

8. Experimenteller Teil

8.1 Meßgeräte und Hilfsmittel

Kernresonanz-Spektren (NMR): Die Spektren wurden mit dem Spektrometer Bruker AC 250 aufgenommen. Die Werte der Chemischen Verschiebung δ (ppm) beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS).

Massenspektren (MS): Die Messungen erfolgten an den Geräten CF 5 DF oder MAT 711. Verwendete Ionisierungsarten waren die Elektronenstoßionisation (EI) und die Atomstoßionisation (FAB) mit positiv und negativ geladenen Ionen.

Elementaranalysen (EA): Die Bestimmungen wurden mit gaschromatographisch arbeitenden Verbrennungsgeräten der Firma Perkin-Elmer unternommen.

Feinwägungen wurden mit einer 2001 MP Digital-Mikrogrammwaage der Firma Satorius durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde auf mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator der Firma Merck durchgeführt.

Präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 (230-400 mesh) ohne Indikator durchgeführt. Die Lösungsmittelgemische sind in den Synthesvorschriften angegeben.

UV/Vis-Spektren in Transmission: Die Spektren wurden mit einem LAMBDA 16 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer unter Verwendung von Quarzküvetten aufgenommen.

UV/Vis-Spektren auf Goldträgern: Für die Messung wurde eine Lichtleiter verwendet. Zunächst wurde das Spektrum eines unbeschichteten Goldträgers (blank) aufgenommen, von dem das Spektrum des untersuchten beschichteten Trägers subtrahiert wurde.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Die Messungen wurden mit einem Philips CM 12 durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte auf Kupfernetzen mit 3mm Durchmesser und 400 Maschen (Typ B 8010 Cu, Balzer Union)

Fluoreszenzmessung an den Goldelektroden: Die Spektren wurden mit einer gekühlten CCD-Matrix mit einem Spektrometer des Typs Oriol L.O.T. Intraspec IV aufgenommen. Die Anregung erfolgte durch einen Ar⁺ Laser (5-50mW, 30µm Punktdurchmesser auf der Probe) bei 514.5nm. Das gestreute Anregungslicht wurde durch einen Kantenfilter mit einer Kantenwellenlänge von 580nm unterdrückt. Der zunächst gemessene Signal-Untergrund wurde von den anschließend gemessenen Fluoreszenzspektren abgezogen. Das emittierte Licht wurde senkrecht zur Probenfläche gemessen. Ein fünfachsiges Positioniersystem wurde zur Orientierung der Proben verwendet.

Die Messung bei zeitlich konstanter Fluoreszenz wurde durch direktes Einbringen der Elektroden in den Strahlengang durchgeführt.

Fluoreszenzmessung an den Goldelektroden in Flüssigkeit: Für die Messung wurden die Elektroden in eine 20ml Quarzküvette gestellt und mit 10ml Flüssigkeit gefüllt. Anschließend wurde die Küvette im Strahlengang positioniert.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie: Die Messung erfolgte mit einer zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung. Als Detektorensystem wurde ein wassergekühlter Mikrokanalplatten-SEV der Firma Hamamatsu verwendet.

Cyclische Voltammetrie (CV): Die Messung erfolgte mit einem Potentiostat der Firma Heka (Modell PG 310) und ein Dreielektrodensystem (Platingegenelektrode, Ag/AgCl Referenzelektrode in gesättigter KCl und den goldbeschichteten Glasträgern als Arbeitselektrode) wurde für die Messung der CVs verwendet. Die Messung wurde in stickstoffgespülter Lösung von K₃Fe(CN)₆ (1×10^{-3} M) und in KCl (1 M) durchgeführt.

8.2 Verwendete Abkürzungen und Symbole

A	Ampere
AFM	Atomic Force Microscopy
Ber.	berechnet
BOC	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bola	Bolaamphiphil
c	Konzentration
CV	Cyclische Voltammetrie
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
d.Th.	der Theorie
dd	doppeltes Dublett
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elektrodenpotential
EE	Essigsäureethylester
EM	Elektrodenpotential
Et	Ethyl
F	Faraday-Konstante: 96484.55 C mol ⁻¹
FAB	fast atom bombardment
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
Hex	Hexan
i	Stromdichte
IR	Infrarot
konz.	konzentriert
m	Multiplett
m/z	Masse/ Ionenladung
MeOH	Methanol
MS	Massenspektroskopie
MHz	Megahertz
NMR	Kernmagnetische Resonanz
q	Quartett
R	molare Gaskonstante 8.314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SAM	Self Assembly Monolayer
t	Triplett
T	Temperatur in K
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
verd.	verdünnt

8.3 Synthesevorschriften

12-Hydroxydodecansäurebenzylester (1).

Eine Lösung von 12-Hydroxydodecansäure (10g, 46.30mmol) in DMF (120ml) wurde mit Natriumbicarbonat (5.10g, 50.92mmol) und Benylbromid (9.12g, 53.24mmol) versetzt und 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der entstandene weiße Feststoff in Essigsäureethylester und wäßriger 1M HCl aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der entstandene Feststoff in Methanol umkristallisiert. Erhalten wurden weiße Kristalle des Benylesters **1**, in einer Ausbeute von 8.50g (27.78mmol) (60% d. Th.).

$C_{19}H_{30}O_3$ (306g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.36 (m, 14H, 7x CH_2), 1.57 (m, 4H, 2x CH_2), 2.38 (t, 2H, CH_2COO), 3.63 (t, 2H, CH_2OH), 5.11 (s, 2H, CH_2Ph), 7.38 (s, 5H, Aromat).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ 24.8, 25.6, 28.9, 29.0, 29.3, 29.4, 29.5, 32.6, 34.2, 62.7, 65.9, 128.0, 128.4, 136.0, 173.6.

IR (KBr, cm^{-1}): 3325, 3008, 2916, 2849, 1736, 1169, 747, 697.

MS m/z : 306 (M), 278 (M-CO)

12-Oxo-dodecansäurebenzylester (2).

Der Alkohol **1** (3.50g, 11.40mmol) wurde in Dichlormethan (200ml) gelöst und Pyridiniumchlorochromat (3.23g, 15mmol) in der Lösung suspendiert. Nach 1.5 Stunden Rühren war die Oxidation vollständig (verfolgt durch DC). Die schwarze Mischung wurde mit 200ml Diethylether verdünnt, die Lösung abdekantiert und der schwarze Rückstand zweimal mit jeweils 100ml Diethylether gewaschen. Die gesammelten organischen Phasen wurden durch eine Filtration mit Florisil[®] von dem noch vorhandenen Feststoff gereinigt. Abschließend wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt, eine weite Reinigung war nicht notwendig. Der Aldehyd **2** wurde als farbloses Öl erhalten, in einer Ausbeute von 3.15g (10.36mmol) (91% d.Th.).

