

durch Kristallstrukturanalyse in einem Bi-[1-tricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexyl]-Derivat ermittelten Wert von 1.440(2) Å als obere Grenze für den C1-C1'-Abstand in **7** vor. Unsere 6-31G*-Berechnungen sind damit im Einklang. Wir sagen für **7** eine Länge der zentralen Bindung von 1.438 ± 0.01 Å voraus. Die Rotationsbarriere auf dem 3-21G//3-21G-Niveau beträgt 2.3 kcal mol⁻¹ und ist somit beträchtlich kleiner als die für Verbindungen mit *tert*-Butylgruppen typische von ca. 10 kcal mol⁻¹.

Eingegangen am 29. März 1989 [Z 3261]

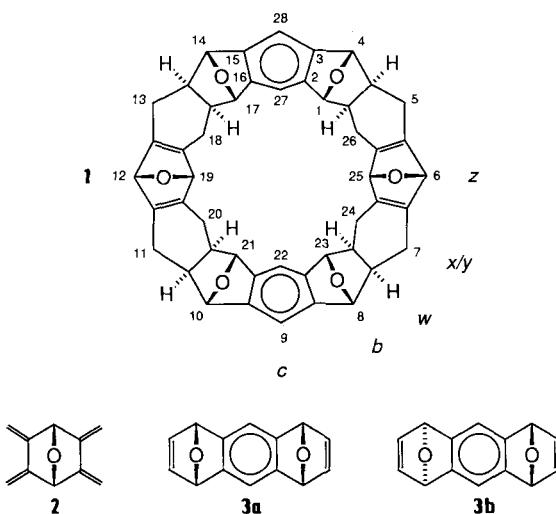
CAS-Registry-Nummer:
7. 119703-39-8.

- [1] Siehe beispielsweise a) L. E. Sutton (Hrsg.), *Spec. Publ. Chem. Soc.* 18 (1965) 514; b) F. H. Allen, *Acta Crystallogr. B37* (1981) 890; c) L. E. Sutton (Hrsg.), *Spec. Publ. Chem. Soc.* 11 (1958) M102.
- [2] Vgl. a) E. Osawa, K. Kanematsu in J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 329; b) E. Osawa, Y. Onuki, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7475. Während in polycyclischen Systemen C-C-Bindungslängen von ca. 1.7 Å bis zu Werten für nicht-gebundene Atome (z. B. 2.0 Å in Cyclobuton) bekannt sind, ist die längste *nicht eingespannte* C-C-Bindung 1.67 Å lang. Sterisch noch anspruchsvollere Systeme dissoziieren; c) C. Rüchardt, D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* 130 (1986), zit. Lit.; d) vgl. N. Yannoni, B. Kahr, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6670.
- [3] a) H. Irgartinger, A. Goldmann, R. Schappert, P. Garner, P. Dowd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 455; b) H. Irgartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 91 (1979) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 694.
- [4] a) O. Ermer, J. Lax, *Angew. Chem.* 99 (1987) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 447; b) O. Ermer, P. Pell, J. Schäfer, G. Szejmies, *ibid.* 101 (1989) 503 bzw. 28 (1989) 473; c) die in den Formeln von **4**–**7** angegebenen Bindungslängen wurden auf dem MNDO- (**4**), 3-21G- (**5**) und 6-31G*-Niveau (**6**, **7**) erhalten.
- [5] R. Gilardi, M. Maggini, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7232.
- [6] a) P. Kaszynski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5225; b) V. Bunz, K. Polborn, H.-U. Wagner, G. Szejmies, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1785; c) MNDO-Berechnungen [6b] zu substituierten Bi(bicyclo[1.1.1]pentanen) liefern mit unseren Resultaten vergleichbare Werte.
- [7] J. Schäfer, K. Polborn, G. Szejmies, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2263.
- [8] R. A. Alden, J. Kraut, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 74.
- [9] a) P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, M. Wallasch, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6290; b) B. Reindl, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse. Optimierung von **2** auf dem korrigierten MP2/6-31G*-Niveau ergibt einen C-C-Abstand von 1.376 Å; c) R. M. Moriarty, L. S. John, B. A. Luxon, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1139.
- [10] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986, Kap. 6. Zur Basissatzabhängigkeit von ab-initio-Berechnungen an nicht-gespannten Kohlenwasserstoffen siehe G. Häfeling, C. U. Regelmann, T. M. Krygowski, K. Wozniak, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 329.
- [11] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907. MNDO-Berechnungen zu **5** finden sich in [6b].
- [12] a) Siehe B. M. Gimarc: *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York 1980; b) siehe auch K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1212; K. B. Wiberg, G. B. Ellison, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1573.
- [13] Die MOs von Ethan sind z. B. dargestellt in W. L. Jorgensen, L. Salem: *The Organic Chemists Book of Orbitals*, Academic Press, New York 1973, S. 99–102; R. F. Hout, Jr., W. I. Pietro, W. J. Hehre: *A Pictorial Approach to Molecular Structure and Reactivity*, Wiley, New York 1984, S. 36, 40; J. M. Telder, A. Nechvatal: *Pictorial Orbital Theory*, Pitman, London 1985, S. 6–7; T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985, S. 152f; siehe auch [12].
- [14] T. Loeyer, R. Machinek, W. Lüttke, L. W. Franz, K.-D. Malsch, G. Meier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 878; vgl. J. Wardeiner, W. Lüttke, R. Bergholz, R. Machinek, *ibid.* 94 (1982) 813 bzw. 21 (1982) 872.
- [15] Übersichtsartikel: S. Sternhell in L. M. Jackman, F. A. Cotton (Hrsg.): *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance*, Academic Press, New York 1975. Die berechnete (3-21G//3-21G)-Rotationsbarriere (D_{3a} versus D_{3b}) beträgt für 2,2,3,3-Tetramethylbutan 8.1 kcal mol⁻¹. Die zentrale Bindungslänge ist 1.578 Å (gestaffelt, D_{3a}) bzw. 1.613 Å (ekliptisch, D_{3b}). Der experimentelle Wert ist 1.583(10) Å^[16]. Kleine Rotationsbarrieren in Bicubyl-derivaten wurden auch von Ermer et al. vorhergesagt [4a].
- [16] L. S. Bartell, T. L. Boates, *J. Mol. Struct.* 32 (1976) 397.

