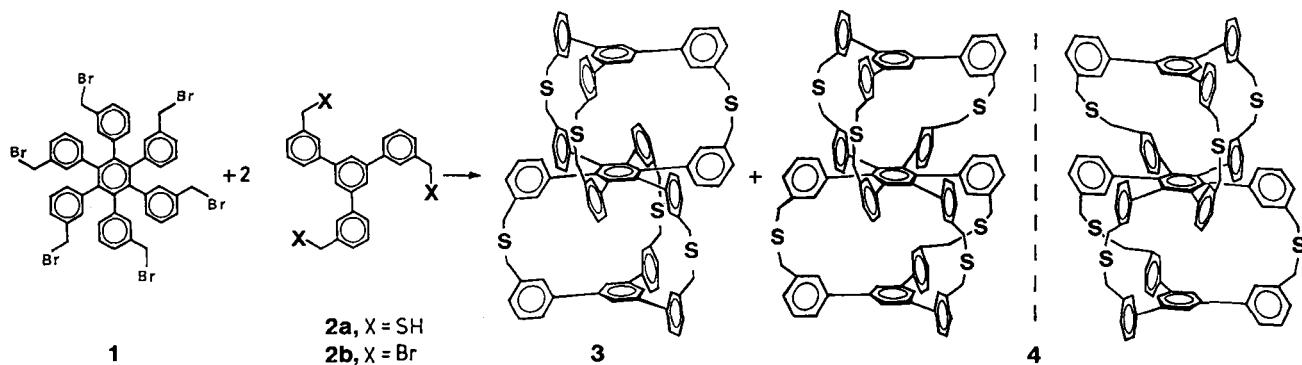


Synthese und Chiroptik

sechsfach verbrückter Tripeldecker-Phane**

Von Norbert Sendhoff, Karl-Heinz Weißbarth und
Fritz Vögtle*

Die wenigen bisher beschriebenen Tripeldecker-Phane wurden entweder über mehrere Stufen oder aus schon vorgefertigten cyclischen Teilstücken aufgebaut^[1,2a]. Wir beschreiben die erste einstufige Synthese, ausgehend von offenkettigen Edukten, zu den ersten sechsfach verbrückten^[2b] Tripeldecker-Cyclophanen 4.



Durch die kürzlich gelungene einstufige Vielfach-Verbrückung^[3] war die Synthese solcher Tripeldecker aus den die drei Ebenen bildenden Teilstücken in den Bereich des Möglichen gerückt. Aufgrund früherer Erfahrungen^[4] mit sterischen Faktoren schien die Darstellung des durch *meta*-Phenylenringe erweiterten Phans 3 am aussichtsreichsten. Außerdem konnten hierfür die gut zugänglichen und leicht löslichen *meta*-funktionalisierten Edukte 1 und 2 eingesetzt werden.

Bei ersten Verdünnungsprinzip- und „Eintopf“-Umsetzungen von 1 und 2a und entsprechenden Umsetzungen der nicht mit Abstandshaltern (Spacern) versehenen Komponenten 5 und 6 (im früher bewährten Lösungsmittel Dimethylformamid^[3]) konnten die Tripeldecker-Verbindungen 3 und 4 bzw. 7 nicht nachgewiesen werden. Daher wurden in Vorversuchen die Modellreaktion 2a + 2b → 8^[5] und die entsprechende, zum *meta*-/ *para*-substituierten Doppeldecker-Phan 9 führende Cyclisierung so optimiert, daß außer einer einfachen Arbeitstechnik auch eine vergleichsweise hohe Ausbeute resultierte [37% 8, $F_p > 300^\circ\text{C}$, $R_F = 0.6$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 1:1); 11% 9, $F_p > 300^\circ\text{C}$, $R_F = 0.5$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$ 7:3)]. Als entscheidend erwiesen sich dabei der Übergang zum Lösungsmittelgemisch Benzol/Ethanol (2:1) und das Arbeiten bei nicht zu hoher Verdünnung^[6]. Daraus ist zu schließen, daß solche Vielfach-Bindungsknüpfungen von Fall zu Fall exakt maßgeschneiderte Reaktionsbedingungen erfordern.

