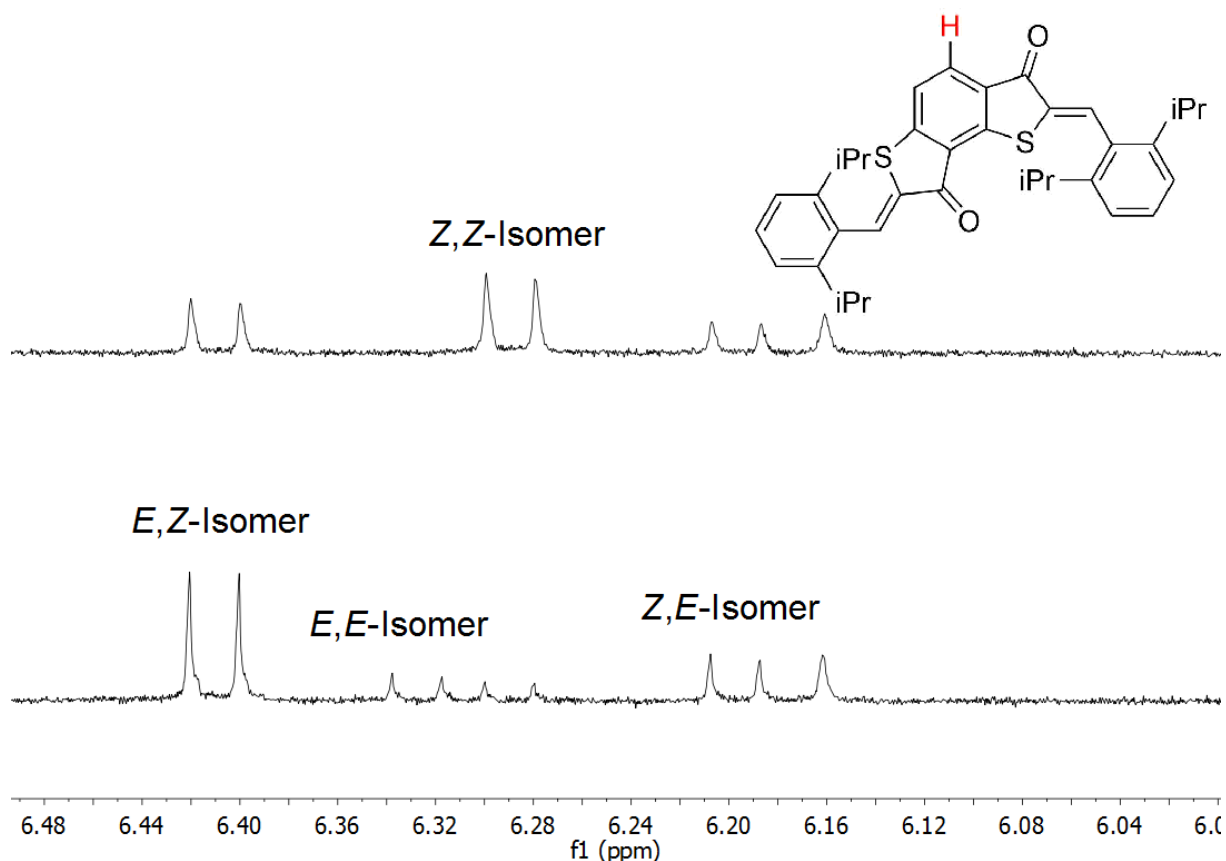


Abbildung 120: ¹H-NMR-Spektrum des nichtsymmetrischen Bis-HTI **49** (400 MHz, Toluol-*d*₈, 27 °C, 2 mM). Oben: Das thermodynamisch stabilste Z,Z-Isomer liegt vor Bestrahlung hauptsächlich vor. Unten: Nach Bestrahlung mit 435 nm für 2 h werden die isomeren Zustände Z,E, E,Z und E,E erzeugt.

Die Verschiebung der Signale der einzelnen Isomere erfolgt in nicht definierten Abständen. Aufgrund der Asymmetrie von **49** entstehen durch Isomerisierung vier strukturell verschiedene Formen (siehe Abbildung 113), die zu unterschiedlichen elektronischen Umgebungen führen. Diese sind für die Verschiebung des Signals verantwortlich. Die Zuordnung der Signale erfolgte analog zur oben beschriebenen Verbindung **48**. Die Photoisomerisierung erfolgt hauptsächlich vom Z,Z-Isomer („S“-Form) zum E,Z-Isomer („U“-Form), dabei entstehen 63% des E,Z-Isomers, 22% Z,E-Isomer und 10% E,E-Isomer. Der Gesamtanteil an E beträgt nach Bestrahlung bei 405 nm 53%.

10.2.3.3 Photoisomerisierung von Bis-HTI 50

Bis-HTI **50** besitzt Schwefelmethylgruppen in den *ortho*-Positionen der Stilbenteile. Vor der Bestrahlung liegt überwiegend das thermodynamisch stabilere *Z,Z*-Isomer des nichtsymmetrischen Bis-HTI **50** vor. Geringe Anteile von *E,Z*-Isomer und *Z,E*-Isomer sind ebenfalls beobachtbar. Bestrahlung des Bis-HTI **50** mit 405 nm führt hauptsächlich zur Bildung des *E,Z*-Isomers. *Z,Z*- sowie *E,E*-Isomer werden in Spuren beobachtet, während das *Z,E*-Isomer zu einem kleinen Anteil vorliegt (siehe Abbildung 121).

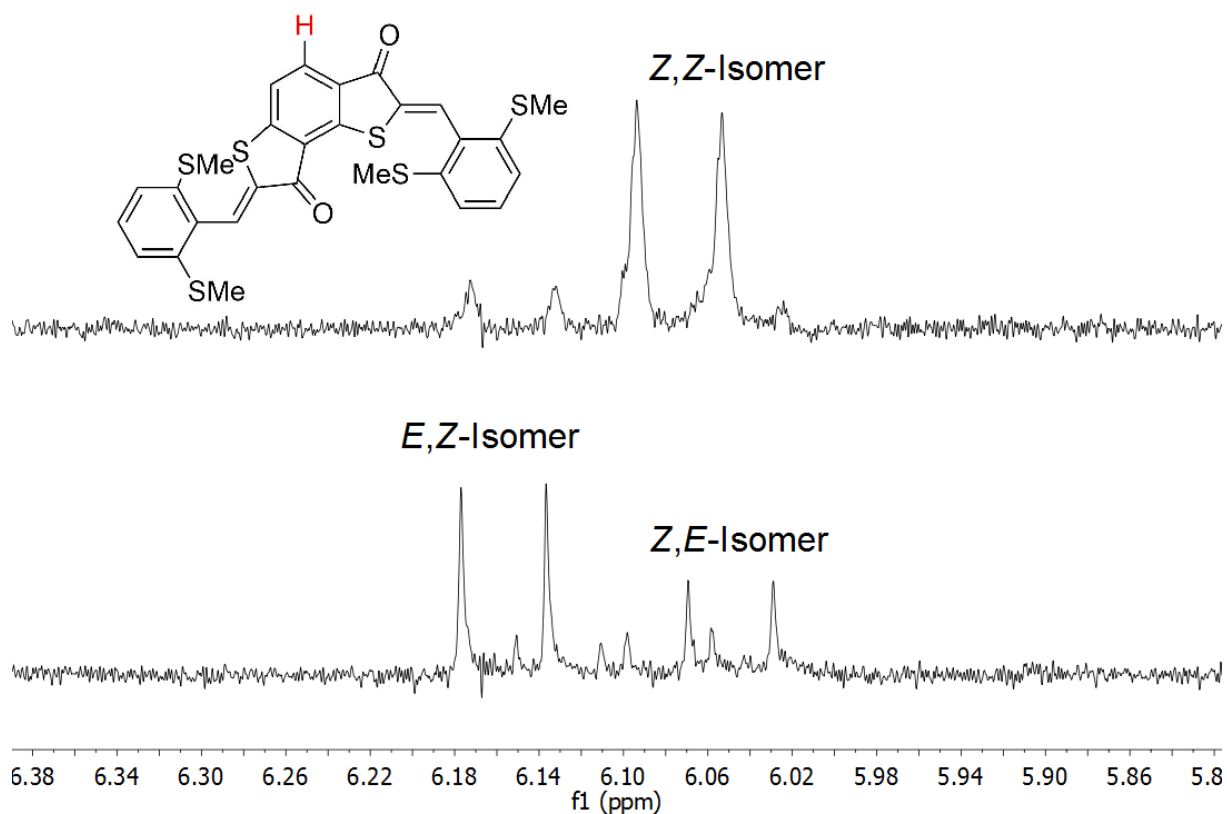


Abbildung 121: ¹H-NMR-Spektrum des nichtsymmetrischen Bis-HTI **50** (200 MHz, Benzol-*d*₆, 27 °C, 4,6 mM). Oben: Das thermodynamisch stabilste *Z,Z*-Isomer liegt vor Bestrahlung hauptsächlich vor. Unten: Nach Bestrahlung mit 405 nm für 2 h werden die isomeren Zustände *Z,E*, *E,Z* und *E,E* erzeugt.

Die Verschiebung der Signale der einzelnen Isomere erfolgt in nicht definierten Abständen, da das Molekül **50** asymmetrisch aufgebaut ist. Es entstehen durch Isomerisierung vier strukturell verschiedene Formen (siehe Abbildung 113), die zu unterschiedlichen elektronischen Umgebungen führen und für die Verschiebung des Signals verantwortlich sind. Die Zuordnung

der Signale erfolgte analog zur oben beschriebenen Verbindung **48**. Die Photoisomerisierung erfolgt selektiv vom geöffneten *Z,Z*-Isomer („S“-Form) zum geschlossenen *E,Z*-Isomer („U“-Form). Es entstehen 57% des *E,Z*-Isomers, 25% *Z,E*-Isomer und 8% *E,E*-Isomer. Der Gesamtanteil an *E* beträgt nach Bestrahlung bei 405 nm 49%.

Tabelle 22 gibt einen Überblick über die genaue Zusammensetzung der PSS der nichtsymmetrischen Bis-HTIs **47-50**.

Tabelle 22: Isomerisierungsverhalten von **47-50** in verschiedenen Lösungsmitteln bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 405-435 nm bei einer Bestrahlungsdauer von 2 h zum PSS.

| Verbindung | Lösungsmittel | Zusammensetzung des PSS [%] | | | | |
|------------|---------------------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|-----------------|
| | | <i>Z,Z</i> | <i>E,Z</i> | <i>Z,E</i> | <i>E,E</i> | <i>E</i> gesamt |
| 47 | CD ₂ Cl ₂ | 24 | 61 | 15 | 0 | 38 |
| 48 | Toluol- <i>d</i> ₈ | 18 | 60 | 16 | 5 | 45 |
| 49 | Toluol- <i>d</i> ₈ | 6 | 63 | 22 | 10 | 53 |
| 50 | Benzol- <i>d</i> ₆ | 11 | 57 | 25 | 8 | 49 |

Die Photoisomerisierung erfolgt bei den Bis-HTI-Derivaten **47-50** in verschiedenen Lösungen mit Wellenlängen zwischen 405-435 nm bevorzugt vom *Z,Z*-Isomer (lineare Form) zum *E,Z*-Isomer („U“-Form). Dabei entstehen konstant zwischen 57%-63% des *E,Z*-Isomers. Der Gesamtanteil an *E*-Isomer variiert zwischen 38% und 35%. Eine steigende Effizienz der Schaltung führt nicht zur Bildung von mehr *E,Z*-Isomer, sondern zeigt sich in einer verstärkten Bildung der *Z,E*- und *E,E*-Isomere.

10.2.4 Röntgenkristallstrukturanalyse

10.2.4.1 Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 47

Das nichtsymmetrische Bis-HTI **47** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

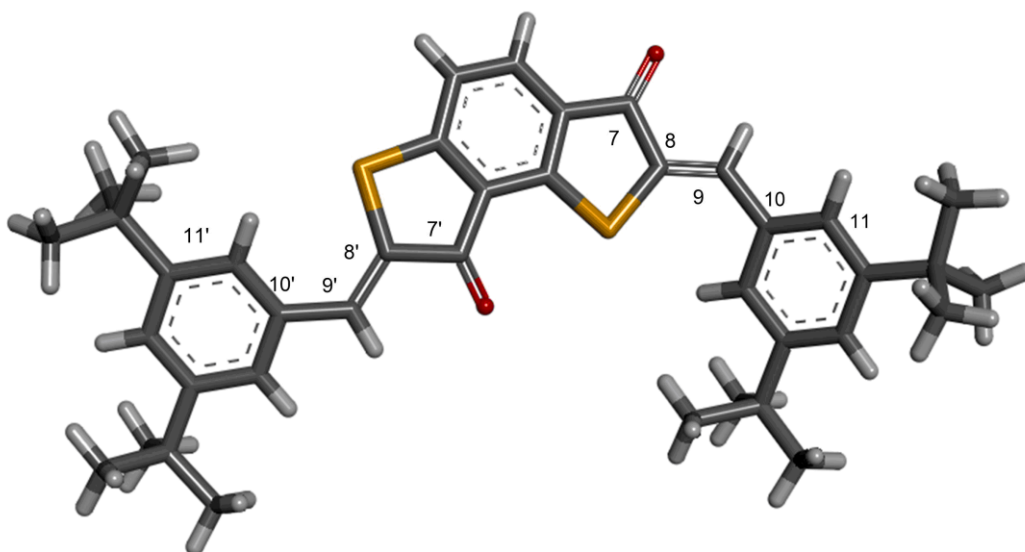


Abbildung 122: Röntgenkristallstruktur vom nichtsymmetrischen Bis-HTI **47**; Farbgebung der Atome: O rot, S gelb, C grau, H weiß

Die Torsionswinkel zwischen Thioindigo- und Stilbenteil betragen $-8,3^\circ$ ($C(8')-C(9')-C(10')-C(11')$) und $33,7^\circ$ ($C(8)-C(9)-C(10)-C(11)$). Die Torsionswinkel des Moleküls sind beide kleiner 40° , weshalb in Lösung davon ausgegangen werden kann, dass eine Konjugation über das gesamte π -System möglich ist. Die Winkel zwischen $C(8')-C(9')-C(10')$ und $C(8)-C(9)-C(10)$ betragen $125,4^\circ$ und $129,1^\circ$ und weichen beide leicht vom idealen Winkel 120° ab. Das ist auf sterische Wechselwirkungen der Schwefelatome mit den räumlich nahen, aromatischen H-Atomen der jeweiligen Stilben-Teile zurückzuführen. Tabelle 23 gibt einen Überblick über die Bindungslängen von Bis-HTI **47**.

Tabelle 23: Bindungslängen in Å von Bis-HTI 47.

| Bindung | Bindungslänge [Å] | Bindung | Bindungslänge [Å] |
|------------|-------------------|--------------|-------------------|
| C(8)-C(9) | 1,366 | C(8')-C(9') | 1,401 |
| C(9)-C(10) | 1,496 | C(9')-C(10') | 1,466 |

Im Bis-HTI 47, sind die Bindungslängen der analogen Bindungen beider Seiten unterschiedlich. Die Länge der Bindung korreliert mit der Bindungsstärke. Je kürzer bzw. länger, desto stärker bzw. schwächer die Bindung. Auffällig ist, dass die Bindungslängen in unmittelbarer Nähe zur isomerisierenden Doppelbindung auf der Seite zwischen C(8')-C(9') allgemein größer sind, also verhältnismäßig schwächer, als die der anderen Seite um C(8)-C(9).

10.2.4.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 48

Das nichtsymmetrische Bis-HTI 48 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1.

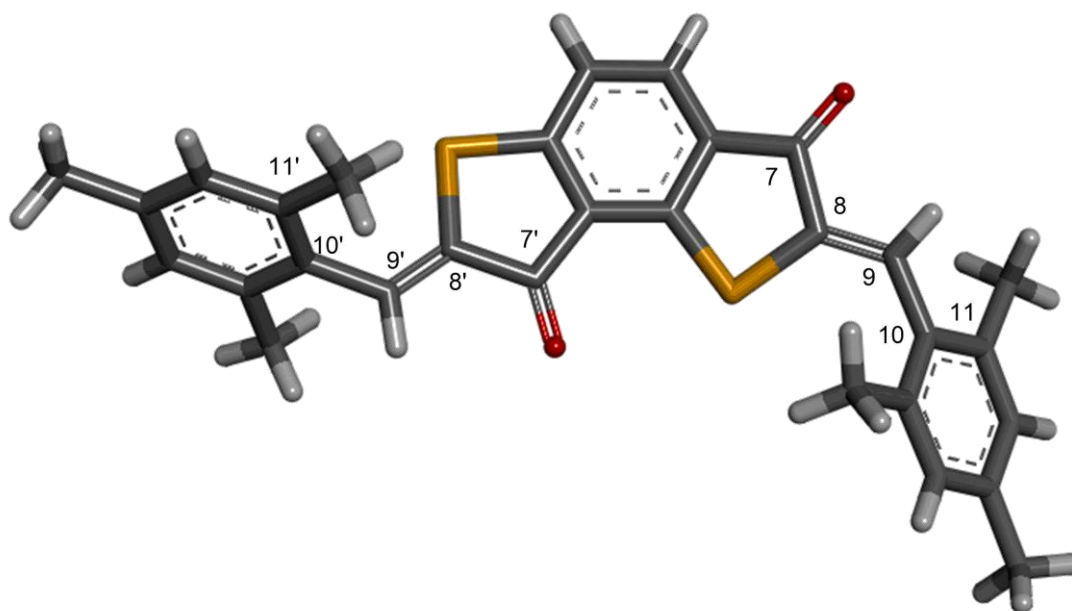


Abbildung 123: Röntgenkristallstruktur vom nicht-symmetrischen Bis-HTI 48; Farbgebung der Atome: O rot, S gelb, C grau, H weiß.

Die Torsionswinkel zwischen Thioindigo- und Stilbenteil betragen $-50,3^\circ$ (C(8')-C(9')-C(10')-C(11')) und $66,8^\circ$ (C(8)-C(9)-C(10)-C(11)). Die Torsionswinkel des Moleküls sind beide über 40° , weshalb in Lösung davon ausgegangen werden kann, dass die Konjugation zwischen Thioindigo und den Stilbenteilen unterbrochen ist. Die Winkel zwischen C(8')-C(9')-C(10') und C(8)-C(9)-C(10) betragen $129,8^\circ$ und $125,1^\circ$. Sie weichen beide leicht vom idealen Winkel 120° ab, was auf sterische Wechselwirkungen der Schwefelatome mit den räumlich nahen, aromatischen H-Atomen der jeweiligen Stilben-Teile zurückzuführen ist. vorhanden sind. Tabelle 24 gibt einen Überblick über die Bindungslängen von Bis-HTI **48**.

Tabelle 24: Bindungslängen in Å von Bis-HTI **48**.

| Bindung | Bindungslänge [Å] | Bindung | Bindungslänge [Å] |
|------------|-------------------|--------------|-------------------|
| C(8)-C(9) | 1,336 | C(8')-C(9') | 1,333 |
| C(9)-C(10) | 1,467 | C(9')-C(10') | 1,483 |

Im nichtsymmetrischen Bis-HTI **48**, sind die Bindungslängen der analogen Bindungen beider Seiten sehr ähnlich.

10.2.4.3 Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI **49**

Das nichtsymmetrische Bis-HTI **49** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C c.

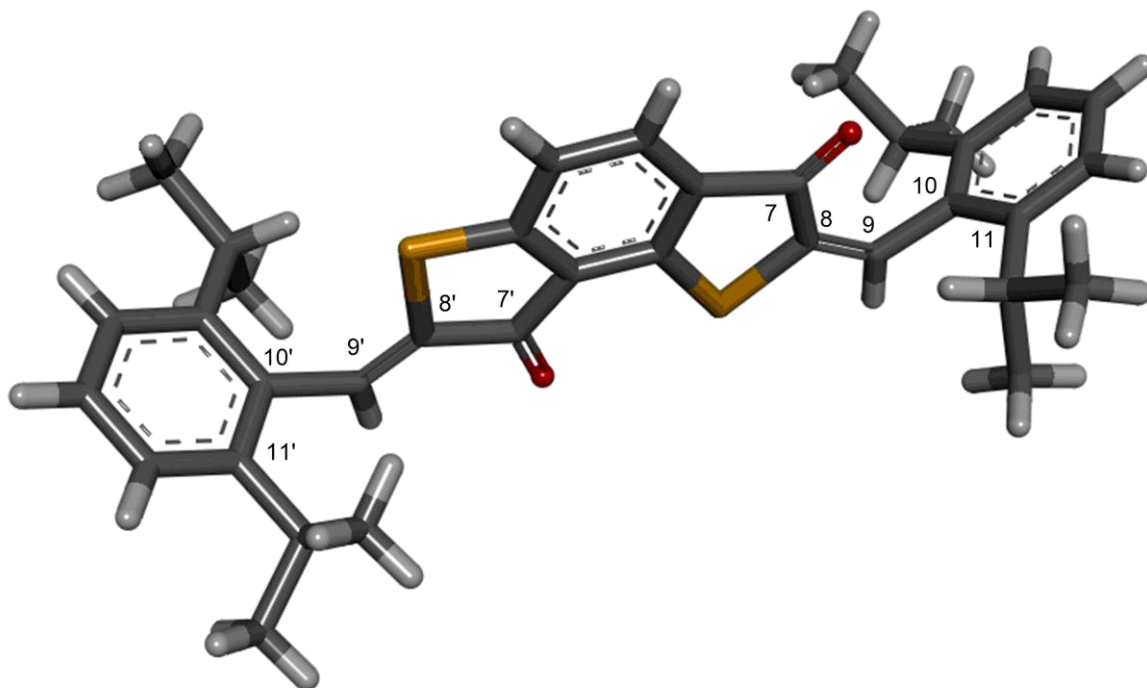


Abbildung 124: Röntgenkristallstruktur vom nichtsymmetrischen Bis-HTI **49**; Farbgebung der Atome: O rot, S gelb, C grau, H weiß

Die Torsionswinkel zwischen Thioindigo- und Stilbenteil betragen $76,7^\circ$ (C(8')-C(9')-C(10')-C(11')) und $77,2^\circ$ (C(8)-C(9)-C(10)-C(11)). Die Torsionswinkel des Moleküls sind beide nahe an 90° , weshalb in Lösung davon ausgegangen werden kann, dass die Konjugation zwischen Thioindigo und den Stilbenteilen unterbrochen ist. Die Winkel zwischen C(8')-C(9')-C(10') und C(8)-C(9)-C(10) betragen $125,3^\circ$ und $124,4^\circ$. Sie weichen beide leicht vom idealen Winkel 120° ab, was auf sterische Wechselwirkungen der Schwefelatome mit den räumlich nahen, aromatischen H-Atomen der jeweiligen Stilben-Teile zurückzuführen ist. Tabelle 25 gibt einen Überblick über die Bindungslängen von Bis-HTI **49**.

Tabelle 25: Bindungslängen in Å von Bis-HTI **49**.

| Bindung | Bindungslänge [Å] | Bindung | Bindungslänge [Å] |
|------------|-------------------|--------------|-------------------|
| C(8)-C(9) | 1,350 | C(8')-C(9') | 1,318 |
| C(9)-C(10) | 1,478 | C(9')-C(10') | 1,502 |

Im nichtsymmetrischen Bis-HTI **49** sind die Bindungslängen der analogen Bindungen beider Seiten weitestgehend ähnlich.

10.2.4.4 Röntgenkristallstrukturanalyse von Bis-HTI 50

Das nichtsymmetrische Bis-HTI **50** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1.

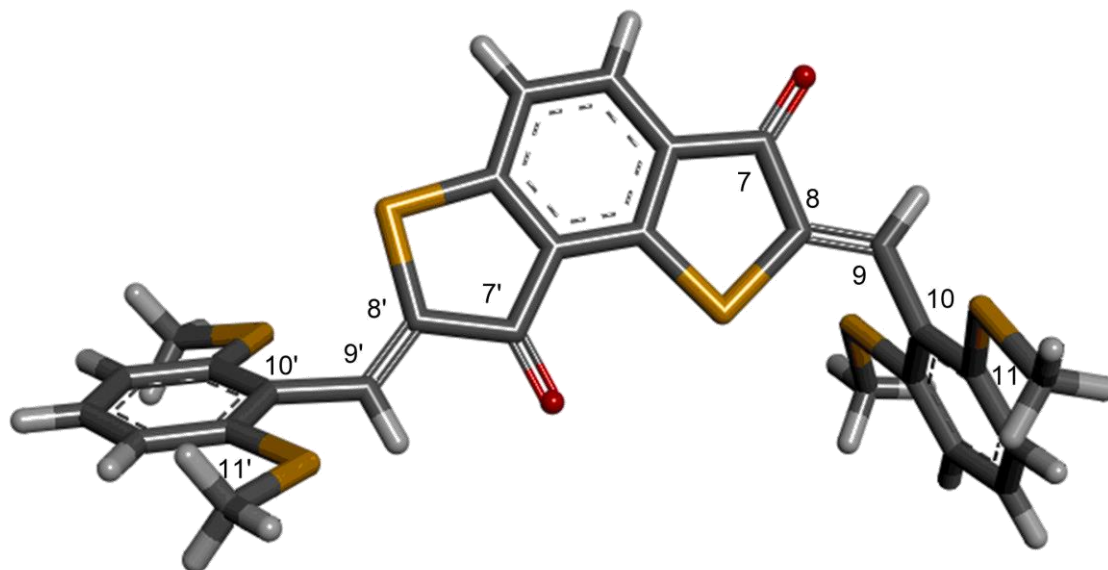


Abbildung 125: Röntgenkristallstruktur vom nicht-symmetrischen Bis-HTI **50**; Farbgebung der Atome: O rot, S gelb, C grau, H weiß.

Die Torsionswinkel zwischen Thioindigo- und Stilbenteil betragen $56,4^\circ$ ($(C(8')-C(9')-C(10')-C(11'))$) und $86,9^\circ$ ($(C(8)-C(9)-C(10)-C(11))$). Die Torsionswinkel des Moleküls sind beide größer als 40° , weshalb in Lösung davon ausgegangen werden kann, dass die Konjugation zwischen Thioindigo- und Stilbenteil gestört ist. Die Winkel zwischen $C(8')-C(9')-C(10')$ und $C(8)-C(9)-C(10)$ betragen $129,6^\circ$ und $125,7^\circ$. Sie weichen beide leicht vom idealen Winkel 120° ab, was auf sterische Wechselwirkungen der Schwefelatome mit den räumlich nahen, aromatischen H-Atomen der jeweiligen Stilben-Teile zurückzuführen ist. Tabelle 26 gibt einen Überblick über die Bindungslängen von Bis-HTI **50**.

Tabelle 26: Bindungslängen in Å von Bis-HTI **50**.

| Bindung | Bindungslänge [Å] | Bindung | Bindungslänge [Å] |
|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
| C(8)-C(9) | 1,330 | C(8')-C(9') | 1,334 |
| C(9)-C(10) | 1,493 | C(9')-C(10') | 1,474 |

Im nichtsymmetrischen Bis-HTI **50**, sind die Bindungslängen der analogen Bindungen beider Seiten sehr ähnlich.

10.3 Vergleich symmetrischer und nichtsymmetrischer Bis-HTIs

10.3.1 Vergleich der 3,5-*tert*-Butyl-substituierten Bis-HTIs **41** und **47**

Im direkten Vergleich des symmetrischen Bis-HTI **41** mit dem nichtsymmetrischen Bis-HTI **47**, fallen einige signifikante Unterschiede auf, die auf die Symmetrie der Moleküle zurückzuführen sind. Abbildung 126 zeigt die Extinktionsspektren der *Z,Z*-Isomere von **41** und **47**.

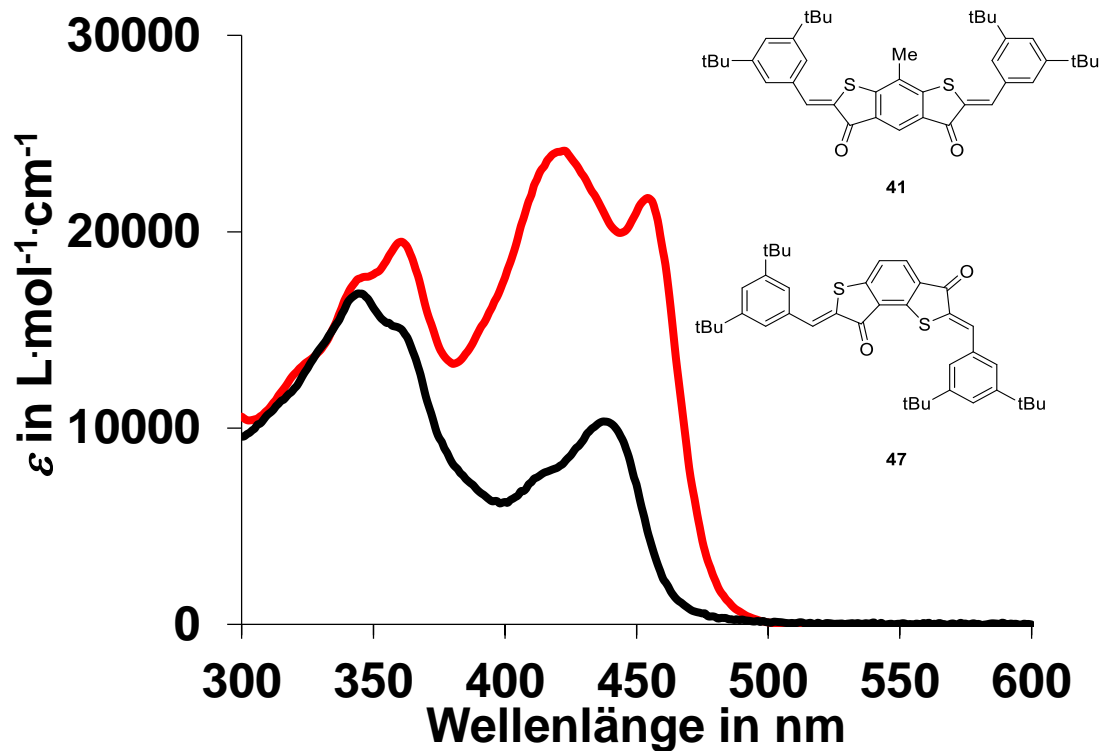


Abbildung 126: Extinktionskoeffizienten ϵ der *Z,Z*-Isomere von **41** als schwarz markierte Linie und **47** als rot markierte Linie in CH_2Cl_2 .

Auffällig ist, dass bei **47** je zwei Maxima pro Übergang vorliegen, während bei **41** nur je ein eindeutiges Maximum für die Übergänge beobachtet werden kann. Da Bis-HTI **41** symmetrisch ist sind die Beträge der Stilbenteile zur Absorption gleich, so dass jeweils dasselbe Absorptionsmaximum für beide Teile erzeugt wird. Bis-HTI **47** ist nichtsymmetrisch und das Absorptionsspektrum setzt sich aus zwei unabhängigen Absorptionsspektren zusammen, die leicht zueinander verschoben sind. So ergeben sich die verbreiterten Maxima und die Absorption der Verbindung **47** verhält sich wie diejenigen zweier nebeneinander vorliegenden verschiedenen HTIs. Betrachtet man die Ergebnisse zum Isomerisierungsverhalten der beiden Bichromophore **41** und **47** werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede deutlich. Tabelle 27 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 27: Zusammensetzung des PSS von **41** und **47** nach Bestrahlung mit 435 nm in CD₂Cl₂. Beim symmetrischen HTI **41** kann zwischen *E,Z* und *Z,E* nicht unterschieden werden.

| Bis-HTI | Zusammensetzung des PSS [%] | | | | |
|-----------|-----------------------------|------------|------------|------------|-----------------|
| | <i>Z,Z</i> | <i>E,Z</i> | <i>Z,E</i> | <i>E,E</i> | <i>E</i> gesamt |
| 41 | 46 | 54 | 0 | 0 | 27 |
| 47 | 24 | 61 | 15 | 0 | 38 |

Vor der Bestrahlung liegen beide Bis-HTIs im thermodynamisch stabilsten Zustand, dem *Z,Z*-Isomer, vor. Um den höchsten *E*-Anteil zu erhalten, ist eine Photosomerisierung bei 435 nm für beide Bis-HTIs am besten geeignet. Das symmetrische Bis-HTI **41** isomerisiert zu 54% in das *E,Z*-Isomer. Interessant bei *E,Z*-**41** ist, dass in CD₂Cl₂ die thermische Stabilität von **41** mit einer Aktivierungsenergie für die Rückisomerisierung von $\Delta G^\ddagger = 22,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ außergewöhnlich gering ist. Die thermische Stabilität der Isomere des nichtsymmetrischen Bis-HTI **47** ist im Vergleich zu **41** bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabil. **47** isomerisiert durch Bestrahlung selektiv zum *E,Z*-Isomer (61%) und zu einem geringen Teil auch zum *Z,E*-Isomer (15%). Der gesamte *E*-Anteil ist beim nichtsymmetrischen Bis-HTI **47** (38%) höher als beim symmetrischen Bis-HTIs **41** (27%). Dieser Effekt könnte auf eine elektronische Entkopplung der Doppelbindungen über die molekulare Struktur im nichtsymmetrischen Bis-HTI hinweisen. Die Photoisomerisierung ist zwar bei Bis-HTI **47** effizienter, verteilt sich aber zu einem kleinen Teil auch auf das *Z,E*-Isomer. Inwiefern sich die Konjugation des π -Systems auf die Effizienz auswirkt soll anhand der Kristallstrukturdaten diskutiert werden (siehe Abbildung 127).

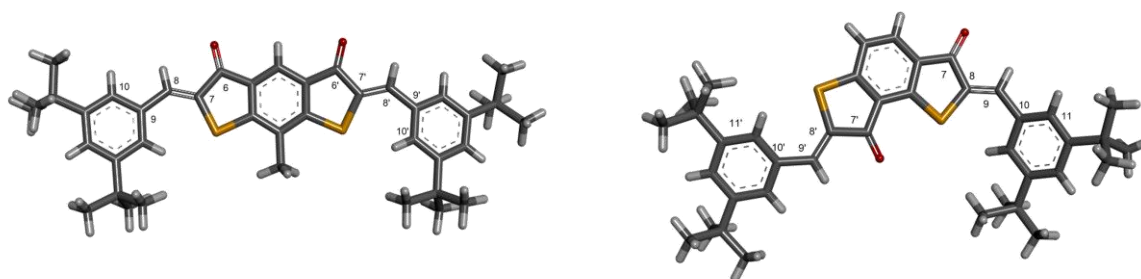


Abbildung 127: Röntgenkristallstruktur vom symmetrischen Bis-HTI **41** links und vom nichtsymmetrischen Bis-HTI **47** rechts; Farbgebung der Atome: O rot, S gelb, C grau, H weiß.

Die Untersuchung der Torsionswinkel zwischen den Thioindigo- und Stilbenteilen ergab für beide Bis-HTIs Winkel kleiner 40° , so dass keine Einschränkung der Konjugation erwartet wird und diese bei beiden Bichromophoren über das gesamte π -System möglich ist. Das könnte eine Erklärung für die relativ ähnliche Effektivität des Isomerisierungsprozesses von **41** und **47** sein. In Tabelle 28 werden Bindungen der Bis-HTIs **41** und **47** verglichen, die bei der Photoisomerisierung wichtig sind.

Tabelle 28: Bindungslängen in Å der für die Isomerisierung wichtigen Bindungen des symmetrischen Bis-HTI **41** und nichtsymmetrischen Bis-HTI **47**.

| Bis-HTI 41 | | Bis-HTI 47 | |
|-------------------|-------|-------------------|-------|
| Bindung | [Å] | Bindung | [Å] |
| C(7)-C(8) | 1,353 | C(8')-C(9') | 1,401 |
| C(7')-C(8') | 1,350 | C(8)-C(9) | 1,366 |
| C(8)-C(9) | 1,456 | C(9')-C(10') | 1,466 |
| C(8')-C(9') | 1,459 | C(9)-C(10) | 1,496 |

Die Bindungslängen der Bis-HTI verhalten sich nicht gleich. Beim Bis-HTI **47** sind die Bindungslängen analoger Bindungen beider Seiten unterschiedlich. Aufgrund der nicht vorhandenen Symmetrie des Moleküls ist die elektronische Umgebung beider Seiten anders. Die Doppelbindung zwischen C(8')-C(9') des Bis-HTI **47** ist im Vergleich zur analogen Doppelbindung C(8)-C(9), sowie zu den Doppelbindungen des Bis-HTIs **41**, besonders lang. Das bedeutet, dass diese Doppelbindung vergleichsweise schwach ist. Die selektive Isomerisierung auf der Seite der C(8')-C(9') Doppelbindung könnte dadurch erklärt werden, dass der Energieaufwand für die Isomerisierung geringer ist als bei der Doppelbindung zwischen C(8)-(9). Beim Bis-HTI **41** sind die Bindungslängen aufgrund der Symmetrie auf beiden Seiten des Moleküls in etwa gleich. Könnte *E,Z* bzw. *Z,E* unterschieden werden, sollte die Isomerisierung auf beiden Seiten gleich ablaufen und keine Selektivität beobachtbar sein.

10.3.2 Vergleich der 2,6-*iso*-Propyl-substituierten Bis-HTIs **43** und **49**

Im direkten Vergleich des symmetrischen Bis-HTI **43** mit dem nichtsymmetrischen Bis-HTI **49** fallen einige signifikante Unterschiede auf, die auf die Symmetrie der Moleküle zurückzuführen sind. Abbildung 128 zeigt die Extinktionsspektren der *Z,Z*-Isomere von **43** und **49**.

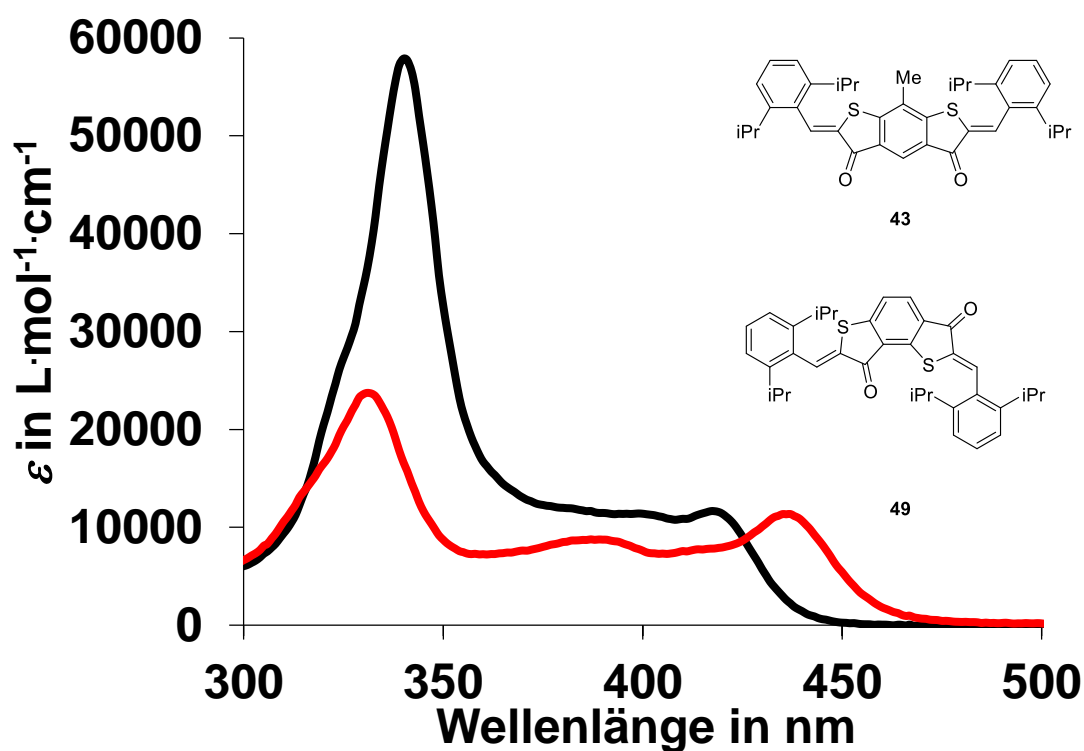


Abbildung 128: Extinktionsspektren der *Z,Z*-Isomere von **43** als schwarz markierte Linie und **49** als rot markierte Linie in Toluol.

Die Bis-HTIs **43** und **49** besitzen in Toluol unterschiedliche Absorptionsspektren. Bei 334 nm (für **43**) bzw. 342 nm (für **49**) liegt ein Maximum vor, das jeweils dem S_0 - S_2 Übergang zugeordnet werden kann. Es folgt eine plateauförmige Absorptionsbande, die bei 419 nm (für **43**) bzw. 438 nm für (für **49**) in einem lokalen Maximum endet, die wahrscheinlich den S_0 - S_1 Übergängen zuzuordnen sind. Da Bis-HTI **43** symmetrisch ist, addieren sich die Beiträge der Stilbenteile zur Absorption auf, sodass das Absorptionsmaximum des S_0 - S_2 Übergangs eine etwa doppelt so hohe Extinktion ($55600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) besitzt als die des nichtsymmetrischen **49** ($22000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Bis-HTI **49** ist nichtsymmetrisch und das Absorptionsspektrum setzt sich aus zwei unabhängigen Absorptionsspektren der beiden Einzelchromophore zusammen, die leicht zueinander verschoben sind. Das zeigt sich im Bereich des S_0 - S_1 Übergangs, der etwa

20 nm bathochrom verschoben ist und ein verschobenes Maximum zeigt. Die Absorption der Verbindung **49** verhält sich wie zwei nebeneinander vorliegende verschiedene HTIs. Betrachtet man die Ergebnisse zum Isomerisierungsverhalten der beiden Bichromophore **43** und **49** werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede deutlich (siehe Tabelle 29)

Tabelle 29: Zusammensetzung des PSS von **43** und **49** nach Bestrahlung mit 405 nm Licht in Toluol-*d*₈. Beim symmetrischen HTI **43** kann zwischen *E,Z* und *Z,E* nicht unterschieden werden.

| Bis-HTI | Zusammensetzung des PSS [%] | | | | |
|-----------|-----------------------------|------------|------------|------------|-----------------|
| | <i>Z,Z</i> | <i>E,Z</i> | <i>Z,E</i> | <i>E,E</i> | <i>E</i> gesamt |
| 43 | 10 | 77 | | 13 | 52 |
| 49 | 6 | 63 | 22 | 10 | 53 |

Vor der Bestrahlung liegen beide Bis-HTIs im thermodynamisch stabilsten Zustand, dem *Z,Z*-Isomer, vor. Um den höchsten *E*-Anteil zu erhalten, ist eine Isomerisierung bei 405 nm für beide Bis-HTIs am besten geeignet. Das symmetrische Bis-HTI **43** isomerisiert zu 77% zum *E,Z*-Isomer und zu 13% zum *E,E*-Isomer. Durch Bestrahlung isomerisiert **49** selektiv zum *E,Z*-Isomer (63%) und zu geringeren Anteilen zum *Z,E*-Isomer (22%) und zum *E,E*-Isomer (10%). Der gesamte *E*-Anteil ist beim nichtsymmetrischen Bis-HTI **47** (53%) und symmetrischen Bis-HTIs **41** (52%) ziemlich identisch. Das lässt den Schluss zu, dass die Entkopplung durch sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten sehr effektiv ist und mehr Einfluss auf das Schaltverhalten hat als die strukturellen Unterschiede am Thioindigoteil. Die Photoisomerisierung des Bis-HTI **49** ist im Vergleich mit Bis-HTI **47** nicht effizienter, verteilt sich aber auf drei Isomere, *E,Z*, *Z,E* und *E,E*. Der maximale Anteil an *E,Z*-Isomer ist bei Bis-HTI **47** und **49** gleich. Inwiefern sich die Konjugation des π -Systems auf die Effizienz der Photoschaltung auswirkt soll anhand der Kristallstrukturdaten diskutiert werden (siehe Abbildung 129).

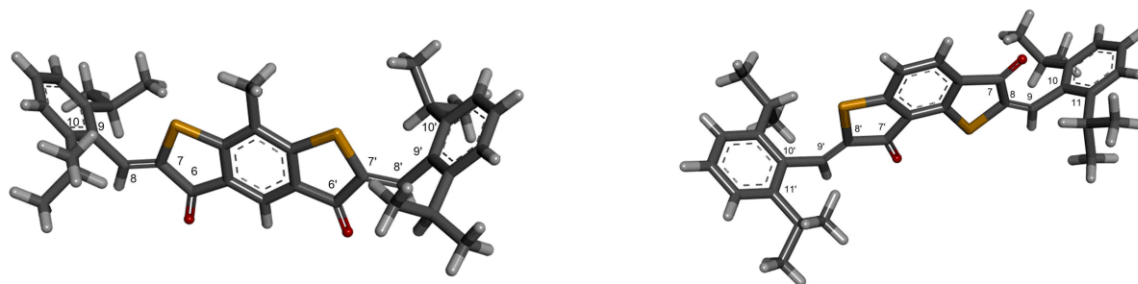


Abbildung 129: Röntgenkristallstruktur vom symmetrischen Bis-HTI **43** links und vom nichtsymmetrischen Bis-HTI **49** rechts; Farbgebung der Atome: O rot, S gelb, C grau, H weiß.

Die Untersuchung der Torsionswinkel zwischen den Thioindigo- und Stilbenteilen ergab für die Bis-HTIs **43** und **49** Winkel um die 72° - 77° , so dass eine Einschränkung der Konjugation zwischen Thioindigo- und Stilbenteilen erwartet wird. Das erklärt die relativ ähnliche Effektivität des Isomerisierungsprozesses von **43** und **49**. In Tabelle 30 werden Bindungen der Bis-HTIs **43** und **49** verglichen, die bei der Photoisomerisierung wichtig sind.

Tabelle 30: Bindungslängen in Å der für die Isomerisierung wichtigen Bindungen des symmetrischen Bis-HTI **43** und nichtsymmetrischen Bis-HTI **49**.

| Bis-HTI 43 | | Bis-HTI 49 | |
|-------------------|-------|-------------------|-------|
| Bindung | [Å] | Bindung | [Å] |
| C(7)-C(8) | 1,330 | C(8')-C(9') | 1,318 |
| C(7')-C(8') | 1,328 | C(8)-C(9) | 1,350 |
| C(8)-C(9) | 1,484 | C(9')-C(10') | 1,502 |
| C(8')-C(9') | 1,489 | C(9)-C(10) | 1,478 |

Beim Bis-HTI **49** sind die Bindungslängen analoger Bindungen beider Seiten unterschiedlich. Aufgrund der Asymmetrie des Moleküls ist die elektronische Umgebung beider Seiten anders. Die Doppelbindung zwischen C(8)-C(9) des Bis-HTI **49** ist im Vergleich zur analogen Doppelbindung zwischen C(8')-C(9') etwas kürzer und damit stärker. Die selektive Isomerisierung auf der Seite der C(8)-C(9)-Doppelbindung kann in diesem Fall nicht durch energetische Unterschiede der analogen Doppelbindungen erklärt werden. Beim Bis-HTI **41** sind die Bindungslängen aufgrund der Symmetrie auf beiden Seiten des Moleküls in etwa gleich. Könnte *E,Z* bzw. *Z,E* unterschieden werden, sollte die Isomerisierung auf beiden Seiten

gleich ablaufen und keine Selektivität beobachtbar sein. Vergleicht man die PSS von planaren Bis-HTIs (Tabelle 27) und verdrillten Bis-HTIs (Tabelle 29) fällt zunächst auf, dass die bei nichtsymmetrischen Bis-HTIs unabhängig von der Verdrillung selektiv das *E,Z*-Isomer gebildet wird. Für die Effizienz der Photoisomerisierung ist der Einfluss der Verdrillung um die Einfachbindung viel stärker: Besitzen das symmetrische planare Bis-HTI **41** und das nichtsymmetrische planare Bis-HTI **47** eine Effizienz von 27% bzw. 38%, erhöht sich diese durch Einführen von sterische anspruchsvollen Isopropylsubstituenten in der *ortho*-Position zur Einfachbindung auf 52% bzw. 53%. Somit verbessert sich die Effizienz durch strukturelle Unterschiede am Thioindigoteil um 11% und durch die Verdrillung um die Einfachbindung um bis zu 25%.

10 Bis-HTI 30

11.1 Vorstudien mit den Bis-HTIs 31-36

Im Laufe dieser Arbeit wurden die Bis-HTI-Pinzetten **30-36** synthetisiert. Mit einfachen Bestrahlungsexperimenten konnten erste Rückschlüsse über die Selektivität der Photoisomerisierung gewonnen werden. Diese ist entscheidend, da die Ausbeute an bindenden *E,Z*-Isomer möglichst quantitativ sein sollte. Bei nichtsymmetrischen Bis-HTIs sind theoretisch vier Zustände durch Photoisomerisierung adressierbar: *Z,Z*-, *Z,E*-, *E,Z*- sowie *E,E*-Isomere Zustände sind möglich. Im ¹H-NMR-Spektrum ergeben sich für einzelnen Zustände charakteristische Signalverschiebungen. Bis-HTI **32** wurde nicht näher untersucht, da die Löslichkeit im Vergleich zum sehr ähnlichen **30** zu gering war. Bis-HTI **31** wurde nicht näher untersucht, da sich nur die Löslichkeitsgruppe im Vergleich zum sehr ähnlichen **30** unterscheidet. Im Folgenden werden die Bis-HTI Derivate **30**, **34**, **33**, **35** und **36** näher untersucht. Diese unterscheiden sich durch Permutationen der Dimethylamin-Substitution am *meta*-substituierten Aromaten am Stilbenteil. Eine exakte Zuordnung der Signale wurde für die Bis-HTIs **33** und **34** nicht vorgenommen.

11.1.1.1 Kristallstruktur von Bis-HTI 34

Es gelang aus einer Lösung von Bis-HTI **34** in Dichlormethan geeignete Kristalle des *Z,Z*-Isomers zu gewinnen. Die erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 130 zu sehen.

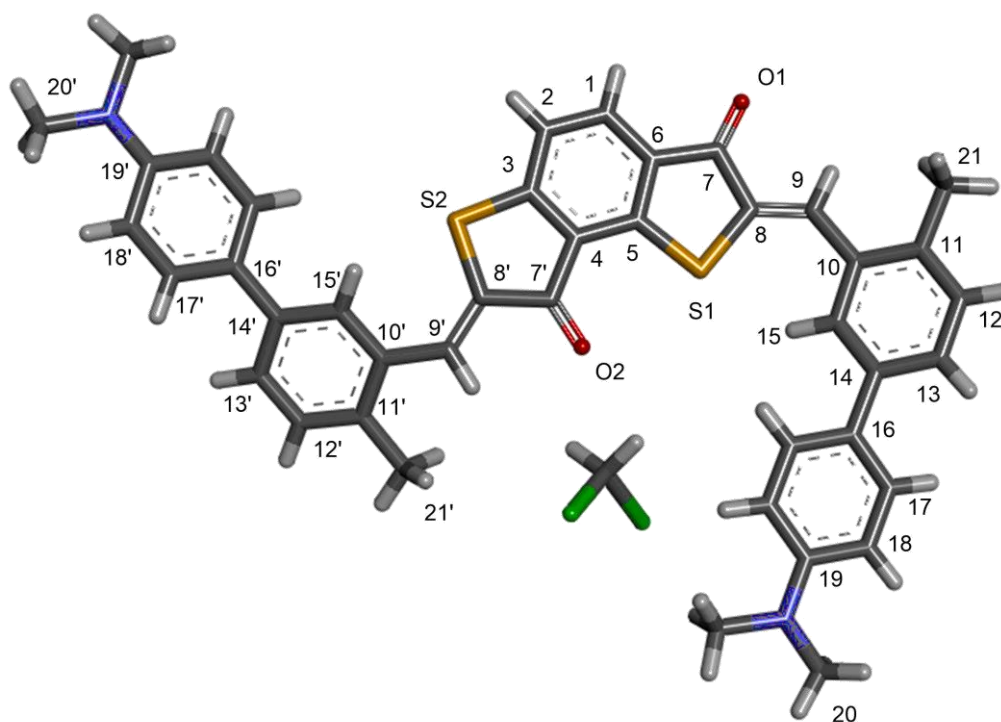


Abbildung 130: Darstellung der Kristallstruktur von *Z,Z*-**34** mit einem Molekül Dichlormethan.

Die Kristallstruktur zeigt Bis-HTI **34** als *Z,Z*-Isomer. Es ist davon auszugehen, dass diese Konfiguration der Doppelbindungen auch in Lösung den thermodynamisch stabilsten Zustand darstellt. Die wichtigsten Kristalldaten sind in Tabelle 31 angegeben.

Tabelle 31: Torsionswinkel und Bindungslängen in *Z,Z*-**34** wurden aus der korrespondierenden Kristallstruktur ermittelt (siehe Abbildung 130).

| Bindungslänge in Å | |
|-----------------------------|--------|
| C8-C9 | 1,354 |
| C9-C10 | 1,449 |
| C8'-C9' | 1,343 |
| C9'-C10' | 1,456 |
| C11-C21 | 1,504 |
| C11'-C21' | 1,511 |
| Torsionswinkel in ° | |
| C(8')-C(9')-C(10')-C(15') | -16,28 |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(15) | 10,04 |
| C(13)-C(14)-C(16)-C(17) | -22,03 |
| C(13')-C(14')-C(16')-C(17') | 32,27 |

Dabei kristallisierten braune Nadeln aus, welche die triklinen Raumgruppe *P1*bar besitzen. Es wurde eine Dichte von 1,3808 g/cm³ berechnet. Die Torsionswinkel, zwischen der planaren HTI-Substruktur und dem Stilben-Biphenyl betragen einmal 10,04° für C(8)-C(9)-C(10)-C(15) und -16,28° für C(8')-C(9')-C(10')-C(15'). Es ist somit aufgrund der unsymmetrischen HTI-Struktur eine leichte helikale Verdrehung zu erkennen. Ebenso sind die jeweiligen Phenylringe mit -22,03 ° für C(13)-C(14)-C(16)-C(17) und mit 32,27° für C(13')-C(14')-C(16')-C(17') gegeneinander verdreht. Die verknüpfenden Bindungen zwischen dem HTI und den Biphenylen an C(9) und C(9') haben eine Länge von 1,449 Å (C(9)-C(10)) und 1,456 Å (C(9')-C(10')), welches jeweils einer Einfachbindung in einem konjugierten C=C-C=C-System entspricht. Des Weiteren entsprechen die Abstände bei C(8)-C(9) mit 1,354 Å und C(8')-C(9') mit 1,343 Å Doppelbindungen in einem über sp²-Hybridisierung konjugierten System. Trotz der Torsionen, die wahrscheinlich durch Repulsionen zwischen den Substituenten entstehen, kann das Gesamtmolekül als vollständig konjugiert aufgefasst werden. Auch in der Kristallstruktur ist bereits eine erste Präorganisation der Stilbenteile zu erkennen. Durch die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen an C(11) und C(11') entsteht an den frei rotierbaren Einfachbindungen C(9)-C(10) und C(9')-C(10') eine Vorzugskonformation, bei der die terminalen Aromaten zu den Schwefelatomen des Thioindigoteils zeigen.

11.1.1.2 Photophysikalische Eigenschaften von Bis-HTI **34**

Bis-HTI **34** wurde auf seine Photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden verschiedene Lösungen von Bis-HTI **34** in CD_2Cl_2 , THF- d_8 und Toluol- d_8 angelegt, da in diesen Lösungsmitteln eine ausreichende Löslichkeit festgestellt wurde. Es zeigt sich bei Bestrahlungen mit Licht diverser Wellenlängen, dass Bis-HTI **34** nur in Toluol- d_8 photosensitiv ist und verschiedene Photoisomere ausbildet (siehe Abbildung 131).

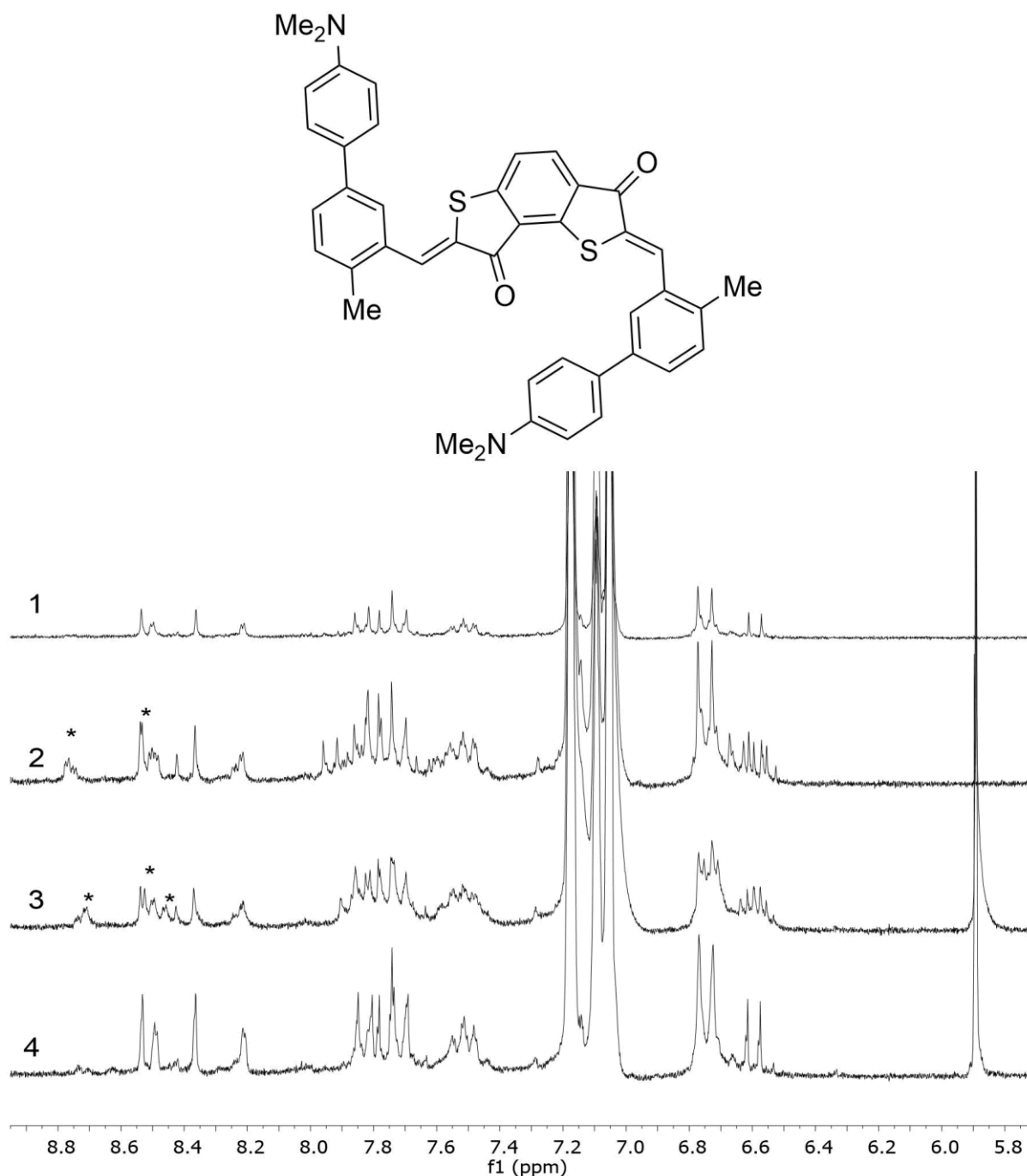


Abbildung 131: Ausschnitt des aromatischen Teils des $^1\text{H-NMR}$ Spektren einer Lösung aus *Z,Z*-**34** und TCNB (200 MHz, Toluol- d_8 , 23 °C); Spektrum 1: *Z,Z*-**34** ohne TCNB; Spektrum 2: Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 420 nm erscheinen weitere Photoisomere von Bis-HTI **34**; Spektrum 3: Isomerenmischung von Bis-HTI **34** mit TCNB; Spektrum 4: Nach 1 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 590 nm erhält man *Z,Z*-**34** mit TCNB.

Neben dem *Z,Z*-Isomer als thermodynamisch stabilen Grundzustand wurden zwei weitere Isomere beobachtet, die im PSS zu 27 bzw. 17% vertreten sind (Abbildung 131, Spektrum 2). Nach Zugabe von 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (TCNB) (Abbildung 131, Spektrum 3) zeigten die

Signale einer Spezies besonders starke Änderungen der chemischen Verschiebung. Hierbei könnte es sich um das *E,Z*-Isomer, da dieses einen pinzettenartigen Zustand einnehmen würde und mit den elektronenreichen Anilinresten bevorzugt den elektronenarmen Aromat TCNB binden könnte. Nach 1 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 590 nm (siehe Abbildung 131, Spektrum 4) kann der Grundzustand von Bis-HTI **34** fast vollständig wieder hergestellt werden.

11.1.2 Photophysikalische Eigenschaften von Bis-Pinzette 33

Bis-HTI **33** wurde auf seine Photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurde eine Lösung von Bis-HTI **33** in Toluol-*d*₈ angelegt, da in diesen Lösungsmitteln eine ausreichende Löslichkeit festgestellt wurde. Es zeigt sich bei Bestrahlungen mit Licht diverser Wellenlängen, dass Bis-HTI **33** in Toluol-*d*₈ photosensitiv ist und ein weiteres Photoisomer ausbildet (siehe Abbildung 132).

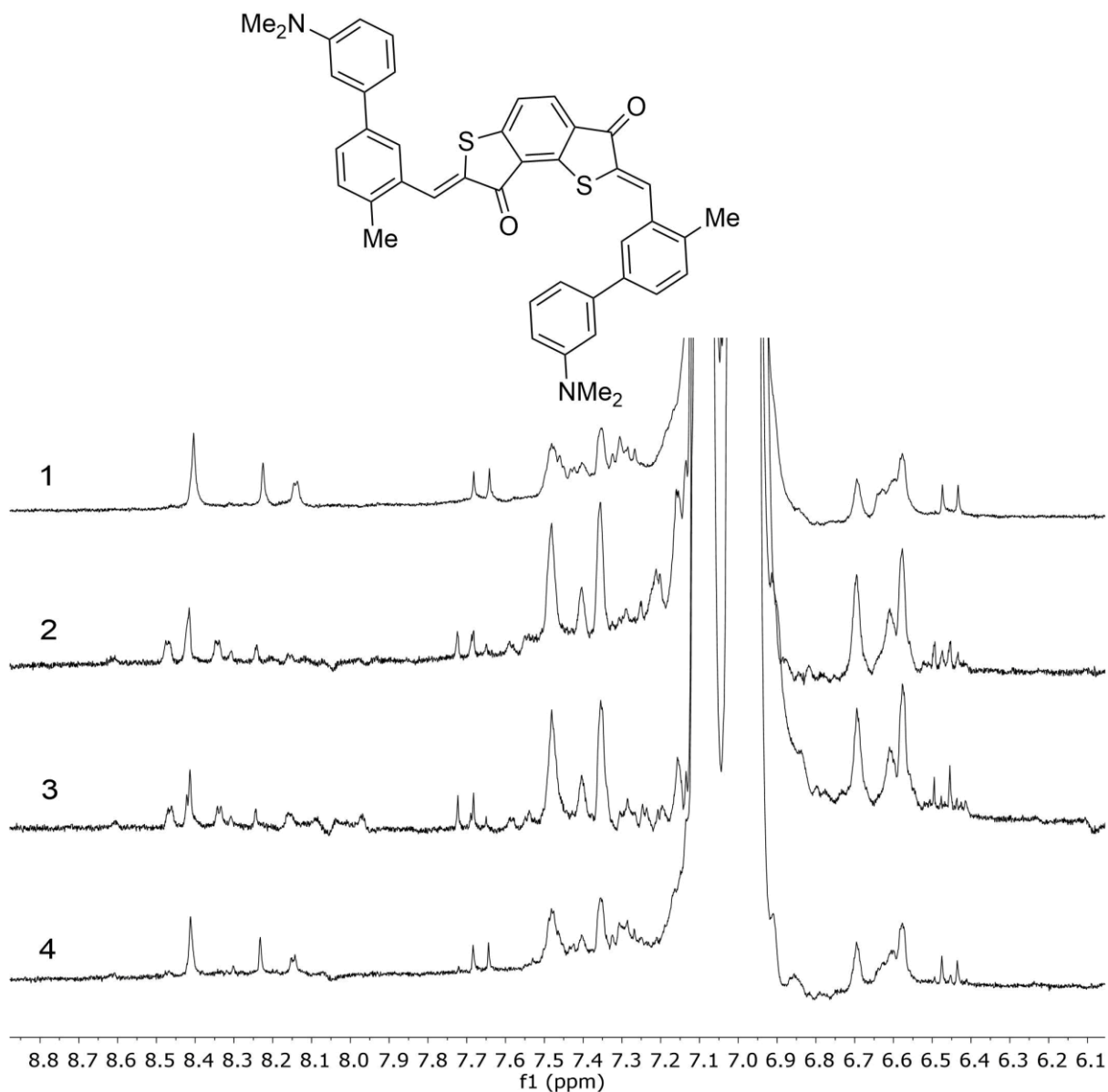


Abbildung 132: Ausschnitt des aromatischen Teils des $^1\text{H-NMR}$ Spektren einer Lösung aus **33** und TCNB (200 MHz, Toluol- d_8 , 23 °C); Spektrum 1: *Z,Z*-**33** ohne TCNB; Spektrum 2: Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 420 nm erscheint ein weiteres Photoisomer von Bis-HTI **33**; Spektrum 3: Isomerenmischung von Bis-HTI **33** mit TCNB; Spektrum 4: Nach 40 min Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 505 nm erhält man *Z,Z*-**33** mit TCNB.

Neben dem *Z,Z*-Isomer als thermodynamisch stabilen Grundzustand wurden ein weiteres Isomer beobachtet, das im PSS zu 78% vertreten sind (Abbildung 132, Spektrum 2). Nach Zugabe von 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (TCNB) (Abbildung 132, Spektrum 3) zeigten sich keine Änderungen der chemischen Verschiebung. Nach 40 min Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 505 nm (Abbildung 132, Spektrum 4) kann der Grundzustand von Bis-HTI **34** fast vollständig wieder hergestellt werden.

11.1.3 Photophysikalische Eigenschaften von Bis-Pinzette **35**

Bis-HTI **35** wurde auf seine Photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurde eine Lösung von Bis-HTI **35** in Toluol- d_8 angelegt, da in diesem Lösungsmittel eine ausreichende Löslichkeit festgestellt wurde. Es zeigt sich bei Bestrahlungen mit Licht der Wellenlänge 435 nm, dass Bis-HTI **35** in Toluol- d_8 photosensitiv ist und ein weiteres Photoisomer ausbildet (siehe Abbildung 133).