Sterisch einheitliche Oligomerisierung durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen **

Von Peter R. Ashton, Neil S. Isaacs, Franz H. Kohnke, John P. Mathias und J. Fraser Stoddart*

Seit einiger Zeit sind Polyacene und ihre Derivate^[1] wegen ihrer potentiellen Verwendungsmöglichkeiten^[2, 3] attraktive Synthesenziele. Um die Löslichkeit zu verbessern, führte man Sauerstoffatome in exocyclische Positionen ein, wie in den Polyacenchinonen^[4], und in endocyclische Brückenpositionen, wie in den Epoxyacenen^[4]. Obschon man sich viele Synthesestrategien vorstellen kann^[5], hat der Zugang über repetitive Diels-Alder-Reaktionen^[1, 4, 5–8] viele Vorteile. Entstehen aber bei der Reaktion von Dienen mit Dienophilen stereogene Zentren, so bleibt eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Bildung von Konfigurationsisomeren, und man erhält möglicherweise Oligomer- oder Polymergemische. Die Erkenntnis^[9, 10], daß das [12]Cyclacen-Derivat **1** mit seinen zwanzig stereogenen Zentren^[11] in mindestens 28% Gesamtausbeute^[12] in zwei Stufen aus dem Bisdien **2**^[13] und dem Bisdienophil **3a**^[14] synthetisiert werden kann^[15], zeigt, daß es möglich ist, kleine Moleküle so zu programmieren, daß sie ohne Reagenskontrolle einheitlich zu größeren, hochgeordneten Molekülen^[16] reagieren. Dreifache Diastereoselektivität^[9, 16] wiederholt sich in den vier Diels-Alder-Reaktionen von je zwei Molekülen **2** und **3a** bei der Bildung von **1**.



