

- [2] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765.
- [3] T. Wettling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 758.
- [4] H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 813.
- [5] M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Feher, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 339–341.
- [6] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164–1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1143–1145.
- [7] R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, M. Baudler, G. Scholz, T. Wettling, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 757–760.
- [8]  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = -29.1$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +257.4$ [1].
- [9] Kristallstrukturanalysen (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, monochromatische  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Vollmatrix-Verfeinerung: **4** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{FeO}_4\text{P}_4$ ,  $M = 512.4$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ (Nr. 11),  $a = 10.101(2)$ ,  $b = 13.442(2)$ ,  $c = 10.581(1)$  Å;  $\beta = 105.09(1)^\circ$ ;  $V = 1378.1$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.361$  g cm $^{-3}$ ;  $\mu = 8.0$  cm $^{-1}$ ;  $Z = 2$ ; 2842 Reflexe in einer Halbkugel vermessen, von denen 2349 mit  $I > 2\sigma(I)$  beobachtet wurden,  $2.0 < \theta < 25.0$ ; 219 Variable;  $R = 0.0537$ ;  $R_w = [\sum w\Delta^2 F / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.0649$ ; maximales Shift/Error-Verhältnis 1.18. **8** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{P}_4\text{Se}_3$ ,  $M = 637.3$ ): orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ (Nr. 19),  $a = 11.270(2)$ ,  $b = 21.882(3)$ ,  $c = 10.791(2)$  Å;  $V = 2661.2$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.591$  g cm $^{-3}$ ;  $\mu = 43.5$  cm $^{-1}$ ;  $Z = 4$ ; 2933 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 2196 mit  $I > 2\sigma(I)$  in der Verfeinerung berücksichtigt wurden; 25 Reflexe im Bereich  $2.0 < \theta < 25.0^\circ$  dienen zur Bestimmung der Elementarzelle. Anzahl der Parameter 292;  $R = 0.0621$ ;  $R_w = [\sum w\Delta^2 F / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.0519$ ; maximales Shift/Error-Verhältnis 0.701. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56059, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3889–3890.
- [11] Die Abwinkelung der äquatorialen CO-Gruppen am Eisen hat wahrscheinlich die gleiche Ursache: Fe-C41-O3 ( $\equiv$  Fe-C41'-O3') 174.0(4), Fe-C43-O2 173.7(6)°; der Winkel Fe-C42-O1 ist erwartungsgemäß 179.9(0)°.
- [12] Doppelte [4+1]-Cycloaddition geht auch Azodicarbonsäure-diethylester mit **2** ein; die O=C=N=N-Einheit des letzteren reagiert dabei als Hetero-1,3-dien: Blaßgelbe Kristalle, Fp = 189 °C (Zers.);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 47.4$  (m, 2 Gerüst-C), 68.5 (m, 2 Gerüst-C);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -10.3$  (s. breit, 2P), -6.7 (s, 2P).
- [13] Das elektrophilere *p*-Tosylazid addiert bereits bei Raumtemperatur zum Monotriazen [farblose Kristalle, Fp = 187 °C (Zers.)]. In  $\text{CDCl}_3$  bei gleicher Temperatur zerfällt es langsam unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung zum *p*-Tosyliminotetraphosphacuban [farblose Kristalle, Fp = 211 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 37.4$  (1P), 141.2 (3P)].
- [14] Über die Reaktion von **2** mit Schwefel (in Gegenwart von Triethylamin), mit der je nach Stöchiometrie ein bis vier Thioxogruppen eingeführt werden können, berichten wir an anderer Stelle.

