

Fullerenmodellverbindungen: von schalenförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und cyclophanartigen Käfigmolekülen

Rüdiger Faust*

Trotz des nicht abebbenden Stroms von Berichten über die faszinierende Chemie des Buckminsterfullerens C_{60} ^[1, 2] ist die klassische Totalsynthese dieses sphärischen, molekularen Kohlenstoffallotrops nach wie vor eine große intellektuelle und präparative Herausforderung^[3]. Es verwundert daher nicht, daß wegen der gekrümmten „aromatischen“ Oberfläche der Fullerene und des von ihnen umschlossenen Hohlraums auch die Untersuchung geeigneter Modellverbindungen angeregt wurde, die sowohl als eigenständige Substanzklasse von Interesse sind, als auch als nützliche Ausgangsverbindungen für eine flexible Synthese der Kohlenstoffkugeln dienen können. Zu den aussichtsreichen Kandidaten gehören schalenförmige aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Käfigverbindungen mit Cyclophangrundgerüst. Einige der kürzlich erzielten Fortschritte auf diesen Gebieten seien im folgenden kurz herausgestellt.

Corannulene **1**^[4], der Archetyp der schalenförmigen, aromatischen Kohlenwasserstoffe (Abb. 1), wurde noch in der Prä-Ful-

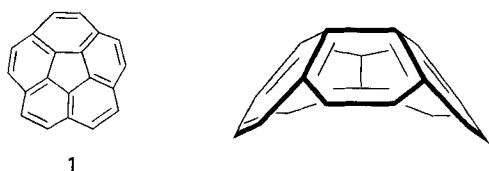
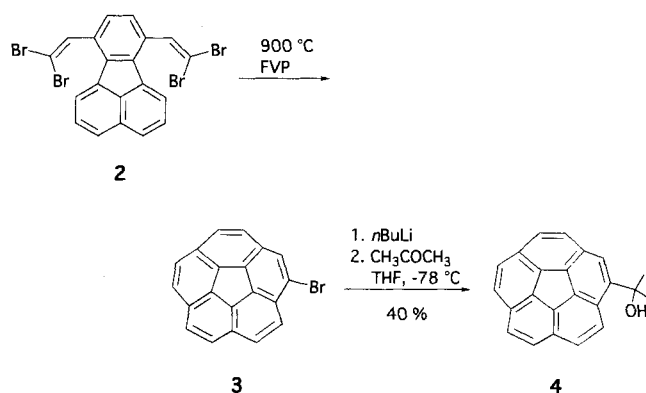


Abb. 1. Corannulene **1**, der archetypische schalenförmige, aromatische Kohlenwasserstoff.

leren-Ära vor fast dreißig Jahren von Barth und Lawton in einer aufwendigen, siebzehnstufigen Synthese hergestellt. Erst 1991 konnten Scott und Mitarbeiter^[5] auf diesen Meilenstein der Polycyclen-Synthese aufbauen: Sie beschrieben einen bequemen, pyrolytischen Zugang zu **1** ausgehend von einfachen Fluoranthren-Vorstufen^[6]. Dieser Syntheseweg ist nicht nur kurz und effizient, sondern auch äußerst vielseitig und konnte leicht modifiziert werden, um zu Derivaten von **1** zu gelangen. So wurde das aus Acenaphthenchinon und Acetondicarbonsäuredimethylester hergestellte 7,10-Bis(2,2-dibromvinyl)fluoranthren **2** pyrolytisch zu Bromcorannulene **3** in akzeptablen, aber variablen Ausbeuten von etwa 29% umgesetzt (Schema 1). Als Neben-



Schema 1. Synthese des Corannulens **3** durch Blitzvakuumpyrolyse (FVP) und dessen Umsetzung zu **4**.

produkte fallen dabei **1** und 1,6-Dibromcorannulene an^[7]. Die Reaktion des lithiierten Derivats von **3** mit Aceton liefert racemisches 2-Corannulenyl-2-propanol **4**, dessen diastereotopie Methylgruppen als Sonde zur Bestimmung des Gleichgewichts des Schaleninversionsprozesses durch dynamische NMR-Spektroskopie dienen. Recht bemerkenswert für das zunächst intuitiv als starr anzusehende, aus trigonalen Kohlenstoffzentren bestehende Grundgerüst von **1** ist der Befund, daß die Schaleninversion von **4** eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 10.2 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei -64°C aufweist. Dies bedeutet, daß das schalenförmige Corannulene bei Raumtemperatur mehr als 200 000mal pro Sekunde invertiert! Eine noch größere Flexibilität wurde bei den 1,2-Dihydro- und 1,2,5,6-Tetrahydrocorannulenen mit ΔG^\ddagger -Werten von 8.5 ± 0.5 bzw. $6-7 \text{ kcal mol}^{-1}$ nachgewiesen^[6, 8].