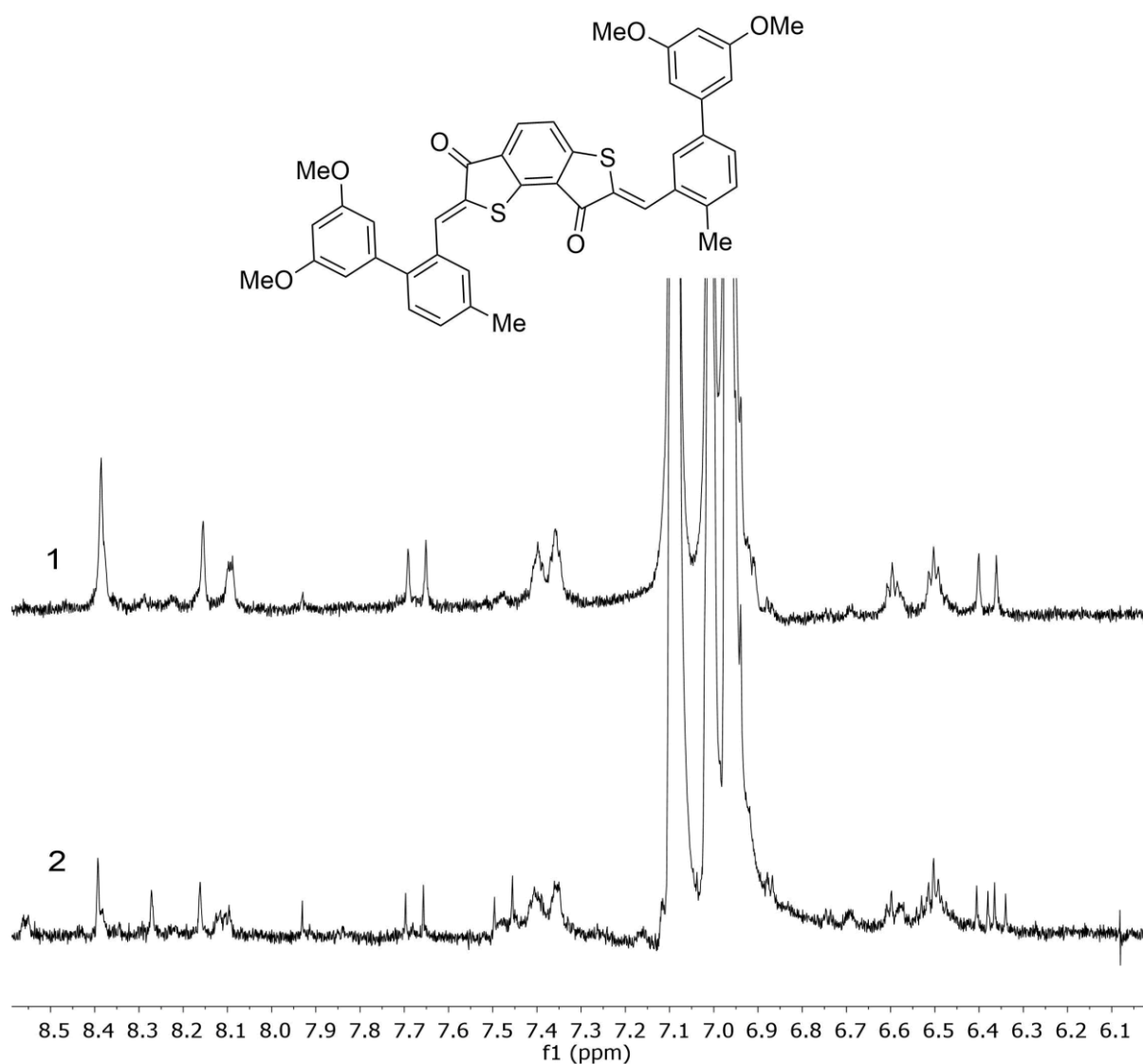


Abbildung 133: Ausschnitt des aromatischen Teils des $^1\text{H-NMR}$ Spektren einer Lösung aus **35** (200 MHz, Toluol- d_8 , 23 °C); Spektrum 1: *Z,Z*-**35**; Spektrum 2: Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 435 nm erscheint ein weiteres Photoisomer von Bis-HTI **35** zu 47 %.

Neben dem *Z,Z*-Isomer als thermodynamisch stabilen Grundzustand wurde ein weiteres Isomer beobachtet, das im PSS zu 47% vertreten sind (Abbildung 133, Spektrum 2).

11.1.4 Photophysikalische Eigenschaften von Bis-Pinzette 36

Bis-HTI **36** wurde auf seine Photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurde eine Lösung von Bis-HTI **36** in Toluol-*d*₈ angelegt, da in diesem Lösungsmittel eine ausreichende Löslichkeit festgestellt wurde. Es zeigt sich bei Bestrahlungen mit Licht diverser Wellenlängen, dass Bis-HTI **36** in Toluol-*d*₈ photosensitiv ist und zwei weitere Photoisomere ausbildet (siehe Abbildung 134).

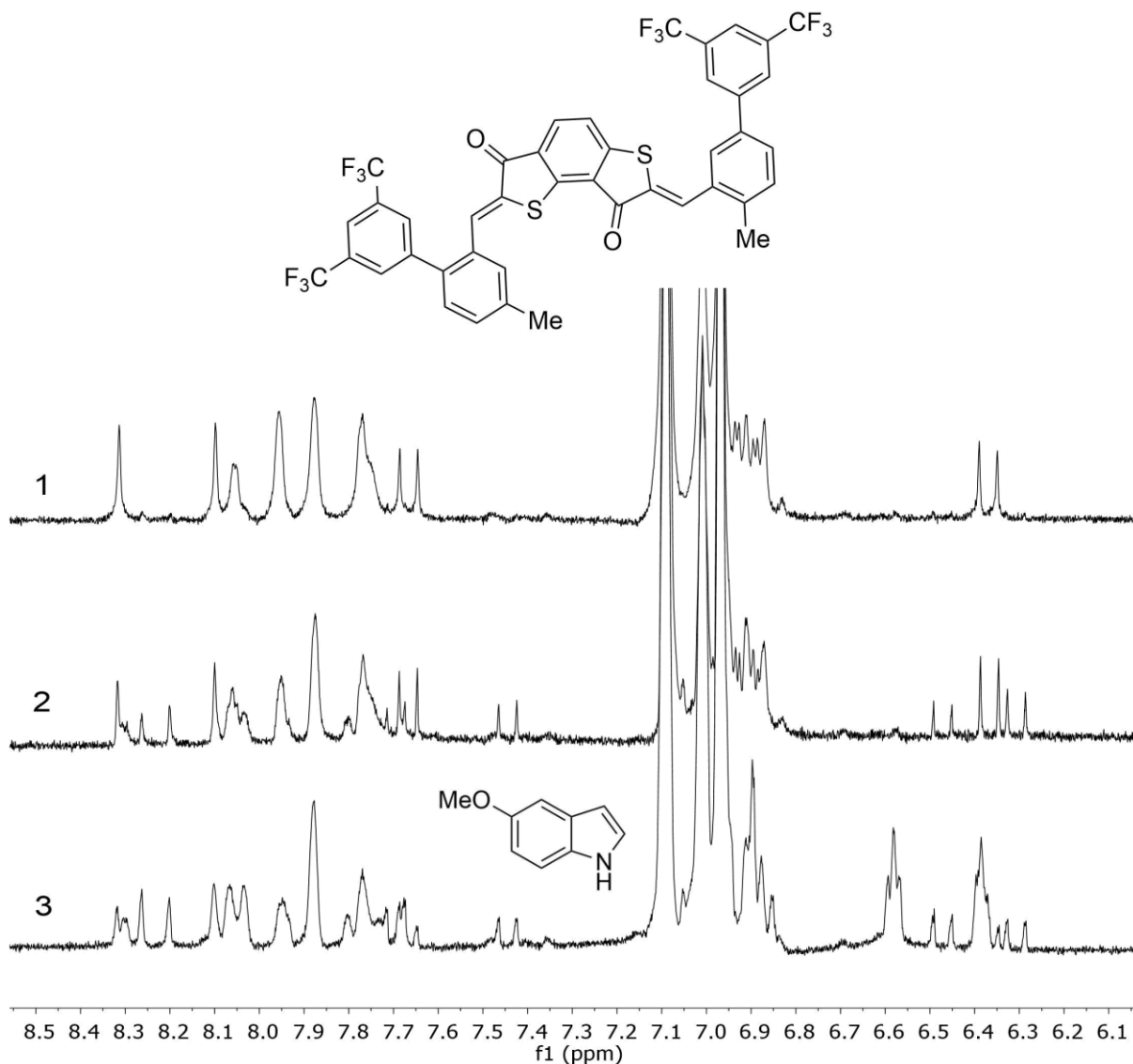


Abbildung 134: Ausschnitt des aromatischen Teils des ^1H -NMR Spektren einer Lösung aus **36** (200 MHz, Toluol- d_8 , 23 °C); Spektrum 1: *Z,Z*-**36** ohne 5-Methoxyindol; Spektrum 2: Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 420 nm erscheinen zwei weitere Photoisomere von Bis-HTI **36** zu 22 und 30 %; Spektrum 3: Isomerenmischung von Bis-HTI **36** mit 5-Methoxyindol.

Neben dem *Z,Z*-Isomer als thermodynamisch stabilen Grundzustand wurden zwei weitere Isomere beobachtet, die im PSS zu 22 und 30% vertreten sind (Abbildung 134, Spektrum 2). Nach Zugabe von 5-Methoxyindol (Abbildung 134, Spektrum 3) zeigten sich keine Änderungen der chemischen Verschiebung.

11.1.5 Beurteilung der Vorstudien mit den Bis-HTIs 33 und 34

Aus den Vorstudien mit den Bis-HTIs **33** und **34** konnten wichtige Erkenntnisse erworben werden. Die Photoisomerisierungen zeigten, dass das Substitutionsmuster des am Stilbenteil *meta*-substituierten Aromaten einen starken Einfluss auf die Selektivität und Effektivität der Photoschaltung hat. Konnte mit einem *para*-Dimethylamin-Aromaten an der *meta*-Substitution des Stilbenteils (Bis-HTI **34**) noch eine Isomerenmischung erhalten werden, die 27% der bindenden Konfiguration enthält, wurde mit einem *meta*-Dimethylamin-Aromaten (Bis-HTI **33**) 78% eines einzigen Photoisomers erzielt. Hierbei konnte nicht geklärt werden, ob dieses Photoisomer das bindende *E,Z*-Isomer ist, oder das „S“-förmige *Z,E*-Isomer, jedoch wurden keine Änderungen der chemischen Verschiebung nach Zugabe von TCNB beobachtet. Bei beiden Bis-HTIs war die lichtgesteuerte Isomerisierung reversibel. Es zeigte sich ausserdem, dass die Löslichkeit der Bis-HTIs **33** und **34** schlecht war. Für Anwendungen einer molekularen Pinzette, vor allem in Bindungsstudien, sind gute Löslichkeiten nötig.

11.2 Kristallstrukturanalyse von *Z,Z*-30

Es gelang aus einer Lösung von Bis-HTI **30** in Aceton und Dichlormethan geeignete Kristalle des *Z,Z*-Isomers zu gewinnen. Die erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 135 zu sehen.

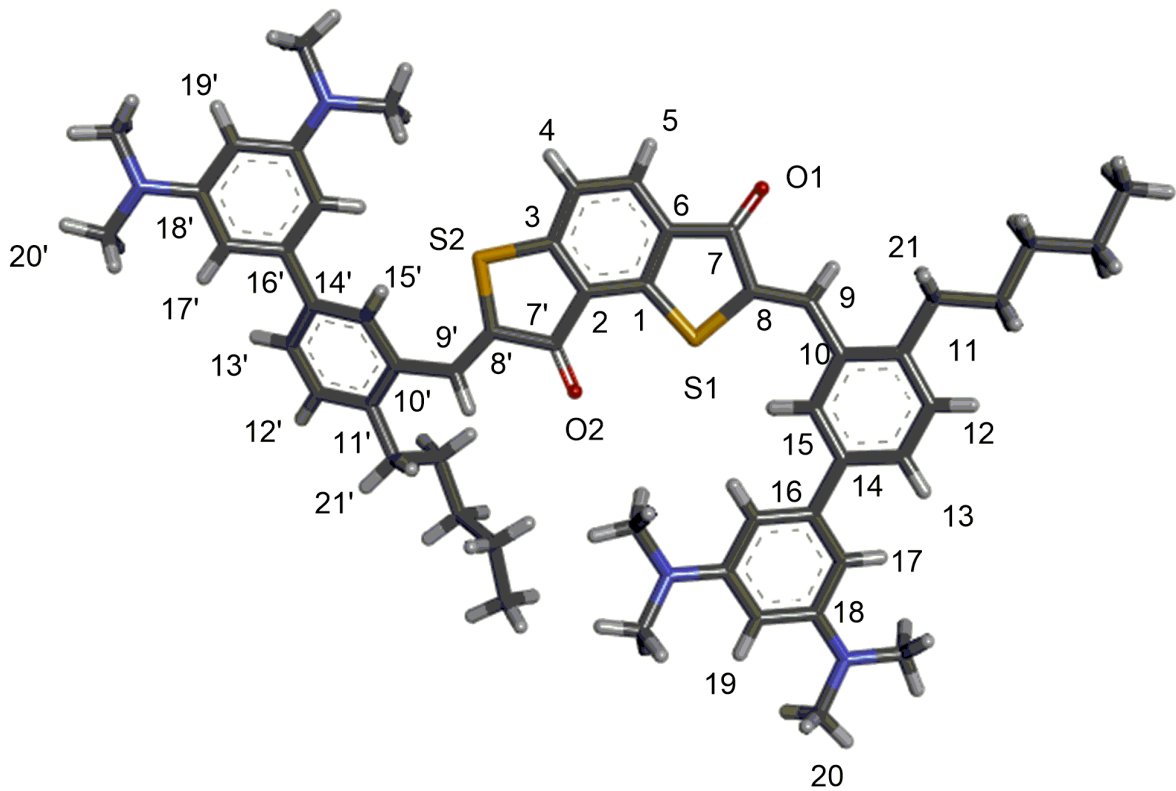


Abbildung 135: Darstellung der Kristallstruktur von *Z,Z*-**30**.

Dabei kristallisierten braune Nadeln aus, welche die trikline Raumgruppe *P*-1 und zwei Formeleinheiten von Verbindung **30** pro Elementarzelle besitzen. Es wurde eine Dichte von $1,237 \text{ g/cm}^3$ berechnet. Die Torsionswinkel, zusammengefasst mit weiteren Daten in Tabelle 32, zwischen der planaren HTI-Substruktur und dem Stilben-Biphenyl betragen einmal $4,2^\circ$ für C(8)-C(9)-C(10)-C(15) und $-21,5^\circ$ für C(8')-C(9')-C(10')-C(15').

Tabelle 32: Winkel und Bindungslängen in *Z,Z*-**30** wurden aus der korrespondierenden Kristallstruktur ermittelt (siehe Abbildung 135).

| Bindungslänge in Å | |
|-----------------------------|----------|
| C1-S1 | 1,751(8) |
| C3-S2 | 1,756(7) |
| C7'-O2 | 1,225(4) |
| C7-O1 | 1,219(6) |
| C8-C9 | 1,352(4) |
| C9-C10 | 1,456(9) |
| C8'-C9' | 1,339(6) |
| C9'-C10' | 1,462(3) |
| C11-C21 | 1,519(9) |
| C11'-C21' | 1,653(6) |
| Bindungswinkel in ° | |
| C(1)-S(1)-C(8) | 91,63 |
| S(1)-C(1)-C(6) | 114,26 |
| C(1)-C(6)-C(7) | 113,13 |
| C(6)-C(7)-C(8) | 109,81 |
| C(8)-C(9)-C(10) | 131,76 |
| C(3)-C(2)-C(31) | 114,54 |
| S(2)-C(3)-C(2) | 112,71 |
| C(3)-S(2)-C(8') | 92,30 |
| S(2)-C(8')-C(7') | 110,83 |
| C(2)-C(7')-C(8') | 109,53 |
| C(8')-C(9')-C(10') | 128,47 |
| S(1)-C(8)-C(7) | 111,17 |
| Torsionswinkel in ° | |
| C(8')-C(9')-C(10')-C(15') | -21,5(2) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(15) | 4,2(7) |
| C(5)-C(6)-C(7)-O(1) | -0,3(0) |
| C(1)-C(2)-C(32)-O(2) | 0,5(7) |
| C(13)-C(14)-C(16)-C(17) | -20,0(0) |
| C(13')-C(14')-C(16')-C(17') | 29,5(0) |

Es ist somit aufgrund der unsymmetrischen HTI-Struktur eine leichte einseitige Verdrehung zu erkennen. Ebenso sind die jeweiligen Phenylringe mit $-20,0^\circ$ für C(13)-C(14)-C(16)-C(17) und mit $29,5^\circ$ für C(13')-C(14')-C(16')-C(17') gegeneinander verdreht. Die Torsionswinkel der NMe₂-Substituenten und den jeweiligen Phenylringen betragen zwischen $2,6^\circ$ und $6,1^\circ$. Damit stehen die N-Methylsubstituenten planar zu den jeweiligen Phenylringen. Die Pentylgruppe bei C(11) steht mit einem Torsionswinkel von $4,3^\circ$ ebenfalls planar zum Phenylring, jedoch ragt die Pentylgruppe an Position C(11') mit einem Torsionswinkel von $-104,0^\circ$ aus der Ringebene hinaus. Die C-S Abstände der HTI Einheit betragen zwischen $1,751 \text{ \AA}$ und $1,766 \text{ \AA}$ und liegen damit im Bereich der erwarteten Csp^2 -S- Csp^2 Bindung. Ebenfalls sind die C-O Abstände mit $1,219 \text{ \AA}$ und $1,225 \text{ \AA}$ im Bereich einer C=O Bindung. Die verknüpfenden Bindungen zwischen dem HTI und den Biphenylen an C(9) und C(9') haben eine Länge von $1,456 \text{ \AA}$ (C(9)-C(10)) und $1,462 \text{ \AA}$ (C(9')-C(10')), welches jeweils einer Einfachbindung in einem konjugierten C=C-C=C-System entspricht. Des Weiteren entsprechen die Abstände bei C(8)-C(9) mit $1,352 \text{ \AA}$ und C(8')-C(9') mit $1,339 \text{ \AA}$ Doppelbindungen in einem über sp^2 -Hybridisierung konjugierten System. Die Abstände zwischen den Phenylen im Biphenyl entsprechen mit $1,488 \text{ \AA}$ und $1,475 \text{ \AA}$ jeweils der einer C_{Aryl}-C_{Aryl}-Bindung. Der Abstand des Pentylsubstituenten zwischen C(11)-C(21) mit $1,519 \text{ \AA}$ entspricht dem einer C_{Aryl}-CH₂(CH₂)_n Bindung. Im Gegensatz dazu liegt der Abstand zwischen C(11')-C(21') bei $1,653 \text{ \AA}$. Hier ist der Pentylsubstituent aufgrund von sterischen Behinderungen durch den in der Nähe liegenden NMe₂-Substituenten (C(18)NMe₂) stark delokalisiert. Trotz der Torsionen und sterischen Ansprüche, die wahrscheinlich durch Repulsionen zwischen den Substituenten entstehen, kann das Gesamtmolekül als weitestgehend planar und vollständig konjugiert aufgefasst werden. Auch in der Kristallstruktur ist bereits eine erste Präorganisation der Stilbenteile zu erkennen. Durch die sterisch anspruchsvollen Pentylketten an C(11) und C(11') entsteht an den frei rotierbaren Einfachbindungen C(9)-C(10) und C(9')-C(10') eine Vorzugskonformation, bei der die terminalen Aromaten zu den Schwefelatomen des Thioindigoteils zeigen.

11.3 Konformationsanalyse von Z,Z-30 über NMR-Spektroskopie

Das nichtsymmetrische Bis-HTI **30** Molekül liegt im thermodynamisch stabilen Zustand als Z,Z-Isomer vor und ist dabei durch den zentralen Hemithioindigo-Teil asymmetrisch. Die Z,Z-isomere Form kann in Lösung als planar angesehen werden, da keine sterischen Effekte zu einer Unterbrechung der Konjugation führen sollten. Über HMBC-Experimente können die verschiedenen Seiten des nichtsymmetrischen Bis-HTIs **30** in der Z,Z-Konfiguration unterschieden werden (siehe Abbildung 136).

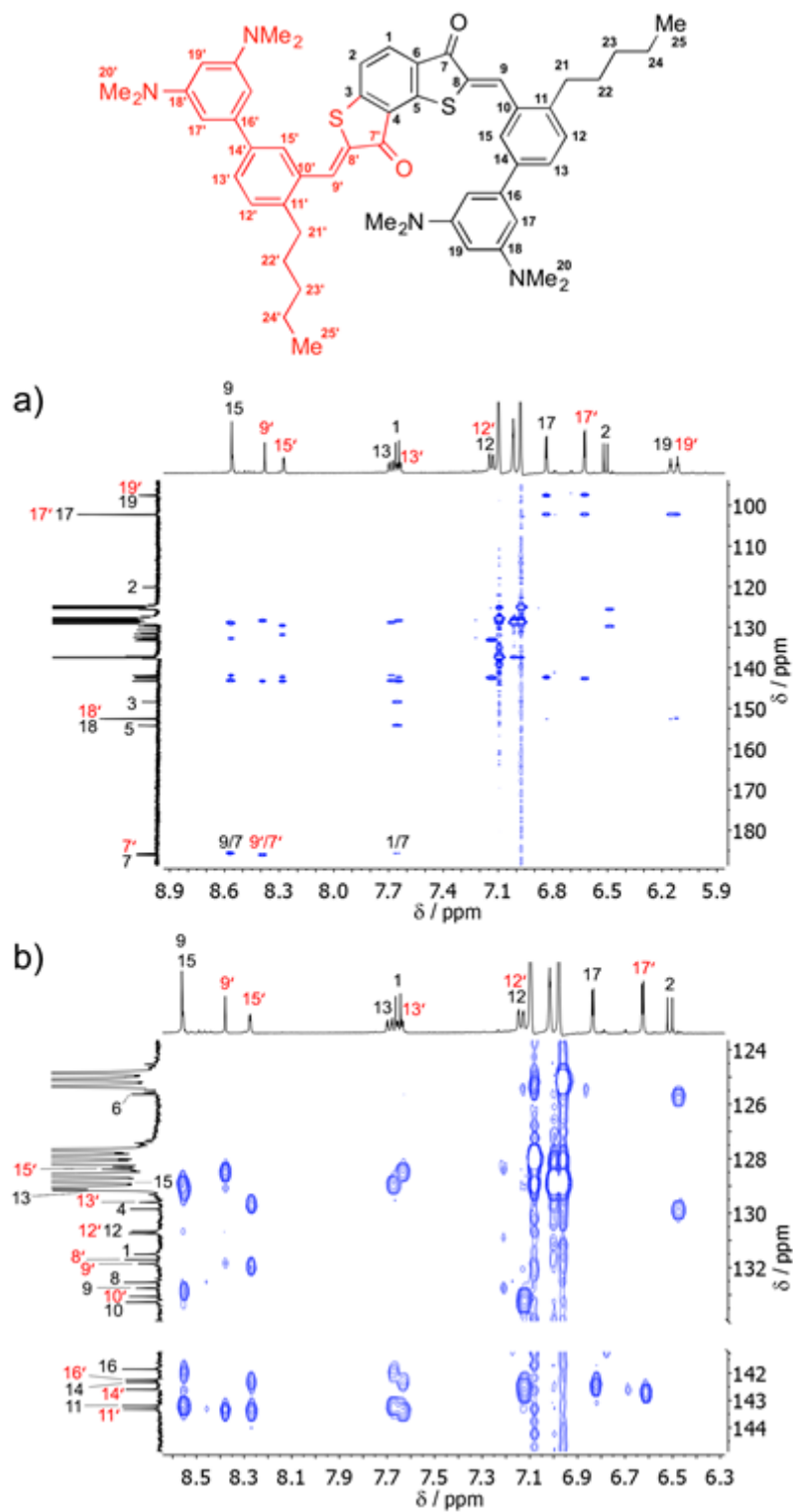


Abbildung 136:

Aromatischer Teil des HMBC-NMR-Spektrums des *Z,Z*-Isomers von Bis-HTI **30** (Toluol- d_8 , 600 MHz, 300 K) und Zuordnung der Signale zur Strukturformel. Signale des rechten Teils von *Z,Z*-**30** sind schwarz markiert und Signale des linken Teils sind rot mit Strich markiert. a) Aromaten- und Carbonylregion des Spektrums. b) Zentraler Teil der aromatischen Region. Indikative Kreuzsignale sind im Spektrum markiert.

Es wurden indikative Kreuzsignale zwischen den Protonen 1 und 9 mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom 7 gefunden. Kein Kreuzsignal wurde zwischen dem Proton 9' und Carbonyl-Kohlenstoff 7 gefunden. Somit können alle Signale über 2D-NMR-Experimente der Struktur von *Z,Z*-**30** zugeordnet werden.

Durch die *n*-Pentylsubstituenten an den Stilbenteilen erhöht sich die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Diese *n*-Pentylsubstituenten können jeweils in zwei um 180° rotierten Positionen relativ zur Doppelbindung vorliegen.

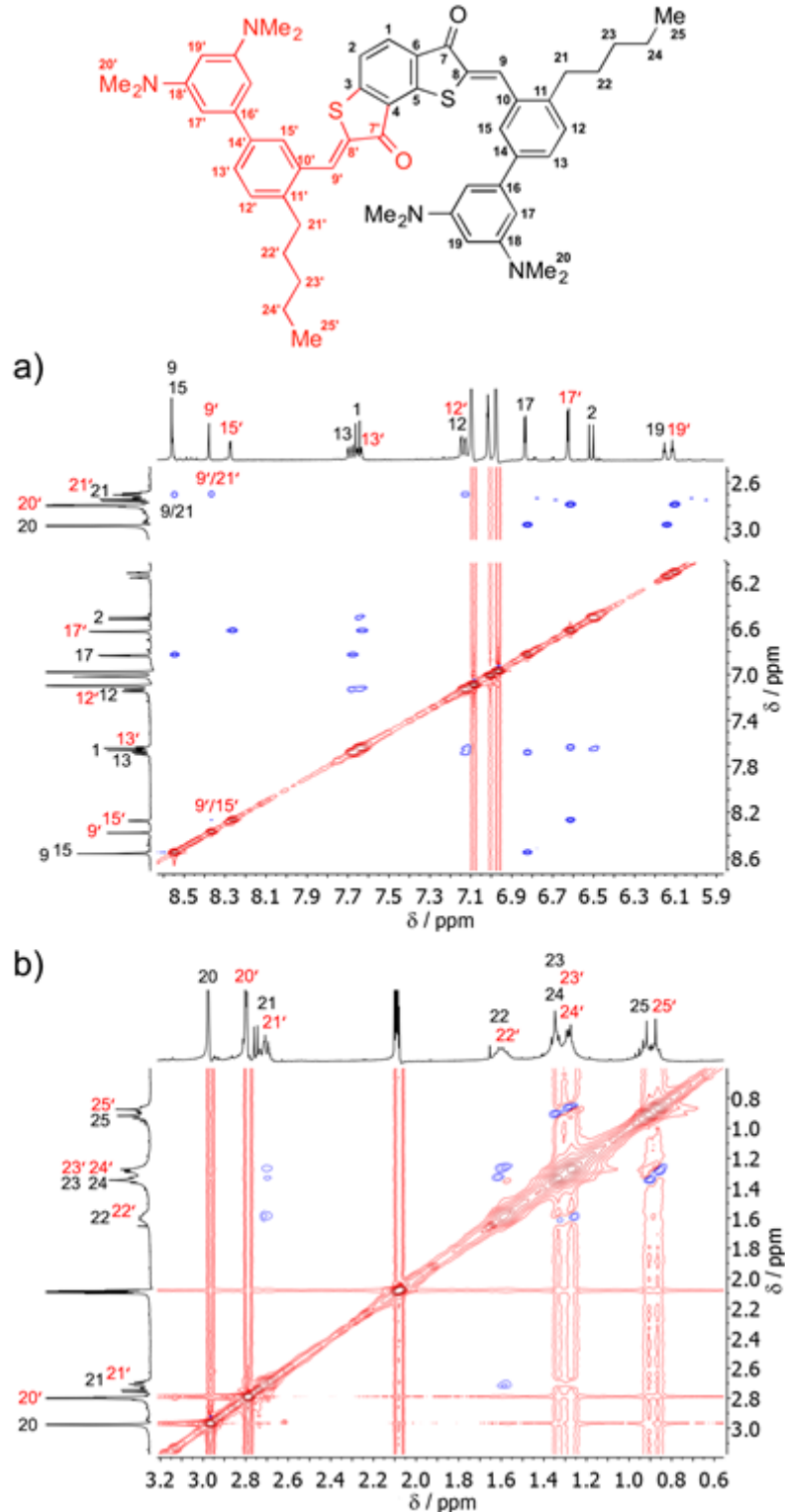


Abbildung 137:

Ausschnitte aus den NOESY-Spektren von *Z,Z*-**30**. Die indikativen NOESY-Kreuzsignale zwischen den korrespondierenden Protonen 9/21 bzw. 9'/21' beweisen die vorliegende Konformation der isomeren Formen von *Z,Z*-**30**. Kreuzsignale der korrespondierenden Protonen 9'/15' liegen nur sehr schwach vor. Die Kreuzsignale zwischen den korrespondierenden Protonen 15/9 wurden nicht gefunden.

NOESY-Experimente bewiesen, dass nur eine Geometrie sterisch bevorzugt wird. In den jeweiligen NOESY Spektren (siehe Abbildung 137) sind eindeutige NOESY-Kopplungen zwischen den Protonen an C(9) und C(21) bzw. C(9') und C(21') zu erkennen (siehe Abbildung 137). Die Kreuzsignale zwischen den Protonen an C(9) und C(15) bzw. C(9') und C(15') sind hingegen signifikant schwächer ausgeprägt, was zeigt, dass die rotationsisomeren Konformationen kaum in Lösung populiert sind. HMBC und NOESY-Experimente beweisen, dass aufgrund von negativer Präorganisation das *Z,Z*-Isomer jeweils nur eine Anordnung sterisch begünstigt. Wie auch schon in der Kristallstruktur von *Z,Z*-**30** zu beobachten war (siehe Kapitel 11.1), ergibt sich durch die definierte räumliche Beziehung der beiden endständigen Anilingruppen eine „S“-Struktur ergibt (siehe Abbildung 138).

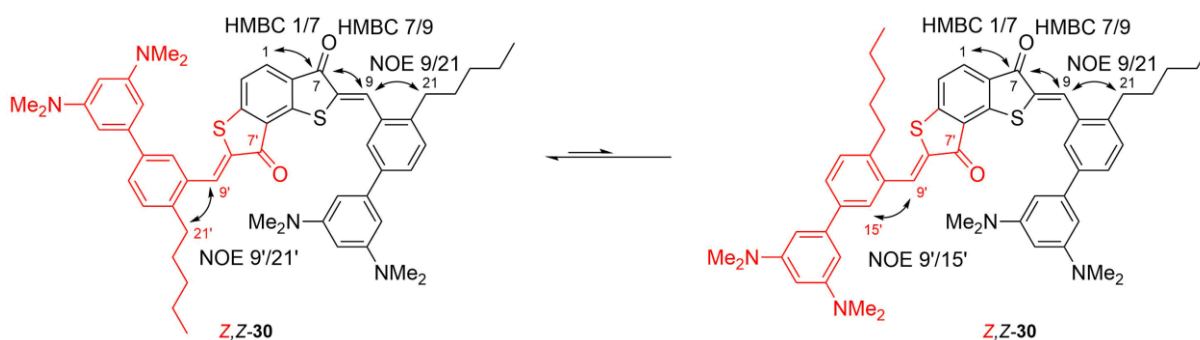


Abbildung 138: HMBC und NOESY Experimente weisen auf eine sterisch begünstigte Konformation von *Z,Z*-**30** hin.

11.4 Konformationsanalyse von *E,Z*-**30** über NMR-Spektroskopie

HMBC-Experimente konnten eine selektive Photoisomerisierung in das *E,Z*-Isomer beweisen (siehe Abbildung 139).

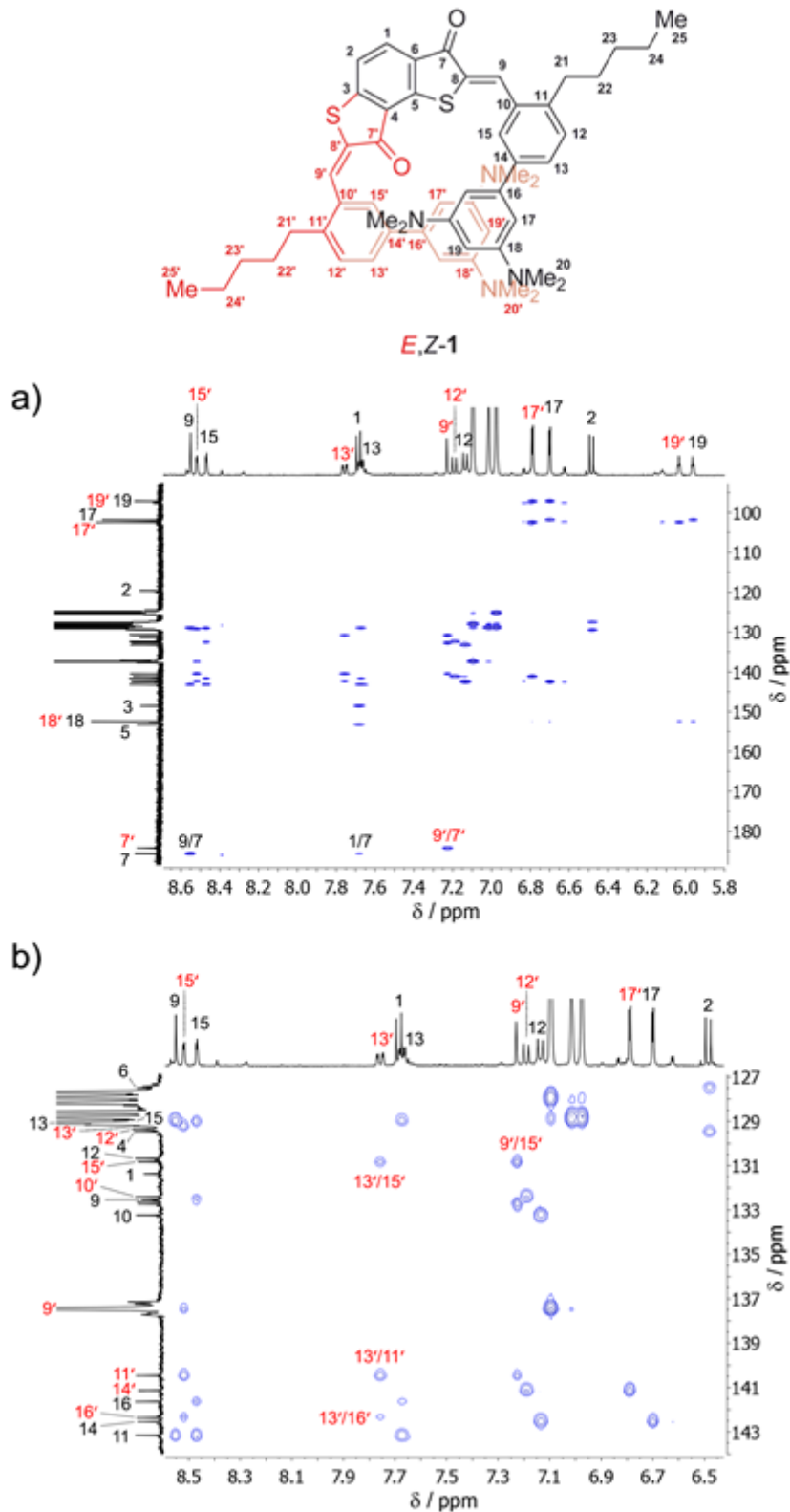


Abbildung 139:

Aromatischer Teil des HMBC-NMR-Spektrums des *E,Z*-Isomers von Bis-HTI **30** (Toluol-*d*₈, 600 MHz, 300 K) und Zuordnung der Signale zur Strukturformel. Signale des *Z*-Isomeren Teils von *E,Z*-**30** sind schwarz markiert und Signale des *E*-Isomeren Teils sind rot mit Strich markiert. a) Aromaten- und Carbonylregion des Spektrums. b) Zentraler Teil der aromatischen Region. Indikative Kreuzsignale sind im Spektrum markiert.

Es wurden indikative Kreuzsignale zwischen den Protonen 1 und 9 mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom 7 gefunden. Die chemische Verschiebung des Protons 9 weist stark auf eine Z-konfigurierte Doppelbindung hin, wohingegen das 9' Proton mit seiner chemischen Verschiebung eindeutig E-konfiguriert ist. Da es kein Kreuzsignal zwischen den Protonen 9' und Carbonyl-Kohlenstoff 7 gibt, kann eine Z,E-Konfiguration ausgeschlossen werden. Es können somit alle Signale über 2D-NMR-Experimente der Struktur von E,Z-**30** zugeordnet werden.

Liegt das Bis-HTI **30** als E,Z-Isomer vor, ist ebenfalls die bereits für Z,Z-**30** beschriebene negative Präorganisation wirksam. Auch im E,Z-Isomer werden die n-Pentylgruppen auf der jeweils sterisch weniger gehinderten Seite der Doppelbindungen positioniert. Durch die meta-Verknüpfung der Anilineinheiten werden diese durch die Präorganisation in räumliche Nähe gebracht und würden bei einer Planarität des Moleküls ineinander geschoben. Dies wird durch eine helikale Verzerrung in eine „U“-Form des E,Z-Isomers vermieden. Diese Geometrie konnte durch NOESY-Experimente bewiesen werden. In den jeweiligen NOESY Spektren sind eindeutige NOESY-Kopplungen zwischen den Protonen an C(9) und C(21) bzw. C(9') und C(21') zu erkennen (siehe Abbildung 140).

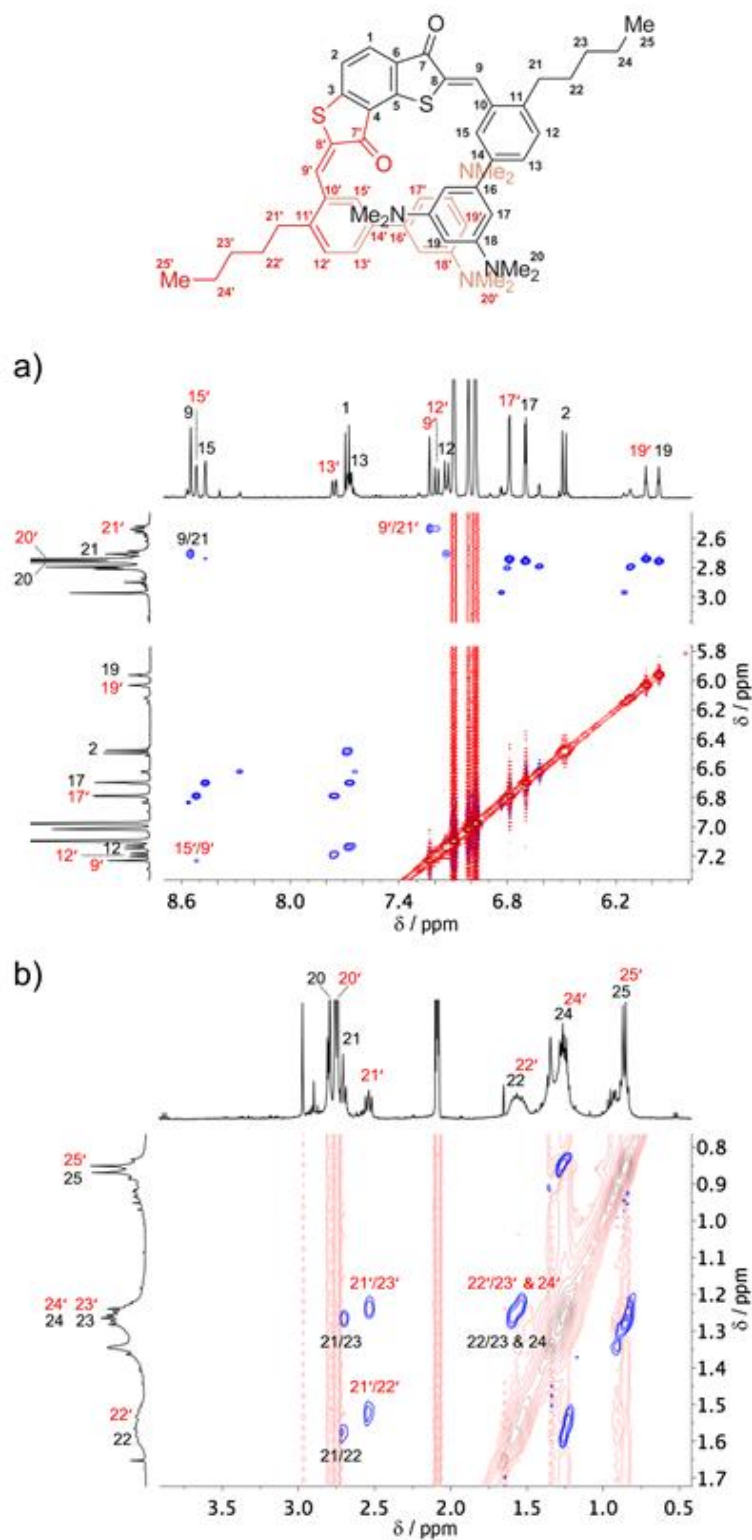


Abbildung 140:

Ausschnitte aus dem NOESY-Spektren von *E,Z*-30 (Toluol- d_8 , 400 MHz, 300 K). Die indikativen NOESY-Kreuzsignale zwischen den korrespondierenden Protonen 9/21 bzw. 9'/21' beweisen die vorliegende Konformation der isomeren Formen von *E,Z*-30. Kreuzsignale der korrespondierenden Protonen 15'/9' sind nur sehr schwach ausgeprägt. Die Kreuzsignale zwischen den korrespondierenden Protonen 15/9 wurden nicht gefunden.

Die Kreuzsignale zwischen den Protonen an C(9) und C(15) bzw. C(9') und C(15') sind hingegen signifikant schwächer ausgeprägt, was zeigt, dass die rotationsisomeren Konformationen kaum in Lösung populiert sind. Die HMBC und NOESY Experimente ergeben, dass das *E,Z*-Isomer jeweils nur eine Anordnung sterisch begünstigt, woraus sich eine „U“-Struktur ergibt (siehe Abbildung 141).

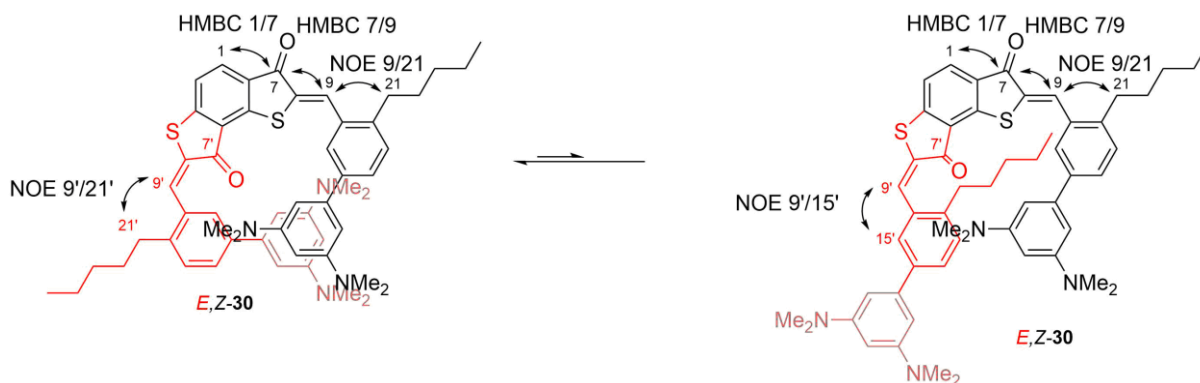


Abbildung 141: HMBC und NOESY Experimente weisen auf eine sterisch begünstigte Konformation von *E,Z*-**30** hin.

11.5 Eigenschaften von Bis-HTI **30**

11.5.1 Photoisomerisierung von Bis-HTI-**30**

Bei der Photoisomerisierung von *Z,Z*-**30** entsteht ausschließlich (>95%) *E,Z*-Isomer. Diese Selektivität ist erstaunlich, da bei nichtsymmetrischen Bis-HTIs theoretisch die *Z,E*- sowie *E,E*-Isomeren Zustände möglich sind. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben sich für *E,Z*-**30** starke Signalverschiebungen (siehe Abbildung 142). Die exakte Zuordnung der Signale wurde mittels 2D-NMR-Experimenten vorgenommen.

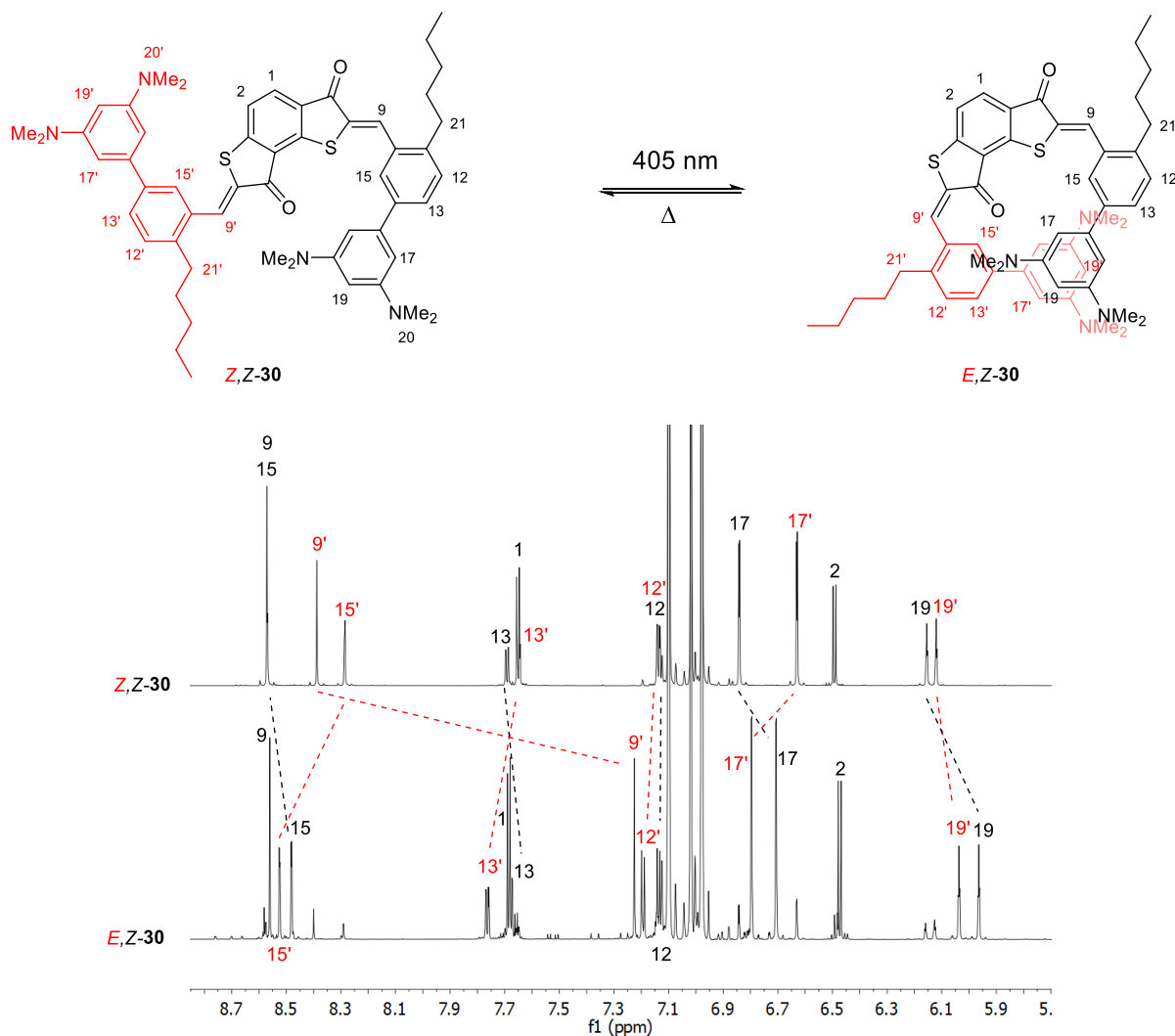


Abbildung 142: Aromatischer Teil der ^1H -NMR-Spektren der Z,Z und E,Z -Isomere des Bis-HTI **30** (Toluol- d_8 , 400 MHz, 300 K). Die Signale des oberen Spektrums gehören zum Z,Z -Isomer und die des unteren Spektrums gehören zum E,Z -Signal.

Die Protonen der terminalen Aromaten C(17/17') und C(19/19'), sowie Protonen der Stilbenaromaten C(15/15') und C(13/13') zeigen bei der Isomerisierung von Z,Z -**30** zu E,Z -**30** besonders starke Verschiebungen. Die Protonen, die zum E -konfigurierten Teil des Moleküls gehören, zeigen im Gegensatz zu den Protonen des Z -konfigurierten Teils, hauptsächlich eine Tieffeldverschiebung. Die Ausnahme bildet das Proton der Doppelbindung und das Protonenpaar C(19/19'), die eine Hochfeldverschiebung erfahren, wobei C(19') weniger stark verschoben wird. Diese Effekte sind auf starke Wechselwirkungen der beiden Aromaten über die korrespondierenden Ringströme zu erklären.

In einem NMR-Röhrchen wurde eine 0,55 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol- d_8 angesetzt. Um herauszufinden, ob die Lösung bereits E,Z -Isomer beinhaltet, wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde die Probe mit Licht der Wellenlänge 420 nm

bestrahlt, um *E,Z*-Isomer zu erzeugen. Anschließend wurde erneut ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Die neuen Signale des *E,Z*-Isomers wurden integriert und mit der Intensität der Signale des restlichen *Z,Z*-Isomers verglichen. Um die Isomerenverteilung am PSS zu ermitteln, wurde die Probe so lange bestrahlt, bis keine weitere Änderung des Isomerenverhältnisses beobachtet wurde. Die *E,Z* zu *Z,Z* Photoisomerisierung startet am PSS der nach der *Z,Z* zu *E,Z* Photoisomerisierung beobachtet wurde und zeigte mit 505 nm die beste Umsetzung. Wieder wurden die Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren genutzt, um das Isomerenverhältnis der Lösung zu bestimmen. In Tabelle 33 sind die Isomerenverhältnisse von Bis-HTI-**30** am PSS bei verschiedenen Wellenlängen zusammengefasst. Die Photoisomerisierung von *Z,Z* zu *E,Z* ist mit 94% *E,Z* Ausbeute hochselektiv und äußerst effektiv.

Tabelle 33: Isomerenverteilung an den PSSs von Bis-HTI **30**, die nach Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen erreicht werden. Für die Experimente mit 420 und 505 nm wurde eine 0,55 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol- d_8 bei 27 °C verwendet. Für die Wellenlängen 515 – 590 nm wurde eine 2 mM Lösung verwendet. Die Bestrahlungsdauern, die für das Erreichen des PSS benötigt wurden, sind ebenfalls angegeben.

| | % <i>E,Z</i> -Isomer | % <i>Z,Z</i> -Isomer |
|-------------------|----------------------|----------------------|
| (420 nm, 60 min) | 94 | 6 |
| (505 nm, 240 min) | 70 | 30 |
| (515 nm, 60 min) | 60 | 40 |
| (530 nm, 60 min) | 61 | 39 |
| (565 nm, 120 min) | 66 | 34 |
| (590 nm, 60 min) | 64 | 36 |

Eine vollständige Isomerisierung des *E,Z*-Zustands von Bis-HTI **30** in den thermodynamisch stabilsten *Z,Z*-Zustand wurde durch Heizen einer Lösung von *E,Z*-**30** in Toluol- d_8 beobachtet. Dazu wurde eine 0,55 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol- d_8 in einem NMR-Röhrchen hergestellt. Die Probe wurde mit Licht der Wellenlänge 420 nm bis zum PSS bestrahlt. Nachdem das NMR-Röhrchen 24 h auf 110 °C erhitzt worden war, wurde >90% *Z,Z*-Isomer beobachtet. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und zeigte eine leichte Zersetzung von Bis-HTI **30** aufgrund abnehmender Signalintensitäten. (siehe Abbildung 143).

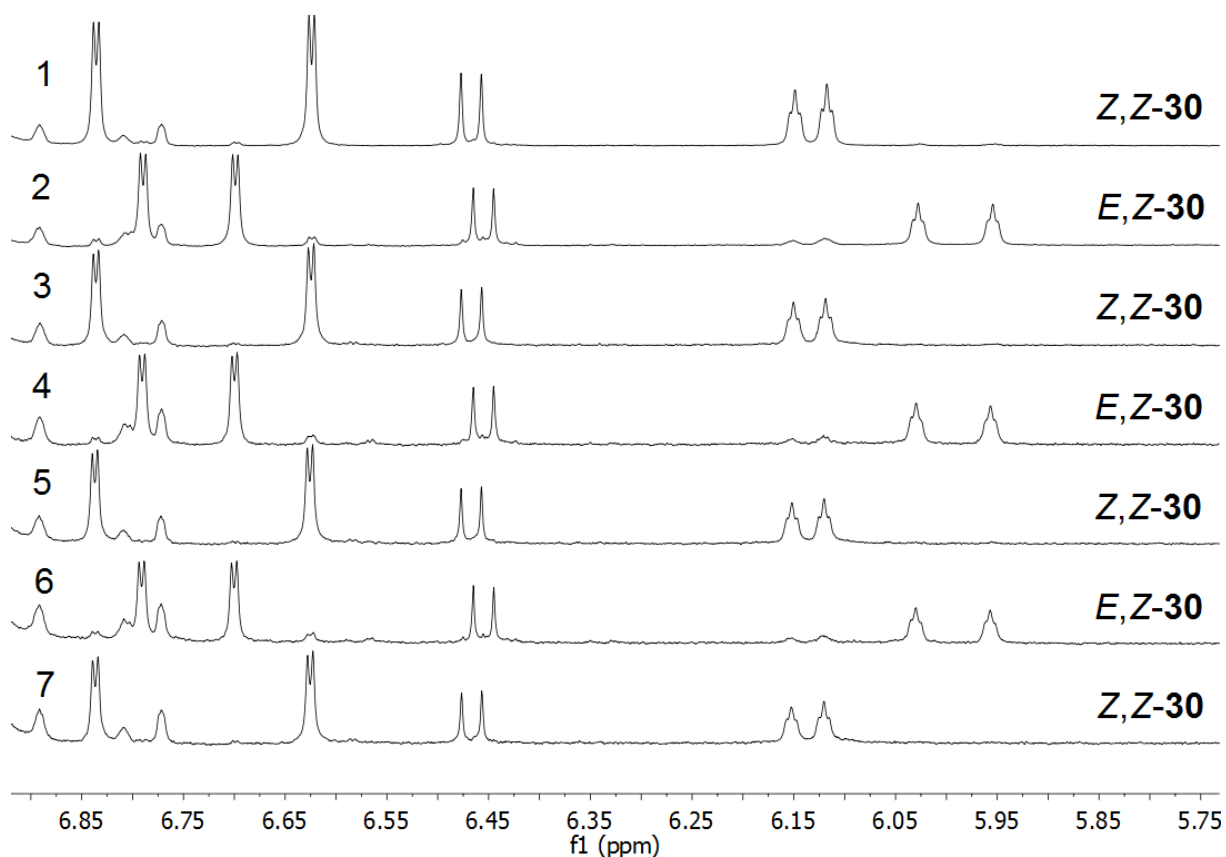


Abbildung 143: Ausschnitt des aromatischen Teils des ^1H -NMR-Spektrums von Bis-HTI **30**. (400 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C). Spektrum 1 zeigt reines **Z,Z-30**. Nach Bestrahlung mit 420 nm wird hauptsächlich **E,Z-30** gebildet (Spektrum 2). Nach 24 h Heizen bei 110 °C wird quantitativ **Z,Z-30** zurückgewonnen (Spektrum 3). Spektren 4-6 zeigen die Wiederholung des Schaltvorgangs von Pinzette **30**.

11.5.2 Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von **Z,Z-30**

Für die Verwendung von Bis-HTI **30** als molekulare Pinzette war es zunächst wichtig zu wissen, ob und wie selektiv eine **Z,Z** zu **E,Z**-Isomerisierung durchgeführt werden kann. Dazu wurde der Extinktionskoeffizient von **Z,Z-30** bestimmt, um dann das Molekül durch Bestrahlung im entsprechenden Absorptionsbereich zu isomerisieren. Eine 0,55 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol- d_8 wurde hergestellt. 20 μL dieser Lösung wurden zu 3 mL Toluol gegeben (z.B. für eine Endkonzentration von $3,6 \cdot 10^{-3}$ mM in Toluol) und ein Absorptionsspektrum wurde gemessen. Der Extinktionskoeffizient wurde über das Absorptionsspektrum mit dem Lambert–Beer'schen Gesetz berechnet (siehe Abbildung 144).

11.5.3 Bestimmung des Extinktionskoeffizienten *E,Z-30*

Der Extinktionskoeffizient von reinem *E,Z-30* konnte nicht direkt bestimmt werden, da das *E,Z*-Isomer durch Photoisomerisierung nicht zu 100% gebildet wird. Daher wurde der Extinktionskoeffizient berechnet, indem von einem Absorptionsspektrum einer Mischung aus *Z,Z-30* und *E,Z-30* das Absorptionsspektrum von reinem *Z,Z-30* subtrahiert wurde. Dazu wurde eine 0,55 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol-*d*₈ hergestellt. 20 µL dieser Lösung wurden zu 3 mL Toluol gegeben (z.B. für eine Endkonzentration von $3,6 \cdot 10^{-3}$ mM in Toluol) und ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Die 0,55 mM Lösung wurde in einem NMR-Röhrchen bei 420 nm bestrahlt bis 90% von *E,Z-30* beobachtet wurden, was durch Integration der korrespondierenden Signale der beiden Isomere im ¹H-NMR-Spektrum geschah. 20 µL dieser Lösung, die die Isomere *E,Z-30* und *Z,Z-30* enthält, wurden auf 3 mL Toluol gegeben. Somit wurde eine Konzentration von $3,2 \cdot 10^{-3}$ mM beider Isomere erreicht und erneut ein Absorptionsspektrum der Mischung aufgenommen. Durch Subtraktion des *Z,Z-30* Spektrums, das mit dem Prozentsatz des verbliebenen *Z,Z-30* nach Bestrahlung gewichtet wurde, vom Mischspektrum nach der Bestrahlung ergab nach Formel 1 das Absorptionsspektrum des reinen *E,Z-30* Isomers. Mit dem Lambert–Beer'schen Gesetz wurde der Extinktionskoeffizient von *E,Z-30* bestimmt (siehe Abbildung 144).

$$Abs(E, Z) = Abs(Mix) - Abs(Z, Z) \cdot F \quad (\text{Formel 1})$$

Mit dem Korrekturfaktor (*F*) wird der Prozentsatz des verbliebenen *Z,Z-30* nach Bestrahlung berücksichtigt. *F* wird in Gleichung 2 wie folgt beschrieben:

$$F = \frac{\% Z,Z\text{-Isomer}}{100 \%} \quad (\text{Formel 2})$$

Wobei: % *Z,Z*-Isomer = den Prozentsatz des nach Bestrahlung verbliebenen *Z,Z*-Isomers darstellt, der über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt wird.

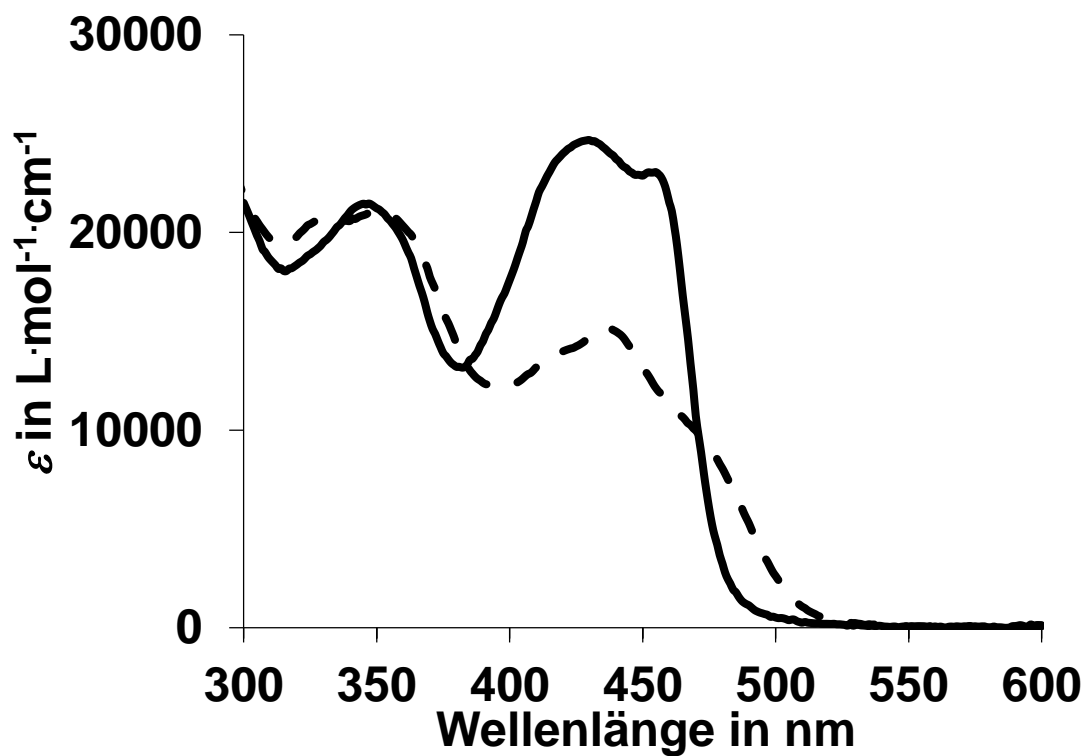


Abbildung 144: Extinktionsspektren von für *Z,Z*-**30** (durchgezogene Linie) und *E,Z*-**30** (gestrichelte Linie) in Toluol.

Die Photoisomerisierung des Bis-HTI **30** in Toluol-*d*₈ ist sehr selektiv, so dass nur die Entstehung von *E,Z*-**30** beobachtet werden konnte. Daher werden isosbestische Punkte bei der photochemischen Isomerisierung von *Z,Z*-**30** in *E,Z*-**30** beobachtet (siehe Abbildung 145).

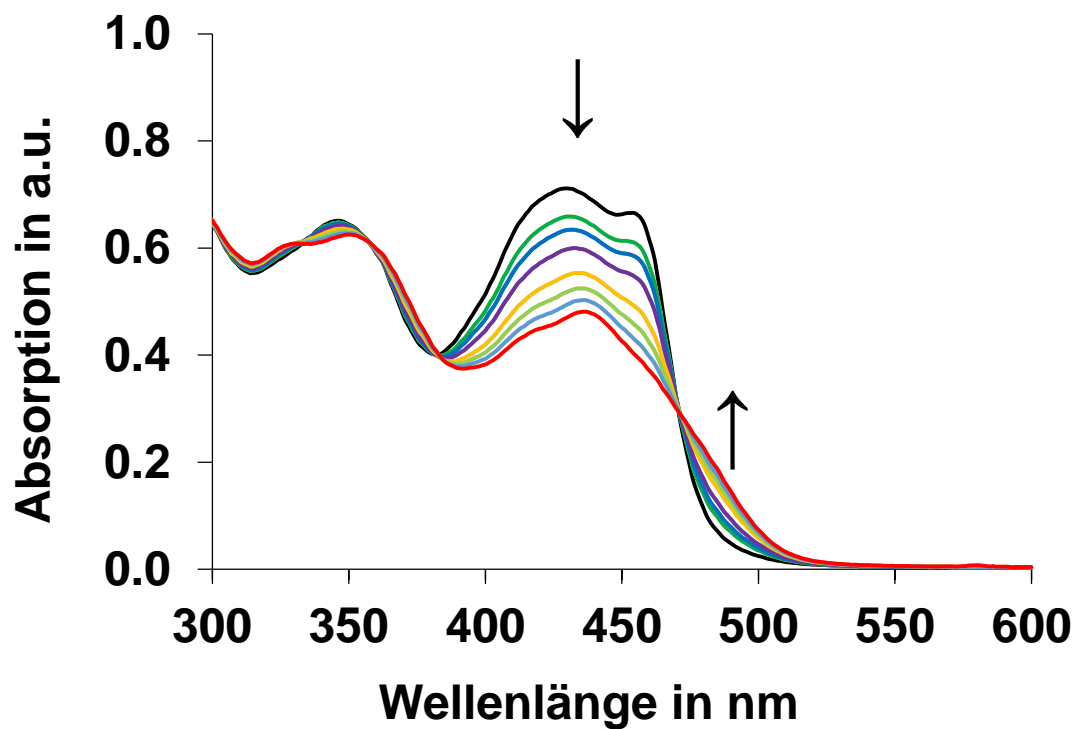


Abbildung 145: Änderungen der Absorption von Bis-HTI **30** ($c = 3,6 \cdot 10^{-3}$ mM in Toluol) während der photochemischen *Z,Z* nach *E,Z* Isomerisierung bei 23 °C. Zu- und Abnahme der Absorption sind mit schwarzen Pfeilen signalisiert. Isosbestische Punkte werden bei den Wellenlängen 334 nm, 358 nm, 384 nm und 471 nm beobachtet.

11.5.4 Thermische Stabilität von *E,Z*-30

Eine 0,55 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol-*d*₈ wurde in einem NMR-Röhrchen hergestellt. Die Probe wurde mit Licht der Wellenlänge 420 nm bis zum PSS bestrahlt. Das NMR-Röhrchen wurde auf 60 °C erhitzt und der Prozentsatz an *E,Z*-Isomer über ¹H-NMR-Spektroskopie in 30 min Intervallen bei dieser Temperatur bestimmt. Die thermische *E,Z* nach *Z,Z*-Isomerisierung ist eine unimolekulare Reaktion erster Ordnung (Formel 3).

$$-\frac{d[\textit{E,Z Isomer}]}{dt} = k[\textit{E,Z Isomer}] \quad (\text{Formel 3})$$

Die Geschwindigkeitskonstante *k* erhält man, wenn $\ln([\textit{E,Z-Isomer}]_0/([\textit{E,Z-Isomer}]))$ gegen die Zeit *t* (in s) aufgetragen wird. $[\textit{E,Z isomer}]_0$ ist dabei die Konzentration des *E,Z*-Isomers zu Beginn der Messung. Die Steigung *m* des linearen Graphens ergibt *k*.

$$k = \frac{\ln\left(\frac{[\textit{E,Z Isomer}]_0}{[\textit{E,Z Isomer}]}\right)}{t} \quad (\text{Formel 4})$$

Daraus folgt: $\ln\left(\frac{[\textit{E,Z Isomer}]_0}{[\textit{E,Z Isomer}]}\right) = kt$ (Formel 5)

Die Aktivierungsenergie ΔG^* für die thermische Isomerisierung von *E,Z* nach *Z,Z* kann die Geschwindigkeitskonstante *k* der Reaktion über die Eyring-Gleichung berechnet werden:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (\text{Formel 6})$$

mit k_B = Boltzmann Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)

T = Temperatur in K

h = Planck'sches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

k = Geschwindigkeitskonstante

Nach Umformen der Gleichung (5) und Einsetzen der Zahlenwerte der Konstanten ergibt sich für ΔG^* :

$$\Delta G \text{ (in J mol}^{-1}\text{)} = 8,314 \cdot T \cdot \left[23,760 + \ln\left(\frac{T}{k}\right)\right] \quad (\text{Formel 7})$$

Für Bis-HTI **30** wurde eine Steigung $m = 0,00000236$ mit einer Geschwindigkeitskonstante $k = 2,360 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bei einer Temperatur von 333,3 K (siehe Abbildung 146) berechnet. Mit dieser

Geschwindigkeitskonstante ergibt sich nach Gleichung (7) für ΔG^* (thermal *E,Z/Z,Z*-Isom.) ein Wert von 28,15 kcal·mol⁻¹.