$C_{19}H_{28}O_3$ (304g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.35 (m,12H,6x CH_2), 1.57 (m,4H,2x CH_2), 2.40 (m,4H, CH_2COO u. CH_2COH), 5.10 (s,2H, CH_2Ph), 7.40 (s,5H, Aromat), 9.77 (s,1H,COH).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ 21.9, 24.8, 29.0, 29.1, 29.2, 34.2, 43.7, 65.9, 128.0, 128.4, 136.0, 173.5, 202.8.

IR (KBr, cm^{-1}): 3343, 3008, 2916, 2849, 1730, 1172, 734, 697.

MS m/z : 304 (M), 276 (M-CO)

Tetradec-2-endisäure-14-benzyl ester 1-tert-butylester (3).

Natriumhydrid (1.32g, 32.90mmol) wurde unter Argonathmosphäre bei 0°C in 100ml THF suspendiert und 7.38g (32.90mmol) tert-Butyl P,P-dimethylphosphonoacetat langsam hinzugegeben, bis die Bildung von Wasserstoffblasen beendet war (0.5h). Anschließend wurde eine Lösung von 10g (32.90mmol) Aldehyd **2** in 50ml THF hinzugegeben und die Suspension 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die Mischung wurde viermal mit jeweils 100ml Diethylether extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation in Hexan wurde ein weißer Feststoff erhalten in einer Ausbeute von 9.80g (24.38mmol) Produkt **3** (74% d.Th.).

$C_{25}H_{38}O_4$ (402g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.30 (m, 12H, 6x CH_2), 1.44 (s, 9H, $(CH_3)_3C$), 1.58 (m, 4H, 2x CH_2), 2.30 (m, 4H, 2x CH_2), 5.10 (s, 2H, CH_2Ph), 5.73 (d, 1H, $J=11Hz$, Vinyl α -H), 6.87 (dt, 1H, $J_1=11$ $J_2=3Hz$, Vinyl β -H), 7.41 (s, 5H, Aromat).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ 24.8, 28.0, 28.1, 28.5, 28.7, 28.9, 29.0, 29.1, 29.3, 31.9, 34.2, 65.9, 79.8, 122.8, 128.0, 128.4, 136.0, 148.0, 166.7, 173.5.

MS (FAB, neg., Xe) m/z : 682(M), 653(M-CO)

Tetradec-2-endisäure-14-benzylester (4).

Der tert-Butylester **3** (5g 14.45mmol), Toluol (100ml) und p-Toluolsulfonsäure (0.5g) wurden 30min Rückfluß gekocht und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Toluols im Vakuum, wurden 300ml einer 5%igen wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung hinzugefügt und 10 Minuten gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abgefiltert und das Filtrat mit verd. HCl (1M) auf pH 3 angesäuert. Der entstandene Feststoff wurde dreimal mit jeweils 100ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation in Chloroform/Hexan wurden 3.95g (11.42mmol) weiße Kristalle **4** erhalten (79% d.Th.).

$C_{21}H_{30}O_4$ (346g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.33 (m,12H,6x CH_2), 1.48 (m,2H, CH_2), 1.61 (m,2H, CH_2), 2.20 (m,2H, CH_2), 2.38 (t,2H, CH_2COO), 5.10 (s,2H, CH_2Ph), 5.73 (d,1H, $J=11Hz$, Vinyl α -H), 6.87 (dt,1H, $J_1=11$ $J_2=3Hz$, Vinyl β -H), 7.41 (s,5H, Aromat), 11.60 (m,1H, $COOH$).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ 24.8, 27.7, 28.5, 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 32.2, 34.2, 66.0, 120.4, 128.0, 128.4, 136.0, 152.2, 172.0, 173.6.

IR (KBr, cm^{-1}): 3334, 3088, 3008, 2916, 2849, 1722, 1691, 1654, 1165, 738, 695.

MS (FAB,pos.,Xe) m/z : 347(M), 329(M-OH)

13-Methylcarbamoyl-tridec-12-ensäurebenzylester (5).

Unter Argonathmosphäre wurden 2g (6.54mmol) der Carbonsäure **4** in 150ml trockenem Chloroform gelöst, mit 0.71g (6.58mmol) Triethylamin versetzt und auf -10°C abgekühlt. 2.36g (6.58mmol) Ethylchloroformat, gelöst in 50ml eiskaltem trockenem Chloroform, wurden langsam hinzugegossen. Die Geschwindigkeit wurde so gesteuert, daß die Temperatur nicht über -5°C anstieg. Die Lösung wurde dann 3 Stunden gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 0.45g (6.58mmol) Methylammoniumchlorid in 100ml Ethanol/ Triethylamin/ Water (70:25:5) langsam hinzugegossen. Die entstandene Lösung wurde 24 Stunden gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Am Rotationsverdampfer wurde die Lösung bis zur Trockenheit eingedunstet. Der entstandene Feststoff wurde mit Wasser versetzt und dreimal mit jeweils 100ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde in Chloroform/Hexan umkristallisiert, es entstand ein weißes Pulver **5** in einer Ausbeute von 1.85g (5.15mmol) (79% d.Th.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ (359g/mol)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3):

δ 1.34 (m,12H,6x CH_2), 1.49 (m,2H, CH_2), 1.63 (m,2H, CH_2), 2.15 (m,2H,C Allyl-H), 2.37 (t,2H, CH_2COO), 2.86 (d,3H, CH_3N), 5.08 (s,2H, CH_2Ph), 5.52 (m,1H,NH), 5.73 (d,1H, $J=11\text{Hz}$, Vinyl α -H), 6.87 (dt,1H, $J_1=11$ $J_2=3\text{Hz}$, Vinyl β -H), 7.41 (s,5H, Aromat).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3):

δ 24.8, 26.2, 28.2, 29.0, 29.1, 29.3, 31.9, 34.2, 66.0, 123.3, 128.0, 128.4, 136.0, 144.4, 166.8, 173.6.

IR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 3305, 3088, 3008, 2918, 2849, 1734, 1674, 1626, 1169, 752, 699.

MS m/z : 359(M)

13-Methylcarbomoyl-tridec-12-ensäure (6).