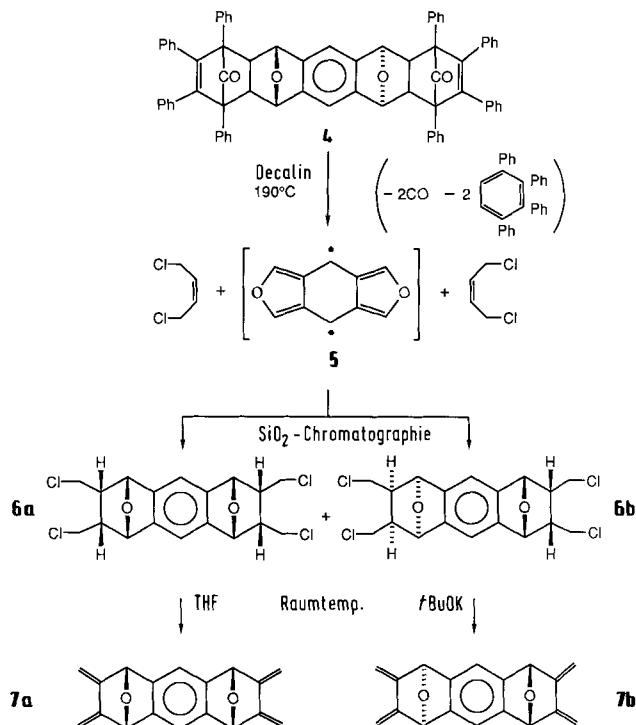
Die nächste Frage war, ob sich dieser hohe Grad an stereoelektronischer Kontrolle auch in Oligomerisierungen – und damit in Polymerisationen – zu acyclischen Produkten, die durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen zustandekommen, verwirklichen läßt. Wir berichten hier über die diastereoselektive Hochdruck-Synthese^[17] der neuen Oligomere **8b** und **9** (Schema 2), die elf bzw. neunzehn lateral anellierte Ringe enthalten, aus dem Bisdien **7a** (Schema 1) und dem

[*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, J. P. Mathias
Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. N. S. Isaacs
Department of Chemistry, The University
Whiteknights, PO Box 224
GB-Reading RG6 2AD (Großbritannien)

Dr. F. H. Kohnke
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica dell' Università di Messina
Salita Sperone 31, I-98166 Messina (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom UK Science and Engineering Research Council und vom britischen Verteidigungsministerium sowie von der Universität von Messina (Italien) gefördert.



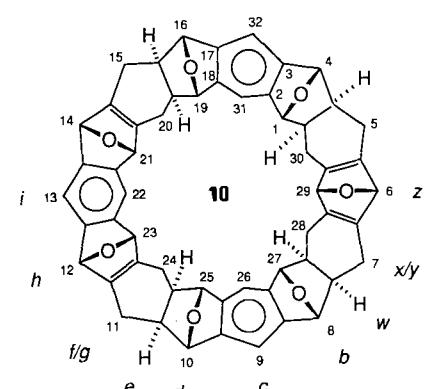
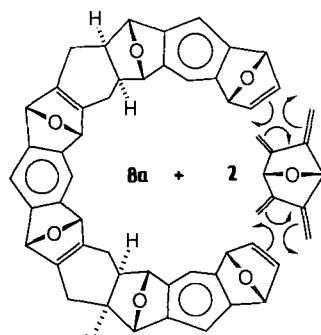
Scheme 1.

Bisdienophil **3a** sowie über die leichte doppelte Diels-Alder-Reaktion von **8b** mit dem Bisdiene **2** zum [14]Cyclacen-Derivat **10** (Schema 3), die überraschend ohne hohen Druck bei der abschließenden intramolekularen Polymakrocyclisierung auskommt.

Wie beschrieben^[18] erhielten wir eine Mischung der *syn*- und *anti*-Tetrachloride **6a** bzw. **6b** (Schema 1) durch Reaktion von *cis*-1,4-Dichlor-2-buten mit dem Benzo[1,2-*c*:4,5-*c*]difuran-Äquivalent **5**, das *in situ* durch Thermolyse von **4** erhalten wurde. **4** seinerseits wurde aus dem *anti*-Isomer **3b** von 1,4:5,8-Diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen^[20] und Tetraphenylcyclon gewonnen. Das Schöne an der Gesamtsynthese ist die Tatsache, daß man das bei der Herstellung^[14, 15] des später benötigten *syn*-Isomers **3a** (siehe Schema 2) mit anfallende **3b** ebenfalls verwenden kann. Aufgrund der Planarität der Zwischenstufe **5** spielt die relative Konfiguration der Epoxy- und Carbonylbrücken von **4** bei der Synthese von **6a** und **6b** keine Rolle^[18]. Diese Verbindungen konnten wir jetzt chromatographisch an SiO_2 trennen und durch Röntgenstrukturanalyse^[19, 20] charakterisieren. Stereospezifische Eliminierungen^[21] an den rei-