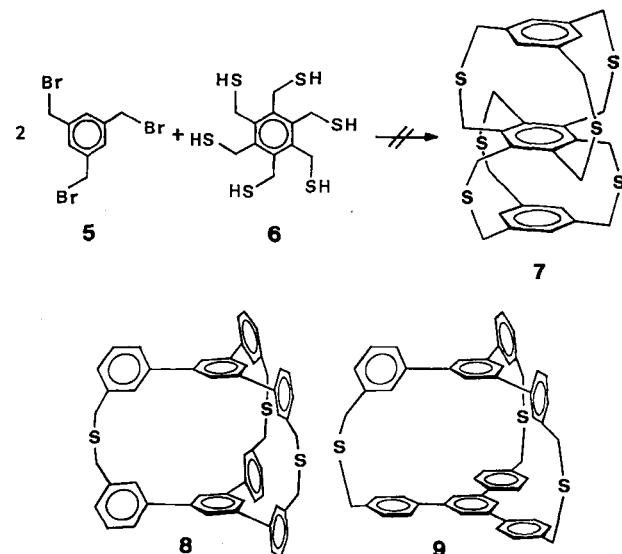
Die an den Doppeldecker-Phanen ausgearbeitete Eintopfmethodik ergab, übertragen auf den sechsfachen Brückenschlag ausgehend von 1^[3] und 2a, auf Anhieb zwei

chromatographisch gut trennbare, kristalline Substanzen im Mengenverhältnis 1:2 in zusammen 6% Ausbeute. Das zu erwartende Isomer 4^[7] mit C_2 -Symmetrie (eine C_2 -Achse), $F_p > 300^\circ\text{C}$, korrelieren wir mit folgenden $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 2.9\text{--}3.7$ (8d, $J = 14.5$ Hz, 16 H, CH_2 ; 2dd, $J = 14.5$ und 5.6 Hz, 8 H, CH_2), 6.05–7.8 (8s, 12d, $J = 8$ Hz, 6t, $J = 8$ Hz, 54 H, aromat. H)^[8]. Die FAB-Massenspektrometrie ergab ein für 4 zutreffendes $[\text{M}]^{+}$ -Ion ($m/z = 1496$)^[9].

Nach Modellbetrachtungen ist der Tripeldecker 4 – trotz Abwesenheit chiraler Zentren und im Gegensatz zu 3

– helical-chiral. Chromatographische Trennversuche (HPLC) an Okamoto-Säulenmaterial^[10] waren in der Tat erfolgreich (Elutionsmittel: *n*-Hexan/Methanol/2-Propanol 3:1:0.6): Das (–)-Enantiomer wird weniger stark am (+)-PTrMA-Säulenmaterial festgehalten als das (+)-Enantiomer. Abbildung 1 zeigt den Circulardichroismus der auf diese Weise erhaltenen angereicherten Enantiomere von 4 (Cotton-Effekt bei $\lambda = 252 \text{ nm}$)^[11].

Die Drehwerte für die angereicherten Enantiomere betragen: $M_{436}^{22} = +271.97$, $[\alpha]_{436}^{22} = +18.18$ (in CHCl_3 , $c = 0.27$) und $M_{436}^{22} = -84.43$, $[\alpha]_{436}^{22} = -2.09$ (in CHCl_3 , $c = 0.48$)^[11].



Diese Arbeit zeigt, daß „mehrschichtige“ Moleküle dieser Größe und Brückenzahl gut herstellbar, nachweisbar und handhabbar sein können, wenn sterischen Erfordernissen schon beim Strukturentwurf Rechnung getragen wird. Die Verbindungen 3 und 4 bieten die bisher größten molekularen Hohlräume in Tripeldecker-Cyclophanen.

* Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. N. Sendhoff,
Dipl.-Chem. K.-H. Weißbarth

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie der Degussa (Bereitstellung von Palladiumchlorid) gefördert. Frau Dr. J. Peter-Katalinic, Institut für Physiologische Chemie der Universität Bonn, Herrn Dr. C. Wünsche, Bayer AG, Wuppertal, sowie Herrn Prof. Dr. H. Schwarz, Technische Universität Berlin, danken wir für Massenspektron.

Die einfache Synthese lässt auf neue Wirthohlräume für die Gasteinlagerung in benachbarten Kompartimenten sowie auf noch höhere Oligo-Decker hoffen.

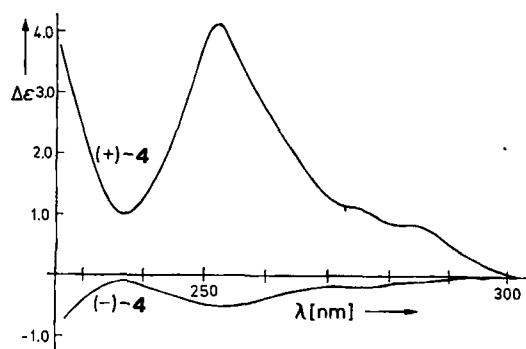


Abb. 1. Circular dichroism-Spektren der angereicherten Enantiomere von 4 (in CH_2Cl_2).

Arbeitsvorschrift

3/4: 2.00 g (1.80 mmol) 1 [3a], 1.63 g (3.60 mmol) 2a [3a] und 3.70 g (11.3 mmol) Cs_2CO_3 werden in 400 mL Benzol und 200 mL Ethanol im 1 L-Kolben (ohne Verdünnungsapparat!) 8 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird zur Trockne eingedampft, mit Dichlormethan aufgenommen, 3 h unter Rückfluß erhitzt und heiß abfiltriert. Säulenchromatographische Trennung des fast farblosen, pulvigen Substanzgemisches an Kieselgel (0.063–0.1 mm) mit Dichlormethan/Cyclohexan 7:3 ergibt die beiden Isomere 3 ($R_F=0.6$) und 4 ($R_F=0.23$) in 2 bzw. 4% Ausbeute. Zur weiteren Reinigung von 3 wird mehrfach an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Cyclohexan 1:1 chromatographiert ($R_F=0.26$). 4: MS: $[M]^{\oplus}=1496$.

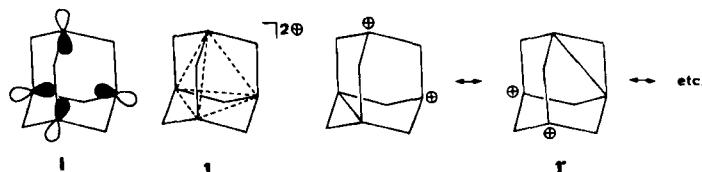
Eingegangen am 13. April 1987 [Z 2202]

- [1] a) Übersicht: S. Misumi, T. Otsubo, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 751; b) P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld: *Cyclophanes II*, Academic Press, New York 1983; c) vgl. J. Weiser, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 96 (1984) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 623; d) vgl. D. M. Dubowchik, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 665.
- [2] a) Ein früher beschriebenes Pyridinophan enthält nur vier Brücken, und die Schichten liegen nicht in parallelen Ebenen: I. D. Reingold, W. Schmidt, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2121; b) siehe auch: A. J. Hubert, *J. Chem. Soc. C* 1967, 13.
- [3] a) W. Käßner, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1985) 794; b) D. Heyer, J.-M. Lehn, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5869.
- [4] B. Kliers, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 94 (1982) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 618; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1392.
- [5] Röntgen-Strukturanalyse von 8: S. Franken, H. Puff, N. Sendhoff, F. Vögtle, noch unveröffentlicht.
- [6] J. Fastrez, *Tetrahedron Lett.* 27 (1987) 419.
- [7] Die Bildung der Isomere war zu erwarten, weil frühere Versuche unter Viersch-Verbrückung zu isomeren Doppeldecker-Gerüsten geführt hatten [4].
- [8] Dem anderen Cyclisierungsprodukt, $F_p > 300^\circ\text{C}$, ordnen wir aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ($[(\text{CD}_3)_2\text{Cl}_2, 400 \text{ MHz}]$: $\delta = 3.6$ (m, br., CH_2), 3.7 (m, CH_2), 7.0 (s, aromat. H), 7.3–7.5 (m, aromat. H)) vorläufig [9] die Konstitution 3 mit D_{4h} -Symmetrie zu. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 3, nicht aber von 4, zeigen bei 20°C eine verbreiterte und eine scharfe CH_2 -Absorption, die wir auf eine langsame $\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2$ -Rotation zurückführen.
- [9] Trotz mehrerer Versuche konnte von 3 noch kein M^{\oplus} -Peak erhalten werden.
- [10] a) Y. Okamoto, H. Urakawa, K. Ohta, H. Yuki, *Macromolecules* 11 (1978) 719; b) Y. Okamoto, S. Henda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6971; c) K. Meurer, A. Aigner, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* 3 (1985) 51; d) F. Vögtle, J. Struck, H. Puff, P. Woller, H. Reuter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1248.
- [11] Da die Trennung an einer präparativen Säule nicht gelang, mußte sie an einer analytischen Säule oftstens wiederholt werden (Zeitdauer drei Monate). Das (+)-Enantiomer wurde wiederholt gereinigt und kann als stark angereichert gelten.

Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung mit tetraedrischer Topologie: Experimentelle Verwirklichung dreidimensionaler Homoaromatizität im 1,3-Dehydro-5,7-adamantandiyli-Dikation**

Von Matthias Bremer, Paul von Ragué Schleyer*, Karl Schötz, Michael Kausch und Michael Schindler
Professor George A. Olah zum 60. Geburtstag gewidmet

Vier Orbitale an den Brückenkopf-C-Atomen des Adamantangerüstes sind ins Zentrum des Moleküls gerichtet. Von den vier möglichen Phasenkominationen ist nur die



nicht entartete **I** bindend. Wird dieses Molekülorbital mit zwei Elektronen besetzt (Abb. 1), wie z. B. im Dikation **I**/**I'**, so sollte – sofern die Überlappung ausreichend ist – eine beträchtliche Stabilisierung die Folge sein.

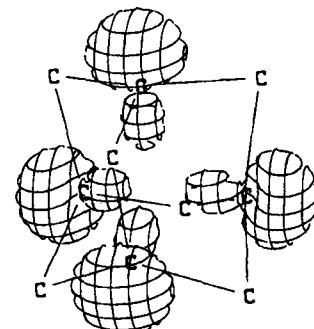


Abb. 1. Jorgensen-Plot des höchsten besetzten Molekülorbitals von 1. (Der STO-3G-Basisatz unterschätzt die Überlappung zwischen den Brückenkopfatomorbitalen. Ein 3-21G-Plot war programmbedingt nicht möglich.)

Vielversprechende Ideen, basierend auf qualitativen MO-Betrachtungen, haben experimentellen Untersuchungen häufig nicht standhalten können oder haben nur zu enttäuschenden Ergebnissen geführt. Auf Homoaromatizität in neutralen und carbanionischen Verbindungen sei in diesem Zusammenhang hingewiesen^[1]. Solche Ideen sollten zunächst einer quantitativen theoretischen Behandlung auf adäquatem Niveau unterzogen werden, bevor die mit wesentlich größerem Aufwand verbundene experimentelle Untersuchung in Angriff genommen wird.

Als dieses Projekt vor etwa zehn Jahren begonnen wurde^[2,3], verwendeten wir MINDO/3^[4] zur Berechnung der isodesmischen Reaktionen (a) und (b). So wurde für die

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Bremer, Dr. K. Schötz, Dr. M. Kausch .
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Dr. M. Schindler
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, ARRACOM, Dover, NJ, USA, und der CONVEX Corporation – die jüngsten Rechnungen wurden auf einem CONVEX-CI-Computer ausgeführt – gefördert. Wir danken Dr. Alan Reed (Erlangen) für Diskussionen und Dr. Walter Bauer (Erlangen) für die NMR-Spektren.