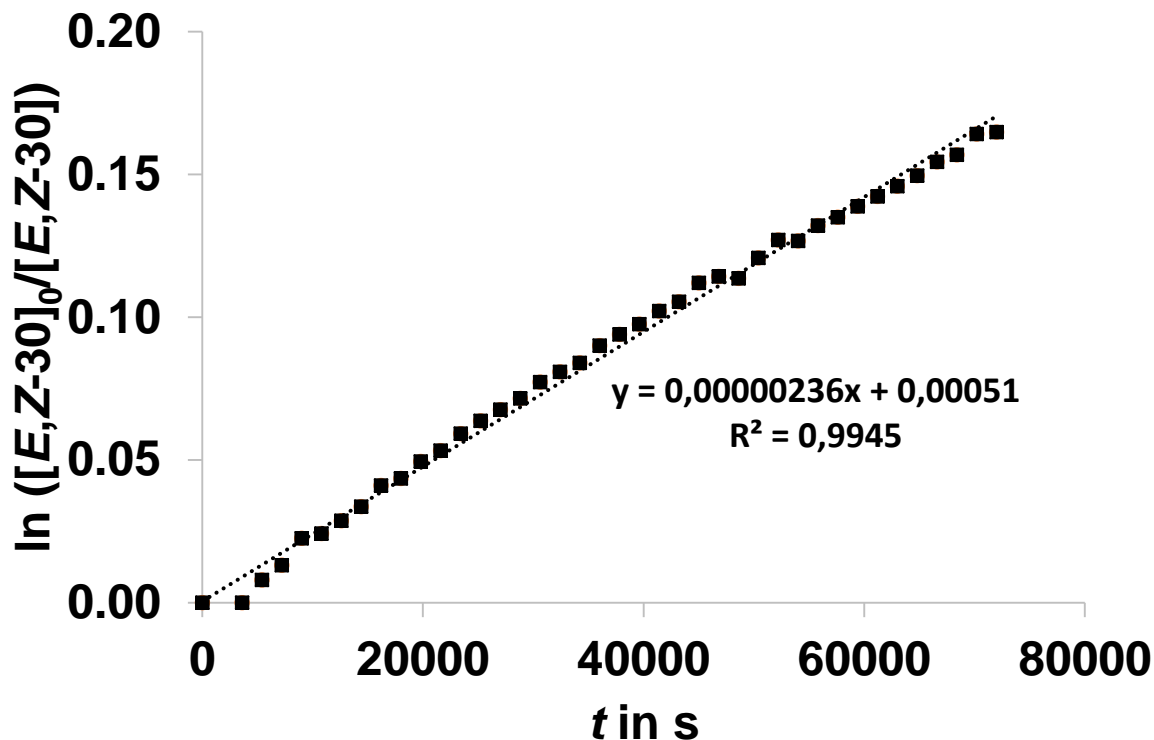


Abbildung 146: Für die thermische Isomerisierung von *E,Z-30* nach *Z,Z-30* in Toluol-*d*₈ bei 60 °C ergibt sich eine Kinetik erster Ordnung. Die Steigung *m* der linearen Auftragung ergibt $k = 2,360 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

12 Röntgenkristallstrukturanalyse der Biphenyle **37** und **38**

Von den Biphenylen **37** und **38** wurden Kristalle erhalten, so dass Strukturdaten mittels einer Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden konnte. Mit diesen Ergebnissen war es möglich das unterschiedliche Bindungsverhalten bei der Interkalation mit **30** zu verstehen. In Abbildung 147 sind die erhaltenen Strukturen gezeigt. Der Torsionswinkel an der zentralen Einfachbindung ist in der Abbildung für das jeweilige Biphenyl angegeben.

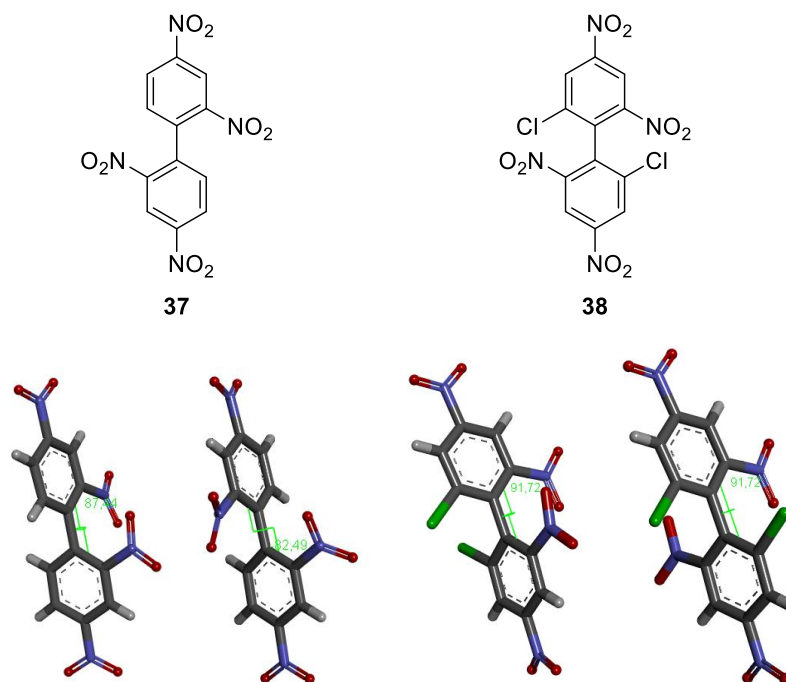


Abbildung 147: Röntgenkristallstrukturen von 2,2',4,4'-Tetranitro-1,1'-biphenyl (**37**) und 2,2'-Dichloro-4,4',6,6'-tetranitro-1,1'-biphenyl (**38**). Es wurden Diederwinkel von 82,5° und 87,4° für **37** und 91,7° für **38** gemessen.

Biphenyl **37** zeigt einen Torsionswinkel zwischen 82,5° und 87,4°, Biphenyl **38** einen Torsionswinkel von 91,7°. Für die Torsionswinkel ergibt sich im Kristall nur ein geringer Unterschied, obwohl in Biphenyl **38** ein zusätzlicher Chlorsubstituent in der *ortho*-Position zur Biphenylachse vorhanden ist. Dadurch sollte es zu einer verstärkten sterischen Abstoßung zwischen der Nitrogruppe bzw. dem Chloratom des einen aromatischen Ringes mit der Nitrogruppe bzw. dem Chloratom des benachbarten aromatischen Ringes kommen. Biphenyl **37** besitzt jeweils eine Nitrogruppe und ein Proton in den *ortho*-Positionen. Die Bindungslängen zwischen den Ringen der beiden Biphenyle weichen nur geringfügig voneinander ab. Die Länge der Einfachbindung beträgt bei **37** 1,497 Å und bei **38** 1,494 Å. Diese Werte sind im Vergleich mit unsubstituiertem Biphenyl, dessen zentrale Einfachbindung 1,404 Å lang ist, größer. Offensichtlich wird aufgrund der sterischen Abstoßung der *ortho*-Gruppen die Bindungslänge in **37** und **38** größer. Wie beschrieben sind die Diederwinkel der beiden Verbindungen in den Kristallen von **37** und **38** ähnlich groß. Daraus können jedoch nur bedingt Rückschlüsse auf die Konformation in Lösung gezogen werden. Zusätzlich zeigte sich bei Trennversuchen auf der chiralen HPLC, dass nur Biphenyl **38** bei Raumtemperatur thermisch stabil gegenüber einer Racemisierung ist. Der zusätzliche Chlorsubstituent führt hier also zu einer signifikanten Erhöhung der Stabilität der beiden Atropisomere.

11 Bindungsstudien

13.1 Auswahl eines Gastmoleküls für Bis-HTI-30

Mit dem „geschlossenen“ *E,Z*-Isomer der Pinzette **30** sollte es möglich sein durch polare aromatische Wechselwirkungen Moleküle mit elektronenarmen π -Systemen wie entsprechend substituierte Aromaten und Chinone zu interkalieren. Um eine Auswahl an geeigneten Gastmolekülen zu treffen wurden zunächst mehrere elektronenarme Moleküle auf deren Löslichkeit in deuteriertem Toluol geprüft. Aus dieser Auswahl ließen sich nur die Aromaten 2,2',4,4'-Tetranitro-1,1'-biphenyl (TNBP), TCNB und das Quinon Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) in ausreichender Menge vollständig lösen. Die Bindungsstudien mit TCNQ wurden zusammen mit *Julius Neß* und *Edgar Uhl* durchgeführt. Des Weiteren wurde untersucht welches dieser Gastmoleküle die stärkste Wechselwirkung mit dem Bis-HTI **30** aufweist. Ein idealer Gast sollte mit dem *Z,Z*-Isomer eine möglichst geringe bis gar keine Wechselwirkung zeigen und entsprechend mit dem *E,Z*-Isomer eine möglichst starke. Für einen qualitativen Nachweis der Wechselwirkung wurde die chemische Verschiebung der Protonen an den terminalen Aromaten des Bis-HTI **30** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum betrachtet (siehe Tabelle 34).

Tabelle 34 Chemische Verschiebung (δ in ppm) für ausgewählte Protonen an den terminalen Aromaten von *Z,Z*-**30** und *E,Z*-**30**.

| Isomer | H-C(17) | H-C(17') | H-C(19) | H-C(19') |
|------------|---------|----------|---------|----------|
| <i>Z,Z</i> | 6,71 | 6,80 | 5,96 | 6,04 |
| <i>E,Z</i> | 6,84 | 6,63 | 6,17 | 6,13 |

Die terminalen Aromaten des Bis-HTI-**30** sind durch die Dimethylamin-Substituenten besonders elektronenreich und können daher mit einem elektronenarmen π -System wechselwirken. Durch die räumliche Nähe der π -Systeme zwischen Wirt und Gast werden die Protonen an den Kohlenstoffatomen C17, C17', C19 und C19' magnetisch besonders stark beeinflusst und es ändert sich ihre chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Es wurden 0,5 mM Wirt-Gast-Lösungen in deuteriertem Toluol im Verhältnis 1:1 angesetzt und zuerst als *Z,Z*-Wirt-Gastkomplex mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gemessen, siehe Abbildung 148.

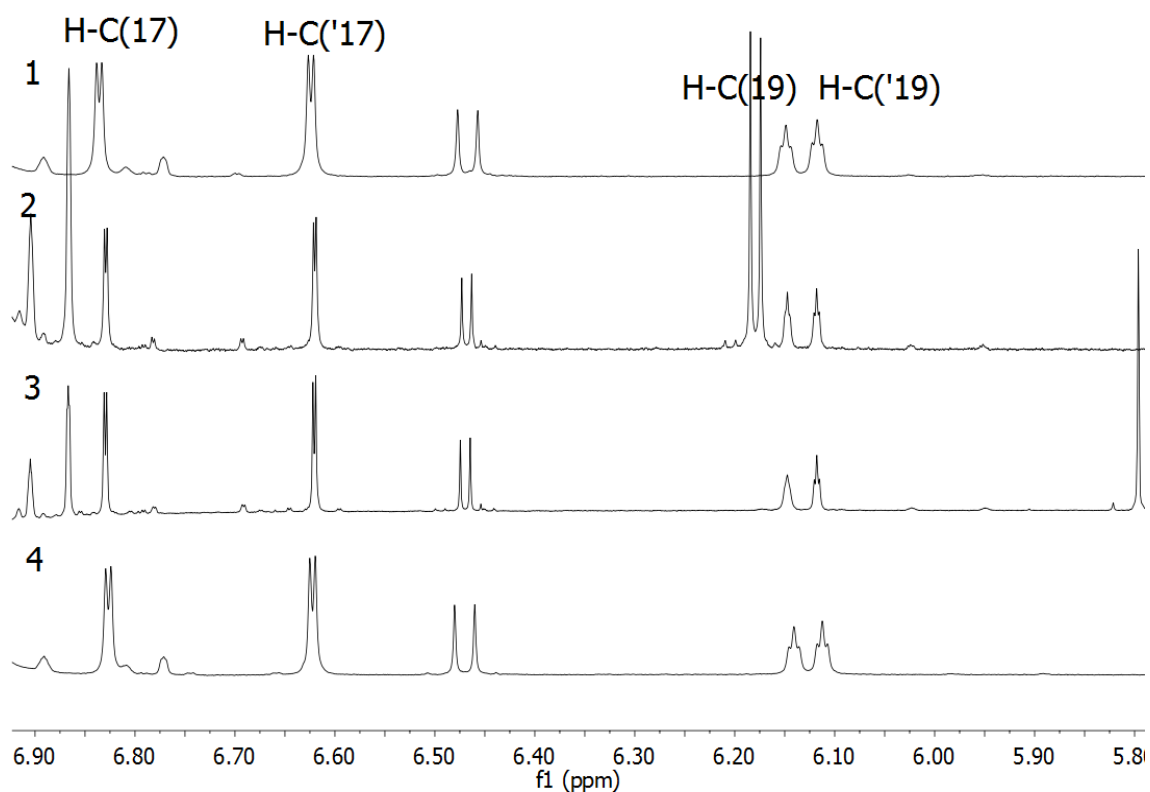
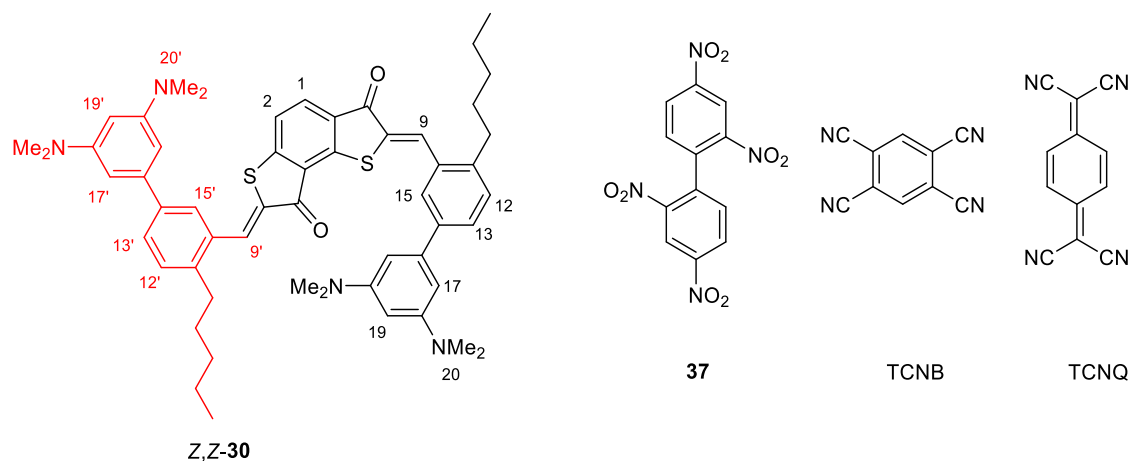


Abbildung 148: $^1\text{H-NMR}$ Spektren einer Lösung, die 0,5 mM **Z,Z-30** und 0,5 mM Gast enthält (400 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C); Spektrum 1: **Z,Z-30** ohne Gast; Spektrum 2: **Z,Z-30** mit **37**; Spektrum 3: **Z,Z-30** mit TCNB; Spektrum 4: **Z,Z-30** mit TCNQ. Ausgewählte Protonen der terminalen Aromaten wurden mit 17 und 19 bzw. 17' und 19' gekennzeichnet.

Daraufhin wurden die entsprechenden Lösungen mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt und als *E,Z*-Wirt-Gast-Komplex ein weiteres Mal gemessen, zu sehen in Abbildung 149.

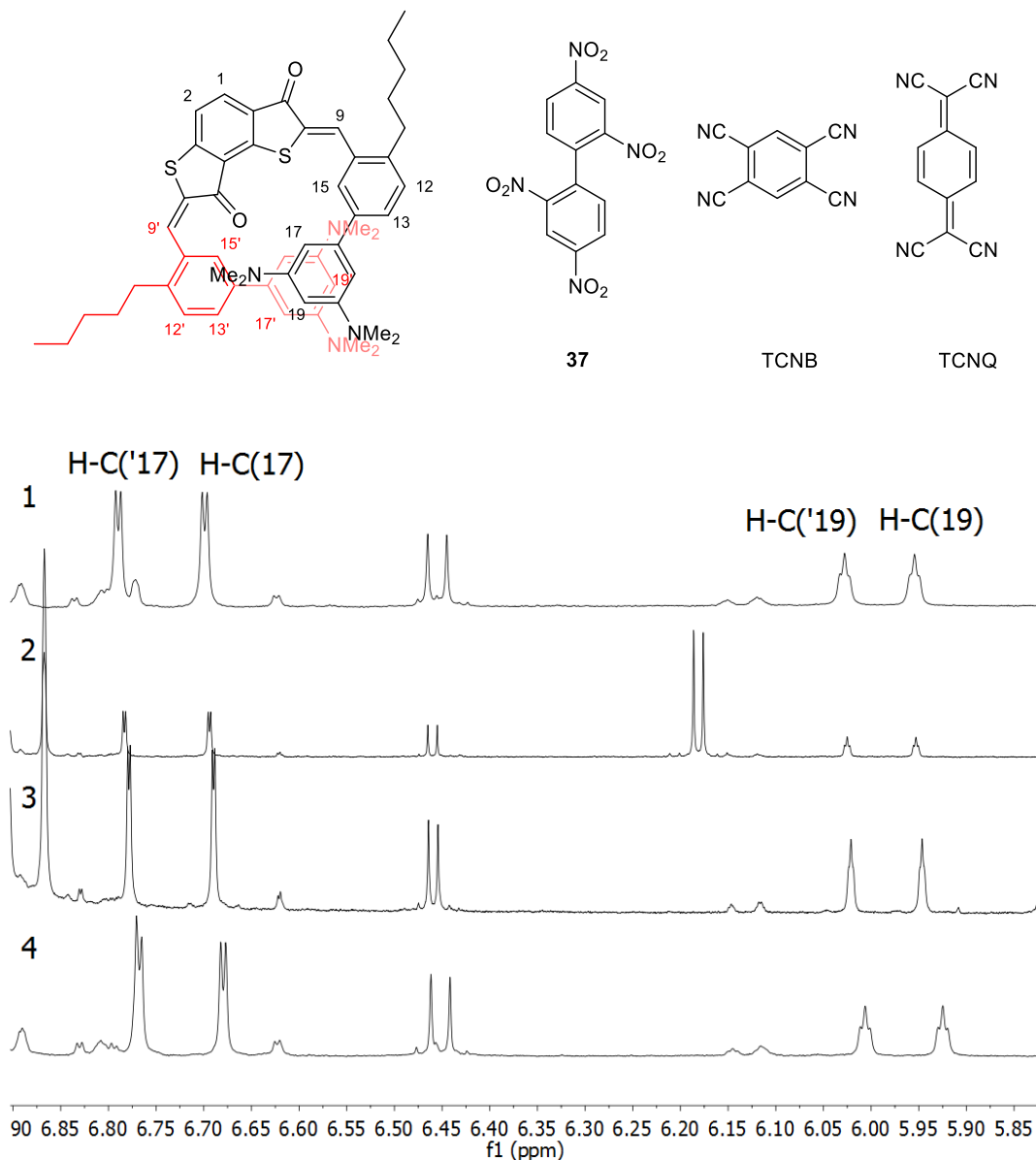


Abbildung 149 $^1\text{H-NMR}$ Spektren einer Lösung, die 0,5 mM *E,Z*-**30** und 0,5 mM Gast enthält (400 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C); Spektrum 1: *E,Z*-**30** ohne Gast; Spektrum 2: *E,Z*-**30** mit **37**; Spektrum 3: *E,Z*-**30** mit TCNB; Spektrum 4: *E,Z*-**30** mit TCNQ. Ausgewählte Protonen der terminalen Aromaten wurden mit 17 und 19 bzw. 17' und 19' gekennzeichnet.

Betrachtet wurden dabei die ausgewählten Protonen und die Differenz ihrer chemischen Verschiebung im Vergleich zum Bis-HTI-Molekül **30** ohne Gast. In Tabelle 35 sind die Differenzen der chemischen Verschiebungen der terminalen Protonen von *Z,Z*-**30** mit und ohne Gast dargestellt. Für den „offenen“ Zustand der molekularen Pinzette Bis-HTI-**30** sind möglichst niedrige Verschiebungen gewünscht. Aus der Tabelle lässt sich erkennen, dass jeweils die Protonenpaare H-C(17) und H-C(19) für alle getesteten Gäste die deutlichsten

Verschiebungen zeigen. TCNQ zeigt für alle vier beobachteten Protonen die stärksten Verschiebungen.

Tabelle 35 Änderung der $^1\text{H-NMR}$ Verschiebung ($\Delta\delta = \delta(\text{Z,Z-30} - \text{Z,Z-30-Gast}$ in ppm) der terminalen aromatischen Protonen des *Z,Z*-Bis-HTI **30** durch Komplexbildung mit entsprechendem Gastmolekül im Verhältnis 1:1 in Toluol- d_8 bei 298 K.

| Gast | H-C(17) | H-C(17') | H-C(19) | H-C(19') |
|-----------|---------|----------|---------|----------|
| 37 | 0,0023 | 0,0013 | 0,0057 | 0,0016 |
| TCNB | 0,0020 | 0,0008 | 0,0057 | 0,0017 |
| TCNQ | 0,0034 | 0,0014 | 0,0058 | 0,0026 |

In Tabelle 36 sind die Differenzen der chemischen Verschiebungen der terminalen Protonen von *E,Z*-**30** mit und ohne Gast dargestellt. Für den „geschlossenen“ Zustand der molekularen Pinzette Bis-HTI-**30** sind möglichst große Verschiebungen gewünscht. TCNB für alle vier Protonen stärkere Verschiebungen als **37**. TCNQ zeigt von allen Gästen für alle vier beobachteten Protonen die stärksten Verschiebungen.

Tabelle 36 Änderung der $^1\text{H-NMR}$ Verschiebung ($\Delta\delta = \delta(\text{Z,Z-30} - \text{Z,Z-30-Gast}$ in ppm) der terminalen aromatischen Protonen des *E,Z*-Bis-HTI **30** durch Komplexbildung mit entsprechendem Gastmolekül im Verhältnis 1:1, in Toluol- d_8 bei 298 K.

| Gast | H-C(17) | H-C(17') | H-C(19) | H-C(19') |
|-----------|---------|----------|---------|----------|
| 37 | 0,0004 | 0,0002 | 0,0013 | 0,0007 |
| TCNB | 0,0028 | 0,0034 | 0,0037 | 0,0023 |
| TCNQ | 0,0106 | 0,0121 | 0,0169 | 0,0124 |

Wie in Tabelle 35 und Tabelle 36 zu sehen ist, wurde die größte relative Verschiebung, und damit die stärkste Wechselwirkung, sowohl zwischen *Z,Z*- und *E,Z*-**30** mit TCNQ als Gastmolekül erreicht. Neben der Wechselwirkung der offenen Pinzette **30** mit TCNQ, ist ein negativer Aspekt die Verbreiterung des TCNQ-Signals im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, welches sogar zum Verschwinden im Grundrauschen führen kann. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Geschwindigkeit des Austausches zwischen *E,Z*-Bis-HTI **30** und TCNQ im dynamischen Gleichgewicht in der NMR-Zeitskala liegt.

13.1.1 Bindungszyklus zwischen Pinzette **30** und TCNB

Um den Bindungszyklus zu vervollständigen, wurde versucht die deutlich bindenden Gäste TCNB und TCNQ wieder freizusetzen, was mit einer vollständigen Isomerisierung vom „geschlossenen“ *E,Z*-**30** in den thermodynamisch stabilsten, „offenen“ *Z,Z*-Zustand durch Hitzeeinwirkung versucht wurde. Dazu wurde eine 0,55 mM Lösung von Bis-HTI **30** mit 0,55 mM TCNB in Toluol-*d*₈ in einem NMR-Röhrchen hergestellt. Die Probe wurde mit Licht der Wellenlänge 420 nm bis zum PSS bestrahlt, was über ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Nachdem die Lösung 24 h auf 110 °C erhitzt worden war, konnten >90% *Z,Z*-Isomer beobachtet werden. Bei diesem Vorgang wurde keine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses Pinzette **30** zu Gast TCNB oder eine Abnahme der Gesamtkonzentration beobachtet (siehe Abbildung 150).

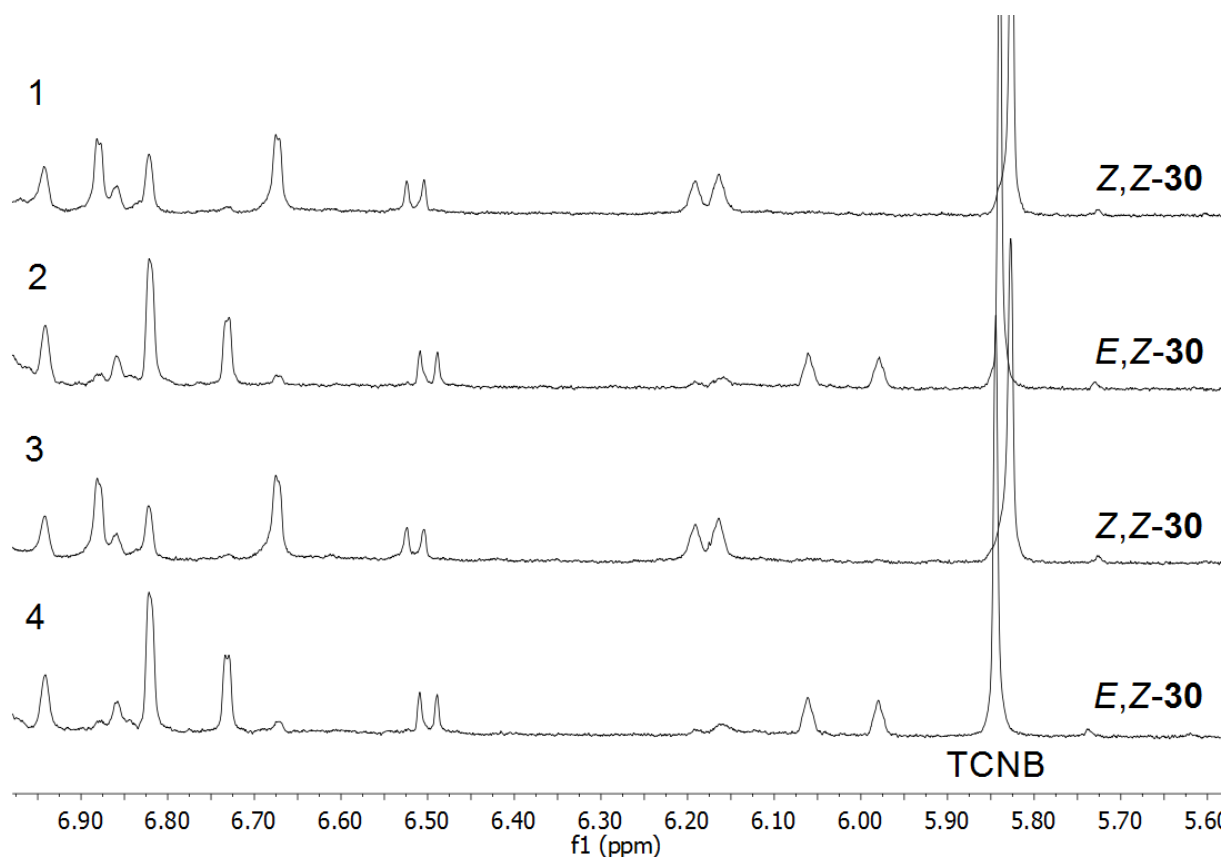


Abbildung 150: Ausschnitte des aromatischen Teils der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Pinzette **30** (400 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C). Spektrum 1 zeigt *Z,Z*-**30** zusammen mit TCNB im Verhältnis 1:1. Nach Bestrahlung mit 420 nm wird hauptsächlich *E,Z*-**30** gebildet (Spektrum 2). Nach 24 h Heizen bei 110 °C werden >90% *Z,Z*-**30** zurückgewonnen (Spektrum 3). In Spektrum 4 sind die chemischen Verschiebungen der Protonensignale des terminalen Aromaten von *E,Z*-**30** im Vergleich zu Spektrum 2 gleich geblieben.

13.1.2 Bindungszyklus zwischen Pinzette **30** und TCNQ

Es wurde versucht eine vollständige Isomerisierung des *E,Z*-Zustands von Bis-HTI **30** in den thermodynamisch stabilsten *Z,Z*-Zustand durch Hitzeeinwirkung in Gegenwart von TCNQ zu erzielen. Dazu wurde eine 0,55 mM Lösung von Bis-HTI **30** mit 0,55 mM TCNQ in Toluol- d_8 in einem NMR-Röhrchen hergestellt.

Die Probe wurde mit Licht der Wellenlänge 420 nm bis zum PSS bestrahlt, was über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet wurde. Nachdem die Lösung 24 h auf 110 °C erhitzt worden war, konnten >90% *Z,Z*-Isomer beobachtet werden. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, ohne dass die Konzentration von Pinzette **30** nachweisbar abnahm (siehe Abbildung 151).

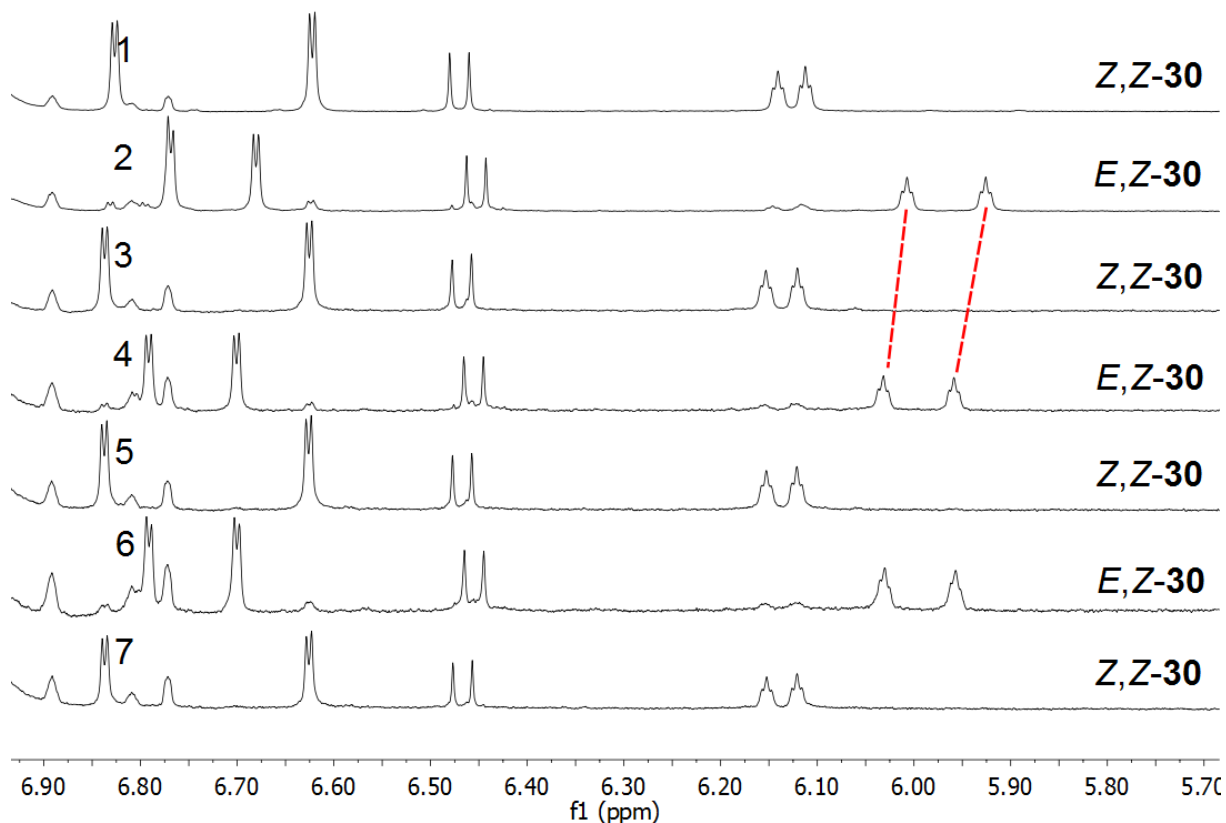


Abbildung 151: Ausschnitte des aromatischen Teils der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Pinzette **30** (400 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C). Spektrum 1 zeigt Z,Z -**30** zusammen mit TCNQ. Nach Bestrahlung mit 420 nm wird hauptsächlich E,Z -**30** gebildet (Spektrum 2). Nach 24 h Heizen bei 110 °C wird quantitativ Z,Z -**30** zurückgewonnen (Spektrum 3). In Spektrum 4 ist zu erkennen, dass Protonensignale des terminalen Aromaten von E,Z -**30** im Vergleich zu Spektrum 2 tieffeldverschoben sind.

Jedoch war eine Änderung der chemischen Verschiebung der Protonen der Pinzette **30** in den E,Z -Zuständen beobachtet worden (vgl. Spektrum 2 und 4 in Abbildung 151). Die Verschiebung der terminalen Protonen der Pinzette **30** in Spektrum 4 durch den Gast sind exakt dieselben wie die chemischen Verschiebungen von reinem E,Z -**30** ohne Anwesenheit eines Gastes, was auf eine vollständige Entfernung von TCNQ aus der Lösung hinweist. Offensichtlich wird durch Erhitzen des Gemisches von E,Z -**30** und TCNQ letzteres aus der Lösung entfernt. Der genaue Vorgang wurde nicht weiter aufgeklärt. Damit kann jedoch TCNQ nicht mehr vom gebundenen Zustand der Pinzette E,Z -**30** freigesetzt werden.

13.1.3 Bindung zwischen Pinzette **30** und Phenylcarboxamid **40**

Phenylcarboxamid **40** besitzt als Bindestelle für Wirt-Gast-Interkalationen über polare aromatische Wechselwirkungen einen 2,4-Dinitro-6-chloridaromaten. Durch Vergleich der Spektren von *E,Z*-**30** vor und nach Zugabe des Gastmoleküls **40**, konnten keine Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden (siehe Abbildung 152).

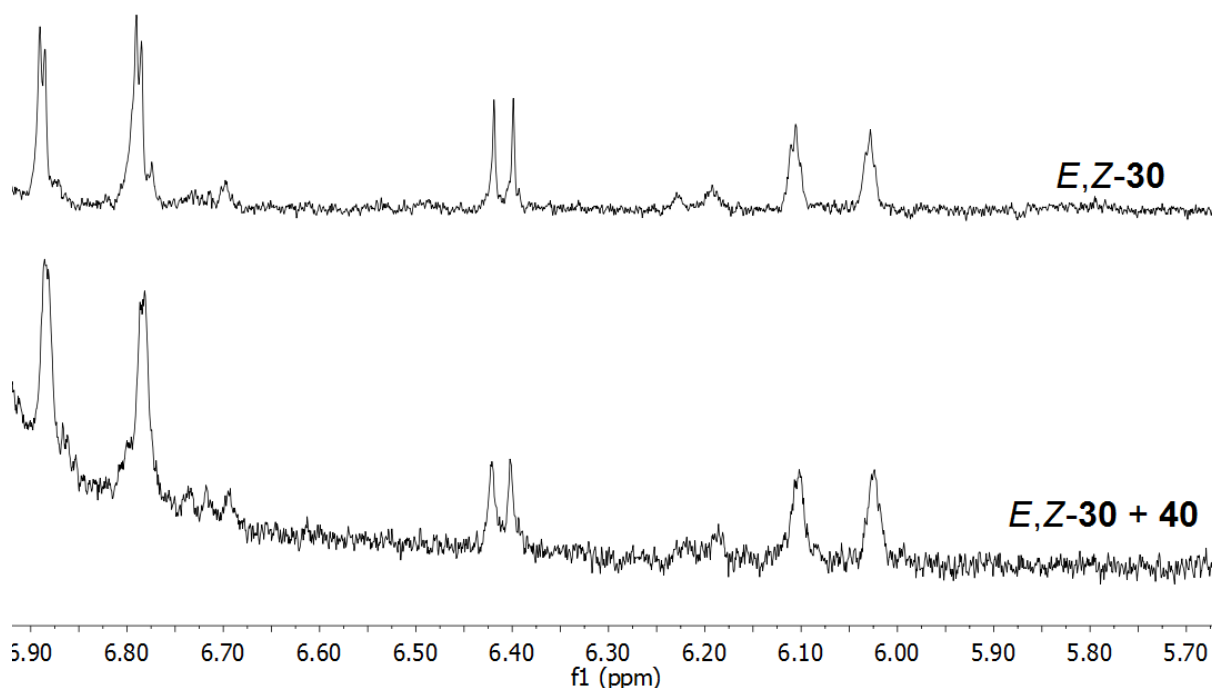


Abbildung 152: ¹H-NMR-Spektren der reinen Pinzette *E,Z*-**30** und *E,Z*-**30** mit Phenylcarboxamid **40** (400 MHz, Benzol-*d*₆, 27 °C). Es sind keine Verschiebungen der Protonensignale der Pinzette erkennbar.

13.1.4 Bindung zwischen Pinzette **31** und Biphenyl **38**

Biphenyl **38** besitzt einen 2,4-Dinitro-6-Chloridaromaten als Bindestelle für Wirt-Gast-Interkalationen über polare aromatische Wechselwirkungen. Als Wirtsmolekül wurde Bis-HTI-**31** verwendet, das die gleiche Grundstruktur wie Bis-HTI-**30** hat, aber anstatt der Pentylsubstituenten 2-Ethylbutoxysubstituenten besitzt. Die bindenden Eigenschaften des

Derivats **31** sollten vergleichbar mit Bis-HTI-**30** sein. Durch Vergleich der Spektren von *E,Z*-**31** vor und nach Zugabe des Gastmoleküls **38**, konnten keine Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. (siehe Abbildung 153).

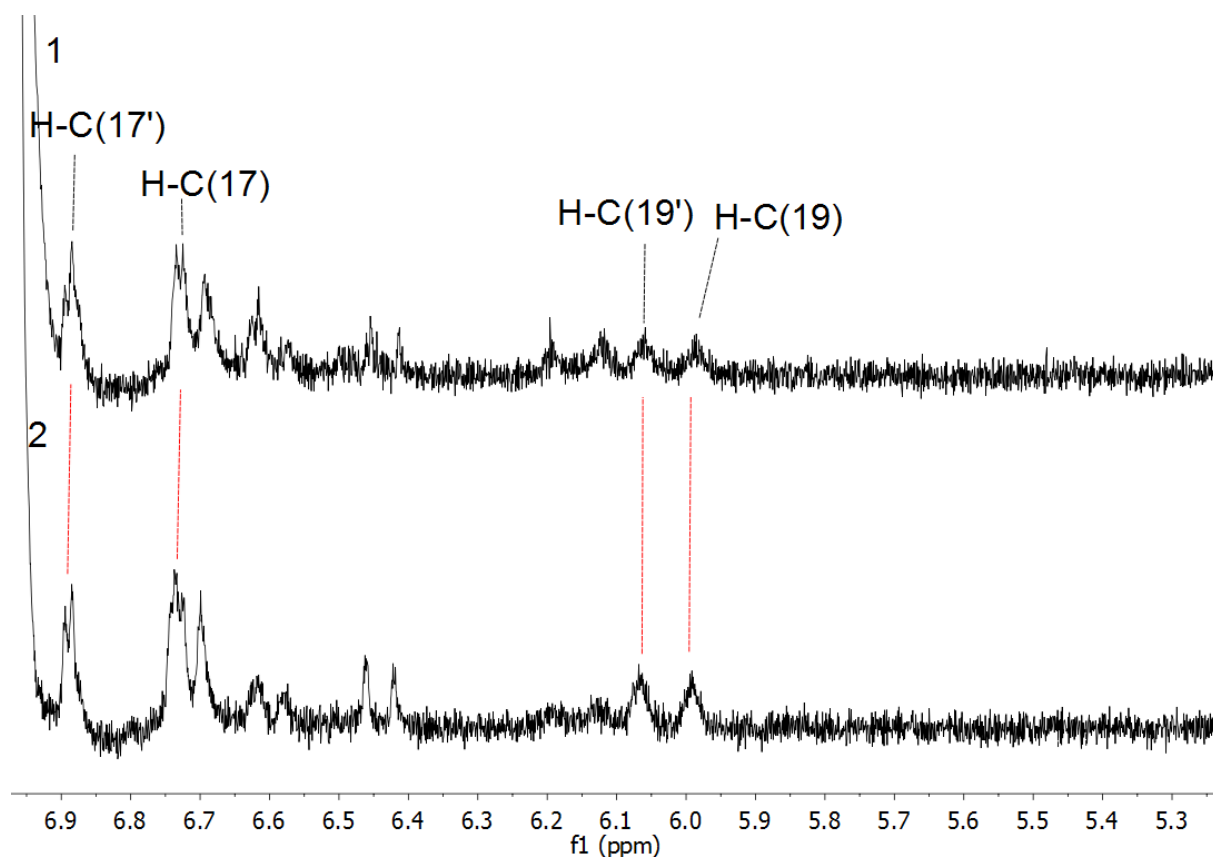


Abbildung 153: ^1H -NMR-Spektren von *E,Z*-**31** und *E,Z*-**31** mit Biphenyl **38** (200 MHz, Toluol- d_8 , 23 °C). Es sind keine Verschiebungen der Protonensignale der Pinzette erkennbar.

13.1.5 Bindungszyklus zwischen Pinzette **30** und Terphenyl **39**

Experimente zu Terphenyl **39** wurden zusammen mit *Beatrix Fischer* durchgeführt. Von Terphenyl **39** konnten über chirale HPLC zwei Enantiomere gewonnen werden, die bei Raumtemperatur stabil sind. Von den beiden getrennten Enantiomeren wurden ^1H -NMR-Spektren in Toluol- d_8 aufgenommen und verglichen. Da es sich um Enantiomere handelt, unterscheiden sich die Spektren nicht (siehe Abbildung 154)

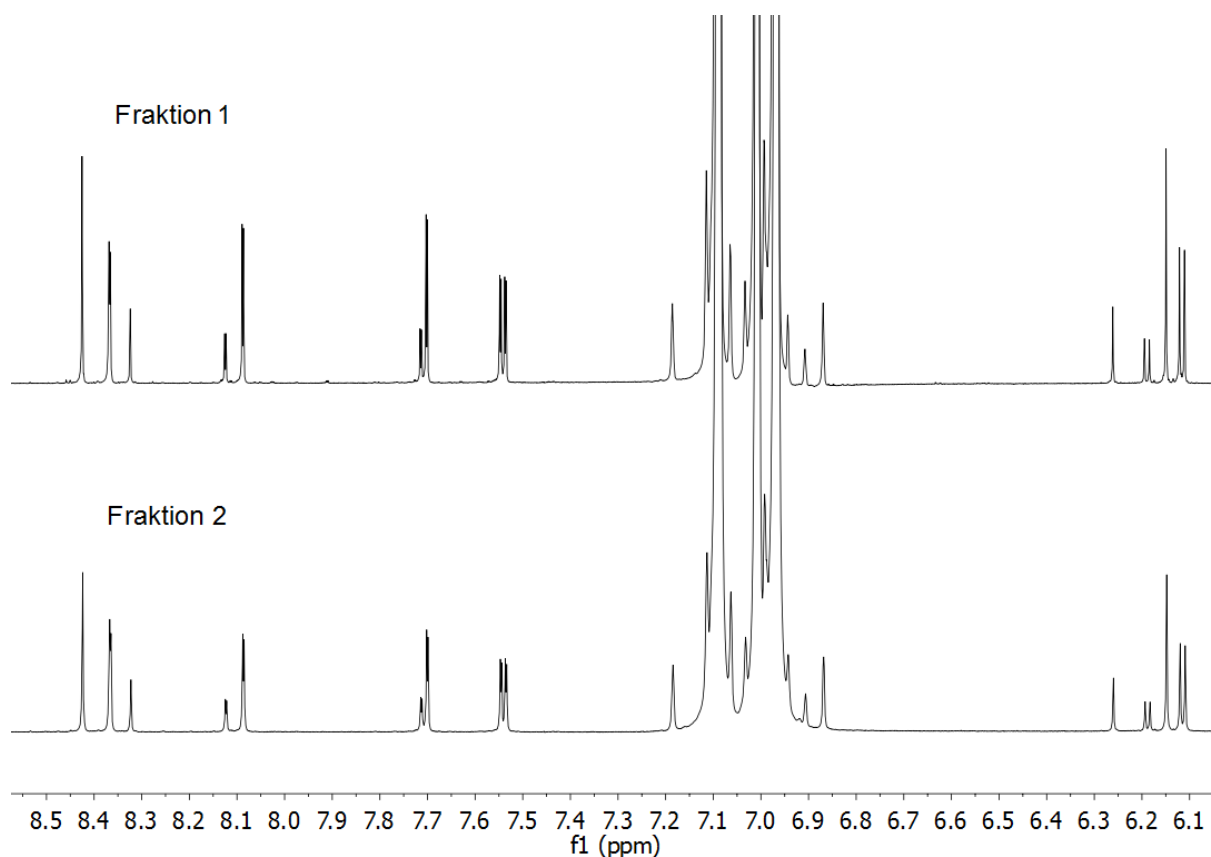
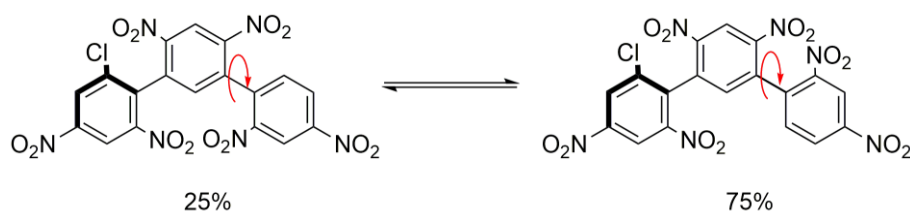


Abbildung 154: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des R_a -Enantiomer und des S_a -Enantiomer von **39** (800 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C).

In den Spektren ist zu erkennen, dass mehr Signale auftreten, als erwartet werden. Die Signale werden in einem Verhältnis von 3:1 aufgespalten. Dieses Aufspalten entsteht durch die gehinderte Rotierbarkeit um die C-C-Einfachbindung an der Bindestelle (siehe Schema 54).



Schema 54: Gehinderte Rotierbarkeit bei Raumtemperatur um die C(2)-C(13)-Einfachbindung bei Terphenyl **39** (hier R_a) führt zur Aufspaltung in zwei diastereomere Formen im Verhältnis 3:1.

Zwar konnten die Enantiomere voneinander getrennt werden, durch eine bei Raumtemperatur uneingeschränkte Rotation um die C-C-Einfachbindung entstehen zwei diastereomere Formen im Verhältnis 3:1 zu einander. Diese Diastereomere verursachen die

Aufspaltung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die durch eine chirale HPLC-Säule getrennten Enantiomere des Terphenyl **39** wurden mit E,Z -**30** komplexiert. Die Interkalation wurde durch den Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Z,Z -**30** und E,Z -**30**-Isomere vor und nach Zugabe der Enantiomere **39** untersucht. Pinzette E,Z -**30** zeigte dabei Änderungen in der chemischen Verschiebung im Vergleich zum nichtkomplexierten Zustand.

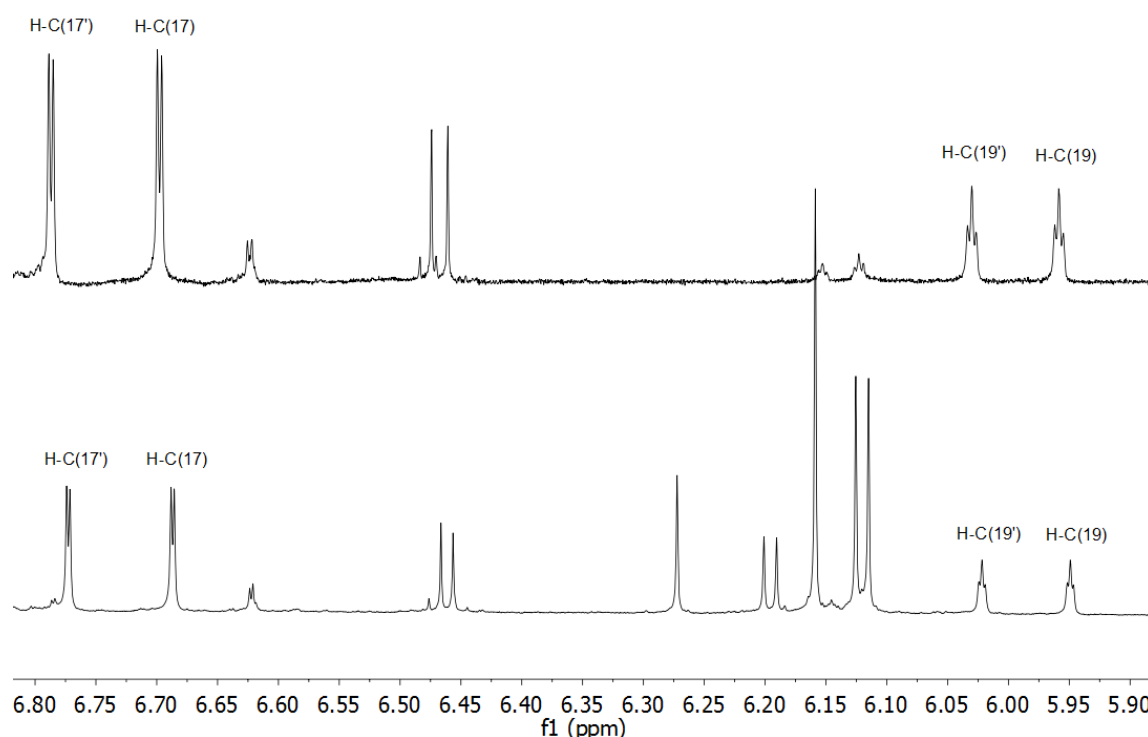


Abbildung 155: Vergleich der Spektren (800 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C) von reinem E,Z -**30** (oben) und E,Z -**30** mit **39** (unten), stellt man für die Protonenpaare H-C(17/17') und H-C(19/19') eine Hochfeldverschiebung fest ($c(E,Z\text{-}30) = 0,5 \text{ mM}$; $c(\mathbf{39}) = 5,5 \text{ mM}$).

Vergleicht man die Spektren der Pinzette E,Z -**30** mit und ohne **39**, so stellt man eine klare Verschiebung der terminalen aromatischen Protonensignale von E,Z -**30** ins Hochfeld fest. Durch die räumliche Nähe der terminalen Aromaten von E,Z -**30** und dem Terphenyl wird der Ringstrom verstärkt, was in einer stärkeren Abschirmung der Protonen resultiert. Somit ist die Verschiebung der Signale der terminalen Aromaten von E,Z -**30** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf die Interkalation der Terphenyl **39** zurückzuführen.

13.2 Bewertung der Bindungsstudien

Die Biphenyle **37** und **38**, sind elektronenarme Aromaten und könnten mit den elektronenreichen terminalen Aromaten der Pinzette polare aromatische Wechselwirkungen eingehen. Anhand der im Kristall gemessenen Torsionswinkel lässt sich die unterschiedliche Fähigkeit zur Bindung mit der Pinzette in Lösung nur bedingt erklären. Der zusätzliche Chlorsubstituent in **38** verändert den Bindungswinkel im Vergleich zu **37** kaum. Dabei ist jedoch zu beachten, dass hier von der Struktur im Kristall nicht auf die Struktur in Lösung geschlossen werden kann. Einfluss auf die Interkalation hat wahrscheinlich der größere räumliche Anspruch des Chloratoms im Vergleich zu einem Proton. Dadurch benötigt das Molekül mehr Raum als zwischen den terminalen Einheiten der Pinzette zur Verfügung steht und **38** wird nicht interkaliert. Dieser Effekt kann auch für Verbindung **40** angenommen werden. Zusätzlich besitzt Biphenyl **37** die Fähigkeit freier um die zentrale Einfachbindung zu rotieren, d.h. dessen Rotationsbarriere liegt unterhalb der von Biphenyl **38**. Dadurch kann es sich der Tasche der Pinzette anpassen. Die Interkalation von **37** in *E,Z*-**30** ist in Abbildung 156 schematisch gezeigt.

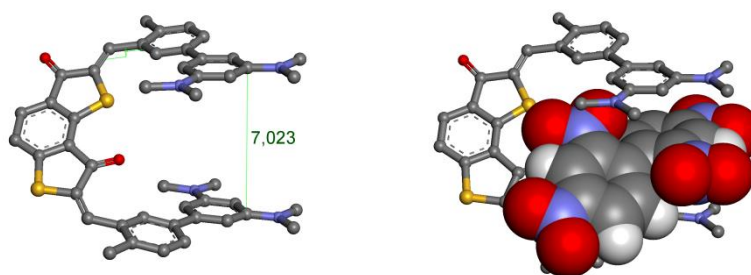


Abbildung 156:

Links: Mit molekularen Kraftfeldrechnungen lässt sich eine Struktur von *E,Z*-**30** modellieren. Für die Veranschaulichung wurden die Alkylgruppen der Pinzette in dieser Abbildung vernachlässigt. Ein Abstand von 7 Å zwischen den terminalen aromatischen Einheiten kann durch eine geringe Torsion der grün markierten Einfachbindungen erreicht werden. Rechts: Komplex aus *E,Z*-**30** und Biphenyl **37**. Biphenyl **37** interkaliert in die von der Pinzette gebildete Tasche.

Das oben genannte, theoretische Bindungsverhalten konnte für Biphenyl **37** und Terphenyl **39** durch Kernresonanzspektroskopie bestätigt werden. Durch Vergleich der Spektren von

Z,Z-bzw. *E,Z*-**30** vor und nach Zugabe der Gäste, konnte anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen bestimmter Signale eine polare aromatische Wechselwirkung nachgewiesen werden. Bei der Interkalation der Gäste fällt eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale der terminalen Aromaten von Pinzette *E,Z*-**30** auf. Grund hierfür ist eine Änderung des aromatischen Ringstroms, der durch die räumliche Überlagerung der Aromaten von Pinzette und Gastaromat entsteht. Die von den π -Orbitalen erzeugte π -Elektronenwolke führt zu einem Ringstrom (siehe Abbildung 157). Dieser Ringstrom kann durch die Wechselwirkung mit der π -Elektronenwolke des überlagernden Aromaten verstärkt werden. Es kommt zu einer erhöhten Ladungsdichte, woraus eine stärkere Abschirmung der Protonen resultiert.

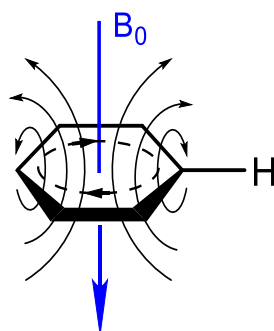


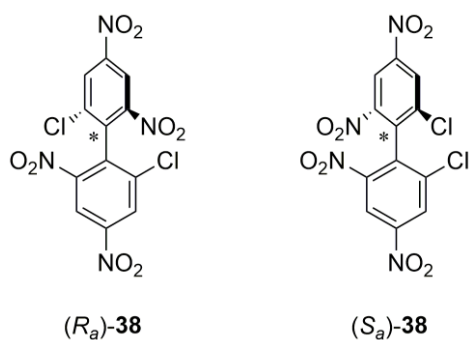
Abbildung 157: Schematische Darstellung des Ringstromeffekts in Aromaten.

Durch die Einlagerung eines elektronenarmen Aromaten wie **37**, **39**, TCNB bzw. des Quinons TCNQ und der zusätzlichen magnetischen Wechselwirkung seiner π -Elektronenwolke, wird der Ringstrom und damit die Abschirmung aller beteiligten Protonen verstärkt. Damit ist die beobachtete Hochfeldverschiebung ein eindeutiger Beweis, dass ein elektronenarmer Aromat von der Pinzette *E,Z*-**30** interkaliert wird.

13.3 Chirale Eigenschaften der Gäste **37**, **38** und **39**

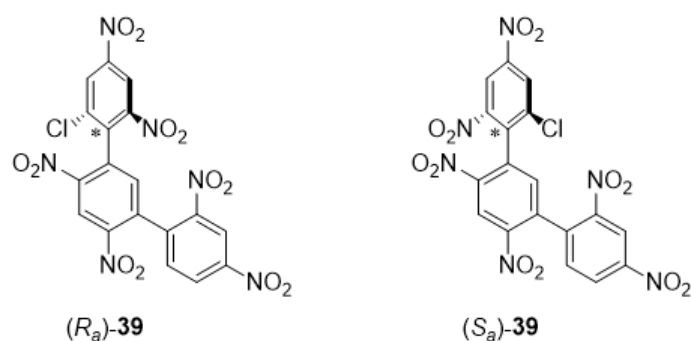
Produkt **37** konnte als gelbe, nadelförmige Kristalle erhalten werden. In diesem Fall war es nicht möglich die beiden Enantiomere durch chirale HPLC zu trennen, da hier die Enantiomere offenbar nicht thermisch stabil sind und die Racemisierung bei Raumtemperatur zu schnell erfolgt. Ein Teil des erhaltenen Racemats von **38** wurde einer analytischen HPLC-Messung unterzogen. Dabei konnten bei einem Lösungsmittelverhältnis von 9:1 Heptan zu Ethylacetat

zwei Signale bei $t_r = 20$ min und bei $t_r = 25$ min Retentionszeit auf einer Chiralpak IC Säule ermittelt werden, die deutlich voneinander getrennt waren. Bei diesen Signalen handelte es sich um die zwei möglichen Enantiomere (siehe Schema 55), da die Absorptionsspektren und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Datensätze identisch waren.



Schema 55: Die Atropisomere von **38** sind bei Raumtemperatur stabil.

Die erhaltenen Enantiomere im Racemat von **39** konnte durch eine chiralen HPLC-Säule voneinander getrennt werden. Bei einer Mischung von Heptan zu Isopropanol (7:3) konnten zwei Signale bei $t_r = 47$ min (Fraktion 1) und $t_r = 50$ min (Fraktion 2) Retentionszeit auf einer Chiralpak IC Säule beobachtet werden. Aufgrund der Identität der zugehörigen Absorptionsspektren kann davon ausgegangen werden, dass es sich um die beiden Enantiomere handelt (siehe Schema 56).



Schema 56: Die Atropisomere von **39** sind bei Raumtemperatur stabil.

13.3 Untersuchung der chiralen Eigenschaften eines $[E,Z\text{-}30/39]$ -Komplexes mittels CD-Spektroskopie

Die Trennung der Fraktionen 1 und 2 des Terphenyls **39** durch chirale HPLC wurde mittels Circular dichroismus (CD)-Spektroskopie bestätigt. Anschließend wurde der durch die Interkalation der Enantiomere mit Pinzette **30** entstandene chirale Komplex mittels CD-Spektroskopie auf seine optischen Eigenschaften untersucht. Bei den CD-Spektren wurden jeweils 10 Messungen in Reihe aufgenommen und der Mittelwert aus den Messungen berechnet. Zunächst wurden die reinen Enantiomere gemessen und gleichzeitig zwei verschiedene Lösungsmittel für die Messung getestet. Dazu wurde Fraktion 1 zunächst in einer Mischung aus Isopropanol/Heptan (7:3) gelöst ($c \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und gemessen (siehe Abbildung 158).

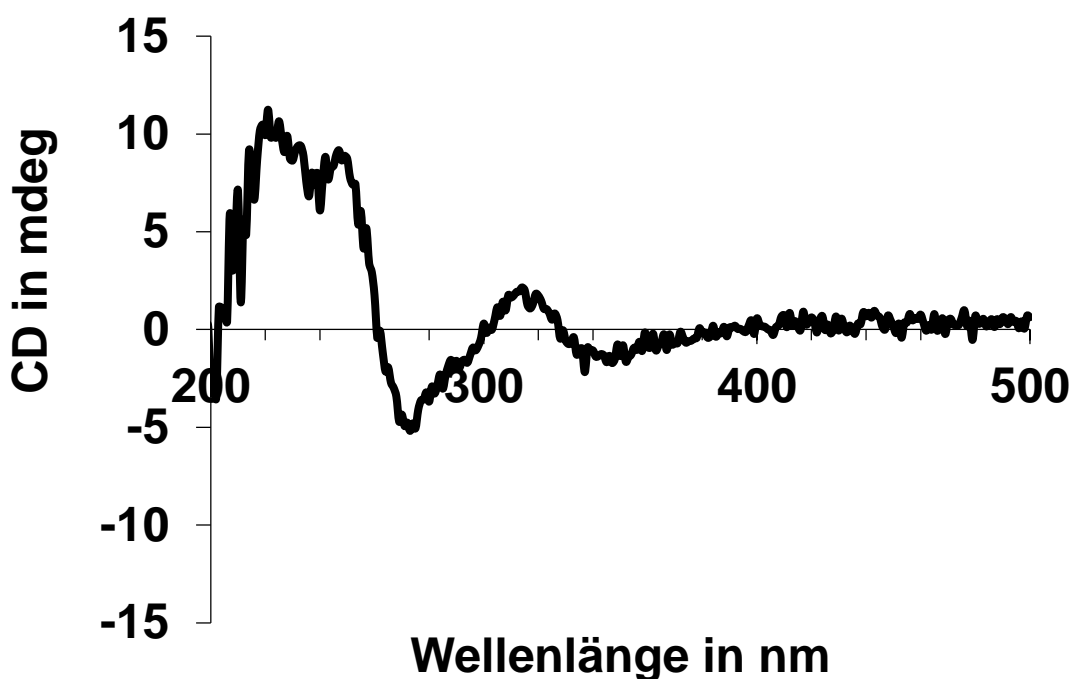


Abbildung 158: CD-Spektrum der Fraktion 1 von **39**, erhalten nach chiraler Trennung des Razemats ($c \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in einer Mischung Isopropanol/Heptan (7:3) bei 23 °C.

Da Toluol ab 270 nm zu kürzeren Wellenlängen hin absorbiert, können die Spektren ab diesem Bereich nicht ausgewertet werden. Isohexan und Heptan absorbieren erst weit unter 270 nm, wie in dem Spektrum zu sehen ist, jedoch löst sich **39** sehr schlecht in dieser Lösungsmittelmischung. Deshalb wurden alle weiteren Spektren in Toluol aufgenommen.

Anschließend wurden Fraktion 1 und Fraktion 2 in Toluol gelöst ($c = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und jeweils ein CD-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 159).

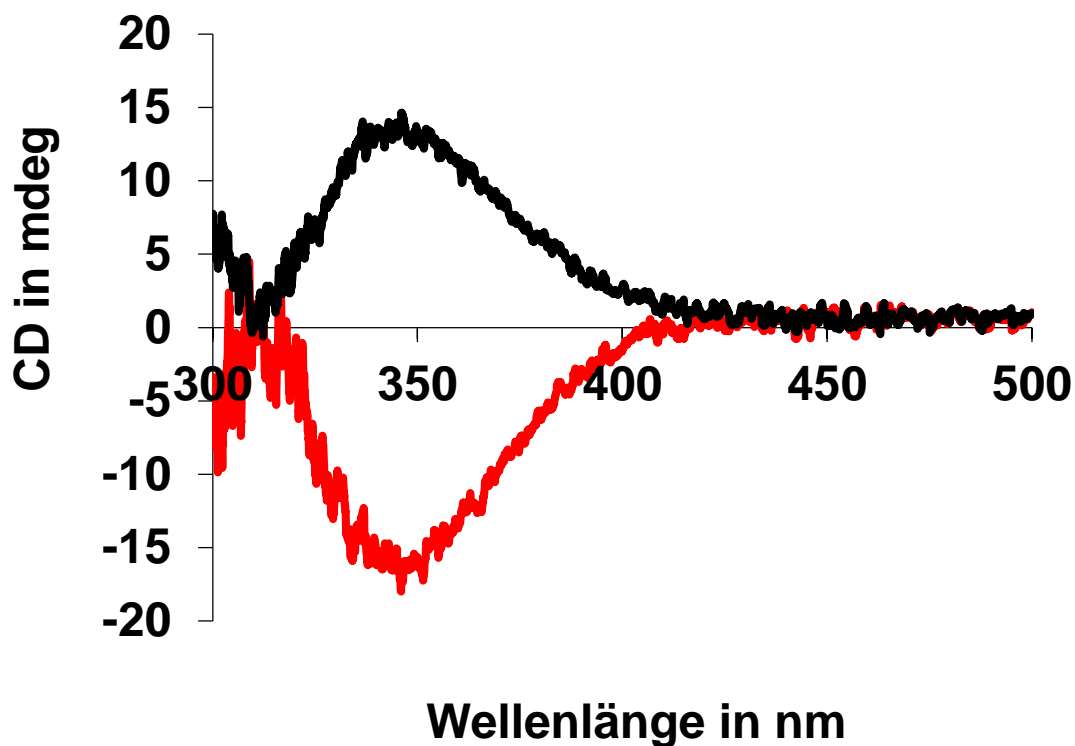


Abbildung 159: CD-Spektren der Fraktionen 1 (schwarz, $c = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und 2 (rot, $c = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) von **39**, erhalten nach chiraler Trennung des Razemats in Toluol bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen entgegengesetzte Absorption des zirkular-polarisierten Lichts.

Fraktion 2 weist ein Maximum bei einer Wellenlänge von 340 nm auf. Die Fraktion 1 enthält eine geringere Konzentration, jedoch ist ein Absorptionsmaximum im gleichen Bereich bei 340 nm erkennbar. Fraktion 1 absorbiert entgegengesetzt zu Fraktion 2, wie es bei Enantiomeren zu erwarten ist. Im CD-Spektrum von Pinzette *E,Z*-**30** in Toluol ist keine Absorption zu sehen, da nur nichtracemische Gemische von optisch aktiven, chiralen Molekülen unterschiedlich stark das zirkular polarisierte Licht absorbieren (siehe Abbildung 160).