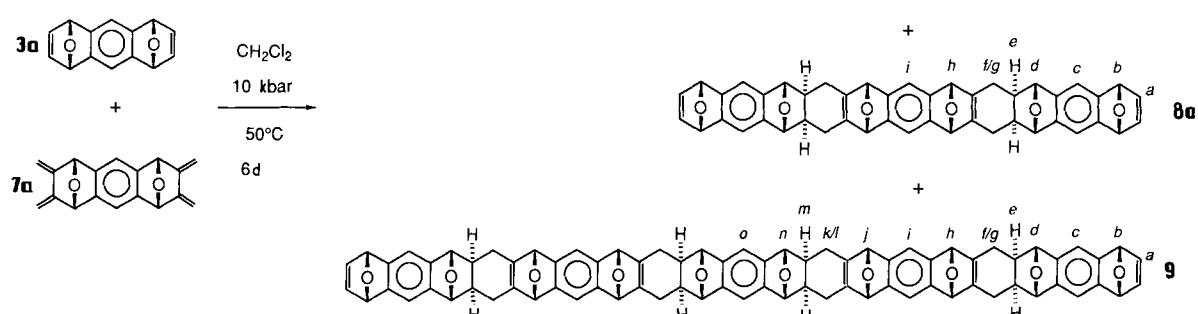
nen Isomeren **6a** und **6b** lieferte die Bisdiene **7a** bzw. **7b** mit *syn*- bzw. *anti*-Konfiguration.

Die Reaktion von zwei Äquivalenten des *syn*-Bisdienophils **3a** mit dem *syn*-Bisdiene **7a** (Schema 2) in Dichlormethan unter hohem Druck lieferte die 2:1- und 3:2-Addukte **8a** bzw. **9** mit all-*syn*-Konfiguration als Hauptprodukte^[22]. Diese all-*syn*-Addukte sind das Ergebnis^[23] dreifach diastereoselektiver Diels-Alder-Reaktionen, bei denen sich Diene und Dienophile ausschließlich *endo* bzw. *exo* nähern. Das all-*syn*-2:1-Addukt **8a** ist durch Spuren^[23] des *syn*-*anti*-2:1-Addukts **8b** verunreinigt, was auf eine Nebenreaktion hinweist, bei der sich sowohl Dien als auch Dienophil *exo* annähern. Dank ihrer bemerkenswerten Löslichkeit in den meisten organischen Solventien konnten **8a**, **8b** und **9** leicht



Scheme 3.

an Kieselgel chromatographisch getrennt werden. Die Strukturen wurden durch Massenspektren (Fast Atom Bombardment-MS), Hochfeld-¹³C- und- ¹H-NMR-Spektren und im Falle von **8a** durch seine Reaktion (Schema 3) mit **2** in To-



Scheme 2.

Tabelle 1. Vergleich der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen (δ -Werte) in CDCl_3 [a] von **1**, **8a**, **8b**, **9** und **10**. Die Positionsangaben finden sich in den jeweiligen Formeln.

^1H [b]	<i>q</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>k/l</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>f/g</i>	<i>e</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>w</i>	<i>x/y</i>	<i>z</i>
8b	6.95 oder 5.56	5.58 oder 7.04	7.06 oder 4.90	4.91 oder 4.90	1.70 ↓ 1.90	2.30 ↓ 2.60	5.32 oder 5.31	7.07	5.31 oder 5.32	2.30 ↓ 2.60	1.70 ↓ 1.90	4.90 oder 4.91	7.04 oder 7.06	5.56 oder 5.58	6.91	—	—	—
	(m,2H)	(m,2H)	(s,2H)	(s,2H)	(m,2H)	(m,4H)	(s,2H)	(s,2H)	(m,4H)	(m,2H)	(s,2H)	(s,2H)	(s,2H)	(s,2H)	(m,2H)			
8a	—	—	—	—	—	—	—	7.08	5.32	2.35 ↓ 2.55	1.78 ↓ 1.82	4.90	7.05	5.59	6.85	—	—	—
								(s,2H)	(s,4H)	(m,8H)	(m,4H)	(s,4H)	(s,4H)	(m,4H)	(m,4H)			
9[c]	—	—	7.08	4.92	1.60 ↓ 1.67	2.35 ↓ 2.55	5.35 oder 5.31	7.05	5.31 oder 5.35	2.35 ↓ 2.55	1.60 ↓ 1.67	4.85	6.98	5.42	6.52	—	—	—
	(s,2H)	(s,4H)	(m,4H)	(m,8H)	(s,4H)	(s,4H)	(s,4H)	(m,8H)	(m,4H)	(s,4H)	(s,4H)	(s,4H)	(m,4H)	(m,4H)				
10	—	—	—	—	—	—	—	7.12	5.31	2.30 ↓ 2.76	1.80 ↓ 1.94	4.87 oder 4.92	6.95	4.92 oder 4.87	—	1.58 ↓ 1.74	2.35 ↓ 2.76	5.04
								(s,2H)	(s,4H)	(m,8H)	(m,4H)	(s,4H)	(s,4H)	(s,4H)		(m,4H)	(m,8H)	(s,2H)
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.98	4.89	—	1.58 ↓ 1.74	2.25 ↓ 2.76	5.08
								(s,4H)	(s,8H)						(m,8H)	(m,16H)	(s,4H)	