Der erste Metallkomplex des Corannulens wurde durch dessen Reaktion mit Lithium im Überschuß in $[D_8]\text{THF}$ erhalten^[8]. In Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen reagiert **1** langsam zu einem stabilen, diamagnetischen Tetraanion, in dem die negativen Ladungen auf die inneren und auf die peripheren Kohlenstoffatome verteilt sind. Es ist daher plausibel, 1^{4-} elektronisch als aromatisches Cyclopentadienyl-Anion zu beschreiben, das von einem aromatischen 18π -Elektronen-[15]Annulen-Triplett umgeben ist. Erste Hinweise auf supramolekulare Phänomene in den Lösungen der Corannulen-Tetraanionen und ihrer Gegenionen tauchten bei der Umsetzung von alkylierten Derivaten von **1** mit Lithium auf^[9]. Die entstandenen monosubstituierten Corannulen-Tetraanionen aggregier-

[*] Dr. R. Faust
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-3430

ten zu stereoisomeren Dimeren, die ^1H -NMR-spektroskopisch leicht identifiziert werden können. Es wird daher vermutet, daß 1^{4-} analog als $\{(\text{Li}^+)_4 \cdot 1^{4-}\}_2$ vorliegt. In einer eleganten ^7Li -NMR-Studie wurde darüber hinaus gezeigt, daß vier der acht Li-Kationen zwischen den beiden ionischen Corannulenmolekülen „eingeklemmt“ sind, während von den verbliebenen vier

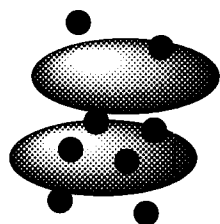
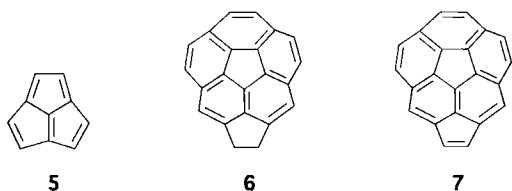


Abb. 2. Schematische Darstellung des dimeren Tetralithiocorannulens in Lösung.

jeweils zwei auf den beiden äußeren Seiten der Kohlenwasserstoff-Anionen angeordnet sind (Abb. 2). Durch dynamische NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß bei Raumtemperatur ein rascher Positionswechsel zwischen den inneren und den äußeren Kationen stattfindet ($\Delta G^\ddagger = 13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, 265 K) und daß dieser Prozeß ohne Dissoziation des dimeren Komplexes abläuft. Während MNDO-Rechnungen zufolge eine

konvex-konkave räumliche Anordnung (ähnlich der von gestapelten Tassen) der beiden Kohlenwasserstoffschalen die wahrscheinlichste ist, läßt die magnetische Äquivalenz sowohl der beiden Arene als auch der äußeren Lithium-Ionen bis hinunter zu 190 K darauf schließen, daß ein rascher, konzertierter Inversionsprozess der beiden Corannulenmoleküle stattfindet.

Einen interessanten Vergleich zu den lithiierten Corannulenen zogen kürzlich de Meijere, Stalke und Mitarbeiter mit ihren Ergebnissen zur Kristallstruktur des dilithiierten Acepentals (Cyclopenta[cd]pentalens) **5**^[10], dessen nichtplanares Kohlen-



stoffgerüst ein Ausschnitt aus dem kleinsten theoretisch möglichen Fulleren C_{20} ist. So wie die Corannulen-Tetraanionen bildet auch das Acepentalen-Dianion im Festkörper ein dimeres Aggregat, wobei die beiden Kohlenwasserstoff-Dianionen durch zwei Lithium-Kationen verbrückt sind und jeweils eines der beiden anderen Li^+ auf den Außenseiten des Dimers angeordnet ist (Abb. 3). Im Unterschied zu der beim dimeren Tetralithiocorannulen diskutierten Struktur ergab die Kristallstrukturanalyse des Dilithioacepentals eine konvex-konvexe Stapelung der Moleküle, bei der die

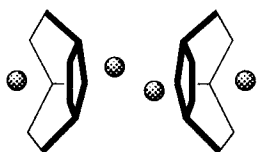


Abb. 3. Schematische Darstellung des dimeren Dilithioacepentals im Festkörper. Die DME-Lösungsmittelmoleküle aus der Koordinationssphäre der Li-Kationen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

beiden Schalenböden einander zugewendet sind. Diese Anordnung scheint jedoch in Lösung nicht erhalten zu bleiben, da dort entweder rasche Fluktuationsprozesse stattfinden (z. B. Schaleninversion, Monomer-Dimer-Gleichgewicht) oder diskrete Dilithioacepentalen-Monomere vorliegen.