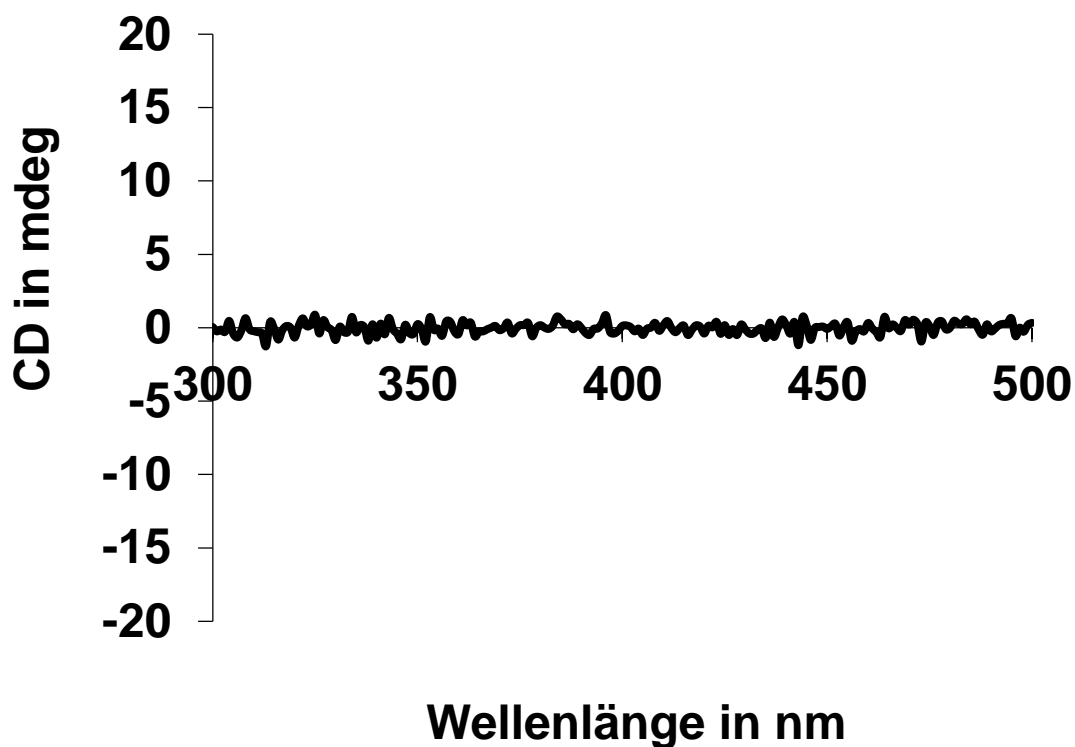


Abbildung 160: CD-Spektrum von Pinzette *E,Z-30* ($c = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in Toluol bei 23 °C.

E,Z-30 wurde jeweils den beiden getrennten Enantiomeren von **39** in Toluol gelöst, dabei lag der Gast im deutlichen Überschuss zur Pinzette vor. In den gemessenen CD-Spektren erkennt man im Vergleich zu den reinen Enantiomeren von **39**, dass die Absorptionsmaxima nicht verschoben werden. Ausserdem wurden bei der ersten Messung der Fraktion 2 mit *E,Z-30* zwischen 400 und 500 nm je ein zusätzliches Maximum und Minimum gemessen. Dieses war jedoch bei weiteren Messungen nicht mehr reproduzierbar (siehe Abbildung 161).

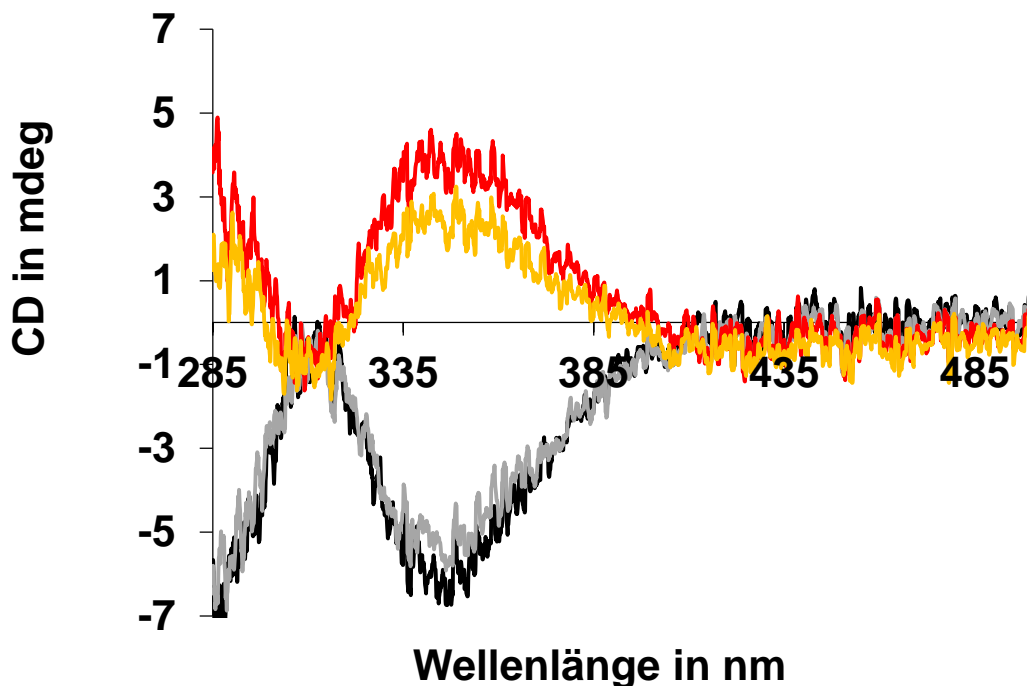


Abbildung 161: CD-Spektren der Fraktion 1 von **39**, erhalten nach chiraler Trennung des Razemats mit *E,Z-30* (schwarz) und Fraktion 2 mit *E,Z-30* (rot), sowie Fraktion 1 mit *Z,Z-30* (grau) und Fraktion 2 mit *Z,Z-30* (orange) in Toluol bei 23 °C (jeweils $c = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) zeigen entgegengesetzte Absorption des zirkular polarisierten Lichts, welche den reinen Enantiomeren von **39** zugeordnet werden kann.

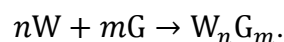
Zuletzt wurden die Proben, die *E,Z-30* mit den jeweiligen Enantiomeren von **39** enthielten, thermisch in *Z,Z-30* umgewandelt. Dabei wurden die Lösungen 24 h bei 110 °C erhitzt. Untersuchungen mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigten reines *Z,Z-30* und **39**. Anschließend wurden CD-Spektren der beiden Proben aufgenommen. Die CD-Spektren von *Z,Z-30* mit den Enantiomeren von **39** sind identisch mit den CD-Spektren von *E,Z-30* und **39**. Sowohl die *E,Z-30* mit Fraktion 1 oder 2 als auch die *Z,Z-30* mit Fraktion 1 oder 2 haben ein Absorptionsmaximum bei circa 340 nm. Die Intensitäten der beiden Proben sind ebenfalls ähnlich. Bereits in Kapitel 13.1.5 wurde eine Wechselwirkung zwischen *E,Z-30* und **39** nachgewiesen. Die Untersuchung eines solchen Komplexes mit enantiomerenreinen **39** mittels CD-Spektroskopie zeigte keine optische Aktivität im Absorptionsbereich von Pinzette **30**. Somit konnte keine chirale Informationsübertragung des chiralen Gastmoleküls **39** auf die

dynamisch racemische Pinzette *E,Z-30* nachgewiesen werden. Eine Aussage über die helikalen Eigenschaften des entstandenen Komplexes konnte nicht getroffen werden.

12 Bindungsstöchiometrie und Bindungskonstante

14.1 Job Plot zur Bestimmung der Bindungsstöchiometrie

Der Zusammenschluss von Molekülen zu größeren Komplexen ist sowohl in der Chemie als auch in den Materialwissenschaften, der Pharmazie und der Biochemie ein Kernpunkt der Forschung. Bei diesen intermolekularen Wechselwirkungen treten häufig schwachbindende Kräfte wie Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und Dipolwechselwirkungen auf. Da diese Bindungen schwächer sind als kovalente Bindungen, stehen die gebildeten Komplexe meist in einem dynamischen Gleichgewicht mit den dissoziierten Molekülen. Ein solches Gleichgewicht kann generell als ein Wirt (W)–Gast (G) Komplex GW bezeichnet werden. Mathematisch kann diese Komplexbildung folgendermaßen ausgedrückt werden:



Wobei n und m die Stöchiometriekoeffizienten sind und abhängig von der Zusammensetzung des gebildeten Komplex verschiedene Werte haben. Um eine Aussage über die Komplexbildung treffen zu können, müssen demnach die Stöchiometriekoeffizienten n und m bestimmt werden. Dazu dient der Job Plot, mit dem die Bindungsstöchiometrie exakt bestimmt werden kann. Dabei werden Lösungen variierender Wirt-Gast-Verhältnisse unter folgender Bedingung angesetzt:

$$0 \leq \frac{[G]}{([G] + [W])} \leq 1$$

Ebenfalls gilt, dass sich das molare Verhältnis $\frac{[G]}{([G]+[W])}$ verändert, die Gesamtkonzentration aber konstant bleibt.

$$[W] + [G] = \textit{konstant}$$

Durch variierende Verhältnisse bei gleichbleibender Gesamtkonzentration, bildet sich jedesmal eine unterschiedliche Anzahl an Komplexen. Die größte Anzahl an Komplexen sollte sich bilden, wenn das Verhältnis $[W]/[G]$ dem Verhältnis n/m entspricht. Somit lässt sich feststellen

bei welchem Verhältnis $\frac{[G]}{([G]+[W])}$ die Anzahl an gebildetem Komplex maximal ist und daraus die Stöchiometrie festlegen.

Zur Analytik können verschiedene spektroskopische Methoden dienen, in diesem Fall wurde die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verwendet. Dabei wird die Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ ausgewählter Protonen betrachtet. Die Differenz wird zu den Werten des Bis-HTI **30** ohne Gast gebildet. Die Differenz der chemischen Verschiebung gibt Rückschlüsse über die Anzahl an gebildete Komplexen. Wenn man nun $\Delta\delta$ gegen das molare Verhältnis $\frac{[G_0]}{([G_0]+[W_0])}$ aufträgt ergibt sich ein Maximum, an dem $\frac{n}{n+m}$ gilt. Dabei wird festgelegt, dass $m = 1$ ist, so dass der stöchiometrische Faktor n bestimmt werden kann.

14.1.1 Bindungsstöchiometrie zwischen Pinzette-30 und TCNQ

Die Bindungsstöchiometrie wurde für Z,Z-**30** und TCNQ als elektronenarmer Gast bestimmt. Proton 17 von Z,Z-**30** wird als Beispiel in Abbildung 162 gezeigt, die anderen terminalen Protonen zeigten gleiches Verhalten. Das Maximum $\Delta\delta$ wird beim molaren Verhältnis (Gast zu Wirt) von 0,66 beobachtet, das einer Bindungsstöchiometrie von 2:1 für TCNQ:Z,Z-**30** entspricht.

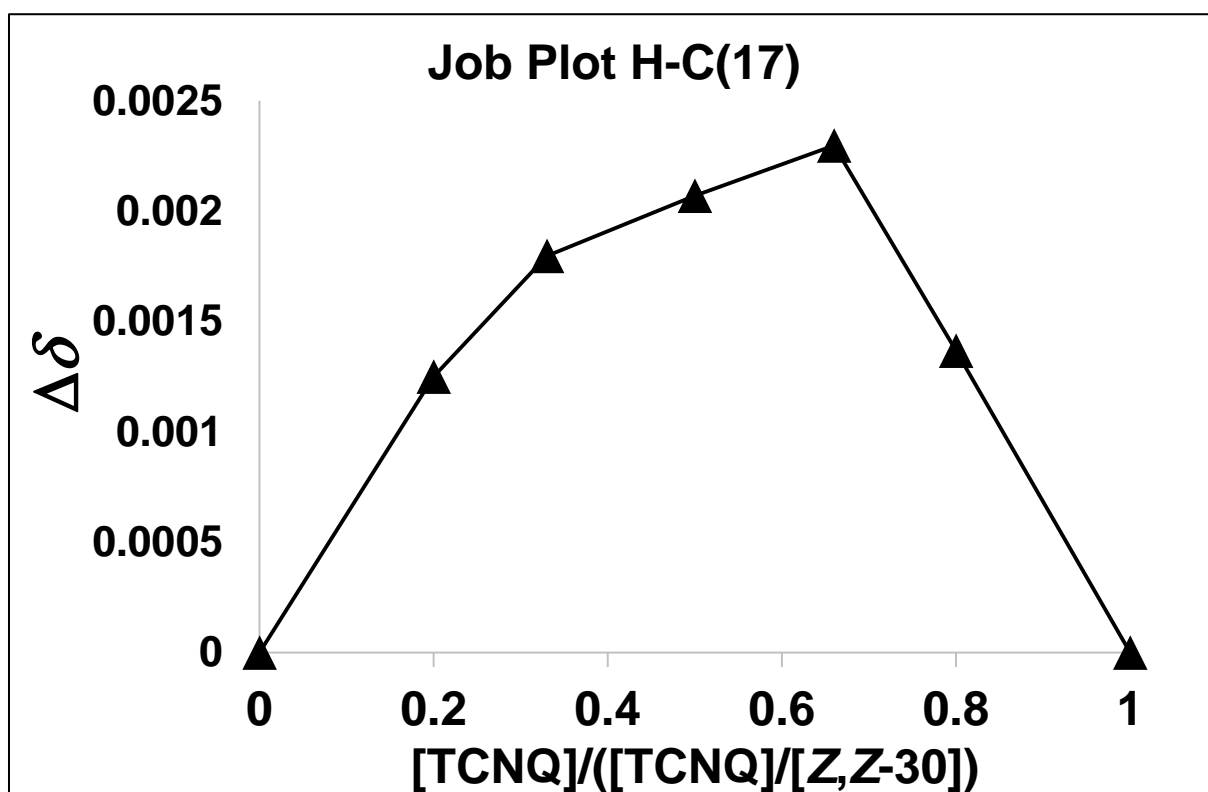


Abbildung 162: Job's Plot zur Bestimmung der Bindungsstöchiometrie zwischen *Z,Z-30* und TCNQ in Toluol- d_8 bei 27 °C. Die maximale chemische Verschiebung des *Z,Z-30* Protons 17 wird bei einem molaren Verhältnis von 0,66 beobachtet. Die Gesamtkonzentration war 0,5 mM.

In Abbildung 163 wird der Job's Plot für *E,Z-30* und TCNQ als elektronenarmen Gast gezeigt, wobei Proton 17' von *E,Z-30* exemplarisch für die anderen Protonen der terminalen Aromaten steht. Das Maximum $\Delta\delta$ wird bei einem molaren Verhältnis (Gast zu Wirt) von 0,50 beobachtet, was einer Bindungsstöchiometrie von 1:1 für TCNQ:*E,Z-30* entspricht.

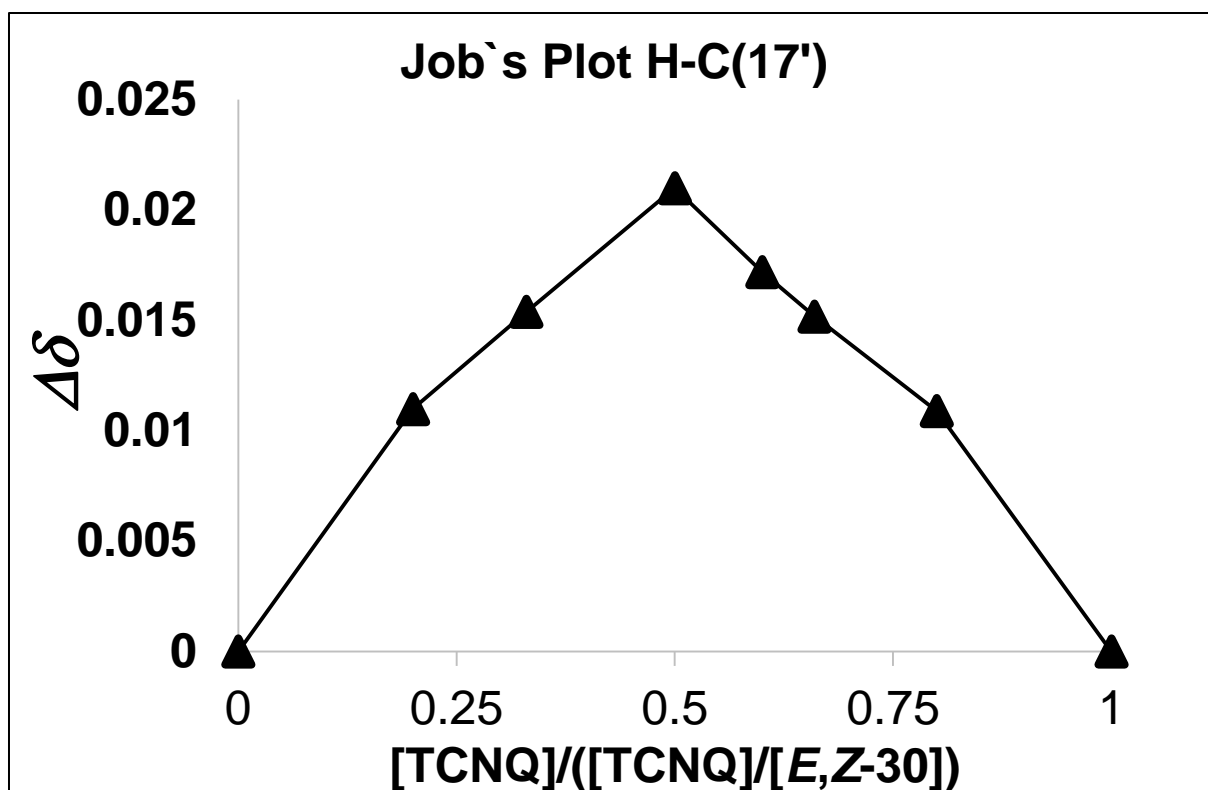


Abbildung 163: Job's Plot für die Bestimmung der Bindungsstöchiometrie zwischen *E,Z-30* und TCNQ in Toluol- d_8 bei 27 °C. Die maximale chemische Verschiebung des Proton 17' von *E,Z-30* wird bei einem molaren Verhältnis von 0,50 beobachtet. Die Gesamtkonzentration war 0,5 mM

14.1.2 Bindungsstöchiometrie zwischen Pinzette-30 und TCNB

Die Bindungsstöchiometrie wurde für *Z,Z-30* und TCNB als elektronenarmen Gast bestimmt. Es ergibt sich eine 2:1 Stöchiometrie für die Bindung von TCNB und *Z,Z-30* (Abbildung 164).

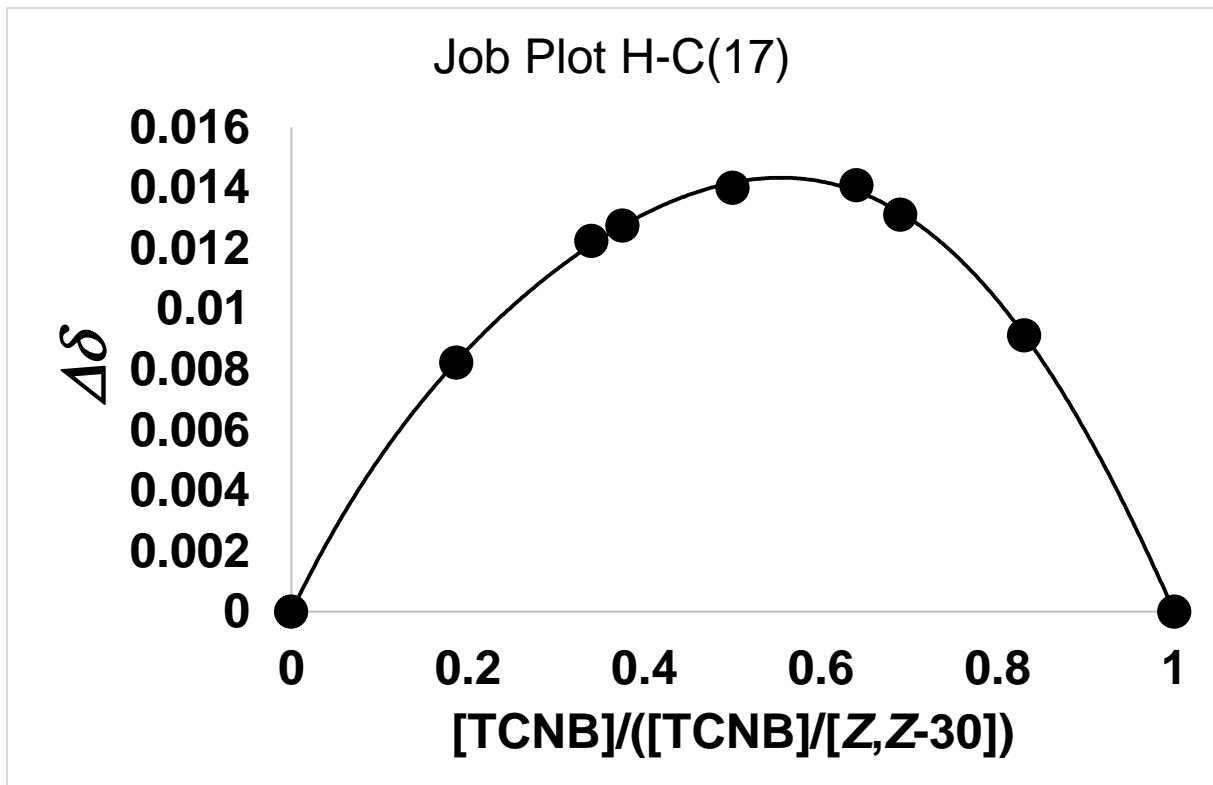


Abbildung 164:

Job's Plot zur Bestimmung der Bindungsstöchiometrie zwischen **Z,Z-30** und TCNB in Toluol- d_8 bei 27 °C. Die maximale chemische Verschiebung des **Z,Z-30** Protons 17 wird bei einem molaren Verhältnis von 0,66 beobachtet. Die Gesamtkonzentration war 3 mM

Für die Bindung von TCNB und **E,Z-30** ergibt sich eine 1:1 Stöchiometrie (siehe Abbildung 165).

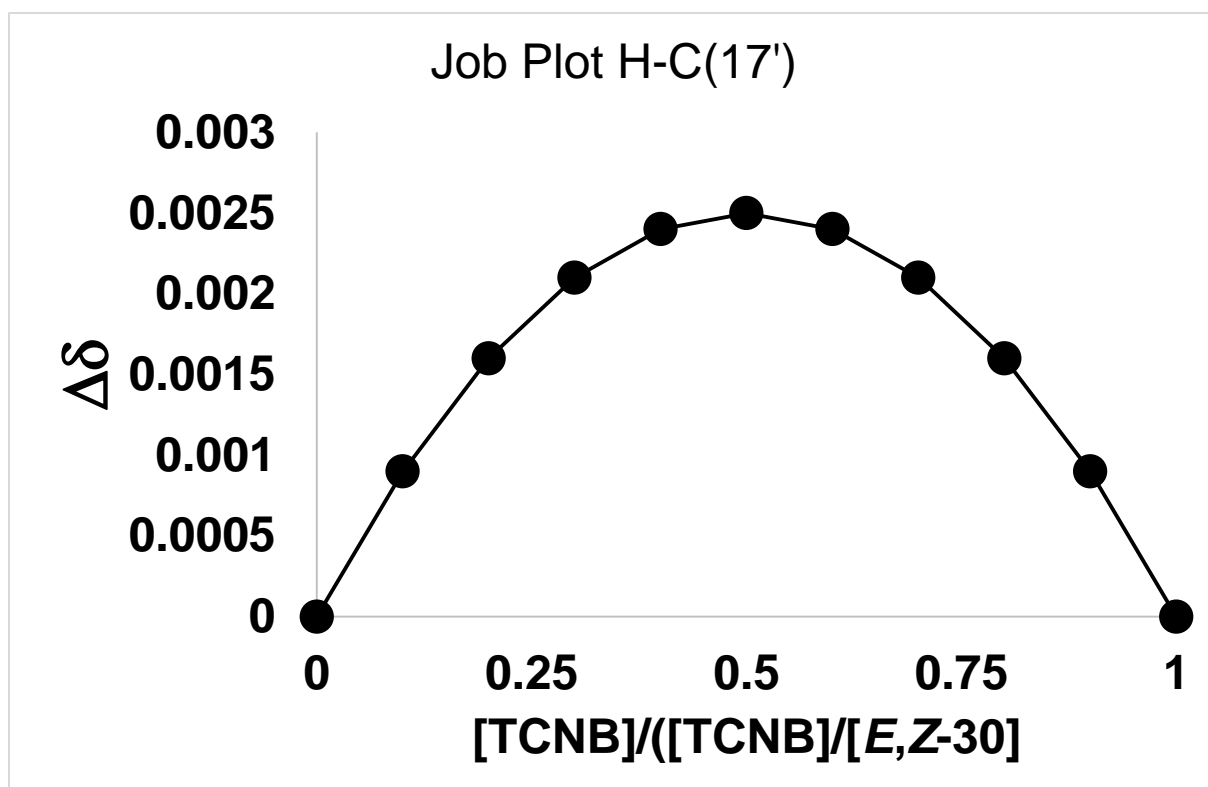
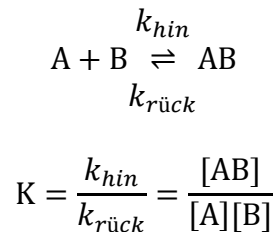


Abbildung 165: Job's Plot für die Bestimmung der Bindungsstöchiometrie zwischen *E,Z*-**30** und TCNB in Toluol-*d*₈ bei 27 °C. Die maximale chemische Verschiebung des Proton 17' von *E,Z*-**30** wird bei einem molaren Verhältnis von 0,50 beobachtet. Die Gesamtkonzentration war 3 mM

14.2 Bestimmung der Bindungskonstante

Die Bindungskonstante K beschreibt den Gleichgewichtszustand zwischen zwei Molekülen im freien und gebundenen Zustand. Allgemein gilt:



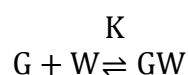
Ebenfalls gibt die Bindungskonstante Aufschluss über die Triebkraft einer Reaktion und geht ein in die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (8)$$

R = allgemeine Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Zudem wird über die Bindungskonstante die Wechselwirkung zwischen einem Rezeptormolekül und einem Liganden beschrieben. Je größer die Bindungskonstante desto größer ist die Affinität, also die Bindungsstärke und Wechselwirkung des Liganden zum Rezeptor. Da Wirt und Gast in einem dynamischen Rezeptor-Ligand-Gleichgewicht stehen, kann daher angenommen werden:



$$\text{mit } K = \frac{[GW]}{[G][W]}$$

Somit lässt sich aus der Anzahl an gebildetem Komplex bei bekannter Wirt und Gast Konzentrationen die Bindungskonstante bestimmen. Dazu wird eine Titration bei gleichbleibender Wirtkonzentration durchgeführt, bei der stetig die Konzentration an Gast erhöht wird. Aus dem Titrationsverlauf kann dadurch die Bindungskonstante berechnet werden. Für die Bestimmung der Bindungskonstante über NMR-Spektroskopie siehe Kapitel 17.3

14.2.1 Bindungskonstante zwischen Pinzette-30 und TCNQ

Die Bindungskonstante für die Wechselwirkung zwischen *Z,Z*-**30** und TCNQ wurde über ^1H -NMR-Titration bestimmt. Es wurde eine 0,50 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol- d_8 hergestellt. Zu einer Hälfte der *Z,Z*-**30** Lösung wurde TCNQ gegeben, so dass die Endkonzentration an TCNQ 9 mM betrug. Die zwei Lösungen wurden schrittweise zueinander gegeben. Dabei wurde reiner *Z,Z*-**30** Lösung eine Lösung aus *Z,Z*-**30** mit TCNQ zugegeben und *vice versa* (siehe Abbildung 166).

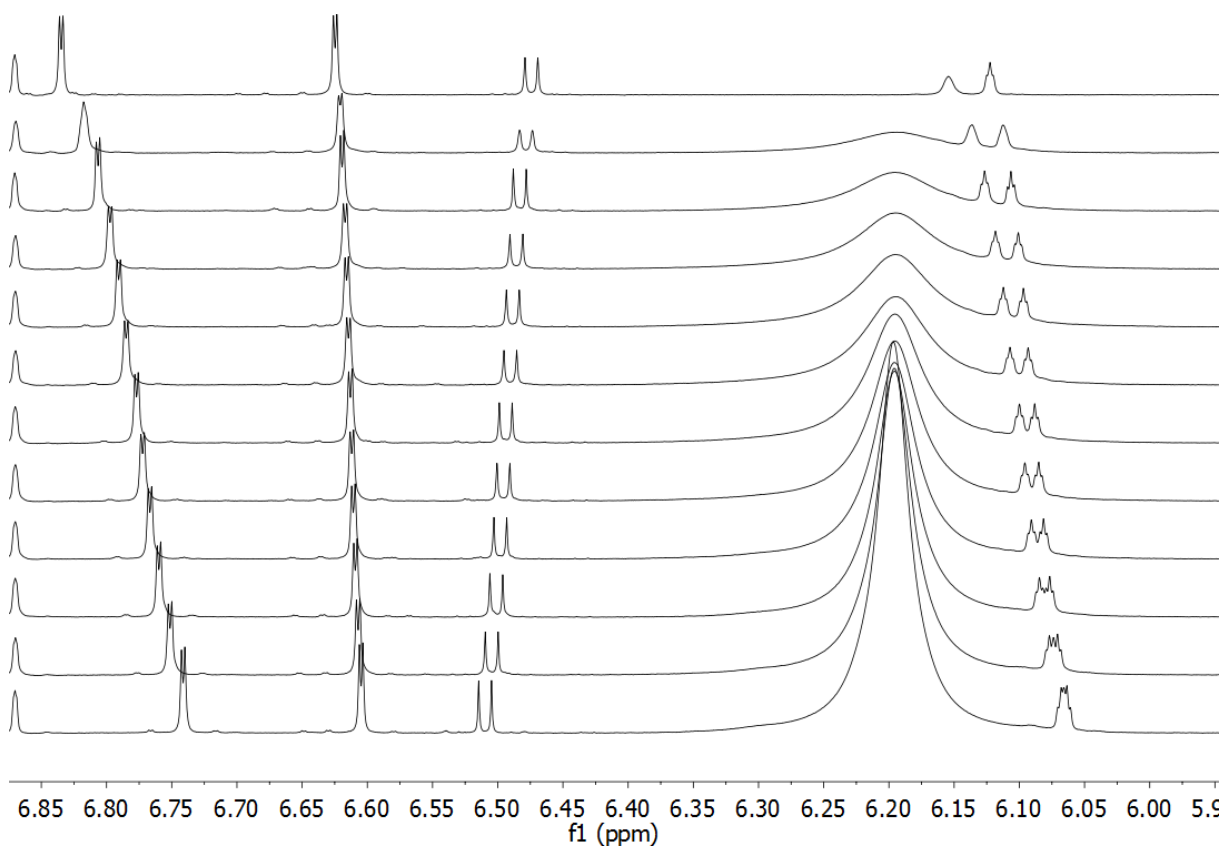


Abbildung 166: ^1H -NMR-Spektren der Titration von 0,50 mM *Z,Z*-**30** mit steigender Menge an TCNQ (800 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C).

Nach jedem Titrationsschritt wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, um die jeweilige chemische Verschiebung der indikativen Signale von *Z,Z*-**30** zu bestimmen. Die gesammelten Daten sind in Tabelle 37 aufgelistet.

Tabelle 37: Chemische Verschiebungen der terminalen aromatischen Protonen von *Z,Z*-**30** im ¹H-NMR-Spektrum (800 MHz, Toluol-*d*₈) bei 27 °C während der Titration mit TCNQ. Die Konzentration von *Z,Z*-**30** wurde konstant bei 0,50 mM gehalten. Die Konzentration von TCNQ wird für jeden Titrationschritt angegeben.

| [TCNQ] in mmol·L ⁻¹ | $\delta_{\text{H}}(17)$ | $\delta_{\text{H}}(17')$ | $\delta_{\text{H}}(19)$ | $\delta_{\text{H}}(19')$ |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0 | 6,83 | 6,62 | 6,15 | 6,12 |
| 2,26 | 6,81 | 6,62 | 6,13 | 6,11 |
| 3,01 | 6,80 | 6,62 | 6,12 | 6,10 |
| 3,61 | 6,79 | 6,62 | 6,11 | 6,10 |
| 4,10 | 6,78 | 6,61 | 6,11 | 6,09 |
| 4,93 | 6,78 | 6,61 | 6,10 | 6,09 |
| 5,42 | 6,77 | 6,61 | 6,10 | 6,09 |
| 6,02 | 6,77 | 6,61 | 6,09 | 6,08 |
| 6,77 | 6,76 | 6,61 | 6,08 | 6,08 |
| 7,74 | 6,75 | 6,61 | 6,08 | 6,07 |
| 9,03 | 6,74 | 6,60 | 6,07 | 6,06 |

Die erhaltenen NMR-Shifts wurden mit Matlab gemäß *Thordarson* für eine 1:2 Stöchiometrie simuliert.¹²⁷ Die grafische Auftragung der Matlab-Anpassung wird in Abbildung 167 dargestellt.

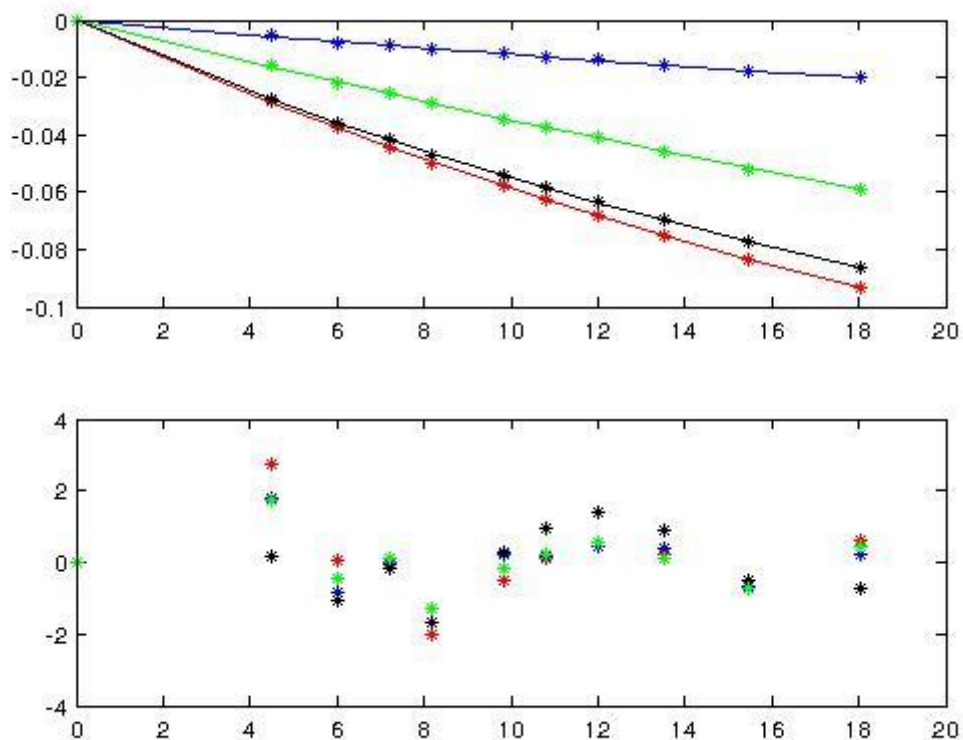


Abbildung 167: Matlab-Anpassung der ^1H -NMR-Daten, die während der Titration von 0,50 mM *Z,Z-30* mit steigender Menge TCNQ (Toluol- d_8 , 800 MHz, 300 K) erhalten wurden. Die vier Protonen C17, C17', C19 und C19' von *Z,Z-30* wurden zur Bestimmung der Bindungskonstante herangezogen.

Die Daten aus der Matlab-Anpassung sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38: Matlab-Anpassung der Bindungskonstante von *Z,Z*-**30** mit TCNQ in Toluol-*d*₈ bei 300 K basierend auf der Analyse der chemischen Verschiebungen der Protonen C(17), C(17'), C(19), and C(19').

| Parameter | Werte - Messung 1 |
|--------------------------------------|-------------------|
| Ergebnis ddHGnmr1 | -0,389381 |
| Ergebnis ddHGnmr2 | 1,35696 |
| Ergebnis ddHGnmr3 | -5,27961 |
| Ergebnis ddHGnmr4 | 5,97453 |
| Ergebnis für K(1)_a | 36,1003 |
| Ergebnis für K(2)_a | -0,532228 |
| Summe der Quadrate (ss) | 1,93272e-06 |
| Standardfehler (SE _y) | 0,000238421 |
| Kovarianz der Anpassung | 6,59098e-05 |

Für *Z,Z*-**30** und TCNQ ergibt sich die Bindungskonstanten $K(1) = 36 \text{ M}^{-1}$ und $K(2) = -0,5 \text{ M}^{-1}$.

Die Bindungskonstante für die Wechselwirkung zwischen *E,Z*-**30** und TCNQ wurde über ¹H-NMR-Titration bestimmt. Es wurde eine 0,55 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol-*d*₈ hergestellt. Die Lösung wurde mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt bis 84% von *E,Z*-**30** entstanden waren. Dies entspricht einer Konzentration $[E,Z\text{-}30] = 0,46 \text{ mM}$. Zu einer Hälfte der *E,Z*-**30** Lösung wurde TCNQ gegeben, so dass die Endkonzentration an TCNQ 3,99 mM betrug. Die zwei Lösungen wurden schrittweise zueinander zugegeben. Dabei wurde reiner *E,Z*-**30** Lösung eine Lösung aus *E,Z*-**30** mit TCNQ zugegeben und *vice versa* (siehe Abbildung 168).

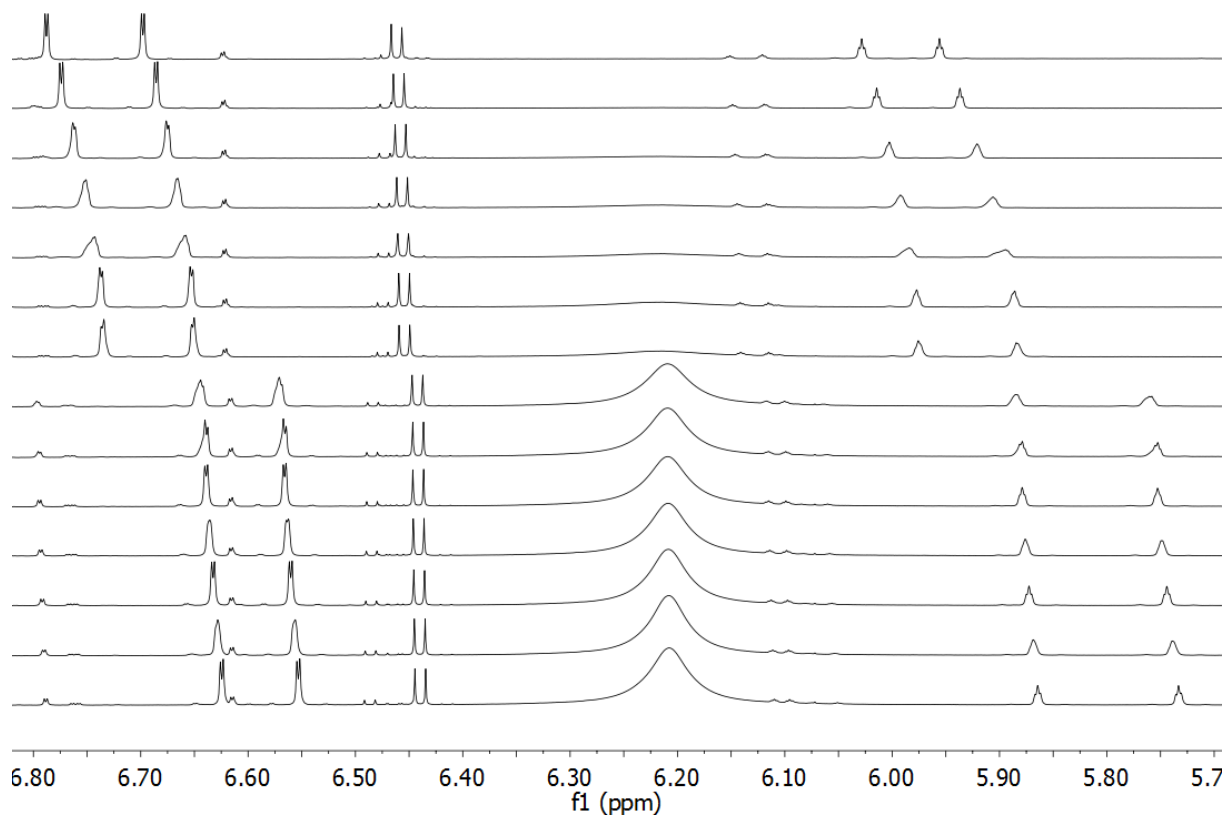


Abbildung 168: ¹H-NMR-Spektren der Titration von 0,46 mM *E,Z*-**30** mit steigender Menge TCNQ (800 MHz, Toluol-*d*₈, 27 °C).

An jedem Schritt wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen, um die jeweilige chemische Verschiebung der indikativen Signale von *E,Z*-**30** zu bestimmen. Die gesammelten Daten sind in Tabelle 39 aufgelistet.

Tabelle 39: Chemische Verschiebungen der terminalen aromatischen Protonen von *E,Z*-**30** im ¹H-NMR-Spektrum (800 MHz, Toluol-*d*₈) bei 27 °C während der Titration mit TCNQ. Die Konzentration von *E,Z*-**30** wurde konstant bei 0,46 mM gehalten. Die Konzentration von TCNQ wird für jeden Titrationschritt angegeben.

| [TCNQ] in mmol·L ⁻¹ | $\delta_{\text{H}}(17')$ | $\delta_{\text{H}}(17)$ | $\delta_{\text{H}}(19')$ | $\delta_{\text{H}}(19)$ |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0 | 6,79 | 6,70 | 6,03 | 5,96 |
| 0,19 | 6,77 | 6,69 | 6,01 | 5,94 |
| 0,36 | 6,76 | 6,68 | 6,00 | 5,92 |
| 0,52 | 6,75 | 6,67 | 5,99 | 5,91 |
| 0,67 | 6,74 | 6,66 | 5,98 | 5,90 |
| 0,80 | 6,74 | 6,65 | 5,98 | 5,89 |
| 0,92 | 6,74 | 6,65 | 5,98 | 5,88 |
| 2,95 | 6,64 | 6,57 | 5,88 | 5,76 |
| 3,07 | 6,64 | 6,57 | 5,88 | 5,75 |
| 3,19 | 6,64 | 6,57 | 5,88 | 5,75 |
| 3,32 | 6,64 | 6,56 | 5,88 | 5,75 |
| 3,47 | 6,63 | 6,56 | 5,87 | 5,74 |
| 3,63 | 6,63 | 6,56 | 5,87 | 5,74 |
| 3,99 | 6,62 | 6,55 | 5,86 | 5,73 |

Die erhaltenen NMR-Shifts wurden gemäß *Thordarson* für eine 1:1 Stöchiometrie simuliert.¹²⁷
 Die grafische Auftragung der Matlab-Anpassung wird in Abbildung 169 dargestellt.

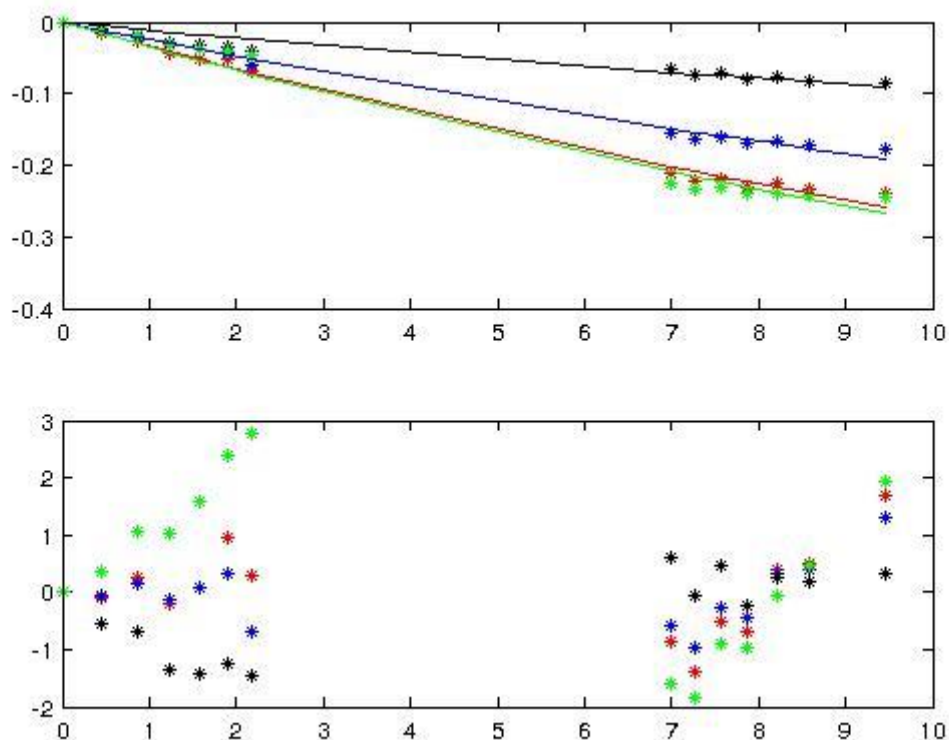


Abbildung 169: Matlab Anpassung der ^1H -NMR-Daten, die während der Titration von 0,46 mM *E,Z-30* mit steigender Menge TCNQ (Toluol- d_8 , 800 MHz, 300 K) erhalten werden. Die vier Protonen C17, C17', C19 und C19' von *E,Z-30* werden zur Bestimmung der Bindungskonstante herangezogen.

Die Daten aus der Matlab-Anpassung sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

Tabelle 40: Matlab-Anpassung der Bindungskonstante von *E,Z*-**30** mit TCNQ in Toluol-*d*₈ bei 300 K basierend auf der Analyse der chemischen Verschiebungen der Protonen C(17), C(17'), C(19), and C(19').

| Parameter | Werte Messung 1 | Werte Messung 2 |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
| Ergebnis ddHGnmr1 | -0,508493 | -0,36921 |
| Ergebnis ddHGnmr2 | -0,373831 | -0,319985 |
| Ergebnis ddHGnmr3 | -0,329926 | -0,362153 |
| Ergebnis ddHGnmr3 | -0,37168 | -0,491257 |
| Ergebnis für K_a | 218,743 | 195,368 |
| Summe der Quadrate (ss) | 0,000427189 | 0,00240457 |
| Standardfehler (SE _y) | 0,00289418 | 0,00538245 |
| Kovarianz der Anpassung | 0,00159935 | 0,00370439 |

Für *E,Z*-**30** und TCNQ ergibt sich eine Bindungskonstante von $K = 219 \text{ M}^{-1}$. Bei einer Nachmessung unter gleichen Bedingungen ergab sich eine Bindungskonstante von $K = 195 \text{ M}^{-1}$.

14.2.2 Bindungskonstante zwischen *E,Z*-**30** und TCNB

Die Bindungskonstante für die Wechselwirkung zwischen *E,Z*-**30** und TCNB wurde über ¹H-NMR-Titration bestimmt. Es wurde eine 2,0 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol-*d*₈ hergestellt. Die Lösung wurde mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt bis 89% von *E,Z*-**30** entstanden waren. Dies entspricht einer Konzentration $[E,Z\text{-}30] = 1,78 \text{ mM}$. Zu einer Hälfte der *Z,Z*-**30** Lösung wurde TCNB gegeben, so dass die Endkonzentration an TCNB 7,07 mM betrug. Die zwei Lösungen wurden schrittweise zueinander zugegeben. Dabei wurde reiner *E,Z*-**30** Lösung eine Lösung aus *E,Z*-**30** mit TCNB zugegeben und *vice versa* (siehe Abbildung 170).

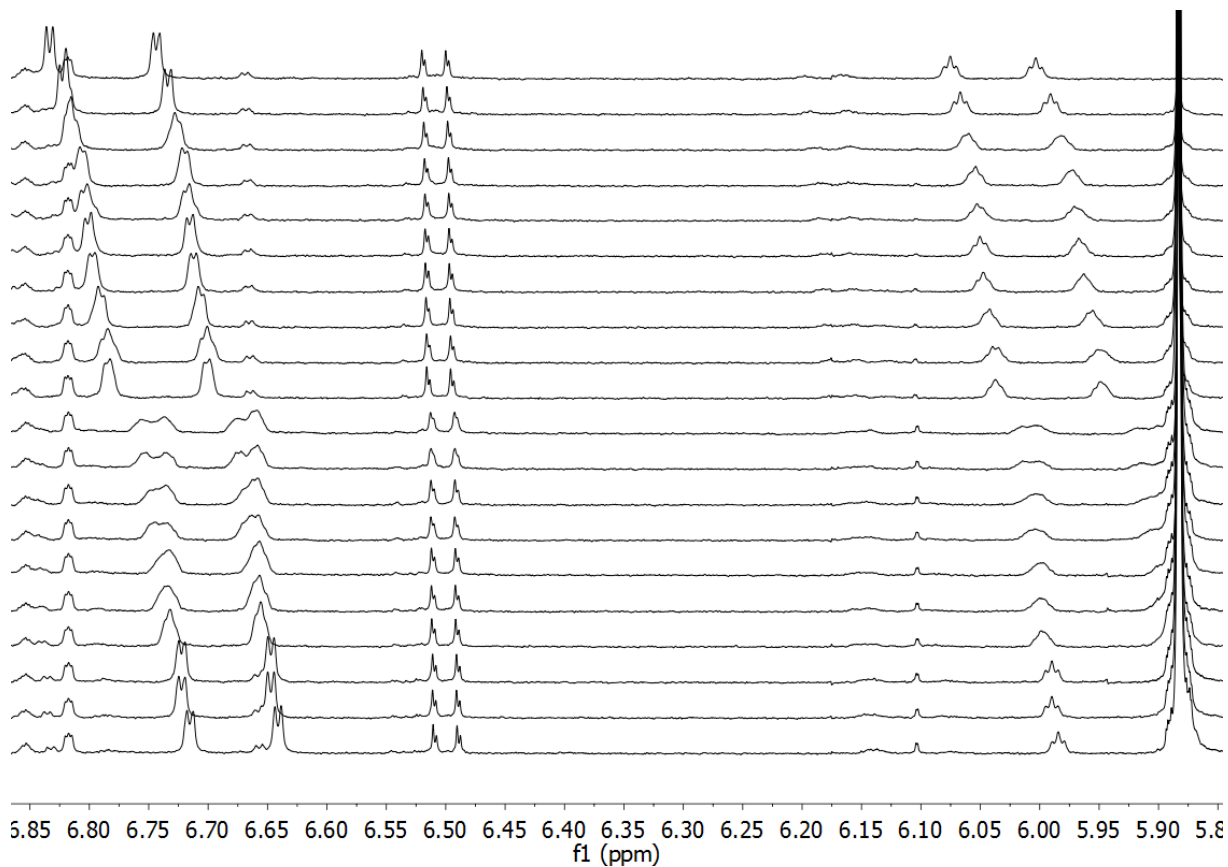


Abbildung 170: ^1H -NMR-Spektren der Titration von 1,78 mM *E,Z*-**30** mit steigender Menge an TCNB (400 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C).

Nach jedem Schritt wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, um die jeweilige chemische Verschiebung der indikativen Signale von *E,Z*-**30** zu bestimmen. Die gesammelten Daten sind in Tabelle 41 aufgelistet.

Tabelle 41: Chemische Verschiebungen der terminalen aromatischen Protonen von *E,Z*-**30** im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, Toluol-*d*₈) bei 27 °C während der Titration mit TCNB. Die Konzentration von *E,Z*-**30** wurde konstant bei 1,78 mM gehalten. Die Konzentration von TCNB ist für jeden Titrationschritt angegeben. C-H(19) war ab einer TCNB-Konzentration von 7,07 mM wegen Überlagerung mit NMR-Signalen nicht mehr detektierbar.

| [TCNQ] in mmol·L ⁻¹ | $\delta_{\text{H}(17')}$ | $\delta_{\text{H}(17)}$ | $\delta_{\text{H}(19')}$ | $\delta_{\text{H}(19)}$ |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0 | 6,79 | 6,70 | 6,03 | 5,96 |
| 1,12 | 6,78 | 6,69 | 6,02 | 5,54 |
| 2,06 | 6,77 | 6,68 | 6,02 | 5,93 |
| 2,85 | 6,76 | 6,67 | 6,01 | 5,93 |
| 3,53 | 6,76 | 6,67 | 6,01 | 5,92 |
| 4,11 | 6,76 | 6,67 | 6,01 | 5,92 |
| 4,63 | 6,75 | 6,67 | 6,00 | 5,92 |
| 5,08 | 6,75 | 6,66 | 6,00 | 5,92 |
| 5,48 | 6,74 | 6,66 | 5,99 | 5,90 |
| 5,84 | 6,74 | 6,65 | 5,99 | 5,90 |
| 6,89 | 6,71 | 6,62 | 5,96 | |
| 7,17 | 6,70 | 6,62 | 5,96 | |
| 7,54 | 6,69 | 6,62 | 5,96 | |
| 8,48 | 6,69 | 6,62 | 5,96 | |
| 7,45 | 6,69 | 6,61 | 5,95 | |
| 9,46 | 6,69 | 6,61 | 5,95 | |
| 9,85 | 6,69 | 6,61 | 5,95 | |
| 10,70 | 6,68 | 6,60 | 5,95 | |
| 10,78 | 6,68 | 6,60 | 5,94 | |
| 12,59 | 6,67 | 6,60 | 5,94 | |

Die erhaltenen NMR-Shifts wurden gemäß *Thordarson* für eine 1:1 Stöchiometrie simuliert. Die grafische Auftragung der Matlab-Anpassung ist in Abbildung 171 dargestellt.

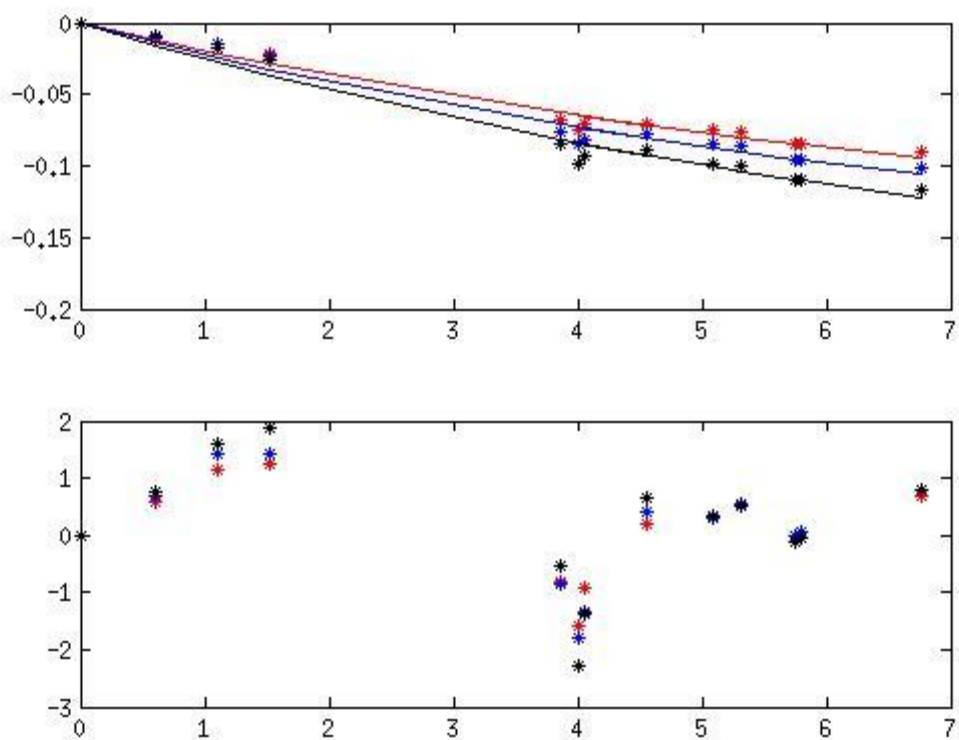


Abbildung 171: Matlab Anpassung der ^1H -NMR-Daten, die während der Titration von 1,78 mM *E,Z*-**30** mit steigender Menge TCNB (Toluol-*d*₈, 400 MHz, 300 K) erhalten werden. Die vier Protonen C17, C17', C19 und C19' von *E,Z*-**30** werden zur Bestimmung der Bindungskonstante genutzt.

Die Daten aus der Matlab-Anpassung sind in Tabelle 42 zusammengefasst.

Tabelle 42: Matlab-Anpassung der Bindungskonstante von *E,Z*-**30** mit TCNB in Toluol-*d*₈ bei 300 K basierend auf der Analyse der chemischen Verschiebungen der Protonen C(17), C(17'), C(19), and C(19').

| Parameter | Werte |
|-----------------------------------|----------------|
| Ergebnis ddHGnmr1 | -0,261891 |
| Ergebnis ddHGnmr2 | -0,29542 |
| Ergebnis ddHGnmr3 | -0,340098 |
| Ergebnis für K_a | 47,0266 |
| Summe der Quadrate (ss) | 0,00139469 |
| Standardfehler (SEy) | 0,00631255 |
| Kovarianz der Anpassung | 0,0256854 |

Für *E,Z*-**30** und TCNB ergibt sich eine Bindungskonstante von $K = 47 \text{ M}^{-1}$.

14.2.3 Bindungskonstante zwischen *E,Z*-**30** und Biphenyl **37**

Die Bindungskonstante für die Wechselwirkung zwischen *E,Z*-**30** und **37** wurde über ¹H-NMR-Titration bestimmt. Es wurde eine 3,0 mM Lösung von Bis-HTI **30** in Toluol-*d*₈ hergestellt. Die Lösung wurde mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt bis 74% von *E,Z*-**30** entstanden waren. Dies entspricht einer Konzentration [*E,Z*-**30**] = 2,22 mM. Zu einer Hälfte der *E,Z*-**30** Lösung wurde **37** gegeben, so dass die Endkonzentration an **37** 44 mM betrug. Die zwei Lösungen wurden schrittweise zueinander zugegeben. Dabei wurde reiner *E,Z*-**30** Lösung eine Lösung aus *E,Z*-**30** mit **37** zugegeben und *vice versa* (siehe Abbildung 172).

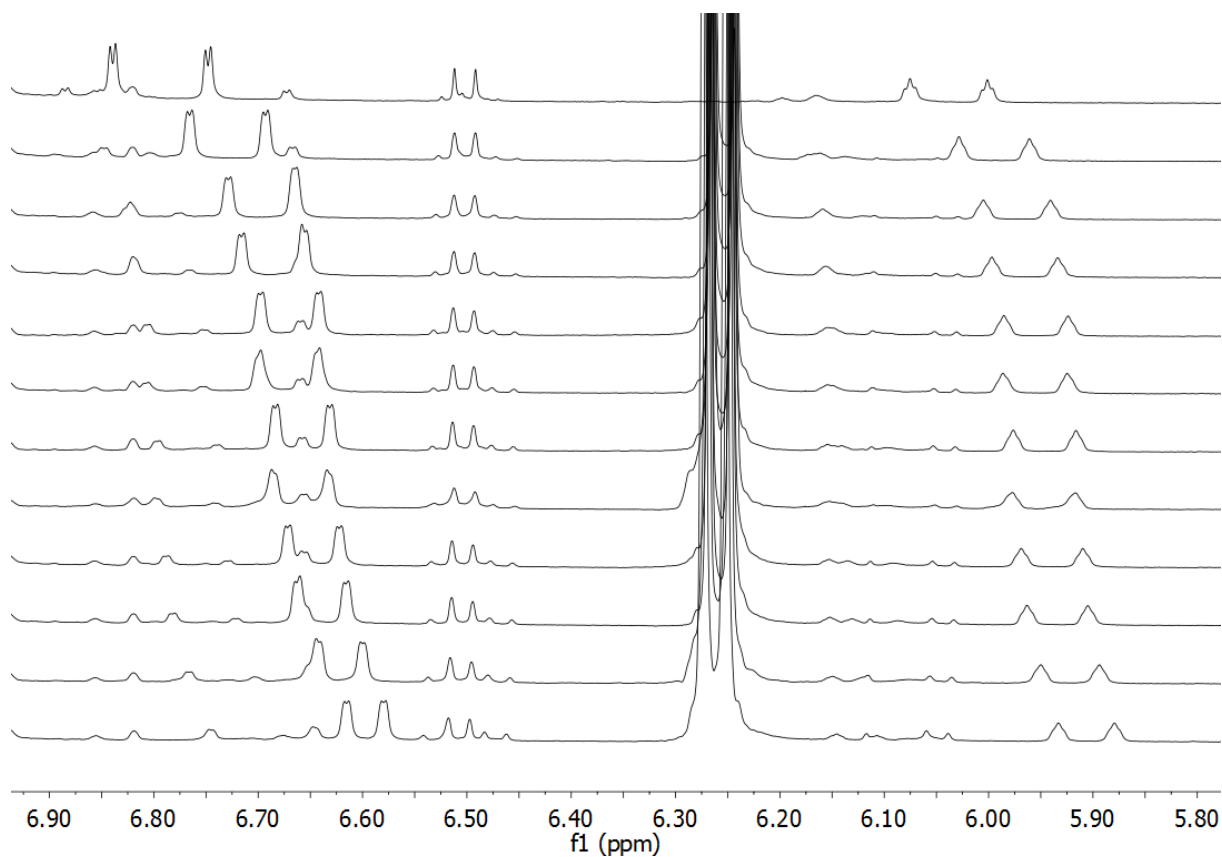


Abbildung 172: ^1H -NMR-Spektren der Titration von 2,22 mM *E,Z*-**30** mit steigender Menge an **37** (800 MHz, Toluol- d_8 , 27 °C).

Nach jedem Schritt wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, um die jeweilige chemische Verschiebung der indikativen Signale von *E,Z*-**30** zu bestimmen. Die gesammelten Daten sind in Tabelle 43 aufgelistet.

Tabelle 43: Chemische Verschiebungen der terminalen aromatischen Protonen von *E,Z*-**30** im ¹H-NMR-Spektrum (800 MHz, Toluol-*d*₈, 27 °C) während der Titration mit **37**. Die Konzentration von *E,Z*-**30** wurde konstant bei 1,86 mM gehalten. Die Konzentration von **37** ist für jeden Titrationschritt angegeben.

| [TCNQ] in mmol·L ⁻¹ | $\delta_{\text{H}}(17')$ | $\delta_{\text{H}}(17)$ | $\delta_{\text{H}}(19')$ | $\delta_{\text{H}}(19)$ |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0 | 6,79 | 6,70 | 6,03 | 5,95 |
| 7,35 | 6,72 | 6,65 | 5,98 | 5,91 |
| 12,60 | 6,68 | 6,62 | 5,96 | 5,89 |
| 14,70 | 6,67 | 6,61 | 5,95 | 5,89 |
| 18,16 | 6,65 | 6,64 | 5,94 | 5,88 |
| 20,89 | 6,64 | 6,58 | 5,93 | 5,87 |
| 20,54 | 6,65 | 6,60 | 5,94 | 5,88 |
| 24,98 | 6,64 | 6,58 | 5,93 | 5,87 |
| 29,40 | 6,62 | 6,57 | 5,92 | 5,85 |
| 28,30 | 6,61 | 6,57 | 5,92 | 5,86 |
| 37,37 | 6,59 | 6,55 | 5,90 | 5,85 |
| 44,10 | 6,57 | 6,53 | 5,89 | 5,83 |

Die erhaltenen NMR-Shifts wurden gemäß *Thordarson* für eine 1:1 Stöchiometrie simuliert. Die grafische Auftragung der Matlab-Anpassung ist in Abbildung 173 dargestellt.

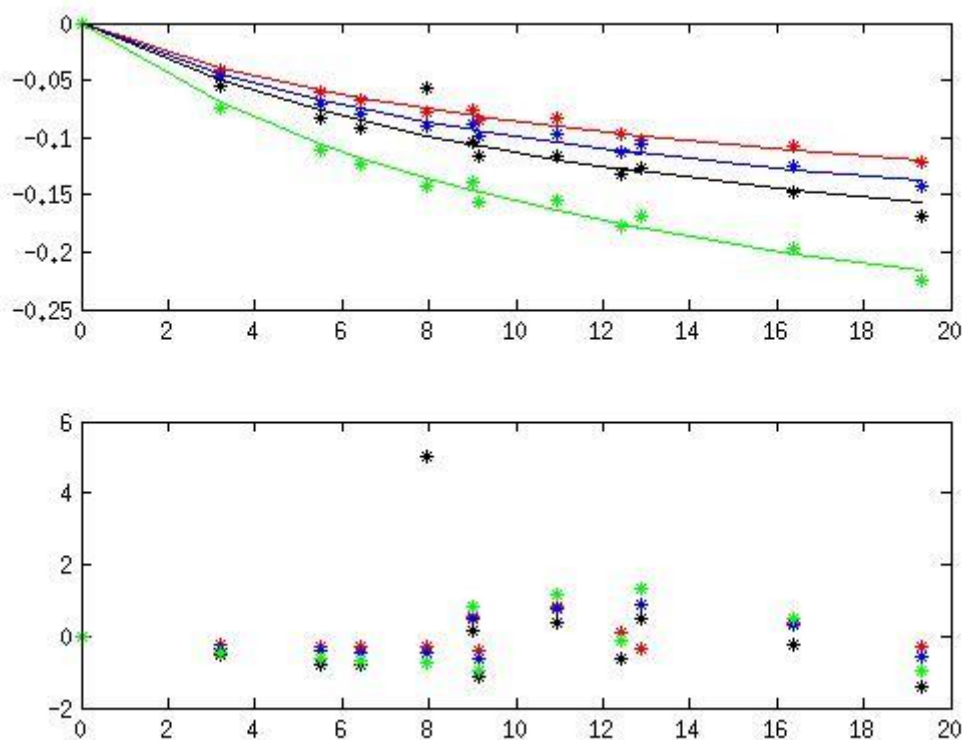


Abbildung 173: Matlab Anpassung der ^1H -NMR-Daten, die während der Titration von 2,22 mM *E,Z*-**30** mit steigender Menge von **37** (Toluol- d_8 , 400 MHz, 27 °C) erhalten werden. Die vier Protonen C17, C17', C19 und C19' von *E,Z*-**30** wurden zur Bestimmung der Bindungskonstante herangezogen.

Die Daten aus der Matlab-Anpassung sind in Tabelle 44 zusammengefasst.

Tabelle 44: Matlab-Anpassung der Bindungskonstante von *E,Z*-**30** mit **37** in Toluol-*d*₈ bei 27 °C basierend auf der Analyse der chemischen Verschiebungen der Protonen C(17), C(17'), C(19), and C(19').

| Parameter | Werte |
|-----------------------------------|----------------|
| Ergebnis ddHGnmr1 | -0,200283 |
| Ergebnis ddHGnmr2 | -0,230469 |
| Ergebnis ddHGnmr3 | -0,263237 |
| Ergebnis ddHGnmr4 | -0,363161 |
| Ergebnis für K_a | 34,4368 |
| Summe der Quadrate (ss) | 0,00303249 |
| Standardfehler (SE _y) | 0,00839779 |
| Kovarianz der Anpassung | 0,0263797 |

Für *E,Z*-**30** und **37** ergibt sich eine Bindungskonstante von $K = 34 \text{ M}^{-1}$.

14.2.4 Bewertung der Bindungskonstanten

Die elektronenarmen, aromatischen Gäste TCNB und **37** zeigen im „bindenden“ *E,Z*-**30** schwache Bindungskonstanten von 46 M^{-1} bzw 34 M^{-1} . Wahrscheinlich binden beide Gäste über polare aromatische Wechselwirkungen mit den elektronenreichen „Greifarmen“ der Pinzette-**30**. TCNQ zeigt von den getesteten Gastmolekülen die besten Eigenschaften für die Komplexierung mit *E,Z*-**30**. TCNQ ist ein elektronenarmes Chinon und geht attraktive Wechselwirkungen mit *E,Z*-**30** ein, die elektrostatischer Natur sind. Die Bindungskonstante im „offenen“ *Z,Z*-**30** ist mit 36 M^{-1} klein, im „bindenden“ *E,Z*-**30** dafür mit 200 M^{-1} relativ groß für diese Art von Wechselwirkung. Für dieses System kann *E,Z*-**30** als spezifisches Bindungsmotif der Pinzette angesehen werden, bei dem die präorganisierte Architektur einen starken Einfluss auf die Bindungsstärke besitzt. Hinderlich ist, dass sich TCNQ bei Temperaturen über 85 °C zersetzt. Da die vollständige Rückisomerisierung von *E,Z*-**30** zu *Z,Z*-**30** bei 110 °C erfolgt, ist mit TCNQ kein reversibles Einfangen und Freilassen durch Isomerisierung der Pinzette möglich.