[a] Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen; interner Standard: Me_3Si ; Geräte: Bruker AM 250 oder WH 400. [b] In vielen Fällen ist eine sichere Zuordnung nicht möglich, da die δ -Werte zu dicht beieinander liegen. [c] Die Signale für die Protonen in Position *a*, *b* und *c* (halbfett gedruckt) sind gegenüber den entsprechenden Protonen in **8a**, **b** hochfeldverschoben.

luol unter Rückfluß ohne hohen Druck zum [14]Cyclacen-Derivat **10**^[24] charakterisiert.

In den hochauflösten, breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die all-*syn*-Addukte **8a** und **9**, übereinstimmend mit ihren C_{2v} -Symmetrien, zwölf bzw. zwanzig Signale. In Einklang mit der niedrigeren C_s -Symmetrie gibt das *syn-anti*-2:1-Addukt **8b** 23 Signale. Die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen (Tabelle 1) machen die strukturellen Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen den Verbindungen **8a**, **8b**, **9**, **10** und **1** deutlich. Die Zuordnung der *endo*-Konfigurationen zu allen Protonen an den Verknüpfungsstellen der Ringe (*e* und *m*) geschieht aufgrund der sehr kleinen Kopplungskonstanten^[1, 13] mit den vicinalen Wasserstoffatomen (*d* bzw. *n*) der benachbarten Brückenköpfe. Am auffälligsten ist die Tatsache, daß die Signale der Protonen *a*, *b* und *c* von **9** bei viel tieferem Feld ($\Delta\delta \approx 0.36$, 0.16 bzw. 0.07) erscheinen als die der entsprechenden Protonen von **8a** und **8b**. Wir nehmen an, daß das 3:2-Addukt **9** mit all-*syn*-Konfiguration „eingerollt“ ist, so daß sich die sechs-gliedrigen Ringe an den Enden der Oligomerkette einander stark nähern. Eine Cyclisierung von **8a** mit dem Bisdien **7a** zu einem [16]Cyclacen-Derivat gelang trotz vieler Versuche nicht. Erfolgreich war hingegen die Reaktion von **8a** mit dem kleineren Bisdien **2**, die in siedendem Toluol **10** in 76% (!) Ausbeute ergab (Schema 3). Insbesondere die allerletzte, *intramolekulare* Diels-Alder-Reaktion muß stereo-elektronisch bevorzugt ablaufen, d.h. die Reaktion ist enthalpisch und entropisch begünstigt.

Sterisch einheitlich verlaufende Oligomerisierungen – und damit Polymerisationen – durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen können durch Verwendung von „intelligenten“ Monomeren wahlweise acyclische oder cyclische Produkte liefern^[25]. Die hohen Ausbeuten und Diastereoselektivitäten der Synthesen von **1**, **8a**, **8b**, **9** und **10** sind offensichtlich

durch die *Strukturen der Substrate und/oder der Produkte bedingt*^[26]. Es existieren inhärent einfache Wege, um scheinbar komplexe nicht-natürliche Verbindungen^[27] aus geeigneten Substraten herzustellen, ohne daß dazu Reagenskontrolle oder Katalyse notwendig wäre. Soll man es „strukturgerechte Synthese“ nennen?^[28].