5g (13.93mmol) des Benzylesters **5** wurden mit 100ml einer 1M LiOH Suspension (60ml THF/ 20ml Methanol/ 20ml Wasser) versetzt. Die Mischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der entstandene Feststoff mit 200ml Essigsäureethylester und 3x 150ml Wasser extrahiert. Die wäßrigen Phasen wurden vereinigt und mit 1M HCl auf pH 2 angesäuert. Die entstandene Suspension wurde mit 3x100ml Chloroform extrahiert, getrocknet mit Magnesiumsulfat und am Rotationsverdampfer bis zur Trockenheit eingeengt. Erhalten wurde ein weißes Pulver in einer Ausbeute von 3.3g (12.27mmol) Produkt **6** (88% d.Th.).

$C_{15}H_{27}NO_3$ (269g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.33 (m,12H,6x CH_2), 1.49 (m,2H, CH_2), 1.62 (m,2H, CH_2), 2.18 (m,2H,Allyl CH_2), 2.37 (t,2H, CH_2COO), 2.88 (d,3H, CH_3N), 5.55 (m,1H,NH), 5.76 (d,1H, $J=11Hz$, Vinyl $\alpha-H$), 6.87 (dt,1H, $J_1=11 J_2=3Hz$, Vinyl $\beta-H$).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ 24.5, 25.4, 27.9, 28.6,28.8, 28.9, 29.0, 31.2, 33.7, 124.4, 142.1, 165.5, 174.5

Tetradec-2-endisäure-1-methylamid-14-[(2-(2-(13-methylcarbamoyl-tridec-12-enoylamino)-ethyl-disulfanyl)-ethyl)-amid] (7).

6.8g (25.28mmol) der Carbonsäure **6** wurde analog zur Darstellung von **5** mit 2.85g (12.66mmol) Cystamindihydrochlorid umgesetzt. Nach 24 Stunden Rühren und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, wurde 150ml Wasser hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag wurde abgefiltert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation in Methanol wurden 6.6g (10.09mmol) eines weißen Pulvers **7** erhalten (80% d.Th.).

$C_{34}H_{62}N_4O_4S_2$ (654g/mol)

1H NMR (270 MHz, Me_2SO-d_6):

δ 1.24 (m,24H,12x CH_2), 1.34 (m,4H,2x CH_2), 1.51 (m,4H,2x CH_2), 2.09 (m,8H,2x Allyl CH_2 u. 2x CH_2COO), 2.61 (d,6H,2x CH_3N), 2.78 (t,4H,2x CH_2S), 3.30 (m,4H,2x CH_2N), 5.87 (d,2H, $J=11Hz$, 2x Vinyl $\alpha-H$), 6.57 (dt,2H, $J_1=11 J_2=3Hz$, 2x Vinyl $\beta-H$), 7.63 (m,2H,2xNH), 7.83 (m,2H,2xNH).

IR(KBr, cm^{-1}): 3310, 3088, 2920, 2850, 1695, 1637, 1547.

MS m/z : 654(M)

Tetradec-2-endisäure-14-[(2-mercapto-ethyl)-amid]-1-methylamid (8).

2g (3.06mmol) des Disulfides **7**, 100ml Isopropanol und 0.5g Natriumborhydrid wurden 3 Stunden unter Argon Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension mit 1M HCl auf pH 2 angesäuert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Zu dem entstanden Feststoff wurde 200ml Argon gesättigtes Chloroform gegeben und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde die organische Phase gefiltert, das Filtrat mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation in Chloroform/Hexan entstand ein weißes Pulver in einer Ausbeute von 1.53g (4.66mmol) Produkt **8** (76% d.Th.).

¹H NMR (270 MHz, Me₂SO-d₆):

δ 1.25 (m, 12H, 6xCH₂), 1.36 (m, 2H, CH₂), 1.50 (m, 2H, CH₂), 2.09 (m, 4H, Allyl CH₂ u. CH₂COO), 2.61 (d, 3H, CH₃N), 2.80 (t, 2H, CH₂S), 3.32 (m, 2H, CH₂N), 5.89 (d, 1H, J=11Hz, Vinyl α-H), 6.60 (dt, 1H, J₁=11 J₂=3Hz, Vinyl β-H), 7.58 (m, 1H, NH), 7.87 (m, 1H, NH).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃):

δ 24.5, 25.6, 26.2, 28.1, 28.9, 29.1, 29.2, 30.7, 31.8, 35.9, 36.6, 39.1, 42.3, 123.5, 144.3, 166.9, 173.4.

IR (KBr, cm⁻¹): 3300, 3089, 2918, 2850, 1974, 1639, 1552.

MS (FAB, pos., Xe) m/z : 329(M).

Elementaranalyse: C₁₇H₃₂N₂O₂S (328g/mol)

ber.: C 62.20, H 9.76, N 8.54

gef.: C 61.68, H 9.71, N 8.23

6-(tert-Butyl-dimethyl-silyloxy)-hexan-1-ol.(9)

Unter Argonathmosphäre wurden 1,6-Hexandiol (35.5g, 300mmol) in 500ml THF gelöst und mit N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP) (3.6g, 30mmol) und Triethylamin (70g, 688mmol) versetzt. Tert-Butyldimethylsilylchlorid (15g, 100mmol) gelöst in 100ml THF wurde bei einer Kühlung von 0°C langsam hinzugegeben. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der entstandene weiße Niederschlag aus Ammoniumchlorid abgefiltert und das Filtrat mit Eiswasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 200ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5%iger HCl Lösung gewaschen und anschließend mit gesättigter Kochsalzlösung. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde anschließend durch säulenchromatische Trennung auf Kieselgel (Hex/EE 3:1) aufgereinigt, wodurch der Silylether **9** in einer Ausbeute von 20.90g (90mmol) erhalten wurde (90% d.Th.).

$C_{12}H_{28}O_2Si$ (232g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ -0.08 (s,6H, CH_3Si), 0.86 (s,9H,(CH_3)C), 1.34 (m,4H,2x CH_2), 1.49 (m,4H,2x CH_2) 3.58 (m,4H, CH_2OSi u. CH_2OH).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ -5.4, 9.8, 18.3, 25.5, 25.9, 32.6, 32.7, 62.6, 63.1.

IR (KBr, cm^{-1}): 3352, 2935, 2858.

MS (FAB,pos.,Xe) m/z : 233(M)

6-(tert-Butyl-dimethyl-silyloxy)-hexanal (10).