15 Photochemische Synthese einer Spiroverbindung aus Sulfon-HTI 73

Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 365-515 nm erfolgte eine photochemische Umwandlung von **73** in die Spiroverbindung **74** (siehe Abbildung 174).

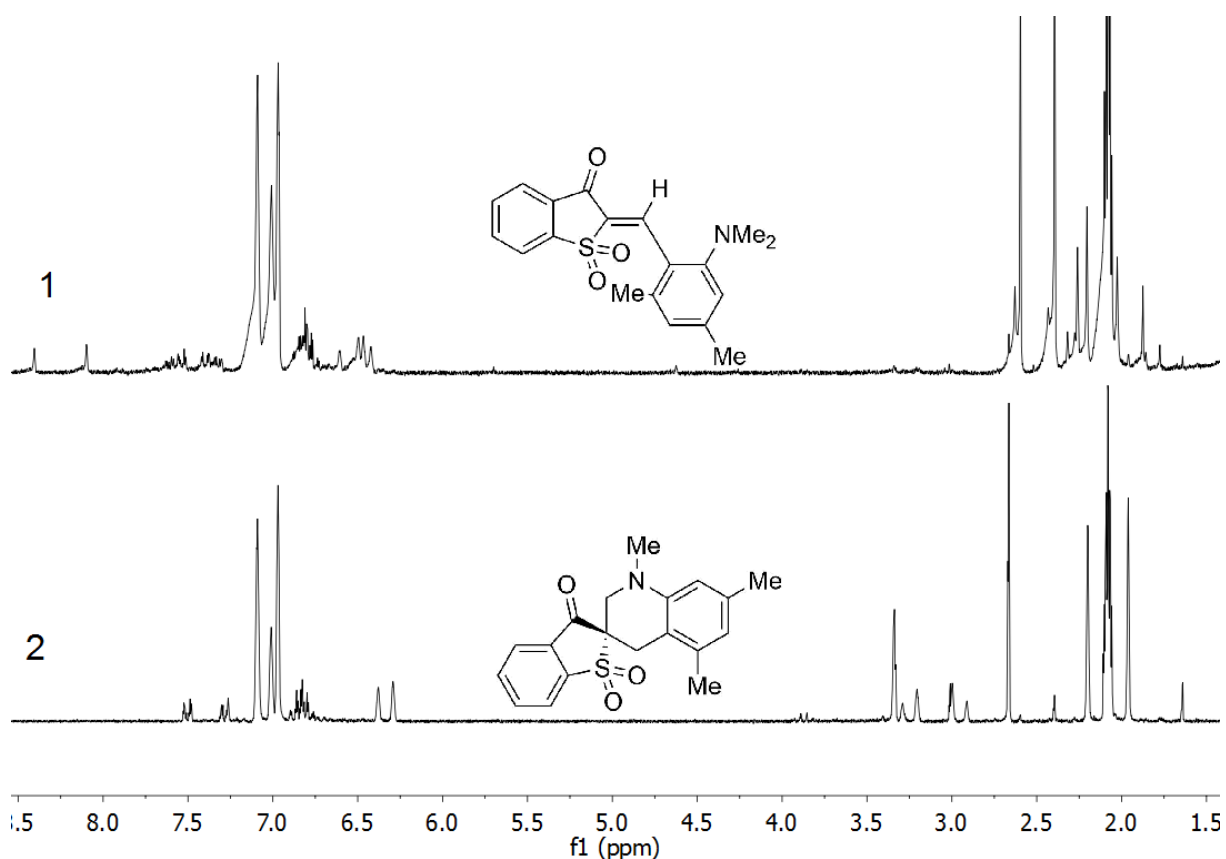


Abbildung 174: Nach Bestrahlung einer Isomereremischung aus Verbindung **73** (oben) mit Licht der Wellenlängen 365 -515 nm erfolgt eine Umwandlung in 20 min zur Verbindung **74** (unten).

Von Verbindung **74** konnten Kristalle erhalten werden, die eine Spiroverbindung zeigen. Diese vermuten, dass der 6-Ring über eine photochemische CH-Aktivierung am Dimethylamin erfolgt sein muss (siehe Abbildung 175).

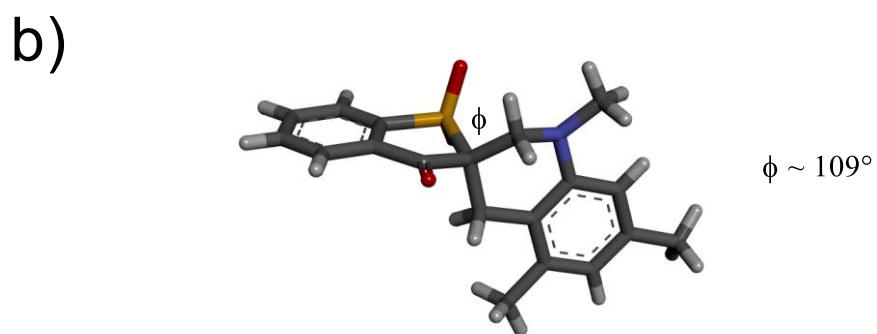
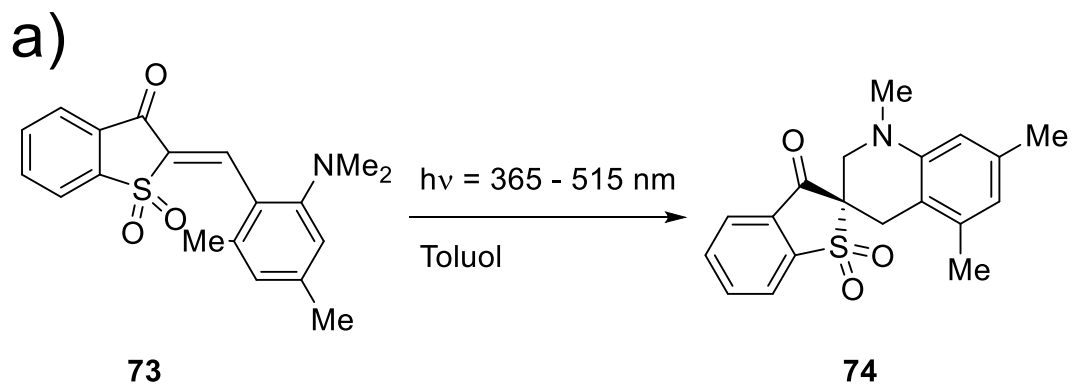


Abbildung 175: a) Photochemische Umwandlung von Sulfon-HTI **73** in die Spiroverbindung **74**. b) Die Kristallstruktur von **74** zeigt eine Spiroverbindung.

16 Ausblick

16.1 Single Bond-Motoren auf HTI-Basis

Die in dieser Arbeit angefertigten Studien zeigen, dass ein sogenannter „*single bond*“-Motor auf HTI-Basis, dessen thermische Schritte über eine Umwandlung von Atropisomeren abläuft, intensiver untersucht werden muss. Im Zuge dieser Arbeit stellten sich einige Fragen über die Eigenschaften dieser potentiellen molekularen Motoren. Zunächst stellt sich die Problematik, dass der Isomerisierungsmechanismus dieser Motorklasse nicht geklärt ist (siehe Abbildung 176). Über einen *one-bond-flip* ergäben sich theoretisch vier adressierbare Zustände, die abwechselnd photochemisch und thermisch ineinander überführt werden. Mit einem *hula-twist* wird die Rotation um die C-C Einfachbindung mit der Photoisomerisierung vollzogen und es gäbe nur zwei adressierbare Zustände. Die Stabilität der Rotationsisomere von *E-6* kann für die Aufklärung des *E/Z* Isomerisierungsmechanismus verwendet werden. Die Diastereomeren Zustände von *E-6* könnten über chirale HPLC getrennt werden und individuell bei tiefen Temperaturen in den *Z*-Zustand bestrahlt werden. Die Verhältnisse der erhaltenen *Z*-Isomere können wichtige Hinweise darüber geben, ob die *E/Z* Isomerisierung in diesen HTIs nach einem HT- oder OBF-Mechanismus abläuft.

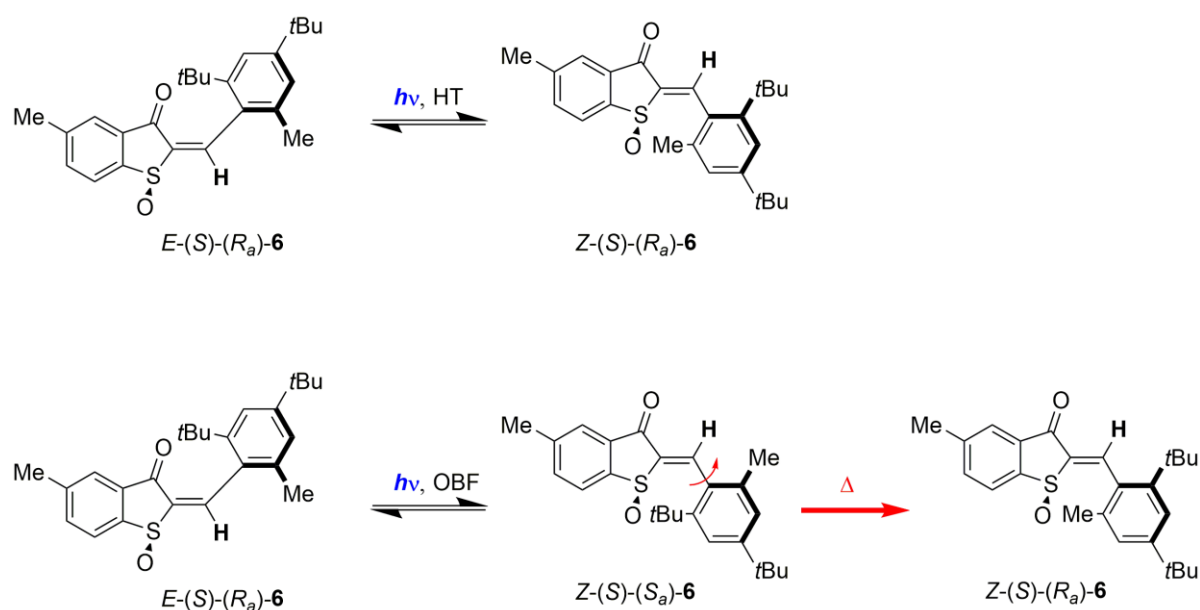


Abbildung 176: Vorgeschlagene Mechanismen für die *E/Z* Isomerisierung im HTI-Derivat **6**.

Bisher ist auch noch nicht geklärt, ob es zwischen den *E*- und *Z*-Isomeren unterschiedliche Torsionswinkel gibt. In Verbindungen **2**, **4**, **5** und **6** zeigten sich interessanterweise bei den *E*-Isomeren höhere kinetische Barrieren für die Rotation um die C-C Einfachbindung. Um diesen Effekt genauer zu studieren könnten Kristallstrukturen der Zustände *Z* und *E* darauf untersucht werden, ob z.B. andere Torsionswinkel für unterschiedliche kinetische Barriere verantwortlich sind. Für die Verwendung als molekularer Motoren sind die geringen Besetzungsunterschiede der Rotationsisomere bei den untersuchten Derivaten ungünstig. In den untersuchten Verbindungen waren kaum, bzw. keine im Fall von **2** und **4**, energetische Unterschiede der Atropisomere festzustellen, obwohl bei **4**, **5** und **6** neben einer *ortho*-Methylgruppe ein zweiter *ortho*-Substituent mit deutlich unterschiedlichem sterischen Anspruch vorhanden war. Da der Einfluss der *ortho*-Substitution des Stilbenteils auf ΔG^\ddagger der kinetischen Barriere und ΔG° der Besetzungsverhältnisse nicht festzustellen ist, sollte nach weiteren Möglichkeiten gesucht werden diese beiden Größen zu justieren. Eine Möglichkeit wäre die Nutzung der weniger erforschten Sulfoximine (siehe Abbildung 177).

In diesem Derivat existiert ebenfalls ein Stereozentrum am Schwefel, das zusätzlich am Imin mit Gruppen unterschiedlichen sterischen Anspruchs alkyliert werden könnte. Weiterin wäre es möglich, sterischen Druck auf den Stilbenteil aufzubauen, indem das Doppelbindungsproton substituiert wird, wie z.B. in den HTI-Derivaten **25** und **26**.

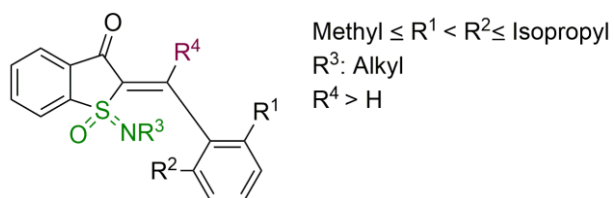


Abbildung 177: Möglichkeiten zur Einflussnahme auf die kinetische Barriere ΔG^\ddagger und die Besetzungszustände ΔG° der Atropisomere in molekularen Motoren auf HTI-Basis.

16.2 Molekulare Motoren auf HTI-Basis

Fortgeschrittener waren die Studien bei HTI-basierten Motoren mit einem Indanylteil anstatt eines Stilbenteils. Gemäß der experimentell ermittelten Daten ist es dem Motor **1** möglich bei 20 °C bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine Kilohertz Rotation auszuführen, die >95% unidirektional abläuft. Das bedeutet für synthetische Motoren einen neuen Maßstab was Leistung und Ökonomie betrifft. Mit diesen außerordentlichen Eigenschaften kann der Motor **1** als hocheffizienter Antrieb für Anwendungen in empfindlichen Umgebungen dienen, die weder hohe Temperaturen noch ultraviolettes Licht tolerieren. Für zukünftige Motorsysteme gilt es daraus einen Nutzen in den Feldern der Chemie, Biologie oder Materialwissenschaften zu ermitteln. Eine mögliche Anwendung könnte in Richtung Katalyse tendieren.¹²⁸ Hierbei könnten Motoren als homogene Organokatalyse-Moleküle in Lösung funktionalisiert werden. Auch die Kopplung von Motoren an Oberflächen zur Nutzung als heterogene Katalysator-Varianten ist hierbei nicht auszuschließen.¹²⁹ Ähnlich biologischen Molekülkomplexen könnten Motoren auch als Transporter an Oberflächen fungieren.¹³⁰ Ein breites Anwendungsfeld steht dieser Molekülklasse bereits jetzt offen und es gilt diese noch näher zu erforschen.

16.3 Wirts-Gast-Systeme mit Bis-HTI-Pinzetten

Die Selektivität der nichtsymmetrischen Bis-HTIs ist für supramolekulare Anwendungen wie z. B. molekulare Pinzetten interessant. Durch Bestrahlung eines nichtsymmetrischen Bis-HTIs kann dieser in eine aus supramolekularer Sicht interessante Form gebracht werden, die einer Klammer gleicht. Sind die Enden dieser stilisierten Klammer für bestimmte intermolekulare Wechselwirkungen modifiziert, wie z. B. polare aromatische Wechselwirkungen, kann ein entsprechendes Gastmolekül reversibel gebunden werden. Die selektive Umwandlung vom offenen *Z,Z*-Isomer in das geschlossene, bindende *E,Z*-Isomer gelang vermutlich mit Bis-HTI-**33** reversibel und lichtgesteuert, jedoch konnte keine Bindung eines Gastmoleküls beobachtet werden. Mit Bis-HTI-**33** gelang eine reversibele lichtgesteuerte Umwandlung vom offenen *Z,Z*-Isomer in die *Z,E*-Isomer und das *E,Z*-Isomer, das Wechselwirkungen mit TCNB zeigte.

Die selektive Umwandlung vom offenen *Z,Z*-Isomer in das geschlossene, bindende *E,Z*-Isomer erfolgte bei Bis-HTI-**30** nur lichtgesteuert, aber nicht reversibel. Die Isomerisierung von *E,Z*-**30** zu *Z,Z*-**30** gelang nur durch Heizen in Lösung (Toluol, 110 °C). Diese Eigenschaft ist von

Nachteil, wenn designierte Gastmoleküle wie z.B. TCNQ hitzeempfindlich sind. Ein Lösungsansatz wäre die Modifikation von Pinzette **30**. Diese nichtsymmetrische Bis-HTI-Pinzette sollte induziert durch sichtbares Licht selektiv die *E,Z*-Form in hohen Ausbeuten einnehmen. Gleichzeitig sollte der *E,Z*-Zustand bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabil sein und durch Licht quantitativ in die thermodynamisch stabile *Z,Z*-Form gebracht werden können.

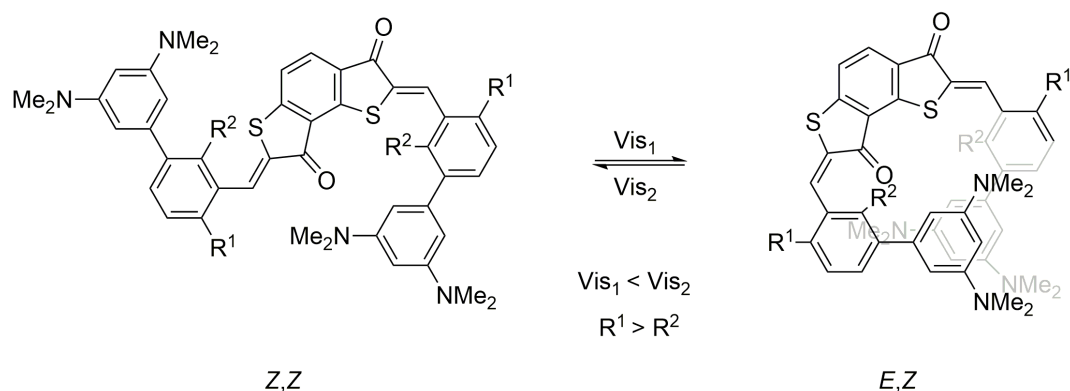


Abbildung 178: Modifikation einer molekularen Pinzette nach Bis-HTI-**30**. Größerer sterischer Anspruch zwischen Thioindigo- und Stilbenteil erhöht die Schalteffizienz für die Isomerisierung von *Z,Z* nach *E,Z*.

Denkbar ist, dass zu diesem Zweck der Torsionswinkel in der Pinzette variiert wird. Dies könnte durch gezielte *ortho*-Substitutionen unterschiedlicher Reste am Stilbenteil gelingen (siehe Abbildung 178). Durch einen erhöhten Torsionswinkel wird die Konjugation zwischen Thioindigo- und Stilbenteil gestört. Eine eingeschränkte Konjugation zwischen Thioindigo- und Stilbenteil könnte auch die *Z,Z*- nach *E,Z*-Isomerisierung erleichtern. Es ist zwar möglich, dass zusätzlich zum *E,Z*-Isomer auch *Z,E*- und *E,E*-Isomere entstehen. Durch die neuen Winkel im *E,Z*-Isomer könnten aber auch bessere Anordnungen und Abstände der terminalen Aromaten entstehen. Durch eine erhöhte Präorganisation der Bindungstasche würden sich auch die Bindungskonstanten für die *E,Z*-Form erhöhen.

16.4 Bis-HTI-Pinzetten mit chiraler Helizität

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es elektronenarme, chirale Gastmoleküle zu synthetisieren. Diese sollten mit den elektronenreichen terminalen Einheiten der photoschaltbaren Pinzette *E,Z*-**30** attraktive Wechselwirkungen eingehen und entweder die *M*- oder *P*-Helix stabilisieren. Es ist gelungen, mit Terphenyl **39** ein geeignetes System herzustellen, dessen Enantiomere anhand von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie voneinander getrennt wurden. Durch ¹H-NMR-Spektroskopie wurde ermittelt, dass das Terphenyl **39** erfolgreich in die Pinzette *E,Z*-**30** interkaliert, jedoch konnte keine supramolekulare Chirogenese über CD-Spektroskopie detektiert werden. Um die Helizität der Pinzette *E,Z*-**30** zu beweisen, gibt es mehrere Wege. Zum einen könnte ein chirales Gastmolekül entworfen werden, das auf einem Chinonsystem beruht. Chinone, wie TCNQ, lieferten mit *E,Z*-**30** die höchsten ermittelten Bindungskonstanten um 200. Mit einer erhöhten Bindungsaffinität wird es wahrscheinlicher, dass die chirale Information des Gastes auf das Wirtssystem übertragen wird. Zum anderen könnte die Pinzette selbst mit einer chiralen Information ausgestattet werden. In HTI-Systemen bietet es sich den Schwefel am Thioindigo zu oxidieren (siehe **73** in Abbildung 179).⁴²⁻⁴³ Auch die Einfuhr von Stereozentren am Alkylrest ist denkbar (siehe Abbildung 179).¹³¹

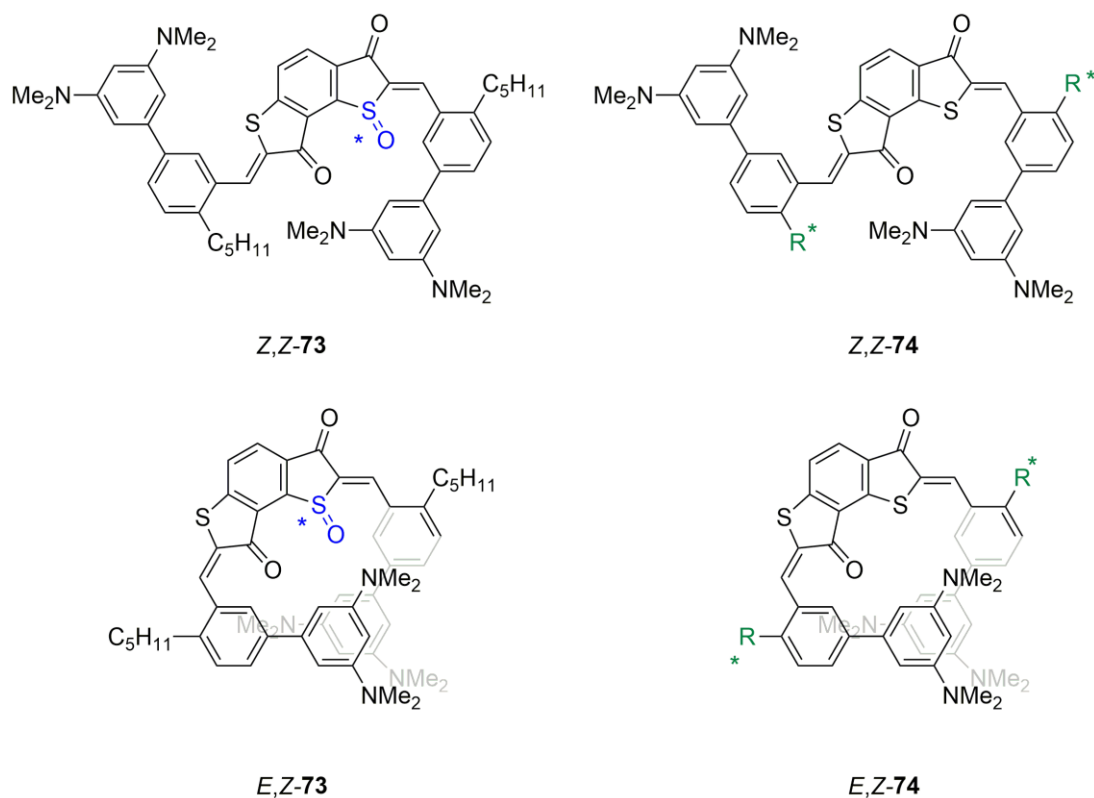


Abbildung 179: Verbindungen **73** und **74** sind chirale Derivate der Pinzette **30**. Verbindung **73** besitzt ein Stereozentrum am Sulfoxid-Schwefel und Verbindung **74** besitzt ein Stereozentrum am der Seitenkette R.

So wäre es ebenfalls möglich im *E,Z*-Isomer *M*- oder *P*-Helix zu stabilisieren und die Helizität über CD-Spektroskopie zu beweisen (siehe Abbildung 180).

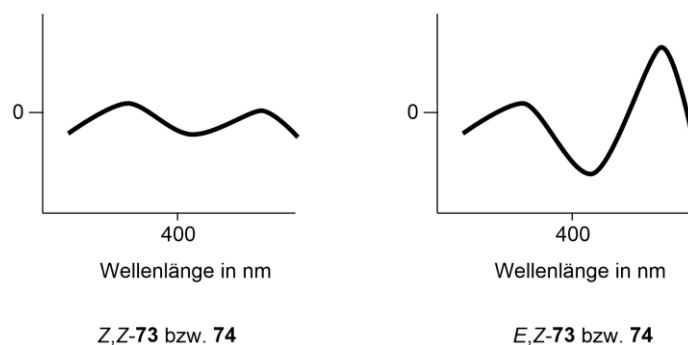


Abbildung 180: Stereozentren in den Pinzetten-Derivaten **73** und **74** sollten bereits beim *Z,Z*-Isomer ein schwaches Exciton Couplet erzeugen. Mit der Isomerisierung zum *E,Z*-Isomer wird die Amplitude des Exciton Couplets verstärkt, da die Helizität als zusätzliche chirale Information dazukommt.

17 Materialien und Methoden

Chemikalien und Lösungsmittel die in dieser Arbeit verwendet wurden stammen von *Acros Organics*, *Sigma Aldrich*, *Fluka* oder *Merck* in den kommerziell beziehbaren Qualitäten *puriss*, *p.a.* oder *purum*. Lösungsmittel wurden in technischer Qualität von den zuvor genannten Firmen bezogen. Sie wurden vor Verwendung durch Destillation *in vacuo* an einem Rotationsverdampfer *Heidolph vacuubrand CVC 3000* gereinigt. Trockene Lösungsmittel der Firma *Fluka* und *Acros*, mit einem Wassergehalt von weniger als 50 ppm, wurden ohne weitere Reinigung genutzt.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde auf vorgefertigten Aluminiumplatten beschichtet mit *Kieselgel 60 F₂₅₄* der Firma *Merck* durchgeführt. Die aufgetragenen Substanzen wurden mit UV-Licht (254 nm) visualisiert, um die R_f -Werte zu bestimmen.

Flush-Säulenchromatographie wurde zur Trennung von Substanzgemischen durchgeführt. Als stationäre Phase wurde *Gerduran 60* (Korngröße 0.063–0.200 mm) der Firma *Merck* verwendet. Die genutzten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und die einzelnen Fraktionen mit Überdruck eluiert.

Elektronenstoßionisations-Massenspektren (EI) wurden an den Geräten *Finnigan MAT95Q* oder *Finnigan MAT90*, **Elektronensprayionisations-Massenspektren (ESI)** mit dem Gerät *Thermo Finnigan LTQ-FT* gemessen.

Elementaranalysen (EA) wurden mit einem *Elementar Vario EL* Gerät und einem *Elementar Titrande* Gerät von den Mitarbeitern des mikroanalytischen Labors des Departments Chemie der LMU München durchgeführt.

¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie (NMR) wurde mit den Geräten *Varian Mercury 200 VX*, *Varian VNMRS 300*, *Bruker Ascend 400*, *Varian 600* und *Bruker AVANCE III HD 800* bei 200 MHz, 300 MHz, 400 MHz, 600 MHz oder 800 MHz gemessen. Die chemische Verschiebung δ wurde in ppm und relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Das Lösungsmittelsignal des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels diente als interner Standard. Die Signalmultiplizitäten wurden mit *s* (Singulett), *d* (Duplett), *t* (Triplett) oder *m* (Multipllett) sowie deren Kombination bezeichnet. Die Kopplungskonstanten *J* wurden in Hz angegeben.

Infrarot-Spektren (IR) wurden auf einem *Perkin Elmer Spectrum BX* FT-IR-Spektrometer mit einer *DuraSampIR* PTR-Einheit der Firma *Smith Detection* aufgenommen. Die Lage der Banden wurde in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben und die relativen Signalintensitäten in *vs* (very strong), *s* (strong), *m* (medium), *w* (weak) und *vw* (very weak) unterteilt.

Für **Isomerisierungsexperimente** wurden die jeweiligen HTI-Farbstoffe in 600 μL CD_2Cl_2 bzw. Toluol-*d*₈ gelöst. Die Lösungen wurden in ein NMR-Röhrchen überführt und mit LED-Dioden der Firma *Roithner Lasertechnik GmbH* bei unterschiedlicher Wellenlänge (365–515 nm) bestrahlt. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren vor und nach Bestrahlung lässt Rückschlüsse auf das Schaltverhalten zu. **Isomerisierungsexperimente bei tiefen Temperaturen** wurden bei konstanter Bestrahlung der Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln (CD_2Cl_2 , Diethylether-*d*₁₀, Toluol-*d*₈ oder *o*-Xylol-*d*₁₀) durchgeführt. Bestrahlungen bei 23 °C wurde mit Dioden (LEDs) von der Firma *Roithner Lasertechnik GmbH* (405, 420, 470, 490, 505 and 515 nm) ausgeführt. Bei Tieftemperatur-Experimenten wurde eine *Prizmatix Mic-LED-365* mit einer kollimierten Hochenergie-LED (365 nm), eine *Prizmatix Mic-LED-415* kollimiererte Hochenergie-LED (415 nm) oder eine *Prizmatix UHP-Mic-LED-460* kollimierte Ultrahochleistungs-LED (460 nm) als Lichtquelle benutzt. Der Lichtstrahl wurde durch ein optisches Glasfaserkabel (0,39 NA, ein SMA, ein freies Ende) direkt in das NMR-Röhrchen während den NMR-Messungen geleitet. Die Quantenausbeute der *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*) nach *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Photoisomerisierung und *vice versa* wurden bei 22 °C in CH_2Cl_2 gemessen. Eine Lösung des jeweiligen Isomers wurde für kurze Zeit (etwa 20 s) mit Licht der Wellenlänge 420nm bestrahlt und die Absorptionsänderungen aufgenommen. Mit dem Lambert–Beer’schen-Gesetz wurde bei geeigneter Wellenlänge die molaren Änderungen berechnet. Die Mengen absorbierter Photonen wurden ermittelt, indem mit 2-(4-Methoxybenzol)-1-benzothiophen-3(2H)-on ein Kalibrationsstandart verwendet wurde, der eine bekannte Quantenausbeute besitzt.^{1a} Es wurde eine Lösung als Standard verwendet, die bei 420 nm die gleiche optische Dichte wie die Lösungen der *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*) oder *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomere besitzen, um sicherzustellen, dass bei den Messungen eine gleiche Zahl an Photonen absorbiert wird.

Kristallstrukturen wurden mit einem *Bruker D8Venture* oder einem *Oxford XCalibur* Diffraktometer, unter Verwendung von Molybdän- $\text{K}\alpha$ -Strahlung bestimmt.

Schmelzpunkte der reinen Produkte wurden an einer *Büchi B-540*-Schmelzpunktapparatur in offenen Kapillaren gemessen.

UV-Vis Spektren wurden an einem *Varian Cary 50 Spectrophotometer* in einer Quarz-Küvette (1 cm) gemessen. Die Wellenlängen λ der Absorption wurden in nm, die Extinktionskoeffizienten ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ angegeben. Vor jeder Messung der jeweiligen Substanz wurden Referenzmessungen durchgeführt.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. high performance liquid chromatography, HPLC) wurde auf einer Anlage von *SHIMADZU* durchgeführt: Fraktionensammler FRC-10A, präparativer Flüssigchromatograph LC-20AP, Kommunikationsmodul CBM-20A, Detektordiode SPD-20A, Säulenofen CTO-20A. Dabei wurde die semipräparative Säule *CHIRALPAK IC* (Partikelgröße 5 mm) von *Diacel* und HPLC Lösungsmittel (2-PrOH and *n*-Heptan) von *Sigma-Aldrich* and *ROTH* verwendet.

Circulardichroismus-Spektren (CD) wurden an dem Gerät *JASCO J-810 Spectropolarimeter* aufgenommen. in einer Quarz-Küvette (1 cm) gemessen. Die Wellenlängen λ der Absorption wurden in nm, der Zirkulardichroismus wurde in mdeg angegeben. Vor jeder Messung der jeweiligen Substanz wurden Referenzmessungen durchgeführt.

17.1 Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ϵ_λ

Die Extinktionskoeffizienten wurden über ein UV/Vis-Absorptionsexperiment bestimmt. Die Grundlage dieses Experimentes bildet das Lambert-Beersche-Gesetz.

$$E_\lambda = \lg\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad \text{Formel 1}$$

E_λ = Extinktion

I_0 = Intensität einfallendes Licht

I_1 = Intensität transmittiertes Licht

ϵ_λ = dekadischer Exktinktionskoeffizient

c = Stoffmengenkonzentration

d = Probendicke

Für die Messungen wurde eine 2 mM Lösung der HTI-Derivate in Toluol- d_8 oder CH_2Cl_2 hergestellt. 20 μl dieser Lösung wurden mit 3 ml des entsprechenden Lösungsmittels verdünnt (d.h. bis zu einer Konzentration von $1,2 \cdot 10^{-5}$ mM) und ein Absorptionsspektrum wurde gemessen. Der Extinktionskoeffizient wurde aus dem Absorptionsspektrum unter Verwendung des Lambert-Beer-Gesetz bestimmt. Da Photoisomerisierungen von HTIs in der Regel nicht zu 100% ablaufen, kann der Extinktionskoeffizient von *E*-Isomeren nicht direkt gemessen werden. Der Extinktionskoeffizient wurde daher durch Subtraktion des reinen *Z*-Isomer Spektrums von

einem Absorptionsspektrum, das *E*- und *Z*-Isomere enthält, erhalten. Für diesen Zweck wird eine 2 mM Lösung eines HTI-Derivats in Toluol-*d*₈ oder CH₂Cl₂ hergestellt. 20 µl dieser Lösung wurden mit 3 ml des entsprechenden Lösungsmittels verdünnt (d.h. bis zu einer Konzentration von 1,2 · 10⁻⁵ mM) und ein Absorptionsspektrum aufgezeichnet. Dieselbe 2 mM Lösung des HTI wird im NMR-Röhrchen bei einer geeigneten Wellenlänge bestrahlt, so dass der Anteil an *E*-Isomer möglichst hoch war. Durch Integration der entsprechenden Signale jedes Isomers im ¹H-NMR-Spektrum wurde das genaue *E/Z* Isomerenverhältnis bestimmt. 20 µl dieser Lösung wurden mit 3 ml des entsprechenden Lösungsmittels verdünnt. So wurde eine Lösung mit einer Konzentration von 1,2 · 10⁻⁵ mM in Bezug auf jedes Isomer erhalten. Wiederum wurde das Absorptionsspektrum dieser gemischten Lösung aufgezeichnet. Eine einfache Subtraktion der zwei Spektren nach Formel 2 ergab das Absorptionsspektrum des reinen *E*-Isomers. Mit dem Lambert-Beer-Gesetz konnten die Extinktionskoeffizienten ermittelt werden.

$$\text{Abs (E)} = \text{Abs (Mix)} - \text{Abs (Z)} \quad \text{Formel 2}$$

Für die Subtraktion wird ein Korrekturfaktor (F) benötigt, mit dem das verbleibende *Z*-Isomer prozentual berücksichtigt wird (Formel 3).

$$F = \frac{\% \text{ Z isomer}}{100 \%} \quad \text{Formel 3}$$

Mit dem Korrekturfaktor lautet Formel 2 nun:

$$\text{Abs(E)} = \text{Abs(Mix)} - \text{Abs(Z)} \cdot F \quad \text{Formel 4}$$

Mit dieser Formel war es möglich aus den Mischungen reine Absorptionsspektren des *E*-Isomers zu bestimmen.

17.2 Dynamische-NMR Spektroskopie

In dieser Arbeit wurden HTI-Derivate mit asymmetrischen Stillteilen, deren *ortho*-Positionen sterisch anspruchsvoll sind, untersucht. Dadurch kommt es bei tiefen Temperaturen zur Einschränkung der Rotation um die C-C Einfachbindung und damit zur Ausbildung von axialer Chiralität mit R_a/S_a Enantiomeren. Diese führt zusammen mit dem Stereozentrum (R/S) am Schwefel und der Konfiguration der Doppelbindung zur Ausbildung von je zwei Diastereomeren für das *Z*- bzw. *E*-Isomer. Um eine Rotation um eine Einfachbindung auf ihre Energiebarriere analysieren zu können, benötigt man ein Verfahren, mit welchem man den Rotationsprozess gezielt analysieren kann. Dieser Vorgang sollte daher mit Hilfe eines dynamischen NMR-Experimentes untersucht werden. Dabei beobachtet man Protonenverschiebungen in der chemischen Umgebung der zu untersuchenden Bindung und versucht durch Unterschreiten der Energiebarriere der Rotation eine Aufspaltung dieser Signale zu erreichen. Befinden sich zwei Isomere in einem Gleichgewicht mit der Geschwindigkeitskonstante k , so ergeben sich zwei getrennte Protonensignale für die beiden Isomere im ^1H -NMR-Spektrum, wenn k im Bereich der Auflösung des NMR-Gerätes liegt. Abnehmende k -Werte, beziehungsweise abnehmende Temperaturen führen erst zu einer Verbreiterung der Signale, dann zur Koaleszenz und schließlich zur Bildung eines neuen Paares von Signalen.¹³² Der Effekt der Koaleszenz lässt sich für die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger nutzen. Am Koaleszenzpunkt mit der Temperatur T_c gilt für

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \cdot \Delta\nu \quad \text{Formel 5}$$

k = Geschwindigkeitskonstante

$\Delta\nu$ = Differenz der chemischen Verschiebung

Dieser Wert lässt sich in die Eyring-Gleichung einsetzen

$$k = \frac{RT}{N_A h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{Formel 6}$$

R = universelle Gaskonstante

T_c = Temperatur am Koaleszenzpunkt

N_A = Avogadro-Zahl

h = Planck-Wirkungsquantum

ΔG^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie

Und nach ΔG^\ddagger auflösen:

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \cdot \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi N_A h \Delta v} \quad \text{Formel 7}$$

Löst man die Konstanten auf, erhält man¹³³:

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \left(22,96 + \ln \left(\frac{T_c}{\Delta v} \right) \right) \quad \text{Formel 8}$$

Die berechnete Energie entspricht der thermischen Barriere für die C-C Einfachbindung im Sulfoxid-HTI. Bei den Molekülen **2**, **7**, **10** und zum Teil **8** kann direkt auf die Rotationsbarriere für bestimmte *ortho*-Substitutionsmuster geschlossen werden.

Für die Unidirektionalität der thermischen Schritte eines molekularen Motors ist es wichtig zu wissen, ob und wie stark die thermischen Zustände energetisch getrennt sind. Dafür errechnet man die freie Standardenthalpie

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad \text{Formel 9}$$

R = universelle Gaskonstante

T = Temperatur

ΔG° = freie Standardenthalpie

K = Gleichgewichtskonstante

Wie stark die entstehenden Rotationsisomere populierte sind, lässt sich aus den korrespondierenden Integralverhältnissen im ¹H-NMR-Spektrum berechnen und als K in Formel 9 einsetzen. Zum Vergleich sind einige Isomerverhältnisse bei 25 °C mit den entsprechenden Standardenthalpien in Tabelle 45 angegeben.

Tabelle 45: Isomerenverhältnisse im Gleichgewicht bei T = 25 °C.

| Prozent des stabilsten Isomers | K | $\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ (kcal·mol ⁻¹) |
|--------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------|
| 50 | 1,0 | 0 |
| 55 | 1,22 | 0,12 |
| 60 | 1,5 | 0,24 |
| 70 | 2,33 | 0,50 |
| 85 | 5,67 | 1,03 |
| 90 | 9,0 | 1,30 |
| 99 | 99,0 | 2,72 |

17.3 NMR-Titration

Von fundamentalem Interesse in der supramolekularen Chemie ist die Quantifizierung von intermolekularen Wechselwirkungen, was üblicherweise über eine supramolekulare Titration erreicht wird. In diesem Fall wird eine Komponente (üblicherweise das Substrat) zu einem System (Rezeptor) hinzugegeben, während die Änderung einer physikalischen Eigenschaft überwacht wird. Aus den erhaltenen Daten können Informationen über die Assoziationskonstante K_a , energetische Größen (ΔG , ΔH und ΔS) sowie die Bindungsstöchiometrie (1:1, 1:2 etc.) gewonnen werden.

Für kleine bis mittlere Bindungskonstanten ($< 100.000 \text{ Mol}^{-1}$) erweist sich die $^1\text{H-NMR}$ -Titration als zuverlässige Methode.^{127a} Dass Assoziationskonstanten mittels $^1\text{H-NMR}$ -Titration bestimmt werden können, beruht auf einer Änderung der chemischen Verschiebung von betroffenen Kernen, deren elektronische Umgebung sich im Zuge der Titration ändert. Typischerweise werden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer Rezeptorlösung untersucht, die sich bei schrittweiser Zugabe von Substrat ändern. Durch die Bildung eines Komplexes verändert sich die elektronische Umgebung der Kerne in Rezeptor und Substrat, die an der Bindung teilnehmen und führt zur Hoch- oder Tieffeldverschiebung der Rezeptor- bzw. Substratsignale.

Komplexbildungsprozesse können durch NMR-Bindungsstudien genauer untersucht werden und können mit Hinblick auf die NMR-Zeitskala (10^{-2} s bis 10^{-3} s) bewertet werden. Ein langsamer Prozess äußert sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch getrennte Signale von freien und komplexierten Rezeptor (bzw. Gast), bei der sich die Signalintensitäten der komplexierten Spezies im Laufe der Titration erhöht. Häufiger ist der Fall, dass eine Komplexbildung schnell auf der NMR-Zeitskala verläuft. Es wird ein einziger gemittelter Signalsatz beobachtet, der sich bei Substratzugabe solange eine Verschiebung erfährt, bis der Rezeptor gesättigt ist (siehe Abbildung 181).

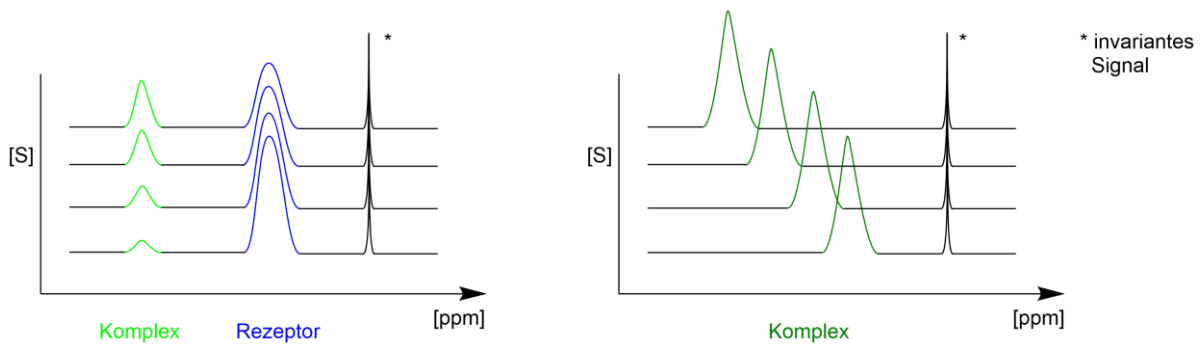


Abbildung 181: Dynamiken in ^1H -NMR-Titrationsexperimenten. Bei einer auf der NMR-Zeitskala langsamen Komplexbildungsprozess resultiert ein doppelter Datensatz (links). Ist die Bildung eines Rezeptor-Substrat-Komplexes auf der NMR-Zeitskala schnell, wird nur ein Datensatz des gemittelten Rezeptor-Komplex-Signals beobachtet (rechts).

Die Bindungskonstante eines Komplexes wird im Falle eines langsamen Austausches aus den Integralverhältnissen des freien Rezeptors und freien Substrates ermittelt. Häufig sind supramolekulare Komplexbildungen auf der NMR-Zeitskala schnell. Die Assoziationskonstante eines solchen Komplexes wird über den Signalshift $\Delta\delta$ des gemittelten Rezeptor-Substrat-Signals bestimmt. Dieser wird gegen die zugegebene Substratkonzentration aufgetragen, sodass eine charakteristische Titrationskurve erhalten wird (siehe Abbildung 182).

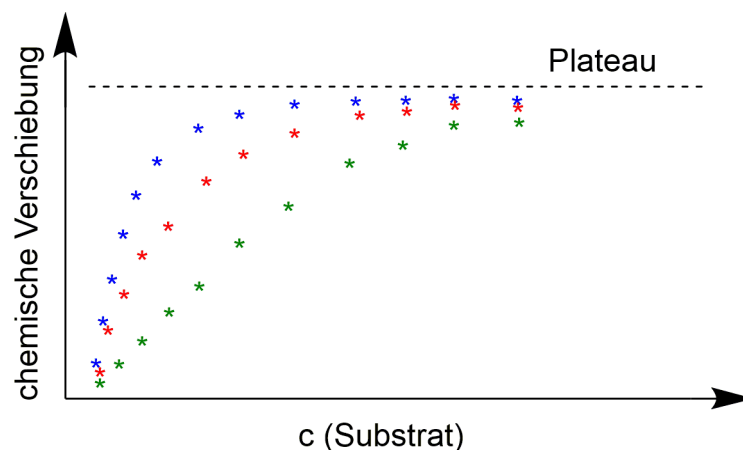


Abbildung 182: Exemplarische Titrationskurven aus NMR-Experimenten, die unterschiedliche Bindungskonstanten wiedergeben. Die blaue Kurve stellt die größte Bindungskonstante dar, die Rote eine mittelstarke und die Grüne eine schwache Bindung zwischen Rezeptor und Substrat.

Den Kurven aus Abbildung 182 ist gemeinsam, dass bei geringen Substratkonzentrationen starke Änderungen der chemischen Verschiebung eintreten. Bei hohen Substratkonzentrationen

findet keine chemische Verschiebung des Komplexsignals mehr statt und die Kurve nähert sich einem Plateau an. Die Art der Krümmung und wie schnell ein Plateauwert erreicht wird, gibt dabei Auskunft über die Stabilität des Rezeptor-Substrat-Komplexes. Für die Bestimmung der Assoziationskonstante ist eine möglichst exakte Beschreibung der Kurve nötig durch nichtlineare Kurvenanpassung nötig.

18 Kristalldaten

Tabelle 46: Kristallstrukturdaten für Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)-Isomer des Motors 1.

| | Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M) 1 |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₂₁ H ₂₀ O ₄ S |
| $M_r/g\ mol^{-1}$ | 368,43 |
| Kristallmaße/mm | 0,100 × 0,100 × 0,020 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | MoK α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | monoclin |
| Raumgruppe | 'P 21/n' |
| $a/\text{Å}$ | 10,6790(5) |
| $b/\text{Å}$ | 7,4911(4) |
| $c/\text{Å}$ | 22,9099(12) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 101,3885(15) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{Å}^3$ | 1796,65(16) |
| Z | 4 |
| ber. Dichte/ $g\ cm^{-3}$ | 1,362 |
| μ/mm^{-1} | 0,204 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,8985–0,9580 |
| Gemessene Refls. | 28133 |
| R_{int} | 0,0592 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0379 |
| θ Reichweite | 3,269–25,35 |
| Beobachtete Refls. | 2513 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0380, 0,7992 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | |
| Parameter | 3284 |
| Beschränkungen | 239 |
| $R(F_{obs})$ | 0 |
| $R_w(F^2)$ | 0,0346 |
| S | 0,0853 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 1,060 |
| Max Elektronen Dichte/ $e\ \text{Å}^{-3}$ | 0,001 |
| Min Elektronen Dichte/ $e\ \text{Å}^{-3}$ | 0,328 |

Tabelle 47: Kristallstrukturdaten für das *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)- Isomer des Motors **1**.

| | Z-(<i>S</i>)-(<i>P</i>)/Z-(<i>R</i>)-(<i>M</i>) 1 |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₂₁ H ₂₀ O ₄ S |
| $M_r/g\ mol^{-1}$ | 368,447 |
| Kristallmaße/mm | 0,120 × 0,100 × 0,080 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | 'Mo K α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | triclin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 1bar |
| $a/\text{\AA}$ | 8,4090(6) |
| $b/\text{\AA}$ | 10,5126(8) |
| $c/\text{\AA}$ | 10,9239(8) |
| $\alpha/^\circ$ | 78,6505(19) |
| $\beta/^\circ$ | 85,517(2) |
| $\gamma/^\circ$ | 69,269(2) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 885,45(11) |
| Z | 2 |
| ber. Dichte/ $g\ cm^{-3}$ | 1,38196(17) |
| μ/mm^{-1} | 0,207 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,9167–0,9585 |
| Gemessene Refls. | 20364 |
| R_{int} | 0,0721 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0598 |
| θ Reichweite | 3,07–26,42 |
| Beobachtete Refls. | 2546 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0416, 1,2356 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | |
| Parameter | 3632 |
| Beschränkungen | 239 |
| $R(F_{obs})$ | 0 |
| $R_w(F^2)$ | 0,0549 |
| S | 0,1248 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 1,032 |
| Max Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | 0,001 |
| Min Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | 1,213 |

Tabelle 48: Kristallstrukturdaten für das Z-(R)-(M)-Isomer des Motors **1**.

| | Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M) 1 |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₂₁ H ₂₀ O ₄ S |
| $M_r/g\ mol^{-1}$ | 368,43 |
| Kristallmaße/mm | 0,100 × 0,100 × 0,090 |
| T/K | 173(2) |
| Strahlungsart | MoK α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Quest' |
| Kristallsystem | tetragonal |
| Raumgruppe | 'P 43 21 2' |
| $a/\text{\AA}$ | 9,0715(3) |
| $b/\text{\AA}$ | 9,0715(3) |
| $c/\text{\AA}$ | 44,2312(13) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 90 |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{\AA}^3$ | 3639,9(3) |
| Z | 8 |
| ber. Dichte/ $g\ cm^{-3}$ | 1,345 |
| μ/mm^{-1} | 0,201 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,9402–0,9705 |
| Gemessene Refls. | 39576 |
| R_{int} | 0,0344 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0173 |
| θ Reichweite | 2,292–26,43 |
| Beobachtete Refls. | 3519 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0419, 0,7182 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | –0,004(16) |
| Parameter | 3725 |
| Beschränkungen | 239 |
| $R(F_{obs})$ | 0 |
| $R_w(F^2)$ | 0,0301 |
| S | 0,0781 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 1,092 |
| Max Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | 0,001 |
| Min Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | 0,160 |

Tabelle 49: Kristallstrukturdaten von Z,Z-30.

| | Z,Z-30 |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₅₄ H ₆₂ N ₄ O ₂ S ₂ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 863,19 |
| Kristallmaße/mm | 0,080 × 0,070 × 0,020 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | MoK α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | triclinic |
| Raumgruppe | 'P -1' |
| $a/\text{\AA}$ | 10,0472(6) |
| $b/\text{\AA}$ | 13,7788(8) |
| $c/\text{\AA}$ | 17,1989(9) |
| $\alpha/^\circ$ | 94,013(2) |
| $\beta/^\circ$ | 99,721(2) |
| $\gamma/^\circ$ | 97,267(2) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 2317,8(2) |
| Z | 2 |
| ber. Dichte/ g cm^{-3} | 1,237 |
| μ/mm^{-1} | 0,161 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,8533–0,9281 |
| Gemessene Refls. | 25897 |
| R_{int} | 0,0688 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0693 |
| θ Reichweite | 2,957–25,06 |
| Beobachtete Refls. | 5174 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0811, 1,4236 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 8163 |
| Parameter | 562 |
| Beschränkungen | 1 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,0612 |
| $R_w(F^2)$ | 0,1698 |
| S | 1,028 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 0,001 |
| Max Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | 1,492 |
| Min Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | –0,696 |

Tabelle 50: Kristallstrukturdaten von Z,Z-34.

| | Z,Z-34 |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₄₃ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ S ₂ |
| $M_r/g\ mol^{-1}$ | 749,811 |
| Kristallmaße/mm | 0,188 × 0,049 × 0,048 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | 'Mo K α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | triclinic |
| Raumgruppe | <i>P1</i> bar |
| $a/\text{\AA}$ | 7,2308(9) |
| $b/\text{\AA}$ | 14,4551(16) |
| $c/\text{\AA}$ | 18,683(2) |
| $\alpha/^\circ$ | 70,238(3) |
| $\beta/^\circ$ | 78,913(3) |
| $\gamma/^\circ$ | 86,748(3) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 1803,4(4) |
| Z | 2 |
| ber. Dichte/ $g\ cm^{-3}$ | 1,3808(3) |
| μ/mm^{-1} | 0,337 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,8479–0,9585 |
| Gemessene Refls. | 29816 |
| R_{int} | 0,1156 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,1335 |
| θ Reichweite | 2,87–26,39 |
| Beobachtete Refls. | 4243 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0347, 1,3717 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 7337 |
| Parameter | 466 |
| Beschränkungen | 0 |
| $R(F_{obs})$ | 0,0655 |
| $R_w(F^2)$ | 0,1291 |
| S | 1,019 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 0,001 |
| Max Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | 0,691 |
| Min Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | –0,308 |

Tabelle 51: Kristallstrukturdaten von Biphenyl **37**.

| | 37 |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₂ H ₆ N ₄ O ₈ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 334,198 |
| Kristallmaße/mm | 0,100 × 0,070 × 0,040 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | 'Mo K α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | monoclinic |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ |
| $a/\text{\AA}$ | 12,3004(5) |
| $b/\text{\AA}$ | 10,9191(4) |
| $c/\text{\AA}$ | 19,9839(8) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 98,3071(12) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{\AA}^3$ | 2655,86(18) |
| Z | 8 |
| ber. Dichte/ g cm^{-3} | 1,67165(11) |
| μ/mm^{-1} | 0,145 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,9244–0,9585 |
| Gemessene Refls. | 47057 |
| R_{int} | 0,0402 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0239 |
| θ Reichweite | 3,09–26,43 |
| Beobachtete Refls. | 4324 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0510, 1,7118 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 5454 |
| Parameter | 433 |
| Beschränkungen | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,0417 |
| $R_w(F^2)$ | 0,1105 |
| S | 1,057 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 0,001 |
| Max Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | 0,515 |
| Min Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | –0,331 |

Tabelle 52: Kristallstrukturdaten von Biphenyl **38**.

| | 38 |
|---------------------------------------------|-----------------------------------|
| Summenformel | $C_{12}H_4Cl_2N_4O_8$ |
| $M_r/g\ mol^{-1}$ | 403,088 |
| Kristallmaße/mm | $0,080 \times 0,060 \times 0,040$ |
| T/K | 173(2) |
| Strahlungsart | 'Mo $K\alpha$ |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | monoclinic |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ |
| $a/\text{\AA}$ | 13,9446(7) |
| $b/\text{\AA}$ | 8,5513(4) |
| $c/\text{\AA}$ | 12,6257(7) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 100,636(2) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{\AA}^3$ | 1479,68(13) |
| Z | 4 |
| ber. Dichte/ $g\ cm^{-3}$ | 1,80945(16) |
| μ/mm^{-1} | 0,496 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,9026–0,9580 |
| Gemessene Refls. | 25602 |
| R_{int} | 0,0390 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0205 |
| θ Reichweite | 2,97–25,40 |
| Beobachtete Refls. | 2188 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0353, 1,3113 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 2704 |
| Parameter | 251 |
| Beschränkungen | 0 |
| $R(F_{obs})$ | 0,0381 |
| $R_w(F^2)$ | 0,0933 |
| S | 1,051 |
| Verschiebung/Fehler $_{max}$ | 0,001 |
| Max Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | 0,346 |
| Min Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | -0,297 |

Tabelle 53: Kristallstrukturdaten von Bis-HTI **41**.

| | 41 |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₄₁ H ₄₈ O ₂ S ₂ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 636,91 |
| Kristallmaße/mm | 0,090 × 0,050 × 0,020 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | MoK α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | monoclinic |
| Raumgruppe | 'P 21/n' |
| $a/\text{\AA}$ | 11,3446(8) |
| $b/\text{\AA}$ | 17,7470(13) |
| $c/\text{\AA}$ | 17,3945(12) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 97,039(2) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{\AA}^3$ | 3475,7(4) |
| Z | 4 |
| ber. Dichte/ g cm^{-3} | 1,217 |
| μ/mm^{-1} | 0,188 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,6188–0,7450 |
| Gemessene Refls. | 35232 |
| R_{int} | 0,0954 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0565 |
| θ Reichweite | 2,277–24,14 |
| Beobachtete Refls. | 3976 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0424, 2,4571 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 5579 |
| Parameter | 419 |
| Beschränkungen | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,0463 |
| $R_w(F^2)$ | 0,1098 |
| S | 1,028 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 0,001 |
| Max Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | 0,280 |
| Min Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | –0,262 |

Tabelle 54: Kristallstrukturdaten von Bis-HTI 43.

| | 43 |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₃₇ H ₄₀ O ₂ S ₂ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 580,844 |
| Kristallmaße/mm | 0,204 × 0,143 × 0,090 |
| T/K | 173(2) |
| Strahlungsart | 'Mo K α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | monoclinic |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ |
| $a/\text{\AA}$ | 14,4032(7) |
| $b/\text{\AA}$ | 9,2330(5) |
| $c/\text{\AA}$ | 24,7181(15) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 93,6338(15) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{\AA}^3$ | 3280,5(3) |
| Z | 4 |
| ber. Dichte/ g cm^{-3} | 1,17608(11) |
| μ/mm^{-1} | 0,193 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,8911–0,9585 |
| Gemessene Refls. | 50989 |
| R_{int} | 0,0374 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0253 |
| θ Reichweite | 3,05–26,39 |
| Beobachtete Refls. | 5314 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0544, 1,5407 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 6691 |
| Parameter | 379 |
| Beschränkungen | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,0426 |
| $R_w(F^2)$ | 0,1142 |
| S | 1,051 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 0,001 |
| Max Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | 0,374 |
| Min Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | –0,232 |

Tabelle 55: Kristallstrukturdaten von Bis-HTI 47.

| | 47 |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₄₀ H ₄₆ O ₂ S ₂ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 622.924 |
| Kristallmaße/mm | 0,174 × 0,099 × 0,062 |
| T/K | 173(2) |
| Strahlungsart | MoK α |
| Diffraktometer | 'Oxford XCalibur' |
| Kristallsystem | triclinic |
| Raumgruppe | <i>P1</i> bar |
| $a/\text{\AA}$ | 9,5840(9) |
| $b/\text{\AA}$ | 10,4422(17) |
| $c/\text{\AA}$ | 17,919(3) |
| $\alpha/^\circ$ | 82,208(13) |
| $\beta/^\circ$ | 86,188(10) |
| $\gamma/^\circ$ | 88,564(10) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 1772.6(4) |
| Z | 2 |
| ber. Dichte/ g cm^{-3} | 1.1671(3) |
| μ/mm^{-1} | 0.183 |
| Absorptionskorrektur | 'multi-scan' |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0.71417–1.00000 |
| Gemessene Refls. | 8578 |
| R_{int} | 0,0961 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,2304 |
| θ Reichweite | 4,17–25,00 |
| Beobachtete Refls. | 2451 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0.1000, 0 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 6162 |
| Parameter | 200 |
| Beschränkungen | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,2029 |
| $R_w(F^2)$ | 0,4610 |
| S | 1,451 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 0.001 |
| Max Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | 1,262 |
| Min Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | –0,528 |

Tabelle 56: Kristallstrukturdaten von Bis-HTI 48.

| | 48 |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₃₀ H ₂₆ O ₂ S ₂ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 482,63 |
| Kristallmaße/mm | 0,100 × 0,080 × 0,040 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | MoK α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | triclinic |
| Raumgruppe | 'P -1' |
| $a/\text{\AA}$ | 9,3498(4) |
| $b/\text{\AA}$ | 12,1113(5) |
| $c/\text{\AA}$ | 12,6406(5) |
| $\alpha/^\circ$ | 103,6439(13) |
| $\beta/^\circ$ | 110,2864(12) |
| $\gamma/^\circ$ | 106,5554(13) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 1194,46(9) |
| Z | 2 |
| ber. Dichte/ g cm^{-3} | 1,342 |
| μ/mm^{-1} | 0,250 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,8681–0,9281 |
| Gemessene Refls. | 20626 |
| R_{int} | 0,0415 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0332 |
| θ Reichweite | 3,099–25,41 |
| Beobachtete Refls. | 3517 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0489, 0,5782 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 4386 |
| Parameter | 313 |
| Beschränkungen | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,0381 |
| $R_w(F^2)$ | 0,0979 |
| S | 1,042 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 0,001 |
| Max Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | 0,312 |
| Min Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | –0,267 |

Tabelle 57: Kristallstrukturdaten von Bis-HTI 49.

| | 49 |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₃₆ H ₃₈ O ₂ S ₂ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 566,78 |
| Kristallmaße/mm | 0,100 × 0,040 × 0,020 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | MoK α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | monoclinic |
| Raumgruppe | 'C c' |
| $a/\text{\AA}$ | 19,6986(13) |
| $b/\text{\AA}$ | 10,9502(8) |
| $c/\text{\AA}$ | 16,5805(11) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 122,9876(17) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{\AA}^3$ | 2999,9(4) |
| Z | 4 |
| ber. Dichte/ g cm^{-3} | 1,255 |
| μ/mm^{-1} | 0,209 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,8754–0,9580 |
| Gemessene Refls. | 17248 |
| R_{int} | 0,0346 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0374 |
| θ Reichweite | 3,015–25,40 |
| Beobachtete Refls. | 4567 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0457, 1,1425 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 0,27(13) |
| Parameter | 5271 |
| Beschränkungen | 405 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 2 |
| $R_w(F^2)$ | 0,0369 |
| S | 0,0921 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 1,041 |
| Max Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | 0,001 |
| Min Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | 0,242 |

Tabelle 58: Kristallstrukturdaten von Bis-HTI 50.

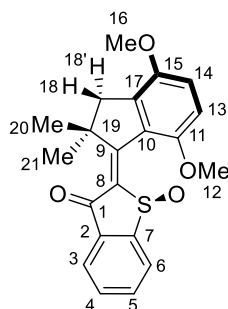
| | 50 |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₂₈ H ₂₂ O ₂ S ₆ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 582,81 |
| Kristallmaße/mm | 0,100 × 0,060 × 0,040 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | MoK α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8 Venture TXS' |
| Kristallsystem | triclinic |
| Raumgruppe | 'P -1' |
| $a/\text{\AA}$ | 12,2940(5) |
| $b/\text{\AA}$ | 13,0591(6) |
| $c/\text{\AA}$ | 17,5284(8) |
| $\alpha/^\circ$ | 73,9700(10) |
| $\beta/^\circ$ | 77,3830(10) |
| $\gamma/^\circ$ | 87,839(2) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 2638,7(2) |
| Z | 4 |
| ber. Dichte/ g cm^{-3} | 1,467 |
| μ/mm^{-1} | 0,545 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,8704–0,9281 |
| Gemessene Refls. | 45834 |
| R_{int} | 0,0497 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0396 |
| θ Reichweite | 2,30–25,38 |
| Beobachtete Refls. | 7083 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0556, 5,0718 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 9604 |
| Parameter | 657 |
| Beschränkungen | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,0496 |
| $R_w(F^2)$ | 0,1299 |
| S | 1,012 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 0,001 |
| Max Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | 1,465 |
| Min Elektronen Dichte/ e \AA^{-3} | –0,789 |

Tabelle 59: Kristallstrukturdaten von Bis-HTI 74.

| | 74 |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₉ H ₁₉ NO ₃ S |
| $M_r/g\ mol^{-1}$ | 341,425 |
| Kristallmaße/mm | 0,139 × 0,106 × 0,076 |
| T/K | 100(2) |
| Strahlungsart | 'Mo K α |
| Diffraktometer | 'Bruker D8Venture' |
| Kristallsystem | monoclinic |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ |
| $a/\text{\AA}$ | 14,4414(8) |
| $b/\text{\AA}$ | 8,2781(5) |
| $c/\text{\AA}$ | 14,6262(8) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 113,8979(14) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{\AA}^3$ | 1598,62(16) |
| Z | 4 |
| ber. Dichte/ $g\ cm^{-3}$ | 1,41862(14) |
| μ/mm^{-1} | 0,220 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan |
| Transmissionsfaktor Reichweite | 0,9583–0,9681 |
| Gemessene Refls. | 27862 |
| R_{int} | 0,0359 |
| mittlere $\sigma(I)/I$ | 0,0191 |
| θ Reichweite | 2,98–25,13 |
| Beobachtete Refls. | 2473 |
| x, y (Gewichtungsschema) | 0,0455, 1,3849 |
| Wasserstoff Verfeinerung | constr |
| Refls in Verfeinerung | 2814 |
| Parameter | 220 |
| Beschränkungen | 0 |
| $R(F_{obs})$ | 0,0365 |
| $R_w(F^2)$ | 0,0941 |
| S | 1,041 |
| Verschiebung/Fehler _{max} | 0,001 |
| Max Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | 0,414 |
| Min Elektronen Dichte/ $e\ \text{\AA}^{-3}$ | –0,307 |

19 Experimenteller Teil

2-(4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (1)

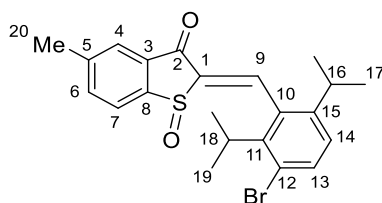


Zu einer Lösung aus Benzothiophenon **13** (278 mg, 1,90 mmol) und Indanon **28** (380 mg, 1,70 mmol) in CH₂Cl₂ (2.50 ml) wurde BF₃ · OEt₂ (1,00 ml, 1,20 g, 8,10 mmol) zugegeben und für 24 h bei 23 °C gerührt. Dann wurde erneut BF₃ · OEt₂ (1,00 ml, 1,20 g, 8,10 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 24 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser (50 mL) beendet, mit Ethylacetat extrahiert (3 x 50 mL) und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt in einer Mischung aus CH₃COOH (14 mL) und H₂O₂ (5,60 ml, 33% in H₂O) gelöst. Nach Rühren der Lösung für 2 h bei 23 °C, wurde die Reaktionsmischung mit gesättigter NaHCO₃ Lösung (150 ml) neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 6:4) gereinigt. Das Produkt **1** wurde als gelber Feststoff (75 mg, 0,20 mmol, 12% basierend auf Indanon **28**) erhalten.

Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)-Isomere: R_f(SiO₂, *i*Hex/EtOAc 6:4) = 0,08; Smp.: 215 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3425_w, 2940_w, 2663_w, 2476_{vw}, 2004_{vw}, 1673_s, 1586_m, 1541_s, 1488_s, 1451_s, 1381_w, 1360_w, 1334_m, 1319_w, 1292_m, 1194_m, 1171_m, 1113_m, 1099_m, 1063_{vs}, 1035_{vs}, 1004_m, 991_m, 955_s, 938_m, 916_m, 879_m, 821_m, 806_s, 790_m, 759_s, 748_s, 713_s, 696_m, 669_m, 689_m, 660_s cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 400 (5.200 L mol⁻¹cm⁻¹), 355 (10.800 L mol⁻¹cm⁻¹), 341 (10.500 L mol⁻¹cm⁻¹) nm; ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,99 (*dd*, *J* = 7,7 Hz, 1 H, H-C(6)), 7,95 (*dd*, *J* = 7,7 Hz, 1 H, H-C(3)), 7,83 (*td*, *J* = 7,5 Hz, 1,2 Hz, 1 H, H-C(5)), 7,69 (*td*, *J* = 7,4 Hz, 1,0 Hz, 1 H, H-C(4)), 7,05 (*d*, *J* = 8,8 Hz, 1 H, H-C(14)), 6,85 (*d*, *J* = 8,8 Hz, 1 H, H-C(13)), 4,03 (*s*, 3 H, H-C(12)), 3,83 (*s*, 3 H, H-C(16)), 2,99 (*d*, *J* = 16,4 Hz, 1 H, H-C(18)), 2,91 (*d*, *J* = 16,4 Hz,

1 H, H-C(18^c)), 1,54 (s, 3 H, H-C(20)), 1,52 (s, 3 H, H-C(21)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂): δ = 185,4 (C(1)), 170,7 (C(9)), 152,0 (C(11)), 151,1 (C(7)), 150,6 (C(15)), 144,0 (C(8)), 139,3 (C(17)), 136,3 (C(2)), 135,6 (C(5)), 132,2 (C(4)), 127,0 (C(10)), 126,8 (C(6)), 125,0 (C(3)), 116,9 (C(14)), 110,0 (C(13)), 56,5 (C(16)), 55,5 (C(12)), 52,4 (C(19)), 47,6 (C(18)), 28,6 (C(20)), 25,7 (C(21)) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 368,1070 (*M*⁺, C₂₁H₂₀O₄S⁺, ber. 368,1082); EA: ber. für [C₂₁H₂₀O₄S]: 68,46% (C), 5,47% (H), 8,70% (S), gef.: 68,31% (C), 5,47% (H), 9,02% (S);. *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomere: R_f(SiO₂, *i*Hex/EtOAc 6:4) = 0,26; Smp.: 186 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3419*m*, 2954*m*, 2834*vw*, 2780*vw*, 2666*w*, 2568*vw*, 2512*vw*, 2471*vw*, 2155*vw*, 1675*vs*, 1588*m*, 1548*m*, 1491*s*, 1465*s*, 1451*s*, 1437*m*, 1412*m*, 1384*m*, 1363*w*, 1334*m*, 1317*m*, 1262*s*, 1215*s*, 1172*m*, 1163*m*, 1137*w*, 1118*m*, 1097*m*, 1070*s*, 1037*s*, 1002*s*, 959*s*, 863*m*, 797*m*, 783*m*, 753*vs*, 711*s*, 668*s*, 668*vs* cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) = 420 (3.700 L mol⁻¹cm⁻¹), 341 (12.200 L mol⁻¹cm⁻¹) nm; ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,06 (*d*, *J* = 7,7 Hz, 1 H, H-C(6)), 7,98 (*d*, *J* = 7,5 Hz, 1 H, H-C(3)), 7,85 (*td*, *J* = 7,5 Hz, 1,3 Hz, 1 H, H-C(5)), 7,73 (*td*, *J* = 7,4 Hz, 1,0 Hz, 1 H, H-C(4)), 6,99 (*d*, *J* = 8,9 Hz, 1 H, H-C(14)), 6,76 (*d*, *J* = 8,8 Hz, 1 H, H-C(13)), 3,84 (*s*, 3 H, H-C(16)), 3,76 (*s*, 3 H, H-C(12)), 3,07 (*d*, *J* = 15,4 Hz, 1 H, H-C(18)), 2,90 (*d*, *J* = 15,4 Hz, 1 H, H-C(18^c)), 1,95 (*s*, 3 H, H-C(21)), 1,38 (*s*, 3 H, H-C(20)); ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂): δ = 182,7 (C(1)), 169,2 (C(9)), 153,0 (C(11)), 149,8 (C(15)), 149,2 (C(7)), 140,0 (C(8)), 137,4 (C(17)), 135,5 (C(2)), 134,7 (C(5)), 132,3 (C(4)), 128,7 (C(10)), 126,8 (C(6)), 124,8 (C(3)), 115,7 (C(14)), 109,6 (C(13)), 56,0 (C(16)), 55,1 (C(12)), 52,3 (C(19)), 46,3 (C(18)), 28,1 (C(21)), 25,8 (C(20)) ppm;

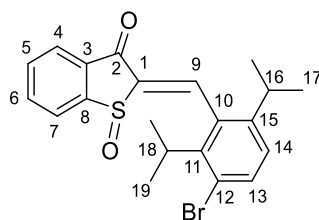
3-Brom-(2,6-diisopropylbenzyliden)-5-methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (2)



3-Brom-2,6-(diisopropylbenzyliden)-5-methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (2) wurde aus dem Laborvorrat entnommen. R_f(SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,26; Smp: 163 °C; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2957*m*, 2922*m*, 2869*w*, 1694*s*, 1621*m*, 1596*m*, 1573*w*, 1464*m*, 1382*w*, 1362*w*, 1325*w*,

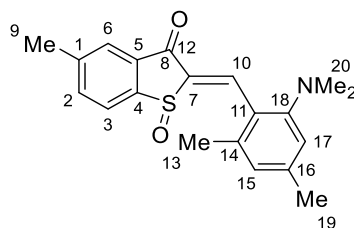
1285m, 1231m, 1163m, 1040s, 949w, 869w, 829m, 785m, 762m, 697w, 691w, 672w; UV/Vis (CH₂Cl₂) *Z*-Isomer λ_{\max} (ϵ) = 341 (1.650 L mol⁻¹cm⁻¹); *E*-Isomer 341 (2.100 L mol⁻¹cm⁻¹) nm; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,52 (s, 1 H, H-C(9)), 7,91 (*d*, *J* = 9,1 Hz, 1 H, H-C(6)), 7,90 (*s*, 1 H, H-C(4)), 7,73 (*d*, 1 H, *J* = 7,9 Hz, H-C(7)), 7,62 (*d*, 1 H, *J* = 9,3 Hz, H-C(14)), 7,13 (*d*, 1 H, *J* = 8,7, H-C(13)), 3,34 (*m*, 1 H, H-C(18)), 2,94 (*p*, 1 H, *J* = 6,7 Hz, H-C(16)), 2,25 (*s*, 3 H, H-C(20)), 1,36 (*m*, 6 H, H-C(19)), 1,16 (*m*, 6 H, H-C(17)) ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ = 184,97 (C(9)), 147,71 (C(3)), 144,44 (C(5)), 137,79 (C(7)), 135,75 (C(14)), 134,09 (C(8)), 132,22 (C(12)/C(15)), 127,89 (C(4)), 126,34 (C(6)), 124,78 (C(13)), 120,62 (C(12)), 34,66 31,13 (C(16)), 30,91, 29,68, 21,63 (C(20)), 20,17 ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 387,0018 (*M*⁺, C₂₂H₂₃BrO₂S⁺, ber. 387,005).

2-(3-Brom-2,6-Diisopropylbenzyliden)Benzo[*b*]Thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (3)



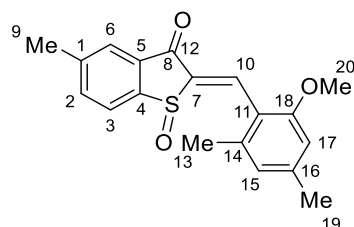
3-Bromo-2,6-diisopropylbenzaldehyd (57 mg, 0,22 mmol) und **14** (37 mg, 0,22 mmol, 1 Äq.) wurden vermengt und in Toluol (1 mL) gelöst. Piperidin wurde in katalytischer Menge zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde mit Ethylacetat extrahiert und säulenchromatographisch (SiO₂, *i*-Hex/EtOAc 8:2) gereinigt. Es wurde **3** (20 mg, 48 μ mol, 22%) als gelber Feststoff erhalten. *R_f* (SiO₂, *i*-Hex/EtOAc 8:2) = 0,25; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 8,55 (*s*, 1 H, H-(C9)), 7,91 (*m*, 2 H, H-(C13, C14)), 7,71 (*m*, 1 H, H-(C4)), 7,59 (*d*, *J* = 8,5, 1 H, H-(C7)), 7,10 (*q*, *J* = 8,1; 7,3, 2 H, (C5, C6)) ppm.

2-(2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzyliden)-5-methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (4)



2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzaldehyd (8 mg, 0,05 mmol) und 5-Methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid **15** (10 mg, 56 μ mol) wurden in Benzol (1 mL) gelöst, katalytische Mengen Piperidin zugegeben und der Reaktionsansatz 3 h bei 95 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl-Lösung (5 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 \times 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1) gereinigt. Das Produkt **4** wurde als orange-gelber Feststoff (4 mg, 0,01 mmol, 26%) erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1) = 0,19; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,40 (*s*, 1 H), 7,84 (*d*, J = 7,9 Hz, 0,5 Hz, 1 H), 7,76 (*s*, 1 H), 7,67 (*dd*, J = 7,9 Hz, 1,7 Hz, 1 H), 6,91 (*s*, 1 H), 6,79 (*s*, 1 H), 2,79 (*s*, 6 H), 2,50 (*s*, 3 H), 2,47 (*s*, 3 H), 2,37 (*s*, 3 H) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 186,44, 154,44, 147,27, 143,65, 142,56, 141,80, 140,53, 137,30, 134,47, 127,18, 126,24, 125,49, 124,56, 119,82, 117,05, 43,72, 21,58, 21,14, 20,29 ppm; HR-EI-MS : m/z : 339,1278 (M^+ , C₂₀H₂₁O₂S⁺, ber. 339,1293).

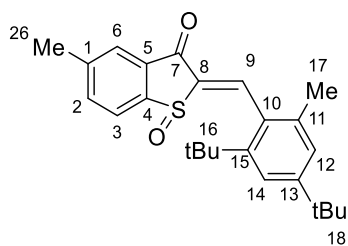
2-(2-Methoxy-4,6-dimethylbenzylidene)-5-methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (5)



2-Methoxy-4,6-dimethylbenzaldehyde (20 mg, 0,12 mmol) und 5-Methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid **15** (22 mg, 0,12 mmol) wurden in Benzol (1 mL) gelöst, katalytische Mengen Piperidin zugegeben und der Reaktionsansatz 3 h bei 95 °C gerührt. Durch Zugabe einer

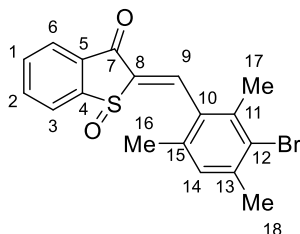
gesättigten, wässrigen NH₄Cl-Lösung (5 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1) gereinigt. Das Produkt **5** wurde als gelb-oranger Feststoff (22 mg, 67 μmol, 55%) erhalten. R_f(SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1) = 0,19; UV/Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} = 332 nm, 384 (nm; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,25 (s, 1 H), 7,91 (d, 1 H), 7,82 (s, 1 H), 7,69 (dd, 1 H), 6,77 (d, 2 H), 4,03 (s, 3 H), 2,52 (s, 3 H), 2,42 (s, 3 H), 2,39 (s, 3 H) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 185,37, 158,07, 147,70, 144,19, 143,28, 142,01, 141,25, 138,71, 137,12, 134,43, 126,63, 125,18, 124,09, 117,18, 109,59, 55,01, 21,69, 21,22, 20,19 ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 326,0972 (*M*⁺, C₁₉H₁₈O₃S⁺, ber. 326,0977).

2-(2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylbenzylidene)-5-methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (**6**)



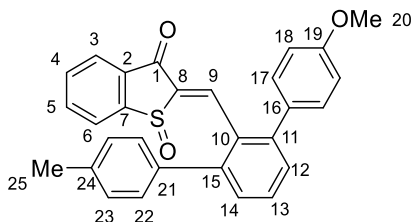
Aldehyd **23** (~90 μmol) und Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid **15** (14 mg, 38 μmol) wurden in Benzol (1 mL) gelöst, katalytische Mengen Piperidin zugegeben und der Reaktionsansatz 3 h bei 95 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässriger NH₄Cl-Lösung (5 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1) gereinigt. Das Produkt **6** wurde als orange-gelber Feststoff (2 mg, 5 μmol, 13%) erhalten. R_f(SiO₂, *i*Hex/CH₂Cl₂ 1:1) = 0,11; Smp.: 146-150 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 2962*m*, 2865*m*, 1697*s*, 1601*m*, 1444*m*, 1394*m*, 1362*m*, 1260*vs*, 1231*s*, 1200*m*, 1156*s*, 1022*vs*, 955*m*, 872*m*, 800*vs*, 733*s*, 702*s*, 676*m*, 702*m*, 656*m* cm⁻¹; UV/Vis (Toluol) λ_{max} = 359 nm; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,71 (s, 1 H, H-C(9)), 7,90 (d, *J* = 8,0 Hz, 1 H, H-C(3)), 7,88 (s, 1 H, H-C(6)) 7,72 (dd, *J* = 8,0 Hz, 1,8 Hz, 1 H, H-C(2)), 7,43 (d, *J* = 1,8 Hz, 1 H, H-C(14) oder H-C(12)), 7,20 (d, *J* = 1,8 Hz, 1 H, H-C(14) oder H-C(12)), 2,54 (s, 3 H, C(26)), 2,26 (s, 3 H, C(17)), 1,36 (s, 12 H, C(16) oder C(18)), 1,34 (s, 12 H, C(16) oder C(18)); HR-ESI-MS : *m/z*: 394,1935 (*M*⁺, C₂₅H₃₀O₂S⁺, ber. 394,1967).

2-(3-Bromo-2,4,6-trimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (7)



3-Bromo-2,4,6-trimethylbenzaldehyd (200 mg, 0,88 mmol) und Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on 1-oxid **14** (74 mg, 0,45 mmol) wurden in Benzol (1 mL) gelöst, katalytische Mengen Piperidin zugegeben und der Reaktionsansatz 3 h bei 95 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl-Lösung (5 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1) gereinigt. Das Produkt **7** wurde als gelber Feststoff erhalten. Es wurde keine Ausbeute bestimmt. R_f (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 9:1) = 0,3; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,39 (*s*, 1 H), 8,11 – 8,07 (*m*, 1 H), 8,06 – 8,02 (*m*, 1 H), 7,92 (*td*, *J* = 7,5, 1,3 Hz, 1 H), 7,82 (*dd*, *J* = 7,5 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 7,08 (*d*, *J* = 1,1 Hz, 1 H), 2,44 (*s*, 3 H), 2,37 (*s*, 3 H), 2,20 (*s*, 3 H) ppm.

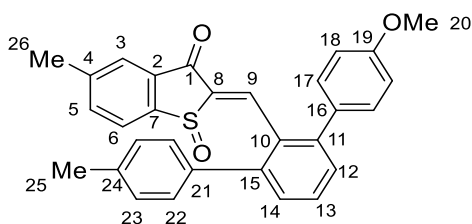
(2-((4-methoxy-4''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)methylene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-one 1-oxide (8)



Aldehyd **21** (101 mg, 330 μmol) und Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-S-oxid **14** (57 mg, 0,34 mmol) wurden in Toluol (2 mL) gelöst, katalytische Mengen Piperidin zugegeben und der Reaktionsansatz 3 h bei 120 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl-

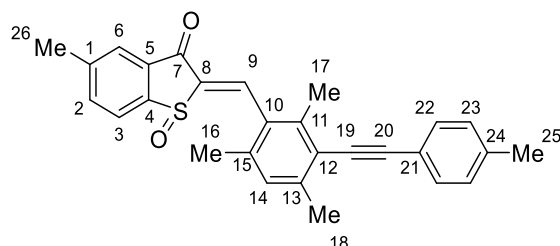
Lösung (5 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 6:4) gereinigt. Das Produkt **8** wurde als gelb-oranger Feststoff (34 mg, 0,76 mmol, 23%) erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 6:4) = 0,19; ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,87/7,07 (*s*, 1 H, H-C(9)), 7,70/7,54 (*ddd*, *J* = 7,7 Hz, 1,4 Hz, 0,7 Hz, 1 H, H-C(3)), 7,49/7,47 (*td*, *J* = 7,7 Hz, 0,5 Hz, 1 H, H-C(13)), 7,46/7,45 (*m*, 1 H, H-C(5)), 7,37/7,34(*ddd*, *J* = 7,8 Hz, 1,3 Hz, 0,4 Hz, 1 H, H-C(14)), 7,35/7,33(*ddd*, *J* = 7,6 Hz, 1,3 Hz, 0,4 Hz, 1 H, H-C(12)), 7,30/7,26 (*m*, 1 H, H-C(6)), 7,29/7,22 (*m*, 2 H, H-C(17)), 7,24/7,18(*m*, 2 H, H-C(22)), 7,18/7,16(*ddd*, *J* = 7,7 Hz, 1,4 Hz, 0,7 Hz, 1 H, H-C(3)), 7,18/7,15(*m*, 1 H, H-C'(4)), 7,15/7,09 (*m*, 2 H, H-C(23)), 6,86/6,80(*d*, *J* = 8,8 Hz, 2 H, H-C(18)), 3,77/3,73(*s*, 3 H, H-C(20)), 2,33/2,28 (*s*, 3 H, H-C(25)) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 187,44/186,17 (C(1)), 159,63/159,35 (C(19)), 147,30/146,00 (C(7)), 142,77/142,47 (C(15)), 142,26/142,26 (C(11)), 138,98/138,33 (C(21)), 137,82/137,37 (C(24)), 136,65 136,61 (C(2)), 135,69 (C(5)), 135,32/135,18 (C(9)), 134,31/133,57 (C(16)), 132,49/132,32 (C(10)), 131,34/131,18 (C(17)), 130,07/129,76 (C(22)), 129,87/129,67 (C(12)/C(14)), 129,53 (C(13)) ppm.

2-((4-Methoxy-4''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)methylen)-5-methylbenzo[*b*]thiophen-3(2H)-one-1-oxide (9)



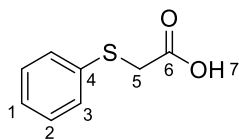
Sulfoxid **15** und Aldehyd **21** wurden in Benzol (1 mL) mit katalytischen Mengen Piperidin für 18 h gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl-Lösung wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 6:4) gereinigt. Das Produkt **9** wurde als gelb-oranger Feststoff erhalten. Molekül **9** wurde ausschließlich für Tieftemperaturexperimente benutzt und nicht weiter analysiert.

5-Methyl-2-(2,4,6-trimethyl-3-(p-tolylolethynyl)benzylidene)benzo[b]thiophen-3(2H)-on 1-oxid (10)



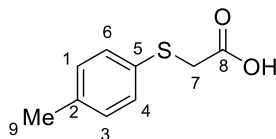
2,4,6-Trimethyl-3-(p-tolylolethynyl)benzaldehyd (20 mg, 76 μmol) und Sulfoxid **15** (16 mg, 90 μmol) wurden in Benzol (1 mL) gelöst, katalytische Mengen Piperidin zugegeben und der Reaktionsansatz 3 h bei 95 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH_4Cl -Lösung (5 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3×10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 1:1) gereinigt. Das Produkt **10** wurde als gelb-oranger Feststoff (4 mg, 9 μmol , 24%) erhalten. R_f (SiO_2 , CH_2Cl_2 /*i*Hex 1:1) = 0,06; Smp.: 91-94 °C; IR: $\tilde{\nu} = 3026_{vw}$, 2918 w , 2858 w , 2732 vw , 2208 vw , 1907 vw , 1693 s , 1628 m , 1592 m , 1573 w , 1510 m , 1455 m , 1444 m , 1418 m , 1376 w , 1284 m , 1230 m , 1185 m , 1175 m , 1161 m , 1119 w , 1106 m , 1062 s , 1038 s , 1018 m , 945 w , 911 w , 892 w , 874 m , 837 m , 817 s , 786 m , 764 m , 748 m , 732 w , 708 w , 694 m , 686 m , 664 w cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} = 423, 349$ nm; $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8,37$ (*s*, 1 H, H-C(9)), 7,92 (*d*, $J = 7,9$ Hz, 1 H, H-C(3)), 7,89 (*s*, 1 H, H-C(6)), 7,77 (*dd*, $J = 8,3$ Hz, 1,6 Hz, 1 H, H-C(2)), 7,48 (*d*, $J = 8,1$ Hz, 2 H, H-C(22)), 7,19 (*d*, 2 H, H-C(23)), 7,08 (*s*, 1 H, H-C(14)), 2,55 (*s*, 3 H, C(16)), 2,53 (*s*, 3 H, C(18)), 2,46 (*s*, 3 H, C(17)), 2,37 (*s*, 3 H, C(25)), 2,26 (*s*, 3 H, C(26)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 185,46$ (C(7)), 148,52 (C(4)), 146,96 (C(9)), 146,13 (C(13)), 145,04 (C(5)), 141,92 (C(15)), 139,15 (C(24)), 138,28 (C(2)), 137,96 (C(11)), 137,83 (C(8)), 134,74 (C(1)), 131,71 (C(22)), 130,74 (C(10)), 129,70 (C(23)), 129,45 (C(14)), 128,19 (C(3)), 126,56 (C(6)), 122,09 (C(12)), 121,04 (C(21)), 98,80 (C(20)), 86,48 (C(19)), 20,23 (C(18)), 20,07 (C(25)), 19,85 (C(16)), 19,43 (C(26)), 18,08 (C(17)) ppm; HR-EI-MS : m/z : 424,1491 (M^+ , $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}^+$, ber. 424,1497).

2-(Phenylthio)essigsäure (**11**)



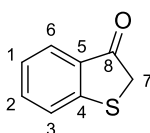
In einem Rundkolben wurde H₂O (100 mL) vorgelegt und anschliessend Thiophenol (4,66 mL, 5,00 g, 45,4 mmol) und festes NaOH (3,65 g, 91,2 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei 23 °C gerührt. Zur Lösung wurde 2-Chloressigsäure (5,15 g, 54,5 mmol) gegeben und für weitere 24 h bei 23 °C gerührt. Durch Zugabe von konz. HCl wurde auf pH = 1 eingestellt und weitere 10 min gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde filtriert und getrocknet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert, das Lösungsmittel über Na₂SO₄ getrocknet und *in vacuo* entfernt. Man erhielt das Produkt **11** als farblosen Feststoff (6,26 g, 37,2 mmol, 82%). Smp.: 61-63 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11,00 (*s*, 1 H, H-(COOH)), 7,41 (*m*, 2 H, H-C(3)), 7,30 (*m*, 2 H, H-C(2)), 7,24 (*ddt*, 1 H, H-C(1)), 3,66 (*s*, 2 H, H-C(5)) ppm; ¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 175,82 (C(6)), 134,59 (C(4)), 130,23 (C(3)), 129,33 (C(2)), 127,43 (C(1)), 36,75 (C(5)) ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 168,0237 (*M*⁺, C₈H₉O₂S⁺, ber. 168,0245).

2-*p*-Tolylthioessigsäure (12)



In einem Rundkolben wurde H₂O (100 mL) vorgelegt und schließend 4-Methylthiophenol (10,0 g, 80,5 mmol) und festes NaOH (8,05 g, 201 mmol) zugegeben und 2 h bei 23 °C gerührt. Zur Lösung wurde 2-Bromessigsäure (13,2 g, 161 mmol) gegeben und für weitere 24 h bei 23 °C gerührt. Durch Zugabe von konz. HCl wurde auf pH = 1 eingestellt und weitere 10 min gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert, das Lösungsmittel über Na₂SO₄ getrocknet und *in vacuo* entfernt. Man erhielt das Produkt **12** als farblosen Feststoff (13,5 g, 74,1 mmol, 92%). Smp.: 61,3–63,2 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 7,22 (*d*, 1 H, H-C(6)), 7,03 (*d*, *J* = 7.5, 1 H, H-C(1)), 3,53 (*t*, *J* = 1,4 Hz, 1 H, H-C(7)), 2,21 (*s*, 1 H, H-C(9)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₃OD): δ = 172,21 (C(8)), 136,73 (C(2)), 131,79 (C(5)), 129,93 (C(6)), 129,38 (C(1)), 36,46 (C(7)), 19,69 (C(9)) ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 168,0237 (*M*⁺, C₈H₉O₂S⁺, ber. 168,0245).

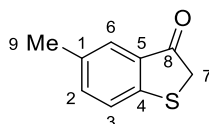
Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (13)



2-(Phenylthio)essigsäure **11** (1,50 g, 8,94 mmol) wurde in SOCl₂ (6,00 mL, 9,79 g, 82,3 mmol) gelöst, mit trockenem DMF (0,45 mL) versetzt und 16 h bei 24 °C gerührt. Überschüssiges SOCl₂ wurde *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde bei 0 °C in Dichlorethan (18 mL) gelöst und AlCl₃ (6,0 g, 45 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde 30 min bei 0 °C und weitere 1,5 h bei 24 °C gerührt. Durch die Zugabe von H₂O/Eis wurde die Reaktion beendet, die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) gereinigt. Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **13** wurde als hellroter Feststoff (426 mg, 2,84 mmol, 32%) erhalten. Das Produkt wurde aufgrund

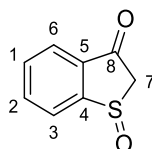
seiner Lichtempfindlichkeit keiner aufwändigen Analytik unterzogen und wurde nach einem Entstehungsbeweis für die Reaktion **1** und **15** verwendet.

5-Methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**14**)



2-(*p*-Tolythio)essigsäure **12** (1,0 g, 5,4 mmol) wurde in SOCl₂ (2,0 mL, 3,28 g, 27,6 mmol) 2 h bei 75 °C gerührt. Überschüssiges SOCl₂ wurde *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde bei 0 °C in Dichlorethan (10 mL) gelöst und AlCl₃ (1,50 g, 11,3 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde 30 min bei 0 °C und weitere 1,5 h bei 24 °C gerührt. Durch die Zugabe von H₂O/Eis wurde die Reaktion beendet, die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) gereinigt. 5-Methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **14** wurde als hellroter Feststoff (475 mg, 2,89 mmol, 54%) erhalten. Das Produkt wurde aufgrund seiner Lichtempfindlichkeit keiner aufwändigen Analytik unterzogen und wurde nach einem Entstehungsbeweis für die Reaktionen **16**, **27** und **28** verwendet. R_f(SiO₂, *i*Hex/CH₂Cl₂ 9:1) = 0,66; HR-EI-MS : *m/z*: 180,0243 (*M*⁺, C₉H₈O₂S⁺, ber. 180,0245).

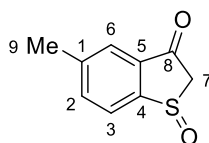
Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-S-oxid (**15**)



Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **13** (0,319 g, 2,12 mmol) und NaBO₂(OH)₂ · 4 H₂O (0,361 g, 1,50 mmol) wurden in konz. CH₃COOH (12,6 mL) gelöst und bei 24 °C für 18 h gerührt. Mit einer gesättigten, wässrigen NaHCO₃-Lösung wurde die Lösung auf pH = 5 gebracht. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet

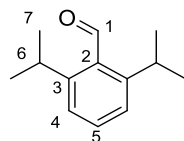
und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) aufgereinigt. Das Produkt **15** wurde als hellroter Feststoff (0,283 g, 1,70 mmol, 80%) erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) = 0,12; Smp.: 115,0–115,5 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3387_w, 3070_w, 3056_w, 3014_w, 3001_w, 2915_w, 2857_w, 1791_w, 1701_s, 1586_m, 1520_w, 1448_w, 1414_w, 1399_w, 1369_m, 1324_w, 1281_m, 1248_w, 1223_m, 1187_m, 1158_w, 1123_m, 1110_w, 1071_m, 1019_{vs}, 965_m, 890_w, 871_m, 837_w, 822_w, 760_s, 742_m, 723_m, 683_m, 647_w, 626_w, 616_w, 592_m, 568_s cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,10 (*dt*, J = 7,7, 0,8 Hz, 1 H, H-(C5)), 7,99 (*ddd*, J = 7,5 Hz, 1,2 Hz, 0,6 Hz, 1 H, H-(C2)), 7,92 (*td*, 1 H, H-(C1)), 7,77 (*td*, J = 7,5 Hz, 1,0 Hz, 1 H, H-(C6)), 4,32 (*d*, J = 17,7 Hz, 1 H, H-(C7)), 3,68 (*d*, J = 17,7 Hz, 1 H, H-(C7')) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 193,85 (C8), 153,88 (C3), 136,76 (C1), 133,44 (C4), 133,14 (C6), 128,08 (C5), 126,07 (C2), 61,19 (C7) ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 166,0089 (*M*⁺, C₈H₆O₂S⁺, ber. 166,0077).

5-Methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (**16**)



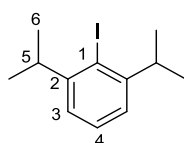
5-Methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **14** (278 mg, 1,69 mmol) und NaBO₃ · 4 H₂O (277 mg, 1,80 mmol) wurden in konz. CH₃COOH (11 mL) gelöst und bei 24 °C für 18 h gerührt. Mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung wurde die Lösung auf pH = 5 gebracht. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 9:1) aufgereinigt. Das Produkt **16** wurde als hellroter Feststoff (223 mg, 1,24 mmol, 73%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,95 (*d*, J = 7,9 Hz, 1 H), 7,78 – 7,65 (*m*, 2 H), 4,29 (*d*, J = 17,7 Hz, 1 H), 3,63 (*d*, J = 17,8 Hz, 1 H), 2,52 (*s*, 3 H) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 193,89, 151,05, 144,16, 137,63, 133,51, 127,63, 125,82, 61,30, 21,48 ppm.

2,6-Diisopropylbenzaldehyd (17)



Zu Iodid **18** (1,08 g, 3,74 mmol) in THF (15 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (1,50 mL, 1,04 g, 3,75 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 h gerührt. Im Anschluss wurde DMF (0,50 mL, 6,46 mmol) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 17 h gerührt und dabei langsam auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Durch Zugabe von H_2O (10 mL) wurde die Reaktion beendet, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 ($5 \times 15\text{ mL}$) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1) gereinigt. Das Produkt **17** wurde als leicht gelbliches Öl (0,281 g, 1,48 mmol, 39%) erhalten. $R_f(\text{SiO}_2, \text{iHex/EtOAc } 100:1) = 0,46$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 10,69$ (s, 1 H, H-C(1)), 7,42 (t, $J = 7,8\text{ Hz}$ 1 H, H-C(5)), 7,24 (d, $J = 7,6\text{ Hz}$, 2 H, H-C(4)), 3,51 (sep, $J = 6,8\text{ Hz}$, 2 H, H-C(6)), 1,25 (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 12 H, H-C(7)) ppm.

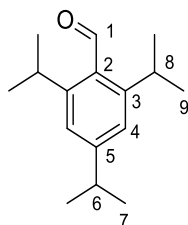
2-Iodo-1,3-diisopropylbenzol (18)¹³⁴



Zu *p*-TsOH \cdot H_2O (9,09 g, 47,8 mmol) in *t*-BuOH (65 mL) und H_2O (3 mL) wurde 2,6-Di-isopropylanilin (2,0 mL, 1,9 g, 10 mmol) zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung aus NaNO_2 (2,2 g, 32 mmol) und KI (6,6 g, 40 mmol) in H_2O (15 mL) über 15 min zugetropft. Die Suspension wurde 30 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend 1,5 h bei $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz mit einer KHCO_3 -Lösung auf pH = 9 gebracht. Nach Zugabe einer gesättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung (10 mL) wurde das Reaktionsgemisch mit H_2O verdünnt und mit EtOAc ($3 \times 30\text{ mL}$) extrahiert. Die

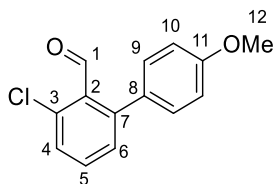
vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (2 × 10 mL) und einer gesättigten, wässrigen NaCl-Lösung (2 × 10 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Produkt **18** wurde als farbloses Öl (2,78 g, 9,65 mmol, 94%) erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,93; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,25 (*m*, 1 H, H-C(4)), 7,08 (*d*, *J* = 7,4 Hz, 2 H, H-C(3)), 3,42 (*sep*, *J* = 6,8 Hz, 2 H, H-C(5)), 1,24 (*d*, *J* = 6,8 Hz, 12 H, H-C(6)) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 151,29 (C(2)), 128,47 (C(4)), 123,95 (C(3)), 109,32 (C(1)), 39,57 (C(5)), 23,53 (C(6)) ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 288,0364 (*M*⁺, C₁₂H₁₇I⁺, ber. 288,0375).

2,4,6-Tri-iso-propylbenzaldehyd (**19**)⁵⁴



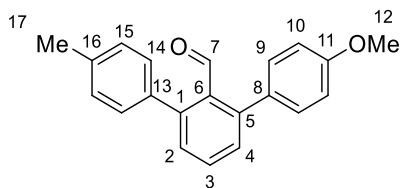
Zu 1-Bromo-2,4,6-tri-isopropylbenzol (0,50 mL, 0,56 g, 1,89 mmol) in THF (15 mL) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (1,20 mL, 0,82 g, 1,92 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 h gerührt. Im Anschluss wurde DMF (0,50 mL, 6,46 mmol) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 3,5 h gerührt und dabei auf 24 °C erwärmt. Durch Zugabe von H₂O (10 mL) wurde die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, Heptan/EtOAc 100:1) gereinigt. Das Produkt **19** wurde als blassgelbes Öl (318 mg, 1,37 mmol, 72%) erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 100:1) = 0,1; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 10,66 (*s*, 1 H, H-C(1)), 7,11 (*s*, 2 H, H-C(4)), 3,61 (*sep*, *J* = 6,8 Hz, 2 H, H-C(8)), 2,92 (*sep*, *J* = 6,9 Hz, 1 H, H-C(6)), 1,27 (*d*, *J* = 6,9 Hz, 12 H, H-C(9)), 0,88 (*d*, *J* = 6,5 Hz, 6 H, H-C(7)) ppm.

3-Chloro-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd (**20**)⁴⁸



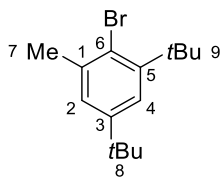
2,6-Dichlorobenzaldehyd (301 mg, 1,72 mmol), (4-Methoxyphenyl)borsäure (288 mg, 1,90 mmol), PdCl₂ (18,2 mg, 0,10 mmol), Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) (553 mg, 1,72 mmol) und K₂CO₃ (284 mg, 2,05 mmol) wurden in DMF (3 mL) und H₂O (1 mL) gelöst und der Reaktionsansatz 24 h bei 120 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl Lösung (10 mL) wurde die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 100:1) gereinigt. Das Produkt **20** wurde als gelber hygroskopischer Feststoff (300 mg, 1,22 mmol, 71%) erhalten. R_f(SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,46; IR: $\tilde{\nu}$ = 3376_w, 3062_w, 3033_w, 3002_w, 2957_w, 2934_w, 2909_w, 2837_w, 2752_w, 2587_w, 2548_w, 2421_w, 2360_w, 2252_w, 2360_w, 2254_w, 2054_w, 1956_w, 1891_w, 1738_w, 1696_{vs}, 1606_s, 1585_s, 1553_m, 1511_{vs}, 1449_s, 1440_s, 1398_m, 1291_m, 1245_{vs}, 1200_s, 1177_{vs}, 1146_m, 1110_m, 1072_m, 1048_s, 1025_s, 909_m, 857_m, 833_{vs}, 811_s, 790_{vs}, 757_s, 732_s, 671_s, 648_m, 637_m, 579_s, 563_m cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 10,03 (*s*, 1 H, H-C(1)), 7,47 (*t*, *J* = 8,0 Hz, 1 H, H-C(5)), 7,45 (*dt*, *J* = 7,9 Hz, 2,0 Hz, 1 H, H-C(6)), 7,31 (*dd*, *J* = 6,8 Hz, 2,0 Hz, 1 H, H-C(4)), 7,23 (*m*, 2 H, H-C(9)), 6,97 (*m*, 2 H, H-C(10)), 3,86 (*s*, 3 H, H-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN): δ = 191,48 (C(1)), 159,97 (C(11)), 146,44 (C(2)), 134,41 (C(3)), 132,72 (C(5)), 132,08 (C(7)), 131,07 (C(9)), 130,17 (C(8)), 129,91 (C(6)), 129,67 (C(4)), 114,12 (C(10)), 55,51 (C(12)) ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 246,0439 (*M*⁺, C₁₄H₁₁O₂Cl⁺, ber. 246,0448).

4-Methoxy-4''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-carbaldehyd (**21**)⁴⁸



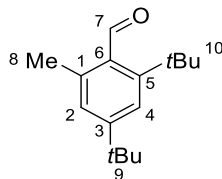
Aldehyd **20** (300 mg, 1.22 mmol), *p*-Tolylborsäure (182 mg, 1,34 mmol), PdCl₂ (11 mg, 60 μmol), Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) (393 mg, 1,22 mmol) und K₂CO₃ (203 mg, 1,47 mmol) wurden in DMF (3 mL) und H₂O (1 mL) gelöst und für 22 h bei 120 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl-Lösung (10 mL) wurde die Reaktion beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) gereinigt. Das Produkt **21** wurde als gelber Feststoff (193 mg, 0.64 mmol, 52%) erhalten. R_f(SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,37; Smp.: 88-91 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3027_w, 2961_w, 2935_w, 2919_w, 2840_w, 2817_w, 2728_w, 1907_w, 1838_w, 1764_w, 1739_w, 1703_m, 1607_w, 1582_w, 1574_w, 1513_m, 1455_m, 1440_w, 1411_w, 1386_w, 1355_w, 1306_w, 1293_w, 1283_w, 1255_s, 1241_m, 1215_w, 1194_w, 1179_m, 1109_m, 1095_m, 1032_s, 1020_s, 965_w, 946_w, 921_w, 861_w, 842_m, 824_s, 795_{vs}, 758_m, 739_m, 721_w, 706_w, 675_m, 650_w, 637_w, 624_w, 609_w, 593_m, 578_w, 564_m, 554_m cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 9,90 (*s*, 1 H, H-C(1)), 7,60 (*t*, *J* = 7,7 Hz, 1 H, H-C(3)), 7,37 (*ddd*, *J* = 8,8 Hz, 7,7 Hz, 1,2 Hz, 2 H, H-C(4) und C(6)), 7,28 (*m*, 2 H, H-C(9)), 7,23 (*m*, 2 H, H-C(14)), 7,23 (*m*, 2 H, H-C(15)), 6,99 (*m*, 2 H, H-C(10)), 3,84 (*s*, 3 H, H-C(12)), 2,39 (*s*, 3 H, H-C(17)) ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN): δ = 195,00 (C1), 160,41 (C11), 144,61 (C3), 144,43 (C7), 138,43 (C16), 137,92 (C13), 134,53 (C2), 132,79 (C8), 132,49 (C5), 131,85 (C9), 131,14 (C2), 130,98 (C4), 130,47 (C15), 129,74 (C14), 114,55 (C10), 55,99 (C12), 21,16 (C17) ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 302,1303 (*M*⁺, C₂₁H₁₈O₂⁺, ber. 302,1307).

2-Bromo-1,5-di-*tert*-butyl-3-methylbenzol (**22**)⁵¹



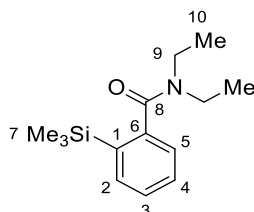
Zu einer Mischung aus 1,3-Di-*tert*-butyl-5-methylbenzol (581 μ L, 500 mg, 2,45 mmol) und Eisenpulver (60 mg, 1,5 mmol) in 9 mL CCl_4 wurde bei 0 $^\circ\text{C}$ Brom, das in 1 mL CCl_4 gelöst war, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 0 $^\circ\text{C}$ gerührt und mit wässriger NaHCO_3 Lösung (3 x 50 mL) versetzt und mit wässriger NaCl Lösung (3 x 50 mL) gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex) gereinigt. Das Produkt **22** wurde als farblose Flüssigkeit (246 mg, 0,68 mmol, 40%) gewonnen. $R_f(\text{SiO}_2, i\text{Hex}) = 0,96$; IR: $\tilde{\nu} = 3895_{vw}, 3119_w, 3004_m, 2961_m, 2921_m, 2872_m, 2717_{vw}, 2554_{vw}, 2389_{vw}, 2349_{vw}, 2286_{vw}, 2215_{vw}, 2168_{vw}, 2056_{vw}, 1992_{vw}, 1732_w, 1525_m, 1482_m, 1469_m, 1452_m, 1441_m, 1394_s, 1364_s, 1344_s, 1256_m, 1239_m, 1210_m, 1188_m, 1168_m, 1037_{vs}, 1006_s, 929_m, 912_m, 868_m, 837_m, 803_w, 778_m, 716_m, 702_{vw}, 672_{vw}, 650_{vw}, 622_{vw}, 614_{vw} \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,43$ (*d*, 1 H), 7,23 (*d*, 1 H), 2,54 (*d*, $J = 0,6$ Hz, 3 H), 1,64 (*s*, 9 H), 1,40 (*s*, 9 H); HR-EI-MS : m/z : 283,2641 (M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Br}^+$, ber. 283,1056).

2,4-di-tert-butyl-6-methylbenzaldehyde (**23**)



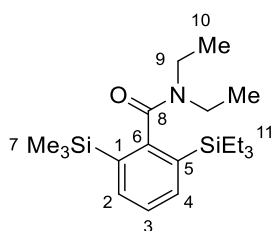
Das Bromid **22** (0,45 g, 1,59 mmol) wurde unter Schlenkbedingungen in 1,5 mL THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Der Lösung wurde *n*-Buli zugegeben (1.60 mmol) und es wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 min gerührt. Daraufhin wurde Methylformiat (392 μL , 384 mg, 6,39 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung innerhalb von 2 h auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Anschliessend wurde der Reaktion 10 mL gesättigte, wässrige NH_4Cl Lösung zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex) gereinigt. Da das Produkt **23** nicht analysenrein gewonnen werden konnte, wurde es einem Entstehungsbeweis unterzogen und sofort weiter umgesetzt. $R_f(\text{SiO}_2, i\text{Hex}/\text{EtOAc } 9:1) = 0,12$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 10,92$ (*s*, 1 H, H-C(7)), 7,39 (*d*, $J = 1,9$ Hz, 1 H, H-C(2)), 7,21 – 7,09 (*m*, 1 H, H-C(4)), 2,46 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{-C}(8)$), 1,49 (*s*, 9 H, C(10)), 1,35 (*s*, 9 H, C(9)); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 197,30$ (C7), 153,89 (C3), 150,62 (C5), 138,15 (C1), 133,65 (C6), 126,67 (C4), 121,44 (C2), 32,97 (C10), 31,25 (C9), 21,87 (C8); HR-EI-MS : m/z : 233,1575 (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}^+$, ber. 233,1905).

***N,N*-Diethyl-2-(trimethylsilyl)benzamid (**24**)⁴⁹**



Zu einer Lösung aus *s*-BuLi (4,4 mL, 6,2 mmol) und TMEDA (0,85 mL, 655 mg, 5,63 mmol) in 3,4 mL THF wurde langsam unter Stickstoffatmosphäre *N,N*-Diethylbenzamid (1,0 g, 5,6 mmol) bei -78 °C zugegeben. Die Lösung wurde für 1 h gerührt und daraufhin TMSCl (700 µL, 11,3 mmol) zugegeben. Im Anschluß wurde die Reaktionsmischung über 3 h langsam auf 23 °C erwärmt. Der Reaktionsmischung wurden 10 mL gesättigter, wässriger NH₄Cl zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt. Das Produkt **24** wurde als farblose Flüssigkeit (0,81 g, 4,52 mmol, 80%) gewonnen. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,1; ¹H-NMR (200 MHz CDCl₃): δ = 7,56 – 7,47 (*m*, 1 H), 7,31 – 7,21 (*m*, 2 H), 7,18 – 7,07 (*m*, 1 H), 3,48 (*q*, *J* = 7,2 Hz, 2 H), 3,10 (*q*, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,27 – 1,15 (*t*, 3 H), 1,00 (*t*, *J* = 7,1 Hz, 3 H), 0,22 (*s*, 9 H) ppm.

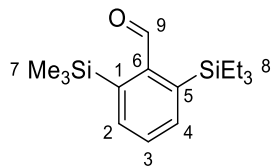
***N,N*-Diethyl-2-(triethylsilyl)-6-(trimethylsilyl)benzamid (**25**)**



Zu einer Lösung aus *s*-BuLi (1,45 mL, 1,71 mmol) und TMEDA (0,250 mL, 324 mg, 2,8 mmol) in 1,8 mL THF wurde langsam unter Stickstoffatmosphäre Benzamid **24** (194 mg, 0,78 mmol) bei -78 °C zugegeben. Die Lösung wurde für 1 h gerührt hatte und TESCl (650 µL, 8,55 mmol) zugegeben. Im Anschluß wurde die Reaktionsmischung über 3 h langsam auf 23 °C erwärmt. Der Reaktionsmischung wurden 10 mL geättigter, wässriger NH₄Cl zugeführt. Die

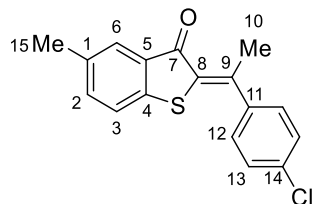
Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc :) aufgereinigt. Das Produkt **25** wurde als farblose Flüssigkeit (246 mg, 0,68 mmol, 40%) gewonnen. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) = 0,84; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7,62 – 7,55 (*m*, 1 H), 7,33 (*ddd*, *J* = 5,3 Hz, 3,4 Hz, 1,2 Hz, 1 H), 7,22 – 7,14 (*m*, 1 H), 3,55 (*q*, *J* = 7,2 Hz, 2 H), 3,16 (*q*, *J* = 7,1 Hz, 2 H), 1,26 (*t*, *J* = 14,5 Hz, 3 H), 1,08 (*t*, 3 H), 0,95 (*t*, 9 H), 0,60 (*m*, 6 H), 0,27 (*s*, 9 H) ppm.

2-(Triethylsilyl)-6-(trimethylsilyl)benzaldehyde (**26**)



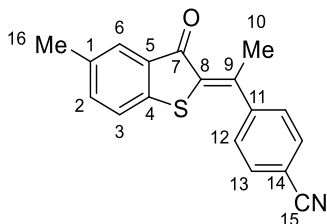
Benzamide **25** (0,05 g, 0,138 mmol) wurde unter Schlenkbedingungen in 300 μ L Toluol gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und es wurde Lithiumaluminiumhydrid Lösung (THF, 2,0 M, 200 μ L) tröpfchenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb einer Stunde auf 23 °C erwärmt und danach 16 h bei 70 °C gerührt. Der Reaktionsmischung wurde gesättigte, wässrige NH_4Cl (1 mL) zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex) gereinigt. Eine erhaltene Fraktion wurde als farblose Flüssigkeit $R_f(\text{SiO}_2, \textit{i}Hex/EtOAc 95:5) = 0,89) gewonnen, von der aufgrund von ^1H -NMR Spektren des Rohprodukts vermutet wurde, dass diese den aus Benzamid **25** resultierenden Alkohol enthielt. Eine Mischung aus dem resultierendem Alkohol (14 mg, 0,05 mmol) wurde ohne weitere Aufreinigung in 200 μ L CH_2Cl_2 gelöst und bei -50 °C zusammen mit Oxalylchlorid (5,0 μ L, 6 μ mol), Triethylamin (25 μ L, 0,2 mmol) und DMSO (5,0 μ L, 70 μ mol) gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH_4Cl Lösung (1 mL) wurde die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 \times 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 100:1) aufgereinigt. Der Aldehyd **26** wurde als farblose Flüssigkeit (4 mg, 14 μ mol, 10% basierend auf Benzamid **25**) erhalten. $R_f(\text{SiO}_2, \textit{i}Hex) = 0,24; ^1H NMR (599 MHz, CDCl_3): δ = 10,37 (*s*, 1 H), 7,72 (*d*, J = 7,4 Hz, 1,2 Hz, 1 H), 7,68 (*d*, J = 7,4 Hz, 1,3 Hz, 1 H), 7,49 (*t*, J = 7,4 Hz, 0,8 Hz, 1 H), 1,54 (*s*, 9 H), 1,02 – 0,75 (*m*, 15 H) ppm; HR-EI-MS : m/z : 277,1465 (M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{OSi}_2^+$, ber. 277,1444).$$

2-(1-(4-Chlorophenyl)ethylidene)-5-methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (27)



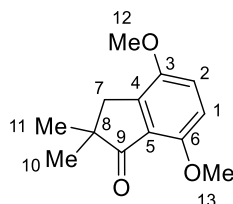
Die Synthese des 4-Methylbenzothiophenons **14** wurde mit 4-Methylthioessigsäure **12** (0,50 g, 2,7 mmol) durchgeführt. Das 4-Methylbenzothiophenon **14** wurde in CH₂Cl₂ (3 mL) bei 23 °C gelöst, dann 1-(4-Chlorophenyl)ethan-1-on (417 mg; 2,70 mmol) und BF₃ · OEt₂ (700 µL, 4,29 mmol) hinzugefügt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl Lösung (1 mL) wurde die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, *i*Hex /EtOAc 99:1) und ergab **27** (12 mg, 0.012 mmol, 1%) als orange-gelben Feststoff, der nicht analysenrein war. *R_f* (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) = 0,42; Smp.: 100-105 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 2921_w, 2853_w, 1912_{vw}, 1666_{vs}, 1608_m, 1578_m, 1568_m, 1549_m, 1485_m, 1472_m, 1416_m, 1396_m, 1385_m, 1368_m, 1302_m, 1276_m, 1224_m, 1164_m, 1113_m, 1100_s, 1084_m, 1010_m, 981_m, 948_m, 935_m, 893_w, 826_s, 811_s, 802_m, 766_m, 775_s, 719_m, 703_m, 686_m cm⁻¹; UV/Vis (Toluol) λ_{\max} = 432 nm; ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,66 (*s*, 1 H, C(6)), 7,45 – 7,41 (*m*, 4 H, H-C(12), H-C(13)), 7,37 (*d*, *J* = 8,6 Hz, 1 H, H-C(2)), 7,26 (*d*, *J* = 8,0 Hz, 1 H, H-C(3)), 2,80 (*s*, 3 H, C(10)), 2,42 (*s*, 3 H, C(15)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂): δ = 188,91 (C(7)), 149,52 (C(11)), 142,95 (C(14)), 142,67 (C(4)), 136,58 (C(2)), 135,68 (C(5)), 135,12 (C(9)), 133,10 (C(1)), 131,35 (C(8)), 129,64 (C(12) oder C(13)), 129,33 (C(12) oder C(13)), 127,17 (C(6)), 123,52 (C(3)), 21,28 (C(10)), 19,43 C(15)) ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 299,0298 (*M*-H⁺, C₁₇H₁₂ClOS⁺, ber. 299,0297).

4-(1-(5-methyl-3-oxobenzob[*b*]thiophen-2(3*H*)-ylidene)ethyl)benzonitril (**28**)



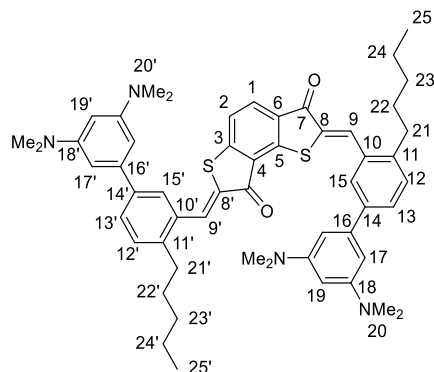
Die Synthese des 4-Methylbenzothiophenon **14** wurde mit 4-Methylthioessigsäure **12** (0,50 g, 2,7 mmol) durchgeführt. Das 4-Methylbenzothiophenon **14** wurde in CH₂Cl₂ (3 mL) bei 23 °C gelöst, dann 4-Acetylbenzonitril (391 mg; 2,70 mmol) und BF₃ · OEt₂ (700 µL, 4,29 mmol) hinzugefügt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl Lösung (1 mL) wurde die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex /EtOAc 99:1) und ergab **28** (15 mg, 51 µmol, 2%) als orange gelben Feststoff. R_f(SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) = 0,49; Smp.: 182-184 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3090_w, 3045_w, 2919_w, 2225_m, 1940_{vw}, 1800_{vw}, 1664_s, 1604_m, 1574_m, 1559_m, 1542_m, 1502_m, 1466_m, 1422_m, 1404_m, 1382_m, 1371_m, 1306_m, 1278_m, 1230_m, 1206_w, 1182_w, 1166_m, 1123_w, 1101_m, 1084_m, 1054_m, 1018_m, 980_m, 935_m, 904_m, 850_s, 832_{vs}, 779_s, 736_m, 716_w, 690_w cm⁻¹; UV/Vis (Toluol) λ_{max} (ε) = 434 (3.300 L mol⁻¹cm⁻¹) nm; ¹H-NMR (800 MHz, Toluol-*d*₆): δ = 7,66 (*s*, 1 H, H-C(6)), 6,95 (*d*, *J* = 8,5 Hz, 2 H, H-C(13)), 6,81 (*d*, *J* = 8,5 Hz, 2 H, H-C(12)), 6,79 (*d*, *J* = 1,8 Hz, 0,7 Hz, 1 H, H-C(2)), 6,77 (*d*, 1 H, H-C(3)), 2,54 (*s*, 3 H, H₃-C(10)), 1,94 (*s*, 3 H, H₃-C(16)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, Toluol-*d*₆): δ = 188,47 (C(7)), 147,97 (C(9)), 147,33(C(11)), 142,75 (C(4)), 136,49 (C(2)), 135,53 (C(1) oder C(5)), 133,27 (C(1) oder C(5)), 132,61 (C(8)), 132,04 (C(13)), 127,69 (C(12)), 123,42 (C(3)), 118,65 (C(15)), 113,29 (C(14)), 21,28 (C(10) oder C(16)), 21,19 (C(10) oder C(16)) ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 290,0640 (*M*-H⁺, C₁₈H₁₂NOS⁺, ber. 290,0640).

4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-1-indanon (**29**)⁶⁰



Zu einer Lösung aus 4,7-Dimethoxy-2,3dihydro-1H-inden-1-on (1,0 g, 5,2 mmol) in Dimethoxyethan (5 mL) wurde Natriumhydrid (0,80 g, 60% in Mineralöl, 20,8 mmol) in Dimethoxyethan (2 mL) unter Argonatmosphäre zugegeben. Nachdem die Lösung für 45 min bei Siedehitze gerührt wurde, wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und Methyljodid (1,30 ml, 2,90 g, 20,8 mmol) wurde tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 24 h bei 23 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten NH₄Cl Lösung (100 mL) wurde die Reaktions beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 × 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) aufgereinigt. Das Produkt **29** wurde als farblose Flüssigkeit (859 mg, 3,90 mmol, 75%) erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,15; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 6,98 (*d*, *J* = 8,7 Hz, 1 H, H-C(2)), 6,73 (*d*, *J* = 8,7 Hz, 1 H, H-C(1)), 3,89 (*s*, 3 H, H₃-C(13)), 3,84 (*s*, 3 H, C(12)), 2,85 (*s*, 2 H, C(7)), 1,21 (*s*, 6 H, C(10), C(11)) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 209,6 (C(9)), 152,4 (C(4)), 150,7 (C(5)), 143,1 (C(6)), 124,7 (C(3)), 116,9 (C(2)), 109,7 (C(1)), 56,2 (C(13), C(12)), 45,8 (C(8)), 39,5 (C(7)), 25,8 (C(10), C(11)) ppm; HR-EI-MS : *m/z*: 220,1089 (*M*⁺, C₁₃H₁₆O⁺, ber. 220,1099).

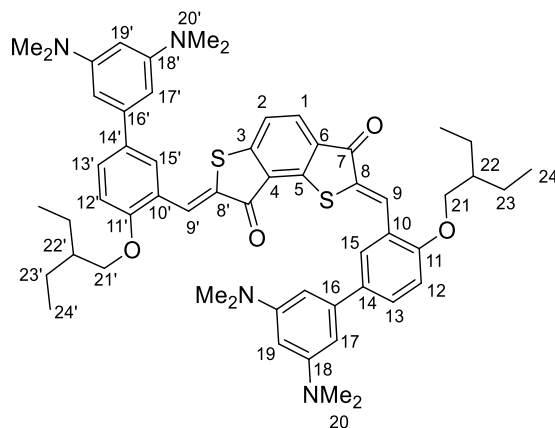
2,7-Bis((3',5'-bis(dimethylamino)-4-pentyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylen)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (30)



Verbindung **54** (100 mg, 295 μmol) und **62** (34 mg, 0,15 mmol) wurden in Toluol (1,2 mL) gelöst. Der Reaktionslösung wurde ein Tropfen Piperidin zugegeben und bei 23 °C gerührt. Nach 1 h wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 8:2). Ein Teil von **54** konnte wiedergewonnen werden. Verbindung **30** wurde aus seiner gesättigten Lösung aus Heptan/EtOAc als roter Feststoff (26 mg, 42% basierend auf **54**) ausgefällt. *Z,Z*-**30**: R_f (*i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,28; Zersetzungspunkt: 320 °C; IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2924 m , 2853 m , 1666 m , 1583 s , 1485 m , 1411 w , 1380 w , 1327 m , 1192 w , 1144 m , 1085 w , 1064 m , 1046 m , 1023 m , 984 w , 903 w , 853 w , 799 s , 778 m , 746 w , 733 w , 685 w , 666 m , 642 w , 622 w , UV/Vis (Toluol): λ_{max} (ϵ) = 456 (22900 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 430 (24700 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 346 nm (21300 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8): δ = 8,56 – 8,57 (*m*, 2 H, H-C(9), H-C(15)), 8,39 (*s*, 1 H, H-C(9')), 8,28 (*d*, 1 H, J = 1,9 Hz, H-C(15')), 7,70 (*dd*, 1H, J = 7,9, 1,8 Hz, H-C(13)), 7,66 (*d*, 1H, J = 8,0 Hz, H-C(1)), 7,65 (*dd*, 1 H, J = 7,9, 1,9 Hz, H-C(13')), 7,12 – 7,16 (*m*, 2 H, H-C(12), H-C(12')), 6,84 (*d*, 2 H, J = 2,2 Hz, H-C(17)), 6,63 (*d*, 2 H, J = 2,2 Hz, H-C(17')), 6,52 (*d*, 1 H, J = 8,0 Hz, H-C(2)), 6,16 (*t*, 1 H, J = 2,2 Hz, H-C(19)), 6,12 (*t*, 1 H, J = 2,2 Hz, H-C(19')), 2,98 (*s*, 12 H, H-C(20)), 2,81 (*s*, 12 H, H-C(20')), 2,69 – 2,75 (*m*, 4 H, H-C(21), H-C(21')), 1,55 – 1,65 (*m*, 4 H, H-C(22), H-C(22')), 1,25 – 1,40 (*m*, 8 H, H-C(23), H-C(23'), H-C(24), H-C(24')), 0,85 – 0,96 (*m*, 6 H, H-C(25), H-C(25')); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Toluol- d_8): δ = 186,04 (C(7)), 185,69 (C(7')), 154,20 (C(5)), 152,60 (C(18)), 152,50 (C(18')), 148,40 (C(3)), 143,33 (C(11')),

143,20 (C(11)), 142,60 (C(14')), 142,33 (C(14)), 142,24 (C(16')), 141,85 (C(16)), 133,27 (C(10)), 133,07 (C(10')), 132,76 (C(9)), 132,55 (C(8)), 131,85 (C(9')), 131,71 (C(8')), 131,51 (C(1)), 130,75 (C(12) oder C(12')), 130,67 (C(12) oder C(12')), 129,85 (C(4)), 129,60 (C(13')), 129,15 (C(13)), 128,86 (C(15)), 128,39 (C(15')), 125,63 (C(6)), 120,12 (C(2)), 102,28 (2C; C(17), C(17')), 97,62 (C(19)), 97,51 (C(19')), 40,91 (C(20)), 40,62 (C(20')), 33,70 (C(21) oder C(21')), 33,54 (C(21) oder C(21')), 32,16 (C(23)), 31,98 (C(22)), 31,94 (C(23')), 31,85 (C(22')), 22,92 (C(24) oder C(24')), 22,90 (C(24) oder C(24')), 14,31 (C(25)), 14,23 (C(25'))); HR-EI-MS: m/z 862,4090 (M^+ , $C_{54}H_{62}N_4O_2S_2^+$, ber. 862,4314); *E,Z*-**30**: UV/Vis (Toluol): λ_{\max} (ϵ) = 439 (16500 L mol⁻¹cm⁻¹), 348 nm (22000 L mol⁻¹cm⁻¹); ¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 8,55 (*s*, 1 H, H-C(9)), 8,52 (*d*, 1 H, J = 2,0 Hz, H-C(15')), 8,47 (*d*, 1 H, J = 1,9 Hz, H-C(15)), 7,76 (*dd*, 1 H, J = 7,9, 1,9 Hz, H-C(13')), 7,69 (*d*, 1 H, J = 8,0 Hz, H-C(1)), 7,67 (*dd*, 1 H, J = 7,9, 1,9 Hz, H-C(13)), 7,23 (*s*, 1 H, H-C(9')), 7,19 (*d*, 1 H, J = 7,9 Hz, H-C(12')), 7,14 (*d*, 1 H, J = 7,9 Hz, H-C(12)), 6,79 (*d*, 2 H, J = 2,2 Hz, H-C(17')), 6,70 (*d*, 2 H, J = 2,2 Hz, H-C(17)), 6,49 (*d*, 1 H, J = 8,0 Hz, H-C(2)), 6,03 (*t*, 1 H, J = 2,2 Hz, H-C(19')), 5,96 (*t*, 1 H, J = 2,1 Hz, H-C(19)), 2,76 (*s*, 12 H, H-C(20)), 2,74 (*s*, 12 H, H-C(20')), 2,68 – 2,74 (*m*, 2 H, H-C(21)), 2,51 – 2,57 (*m*, 2 H, H-C(21')), 1,49 – 1,64 (*m*, 4 H, H-C(22), H-C(22')), 1,21 – 1,32 (*m*, 8 H, H-C(23), H-C(23'), H-C(24), H-C(24')), 0,82 – 0,90 (*m*, 6 H, H-C(25), H-C(25')); ¹³C NMR (101 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 185,68 (C(7)), 184,21 (C(7')), 153,19 (C(5)), 152,45 (C(18) oder C(18')), 152,42 (C(18) oder C(18')), 148,56 (C(3)), 143,16 (C(11)), 142,53 (C(14)), 142,36 (C(16')), 141,64 (C(16)), 141,13 (C(14')), 140,46 (C(11')), 137,45 (C(9')), 133,24 (C(10)), 132,74 (C(8) oder C(8')), 132,63 (C(8) oder C(8')), 132,54 (C(9)), 132,41 (C(10')), 131,37 (C(1)), 130,83 (C(15')), 130,68 (C(12)), 129,47 (C(4)), 129,35 (C(12')), 129,21 (C(13')), 129,09 (C(13)), 128,96 (C(15)), 128,67 (C(13)), 127,50 (C(6)), 119,63 (C(2)), 102,42 (C(17')), 101,84 (C(17)), 97,15 (C(19) oder C(19')), 97,12 (C(19) oder C(19')), 40,62 (C(20) oder C(20')), 40,61 (C(20) oder C(20')), 33,73 (C(21')), 33,50 (C(21)), 31,90 (C(22)), 31,86 (2C; C(23), C(23')), 31,33 (C(22')), 22,89 (C(24) oder C(24')), 22,88 (C(24) oder C(24')), 14,23 (C(25) oder C(25')), 14,21 (C(25) oder C(25')).

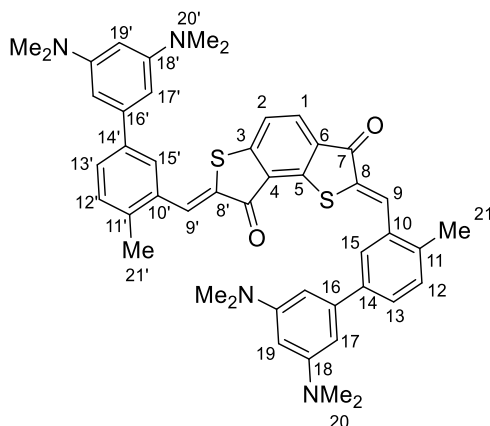
2,7-Bis((3',5'-bis(dimethylamino)-4-(2-ethylbutoxy)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (31)



Aldehyd **58** (100 mg, 282 μmol) und Benzodithiophendion **62** (31 mg, 139 μmol) wurden in Benzol (6 mL) gelöst. Der Reaktionslösung wurde ein Tropfen Piperidin zugegeben und 2 h bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) und ergab **31** (52 mg, 56 μmol , 20%) als orange-gelben Feststoff. R_f (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,38; $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8,51 (*s*, 1 H, H-C(9')), 8,48 (*s*, 1 H, H-C(9)), 8,18 (*d*, $J = 2,2$ Hz, 1 H, H-C(15')), 8,03 (*d*, $J = 8,0$ Hz, 1 H, H-C(1)), 8,00 (*d*, $J = 2,2$ Hz, 1 H, H-C(15)), 7,71 (*dd*, $J = 8,5, 2,3$ Hz, 1 H, H-C(13)), 7,68 (*dd*, $J = 8,5, 2,2$ Hz, 1 H, H-C(13')), 7,41 (*d*, $J = 8,0$ Hz, 1 H, H-C(2)), 7,10 – 7,03 (*m*, 2 H, H-C(12) und C(12')), 6,49 (*d*, $J = 2,2$ Hz, 2 H, H-C(17) oder H-C(17')), 6,38 (*d*, $J = 2,2$ Hz, 2 H, H-C(17) oder H-(17')), 6,12 (*t*, $J = 2,2$ Hz, 1 H, H-C(19) oder H-C(19')), 6,09 (*t*, $J = 2,2$ Hz, 1 H, H-C(19) oder H-C(19')), 4,06 (*d*, $J = 5,3$ Hz, 2 H, H-C(21) oder H-C(21')), 4,04 (*d*, $J = 5,6$ Hz, 2 H, H-C(21) oder H-C(21')), 3,09 (*s*, 6 H, H-C(20) oder H-C(20')), 3,01 (*s*, 6 H, H-C(20) oder H-C(20')), 1,67 – 1,54 (*m*, 2 H, H-C(22) und H-C(22')), 1,31 (*s*, 8 H, H-C(23) und H-C(23')), 1,02 (*t*, $J = 7,5$ Hz, 3 H, H-C(24) oder H-C(24')), 0,99 (*t*, $J = 7,5$ Hz, 3 H, H-C(24) oder H-C(24')) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, CD_2Cl_2): δ = 187,07 (C(7')), 186,62 (C(7)), 159,10 (C(11) oder C(11')), 158,91 (C(11) oder C(11')), 154,66 (C(5)), 152,84 (C(18) oder C(18')), 152,77 (C(18) oder C(18')), 148,02 (C(3)), 141,83 (C(14')), 141,51 (C(14)), 136,21 (C(16')), 135,97 (C(16)), 132,00 (C(1)), 131,70 (C(13')), 131,23 (C(10')),

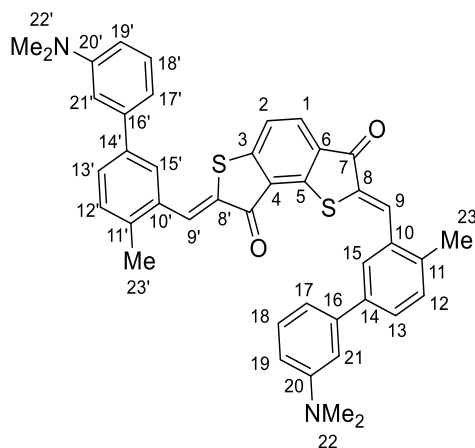
131,13 (C(13)), 131,09 (C(10)), 130,63 (C(9)), 129,98 (C(4)), 129,95 (C(9')), 129,21 (C(15')), 128,82 (C(15)), 125,94 (C(6)), 123,97 (C(8')), 123,61 (C(8)), 121,04 (C(12) oder C(12')), 101,63 (C(17) oder C(17')), 101,54 (C(17) oder C(17')), 97,07 (C(19) und C(19')), 71,55 (C(21) oder C(21')), 71,20 (C(21) oder C(21')), 41,26 (C(20) oder C(20')), 41,23 (C(20) oder C(20')), 30,26 (C(22), C(23), C(22) oder C(23')), 29,78 (C(22), C(23), C(22) oder C(23')), 29,67 (C(22), C(23), C(22) oder C(23')), 24,29 (C(22), C(23), C(22) oder C(23')), 24,14 (C(22), C(23), C(22) oder C(23')), 11,67 (C(24) oder C(24')), 11,56 (C(24) oder C(24')) ppm; HR-EI-MS: m/z : 923,4594 (M^+ , $C_{54}H_{63}N_4O_4S_2^+$, ber. 923,4598).