Experimentelles

8a/8b/9: Reaktion (10 kbar, 50–55 °C, 6 d) von **3a** (1.67 g, 7.97 mmol) mit **7a** (1.04 g, 3.98 mmol) in CH_2Cl_2 (45 mL) ergab nach Chromatographie (SiO_2 , CHCl_3 /MeOH) in der Reihenfolge der Elution **8b** (40 mg, 1.5%) als weißen Feststoff [*m/z* (FAB-MS) 682 für M^{\oplus} und 705 für $[M + \text{Na}]^{\oplus}$; ^1H -NMR: siehe Tabelle 1; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.4$, 26.5, 40.3, 40.4, 82.2, 82.3, 84.6, 84.7, 86.7, 86.8, 111.9, 112.2, 112.3, 143.1, 143.4, 143.7, 147.9, 148.0, 148.2, 148.6, 148.9, 148.9, **8a** (696 mg, 25%) [$\text{Fp} > 140^{\circ}\text{C}$ (zers.)], *m/z* (FAB-MS) 682 für M^{\oplus} und 705 für $[M + \text{Na}]^{\oplus}$; ^1H -NMR: siehe Tabelle 1; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.5$, 40.4, 82.3, 84.6, 86.7, 111.9, 112.3, 143.3, 143.5, 147.9, 148.3, 148.7] und **9** (48 mg, 2%) als weißen Feststoff [*m/z* (FAB-MS) 1154 für M^{\oplus} und 1177 für $[M + \text{Na}]^{\oplus}$; *m/z* (Negativionen-FAB-MS) 1153 für $[M - \text{H}]^{\ominus}$; ^1H -NMR: siehe Tabelle 1; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.7$, 26.7, 38.1, 41.9, 82.1, 84.8, 86.1, 88.4, 110.4, 111.9, 112.3, 143.2, 143.6, 145.3, 146.7, 147.6, 148.1, 148.5, 149.4].

10: 2 (13 mg, 0.09 mmol) und **8a** (55 mg, 0.08 mmol) wurden unter Rückfluß in Toluol (60 mL) zum Sieden erhitzt (17 h) und lieferten nach Chromatographie (SiO_2 , CHCl_3 /MeOH) **10** (51 mg, 76%) als weißen Feststoff, [*m/z* (FAB-MS) 829 für $[M + \text{H}]^{\oplus}$; ^1H -NMR: siehe Tabelle 1; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.3$, 27.3, 40.5, 42.8, 84.3, 85.3, 86.0, 86.4, 110.3, 112.2, 144.5, 144.7, 148.1, 148.4, 151.2].

Eingegangen am 28. März 1989 [Z 3256]

[1] J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3631, 4833 zit. Lit.

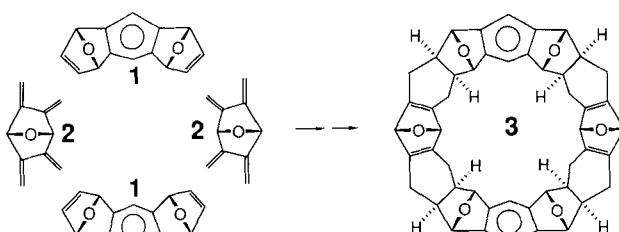
[2] a) Zu Vermutungen über die Leitfähigkeit von Polyacenen siehe S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 7235; b) zur Verwendung von Polyacenchinonen in geordneten Monoschichten siehe P. W. Kenny, L. L. Miller, S. F. Rak, T. H. Jozekia, W. C. Christophel, J.-H. Kim, R. A. Uphaus, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4445.