Der Aldehyd wurde analog zu **2** dargestellt, wobei 10g (43.10mmol) des Alkohols **9** und 12g (55.67mmol) Pyridiniumchlorochromat verwendet wurden. Erhalten wurde ein farbloses Öl in einer Ausbeute von 8.90g (38.70mmol) Aldehyd **10** (89% d.Th.).

$C_{12}H_{26}O_2Si$ (230g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ -0.05 (s,6H, CH_3Si), 0.88 (s,9H, $(CH_3)C$), 1.32 (m,2H, CH_2), 1.45 (m,2H, CH_2), 1.58 (m,2H, CH_2), 2.42 (t,2H, CH_2CO), 3.56 (t,2H, CH_2OSi), 9.70 (s,1H, COH).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ -5.4, 9.8, 18.2, 21.8, 25.8, 32.4, 43.8, 62.7, 202.5.

IR (KBr, cm^{-1}) 2929, 2858, 1712

8-(tert-Butyl-dimethyl-silyloxy)-oct-1-en-3-ol (11).

Unter Argonathmosphäre wurden 2.90g (117.5mmol) Magnesiumspähne, eine katalytische Menge Jodkristalle und 40ml THF gemischt, zu dieser Mischung wurde mit Trockeneis gekühltes Vinylbromid (7ml, 100mmol) langsam hinzuge tropft. Nachdem der Ansatz zu kochen begann, wurden insgesamt 300ml THF hinzuge tropft. Die Zugabe des THF's verlangsamte die Reaktion, wobei das Zutropfen so gesteuert wurde, daß die Reaktionsmischung weiterhin kontrolliert siedete. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, wurde die Mischung auf 0°C abgekühlt und 18.8g (82mmol) des Aldehyds **10** in 50ml THF langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde der Inhalt des Reaktionskolbens noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und auf 300ml Eiswasser gegossen. 300ml gesättigte Ammoniumchlorid Lösung wurde hinzugefügt und die wäßrige Phase dreimal mit 200ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 200ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum bis zur Trockenheit eingeeengt. Nach säulenchromatischer Trennung auf Kieselgel (HE/EE 2:1) wurden 17.45g (67.64mmol) des Allylkohols **11** erhalten (82% d.Th.).

$C_{14}H_{30}O_2Si$ (258g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ -0.07 (s,6H, CH_3Si), 0.89 (s,9H, $(CH_3)C$), 1.41 (m,4H,2x CH_2), 1.51 (m,4H,2x CH_2), 3.54 (t,2H, CH_2Si), 4.07 (m,1H,CHOH), 5.05 (dd,1H, $J_1=12$ $J_2=3$ Hz,Vinyl H), 5.19 (dd,1H, $J_1=18$ $J_2=3$ Hz,Vinyl H), 5.81 (m,1H,Vinyl H).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ -5.4, 18.3, 25.1, 25.4, 25.8, 32.8, 37.0, 63.1, 73.2, 114.5, 141.3.

IR(KBr, cm^{-1}): 3364, 3079, 2930, 2858, 1713, 1644

10-(tert-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-dec-4-ensäuremethylester (12).

5g (19.38mmol) des Allylkohols **11** und eine katalytische Menge Propionsäure (0.15ml) wurden in Orthoessigsäuretrimethylester 3 Stunden Rückfluß (36.5g, 200mmol) gekocht (mit DC verfolgt). Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, zu dem Rückstand Wasser hinzugegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockenheit am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach säulenchromatischer Trennung auf Kieselgel (HE/EE 8:1) wurde ein farbloses Öl erhalten, in einer Ausbeute von 5.20g (16.56mmol) Methylester **12** (85% d.Th.).

$C_{17}H_{34}O_3Si$ (314g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ -0.07 (s,6H, CH_3Si), 0.88 (s,9H, $(CH_3)C$), 1.38 (m,4H,2x CH_2), 1.46 (m,2H, CH_2), 1.96 (m,2H, CH_2), 2.33 (m,4H,2x CH_2), 3.56 (t,2H, CH_2OSi), 3.66 (s,3H, CH_3O), 5.40 (m,2H,Vinyl H).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ -5.4, 18.4, 25.3, 26.0, 27.9, 29.2, 32.5, 32.7, 34.2, 51.4, 63.2, 128.0, 131.7, 173.7.

IR (KBr, cm^{-1}): 3090, 2929, 2857, 1743.

MS m/z : 314(M)

Dec-4-endisäure-1-methylester (13).

Der tert-Butyldimethylsilylether **12** (1.40g, 4.45mmol) wurde in 100ml Aceton gelöst und auf -10°C abgekühlt. Unter Rühren wurde langsam Jones Reagenz (4.7ml, 9.35mmol, 2.1eq einer 2M Lösung) hinzuge tropft und die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 20ml Propan-2-ol wurde hinzugefügt, um überschüssiges Jones Reagenz zu zerstören. Die Mischung wurde durch Celite gefiltert und das Lösungsmittel vom Filtrat im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in 100ml Diethylether aufgenommen und dreimal mit einer gesättigten Lösung von 100ml Natriumbicarbonate extrahiert. Die wäßrigen Phasen wurden vereinigt, auf 0°C abgekühlt, vorsichtig mit 1M HCl angesäuert und mit Essigsäureethylester extrahiert (3x100ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl Lösung (200ml) gewaschen, getrocknet mit Magnesiumsulfat und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Erhalten wurde ein farbloses Öl in einer Ausbeute von 0.9g (4.21mmol) Carbonsäure **13** (95% d.Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (214g/mol)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3):

δ 1.40 (m,2H, CH_2), 1.63 (m,2H, CH_2), 1.99 (m,2H, CH_2), 2.35 (m,6H,3x CH_2), 3.64 (s,3H, CH_3O), 5.42 (m,2H,Vinyl H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3):

δ 24.2, 27.8, 28.6, 31.9, 33.5, 33.8, 51.4, 128.4, 131.0, 173.7, 179.8.

IR(KBr, cm^{-1}): 3200, 3091, 2951, 2858, 1739, 1709.

MS(FAB,pos.,Xe) m/z : 215(M)

9-Methylcarbamoyl-non-4-ensäuremethylester (14).

Das Methylamid **14** wurde analog zu **5** dargestellt, wobei 2.2g (10.28mmol) der Carbonsäure **13** und 0.7g (10.30mmol) Methylammoniumchlorid verwendet wurden. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Chloroform/ Hexan erhalten, es entstand ein weißes Pulver **14** in einer Ausbeute von 1.95g (8.59mmol) (84% d.Th.).