2,7-Bis((3',5'-bis(dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (32)



Aldehyd **61** (119 mg, 420 μmol) und Benzodithiophendion **62** (46 mg, 210 μmol) wurden in Benzol (6 mL) gelöst. Der Reaktionslösung wurde ein Tropfen Piperidin zugegeben und 1 h bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 6:4) und ergab **62** (132 mg, 0,176 mmol, 84%) als orange-gelben Feststoff. R_f (SiO_2 , *i*Hex/ CH_2Cl_2 1:1) = 0,14; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8) δ = 8,52 (*d*, J = 1,8 Hz, 1 H, H-C(9')), 8,45 (*s*, 1 H, H-C(15)), 8,27 (*s*, 1 H, H-C(9)), 8,23 (*d*, J = 1,8 Hz, 1 H, H-C(15')), 7,68 (*d*, J = 8,0 Hz, 1 H, H-C(1)), 7,61 (*dd*, J = 7,8, 1,9 Hz, 1 H, H-C(13')), 7,56 (*dd*, J = 7,8, 1,9 Hz, 1 H, H-C(13)), 6,80 (*d*, J = 2,2 Hz, 2 H, H-C(17')), 6,60 (*d*, J = 2,2 Hz, 2 H, H-C(17)), 6,50 (*d*, J = 8,0 Hz, 1 H, H-C(2)), 6,13 (*s*, 1 H, H-C(19')), 6,11 (*s*, 1 H, H-C(19)), 2,93 (*s*, 6 H, H-C(20')), 2,78 (*s*, 6 H, H-C(20)), 2,21 (*s*, 1 H, H-C(21')), 2,21 (*s*, 1 H, H-C(21)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Toluol- d_8) δ = 186,43 (C(7')), 186,12 (C(7)), 154,68 (C(5)), 152,99 (C(18')), 152,91 (C(18)), 148,77 (C(3)), 143,00 (C(11')), 142,77 (C(11)), 142,66 (C(14')), 142,26 (C(14)), 138,66 (C(16')), 138,61 (C(16)), 134,13 (C(10')), 134,04 (C(10)), 133,18 (C(9')), 132,66 (C(8')), 132,29 (C(9)), 132,15 (C(8)), 131,96 (C(2)), 131,82 (C(12')), 130,24 (C(12)), 129,74 (C(4)), 124,95 (C(6)), 120,58 (C(1)), 102,66 (C(17) oder C(17')), 102,61 (C(17) oder C(17')), 97,98 (C(19) oder C(19')), 97,90 (C(19) oder C(19')), 41,28 (C(20) oder C(20')), 41,03 (C(20) oder C(20')), 19,72 (C(21')), 19,70 (C(21)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 750,3021 (M^+ , $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2^+$, ber. 750,3062).

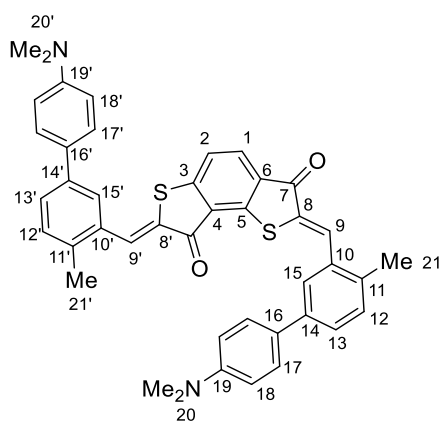
2,7-Bis((3'-(dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylene)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen-3,8(2H,7H)-dion (33)



Aldehyd **57** (96 mg, 401 μmol) und Benzodithiophendion **62** (44 mg, 198 μmol) wurden in Benzol (4 mL) gelöst. Der Reaktionslösung wurde ein Tropfen Piperidin zugegeben und 1 h bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex /EtOAc 9:1) und ergab **33** (25 mg, 38 μmol , 19%) als orangenen Feststoff. $R_f(\text{SiO}_2, i\text{Hex}/\text{EtOAc } 9:1) = 0,41$; $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8,26$ (*s*, 1 H, H-C(9)), 8,25 (*s*, 1 H, H-C(9')), 8,09 (*d*, $J = 1,9$ Hz, 1 H, H-C(15)), 8,04 (*d*, $J = 8,0$ Hz, 1 H, H-C(1)), 7,96 (*d*, $J = 1,9$ Hz, 1 H, H-C(15')), 7,61 (*td*, $J = 7,9, 1,9$ Hz, 2 H, H-C(18) oder H-C(18')), 7,40 (*d*, $J = 8,0$ Hz, 1 H, H-C(2)), 7,37 (*d*, $J = 7,9$ Hz, 2 H, H-C(12) oder H-C(12')), 7,33 (*d*, $J = 7,9$ Hz, 2 H, H-C(13) oder H-C(13')), 7,07 (*dd*, $J = 2,6, 1,7$ Hz, 1 H, H-C(21')), 7,02 (*d*, $J = 7,5$ Hz, 1 H, H-C(19')), 6,99 (*d*, $J = 7,5$ Hz, 1 H, H-C(19)), 6,97 (*dd*, $J = 2,6, 1,7$ Hz, 1 H, H-C(21)), 6,79 (*dd*, $J = 8,3, 2,6$, 1 H, H-C(17')), 6,77 (*dd*, $J = 8,3, 2,6$ Hz, 1 H, H-C(17)), 3,09 (*s*, 6 H, H-C(22')), 3,03 (*s*, 6 H, H-C(22)), 2,53 (*s*, 6 H, H-C(23) und H-C(23')); $^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 186,97$ (C(7')), 186,43 (C(7)), 155,36 (C(3)), 151,82 (C(20) oder C(20')), 151,74 (C(20) oder C(20')), 148,56 (C(5)), 141,42 (C(16')), 141,39 (C(16)), 140,97 (C(8) oder C(8')), 140,94 (C(8) oder C(8')), 139,34 (C(11')), 139,07 (C(11)), 133,98 (C(14) oder C(14')), 133,71 (C(14) oder C(14')), 133,62 (C(9)), 133,03 (C(9')), 132,55 (C(10) oder C(10')), 132,33 (C(1)), 131,95 (C(12)), 131,85 (C(12')), 131,76 (C(10) oder C(10')), 130,10 (C(18)), 130,09 (C(18')), 129,93 (C(4)), 129,70 (C(13) oder C(13')), 129,46

(C(13) oder C(13')), 128,06 (C(15)), 127,84 (C(15')), 125,92 (C(6)), 121,18 (C(2)), 115,63 (C(19) oder C(19')), 115,48 (C(19) oder C(19')), 112,41 (C(17) oder C(17')), 112,38 (C(17) oder C(17')), 111,70 (C(21) oder C(21')), 111,51 (C(21) oder C(21')), 41,11 (C(22) oder C(22')), 41,01 (C(22) oder C(22')), 20,01 (C(23) oder C(23')), 19,96 (C(23) oder C(23')); HR-EI-MS: m/z : 664,2212 (M^+ , $C_{42}H_{36}N_2O_2S_2^+$, ber. 664,2218).

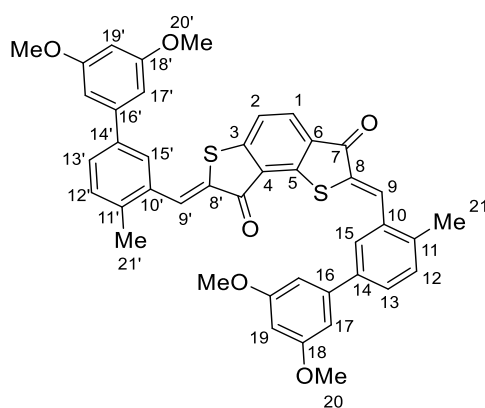
2,7-Bis((4'-(dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylene)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (34)



Aldehyd **58** (60 mg, 251 μ mol) und Benzodithiophendion **62** (28 mg, 0,13 mmol) wurden in Benzol (6 mL) gelöst. Der Reaktionslösung wurde ein Tropfen Piperidin zugegeben und 2 h bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 8:2) und ergab **34** (49 mg, 74 μ mol, 57%) als orange-gelben Feststoff. R_f (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 7:3) = 0,30; 1H -NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈) δ = 8,43 (*s*, 1 H, H-C(9)), 8,39 (*d*, J = 1,8 Hz, 1 H, H-C(15)), 8,25 (*s*, 1 H, H-C(9')), 8,10 (*d*, J = 1,9 Hz, 1 H, H-C(15')), 7,74 (*d*, J = 8,8 Hz, 2 H, H-C(17) oder H-C(17')), 7,67 (*d*, J = 8,0 Hz, 1 H, H-C(1)), 7,62 (*d*, J = 8,8 Hz, 2 H, H-C(17) oder H-C(17')), 7,44 (*dd*, J = 7,9, 1,9 Hz, 1 H, H-C(13)), 7,40 (*dd*, J = 7,8, 1,9 Hz, 1 H, H-C(13')), 6,67 (*d*, J = 8,8 Hz, 1 H, H-C(18) oder H-C(18')), 6,65 (*d*, J = 3,7 Hz, 1 H, H-C(18) oder H-C(18')), 6,52 (*d*, J = 8,0 Hz, 1 H, H-C(2)), 2,58 (*s*, 6 H, H-C(20) oder H-C(20')), 2,54 (*s*, 6 H, H-C(20) oder H-C(20')), 2,21 (*s*, 3 H, H-C(21) oder H-C(21')), 2,15 (*s*, 3 H, H-C(21) oder H-C(21')) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, Toluol-*d*₈) δ = 186,56 (C(7')), 186,14 (C(7')), 154,59 (C(5)), 150,87 (C(19) oder C(19')),

150,85 (C(19) oder C(19')), 148,78 (C(3)), 140,78 (C(8) oder C(8')), 140,63 (C(8) oder C(8')), 137,94 (C(14)), 137,87 (C(14')), 134,37 (C(10) oder C(10')), 134,09 (C(10) oder C(10')), 133,30 (C(9)), 132,63 (C(11)), 132,44 (C(9')), 132,07 (C(1)), 132,02 (C(12) oder C(12')), 132,00 (C(12) oder C(12')), 131,67 (C(11')), 130,29 (C(4)), 129,08 (C(16)), 129,00 (C(16')), 128,88 (C(13')), 128,46 (C(13)), 128,22 (C(17) oder C(17')), 128,17 (C(17) oder C(17')), 127,47 (C(15)), 127,11 (C(15')), 126,07 (C(6)), 120,58 (C(2)), 113,76 (C(18) oder C(18')), 113,60 (C(18) oder C(18')), 40,45 (C(20) oder C(20')) 40,43 (C(20) oder C(20')), 19,73 (C(21) oder C(21')), 19,64 (C(21) oder C(21')); HR-EI-MS: m/z : 664.2212 (M^+ , $C_{42}H_{36}N_2O_2S_2^+$, ber. 664.2218).

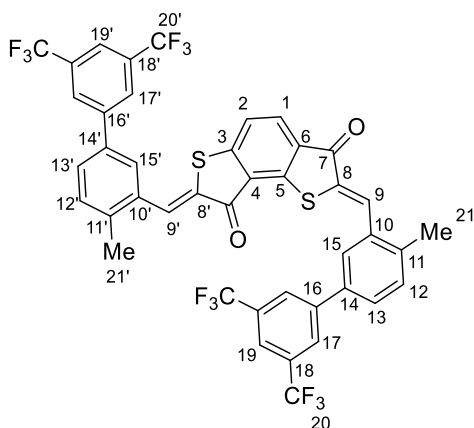
2,7-Bis((3',5'-dimethoxy-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylene)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (35)



Aldehyd **57** (94 mg, 367 μ mol) und Benzodithiophendion **62** (40 mg, 0,18 mmol) wurden in Benzol (2 mL) gelöst. Der Reaktionslösung wurde ein Tropfen Piperidin zugegeben und 14 h bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter $NaCl$ -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 8:2) und ergab **35** (18 mg, 26 μ mol, 14%) als orange-gelben Feststoff. R_f (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 7:3) = 0,46; 1H -NMR (200 MHz, Toluol- d_8): δ = 8,39 (*s*, 1 H, H-C(9)), 8,39 (*s*, 1 H, H-C(15)), 8,24 (*s*, 1H, H-C(9')), 8,15 (*s*, 1 H, H-C(15')), 7,76 (*d*, J = 8,0 Hz, 1 H, H-C(1)), 7,46 (*m*, 4 H, H-C(12), H-C(13), H-C(12') und H-C(13')), 6,68 (*m*, 1 H, H-C(19) oder H-C(19')), 6,58 (*m*, 1 H, H-C(19) oder H-C(19')), 6,47

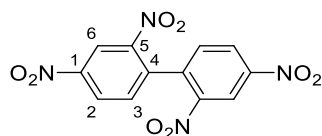
(*d*, *J* = 8,0 Hz, 1 H, H-C(2)), 3,81 (*s*, 6 H), 3,54 (*s*, 6 H), 2,23 (*d*, *J* = 3,2 Hz, 8 H) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 698,1805 (M^+ , $C_{42}H_{34}O_6S_2^+$, ber. 698,1797).

2,7-Bis((4-methyl-3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methylen)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (36)



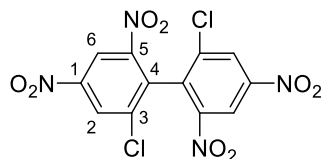
Aldehyd **60** (185 mg, 0,56 mmol) und Benzodithiophendion **62** (42 mg, 0,19 mmol) wurden in Benzol (2 mL) gelöst. Der Reaktionslösung wurde ein Tropfen Piperidin zugegeben und 2 h bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter $NaCl$ -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 95:5) und ergab **36** (15 mg, 18 μ mol, 9%) als orange-gelben Feststoff. R_f (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,18; 1H -NMR (400 MHz, Toluene-*d*₈) δ = 8,31 (*s*, 1 H, H-C(9) oder H-C(9')), 8,10 (*s*, 1 H, H-C(9) oder H-C(9')), 8,05 (*d*, *J* = 1,8 Hz, 1 H, H-C(15) oder H-C(15')), 7,96 (*s*, 2 H, H-C(17) oder H-C(17')), 7,88 (*s*, 2 H, H-C(17) oder H-C(17')), 7,77 (*m*, 2 H), 7,76 – 7,74 (*m*, 1 H), 7,67 (*d*, *J* = 8,0 Hz, 1 H, H-C(1) oder H-C(2)), 6,95 – 6,88 (*m*, 3 H), 6,86 (*d*, *J* = 7,9 Hz, 1 H, H-C(1) oder H-C(2)), 6,37 (*d*, *J* = 8,0 Hz, 1 H), 2,15 (*s*, 3H, H-C(21) oder H-C(21')), 2,05 (*s*, 3H, H-C(21) oder H-C(21')); HR-EI-MS: *m/z*: 850,0872 (M^+ , $C_{42}H_{22}F_{12}O_2S_2^+$, ber. 850,0870).

2,2',4,4'-Tetranitro-1,1'-biphenyl (37) [22]



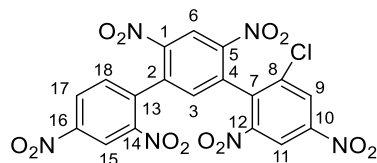
1-Bromo-2,4-dinitrobenzol (1,24 g, 5,0 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in Schmelze gebracht und Kupferpulver (0,639 g, 10,01 mmol) unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde nochmals Kupferpulver (0,643 g, 10,1 mmol) zusammen mit Toluol (1,5 mL) zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde unter Zuhilfenahme von Dünnschichtchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) kontrolliert und die Reaktion nach weiteren 14 h beendet. Der Reaktionsansatz wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) ergab **74** (241 mg, 0,72 mmol, 14%). Das Produkt wurde in Dichlormethan in Hitze gelöst und mit Heptan überschichtet, woraus gelbe nadelförmige Kristalle entstanden. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,2; Smp.: 150,4 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3090_w, 2868_{vw}, 1951_{vw}, 1827_{vw}, 1670_{vw}, 1601_m, 1521_{vs}, 1402_w, 1340_{vs}, 1310_m, 1254_m, 1240_m, 1152_m, 1123_m, 1082_m, 1008_m, 976_w, 921_m, 911_m, 847_m, 834_s, 766_m, 744_s, 727_s, 694_m, 672_m, 654_m cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 8,38 (*m*, 2 H, H-C(6)), 7,60 (*dd*, *J* = 8,4 Hz, *J* = 2,3 Hz, 2 H, H-C(2)), 6,26 (*d*, *J* = 8,3 Hz, 2 H, H-C(3)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, Toluol-*d*₈): δ 137,1 (C(5)), 127,8 (C(1)), 127,6 (C(4)), 127,3 (C(2)), 124,8 (C(3)), 124,5 (C(6)) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 288,0291 (*M*⁺-NO₂, C₁₂H₆N₃O₆⁺, ber. 289,0335).

2,2'-Dichloro-4,4',6,6'-tetranitro-1,1'-biphenyl (38)



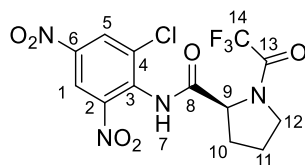
Iodid **69** (189 mg, 0,58 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 270 °C geschmolzen und Kupferpulver (77 mg, 1,15 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 45 min auf 260-270 °C gehalten und nach dem Abkühlen mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2 → 8:2) und Umkristallisation aus Heptan wurde das Produkt **73** (53 mg, 0,13 mmol, 22%) als feine, blassgelbe, nadelförmige Kristalle erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,4; Smp.: 160,3 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3101_w, 2869_w, 1808_{vw}, 1726_{vw}, 1609_w, 1594_m, 1529_{vs}, 1336_{vs}, 1283_m, 1255_m, 1164_m, 1090_m, 1068_w, 1005_w, 921_m, 909_m, 878_w, 784_w, 767_s, 752_s, 732_{vs}, 711_m cm⁻¹; ¹H-NMR (599 MHz, CDCl₃): δ = 9,10 (*m*, 2 H, H-C(6)), 8,71 (*s*, 2 H, H-C(2)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 148,3 (C(5)), 147,8 (C(1)), 136,1 (C(4)), 135,2 (C(3)), 129,6 (C(2)), 119,3 (C(6)) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 401,9394 (*M*⁺, C₁₂H₄Cl₂N₄O₈⁺, ber. 401,9406); EA: ber. für [C₁₂H₄Cl₂N₄O₈]: 13,90% (N), 35,76% (C), 1,00% (H), 17,59% (Cl), gef.: 13,75% (N), 35,81% (C), 1,12% (H), 17,64% (Cl).

1-(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-5-(2,4-dinitrophenyl)-2,4-dinitrobenzol (39)



Biphenyl **71** (125 mg, 0,28 mmol), 1-Bromo-2,4-dinitrobenzol (69 mg, 0,28 mmol) und Kupferpulver (71 mg, 1,12 mmol) wurden bei 230 °C zur Schmelze gebracht. Anschliessend wurde das Gemisch auf 630 °C erhitzt bis eine heftige Reaktion eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit EtOAc (3 x 60 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Produkt **39** (2 mg, 0,003 mmol, 1%) (SiO₂, iHex/EtOAc 9:1) erhalten. ¹H-NMR (800 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 8,47, 8,37 (2 x *s*, 1 H, 2 x H-C(1)), 8,41 (*d*, 1 H, H-C(2)), 8,17, 8,13 (2 x *d*, 1 H, 2 x H-C(3)), 7,76, 7,75 (2 x *d*, 1 H, 2 x H-C(4)), 7,59 (*dd*, 1 H, H-C(5)), 6,31, 6,16 (2 x *s*, 1 H, 2 x H-C(6)), 6,23, 6,13 (2 x *d*, 1 H, 2 x H-C(7)) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 487,9874 (*M*⁺-NO₂, C₁₈H₇ClN₅O₁₀⁺, ber. 487,9881).

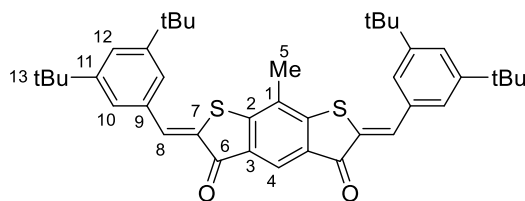
(S)-N-(2-Chloro-4,6-dinitrophenyl)-1-(trifluoromethyl)pyrrolidin-2-carboxamid (40)



2-Chloro-4,6-dinitroanilin (28 mg, 0,10 mmol) wurde in THF (230 µl) gelöst und Natriumhydrid (3 mg, 0,1 mmol) wurde hinzugegeben. Bei 0 °C wurde dem Reaktionsgemisch (S)-(-)-N-(Trifluoroacetyl)pyrrolidin-2-carbonylchlorid (1 ml, 0,1 mmol) hinzugegeben. Nach Rühren für 30 min bei 0 °C wurde die Lösung für 20 h bei 23 °C weiter gerührt. Anschliessend wurde die Lösung mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (1 mL) versetzt und mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das

Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. **78** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) und nach Umkristallisation in Heptan als farbloses Produkt (7 mg, 16 µmol, 16%) erhalten. R_f (*i*Hex/EtOAc 7:3) = 0,14; Zersetzungspunkt: 214-220 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3278_w; 3085_w, 2360_{vw}, 1687_{vs}, 1596_w, 1547_s, 1513_{vs}, 1452_m, 1400_{vw}, 1345_{vs}, 1304_{vw}, 1258_m, 1240_s, 1190_m, 1173_{vs}, 1141_{vs}, 1094_w, 1082_w, 1043_{vw}, 987_w, 972_w, 922_m, 891_w, 876_w, 831_{vw}, 790_w, 773_w, 759_s, 747_w, 732_s, 720_m, 711_m, 684_m cm⁻¹; ¹H-NMR (399MHz, CDCl₃) δ = 9,25 (*s*, 1 H, H-C(7)), 8,61 (*d*, *J* = 2,58 Hz, 1 H, H-C(5)), 8,45 (*d*, *J* = 2,58 Hz, 1 H, H-C(1)), 4,8 (*m*, 1 H, H-C(9)), 3,89 – 3,64 (*m*, 2 H, H-C(12)), 2,61 – 1,87 (*m*, 4 H, H-C(10) und H-C(11)) ppm; ¹³C-NMR (99 MHz, CDCl₃) δ = 168,0 (C(8)), 158,0 (C(13)), 144,5 (C(6)), 144,0 (C(2)), 133,4 (C(3)), 131,1 (C(4)), 128,5 (C(1)), 119,7 (C(5)), 114,8 (C(14)), 61,8 (C(9)), 47,9 (C(12)), 59,4 (C(10)), 25,2 (C(11)) ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃) δ = -72,3 (F(14)) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 409,01736 (*M*⁺-H, C₁₃H₉O₆N₄ClF₃⁺, ber. 409,01627).

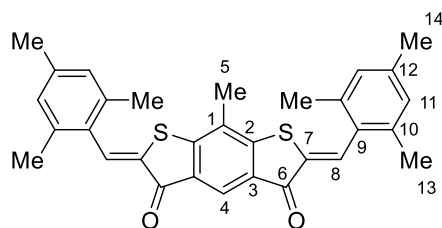
2,6-Bis(-3,5-di-*tert*-butylbenzyliden)-8-methylbenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-3,5(2*H*,6*H*)-dion (**41**)



Aus Bis-Säure **63** (20 mg, 74 µmol) wurde 4-Methylbenzodithiophendion (**61**) synthetisiert. 4-Methylbenzodithiophendion wurde in Benzol (1 mL) gelöst und 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyd (161 mg, 737 µmol) sowie katalytische Mengen Piperidin (2 Tropfen) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) und **41** (16 mg; 25 µmol; 34%) in Form von gelb bis orangen, nadelförmigen Kristallen erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,63; Smp.: 306 °C (Zersetzung); IR: $\tilde{\nu}$ = 2951_m, 2902_w, 2866_w, 1685_m, 1585_{vs}, 1477_w, 1450_w, 1422_w, 1362_m, 1318_{vw}, 1269_w,

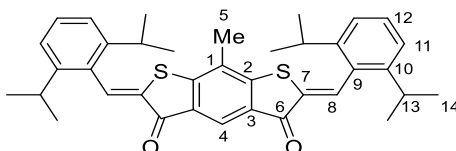
1247m, 1174vs, 1099s, 1012m, 921w, 898w, 860w, 821w, 785w, 762m, 698m, 681m cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) Z,Z λ_{max} (ε) = 340 (16400 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 438 (10300 L·mol⁻¹·cm⁻¹) nm; UV-Vis (CH₂Cl₂) E,Z λ_{max} (ε) = 344 (9400 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 444 (5000 L·mol⁻¹·cm⁻¹) nm; ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,28 (s, 1 H, H-C(4)), 8,03 (s, 2 H, H-C(8)), 7,64 (d, J = 1,6 Hz, 4 H, H-C(10)), 7,57 (t, J = 1,6 Hz, 2 H, H-C(12)), 2,52 (s, 3 H, H-C(5)), 1,40 (s, 36 H, H-C(13)) ppm; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 187,78 (C(6)), 152,92 (C(3)), 152,47 (C(11)), (C(13)), 136,07 (C(8)), 133,92 (C(7)), 129,55 (C(9)), 127,76 (C(2)), 125,96 (C(10)), (C(14)), 125,90 (C(12)), 124,53 (C(1)), 122,88 (C(4)), 35,48 (C(15)), (C(19)), 31,69 (C(16)), (C(17)), C(18), (C(20)), (C(21)), (C(22)), 16,29 (C(5)) ppm; HR-EI-MS: m/z: 636,3086 (M⁺, C₄₁H₄₈O₂S₂⁺, ber. 636,3096).

8-Methyl-2,6-bis(-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen-3,5(2H,6H)-dion (42)



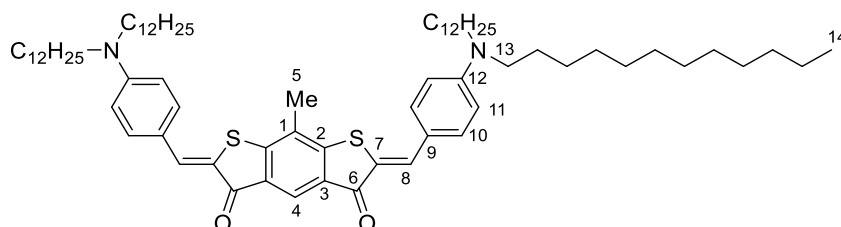
Aus Bis-Säure **63** (281 mg, 1,033 mmol) wurde 4-Methylbenzodithiophendion (**61**) synthetisiert. 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (337 mg; 2,273 mmol) wurde mit **61** in Benzol (4 mL) gelöst und katalytische Mengen Piperidin (2 Tropfen) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und ergab **42** (89 mg, 179 μmol, 17%) als orange-roten Feststoff. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,6; UV/Vis (CH₂Cl₂) Z,Z λ_{max} = 342 , 421 nm; Z,Z: ¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 8,36 (s, 1 H), 8,05 (s, 2 H), 6,71 (s, 7 H), 2,14 (s, 18 H), 2,11 (s, 10 H), 1,57 (d, J = 1,8 Hz, 4 H) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺] : m/z ber. für [M]⁺, gefunden; HR-EI-MS: m/z: 496,1528 (M⁺, C₃₁H₂₈O₂S₂⁺, ber. 496,1531).

2,6-bis(-2,6-diisopropylbenzylidene)-8-methylbenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-3,5(2*H*,6*H*)-dion (43)



Aus Bis-Säure **63** (0,10 g, 0,42 mmol) wurde 4-Methylbenzodithiophendion (**61**) synthetisiert. 2,6-Diisopropylbenzaldehyd (80 mg; 0,42 mmol) wurde mit **61** in Benzol (1 mL) gelöst und katalytische Mengen Piperidin (2 Tropfen) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) und ergab **43** (65 mg, 0,11 mmol, 27%) als gelben Feststoff. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,73; UV/Vis (CH₂Cl₂) Z,Z λ_{\max} = 340, 419 nm; ¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 8,32 (*s*, 1 H, H-C(4)), 8,30 (*s*, 2 H, H-C(8)), 7,21 (*d*, 2 H, H-C(12)), 3,07 (*hept*, J = 6,3 Hz, 4 H, H-C(13)), 1,44 (*s*, 3 H, H-C(5)), 1,16 (*d*, J = 6,8 Hz, 24 H, H-C(14)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 580,2465 (M^+ , C₃₇H₄₀O₆S₂⁺, ber. 580,2470).

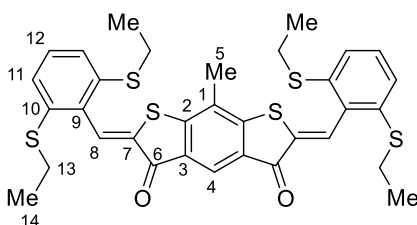
2,6-bis(-4-(didodecylamino)benzyliden)-8-methylbenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-3,5(2*H*,6*H*)-dion (44)



Aus Bis-Säure **63** (13 mg, 0,048 mmol) wurde gemäß Vorschrift 4-Methylbenzodithiophendion (**61**) synthetisiert. Aldehyd **67** (44 mg; 96 μ mol) wurde mit **61** in Benzol (1 mL) gelöst und katalytische Mengen Piperidin (2 Tropfen) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei

85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) und ergab **44** (15 mg, 13 μmol, 28%) als rot-violetten Feststoff. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) = 0,1; UV-Vis (Toluol) *Z,Z* λ_{max} = 326 , 389, 506 nm; *Z,Z*: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,16 (*s*, 1 H, H-C(4)), 7,82 (*s*, 2 H, H-C(8)), 7,58 (*d*, *J* = 9,4 Hz, 4 H, H-C(10)), 6,69 (*d*, *J* = 9.4 Hz, 4 H, H-C(11)), 3,33 (*t*, *J* = 7,8 Hz, 8 H, H-(13)), 2,44 (*s*, 3 H, H-C(5)), 1,41 – 1,16 (*m*, 72 H), 0,99 – 0,80 (*m*, 12 H, H-C(15)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 187,37 (C(6), 151,22 (C(3), 150,61 (C(12), 135,60 (C(8), 134,10 (C(10), 130,05 (C(1), 127,03 (C(2), 124,39 (C(7), 122,10 (C(4), 121,24 (C(9), 112,20 (C(11), 51,64 (C(13), 32,53, 30,26, 30,25, 30,24, 30,21, 30,07, 29,95, 27,87, 27,65, 23,29, 16,27 (C(5), 14,47 (C(14); HR-EI-MS: *m/z*: 1115,8365 (*M*⁺, C₇₃H₁₁₅N₂O₂S₂⁺, ber. 1115,8394);

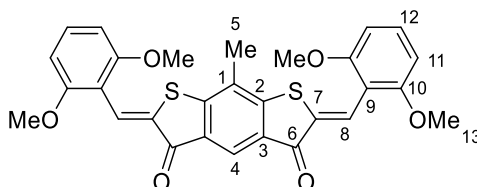
2,6-Bis(2,6-bis(ethylthio)benzyliden)-8-methylbenzo[1,2-*b*:5,4*b'*]dithiophen-3,5(2*H*,6*H*)-dion (**45**)



Aus Bis-Säure **63** (150 mg, 0,55 mmol) 4-Methylbenzodithiophendion (**61**) synthetisiert. 2,6-Bis(ethylthio)benzaldehyd (161 mg; 737 μmol) wurde mit **61** in Benzol (1 mL) gelöst und katalytische Mengen Piperidin (2 Tropfen) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und ergab **45** (66 mg, 101 μmol, 18%) als gelben Feststoff. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,18; Smp.: 136 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 2967_w, 2924_w, 2865_w, 1685_s, 1600_m, 1569_s, 1551_s, 1427_m, 1371_m, 1323_w, 1264_w, 1201_m, 1174_s,

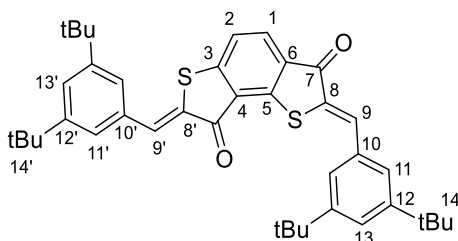
1101m, 1051m, 1010m, 989w, 948m, 914w, 881w, 846m, 779m, 761s, 752s, 731m, 706m, 679m cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,21 (s, 1 H, H-C(4)), 7,92 (s, 2 H, H-C(8)), 7,33 (t, 2 H, H-C(12)), 7,20 (d, *J* = 7,8 Hz, 4 H, H-C(11)), 2,93 (q, *J* = 7,4 Hz, 8 H, H-C(13)), 2,20 (s, 3 H, H-C(5)), 1,28 (t, *J* = 7,4, 12 H, H-C(14)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 185,7 (C(6)), 153,1 (C(3)), 138,3 (C(2)), (137,3 (C(1)), 133,5 (C(7)), 131,6 (C(10)), 129,3 (C(12)), 126,9 (C(4)), 124,6 (C(8)), 122,5 (C(11)), 27,5 (C(13)), 15,6 (C(5)), 13,7 (C(14)) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 651,0620 (*M*⁺, C₃₃H₃₂O₂S₆⁺, ber. 652,0727).

2,6-Bis(-2,6-dimethoxybenzylidene)-8-methylbenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-3,5(2*H*,6*H*)-dion (46)



Aus Bis-Säure **63** (20 mg, 74 μmol) wurde 4-Methylbenzodithiophendion (**61**) synthetisiert. 3,5-Di-tert-butylbenzaldehyd (26 mg; 154 μmol) wurde mit **61** in Benzol (1 mL) gelöst und katalytische Mengen Piperidin (2 Tropfen) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/ CH₂Cl₂ 1:1) und ergab **46** (32 mg, 60 μmol, 82%) als orangen Feststoff. *R_f*(SiO₂, *i*Hex/CH₂Cl₂ 1:1) = 0,23; UV/Vis (DMSO) *Z,Z* λ_{max} = 368, 454 nm; *Z,Z*: ¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8,12 (*d*, *J* = 1,8 Hz, 1 H, H-C(4)), 7,91 (*s*, 2 H, H-C(8)), 7,47 (*t*, *J* = 8,3 Hz, 2H, H-C(12)), 6,77 (*dd*, *J* = 8,4, 1,8 Hz, 4 H, H-C(11)), 3,90 (*d*, *J* = 1,9 Hz, 12 H, H-C(13)) ppm; *E,Z*: ¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8,20 (*s*, 1 H), 8,19 (*s*, 1 H), 8,15 (*s*, 1 H), 8,05 (*s*, 1 H), 7,40 (*t*, *J* = 8,4 Hz, 3 H), 7,33 (*t*, *J* = 8,4 Hz, 2 H), 7,22 (*s*, 1 H), 6,65 (*d*, *J* = 1,0 Hz, 3 H), 6,61 (*d*, *J* = 8,4 Hz, 2 H), 3,93 (*d*, *J* = 1,0 Hz, 16 H), 3,81 (*d*, *J* = 1,0 Hz, 9 H), 2,42 – 2,30 (*m*, 6 H) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 532,1016 (*M*⁺, C₂₉H₂₄O₆S₂⁺, ber. 532,1014).

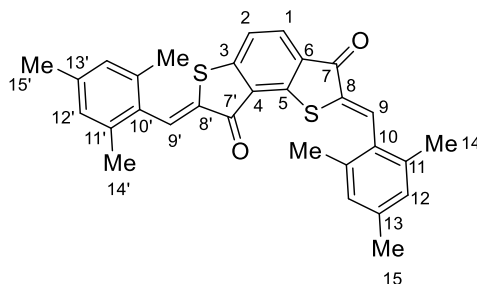
2,7-Bis(-3,5-di-tert-butylbenzyliden)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen-3,8(2H,7H)-dion (47)



Das Produkt wurde von Dr. Henry Dube für Vergleichszwecke bereitgestellt.

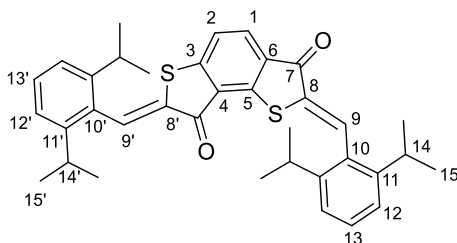
R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,56, Smp.: 291,7 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3058_{vw}, 2952_m, 2904_w, 2868_w, 1923_{vw}, 1782_{vw}, 1668_{vs}, 1587_{vs}, 1560_{vs}, 1477_w, 1424_m, 1392_w, 1361_m, 1328_s, 1301_{vw}, 1269_w, 1247_w, 1202_w, 1192_w, 1146_s, 1120_m, 1086_{vs}, 1057_s, 990_{vw}, 944_{vw}, 912_w, 893_w, 865_w, 831_{vw}, 818_w, 796_w, 781_w, 746_{vw}, 698_m, 671_m cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂) *Z,Z* λ_{\max} (ϵ) = 342 (17300 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 364 (18900 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 423 (24100 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 457 (21100 L·mol⁻¹·cm⁻¹) nm; ¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,04 (*d*, *J* = 8,1 Hz, 1 H, H-C(1)), 8,04 (*s*, 1 H, H-C(9')), 8,03 (*s*, 1 H, H-C(9)), 7,66 (*d*, *J* = 1,7 Hz, 2 H, H-C(11)), 7,60 (*d*, *J* = 1,7 Hz, 2 H, H-C(11')), 7,58 (*t*, *J* = 1,7 Hz, 1 H, H-C(13')), 7,58 (*t*, *J* = 1,7 Hz, 1 H, H-C(13)), 7,45 (*d*, *J* = 8,1 Hz, 1 H, H-C(2)), 1,42 (*s*, 18 H, H-C(14)), 1,40 (*s*, 18 H, H-C(14')) ppm; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 187,41 (C(7)), 186,75 (C(7')), 155,02 (C(6)), 155,58 (C(12)), 152,50 (C(12')), 148,20 (C(3)), 137,08 (C(9)), 136,69 (C(9')), 133,98 (C(8)), 133,73 (C(8')), 132,27 (C(1)), 130,31 (C(10)), 129,88 (C(4)), 129,61 (C(5)), 126,20 (C(10')), 126,13 (C(11)), 126,10 (C(11')), 125,93 (C(13)), 125,84 (C(13')), 121,13 (C(2)), 31,70 (C(14)), 31,66 (C(14')) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 622,2926 (*M*⁺, C₄₀H₄₆O₂S₂⁺, ber. 622,2939).

2,7-Bis(-2,4,6-trimethylbenzylidene)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (48)



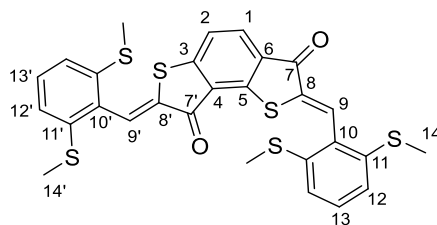
Benzodithiophendion **62** wurde 2,2'-(1,3 Phenylenbissulf-2-enediyl)diessigsäure (0,20 g, 0,77 mmol) dargestellt. Benzodithiophendion **62** wurde in Benzol (4 mL) gelöst und 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (274 mg; 1,848 mmol) sowie katalytische Mengen Piperidin (2 Tropfen) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex /EtOAc 99:1) und ergab **48** (70 mg, 145 μmol, 19%) als orange gelben Feststoff. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,32; ¹H-NMR (800 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 8,14 (*s*, 1 H, H-C(9)), 7,91 (*s*, 1 H, H-C(9')), 7,57 (*d*, *J* = 8,0 Hz, 1 H, H-C(1)), 6,67 (*m*, 4 H, H-C(12) und H-C(12')), 6,34 (*d*, *J* = 8,0 Hz, 1 H, H-C(2)), 2,16 (*s*, 6 H, H-C(14) oder H-C(14')), 2,08 (*s*, 3 H, H-C(15) oder H-C(15')), 2,08 (*s*, 3 H, H-C(15) oder H-C(15')), 2,07 (*s*, 6 H, H-C(14) oder H-C(14')) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, Toluene-*d*₈): δ 184,66 (C(7)), 184,27 (C(7')), 154,17 (C(5)), 148,06 (C(3)), 138,17 (C(13) oder C(13')), 138,00 (C(13) oder C(13')), 136,02 (C(11)), 135,31 (C(11')), 135,34 (C(9)), 134,71 (C(9')), 131,41 (C(1)), 131,17 (C(10) oder C(10')), 131,12 (C(10) oder C(10')), 129,66 (C(4)), 129,06 (C(8) oder C(8')), 128,95 (C(8) oder C(8')), 125,57 (C(6)), 119,69 (C(2)), 20,35 (C(14) oder C(14') oder C(15) oder C(15')), 20,20 (C(14) oder C(14') oder C(15) oder C(15')), 20,02 (C(14) oder C(14') oder C(15) oder C(15'))); HR-EI-MS: *m/z*: 482,1368 (*M*⁺, C₃₀H₂₆O₂S₂⁺, ber. 482,1374).

2,7-Bis(-2,6-diisopropylbenzylidene)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (49)



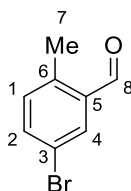
Das Benzodithiophendion **62** (71 mg, 320 μmol) wurde in Benzol (4 mL) gelöst und 2,6-Diisopropylbenzaldehyd (0,122 g; 0,644 mmol) sowie katalytische Mengen Piperidin (2 Tropfen) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1) und ergab **49** (78 mg, 138 μmol , 43%) als gelben Feststoff. $R_f(\text{SiO}_2, i\text{Hex}/\text{EtOAc } 8:2) = 0,53$; UV/Vis (CH_2Cl_2) *Z,Z* $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 328, 387, 431 \text{ nm}$; $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, Toluol-*d*₈): $\delta = 8,39 (s, 1 \text{ H, H-C}(9^\circ))$, $8,16 (s, 1 \text{ H, H-C}(9))$, $7,53 (d, J = 8,0 \text{ Hz, } 1 \text{ H, H-C}(1))$, $7,18 (t, J = 7,8 \text{ Hz, } 1 \text{ H, H-C}(13) \text{ oder H-C}(13^\circ))$, $7,17 (t, J = 7,8 \text{ Hz, } 1 \text{ H, H-C}(13) \text{ oder H-C}(13^\circ))$, $7,06 (d, J = 13,2 \text{ Hz, } 2 \text{ H, H-C}(12) \text{ oder H-C}(12^\circ))$, $7,05 (d, J = 13,2 \text{ Hz, } 2 \text{ H, H-C}(12) \text{ oder H-C}(12^\circ))$, $6,28 (d, J = 8,0 \text{ Hz, } 1 \text{ H, H-C}(2))$, $3,10 (hept, J = 6,7 \text{ Hz, } 2 \text{ H, H-C}(14) \text{ oder H-C}(14^\circ))$, $2,94 (hept, J = 6,5 \text{ Hz, } 2 \text{ H, H-C}(14) \text{ oder H-C}(14^\circ))$, $1,14 (d, J = 6,9 \text{ Hz, } 12 \text{ H, H-C}(15) \text{ oder H-C}(15^\circ))$, $1,10 (d, J = 6,9 \text{ Hz, } 12 \text{ H, H-C}(15) \text{ oder H-C}(15^\circ))$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, Toluol-*d*₈): $\delta = 185,19 (\text{C}(7^\circ))$, $184,9 (\text{C}(7))$, $154,91 (\text{C}(3))$, $148,73 (\text{C}(5))$, $147,03 (\text{C}(11) \text{ oder C}(11^\circ))$, $147,03 (\text{C}(11) \text{ oder C}(11^\circ))$, $135,6 (\text{C}(9^\circ))$, $136,3 (\text{C}(9))$, $132,44 (\text{C}(19) \text{ oder C}(10))$, $132,43 (\text{C}(19) \text{ oder C}(10))$, $132,3 (\text{C}(1))$, $130,21 (\text{C}(13) \text{ oder C}(13^\circ))$, $130,20 (\text{C}(13) \text{ oder C}(13^\circ))$, $130,49 (\text{C}(4))$, $129,56 (\text{C}(8) \text{ oder C}(8^\circ))$, $128,63 (\text{C}(8) \text{ oder C}(8^\circ))$, $126,32 (\text{C}(6))$, $123,9 (\text{C}(12) \text{ oder C}(12^\circ))$, $123,70 (\text{C}(12) \text{ oder C}(12^\circ))$, $120,7 (\text{C}(2))$, $31,85 (\text{C}(14) \text{ oder C}(14^\circ))$, $31,73 (\text{C}(14) \text{ oder C}(14^\circ))$, $24,44 (\text{C}(15) \text{ oder C}(15^\circ))$, $24,26 (\text{C}(15) \text{ oder C}(15^\circ))$; HR-EI-MS: m/z : 566.2314 (M^+ , $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}_2^+$, ber. 566,2313).

2,7-Bis(2,6-bis(methylthio)benzyliden)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8-(2*H*,7*H*)-dion (50)



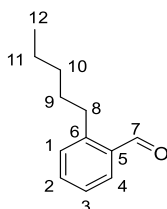
Benzodithiophendion **62** wurde aus 2,2'-(1,3 Phenylenbissulf-2-enediyl)diessigsäure (0,50 g, 1,94 mmol) dargestellt. Benzodithiophendion **62** wurde in Benzol (1 mL) gelöst, 2,6-Bis(ethylthio)benzaldehyde und katalytische Mengen Piperidine (2 Tropfen) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und lieferte **50** (0,18 g, 0,282 mmol, 15%) als gelben Feststoff. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,1; Smp.: 131 °C, IR: $\tilde{\nu}$ = 2965 w , 2923 w , 2866 w , 1923 w , 1672 s , 1601 m , 1573 s , 1550 s , 1424 s , 1411 s , 1374 m , 1320 s , 1263 m , 1197 m , 1143 s , 1120 m , 1089 m , 1053 s , 967 w , 857 w , 842 w , 821 m , 784 s , 761 s , 670 m cm⁻¹; ¹H-NMR (800 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8,07 (*d*, J = 8,1 Hz, 1 H, H-C(1)), 7,83 (*s*, 1 H, H-C(9)), 7,80 (*s*, 1 H, H-C(9')), 7,65 (*d*, J = 8,1 Hz, 1 H, H-C(2)), 7,48 (*m*, J = 8,0, 0,7 Hz, 1 H, H-C(13')), 7,44 (*m*, J = 8,0, 0,7 Hz, 1 H, H-C(13)), 7,22 (*d*, J = 8,1 Hz, 2 H, H-C(12')), 7,19 (*d*, J = 8,1 Hz, 2 H, H-C(12)), 2,48 (*s*, 3 H, H-C(14')), 2,46 (*s*, 3 H, H-C(14)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 184,95 (C(7')), 183,91 (C(7)), 155,07 (C(3)), 146,74 (C(5)), 138,22 (C(11)), 138,18 (C(11')), 137,89 (C(8)), 137,70 (C(8')), 132,88 (C(1)), 131,88 (C(9)), 131,61 (C(9')), 130,17 (C(13)), 130,10 (C(13')), 129,52 (C(10)), 129,35 (C(10')), 128,44 (C(4)), 124,34 (C(6)), 121,69 (C(2)), 121,62 (C(12) und C(12')), 15,19 (C(14')), 15,14 (C(14)) ppm.

5-Bromo-2-methylbenzaldehyd (51)



Zu einer wasserfreien Suspension von AlCl_3 (5,34 g, 40 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wurde bei 0°C über 30 min 2-Toluolaldehyd (2,8 g, 23 mmol) tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde über 6 h eine Lösung aus Brom (1,18 mL, 23 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (15 mL) tropfenweise zugegeben. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für weitere 5 h gerührt und anschließend auf 500 g Eis geschüttet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden sukzessive mit 2M HCl, gesättigter NaHCO_3 -Lösung (100 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, dann über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde in *i*Hex (5 mL) gelöst und bei -25°C gelagert. Nach 48 h war ein gelber Feststoff ausgefallen, der nach Lösen in *i*Hex (10 mL) und Waschen mit Kohlepulver abfiltriert wurde. Nach weiterer Kühlung auf -25°C fällt **51** (1,36 g, 6,9 mmol, 30%) als farblosen kristallinen Feststoff aus. $R_f(\text{SiO}_2, \textit{iHex}) = 0,23$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10,20 (s, 1 H), 7,90 (d, $J = 2,3$ Hz, 1 H), 7,57 (dd, $J = 8,1, 2,2$ Hz, 1 H), 7,14 (d, 1 H), 2,60 (s, 3 H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 191,01, 139,30, 136,37, 135,47, 134,09, 133,43, 120,03, 18,87 ppm; HR-EI-MS: m/z : 197,96640 (M^+ , $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}^+$, ber. 197,96800).

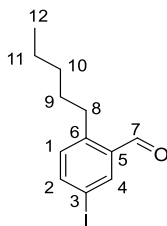
2-Pentylbenzaldehyd (52)^{49, 135}



N^1, N^1, N^2 -Trimethylethylen-1,2-diamine (579 μL , 455 mg, 4,45 mmol) wurde in THF (11 mL) gelöst. *n*-BuLi (1,71 mL, 4,29 mmol, 2,5 M in *n*-Hexan) wurde bei -20°C zugegeben und die

Reaktionslösung für weitere 15 min gerührt. 2-Methylbenzaldehyd (1,00 g, 8,32 mmol) wurde in THF (2 mL) gelöst, der Reaktionsmischung zugeführt und für weitere 15 min gerührt. *N*-BuLi (4,99 mL, 12,5 mmol, 2,5 M in *n*-Hexan) wurde tropfenweise bei -20 °C zugegeben und für 1,5 h gerührt. Die Lösung wurde auf -42 °C gekühlt und Iodobutan (2,84 mL, 4,6 g, 25,0 mmol) zugegeben. Nach Rühren für 12 h bei 23 °C wurde die Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex) gereinigt und Verbindung **52** (564 mg, 3,20 mmol, 77%) als farblose Flüssigkeit erhalten. $R_f(\text{SiO}_2, i\text{Hex}) = 0,33$; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 10,29$ (*s*, 1 H, H-C(7)), 7,82 (*dd*, *J* = 7,7, 1,5 Hz, 1 H, H-C(4)), 7,49 (*m*, 1 H, H-C(2)), 7,34 (*m*, 1 H, H-C(3)), 7,26 (*d*, *J* = 7,7 Hz, 1 H, H-C(1)), 3,18 – 2,86 (*m*, 2 H, H-C(8)), 1,71 – 1,50 (*m*, 2 H, H-C(9)), 1,45 – 1,30 (*m*, 4 H, H-C(10) und H-C(11)), 0,89 (*t*, 3 H, H-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 192,22$ (C(7)), 145,84 (C(6)), 133,71 (C(2)), 133,62 (C(5)), 131,23 (C(4)), 130,92 (C(1)), 126,33 (C(3)), 32,41 (C(8)), 32,11 (C(9)), 31,67 (C(10)), 22,47 (C(11)), 13,97 (C(12)) ppm; HR-EI-MS: *m/z* 176,1192 (*M*⁺, C₁₂H₁₆O⁺, ber. 176,1201).

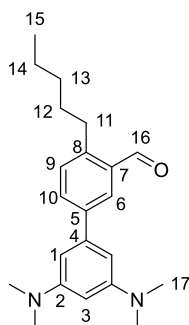
4-Iodo-2-pentylbenzaldehyd (**53**)



2-Pentylbenzaldehyde **52** (564 mg, 3,20 mmol), I₂ (812 mg, 3,20 mmol) und Selectfluor (1-Chloromethyl-4-fluor-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanbis(tetrafluorborat)) (1,13 g, 3,20 mmol) wurden in Acetonitril (7,4 mL) gelöst und für 3 d bei 40 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHSO₄-Lösung (2 x 30 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt **53** (944 mg) wurde als bräunliches Öl

erhalten. Weil das Produkt leicht zersetzlich ist, wurde es ohne weitere Aufreinigung für die Synthese von **54** benutzt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10,20$ (*s*, 1 H, H-C(7)), 8,13 (*d*, $J = 2,0$ Hz, 1 H, H-C(4)), 7,82 (*dd*, $J = 8,1, 2,0$, 1 H, H-C(2)), 7,06 (*d*, $J = 8,1$, 1 H, H-C(1)), 2,96 (*m*, 2 H, H-C(8)), 1,59 (*m*, 2H, H-C(9)), 1,34 (*m*, 4 H, H-C(10) und H-C(11)), 0,90 (*m*, 3 H, H-C(11)); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 190,94$ (C(7)), 145,94 (C(6)), 142,86 (C(2)), 139,68 (C(4)), 135,95 (C(5)), 133,51 (C(1)), 91,40 (C(3)), 32,57 (C(9)), 32,33 (C(8)), 32,13 (C(10)), 23,03 (C(11)), 14,31 (C(12)) ppm; EI-MS: *m/z* (%): 302 (70) [*M*], 259 (50), 217 (40), 175 (10), 157 (20), 132 (30), 128 (100), 90 (60), 63 (20).

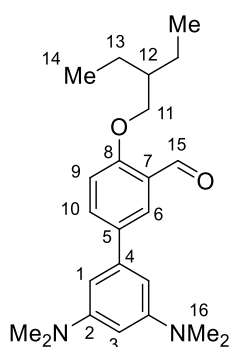
3',5'-Bis(dimethylamino)-4-pentyl-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyd (**54**)



Verbindung **68** (587 mg, 2,02 mmol) und **53** (611 mg, 2,02 mmol), K_2CO_3 (839 mg, 6,07 mmol) und $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (70 mg, 61 μmol , 3 Mol%) wurden in Diglyme/ H_2O (2:1, 16,2 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 1 d bei 85 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung (50 mL) beendet und mit EtOAc (3 x 50 mL) beendet. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHSO_4 -Lösung (2 x 30 mL) und gesättigter NaCl -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 95:5) aufgereinigt und Verbindung **54** (368 mg, 54% basierend auf **53**) als gelbes Öl erhalten. R_f (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 95:5) = 0,10 ; IR: $\tilde{\nu} = 2953m, 2926m, 2855m, 2796w, 1685s, 1583vs, 1483s, 1435m, 1377m, 1311m, 1235w, 1186w, 1157s, 1126m, 1061w, 1020m, 989m, 913w, 850vw, 806s, 726vw, 691s$ cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, CDCl_3): $\delta = 10,35$ (*s*, 1 H, H-C(16)), 8,06 (*d*, 1 H, $J = 2,1$ Hz, H-C(6)), 7,74 (*dd*, 1 H, $J = 7,9, 2,1$ Hz, H-C(10)), 7,31 (*d*, 1 H, $J = 7,9$ Hz, H-C(9)), 6,37 (*d*, 2 H, $J = 2,2$ Hz, H-C(1)), 6,12 (*t*, 1 H, $J = 2,2$ Hz, H-C(3)), 3,05 (*m*, 2 H, H-C(11)), 3,01 (*s*, 6 H, H-C(17)), 1,67 (*quin*, 2 H, $J = 7,5$ Hz, H-C(12)), 1,44 –

1,34 (*m*, 4 H, H-C(13), H-C(14)), 0,91 ppm (*t*, 3H, $J = 7,1$ Hz, H-C(15)); ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 192,57$ (C(16)), 152,17 (C(2)), 144,55 (C(8)), 141,59 (C(5)), 141,52 (C(4)), 133,81 (C(7)), 132,75 (C(10)), 131,33 (C(9)), 130,24 (C(6)), 101,62 (C(1)), 96,98 (C(3)), 41,04 (C(17)), 32,12 (C(12) und C(13)), 31,86 (C(11)), 22,66 (C(14)), 14,15 (C(15)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 338,2353 (M^+ , $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}^+$, ber. 338,2358); EA: ber. für $[\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}]$: 78,06% (C), 8,93% (H), 8,28% (N), gef.: 77,64% (C), 8,98% (H), 8,22% (N).

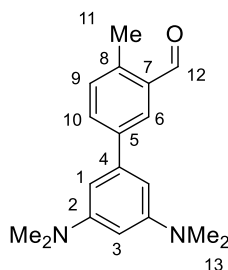
3',5'-Bis(dimethylamino)-4-(2-ethylbutoxy)-[1,1'-biphenyl]-3-carbaldehyde (55)



5-Bromo-2-hydroxybenzaldehyd (200 mg, 1 mmol) wurde zusammen mit 3-(Bromomethyl)pentan (154 μL , 1,1 mmol) und KOH (90 mg, 1,6 mmol) in DMSO (1 mL) für 14 h bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit konz. NaOH neutralisiert und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) konnte das veretherte Zwischenprodukt nicht analysenrein isoliert werden. 5-Bromo-2-(2-ethylbutoxy)benzaldehyd (186 mg, 0,64 mmol) und Pinakolester **68** (165 mg, 0,64 mmol), K_2CO_3 (265 mg, 1,92 mmol) und $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (74 mg, 64 μmol , 10 Mol%) wurden in Diglyme/ H_2O (3:1, 4 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 14 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung (1 mL) beendet und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHSO_4 -Lösung (2 x 30 mL) und gesättigter NaCl -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und Verbindung **55** (141 mg, 397 μmol , 62%) als gelbes Öl erhalten. R_f (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,24; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 10,57$ (*s*, 1 H, H-C(15)), 8,08 (*d*, $J = 2,5$ Hz, 1 H, H-C(6)), 7,79 (*d*, $J = 8,6$, 2,5 Hz, 1 H, H-C(10)), 7,05 (*d*, $J = 8,7$, 1 H, H-C(9)), 6,33 (*d*, $J = 2,2$, 2 H, H-C(1)), 6,08

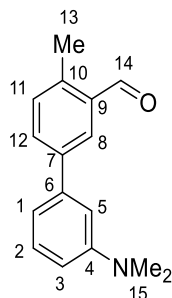
(*m*, 1 H, H-C(3)), 4,02 (*d*, $J = 5,4$ Hz, 2 H, H-C(11)), 3,00 (*s*, 12 H, H-C(16)), 1,74 (*m*, 1 H, H-C(12)), 1,52 (*m*, 4 H, H-C(13)), 0,96 (*t*, $J = 7,4, 1,2$ Hz, 6 H, H-C(14)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 368,2457 (M^+ , $C_{23}H_{32}N_2O_2^+$, ber. 368,2464).

3',5'-Bis(dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyd (**56**)



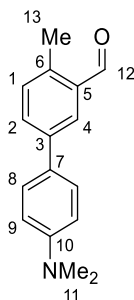
Aldehyd **51** (147 mg, 0,74 mmol) und Pinakolester **68** (215 mg, 0,74 mmol), K_2CO_3 (307 mg, 2,22 mmol) und $Pd(Ph_3)_4$ (43 mg, 37 μ mol, 5 Mol%) wurden in Diglyme/ H_2O (1:1, 2 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 85 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung (5 mL) beendet und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter $NaHSO_4$ -Lösung (2 x 30 mL) und gesättigter $NaCl$ -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und Verbindung **56** (188 mg, 417 μ mol, 56%) als gelber Feststoff erhalten. $R_f(SiO_2, iHex/EtOAc 9:1) = 0,18$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10,26$ (*s*, 1 H, H-C(12)), 7,95 (*d*, $J = 2,1$ Hz, 1 H, H-C(6)), 7,65 (*dd*, $J = 7,9, 2,1$ Hz, 1 H, H-C(10)), 7,23 (*d*, $J = 7,9$ Hz, 1 H, H-C(9)), 6,39 (*d*, $J = 2,2$ Hz, 2 H, H-C(1)), 6,12 (*t*, $J = 2,2$ Hz, 1 H, H-C(3)), 2,94 (*s*, 12 H, H-C(13)), 2,63 (*s*, 3 H, H-C(11)) ppm; ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 193,96$ (C(12)), 152,72 (C(2)), 141,80 (C(8)), 141,55 (C(5)), 139,67 (C(4)), 134,86 (C(7)), 132,76 (C(10)), 132,52 (C(9)), 130,98 (C(6)), 101,65 (C(1)), 97,36 (C(3)), 41,21 (C(13)), 19,51 (C(11)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 283,1802 (M^+ , $C_{18}H_{22}N_2O^+$, ber. 283,1805).

3'-(Dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-carbaldehyde (**57**)



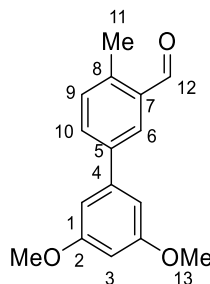
Aldehyd **51** (252 mg, 1,266 mmol) und (3-(Dimethylamino)phenyl)borsäure (0,23 g, 1,393 mmol), K_2CO_3 (535 mg, 3,798 mmol) und $Pd(Ph_3)_4$ (68 mg, 59 μ mol, 10 Mol%) wurden in Diglyme/ H_2O (1:1, 3 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 14 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung (1 mL) beendet und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter $NaHSO_4$ -Lösung (2 x 30 mL) und gesättigter $NaCl$ -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und Verbindung **57** (96 mg, 401 μ mol, 32%) als gelber Feststoff erhalten. R_f (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,73; 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 10,35 (*s*, 1 H, H-C(14)), 8,06 (*d*, J = 2,1 Hz, 1 H, H-C(8)), 7,76 (*dd*, J = 7,9, 2,2 Hz, 1 H, H-C(12)), 7,39 – 7,30 (*m*, 2 H, H-C(2), H-C(3)), 7,02 – 6,95 (*m*, 2 H, H-C(5), H-C(11)), 6,82 – 6,76 (*m*, 1 H, H-C(1)), 3,03 (*s*, 6 H, H-C(15)), 2,71 (*s*, 3 H, H-C(13)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 151,75 (C(14)), 141,04 (C(10)), 140,84 (C(7)), 139,83 (C(6)), 135,00 (C(9)), 132,71 (C(12)), 132,59 (C(11)), 130,80 (C(2)), 130,06 (C(8)), 115,66 (C(3)), 112,48 (C(1)), 111,41 (C(5)), 40,98 (C(15)), 19,49 (C(13)); HR-EI-MS: *m/z*: 298,0810 (M^+ , $C_{13}H_{18}N_2O_2S_2^+$, ber. 298,0810).

4'-(Dimethylamino)-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyd (**58**)



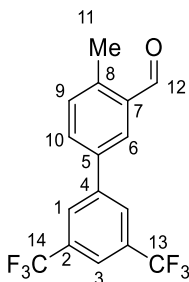
Aldehyd **51** (50 mg, 0,25 mmol) und (4-(Dimethylamino)phenyl)boronsäure (41 mg, 0,25 mmol) und Pd(Ph₃)₄ (20 mg, 17 μmol, 6,9 Mol%) wurden in Toluol/Ethanol/Na₂CO₃ (2M) (400:10:16, 4,26 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 17 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (1 mL) beendet und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHSO₄-Lösung (2 x 30 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und Verbindung **58** (7 mg, 29 μmol, 12%) als gelber Feststoff erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0,69; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10,31 (*s*, 1 H, H-C(12)), 7,98 (*d*, *J* = 2,2 Hz, 1 H, H-C(4)), 7,69 (*dd*, *J* = 7,9, 2,2 Hz, 1 H, H-C(2)), 7,58 – 7,49 (*m*, 2 H, H-C(8)), 7,30 (*d*, *J* = 7,9 Hz, 1 H, H-C(1)), 6,85 – 6,76 (*m*, 2 H, H-C(9)), 2,99 (*s*, 6 H, H-C(11))₂, 2,66 (*s*, 3 H, H-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ 192,71 (C(12)), 150,30 (C10), 139,21 (C3), 137,90 (C6), 134,43 (C5), 132,11 (C1), 130,76 (C2), 128,89 (C4), 127,16 (C8), 126,98 (C7), 112,57 (C9), 40,17 (C11), 18,72 (C13) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 239.1301 (*M*⁺, C₁₆H₁₇NO⁺, ber. 239,1310); EA: ber. für [C₁₆H₁₇NO]: 5,85% (N), 80,30% (C), 7,16% (H), gef.: 5,95% (N), 80,08% (C), 7,25% (H).

3',5'-Dimethoxy-4-methyl-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyd (**59**)



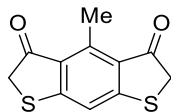
Aldehyd **51** (150 mg, 0,75 mmol) und 3,5-Dimethoxyphenylboronsäure (136 mg, 0,75 mmol), K_2CO_3 (310 mg, 2,25 mmol) und $Pd(Ph_3)_4$ (43 mg, 36 μ mol, 5 Mol%) wurden in Diglyme/ H_2O (1:1, 1 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 19 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung (1 mL) beendet und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter $NaHSO_4$ -Lösung (2 x 30 mL) und gesättigter $NaCl$ -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und Verbindung **59** (102 mg, 398 μ mol, 53%) als gelber Feststoff erhalten. $R_f(SiO_2, iHex) = 0,23$; 1H -NMR (599 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10,34$ (s, 1 H, H-C(12)), 8,00 (s, 1 H, H-C(6)), 7,69 (dd, $J = 7,8, 2,3$ Hz, 1 H, H-C(10)), 7,33 (d, $J = 7,9$ Hz, 1 H, H-C(9)), 6,73 (d, $J = 2,2$ Hz, 2 H, H-C(1)), 6,49 (m, 1 H, H-C(3)), 3,86 (s, 6 H, H-C(13)), 2,71 (s, 3 H, H-C(11)) ppm; ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 192,62$ (C(12)), 161,21 (C(2)), 141,81 (C(8)), 139,50 (C(5)), 139,38 (C(4)), 134,34 (C(7)), 132,27 (C(10)), 132,08 (C(9)), 130,34 (C(6)), 105,20 (C(1)), 99,60 (C(3)), 55,46 (C(13)), 19,19 (C(11)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 256,1090 (M^+ , $C_{16}H_{16}O_3^+$, ber. 256,1099).