## Effiziente Synthese makrocyclischer Kohlenwasserstoffe mit Durchmessern im Nanometerbereich\*\*

Von Jeffrey S. Moore\* und Jinshan Zhang

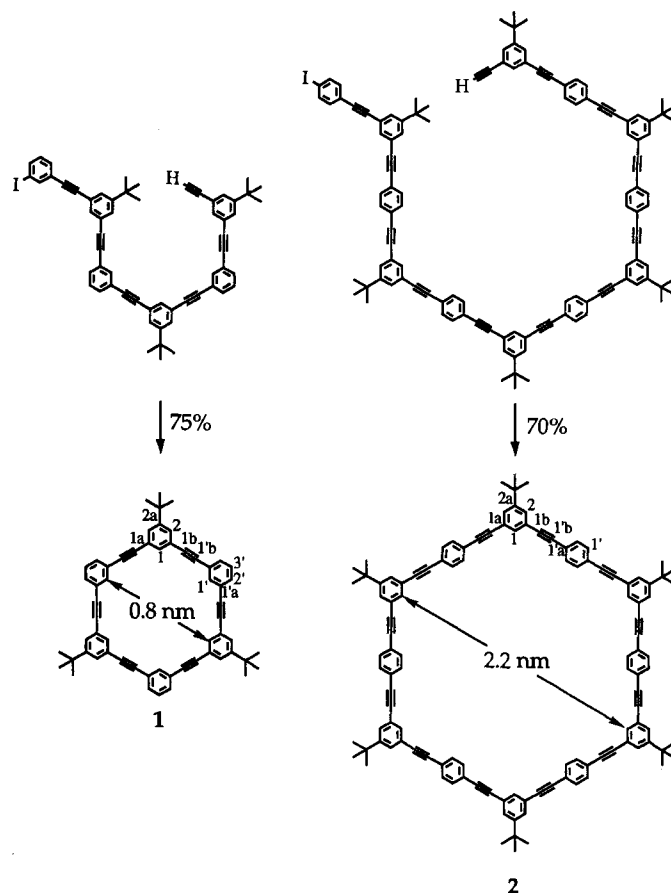
Makrocyclen mit bestimmten Strukturmerkmalen<sup>[1]</sup> erregen schon seit längerem die Aufmerksamkeit von Arbeitsgruppen, die sich insbesondere mit molekularer Erkennung und selektiver Komplexierung beschäftigen<sup>[2]</sup>. Wir interessieren uns für diese Verbindungen als große molekulare Bausteine<sup>[3]</sup>, da diese neue Materialien nach dem Baukastenprinzip aufbauen können. Starre Toroide (ringförmige Moleküle) aus monomeren Phenylacetyleneinheiten eignen sich für diesen Zweck ideal, da sowohl die Stellung als auch die Orientierung der Substituenten (*endo* oder *exo*) genau festgelegt sind. Wir berichten hier über die effiziente Synthe-

[\*] Prof. J. S. Moore, J. Zhang  
The Willard H. Dow Laboratories, The University of Michigan  
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

[\*\*] Nanoarchitekturen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. J. S. M. dankt außerdem der 3M Company (nontenured faculty awards program) für ihre Unterstützung. Wir danken Herrn Prof. Steven Dierker für anregende Diskussionen in bezug auf diese Arbeit. - 1. Mitteilung: [5].

se sehr großer makrocyclischer Kohlenwasserstoffe, die Innendurchmesser bis 22 Å haben.

Bei der hier vorgestellten Synthese werden  $\alpha,\omega$ -unsymmetrisch difunktionalisierte Phenylacetyleneinheiten zu einem Makrocyclen verknüpft<sup>[4]</sup>, wobei wir kürzlich eine effiziente Herstellung dieser Phenylacetylenoligomere beschrieben, die eine exakte Kontrolle der Kettenlänge, der Reihenfolge der Monomere und der endständigen Funktionalisierung ermöglicht<sup>[5]</sup>. Die Cyclisierung der Oligomere erfolgt durch eine intramolekulare Palladium-katalysierte Kupplung<sup>[6]</sup>, bei der die Oligomere langsam zu einer aktiven Lösung des Katalysators gegeben werden. Wie in Schema 1 gezeigt, werden bei diesen Cyclisierungen jeweils nur die Produkte **1** und **2** mit sechs bzw. zwölf Areneinheiten in hoher Ausbeute (75% bzw. 70%) erhalten. Die *tert*-Butylgruppen



Schema 1. Synthese makrocyclischer Kohlenwasserstoffe mit Innendurchmessern im Nanometerbereich. Reaktionsbedingungen:  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CuI}$ , Triethylamin, 70 °C.

sind für die ausreichende Löslichkeit erforderlich. Molekülmodelle zeigen, daß der Innendurchmesser (von Wasserstoff zu Wasserstoff) von **1** 8.4 Å beträgt, der von **2** etwas mehr als 22 Å. Daß nur die großen Ringsysteme **1** und **2** mit hoher Ausbeute gebildet werden, läßt sich wahrscheinlich auf die Vororientierung der starren<sup>[7]</sup>  $\alpha,\omega$ -difunktionalisierten Einheiten vor der eigentlichen Cyclisierungsreaktion zurückführen.