Die Inversionsfrequenz schalenförmiger, aromatischer Koh-

lenwasserstoffe kann durch eine stärkere Verkrümmung und/oder eine Vertiefung der Schale signifikant erniedrigt werden. Dieses Prinzip wurde von Rabideau et al. näher untersucht^[11], die zeigten, daß die ^1H -NMR-Signale der Wasserstoffatome an der Ethanobrücke in Dihydrocyclopenta[bc]corannulen **6** bis zum erreichbaren Temperaturmaximum von 135°C nicht koaleszieren. Spin-Polarisationstransfer-Experimente bei 127°C ergaben einen Wert von $\Delta G^\ddagger = 26 \text{ kcal mol}^{-1}$ als untere Grenze für die Inversionsbarriere von **6**. Das bedeutet, daß das Molekül selbst bei höheren Temperaturen konformativ eingefroren ist und zur Inversion eine Barriere zu überwinden hat, die mehr als zweimal so hoch ist wie die der in geringerem Maße anellierten Verbindungen **4** und **1**. Die starre Struktur von **6** sowie die des Cyclopenta[bc]corannulens **7** führen auch zu interessanten Long-range-Packungseffekten im Festkörper^[12]: Die Kristallstrukturanalyse von **7** ergab, daß die Moleküle, wie in Abbildung 4 schematisch dargestellt, in einer konvex-konkaven An-

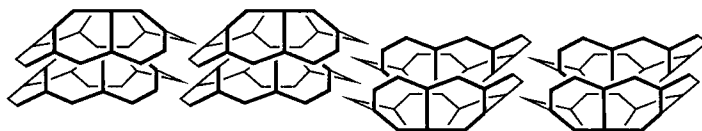
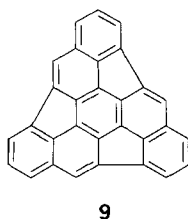
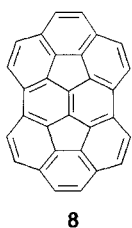


Abb. 4. Idealisierte Darstellung der Stapelung von **7** im Festkörper.

ordnung gestapelt sind. Das Vorliegen von π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Arenen wird durch 24 intermolekulare C-C-Abstände nahegelegt, die kürzer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von zwei Kohlenstoffatomen. Eine solch regelmäßige Anordnung fehlt im Festkörper von 1^{4-} , wo vermutlich schnelle Fluktuationsprozesse einen höheren Ordnungsgrad verhindern. In der Gasphase jedoch konnten Wechselwirkungen von **1** mit gekrümmten aromatischen Oberflächen durch die Reaktionen von **1** mit seinem Radikalkation sowie von **1** mit C_{60}^+ nachgewiesen werden^[13]. Elektrostatische Erwägungen deuten auf eine überwiegend konkav-konvexe Anordnung in $[\text{1} \cdot \text{1}]^+$ hin, wogegen beim $[\text{1} \cdot \text{C}_{60}]^+$ -Komplex bislang weniger eindeutige Aussagen zur Anordnung gemacht werden konnten.

Im Hinblick auf die Totalsynthese von Buckminsterfulleren sind schalenförmige, aromatische Kohlenwasserstoffe, in denen die Zahl der Kohlenstoffatome der Hälfte der von C_{60} entspricht, besonders wertvolle Intermediate. Diesen Semibuckminsterfullerenen^[14] wird seit kurzem beträchtliche Aufmerksamkeit geschenkt, und zwar sowohl im Hinblick auf die Synthese von Fullerenen als auch aus theoretischen Erwägungen. Ausgehend von 1,2,5,6-Tetraoxopyracen konnten Rabideau und Mitarbeiter nach der von Stang et al. entwickelten pyrolytischen Methode (siehe oben) **8** als erste Verbindung dieser Klasse synthetisieren^[15]. Zwar waren die gelben Nadeln von **8** (Zersetzung $> 300^\circ\text{C}$) nicht für kristallographische Studien geeignet, doch wird die schalenförmige Topographie von **8** überzeugend durch computergestützte Strukturoptimierungen auf dem ab-initio-HF/3-21G-Niveau gestützt. Im Vergleich zu kleineren Fullerenfragmenten ist die Schalenform von **8** sehr viel tiefer, und die Inversionsbarriere wurde zu 57 kcal mol^{-1} berechnet. Der Grad der Oberflächenkrümmung von **8** ist vermutlich sehr nahe an dem von C_{60} , was darauf schließen läßt, daß