4-Methyl-3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-3-benzaldehyde (**60**)



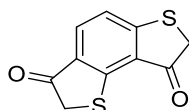
Aldehyd **51** (216 mg, 1,085 mmol) und 3,5-Bis(trifluoromethyl)benzoboronsäure (0,366 g, 1,42 mmol), K_2CO_3 (535 mg, 3,798 mmol) und $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (92 mg, 80 μmol , 5,6 Mol%) wurden in THF/ H_2O / NaHCO_3 -Lösung (4:1:1, 3,5 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung (1 mL) beendet und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHSO_4 -Lösung (2 x 30 mL) und gesättigter NaCl -Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 95:5) aufgereinigt und Verbindung **60** (47 mg, 141 μmol , 13%) als farbloser Feststoff erhalten. $R_f(\text{SiO}_2, i\text{Hex}/\text{EtOAc } 9:1) = 0,15$; $^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, CDCl_3): $\delta = 10,40$ (s, 1 H, H-C(12)), 8,06 (d, $J = 2,3$ Hz, 2 H, H-C(6)), 8,03 (d, $J = 1,6$ Hz, 2 H, H-C(1)), 7,91 – 7,84 (m, 1 H, H-C(3)), 7,74 (dd, $J = 7,9, 2,2$ Hz, 1 H, H-C(10)), 7,43 (d, $J = 7,9$ Hz, 1 H, H-C(9)), 2,75 (s, 3 H, H-C(11)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 191,83 (C(12)), 141,75 (C(5)), 141,31 (C(4)), 136,43 (C(8)), 134,69 (C(7)), 132,84 (C(10)), 131,92 (C(9)), 129,68 (C(6)), 126,93 (C(1)), 124,11 (C(13) oder (C(14))), 122,30 (C(13) oder (C(14))), 121,30 (C(3)), 19,05 (C(11)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 332,0626 (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}^+$, ber. 332,0636; EA: ber. für $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}]$: 57,84% (C), 3,03% (H), gef.: 57,87% (C), 3,25% (H).

4-Methylbenzo[1,2-b:5,4-b']dithiophene-3,5(2H,6H)-dion (61)



Bis-Säure **63** (0,020 g; 0,074 mmol), SOCl_2 (50 μL ; 0,689 mmol) und katalytische Mengen an DMF (3 Tropfen) wurden für 2 h bei 75 °C gerührt. Anschließend wurde SOCl_2 *in vacuo* entfernt. Zur Reaktionsmischung wurde 1,2-Dichlorethan (1 mL) zugegeben und auf 0 °C herabgekühlt, bevor langsam AlCl_3 (0,1 g; 0,414 mmol) zugesetzt wurde. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei 0 °C und weitere 2 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit Eiswasser (5 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit CH_2Cl_2 (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung für die Synthese der symmetrischen Bis-HTIs verwendet.

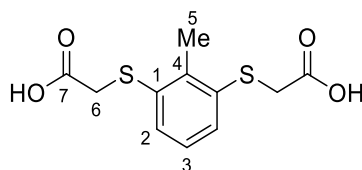
Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen-3,8(2H,7H)-dion (62)



In H_2O (100 mL) wurden NaOH (1,4 g, 35 mmol) und 1,3-Dimercaptobenzol (1,0 g, 7,0 mmol) gelöst. Chloressigsäure (1,6 g, 16,9 mmol) wurde der Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung angesäuert (pH = 4) und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die erhaltene 2,2'-(1,3-Phenylendisulfanyl)diessigsäure wurde ohne weitere Aufreinigung für die Folgereaktion benutzt. Phenylendisulfanyl-diessigsäure (1,85 g, 7,16 mmol) wurde in SOCl_2 (5,2 mL) gelöst und für 12 h bei 80 °C gerührt. Das restliche SOCl_2 wurde *in vacuo* bei 40 °C entfernt. Der Reaktionsmischung wurden 1,2-Dichloroethan (16 mL) und AlCl_3 (6,65 g, 50 mmol) zugefügt und für 2 h im Dunkeln gerührt. Die Reaktion wurde mit H_2O /Eis (100 mL) beendet

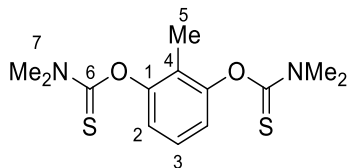
und mit CH₂Cl₂ (100 mL) und EtOAc (150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Verbindung **62** wurde ohne weitere Aufreinigung für die Synthesen von **30-37** und **47-50** verwendet. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7,86 (*d*, 1 H, *J* = 8,2 Hz), 7,23 (*d*, 1 H, *J* = 8,5 Hz), 3,93 (*s*, 2 H), 3,81 (*s*, 2 H).

2,2'-((2-methyl-1,3-phenylen)bis(sulfandiyl))diessigsäure (**63**)



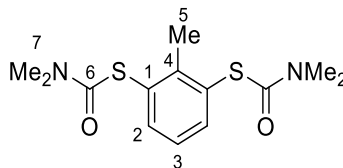
NaOH (355 mg, 8,88 mmol) wurde zusammen mit **66** (259 mg, 1,657 mmol) in Wasser (48 mL) gelöst. Anschließend wurde Bromessigsäure (599 mg, 4,31 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 90 h bei 23 °C gerührt. Mit konz. HCl wurde die Lösung auf pH = 2 gebracht, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit heißem Heptan gewaschen. Verbindung **63** (129 mg, 0,47 mmol, 28%) wurde in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Smp.: 202,7 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 2914_w, 2684_{vw}, 2575_{vw}, 1699_{vs}, 1563_w, 1424_m, 1390_w, 1367_w, 1305_m, 1192_{vs}, 1099_{vw}, 999_w, 909_m, 888_s, 817_w, 789_w, 763_{vs}, 700_w, 663_s cm⁻¹; ¹H-NMR (800 MHz, CD₃OD): δ = 7,30 (*d*, *J* = 7,9 Hz, 2 H, H-C(3)), 7,16 (*t*, *J* = 7,9 Hz, 1 H, H-C(4)), 3,68 (*s*, 4 H, H-C(6)), 2,54 (*s*, 3 H, H-C(5)) ppm; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD): δ = 173,33 (C(7)), 138,44 (C(1)), 137,45 (C(2)), 128,72 (C(3)), 128,01 (C(4)), 37,04 (C(6)), 17,83 (C(5)) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 272,0172 (*M*⁺, C₁₁H₁₂O₄S₂⁺, ber. 272,0177).

***O,O'*-(2-Methyl-1,3-phenylen)bis(dimethylcarbamothioat) (64)**



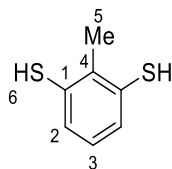
2-Methylresorcinol (4,995 g, 40,24 mmol) wurde in DMF (100 mL) gelöst. Anschließend wurde DABCO (14,918 g, 132,99 mmol) zugegeben und die Lösung für weitere 5 min gerührt, bevor Dimethylthiocarbamoylchlorid (16,432 g, 132,95 mmol) hinzugesetzt wurde. Nach 70 h Rühren bei 23 °C wurde DMF *in vacuo* entfernt und der Rückstand gesättigter NH₄Cl-Lösung (250 mL) gewaschen und mit EtOAc (3 x 250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2), sowie Umkristallisation in Heptan wurde das Produkt **64** (5,311 g, 17,80 mmol, 44%) in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) = 0,40; Smp.: 129,4 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,22 (*t*, J = 8,1 Hz, 1 H, H-C(4)), 6,91 (*d*, J = 8,1 Hz, 2 H, H-C(3)), 3,45 (*s*, 6 H, H-C(7)), 3,34 (*s*, 6 H, H-C(8)), 2,00 (*s*, 3 H, H-C(5)) ppm; ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 187,23 (C(6)), 153,34 (C(2)), 126,19 (C(4)), 125,52 (C(1)), 121,20 (C(3)), 43,53 (C(7)), 38,90 (C(8)), 10,59 (C(5)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2936 ν w, 1617 ν w, 1581 ν w, 1528 m , 1465 m , 1392 m , 1281 m , 1245 m , 1230 m , 1190 w , 1165 m , 1133 ν s, 1071 m , 1050 m , 891 w , 796 m , 750 w , 711 m , 676 ν w cm⁻¹; HR-EI-MS: m/z : 298,0810 (M^+ , C₁₃H₁₈N₂O₂S₂⁺, ber. 298,0810); EA: ber. für [C₁₃H₁₈N₂O₂S₂]: 9,39% (N), 52,32% (C), 6,08% (H), 21,49% (S), gef.: 9,46% (N), 52,58% (C), 6,01% (H), 21,31% (S).

***S,S'*-(2-Methyl-1,3-phenylen)bis(dimethylcarbamothioat) (65)**



Verbindung **64** (4,428 g, 14,84 mmol) wurde bei 270-300 °C umgelagert. Die Reaktionszeit betrug 1-2,5 h, bei einer Ansatzgröße von je 500 mg (1,675 mmol). Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) verfolgt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2), sowie Umkristallisation in Heptan wurde das Produkt **65** (1,259 g, 4,22 mmol, 28%) in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1) = 0,28; Smp.: 109,1 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 2924_{vw}, 1652,5_{vs}, 1424_w, 1405_w, 1361_s, 1252_m, 1086_s, 994_w, 903_m, 798_m, 770_w, 709_m, 684_s, 655_m cm⁻¹; ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7,54 (*d*, *J* = 7,7 Hz, 2 H, H-C(3)), 7,20 (*t*, *J* = 7,7 Hz, 1 H, H-C(4)), 3,15-2,92 (*m*, 12 H, H-C(7)), 2,50 (*s*, 3 H, H-C(5)) ppm; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 166,12 (C(6)), 148,72 (C(1)), 139,35 (C(3)), 130,71 (C(2)), 126,57 (C(4)), 37,35 (C(7), C(8)), 20,01 (C(5)) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 298,0809 (*M*⁺, C₁₃H₁₈N₂O₂S₂⁺, ber. 298,0810); EA: ber. für [C₁₃H₁₈N₂O₂S₂]: 9,39% (N), 52,32% (C), 6,08% (H), 21,49% (S), gef.: 9,30% (N), 52,43% (C), 5,96% (H), 21,48% (S).

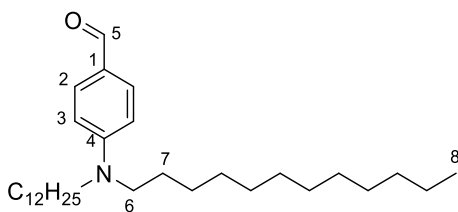
2-Methylbenzen-1,3-dithiol (66)



Verbindung **65** (1,00 g, 3,35 mmol) wurde in MeOH (55 mL) gelöst und zu einer Lösung von KOH (13,68 g, 243,8 mmol) in H₂O (38 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3,5 h bei Siedehitze gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion mit konz. HCl auf pH = 2 gebracht und mit EtOAc (2 x 150 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄

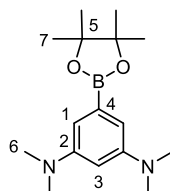
getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex) und lieferte **66** (170 mg, 1,09 mmol, 32%) als farbloses Öl. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,59; IR: $\tilde{\nu}$ = 3466_w, 3147_w, 3079_w, 3061_m, 3001_w, 2562_s, 1932_w, 1860_w, 1759_w, 1708_w, 1664_m, 1575_s, 1563_s, 1491_w, 1462_s, 1409_s, 1321_w, 1297_w, 1263_w, 1201_w, 1168_m, 1130_m, 1096_s, 1077_m, 996_w, 915_m, 864_m, 820_w, 776_s, 680_s, 480_m cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,07 (*d*, J = 7,8 Hz, 2 H, H-C(2)), 6,87 (*t*, J = 8,0 Hz, 1 H, H-C(3)), 3,37 (*s*, 2 H, H-S(6)), 2,35 (*s*, 3 H, H-C(5)) ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 133,4 (C(6)), 132,6 (C(1), C(5)), 127,8 (C(3)), 126,6 (C(2), C(4)), 18,98 (C(7)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 156,0069 (M^+ , C₇H₈S⁺, ber. 156,0067).

4-(Didodecylamino)benzaldehyd (**67**)



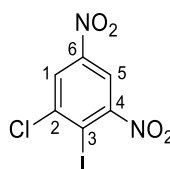
4-Bromobenzaldehyde (0,05 g, 0,27 mmol), Didodecylamin (105 mg, 297 μ mol), Pd(dba)₃ (0,008 g, 0,014 mmol, 5 Mol%), Tri-*tert*-butylphosfin (14 μ L, 5 Mol%) und Cs₂CO₃ (0,24 g, 0,73 mmol) wurden in 5 mL Toluol gelöst und 22 h bei 100 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (10 mL) wurde die Reaktion beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 \times 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) gereinigt. Das Produkt **67** wurde als gelbe Flüssigkeit (43 mg, 94 μ mol, 35%) erhalten. R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,71; ¹H-NMR (599 MHz, CDCl₃): δ = 9,68 (*s*, 1 H, H-C(5)), 7,68 (*d*, J = 8,7 Hz, 2 H, H-C(2)), 6,62 (*d*, J = 8,8 Hz, 2 H, H-C(3)), 3,35 – 3,29 (*m*, 4 H, H-C(6)), 1,59 (*p*, J = 7,2 Hz, 4 H, H-C(7)), 1,35 – 1,26 (*m*, 32 H,), 0,88 (*t*, J = 7,0 Hz, 6 H, H-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 189,88 (C(5), 152,57 (C(4)), 132,17 (C(2)), 124,48 (C(1)), 110,63 (C(3)), 51,09 (C(6)), 31,89, 29,59, 29,43, 29,31, 27,12, 27,03 (C(7)), 22,66, 14,09 (C(8)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 458,4353 (M^+ , C₃₁H₅₆NO⁺, ber. 458,4356).

***N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-Tetramethyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzene-1,3-diamin (68)¹³⁶**



5-Bromo-*N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-tetramethylbenzol-1,3-diamin (512 mg, 2,11 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-Bi-(1,3,2-dioxaborolane) (802 mg, 3,16 mmol), KOAc (620 mg, 6,32 mmol) und Pd(dppf)Cl₂ (172 mg, 0,21 mmol) wurden in Dioxan (18,4 mL) gelöst und für 16 h bei 85 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet und die Reaktionsmischung mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und Verbindung **68** (587 mg, 96%) als farbloser Feststoff erhalten. *R_f* (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,51; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7,35 (*d*, *J* = 2,3 Hz, 2 H, H-C(1)), 6,41 (*t*, *J* = 2,4 Hz, 1 H, H-C(3)), 2,76 (*s*, 12 H, H-C(6)), 1,28 ppm (*s*, 12 H, H-C(7)); ¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 152,15, 110,31, 102,09, 83,73, 41,03, 25,36 ppm; HR-EI-MS: *m/z* 290,2160 (*M*⁺, C₁₆H₂₇BN₂O₂⁺, ber. 290,2166).

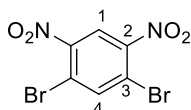
1-Chloro-2-iodo-3,5-dinitrobenzol (69) [21]



2-Chloro-4,6-dinitroanilin (2,19 g, 10,0 mmol) wurden in konz. Essigsäure (27 mL) bei 70 °C in Lösung gebracht. Die Lösung wurde unter Eiskühlung auf 20 °C gekühlt. Natriumnitrit (0,817 mg, 12,0 mmol) wurde bei 0 °C zu konz. Schwefelsäure (5,6 mL) zugetropft und anschließend auf 70 °C erhitzt, bis die Lösung klar wurde. Die auf unter 20 °C gekühlte Mischung wurde unter Rühren tropfenweise zur Anilinlösung gegeben. Die Reaktionsmischung

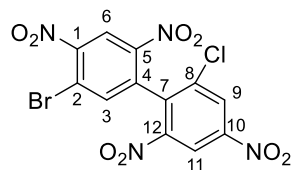
wurde bei 23 °C für 1 h gerührt, bevor KI (2,33 g, 14,0 mmol) in Wasser (20 mL) langsam zugegeben wurde. Der Reaktionsansatz wurde 15 min bei 50 °C gerührt und der pH-Wert der Lösung mit 32%-iger Natronlauge auf pH = 12 eingestellt. Anschließend wurde mit Ethylacetat (3 x 80 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit KHSO₄-Lösung (2 x 30 mL), mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 x 30 mL) und mit Natriumdithionit-Lösung (3 x 60 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. **69** wurde als brauner Feststoff (3,15 g, 9,60 mmol, 96%) erhalten. Nach Umkristallisation aus Heptan wurden gelb-orange, nadelförmige Kristalle erhalten. $R_f(\text{SiO}_2, i\text{Hex}/\text{EtOAc } 9:1) = 0,6$; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8,51$ (*d*, *J* = 2,4 Hz, 1H, H-C(5)), 8,37 (*d*, *J* = 2,5 Hz, 1H, H-C(1)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 156,2$ (C(4)), 148,0 (C(6)), 143,8 (C(2)), 125,7 (C(1)), 117,0 (C(5)), 101,4 (C(3)) ppm;

1,5-Dibromo-2,4-dinitrobenzol (**70**)



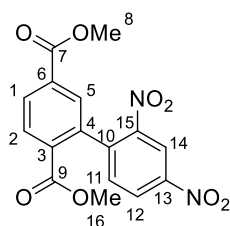
Zu einem Gemisch aus Kaliumnitrat (1,12 g, 11,08 mmol) und konzentrierter Schwefelsäure (4 ml) wurde 1,3-Dibromobenzol (1,28 g, 5,42 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde für 2 h auf 130 °C erhitzt und anschließend auf Eiswasser gegossen. Nach Filtration wurde **70** als gelber Feststoff (4,44 g, 13,62 mmol, 62%) erhalten. Nach Umkristallisation in 95% Ethanol wurden blassgelbe, nadelförmige Kristalle erhalten. ¹H-NMR (599MHz, CDCl₃): $\delta = 8,35$ (*s*, 1 H, H-C(4)), 8,12 (*s*, 1 H, H-C(1)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 148,2$ (C(2)), 141,4 (C(4)), 122,9 (C(3)), 119,9 (C(1)) ppm; HR-EI-MS: *m/z*: 325,8380 (*M*⁺, C₆H₂Br₂N₂O₄⁺, ber. 323,8381); EA: ber. für [C₆H₂Br₂N₂O₄]: 8,60% (N), 22,11% (C), 0,62% (H), gef.: 7,96% (N), 22,10% (C), 0,67% (H).

1-Bromo-5-(2-chloro-4,6-dinitrophenyl)-2,4-dinitrobenzol (71)



1,5-Dibromo-2,4-dinitrobenzol (**70**) (400 mg, 1,23 mmol), Iodid **69** (404 mg, 1,23 mmol) wurden in Gegenwart von Kupferpulver (312 mg, 4,91 mmol) bei 230 °C zur Schmelze gebracht. Anschließend wurde das Gemisch auf 630 °C erhitzt, bis eine heftige Reaktion eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde mit EtOAc (3x 60 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Produkt **77** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und folgender Umkristallisation aus Heptan (125 mg, 0,28 mmol, 23%) nicht rein erhalten werden. R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0,12.

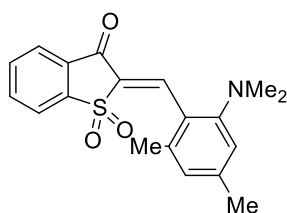
Dimethyl 2',4'-dinitro-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarboxylat (72)



1-Bromo-2,4-dinitrobenzol (0,136 g, 0,55 mmol) und Dimethyl-2-bromoterephthalat (0,150 g, 0,55 mmol) wurden zusammen mit elementarem Kupfer (0,173 g, 2,72 mmol) zermörsert und in einen Rundkolben überführt. Das Gemenge wurde bei 200 °C teilweise geschmolzen und daraufhin bei 400 °C zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/CH₂Cl₂/EtOAc 100:25:10) und lieferte **72** ein farbloses Pulver (38 mg, 0,11 mmol, 18%). R_f (SiO₂, *i*Hex/CH₂Cl₂/EtOAc 55:25:10) = 0,6; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,94 (*d*, J = 2,3 Hz, 1 H, H-C(14)), 8,44 (*dd*, J = 8,4, 2,3 Hz, 1 H, H-C(12)), 8,18 – 8,09 (*m*, 2 H, H-C(1) und H-C(2)), 7,82 (*dd*, J = 1,4, 0,8 Hz, 1 H, H-C(5)),

7,45 (*d*, $J = 8,4$ Hz, 1 H, H-C(11)), 3,88 (*s*, 3 H, H-C(16)), 3,67 (*s*, 3 H, H-C(8)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 165,51$ (C(9)), 165,40 (C(7)), 147,95 (C(13)), 147,36 (C(10)), 142,75 (C(15)), 138,47 (C(4)), 133,81 (C(6)), 132,66 (C(11)), 131,61 (C(3)), 131,00 (C(2)), 130,28 (C(1)), 130,00 (C(5)), 127,08 (C(12)), 119,79 (C(14)), 52,72 (C(16)), 52,64 (C(8)) ppm; HR-EI-MS: m/z : 314,0652 ($M^+ - \text{NO}_2$, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_6^+$, ber. 314,0665).

(Z)-2-(2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzyl)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1,1-dioxid (73)



Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1,1-dioxid (25 mg, 0,14 mmol) und 2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzaldehyd (25 mg, 0,14 mmol) wurden in Benzol (1 mL) gelöst, katalytische Mengen Piperidin zugegeben und der Reaktionsansatz 50 min bei 45 °C gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen NH_4Cl -Lösung (5 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3×10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) gereinigt. Das Produkt **73** wurde als gelb-oranger Feststoff (17 mg, 0,05 mmol, 36%) erhalten und liegt als Isomerenmischung vor. ^1H -NMR (200 MHz, Toluol-*d*₈) $\delta = 8,41$ (*s*), 8,10 (*s*), 7,57 (*m*), 7,45 – 7,28 (*m*), 6,92 – 6,72 (*m*), 6,61 (*s*), 6,53 – 6,41 (*m*), 2,60 (*s*), 2,40 (*s*).

19 Literatur

1. (a) Maerz, B.; Wiedbrauk, S.; Oesterling, S.; Samoylova, E.; Nenov, A.; Mayer, P.; de Vivie-Riedle, R.; Zinth, W.; Dube, H., Making Fast Photoswitches Faster—Using Hammett Analysis to Understand the Limit of Donor–Acceptor Approaches for Faster Hemithioindigo Photoswitches. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (43), 13984-13992; (b) Wiedbrauk, S.; Dube, H., Hemithioindigo—an emerging photoswitch. *Tetrahedron Letters* **2015**, *56* (29), 4266-4274.
2. (a) Bleger, D.; Dokic, J.; Peters, M. V.; Grubert, L.; Saalfrank, P.; Hecht, S., Electronic decoupling approach to quantitative photoswitching in linear multiazobenzene architectures. *J Phys Chem B* **2011**, *115* (33), 9930-40; (b) Meier, H., The Photochemistry of Stilbenoid Compounds and Their Role in Materials Technology. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31* (11), 1399-1420; (c) Cisnetti, F.; Ballardini, R.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Masiero, S.; Negri, F.; Pieraccini, S.; Spada, G. P., Photochemical and electronic properties of conjugated bis(azo) compounds: an experimental and computational study. *Chemistry* **2004**, *10* (8), 2011-21.
3. Moore, G. E., *Electronics* **1965**, 1-4.
4. Loth, S.; Baumann, S.; Lutz, C. P.; Eigler, D. M.; Heinrich, A. J., Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets. *Science* **2012**, *335* (6065), 196-199.
5. D. K. James, J. M. T., *Aldrichim. Acta* **2006**, *39*, 47-56.
6. Meindl, J. D.; Chen, Q.; Davis, J. A., Limits on silicon nanoelectronics for terascale integration. *Science* **2001**, *293* (5537), 2044-9.
7. (a) Baroncini, M.; Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A., Photoactivated directionally controlled transit of a non-symmetric molecular axle through a macrocycle. *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, *51* (17), 4223-6; (b) Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V. V.; Credi, A.; Dress, K. R.; Ishow, E.; Kleverlaan, C. J.; Kocian, O.; Preece, J. A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; Wenger, S., A photochemically driven molecular-level abacus. *Chemistry* **2000**, *6* (19), 3558-74; (c) Balzani, V.; Clemente-Leon, M.; Credi, A.; Ferrer, B.; Venturi, M.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F., Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103* (5), 1178-83; (d) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M., Light powered molecular machines. *Chemical Society reviews* **2009**, *38* (6), 1542-50; (e) Borisenko, V.; C. Burns, D. C.; Zhang, Z.; Andrew Woolley, G. A., Optical Switching of Ion-Dipole Interactions in a Gramicidin Channel Analogue. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6364-6370; (f) Eggers, K.; Fyles, T. M.; Montoya-Pelaez, P. J., Synthesis and characterization of photoswitchable lipids containing hemithioindigo chromophores. *The Journal of organic chemistry* **2001**, *66* (9), 2966-77; (g) Hvilsted, S.; Sánchez, C.; Alcalá, R., The volume holographic optical storage potential in azobenzene containing polymers. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (37), 6641; (h) Natansohn, A.; Rochon, P., Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chemical reviews* **2002**, *102* (11), 4139-75; (i) Schutt, M.; Krupka, S. S.; Milbradt, A. G.; Deindl, S.; Sinner, E. K.; Oesterhelt, D.; Renner, C.; Moroder, L., Photocontrol of cell adhesion processes: model studies with cyclic azobenzene-RGD peptides. *Chemistry & biology* **2003**, *10* (6), 487-90; (j) Balzani, V.; Credi, A., Artificial molecular-level machines. *Chem Rec* **2001**, *1* (6), 422-35; (k) Balzani, V. V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F., Artificial Molecular Machines. *Angew Chem Int Ed Engl* **2000**, *39* (19), 3348-3391; (l) Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F., Synthetic molecular motors and mechanical machines. *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, *46* (1-2), 72-191.
8. Balzani, V., Photochemical molecular devices. *Photochem Photobiol Sci* **2003**, *2* (5), 459-76.
9. (a) Kandori, H.; Shichida, Y.; Yoshizawa, T., Photoisomerization in rhodopsin. *Biochemistry (Mosc)* **2001**, *66* (11), 1197-209; (b) Sakmar, T. P., Rhodopsin: a prototypical G protein-coupled receptor. *Prog Nucleic Acid Res Mol Biol* **1998**, *59*, 1-34.
10. Jager, S.; Palczewski, K.; Hofmann, K. P., Opsin/all-trans-retinal complex activates transducin by different mechanisms than photolyzed rhodopsin. *Biochemistry* **1996**, *35* (9), 2901-8.
11. Liu, R. S. H.; Browne, D. T., A bioorganic view of the chemistry of vision: H.T.-n and B.P.-m,n mechanisms for reactions of confined, anchored polyenes. *Accounts of Chemical Research* **1986**, *19* (2), 42-48.

12. Bandara, H. M.; Burdette, S. C., Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society reviews* **2012**, *41* (5), 1809-25.
13. Yokoyama, Y., Fulgides for Memories and Switches. *Chemical reviews* **2000**, *100* (5), 1717-1740.
14. Klajn, R., Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society reviews* **2014**, *43* (1), 148-184.
15. (a) Nenov, A.; Cordes, T.; Herzog, T. T.; Zinth, W.; de Vivie-Riedle, R., Molecular driving forces for Z/E isomerization mediated by heteroatoms: the example hemithioindigo. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (50), 13016-30; (b) Cordes, T.; Heinz, B.; Regner, N.; Hoppmann, C.; Schrader, T. E.; Summerer, W.; Ruck-Braun, K.; Zinth, W., Photochemical Z \rightarrow E isomerization of a hemithioindigo/hemistilbene omega-amino acid. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2007**, *8* (11), 1713-21; (c) Lougheed, T.; Borisenko, V.; Hennig, T.; Ruck-Braun, K.; Woolley, G. A., Photomodulation of ionic current through hemithioindigo-modified gramicidin channels. *Organic & biomolecular chemistry* **2004**, *2* (19), 2798-801; (d) Klok, M.; Boyle, N.; Pryce, M. T.; Meetsma, A.; Browne, W. R.; Feringa, B. L., MHz Unidirectional Rotation of Molecular Rotary Motors. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (32), 10484-10485.
16. Wöhrle, D.; Tausch, M. W.; Stroher, W.-D., *Photochemie*. Wiley-VCH: Weinheim: 1998.
17. Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C., Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society reviews* **2012**, *41* (5), 1809-1825.
18. Beharry, A. A.; Woolley, G. A., Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (8), 4422-37.
19. Hamm, P.; Ohline, S. M.; Zinth, W., Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *106* (2), 519.
20. (a) Sporlein, S.; Carstens, H.; Satzger, H.; Renner, C.; Behrendt, R.; Moroder, L.; Tavan, P.; Zinth, W.; Wachtveitl, J., Ultrafast spectroscopy reveals subnanosecond peptide conformational dynamics and validates molecular dynamics simulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, *99* (12), 7998-8002; (b) Wachtveitl, J.; Sporlein, S.; Satzger, H.; Fonrobert, B.; Renner, C.; Behrendt, R.; Oesterheld, D.; Moroder, L.; Zinth, W., Ultrafast conformational dynamics in cyclic azobenzene peptides of increased flexibility. *Biophysical journal* **2004**, *86* (4), 2350-62; (c) Hugel, T.; Holland, N. B.; Cattani, A.; Moroder, L.; Seitz, M.; Gaub, H. E., Single-molecule optomechanical cycle. *Science* **2002**, *296* (5570), 1103-6.
21. Ross, D. L., Photochromic Indigoids. III: A Photochromic Element Based on the cis-trans Photoisomerization of a Thioindigo Dye. *Applied optics* **1971**, *10* (3), 571-6.
22. Izmail'skii, V. A.; Mostoslavskii, M. A., *Ukr. Khem. Zh.* **1961**, *27*, 234-237.
23. Reamonn, L. S. S.; O'Sullivan, W. I., Configuration of 2-arylmethylene-2,3-dihydro-5-methylbenzo[b]thiophen-3-ones. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1977**, (9), 1009-1012.
24. Liu, R. S. H.; Yang, L.-Y.; Liu, J., Mechanisms of Photoisomerization of Polyenes in Confined Media: From Organic Glasses to Protein Binding Cavities†. *Photochemistry and Photobiology* **2007**, *83* (1), 2-10.
25. Liu, R. S. H., Photoisomerization by Hula-Twist: A Fundamental Supramolecular Photochemical Reaction. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34* (7), 555-562.
26. Wazzan, N. A.; Richardson, P. R.; Jones, A. C., Cis-trans isomerisation of azobenzenes studied by laser-coupled NMR spectroscopy and DFT calculations. *Photochem Photobiol Sci* **2010**, *9* (7), 968-74.
27. (a) Bleger, D.; Schwarz, J.; Brouwer, A. M.; Hecht, S., o-Fluoroazobenzenes as readily synthesized photoswitches offering nearly quantitative two-way isomerization with visible light. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (51), 20597-600; (b) Samanta, S.; Beharry, A. A.; Sadovski, O.; McCormick, T. M.; Babalhavaeji, A.; Tropepe, V.; Woolley, G. A., Photoswitching azo compounds in vivo with red light. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (26), 9777-84.
28. (a) Menetrey, J.; Bahloul, A.; Wells, A. L.; Yengo, C. M.; Morris, C. A.; Sweeney, H. L.; Houdusse, A., The structure of the myosin VI motor reveals the mechanism of directionality reversal. *Nature* **2005**, *435* (7043), 779-85; (b) Rudine, A. B.; Walter, M. G.; Wamser, C. C., Reaction of dichloromethane with pyridine derivatives under ambient conditions. *J Org Chem* **2010**, *75* (12), 4292-5.

29. Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Baxter, I.; Credi, A.; Fyfe, M. C. T.; Gandolfi, M. T.; Gómez-López, M.; Martínez-Díaz, M. V.; Piersanti, A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J., Acid-Base Controllable Molecular Shuttles. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (46), 11932-11942.
30. Schliwa, M.; Woehlke, G., Molecular motors. *Nature* **2003**, *422* (6933), 759-65.
31. (a) Greb, L.; Lehn, J. M., Light-driven molecular motors: imines as four-step or two-step unidirectional rotors. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (38), 13114-7; (b) Koumura, N.; Zijlstra, R. W.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L., Light-driven unidirectional molecular rotor. *Nature* **1999**, *401* (6749), 152-5; (c) Fletcher, S. P.; Dumur, F.; Pollard, M. M.; Feringa, B. L., A reversible, unidirectional molecular rotary motor driven by chemical energy. *Science* **2005**, *310* (5745), 80-2.
32. Ragazzon, G.; Baroncini, M.; Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A., Light-powered autonomous and directional molecular motion of a dissipative self-assembling system. *Nat Nanotechnol* **2015**, *10* (1), 70-5.
33. Hernández, J. V.; Kay, E. R.; Leigh, D. A., A Reversible Synthetic Rotary Molecular Motor. *Science* **2004**, *306* (5701), 1532-1537.
34. Haberhauer, G., A Molecular Four-Stroke Motor. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (28), 6415-6418.
35. (a) Doering, C.; Ermentrout, B.; Oster, G., Rotary DNA motors. *Biophys J* **1995**, *69* (6), 2256-67; (b) Nakamoto, R. K.; Baylis Scanlon, J. A.; Al-Shawi, M. K., The rotary mechanism of the ATP synthase. *Arch Biochem Biophys* **2008**, *476* (1), 43-50.
36. (a) Walker, J. E., ATP Synthesis by Rotary Catalysis (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (17), 2308-2319; (b) Boyer, P. D., Energy, Life, and ATP (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (17), 2296-2307.
37. Kelly, T. R.; De Silva, H.; Silva, R. A., Unidirectional rotary motion in a molecular system. *Nature* **1999**, *401* (6749), 150-2.
38. Coskun, A.; Banaszak, M.; Astumian, R. D.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A., Great expectations: can artificial molecular machines deliver on their promise? *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (1), 19-30.
39. Tierney, H. L.; Murphy, C. J.; Jewell, A. D.; Baber, A. E.; Iski, E. V.; Khodaverdian, H. Y.; McGuire, A. F.; Klebanov, N.; Sykes, E. C. H., Experimental demonstration of a single-molecule electric motor. *Nat Nano* **2011**, *6* (10), 625-629.
40. (a) Klok, M.; Boyle, N.; Pryce, M. T.; Meetsma, A.; Browne, W. R.; Feringa, B. L., MHz unidirectional rotation of molecular rotary motors. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (32), 10484-5; (b) van Delden, R. A.; Koumura, N.; Schoevaars, A.; Meetsma, A.; Feringa, B. L., A donor-acceptor substituted molecular motor: unidirectional rotation driven by visible light. *Org Biomol Chem* **2003**, *1* (1), 33-5.
41. García-Iriepa, C.; Marazzi, M.; Zapata, F.; Valentini, A.; Sampedro, D.; Frutos, L. M., Chiral Hydrogen Bond Environment Providing Unidirectional Rotation in Photoactive Molecular Motors. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4* (9), 1389-1396.
42. Guentner, M.; Schildhauer, M.; Thumser, S.; Mayer, P.; Stephenson, D.; Mayer, P. J.; Dube, H., Sunlight-powered kHz rotation of a hemithioindigo-based molecular motor. *Nat Commun* **2015**, *6*, 8406.
43. Schildhauer, M. Oxidierte Hemithioindigo-Farbstoffe und deren Photophysikalische Eigenschaften. Ludwig-Maximilians-Universität München, München, 2013.
44. Fraleoni, A.; Zanirato, P., Boron Trifluoride-assisted Reactions of 1-Benzothiophen-3(2H)-one with Various Ketones: a Convenient Entry to 2-Methylene-1-benzothiophen-3(2H)-one and/or 6H-Di[1]benzothieno[3,2-b:2,3-e]pyran Derivatives. *Journal of Chemical Research, Synopses* **1999**, (9), 542-543.
45. Friedländer, P., *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 1060-1066.
46. (a) Friedländer, P. V., N. N., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *388*, 1-23; (b) Guha, S. K. J., *Indian Chem. Soc.* **1939**, *16*, 127-130; (c) Auwers, K. V., *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1920**, *53B*, 2285-2299.
47. (a) Dalglish, C.; E.; Mann, F. G., *J. Chem. Soc.* **1945**, 893-909; (b) Allenmark, S. G.; Andersson, M. A., Chloroperoxidase-induced asymmetric sulfoxidation of some conformationally restricted sulfides. *Chirality* **1998**, *10* (3), 246-252.

48. Dey, R.; Ranu, B. C., Palladium-catalyzed site-selective arylation of symmetric dichlorobenzaldehyde to non-symmetric diaryl benzaldehyde via Suzuki coupling. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53* (13), 1558-1560.
49. Mills, R. J.; Taylor, N. J.; Snieckus, V., Directed ortho metalation of N,N-diethylbenzamides. Silicon protection of ortho sites and the o-methyl group. *The Journal of organic chemistry* **1989**, *54* (18), 4372-4385.
50. Kim, S.; Ahn, K. H., Ate complex from diisobutylaluminum hydride and n-butyllithium as a powerful and selective reducing agent for the reduction of selected organic compounds containing various functional groups. *The Journal of organic chemistry* **1984**, *49* (10), 1717-1724.
51. Kawamura, K.; Fukuzawa, H.; Hayashi, M., Enantioselective Copper-Catalyzed 1,4-Addition of Dialkylzincs to Enones Followed by Trapping with Allyl Iodide Derivatives. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2011**, *84* (6), 640-647.
52. Tietze, L. F.; Behrendt, F.; Major, F.; Krewer, B.; von Hof, J. M., Synthesis of Fluorescence-Labelled Glycosidic Prodrugs Based on the Cytotoxic Antibiotic Duocarmycin (Eur. J. Org. Chem. 36/2010). *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, *2010* (36), n/a-n/a.
53. Wittig, G., The role of ate complexes as reaction-determining intermediates. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1966**, *20* (2), 191-210.
54. Casarini, D.; Lunazzi, L.; Mazzanti, A., Correlated Rotations in Benzylfluorene Derivatives: Structure, Conformation, and Stereodynamics. *The Journal of organic chemistry* **2008**, *73* (7), 2811-2818.
55. Li, B.; Gao, L.; Bian, F.; Yu, W., A new recoverable Au(III) catalyst supported on magnetic polymer nanocomposite for aromatic bromination. *Tetrahedron Letters* **2013**, *54* (9), 1063-1066.
56. Stavber, S.; Kralj, P.; Zupan, M., Progressive Direct Iodination of Sterically Hindered Alkyl Substituted Benzenes. *Synthesis* **2002**, *2002* (11), 1513-1518.
57. Singh, R. P.; Shreeve, J. n. M., Recent Highlights in Electrophilic Fluorination with 1-Chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane Bis(tetrafluoroborate). *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37* (1), 31-44.
58. Dhankher, P.; Sheppard, T. D., A Convenient Synthesis of Tri- and Tetramethylbenzaldehydes from Readily Available Phenols. *Synlett* **2014**, *25* (03), 381-384.
59. R. Kuhn; W. Badstubner; C. Grundmann, Aldehyde condensations with secondary amines (Knoevenagel reaction). *Ber Dtsch Chem Ges B* **1936**, *69B*, 98-107.
60. Mejlsøe, S. L.; Christensen, J. B., Synthesis and Characterization of Geminally Dialkylsubstituted Tetraindanotetraoxa[8]circulenes. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2014**, *51* (4), 1051-1057.
61. Hirshberg, Y., *Compt. rend.* **1950**, *231*, 903-904.
62. Moneo, A.; Justino, G. C.; Carvalho, M. F.; Oliveira, M. C.; Antunes, A. M.; Bleger, D.; Hecht, S.; Telo, J. P., Electronic communication in linear oligo(azobenzene) radical anions. *J Phys Chem A* **2013**, *117* (51), 14056-64.
63. (a) Jensen, F. R.; Bushweller, C. H.; Beck, B. H., Conformational preferences in monosubstituted cyclohexanes determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91* (2), 344-351; (b) Carcenac, Y.; Diter, P.; Wakselman, C.; Tordeux, M., Experimental determination of the conformational free energies (A values) of fluorinated substituents in cyclohexane by dynamic ¹⁹F NMR spectroscopy. Part 1. Description of the method for the trifluoromethyl group. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30* (3), 442-446.
64. (a) Leroux, F., Atropisomerism, Biphenyls, and Fluorine: A Comparison of Rotational Barriers and Twist Angles. *ChemBioChem* **2004**, *5* (5), 644-649; (b) Wolf, C.; Xu, H., Analysis of the stereodynamics of 2,2'-disubstituted biphenyls by dynamic chromatography. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48* (39), 6886-6889; (c) Wolf, C.; Hochmuth, D. H.; A. König, W.; Roussel, C., Influence of Substituents on the Rotational Energy Barrier of Axially Chiral Biphenyls, II. *Liebigs Annalen* **1996**, *1996* (3), 357-363; (d) Lunazzi, L.; Mazzanti, A.; Minzoni, M.; Anderson, J. E., Structure, Conformation, and Dynamic Processes of the Stereolabile Atropisomers of Hindered Terphenyl Hydrocarbons. *Organic letters* **2005**, *7* (7), 1291-1294; (e) Masson, E., Torsional barriers of substituted biphenyls calculated using density functional theory: a benchmarking study. *Organic & biomolecular chemistry* **2013**, *11* (17), 2859-2871.

65. Schmid, R.; Cereghetti, M.; Heiser, B.; Schönholzer, P.; Hansen, H.-J., Axially Dissymmetric Bis(triaryl)phosphines in the Biphenyl series: Synthesis of (6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(diphenylphosphine) ('BIPHEMP') and analogues, and their use in Rh(I)-catalyzed asymmetric isomerizations of N,N-diethylnerylamine. *Helvetica Chimica Acta* **1988**, *71* (4), 897-929.
66. Watson, J. D.; Crick, F. H. C., Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature* **1953**, *171* (4356), 737-738.
67. Lehn, J.-M., From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chemical Society reviews* **2007**, *36* (2), 151-160.
68. Desiraju, G. R., Chemistry beyond the molecule. *Nature* **2001**, *412* (6845), 397-400.
69. Fischer, E., Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1894**, *27* (3), 2985-2993.
70. Powell, H. M., 15. The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, (0), 61-73.
71. Pedersen, C. J., The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27* (8), 1021-1027.
72. (a) Cram, D. J., Von molekularen Wirten und Gästen sowie ihren Komplexen (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* **1988**, *100* (8), 1041-1052; (b) Lehn, J.-M., Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27* (1), 89-112.
73. Cram, D. J.; Kaneda, T.; Helgeson, R. C.; Lein, G. M., Spherands - ligands whose binding of cations relieves enforced electron-electron repulsions. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (22), 6752-6754.
74. (a) Balzani, V.; Bandmann, H.; Ceroni, P.; Giansante, C.; Hahn, U.; Klärner, F.-G.; Müller, U.; Müller, W. M.; Verhaelen, C.; Vicinelli, V.; Vögtle, F., Host-Guest Complexes between an Aromatic Molecular Tweezer and Symmetric and Unsymmetric Dendrimers with a 4,4'-Bipyridinium Core. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (2), 637-648; (b) Klärner, F.-G.; Kahlert, B., Molecular Tweezers and Clips as Synthetic Receptors. Molecular Recognition and Dynamics in Receptor-Substrate Complexes. *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36* (12), 919-932.
75. Chen, C. W.; Whitlock, H. W., Molecular tweezers: a simple model of bifunctional intercalation. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100* (15), 4921-4922.
76. Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F., Wechselwirkungen mit aromatischen Ringen in chemischen und biologischen Erkennungsprozessen. *Angewandte Chemie* **2003**, *115* (11), 1244-1287.
77. Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F., Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (11), 1210-1250.
78. Kryger, G.; Silman, I.; Sussman, J. L., Structure of acetylcholinesterase complexed with E2020 (Aricept[®]): implications for the design of new anti-Alzheimer drugs. *Structure* **7** (3), 297-307.
79. Janda, K. C.; Hemminger, J. C.; Winn, J. S.; Novick, S. E.; Harris, S. J.; Klemperer, W., Benzene dimer: A polar molecule. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *63* (4), 1419-1421.
80. Klebe, G.; Diederich, F., A Comparison of the Crystal Packing in Benzene with the Geometry Seen in Crystalline Cyclophane-Benzene Complexes: Guidelines for Rational Receptor Design. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1993**, *345* (1674), 37-48.
81. Burley, S.; Petsko, G., Aromatic-aromatic interaction: a mechanism of protein structure stabilization. *Science* **1985**, *229* (4708), 23-28.
82. Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchamaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K., Origin of Attraction and Directionality of the π/π Interaction: Model Chemistry Calculations of Benzene Dimer Interaction. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (1), 104-112.
83. Chipot, C.; Jaffe, R.; Maignet, B.; Pearlman, D. A.; Kollman, P. A., Benzene Dimer: A Good Model for π - π Interactions in Proteins? A Comparison between the Benzene and the Toluene Dimers in the Gas Phase and in an Aqueous Solution. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (45), 11217-11224.

84. Jorgensen, W. L.; Severance, D. L., Aromatic-aromatic interactions: free energy profiles for the benzene dimer in water, chloroform, and liquid benzene. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (12), 4768-4774.
85. (a) Bunz, U. H. F.; Enkelmann, V., Structure Elucidation, Packing, and Solid-State Behavior of the Eglinton–Galbraith Dimer. *Chemistry – A European Journal* **1999**, *5* (1), 263-266; (b) Gillard, R. E.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, B. J.; Williams, D. J., A Novel Fluorine-Containing [2]Catenane. *The Journal of organic chemistry* **1996**, *61* (14), 4504-4505.
86. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., The nature of .pi.-.pi. interactions. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (14), 5525-5534.
87. Klärner, F.-G.; Kahlert, B.; Nellesen, A.; Zienau, J.; Ochsenfeld, C.; Schrader, T., Molecular Tweezer and Clip in Aqueous Solution: Unexpected Self-Assembly, Powerful Host–Guest Complex Formation, Quantum Chemical ¹H NMR Shift Calculation. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (14), 4831-4841.
88. Klärner, F.-G.; Burkert, U.; Kamieth, M.; Boese, R.; Benet-Buchholz, J., Molecular Tweezers as Synthetic Receptors: Molecular Recognition of Electron-Deficient Aromatic and Aliphatic Substrates. *Chemistry – A European Journal* **1999**, *5* (6), 1700-1707.
89. Kamieth, M.; Klärner, F.-G.; Diederich, F., Modeling the Supramolecular Properties of Aliphatic-Aromatic Hydrocarbons with Convex–Concave Topology. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (23), 3303-3306.
90. (a) Borovkov, V. V.; Lintuluoto, J. M.; Hembury, G. A.; Sugiura, M.; Arakawa, R.; Inoue, Y., Supramolecular Chirogenesis in Zinc Porphyrins: Interaction with Bidentate Ligands, Formation of Tweezer Structures, and the Origin of Enhanced Optical Activity. *The Journal of organic chemistry* **2003**, *68* (19), 7176-7192; (b) Kurtán, T.; Nesnas, N.; Koehn, F. E.; Li, Y.-Q.; Nakanishi, K.; Berova, N., Chiral Recognition by CD-Sensitive Dimeric Zinc Porphyrin Host. 2. Structural Studies of Host–Guest Complexes with Chiral Alcohol and Monoamine Conjugates. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (25), 5974-5982; (c) Proni, G.; Pescitelli, G.; Huang, X.; Nakanishi, K.; Berova, N., Magnesium Tetraarylporphyrin Tweezer: a CD-Sensitive Host for Absolute Configurational Assignments of α -Chiral Carboxylic Acids. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (42), 12914-12927; (d) Ishii, H.; Chen, Y.; Miller, R. A.; Karady, S.; Nakanishi, K.; Berova, N., Chiral recognition of cyclic α -hydroxyketones by CD-sensitive zinc tetraphenylporphyrin tweezer. *Chirality* **2005**, *17* (6), 305-315; (e) Li, X.; Tanasova, M.; Vasileiou, C.; Borhan, B., Fluorinated Porphyrin Tweezer: A Powerful Reporter of Absolute Configuration for erythro and threo Diols, Amino Alcohols, and Diamines. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (6), 1885-1893.
91. (a) Zimmerman, S. C.; VanZyl, C. M., Rigid molecular tweezers: synthesis, characterization, and complexation chemistry of a diacidine. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109* (25), 7894-7896; (b) Zimmerman, S. C.; VanZyl, C. M.; Hamilton, G. S., Rigid molecular tweezers: preorganized hosts for electron donor-acceptor complexation in organic solvents. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (4), 1373-1381; (c) Zimmerman, S. C.; Zeng, Z.; Wu, W.; Reichert, D. E., Synthesis and structure of molecular tweezers containing active site functionality. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (1), 183-196; (d) Zimmerman, S. C.; Saionz, K. W., Quantitative Host-Guest Complexation Studies Using Chemically Bonded Stationary Phases. A Comparison of HPLC and Solution Enthalpies. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (3), 1175-1176; (e) Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Goshe, A. J.; Bosnich, B., Supramolecular Chemistry: Molecular Recognition and Self-Assembly Using Rigid Spacer-Chelators Bearing Cofacial Terpyridyl Palladium(II) Complexes Separated by 7 Å. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (17), 3940-3952; (f) Goshe, A. J.; Steele, I. M.; Ceccarelli, C.; Rheingold, A. L.; Bosnich, B., Supramolecular recognition: On the kinetic lability of thermodynamically stable host–guest association complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, *99* (8), 4823-4829; (g) Crowley, J. D.; Bosnich, B., Molecular Recognition: Use of Metal-Containing Molecular Clefts for Supramolecular Self-Assembly and Host–Guest Formation. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005* (11), 2015-2025; (h) Kim, D.; Lee, S.; Gao, G.; Seok Kang, H.; Ko, J., A molecular-clip-based approach to cofacial zinc–porphyrin complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695* (1), 111-119; (i) Brettar, J.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Solladie, N., Tweezers hosts for intercalation of Lewis base guests: Tuning

- physico-chemical properties of cofacial porphyrin dimers. *Chemical Communications* **2001**, (8), 733-734; (j) El Ojaimi, M.; Gros, C. P.; Barbe, J.-M., Efficient Two-Step Synthesis of Face-to-Face meso-Substituted Bis(corrole) Dyads. *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, 2008 (7), 1181-1186.
92. Skamnaki, V. T.; Owen, D. J.; Noble, M. E. M.; Lowe, E. D.; Lowe, G.; Oikonomakos, N. G.; Johnson, L. N., Catalytic Mechanism of Phosphorylase Kinase Probed by Mutational Studies. *Biochemistry* **1999**, 38 (44), 14718-14730.
93. (a) Barboiu, M.; Prodi, L.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M., Dynamic Chemical Devices: Modulation of Photophysical Properties by Reversible, Ion-Triggered, and Proton-Fuelled Nanomechanical Shape-Flipping Molecular Motions. *Chemistry – A European Journal* **2004**, 10 (12), 2953-2959; (b) Linke-Schaetzl, M.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Buth, G.; Palomares, E.; Durrant, J. D.; Balaban, T. S.; Lehn, J.-M., Cover Picture: Dynamic Chemical Devices: Photoinduced Electron Transfer and Its Ion-Triggered Switching in Nanomechanical Butterfly-Type Bis(porphyrin)terpyridines (Chem. Eur. J. 7/2006). *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12 (7), 1831-1831; (c) Ulrich, S.; Petitjean, A.; Lehn, J.-M., Metallo-Controlled Dynamic Molecular Tweezers: Design, Synthesis, and Self-Assembly by Metal-Ion Coordination. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2010 (13), 1913-1928.
94. (a) Lee, C.-H.; Yoon, H.; Jang, W.-D., Biindole-Bridged Porphyrin Dimer as Allosteric Molecular Tweezers. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15 (39), 9972-9976; (b) Gale, P. A.; Gunnlaugsson, T., Preface: supramolecular chemistry of anionic species themed issue. *Chemical Society reviews* **2010**, 39 (10), 3595-3596; (c) Amendola, V.; Fabbrizzi, L.; Mosca, L., Anion recognition by hydrogen bonding: urea-based receptors. *Chemical Society reviews* **2010**, 39 (10), 3889-3915; (d) Hua, Y.; Flood, A. H., Click chemistry generates privileged CH hydrogen-bonding triazoles: the latest addition to anion supramolecular chemistry. *Chemical Society reviews* **2010**, 39 (4), 1262-1271; (e) Ulmann, P. A.; Braunschweig, A. B.; Lee, O.-S.; Wiester, M. J.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A., Inversion of product selectivity in an enzyme-inspired metallosupramolecular tweezer catalyzed epoxidation reaction. *Chemical Communications* **2009**, (34), 5121-5123; (f) Oliveri, C. G.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A., A Highly Modular and Convergent Approach for the Synthesis of Stimulant-Responsive Heteroligated Cofacial Porphyrin Tweezer Complexes. *Inorganic chemistry* **2008**, 47 (7), 2755-2763.
95. (a) Leblond, J.; Gao, H.; Petitjean, A.; Leroux, J.-C., pH-Responsive Molecular Tweezers. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (25), 8544-8545; (b) Lee, E. S.; Gao, Z.; Bae, Y. H., Recent progress in tumor pH targeting nanotechnology. *Journal of Controlled Release* **2008**, 132 (3), 164-170; (c) Ulbrich, K.; Šubr, V. r., Polymeric anticancer drugs with pH-controlled activation. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2004**, 56 (7), 1023-1050; (d) Gillies, E. R.; Fréchet, J. M. J., pH-Responsive Copolymer Assemblies for Controlled Release of Doxorubicin. *Bioconjugate Chemistry* **2005**, 16 (2), 361-368; (e) Jain, R.; Standley, S. M.; Fréchet, J. M. J., Synthesis and Degradation of pH-Sensitive Linear Poly(amidoamine)s. *Macromolecules* **2007**, 40 (3), 452-457.
96. Pognon, G.; Boudon, C.; Schenk, K. J.; Bonin, M.; Bach, B.; Weiss, J., Electrochemically Triggered Open and Closed Pacman Bis-metalloporphyrins. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (11), 3488-3489.
97. Shinkai, S.; Nakaji, T.; Ogawa, T.; Shigematsu, K.; Manabe, O., Photoresponsive crown ethers. 2. Photocontrol of ion extraction and ion transport by a bis(crown ether) with a butterfly-like motion. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103 (1), 111-115.
98. (a) Shinkai, S.; Nakaji, T.; Nishida, Y.; Ogawa, T.; Manabe, O., Photoresponsive crown ethers. 1. Cis-trans isomerism of azobenzene as a tool to enforce conformational changes of crown ethers and polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102 (18), 5860-5865; (b) Kai, H.; Nara, S.; Kinbara, K.; Aida, T., Toward long-distance mechanical communication: studies on a ternary complex interconnected by a bridging rotary module. *J Am Chem Soc* **2008**, 130 (21), 6725-7.
99. (a) Kawai, S. H., Photochromic bis(monoaza-crown ether)s. Alkali-metal cation complexing properties of novel diarylethenes. *Tetrahedron Letters* **1998**, 39 (25), 4445-4448; (b) Takeshita, M.; Irie, M., Photoresponsive Tweezers for Alkali Metal Ions. Photochromic Diarylethenes Having Two Crown Ether Moieties. *The Journal of organic chemistry* **1998**, 63 (19), 6643-6649.
100. (a) Jian, C.; Tang, T., One-Dimensional Self-Assembly of Polyaromatic Compounds Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, 118 (44), 12772-12780; (b) Gazit, E., Self Assembly of Short Aromatic Peptides into Amyloid Fibrils and Related Nanostructures.

- Prion* **2007**, *1* (1), 32-35; (c) Fujii, S.; Tada, T.; Komoto, Y.; Osuga, T.; Murase, T.; Fujita, M.; Kiguchi, M., Rectifying Electron-Transport Properties through Stacks of Aromatic Molecules Inserted into a Self-Assembled Cage. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (18), 5939-5947; (d) Ohata, N.; Masuda, H.; Yamauchi, O., Aromatic carboxylate-controlled self-organization of copper(II)–l-arginine complexes. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *286* (1), 37-45; (e) Okamoto, K.; Goto, Y.; Inagaki, S., Self-organization of crystal-like aromatic-silica hybrid materials. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (38), 4136-4140; (f) Kim, H.-J.; Liu, F.; Ryu, J.-H.; Kang, S.-K.; Zeng, X.; Ungar, G.; Lee, J.-K.; Zin, W.-C.; Lee, M., Self-Organization of Bent Rod Molecules into Hexagonally Ordered Vesicular Columns. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (33), 13871-13880.
101. (a) Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M., Molekulare Programmierung von Helicität. *Angewandte Chemie* **1998**, *110* (1-2), 65-71; (b) Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M., Self-Assembling Supramolecular Complexes. *Chemical reviews* **1995**, *95* (6), 2229-2260.
102. Meurer, K. P.; Vögtle, F., Helical molecules in organic chemistry. In *Organic Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1985; pp 1-76.
103. (a) Williams, A., Helical Complexes and Beyond. *Chemistry – A European Journal* **1997**, *3* (1), 15-19; (b) Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G., Helicates as Versatile Supramolecular Complexes. *Chemical reviews* **1997**, *97* (6), 2005-2062.
104. (a) Nelson, J. C.; Saven, J. G.; Moore, J. S.; Wolynes, P. G., Solvophobic Driven Folding of Nonbiological Oligomers. *Science* **1997**, *277* (5333), 1793-1796; (b) Prince, R. B.; Okada, T.; Moore, J. S., Kontrolle der Sekundärstruktur synthetischer Oligomere durch solvophobe und koordinative Wechselwirkungen. *Angewandte Chemie* **1999**, *111* (1-2), 245-249; (c) Gin, M. S.; Yokozawa, T.; Prince, R. B.; Moore, J. S., Helical Bias in Solvophobic Folded Oligo(Phenylene Ethynylene)s. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (11), 2643-2644.
105. Hamuro, Y.; Geib, S. J.; Hamilton, A. D., Novel Folding Patterns in a Family of Oligoanthranilamides: Non-Peptide Oligomers That Form Extended Helical Secondary Structures. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (44), 10587-10593.
106. (a) Huang, C.-Y.; Lynch, V.; Anslyn, E. V., Ein organischer Festkörper mit α -Helix-artigen Säulen aus verdrillten monomeren Terpyridin-Derivaten. *Angewandte Chemie* **1992**, *104* (9), 1259-1261; (b) Geib, S. J.; Vicent, C.; Fan, E.; Hamilton, A. D., Selbstorganisation zu einer Helix durch Wasserstoffbrückenbindungen. *Angewandte Chemie* **1993**, *105* (1), 83-85.
107. Cuccia, L. A.; Lehn, J.-M.; Homo, J.-C.; Schmutz, M., Encoded Helical Self-Organization and Self-Assembly into Helical Fibers of an Oligoheterocyclic Pyridine – Pyridazine Molecular Strand. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (1), 233-237.
108. (a) Khan, A.; Kaiser, C.; Hecht, S., Prototyp eines photoschaltbaren Foldamers. *Angewandte Chemie* **2006**, *118* (12), 1912-1915; (b) Yu, Z.; Hecht, S., Reversible and Quantitative Denaturation of Amphiphilic Oligo(azobenzene) Foldamers. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (7), 1640-1643.
109. Hua, Y.; Flood, A. H., Flipping the Switch on Chloride Concentrations with a Light-Active Foldamer. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (37), 12838-12840.
110. (a) Ito, H.; Tsukube, H.; Shinoda, S., A chirality rewriting cycle mediated by a dynamic cyclen-calcium complex. *Chemical Communications* **2012**, *48* (89), 10954-10956; (b) Helmich, F.; Lee, C. C.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., Chiral Memory via Chiral Amplification and Selective Depolymerization of Porphyrin Aggregates. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (47), 16753-16755; (c) Li, Y.; Wang, T.; Liu, M., Gelating-induced supramolecular chirality of achiral porphyrins: chiroptical switch between achiral molecules and chiral assemblies. *Soft Matter* **2007**, *3* (10), 1312-1317; (d) Yashima, E.; Maeda, K.; Okamoto, Y., Memory of macromolecular helicity assisted by interaction with achiral small molecules. *Nature* **1999**, *399* (6735), 449-451.
111. Brahma, S.; Ikbāl, S. A.; Rath, S. P., Synthesis, Structure, and Properties of a Series of Chiral Tweezer–Diamine Complexes Consisting of an Achiral Zinc(II) Bisporphyrin Host and Chiral Diamine Guest: Induction and Rationalization of Supramolecular Chirality. *Inorganic chemistry* **2014**, *53* (1), 49-62.
112. (a) Schwartz, E.; Le Gac, S.; Cornelissen, J. J. L. M.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E., Macromolecular multi-chromophoric scaffolding. *Chemical Society reviews* **2010**, *39* (5), 1576-1599; (b) Berova, N.;

- Pescitelli, G.; Petrovic, A. G.; Proni, G., Probing molecular chirality by CD-sensitive dimeric metalloporphyrin hosts. *Chemical Communications* **2009**, (40), 5958-5980; (c) Hembury, G. A.; Borovkov, V. V.; Inoue, Y., Chirality-Sensing Supramolecular Systems. *Chemical reviews* **2008**, *108* (1), 1-73; (d) Berova, N.; Bari, L. D.; Pescitelli, G., Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds. *Chemical Society reviews* **2007**, *36* (6), 914-931; (e) Borovkov, V. V.; Hembury, G. A.; Inoue, Y., Origin, Control, and Application of Supramolecular Chirogenesis in Bisporphyrin-Based Systems. *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37* (7), 449-459; (f) Huang, X.; Nakanishi, K.; Berova, N., Porphyrins and metalloporphyrins: Versatile circular dichroic reporter groups for structural studies. *Chirality* **2000**, *12* (4), 237-255.
113. Harmata, M., Chiral Molecular Tweezers. *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37* (11), 862-873.
114. Lee, S.; Flood, A. H., Photoresponsive receptors for binding and releasing anions. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2013**, *26* (2), 79-86.
115. Cram, D. J., Präorganisation – von Solventien zu Sphäranden. *Angewandte Chemie* **1986**, *98* (12), 1041-1060.
116. Environment, D. S. M. *Dassault Systèmes BIOVIA*, Release 4.5; Dassault Systèmes: San Diego, 2015.
117. Snieckus, V., Directed ortho metalation. Tertiary amide and O-carbamate directors in synthetic strategies for polysubstituted aromatics. *Chemical reviews* **1990**, *90* (6), 879-933.
118. (a) Newman, M. S.; Karnes, H. A., The Conversion of Phenols to Thiophenols via Dialkylthiocarbamates. *The Journal of organic chemistry* **1966**, *31* (12), 3980-3984; (b) Kwart, H.; Evans, E. R., The Vapor Phase Rearrangement of Thioncarbonates and Thioncarbamates. *The Journal of organic chemistry* **1966**, *31* (2), 410-413.
119. Lloyd-Jones, G. C.; Moseley, J. D.; Renny, J. S., Mechanism and Application of the Newman-Kwart O→S Rearrangement of O-Aryl Thiocarbamates. *Synthesis* **2008**, *2008* (05), 661-689.
120. Kelly, T. R.; Silva, R. A.; Silva, H. D.; Jasmin, S.; Zhao, Y., A Rationally Designed Prototype of a Molecular Motor. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (29), 6935-6949.
121. (a) Comins, D. L.; Brown, J. D., Ortho metalation directed by .alpha.-amino alkoxides. *The Journal of organic chemistry* **1984**, *49* (6), 1078-1083; (b) Stavber, S.; Jereb, M.; Zupan, M., SelectfluorTM F-TEDA-BF₄ mediated and solvent directed iodination of aryl alkyl ketones using elemental iodine. *Chemical Communications* **2002**, (5), 488-489.
122. (a) Huang, S.-H.; Keith, J. M.; Hall, M. B.; Richmond, M. G., Ortho-Metalation Dynamics and Ligand Fluxionality in the Conversion of Os₃(CO)₁₀(dppm) to HO₃(CO)₈[μ-PhP(C₆H₄-μ₂,η₁)CH₂PPh₂]: Experimental and DFT Evidence for the Participation of Agostic C-H and π-Aryl Intermediates at an Intact Triosmium Cluster. *Organometallics* **2010**, *29* (18), 4041-4057; (b) Kawai, Y.; Hayashi, M.; Tokitoh, N., Chlorodinitrophenylhydrazine, a useful crystalline agent for absolute configuration determination of various chiral ketones. *Tetrahedron* **2005**, *61* (21), 5049-5055.
123. Banwell, M. G.; Jones, M. T.; Loong, D. T. J.; Lupton, D. W.; Pinkerton, D. M.; Ray, J. K.; Willis, A. C., A Pd[0]-catalyzed Ullmann cross-coupling/reductive cyclization approach to C-3 mono-alkylated oxindoles and related compounds. *Tetrahedron* **2010**, *66* (47), 9252-9262.
124. Case, F. H.; Schock, R. U., The Nitration of Certain Halobiphenyls. II. Di- and Tetra-nitro Derivatives of 2,2'-Dichlorobiphenyl. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, *65* (11), 2086-2088.
125. Parks, D. J.; Parsons, W. H.; Colburn, R. W.; Meegalla, S. K.; Ballentine, S. K.; Illig, C. R.; Qin, N.; Liu, Y.; Hutchinson, T. L.; Lubin, M. L.; Stone, D. J.; Baker, J. F.; Schneider, C. R.; Ma, J.; Damiano, B. P.; Flores, C. M.; Player, M. R., Design and Optimization of Benzimidazole-Containing Transient Receptor Potential Melastatin 8 (TRPM8) Antagonists. *Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *54* (1), 233-247.
126. Pournara, D. Hemithioindigo double dyes for selective photocontrol of molecular shapes. Ludwig-Maximilians-Universität München, München, 2014.
127. (a) Thordarson, P., Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry. *Chemical Society reviews* **2011**, *40* (3), 1305-1323; (b) www.supramolecular.org.

128. Wang, J.; Feringa, B. L., Dynamic Control of Chiral Space in a Catalytic Asymmetric Reaction Using a Molecular Motor. *Science* **2011**, *331* (6023), 1429-1432.
129. Carroll, G. T.; London, G.; Landaluce, T. F.; Rudolf, P.; Feringa, B. L., Adhesion of Photon-Driven Molecular Motors to Surfaces via 1,3-Dipolar Cycloadditions: Effect of Interfacial Interactions on Molecular Motion. *ACS Nano* **2011**, *5* (1), 622-630.
130. Verhey, K. J.; Kaul, N.; Soppina, V., Kinesin Assembly and Movement in Cells. *Annual Review of Biophysics* **2011**, *40* (1), 267-288.
131. Yin, L.; Zhao, Y.; Jiang, S.; Wang, L.; Zhang, Z.; Zhu, J.; Zhang, W.; Zhu, X., Preferential chiral solvation induced supramolecular chirality in optically inactive star Azo polymers: photocontrollability, chiral amplification and topological effects. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (39), 7045-7052.
132. Casarini, D.; Lunazzi, L.; Mazzanti, A., Recent Advances in Stereodynamics and Conformational Analysis by Dynamic NMR and Theoretical Calculations. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, (11), 2035-2056, S2035/1-S2035/24.
133. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 114 Tabellen*. Thieme: 2012.
134. Gagnon, E.; Halperin, S. D.; Metivaud, V.; Maly, K. E.; Wuest, J. D., Tampering with molecular cohesion in crystals of hexaphenylbenzenes. *J Org Chem* **2010**, *75* (2), 399-406.
135. Lim, Y.-G.; Han, J.-S.; Koo, B. T.; Kang, J.-B., Regioselective alkylation of aromatic aldimines and ketimines via C-H bond activation by a rhodium catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *209* (1-2), 41-49.
136. Wang, G.; Xu, L.; Li, P., Double N,B-Type Bidentate Boryl Ligands Enabling a Highly Active Iridium Catalyst for C-H Borylation. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (25), 8058-8061.