$C_{12}H_{21}NO_3$ (227g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.40 (m,2H, CH_2), 1.63 (m,2H, CH_2), 1.99 (m,2H, CH_2), 2.18 (t,2H, CH_2CON), 2.36 (m,4H,2x CH_2), 2.82 (d,3H, CH_3N), 3.62 (s,3H, CH_3O), 5.41 (m,2H,Vinyl H), 5.56 (m,1H,NH).

IR (KBr, cm^{-1}): 3298, 3091, 2933, 2858, 1738, 1648, 1556.

MS (FAB,pos.,Xe) m/z : 228(M)

9-Methylcarbamoyl-non-4-ensäure (15).

Die Methylamidcarbonsäure wurde analog zu **6** dargestellt, unter Verwendung von 1.5g (7mmol) Methylester **14**. Bei der Hydrolyse mit 100ml einer 1M LiOH-Suspension (THF/ Methanol/ Wasser) entstand ein weißes Pulver **15**, in einer Ausbeute von 1.1g (5.16mmol) (74% d.Th.).

$C_{11}H_{19}NO_3$ (213g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.41(m,2H, CH_2), 1.62 (m,2H, CH_2), 1.99 (m,2H, CH_2), 2.20 (m,2H, CH_2CON), 2.42 (m,4H,2x CH_2), 2.83 (d,3H, CH_3N), 5.44 (m,2H,Vinyl H), 6.53 (m,1H,NH), 10.53 (m,1H,COOH).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ 24.0, 24.9, 26.4, 27.8, 28.7, 31.9, 36.3, 128.3, 131.4, 178.0, 178.5.

IR (KBr, cm^{-1}): 3306, 2930, 2858, 1699, 1640, 1558.

MS (FAB,pos.,Xe) m/z : 214(M)

Dec-4-endisäure-10-methylamid-1-[(2-(2-(9-methylcarbamoyl-non-4-enoylamino)-ethylsulfanyl)-ethyl)-amid] (16).

Das Dimethylamiddisulfid wurde analog zu **5** dargestellt, unter Verwendung von 1.7g (8mmol) der Carbonsäure **15** und 0.9g (4mmol) Cystamindihydrochlorid. Nach 24 Stunden Rühren und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, wurde 100ml Wasser hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation in Methanol wurden 1.65g (3.04mmol) eines weißen Pulvers **16** erhalten (76%d.Th.).

$C_{26}H_{46}N_4O_4S_2$ (542g/mol)

1H NMR (270 MHz, Me_2SO-d_6):

δ 1.31 (m,4H,2xCH₂), 1.46 (m,4H,2xCH₂), 1.89 (m,4H,2xCH₂), 2.03 (m,4H,2xCH₂CON), 2.20 (m,8H,4xCH₂), 2.54 (d,6H,2xCH₃N), 2.83 (t,4H,2xCH₂S), 3.37 (t,4H,2xCH₂N), 5.40 (m,4H,Vinyl H), 7.61 (m,2H,2xNH), 7.90 (m,2H,2xNH).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$):

δ 24.7, 25.3, 28.1, 28.5, 31.6, 35.1, 37.3, 37.8, 40.5, 128.9, 130.1, 171.6, 172.3.

IR (KBr, cm^{-1}): 3299, 3081, 2927, 2852, 1640, 1547.

MS (FAB, pos., Xe): m/z 543(M)

Dec-4-endisäure-1-[(2-mercapto-ethyl)-amid]-10-methylamid (17).

Das Methylamidthiol **17** wurde analog zu **8** dargestellt. 1.5g (2.77mmol) des Disulfids **16** und 0.5g Natriumborhydrid in Isopropanol wurden 3 Stunden Rückfluß gekocht. Durch Umkristallisation in Chloroform/ Hexan wurden 1.33g (4.89mmol) eines weißen Pulvers **17** erhalten (88%d.Th.).

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3):

δ 1.37 (m,2H, CH_2), 1.62 (m,2H, CH_2), 1.97 (m,2H, CH_2), 2.17 (t,2H, CH_2CON), 2.31 (m,4H,2x CH_2), 2.65 (t,2H, CH_2S), 2.80 (d,3H, CH_3N), 3.42 (t,2H, CH_2N), 5.41 (m,2H,Vinyl H), 5.68 (m,1H,NH), 6.12 (m,1H,NH).

$^{13}\text{C NMR}$ (63 MHz, CDCl_3):

δ 24.6, 24.9, 26.2, 28.6, 31.9, 36.3, 36.5, 42.4, 128.8, 131.1, 172.8, 173.9.

IR(KBr, cm^{-1}): 3304, 3089, 2929, 2852, 1640, 1552.

MS(FAB,pos.,Xe) m/z : 273(M).

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (272g/mol)

ber.:C 57.35, H 8.82, N 10.29

gef.: C 57.40, H 8.82, N 9.97

9-Octylcarbamoyl-non-3-ensäuremethylester (18).

Das Amid **18** wurde analog zu **5** in THF synthetisiert, unter Verwendung von 2.20g (10.28mmol) **15**, 1.42ml (10.30mmol) Triethylamin und 0.94ml (10.30mmol) Ethylchloroformat. Nach 4 Stunden Rühren wurde eine gekühlte Lösung von 1.33g (10.30mmol) Octylamin in 50ml THF langsam hinzugegeben. Abschließend wurde in Chloroform/ Hexan (ca. 1:50) umkristallisiert, wobei 3.08g (9.48mmol) eines weißen Pulvers **18** entstand (92% d.Th.).

$C_{19}H_{35}NO_3$ (325g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 0.83 (t, 3H, CH_3CH_2), 1.23 (m, 10H, CH_2), 1.38 (m, 2H, CH_2), 1.46 (s, 9H, $(CH_3)_3C$), 1.59 (m, 2H, CH_2), 1.95 (m, 2H, CH_2), 2.13 (t, 2H, CH_2CO), 2.37 (m, 4H, 2x CH_2), 3.20 (m, 2H, CH_2NHCO), 3.60 (s, 3H, CH_3O), 5.43 (m, 2H, Vinyl H), 5.49 (m, 1H, NH).

MS (FAB, pos., Xe) m/z : 326(M).

9-Octylcarbamoyl-non-3-ensäure (19).