8 tatsächlich eine gute Modellverbindung für das Fulleren ist. Als direkte Vorstufe für die Herstellung der Kohlenstoffkugeln ist **8** hingegen nicht geeignet, da die Dimerisierung dieses C_{30}



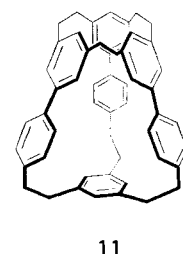
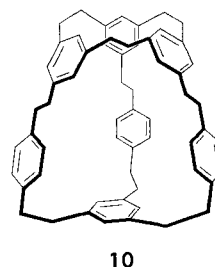
Fragments zu einem Fulleren mit vier Paaren benachbarter Fünfringe führen würde. Dies verletzt jedoch die Pentagonregel für die Bildung stabiler Fullerene.

Ein weiteres Semibuckminsterfulleren ist das Triindenotriphenylen **9**, dessen Kohlenstoffgrundgerüst bereits 1987 von McKee und Herndon^[16] als eine mögliche Zwischenstufe bei der Bildung von C_{60} diskutiert wurde. Obwohl **9** bislang experimentell nicht zugänglich ist, ist es neuerdings von großem Interesse^[14, 17–19]. Das liegt unter anderem daran, daß **9** wegen seines starren schalenförmigen Grundgerüsts eine sehr hohe Inversionsbarriere aufweisen sollte^[17] (berechnet: 74 kcal mol^{-1}) und somit eine Testverbindung für die kompetitive konkave oder konvexe Komplexierung von Metall-Ionen ist^[14, 18]. Während semiempirische Rechnungen eine bevorzugte konvexe Koordinierung von Kationen wie Li^+ , Tl^+ und Pb^+ ergaben, sollen andere Metall-Ionen wie Na^+ , K^+ und Ga^+ überwiegend in der konkaven Höhlung von **9** gebunden werden. Ab-initio-Rechnungen mit dem HF/6-31G*/3-21G-Basisatz deuten hingegen darauf hin, daß die Elektronendichte im Innern des schalenförmigen Kohlenwasserstoffs größer ist als auf seiner Außenseite. Hinsichtlich der Metall-Ionen-Komplexierung ist allerdings der vorhergesagte Unterschied zwischen konkaver und konvexer Koordination bei den meisten Kationen mit einer Energiedifferenz von nur $1\text{--}2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[18b] eher gering. Offensichtlich kann die Bedeutung der Metall-Ionen-komplexierenden, schalenförmigen, aromatischen Kohlenwasserstoffe als Modellverbindungen für exo- oder endohedrale Fullerene nur auf der Grundlage weiterer, dringend benötigter experimenteller Daten erschlossen werden.

Ein völlig anderer Zugang zu Fullerenmodellverbindungen wurde kürzlich von Vögtle und Mitarbeitern vorgestellt^[20]. Sie erkannten, daß bestimmte cyclophanartige Käfigverbindungen einen nahezu sphärischen Hohlraum umschließen, der anders als der der Fullerene durch maßgeschneiderte Öffnungen auf der Oberfläche dieser „Sphäriphane“ zugänglich ist. Da die Pyrolyse einfacher aromatischer Verbindungen wie Naphthalin zur Bildung der Fullerene herangezogen werden kann^[21], sind konkave Cyclophan-Wirtverbindungen mit einer geeigneten Zahl von Kohlenstoffzentren möglicherweise direkte Vorstufen von endohedralen Fullerenkomplexen^[22], die derzeit im Lichtbogenverfahren aus dotiertem Graphit hergestellt werden.