- [3] F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 1103; *Adv. Mater.* 1989, 275.
- [4] T. Chiba, P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4327; P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 84, zit. Lit.
- [5] Für weitere Synthesen von Polyacenenen und ihren Derivaten siehe W. H. Mills, M. Mills, *J. Chem. Soc.* 1912, 2194; M. P. Satchell, B. E. Stacey, *J. Chem. Soc. (C)* 1971, 268, 269.
- [6] W. J. Bailey, J. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 73; W. J. Bailey, C.-W. Liao, *ibid.* 77 (1955) 992; W. J. Bailey, E. J. Detter, J. Economy, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3479.
- [7] R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 273.
- [8] H. Hart, C. Lai, G. C. Nwokogu, S. Shamoulian, *Tetrahedron* 43 (1987) 5203.
- [9] J. F. Stoddart, *Nature* 334 (1988) 10; *Chem. Ber.* 24 (1988) 1203.
- [10] L. Milgrom, *New Scientist* Nr. 1641 (3. Dez. 1988) 61.
- [11] Zusätzlich zu den 16 Chiralitätszentren hat **1** noch vier Pseudochiralitätszentren an C-6, 12, 19, 25. Der systematische Name dieser Kohnken [9] genannten Verbindung sollte gegenüber dem in der Originalmitteilung (P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 100 (1988) 981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 966) zu *rel*-(1R,4S,4aS,6r,7aR,8R,10S,10aS,12r,13aR,14R,17S,19r,20aR,21R,23S,23aS,25r,26aR)-1,4:6,25:8,23:10,21:12,19:14,17-Hexaeoxy-1,4,4a,5,6,7,7a,8,10,10a,11,12,13,13a,14,17,17a,18,19,20,20a,21,23,23a,24,25,26,26a-octacosahydro-2,16:3,15-dimethanoundecacene geändert werden.
- [12] Diese Ausbeute sollte besser als *Umsatz* bezeichnet werden, da im abschließenden Hochdruckschritt [15] **1** neben viel Ausgangsmaterial erhalten wird.
- [13] P. Vogel, A. Florey, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 200; C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *ibid.* 63 (1980) 1149; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. C44* (1988) 736.
- [14] H. Hart, N. Raja, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4357; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. C44* (1988) 738, 742.
- [15] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 99 (1987) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 892.
- [16] P. Ellwood, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, F. H. Kohnke, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 97 (1988) 669.
- [17] N. S. Isaacs, A. V. George, *Chem. Br.* 23 (1987) 47.
- [18] J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* 55 (1988) 1341 und Fußnoten sowie zit. Lit. [6–12].
- [19] F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [20] In den ¹H-NMR-Spektren von **6a** und **6b** zeigen die Brückenkopf- und *exo*-Methinprotonen vicinale Kopplungskonstanten von ca. 4 Hz. Damit haben die Chlormethylgruppen *endo*-Konfiguration.
- [21] F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Watts, D. J. Williams, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [22] Die systematischen Namen von **8a** und **9** sind *rel*-(1R,4S,6R,6aR,8S,10R,11aS,12S,14R,17S,19S,19aR,21S,23R,24aS,25S)-1,4:6,25:8,23:10,21:12,19:14,17-Hexaeoxy-1,4,6,6a,7,8,10,11,11a,12,14,17,19,19a,20,21,23,24a,25-icosahydroundecacene bzw. *rel*-(1R,4S,6R,6aR,8S,10R,11aS,12S,14R,14aR,16S,18R,19aS,20S,22R,25S,27R,27aR,29S,31R,32aS,33S,35R,35aR,37S,39R,40aR,41S)-1,4:6,41:8,39:10,37:12,35:14,33:16,31:18,29:20,27:22,25-Decaepoxy-1,4,6,6a,7,8,10,11,11a,12,14,14a,15,16,18,19,19a,20,22,25,27,27a,28,29,31,32,32a,33,35,35a,36,37,39,40,40a,41-hexatriacontahydrononadecacene. Der systematische Name von **8b** stimmt mit dem von **8a** überein, jedoch wird der Konfigurationsdescriptor ersetzt durch *rel*-(1R,4S,6R,6aR,8S,10R,11aR,12R,14S,17R,19S,19aS,21S,23R,24aS,25S).
- [23] Die 2:1- und 3:2-Addukte enthalten 16 bzw. 28 Chiralitätszentren und können in 10 bzw. 136 diastereomeren Konfigurationen auftreten. Durch analytische HPLC an einer 5 μ -Hypersil-Silicagel-Kartuschenkolonne wurde mit 2% Methanol in Dichlormethan als Eluens das Verhältnis **8a**:**8b** in der Reaktionsmischung aus der Hochdruckreaktion zu 16:1 bestimmt. Wir danken Herrn I. Staton für dieses Ergebnis.
- [24] Dersystematische Name für **10** ist *rel*-(1R,4S,4aS,6r,7aR,8R,10S,10aS,12R,14S,15aR,16R,19S,19aS,21R,23S,24aR,25R,27S,27aS,29r,30aR)-1,4:6,29:8,27:10,25:12,23:14,21:16,19-Heptaepoxy-1,4,4a,5,6,7,7a,8,10,10a,11,12,14,15,15a,16,19,19a,20,21,23,24,24a,25,27,27a,28,29,30,30a-triatacontahydro-2,18:3,17-dimethanotridecacene. Zu den 20 Chiralitätszentren von **10** kommen noch zwei Pseudochiralitätszentren an C-6 und C-29.
- [25] „Small molecules evolve into bigger ones by eating smaller ones, although it is not always clear which is the eater and which the eaten. Little molecules eat by impact, and what emerges from their collisions is sometimes a bigger molecule . . . complex molecules emerge from simpler ones inhabiting planets; and so the specification could be simplified still further. That simplification can itself be simplified, for if you merely specify the elements, and perhaps some other things, sooner or later there will be elephants.“ Auszug aus P. W. Atkins: *The Creation*. Freeman, Oxford 1981, S. 3 und 4. Eine kürzlich erschienene, anregende Analyse der Topologien komplexer organischer Moleküle im Lichte periodischer Minimalflächen findet sich in Z. Blum, S. Lidin, *Acta Chem. Scand.* B42 (1988) 332.
- [26] Obschon die Stereoselektivitäten von Diels-Alder-Reaktionen von bicyclischen Dienen und bicyclischen Dienophilen bereits breit diskutiert wurden [insbesondere von K. N. Houk (S. 1), L. A. Paquette (S. 41), R. Gleiter und M. C. Böhm (S. 105) und P. Vogel (S. 147) in W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems containing π -Electrons*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL, USA 1983], so ist bei den hier vorgestellten Beispielen doch nicht klar, welche Art der Kontrolle – kinetische und/oder thermodynamische – bei nahen (*endo* oder *exo*) und entfernten (*syn* oder *anti*) Aspekten dieser dreifach diastereoselektiven Cycloadditionen überwiegt.
- [27] Das Konzept der *strukturgerechten Synthese* ist in der Naturstoffsynthese bestens bekannt. In einer Analyse der spezifischen Strukturelemente von Vitamin B₁₂ schreibt A. Eschenmoser / *Angew. Chem.* 100 (1988) 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5 „Alle diese zunächst komplex erscheinenden Strukturelemente erweisen sich unter strukturgerechten Voraussetzungen in überraschendem Ausmaß als selbstkonstituierend, das heißt, sie benötigen zu ihrer Bildung ein im Hinblick auf ihre Komplexität und Spezifität erstaunlich geringes Maß an externer Instruktion.“ Siehe auch G. Kansder, G. Bold, R. Lattmann, C. Lehmann, T. Früh, Y.-B. Xiang, K. Inomata, H.-P. Buser, J. Schreiber, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1115. Wir weisen daraufhin, daß wir mit der Übernahme des Konzepts der *strukturgerechten Synthese* auf nicht-natürliche Produkte die Aufmerksamkeit auf die Tatsache lenken wollen, daß sich die Synthese komplexer neuer Verbindungen ohne komplizierte Reagenzien oder exotische Katalysatoren bewerkstelligen läßt. Wichtig sind nur die Strukturen der Edukte und/oder der Produkte. Eine jüngst publizierte Serie von Zuschriften zur Synthese von Dodecahedran-Derivaten von Prinzbach et al. demonstriert elegant, worum es geht: G. Lutz, D. Hunkler, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 298 und vier folgende Zuschriften.
- [28] Wir danken Prof. Dr. R. W. Saalfrank (Universität Erlangen–Nürnberg) für Diskussionen zum Gebrauch des Ausdrucks „strukturgerechte Synthese“.