Die Carbonsäure **19** wurde analog zu **6** dargestellt. 3g (9.23mmol) des Methylesters **18** und 100ml der LiOH Suspension wurden verwendet. Die Mischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 Stunden bei 50°C. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde mit 200ml Diethylether versetzt und dreimal mit jeweils 150ml Wasser extrahiert. Die wäßrigen Phasen wurden vereinigt und mit 1M HCl auf pH 2 angesäuert. Die entstandene Suspension wurde mit 3x150ml Essigsäureethylester extrahiert (wichtig: sehr gründliches Schütteln), getrocknet mit Magnesiumsulfat, am Rotationsverdampfer bis zur Trockenheit eingeengt und in Chloroform/ Hexan umkristallisiert. Erhalten wurde ein weißes Pulver in einer Ausbeute von 2.30g (7.40mmol) Carbonsäure **19** (80%d.Th.).

$C_{18}H_{33}NO_3$ (311g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 0.85 (t,3H, CH_3CH_2), 1.25 (m,10H, CH_2), 1.33 (m,2H, CH_2), 1.45 (m,2H, CH_2), 1.58 (m,2H, CH_2), 1.97 (m,2H, CH_2), 2.16 (t,2H, CH_2CO), 2.40 (m,4H,2x CH_2), 3.21 (m,2H, CH_2NHCO), 5.45 (m,2H,Vinyl H), 5.60 (m,1H,NH), 9.40 (m,1H, $COOH$).

MS (FAB,pos.,Xe) m/z : 312(M).

Dec-4-endisäure-10-octylamid-1[2-(2-(9-octylcarbamoyl-non-4-enoylamino)-ethyl)-amid] (20)

1.30g (4.18mmol) der Carbonsäure **19** wurde analog zur Darstellung von **5** mit 0.48g (2.10mmol) Cystamindihydrochlorid umgesetzt. Nach 24 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde 100ml Wasser hinzugefügt, der entstandene Niederschlag abgefiltert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation in Methanol wurden das Disulfid **20** als ein weißes Pulvers erhalten, in einer Ausbeute von 1.45g (1.96mmol) (94%d.Th.).

$C_{40}H_{74}N_4O_4S_2$ (738g/mol)

1H NMR (270 MHz, Me_2SO-d_6 , erhitzt):

δ 0.87 (t,3H, CH_3CH_2), 1.23 (m,12H, CH_2), 1.38 (m,2H, CH_2), 1.47 (m,2H, CH_2), 1.62 (m,2H, CH_2), 1.92 (m,2H, CH_2), 2.02 (t,2H, CH_2CO), 2.12 (m,4H,2x CH_2), 2.73 (t,2H, CH_2), 2.99 (m,2H, CH_2NHCO), 3.38 (m,2H, CH_2NHCO), 5.40 (m,2H,Vinyl H), 7.60 (m,1H,NH), 7.95 (m,1H,NH).

Dec-4-endisäure -1-[(mercapto-ethyl)-amid] -10-octylamid (21).

Das Thiol **21** wurde analog zu **8** dargestellt. 1g (1.36mmol) des Disulfids **20** und 0.5g Natriumborhydrid in 200ml Isopropanol wurden 5 Stunden Rückfluß gekocht. Durch Umkristallisation in Chloroform/ Hexan wurden 0.85g (2.30mmol) eines weißen Pulvers **21** erhalten (85% d.Th.).

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 0.85 (t,3H, CH_3CH_2), 1.24 (m,10H, CH_2), 1.37 (m,2H, CH_2), 1.45 (m,2H, CH_2), 1.60 (m,2H, CH_2), 1.97 (m,2H, CH_2), 2.13 (t,2H, CH_2CO), 2.35 (m,4H,2x CH_2), 2.61 (m,2H, CH_2S), 3.22 (m,2H, CH_2NHCO), 3.43 (m,2H, CH_2NHCO), 5.43 (m,2H,Vinyl H), 5.57 (m,1H,NH), 6.18 (m,1H,NH).

MS (FAB,pos.,Xe) m/z : 371(M).

Elementaranalyse: $C_{20}H_{38}N_2O_2S$ (370g/mol)

ber.: C 64.86, H 10.27, N 7.57

gef.: C 64.59, H 10.14, N 7.26

9-(2-tert-Butoxycarbonylamino-ethylcarbonyl)-non-4-ensäuremethylester (22).

Das Amid wurde analog zu **5** in Chloroform synthetisiert, unter Verwendung von 1.50g (7mmol) **15**, 0.97ml (7.01mmol) Triethylamin und 0.67ml (7.02mmol) Ethylchloroformat. Nach 3 Stunden Rühren wurde eine gekühlte Lösung von 1.12g (7mmol) N-BOC-Ethylendiamin in 50ml Methanol/ Triethylamin/ Wasser (70:25:5) langsam hinzugetropft. Abschließend wurde in Chloroform/ Hexan umkristallisiert, wobei 1.85g (5.20mmol) eines weißen Pulvers **22** entstand (74%d.Th.).

$C_{18}H_{32}N_2O_5$ (356g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.38 (m, 2H, CH_2), 1.41 (s, 9H, $(CH_3)_3C$), 1.59 (m, 2H, CH_2), 1.95 (m, 2H, CH_2), 2.18 (t, 2H, CH_2CO), 2.35 (m, 4H, 2x CH_2), 3.25 (m, 2H, CH_2NHCO), 3.34 (m, 2H, CH_2NHCO), 3.68 (s, 3H, CH_3O), 4.93 (m, 1H, NH), 5.40 (m, 2H, Vinyl H), 6.21 (m, 1H, NH).

MS (FAB, pos., Xe) m/z : 357 (M).

9-(2-tert-Butoxycarbonylamino-ethylcarbonyl)-non-4-ensäure (23).

Die Carbonsäure wurde analog zu **6** dargestellt. 2g (5.57mmol) des Methylesters **22** und 100ml der LiOH Suspension wurden verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der entstandene Feststoff mit 150ml Essigsäureethylester versetzt. Anschließend wurde dreimal mit jeweils 150ml Wasser extrahiert. Die wäßrigen Phasen wurden vereinigt und mit 2M HCl auf pH 2 angesäuert. Die entstandene Suspension wurde mit 3x150ml Essigsäureethylester extrahiert, getrocknet mit Magnesiumsulfat, am Rotationsverdampfer bis zur Trockenheit eingengt und in Chloroform/ Hexan umkristallisiert. Erhalten wurde die Carbonsäure **23** als ein weißes Pulver, in einer Ausbeute von 1.75g (5.12mmol) (92% d.Th.).