Werden Verbindungen mit großen cyclischen Strukturen aus vororientierten Bausteinen synthetisiert, hat das eine Reihe von Vorteilen gegenüber der geläufigeren Synthesemethode von Makrocyclen, bei der die Oligomerisierung und Cyclisierung in einer Eintopfreaktion ablaufen. Die Eintopfreaktion führt zwar prinzipiell in einer Stufe zum Produkt, hat aber den Nachteil, daß die Ausbeute sehr stark von der

Ringgröße abhängt<sup>[4b]</sup>. So erhält man beispielsweise die Ausgangsverbindung von **1** in der einstufigen Synthese nur mit 4.6% Ausbeute<sup>[1b]</sup>. Bei der hier beschriebenen Methode ist die Gesamtausbeute an **1** einschließlich der Herstellung der Synthesebausteine um nahezu eine Größenordnung höher. Zudem liefert die Eintopfreaktion nur Produkte mit bestimmten Strukturmerkmalen. So lassen sich nur cyclische Systeme, die aus einem einzigen Monomertyp bestehen, leicht realisieren. Der ringförmige Kohlenwasserstoff **2** konnte daher nicht in einem Schritt hergestellt werden, sondern erst nach Synthese eines *meta-para*-verknüpften Dimers. Aus demselben Grund ist die gezielte Funktionalisierung von Makrocyclen in einer Eintopfreaktion nicht leicht. Die Cyclisierung von funktionalisierten Synthesebausteinen führt jedoch zu Ringen, in denen die funktionellen Gruppen entsprechend der Reihenfolge der Monomere angeordnet sind, wie die alternierenden *tert*-Butylgruppen in **1** zeigen. Kürzlich konnten wir auch zeigen, daß große dreidimensionale Käfigverbindungen durch doppelte Cyclisierung verzweigter Bausteine in hohen Ausbeuten zugänglich sind<sup>[8]</sup>, was im Eintopfverfahren sicherlich nicht möglich ist.

Die hier beschriebenen Cyclisierungen, in Verbindung mit unserer Synthese der Phenylacetylenbausteine, eröffnen weitreichende Möglichkeiten zur Herstellung großer, definierter organischer Strukturen. Die geometrisch möglichen Strukturen, die durch Cyclisierung verschiedener Phenylacetylenmonomere erhalten werden können (Verbindung über 60-, 120- und 180°-Winkel), sind im Prinzip alle aus einem trigonalen Gitter konstruierbaren Ausschnitte. Tabelle 1 zeigt die Zahl der möglichen planaren cyclischen Geometrien, die aus Bausteinen mit drei bis zehn Phenylacetyleneinheiten erhalten werden können<sup>[9]</sup>. Diese Molekülgerüste sollten für die Konstruktion von neuen Mesogenen, von Bausteinen für sich selbstorganisierende Monoschichten oder von am Reißbrett entworfenen organischen Kristallen nützlich sein.

Tabelle 1. Beziehung zwischen den zu verknüpfenden Monomereinheiten und der resultierenden Struktur.

Anzahl an Monomereinheiten[a]	3	4	5	6	7	8	9	10
Anzahl der möglichen cyclischen Geometrien[b]	1	1	1	4	5	16	37	120

[a] Als Monomere wurden *ortho*-, *meta*- und *para*-Phenylacetylene verwendet.

[b] Definiert als ein „geschlossener Weg“ in einem zweidimensionalen trigonalen Gitter.

### Experimentelles

**2:** Ein mit einem Septum verschlossener Kolben, in dem [Pd(dba)<sub>2</sub>] (dba = Dibenzylidenaceton) [10] (0.15 g, 0.26 mmol), Triphenylphosphan (0.41 g, 1.56 mmol) und Kupfer(I)-iodid (0.05 g, 0.26 mmol) vorgelegt wurden, wurde evakuiert und anschließend mit Stickstoff geflutet. Nach Zugabe von 75 mL wasserfreiem Triethylamin (TEA) wurde die Lösung auf 70 °C erhitzt. Das  $\alpha$ -Iod- $\omega$ -ethinyl-Dodecamer (0.50 g, 3.0 mmol) wurde in einer Mischung aus 25 mL Triethylamin und 25 mL Benzol aufgenommen und mit einer Pumpe (Fluß = 2.5 mL h<sup>-1</sup>) zu dem Katalysator gespritzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung weitere 5 h bei 90 °C gerührt und dann mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt. Die Lösung wurde mit 1N wäßriger HCl-Lösung, gesättigter NaCl-Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Flash-Chromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt. Zweimalige Kristallisation (1. MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2. Toluol) ergab **2** als farblosen kristallinen Feststoff in 70% (0.324 g) Ausbeute.