Trinacren – das Produkt einer strukturgerechten Synthese **

Von Peter R. Ashton, Neil S. Isaacs, Franz H. Kohnke, Guglielmo Stagno d'Alcontres und J. Fraser Stoddart *

Die makropolycyclische „Gürtel“-Verbindung **Kohnken 3** läßt sich stereoselektiv^[1] durch zwei aufeinanderfolgende Diels-Alder-Reaktionen aus dem leicht zugänglichen Bisdienophil **1**^[2] und dem Bisdien **2**^[3] herstellen (Schema 1). Wir nahmen daher an^[4], daß auch Käfigverbindungen mit Faß-Struktur aus **2** und Bausteinen mit drei oder mehr starren, passend ausgerichteten Dienophilen zugänglich sein müßten. Wir berichten hier über die stereoselektive Synthese^[5] (Sche-



Schema 1. Synthesestrategie für **3**.

[*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton
Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. N. S. Isaacs

Department of Chemistry, The University
Whiteknights, PO Box 224
GB-Reading RG6 2AD (Großbritannien)

Prof. G. Stagno d'Alcontres, Dr. F. H. Kohnke

Dipartimento di Chimica Organica e Biologica dell' Università di Messina
Salita Sperone 31, I-95166 Messina (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von den UK Agricultural and Food und Engineering Research Councils sowie von der Universität von Messina (Italien) gefördert.