$C_{17}H_{30}N_2O_5$ (342g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.39 (m,2H, CH_2), 1.43 (s,9H, $(CH_3)_3C$), 1.59 (m,2H, CH_2), 1.96 (m,2H, CH_2), 2.18 (t,2H, CH_2CO), 2.35 (m,4H,2x CH_2), 2.40 (m,2H, CH_2), 3.26 (m,2H, CH_2NHCO), 3.36 (m,2H, CH_2NHCO), 5.18 (m,1H,NH), 5.40 (m,2H,Vinyl H), 6.69 (m,1H,NH), 9.60 (m,1H,COOH).

[2-(9-(2-(2-(9-(2-tert-Butoxycarbonylamino-ethylcarbonyl)-non-4-enoylamino)-ethyl-disulfanyl)-ethyl-carbamoyl)-non-6-enoylamino)-ethyl]-carbamidsäure-tert-butylester (24).

1.7g (4.97mmol) der Carbonsäure **23** wurde analog zur Darstellung von **5** mit 0.56g (2.49mmol) Cystamindihydrochlorid umgesetzt. Nach 24 Stunden Rühren und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, wurde 200ml Wasser hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag wurde abgefiltert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation in Chloroform wurde das Disulfid **24** als ein weißes Pulver erhalten, in einer Ausbeute von 1.55g (1.94mmol) (78%d.Th.).

$C_{38}H_{68}N_6O_8S_2$ (800g/mol)

1H NMR (270 MHz, Me_2SO-d_6):

δ 1.28 (m,2H, CH_2), 1.40 (s,9H, $(CH_3)_3C$), 1.45 (m,2H, CH_2), 1.92 (m,2H, CH_2), 2.02 (t,2H, CH_2CO), 2.12 (m,4H,2x CH_2), 2.75 (t,2H, CH_2S), 2.96 (t,2H, CH_2NHCO), 3.04 (t,2H, CH_2NHCO), 3.39 (t,2H, CH_2NHCO), 5.41 (m,2H,Vinyl H), 6.78 (t,1H,NH), 7.78 (t,1H,NH), 8.01 (t,1H,NH).

MS(FAB,pos.,Xe) : m/z 801 (M).

Dec-4-endisäure-10-[(2-amino-ethyl)-amid]-1-[(2-(2-(9-(2-amino-ethylcarbamoyl)-non-4-enoylamino)-ethyl)disulfanyl)-ethyl)-amid] (25).

Zur Abspaltung der BOC-Schutzgruppe wurde unter Schutzgas 1.55g (1.94mmol) **24** mit 100ml eisgekühlter Trifluoressigsäure vorsichtig überschichtet. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden stehen gelassen und die flüchtigen Bestandteile wurden bei einer Temperatur von 30°C am Rotationsverdampfer entfernt. Abschließend wurde bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein weißes Pulver **25** in einer Ausbeute von 1.15g. (Eine Umkristallisation in Wasser und anschließende Zugabe von Triethylamin hatte zuvor keinen Erfolg gezeigt.)

$C_{28}H_{52}N_6O_4S_2$ (600g/mol)

1H NMR (270 MHz, Me_2SO-d_6):

δ 1.30 (m,2H, CH_2), 1.45 (m,2H, CH_2), 1.92 (m,2H, CH_2), 2.04 (m,2H, CH_2CO), 2.11 (m,4H,2x CH_2), 2.79 (m,4H, CH_2S u. CH_2N), 3.00 (m,4H,2x CH_2NHCO), 5.40 (m,2H,Vinyl H), 7.81 (m,1H,NH), 8.08 (m,1H,NH).

MS (FAB,pos.,Xe) : m/z 601 (M).

Gluconamid-Bolaamphiphil (26).

1.1g (1.83mmol) **25** , 1.78g (10mmol) (+) Gluconsäure- δ -lacton, 100ml Methanol und 15ml Triethylamin wurden 7 Stunden Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde bei 50°C eine Stunde mit 200ml Wasser gerührt und warm abfiltriert. Anschließend wurde der Rückstand in Methanol/ Chloroform Umkristallisiert, wobei ein weißes Pulver **26** in einer Ausbeute von 0.8g (0.84mmol) entstand (46% d.Th.).

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$):

δ 1.30 (m,2H,CH₂), 1.49 (m,2H,CH₂), 1.99 (m,2H,CH₂), 2.04 (t,2H,CH₂CO), 2.11 (m,4H,2xCH₂), 2.84 (t,2H,CH₂S), 3.15 (m,4H,2xCH₂NHCO), 3.43 (m,2H,CH₂NHCO), 3.8-4.6 (6H,4xOCH u. OCH₂), 5.40 (m,2H,Vinyl H), 7.81 (m,2H,2xNH), 8.02 (m,1H,NH).

MS (FAB,neg.,Xe) : m/z 955 (M).

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{S}_2$ (956g/mol)

ber.: C 50.21, H 7.53, N 8.78

gef.: C 50.83, H 7.53, N 6.45

8.4 Funktionalisierung der Bolaamphiphile in Lösung

3-Amino-propionamid (27).

4.1g Acrylamide (58mmol) wurde in 100ml Wasser gelöst, 25ml wäßriger Ammoniak (32 %) hinzugegeben und die Lösung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum und ein ^1H -NMR Spektrum vom Rückstand in DMSO- d_6 aufgenommen.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (88g/mol)

^1H NMR (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$):

δ 2.09 (t,2H,COCH₂), 2.56 (t,2H,CH₂), 6.77 (m,2H,NH₂), 7.37 (m,2H,CONH₂).

Das Fehlen eines Signals bei $\delta = 6.0$ (< 5 %) zeigt eine quantitative Aminierung.

12-Methylamino-13-methylcarbamoyl-tridecansäurebenzylester (28).

Das Bolaamphiphil **5** (0.5g; 1.3mmol) wurde in einer Mischung aus 100ml Methanol und 50ml Wasser gelöst und 10ml wäßrige Methylaminlösung (40 %) hinzugegeben. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$ (390g/mol)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): δ 2,23 (m,1H,NCH), 2.86 (d,3H,NCH₃).

MS (FAB, pos., Xe) : m/z 391 (M).

3-Methylamino-tetradecandisäure-14-[(2-mercapto-ethyl)-amid]-1-methylamid (29).

Das Michel-Bolaamphiphil **8** (300mg; 0.9mmol) wurde in einer Mischung aus 100ml Methanol und 50ml Wasser gelöst und 10ml wäßrige Methylaminlösung (40 %) hinzugegeben. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

$C_{18}H_{37}N_3O_2S$ (359g/mol)

DC (Kieselgel; $CHCl_3:MeOH = 10:1$) Edukt ($R_f = 0.35$), Produkte ($R_f = 0.20$ und 0.25).