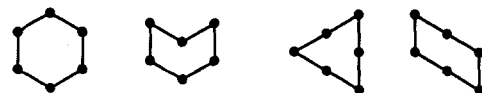
Charakteristische Daten für **2**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 7.84 (t,  $J$  = 1.3 Hz, 1H, H-C1), 7.67 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 2H, H-C2), 7.42 (s, 4H, H-C1'), 1.10 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 151.8 (C2a), 132.4 (C1), 131.6 (C1'), 128.7 (C2), 123.1 (C1a und C1'a), 91.0 (C≡C), 89.2 (C≡C), 34.7 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-, 31.2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-; MS (FAB)  $m/z$  1539 [(M + H)<sup>+</sup>]; korrekte Elementaranalyse.

Charakteristische Daten für **1**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 8.09 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, H-C1'), 7.98 (t,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, H-C1), 7.70 (d,  $J$  = 1.4 Hz,

1H, H-C2), 7.42 (dd,  $J$  = 1.6, 7.9 Hz, 2H, H-C2'), 6.86 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, H-C3'), 1.10 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 151.7 (C2a), 135.3 (C1'), 132.4 (C1), 131.0 (C2'), 128.6 (C2), 128.4 (C3'), 123.6 (C1'a), 123.1 (C1a), 89.8 (C≡C), 88.6 (C≡C), 34.8 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-, 31.1 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-; hochauflösendes MS (70 eV, EI)  $m/z$  C<sub>60</sub>H<sub>48</sub>: ber. 768.3756, gef. 768.3774; korrekte Elementaranalyse. Die Kristalle von **1** lieferten kein interpretierbares Beugungsmuster.

Eingegangen am 5. Februar 1992 [Z 5168]

- [1] Beispiele makrocyclischer Kohlenwasserstoffe finden sich in: a) Annulene: I. D. Campbell, G. Eglinton, W. Henderson, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 87–89; b) H. A. Staab, K. Neunhoeffer, *Synthesis* **1974**, 424; c) Coronaphene: F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 372–374; d) F. Vögtle, K. Kadei, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 903–907; e) K. Kadei, F. Vögtle, *ibid.* **1991**, *124*, 909–913; f) Cycline: A. de Meijere, F. Jaekel, A. Simon, H. Borrmann, J. Köhler, D. Johnels, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3935–3941.
- [2] Beispielsweise: a) T. W. Bell, F. Guzzo, M. G. B. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3115–3122; b) T. W. Bell, A. Firestone, *ibid.* **1986**, *108*, 8109–8111; c) R. C. Helgeson, J.-P. Mazaleyrat, D. J. Cram, *ibid.* **1981**, *103*, 3929–3931; d) G. R. Newkome, H.-W. Lee, *ibid.* **1983**, *105*, 5956–5957; e) J. L. Toner, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2707–2710; f) J. E. B. Ransohoff, H. A. Staab, *ibid.* **1985**, *26*, 6179–6182; g) M. Dobler, M. Dumic, M. Egli, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 793–795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 792–794.
- [3] Eine Struktureinheit mit einer Größe im Nanometerbereich wurde kürzlich beschrieben: T. H. Webb, C. S. Wilcox, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 363–365.
- [4] Allgemeines zur Makrocyclisierung a) L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 1–86; b) L. Mandolini *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 1–110.
- [5] J. Zhang, J. S. Moore, Z. Xu, R. Aguirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2273–2274.
- [6] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470; b) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253–257; c) H. A. Dieck, R. F. Heck, *ibid.* **1975**, *93*, 259–263.
- [7] Vorteile starrer Struktureinheiten in der Synthese von großen Ringen werden in [4a] diskutiert.
- [8] Z. Wu, J. S. Moore, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Die Anzahl der planaren cyclischen Geometrien, die sich von Sequenzen aus *ortho*-, *meta*- und *para*-Phenylacetylenmonomeren ableiten, wurde mit Hilfe der Kombinatorik ermittelt. Man erhielt die Ausschnitte, indem man systematisch ein zweidimensionales, trigonales Gitter mit  $n$  Schritten durchwanderte. Unten sind als Beispiel die vier Isomere dargestellt, die man aus Sequenzen von sechs monomeren Einheiten erhält.



[10] M. F. Rettig, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 134–137.

### Synthese von C-Glycopeptiden durch radikalische Addition von Glycosylbromiden an Dehydroalaninderivate\*\*

Von Horst Kessler\*, Valentin Wittmann, Matthias Köck und Matthias Kottenhahn

Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet

Glycoproteine sind in lebenden Organismen weit verbreitet, und ihr Kohlenhydratteil spielt eine fundamentale Rolle bei vielen Prozessen der molekularen Erkennung<sup>[1, 2]</sup>. Die Oligosaccharidseitenkette beeinflusst die Konformation und

[\*] Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. V. Wittmann, Dipl.-Chem. M. Köck, Dr. M. Kottenhahn  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. V. W., M. K. und M. K. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.