MS (FAB, pos., Xe) : m/z 360 (M) und 329 (Edukt).

4-Bromo-5-hydroxy-decandisäure-1-methylester (30).

400mg von α -Carboxy- ω -carbomethoxy-4-decen **13** wurde bei 10°C gelöst, in einer Mischung von 5ml konz. Essigsäure und 35ml Wasser. Anschließend wurde eine frisch hergestellte und gekühlte Lösung von 5.84g KBr, in 12.5mL Wasser und 25mL Natriumhypochlorid (12 %), zu der Carbonsäurelösung gegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden bei 10°C gerührt, 20ml 1M HCl hinzugegeben, dreimal mit jeweils 30ml Chloroform extrahiert und getrocknet mit Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, wodurch 350mg des α -Bromo-Alkohols als hellgelben Pulvers entstanden.

$C_{11}H_{18}BrO_5$ (310/ 312g/mol)

1H NMR (270 MHz, $CDCl_3$):

δ 1.59 (m, 4H, 2x CH_2), 2.07 (m, 2H, CH_2), 2.41 (m, 4H, 2x CH_2), 2.59 (m, 2H, CH_2), 3.67 (s, 3H, CH_3O), 4.05 (m, 1H, CH), 4.45 (m, 1H, CH), 8.42 (m, 1H, COOH).

MS (FAB, pos., Xe) : m/z 311 (M), 313 (Isotop M)

5-Hydroxy-4-methylamino-decandisäure-1-methylester (31).

Die Brom-Hydroxyverbindung **30** wurde in 100ml Methanol gelöst, mit 5ml wässriger Methylaminlösung (40%) versetzt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel und das nicht verbrauchte Methylamin wurden im Vakuum entfernt und der entstandene Aminoalkohol **31** in Chloroform gelöst.

$C_{12}H_{22}NO_5$ (261g/mol)

1H NMR (270 MHz, Me_2SO-d_6):

δ 1.20 (m,2H,2xCH₂), 1.40 (m,6H,3xCH₂), 2.05 (m,2H,CH₂), 2.35 (m,4H,2xCOCH₂), 2.56 (d,3H,NCH₃), 3.14 (m,2H,2xCH), 7.79 (m,1H,NH)

MS(FAB,neg.,Xe) : m/z 262 (M) 283 (M +Na⁺); 249 (M-diol).

8.5 Goldelektrodenmodifikation

Self-assembled monolayers (SAM's).

Die Goldelektroden wurden zuerst mit jeweils 10ml spektroskopisch reinem Dichlormethan gewaschen. Nach dem Trocknen wurden sie 30s in eine frisch hergestellten Lösung von 30% H₂O₂ und konz. H₂SO₄ (1:3) eingetaucht, gespült mit jeweils 10ml milliQ Wasser und in einem starken Stickstoffstrahl getrocknet. Anschließend wurden die Elektroden 3 Tage in einer wäßrigen Kaliumhydroxidlösung des Porphyrins (**5a**) (pH 12, 10⁻³ M) getaucht, mit jeweils 2ml milliQ Wasser gespült, erneut im starken Stickstoffstrahl getrocknet und 24 Stunden in eine 10⁻² M Chloroformlösung der Bolaamphiphile **8** oder **17** getaucht. Abschließend wurden die Elektroden mit jeweils 10ml dest. Chloroform gespült, getrocknet im starken Stickstoffstrahl und mit jeweils 10ml milliQ Wasser gewaschen.

Funktionalisierung der Bolaamphiphile (8) und (17) auf den Elektroden.

a) Michel-Bolaamphiphil **8**:

Um die Michael Addition in den Bolaamphiphil **8** Porphyrinlöchern durchzuführen, wurde die Elektroden über Nacht in eine 0.5 M wäßrige Methylaminlösung getaucht und anschließend mit milliQ Wasser (10ml) gewaschen.

b) Alken-Bolaamphiphil **17**:

Die Elektroden mit dem Bolaamphiphil **17** wurden 5 Minuten in eine wäßrige 5x10⁻² molare HOBr Lösung getaucht, bei einer Temperatur von 5°C. Nach dem Waschen mit milliQ Wasser (10ml), wurden die Elektroden über Nacht in eine 0.5 M wäßrige Methylaminlösung getaucht und erneut mit 10ml milliQ Wasser gewaschen.

8.6 Kolloidherstellung und Modifikation

Herstellung der "Citrat-Goldkolloide".

48mg (120 μmol) Tetrachlorgold(III)säure (der Firma Alfa) wurde in 110ml milliQ Wasser gelöst und in der Siedehitze unter Rückfluß mit 100mg (386mmol) Natriumcitrat in 10ml milliQ Wasser versetzt. Die Lösung färbte sich nach 20 Sekunden blau und nach weiteren 60 Sekunden violett. Das Rückflußkochen wurde eine Stunde fortgeführt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Konzentration an Goldatomen betrug dann 10^{-3} M. Die kolloidale Lösung wurde im Kühlschrank bei 5°C gelagert.

Bedeckung der "Citrat-Goldkolloide" mit den Bolaamphiphilen (17 und 21).

5ml der Gold-Kolloidlösung wurden mit 10ml milliQ Wasser und 40ml spektroskopisch reinem Aceton verdünnt. 6mg des Bolaamphiphils (**17** oder **21**) wurde in 5ml Aceton gelöst und unter ständigem Rühren zu der Kollidlösung gegeben. Die resultierende Suspension wurde unter N_2 in der Dunkelheit für eine Stunde gerührt. Anschließend wurden die Membranhüllten Kolloide zentrifugiert bei 12 000 Umdrehungen/ Minute. Der Niederschlag wurde mit Ethanol und Aceton gewaschen und der schwarze amorphe Rückstand in DMSO oder Toluol gelöst.

Bedeckung der "Citrat-Goldkolloide" mit dem Gluconamid-Bolaamphiphil (26).

10mg des Gluconamid-Bolaamphiphil **26** wurden in 0.5ml milliQ Wasser und 0.5ml spektroskopisch reinem Aceton gelöst. Diese Lösung wurde zu 5ml Gold-Kolloidlösung und 10ml spektroskopisch reinem Aceton langsam unter Rühren hinzuge tropft und eine Stunde in der Dunkelheit gerührt. Die entstandene Dispersion wurde in kleine Glasröhrchen überführt und 5 Minuten zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde mit 3x2ml milliQ Wasser gewaschen und in 5ml milliQ Wasser durch Ultraschall-Beschallung gelöst. Es entstand eine violette klare Flüssigkeit.