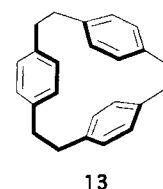
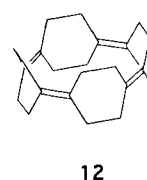
Obwohl die Verwirklichung dieses Konzepts noch in weiter Ferne liegt, wurde nun mit der Synthese der „sphärischen“ Kohlenwasserstoffe **10** (Summenformel $C_{60}H_{60}$) und des kleineren,

starren Käfigs **11** ($C_{54}H_{48}$) erste Schritte in diese Richtung unternommen. Beide Verbindungen wurden aus einfachen Benzolderivaten durch etablierte Methoden zum Aufbau von Cyclo-



phanen erhalten. Semiempirische Strukturoptimierungen sagen voraus, daß der Hohlraum von **10** groß genug sein sollte, um neutrale organische Gastmoleküle wie Adamantylamin oder *tert*-Butylamin beherbergen zu können. Zwar schlugen Cokristallisierungsexperimente bislang fehl, doch ergaben vorläufige Untersuchungen bei hohen Drücken, daß derartige supramolekulare Einschlußverbindungen tatsächlich erhalten werden können.

Bemerkenswert ist das Komplexierungsverhalten von **10** gegenüber Silber-Kationen. So wurde gezeigt, daß mit 10^{-3} M Chloroform-Lösungen von **10** 10% der Silber-Kationen aus einer wäßrigen AgNO_3 -Lösung extrahiert werden können. Im Vergleich zu anderen π -Sphäranden wie **12**^[23] und **13**^[24], von



denen bekannt ist, daß sie stabile Einschlußkomplexe mit Ag^+ bilden, ist das Extraktionspotential von **10** unter diesen Bedingungen mindestens zweimal höher als das von **13** und sogar eine Größenordnung höher als das des kleineren Cyclophan **11** sowie das von **12**. Darüber hinaus weist die Käfigverbindung **10** eine hohe Selektivität für Silber-Kationen auf und ignoriert weitgehend andere Metall-Ionen wie Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} und selbst Tl^+ sowie Hg^{2+} , die ähnliche Ionenradien haben wie Ag^+ .

Es ist verlockend, als Aufenthaltsort des Silber-Kations den tiefen Hohlraum von **10** zu postulieren, aber weder die Bestimmung der genauen Zusammensetzung des Komplexes, noch die Lokalisierung der Koordinationsstelle von Ag^+ sind bislang experimentell geglückt. Dennoch ist die vollständige Charakterisierung eines solchen „endohedralen“ Cyclophan-Komplexes nur noch eine Frage der Zeit und wird ein weiterer Schritt auf dem Wege zur rationalen Synthese von „gefüllten“ Fullerenen sein^[25].

Stichworte: Arene · Cyclophane · Fullerene · Käfigverbindungen

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354–358.
- [2] a) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1993**, *363*, 685–693; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189–1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138–1141; c) *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 79–87; d) *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [3] Über frühe Versuche zur Totalsynthese von C_{60} siehe: a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123. Zur Synthese potentieller nichtgraphitischer Vorstufen von C_{60} siehe beispielsweise: b) P. Magnus, D. Witty, A. Stamford, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 23–26; c) S. Hagen, U. Nuechter, M. Nuechter, G. Zimmermann, *ibid.* **1994**, *35*, 7013–7014; d) M. J. Plater, *Synlett* **1993**, 405–406; e) F. Sbrogiò, F. Fabris, O. DeLucchi, *ibid.* **1994**, 761–762; f) G. Mehta, K. V. Rao, *ibid.* **1995**, 319–320; g) J. S. Siegel, T. J. Seiders, *Chem. Br.* **1995**, 313–316.
- [4] a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380–381; b) R. G. Lawton, W. E. Barth, *ibid.* **1971**, *93*, 1730–1745; c) J. C. Hanson, C. E. Nordman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1147–1153.
- [5] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082–7084. Das hier beschriebene Herstellungsverfahren wurde weiterentwickelt: L. T. Scott, P.-C. Cheng, M. S. Bratcher, *Seventh International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, Victoria, BC, Kanada, 19–24 Juli 1992, Abstract 64.
- [6] Alternative pyrolytische Synthesen von **1**: a) A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1921–1923; b) G. Zimmermann, U. Nuechter, S. Hagen, M. Nuechter, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4747–4750.
- [7] L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920–1921.
- [8] A. Ayalon, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1691–1692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1636–1637.
- [9] A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065–1067.
- [10] R. Haag, R. Fleischer, D. Stalke, A. deMeijere, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1642–1644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 13/14.
- [11] A. H. Abdourazak, A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3010–3011.
- [12] A. Sygula, H. E. Folsom, R. Sygula, A. H. Abdourazak, Z. Marcinow, F. R. Fronczek, P. W. Rabideau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2571–2572.
- [13] H. Becker, G. Javahery, S. Petrie, P.-C. Cheng, H. Schwartz, L. T. Scott, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11636–11637.
- [14] R. Faust, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1471–1473.
- [15] P. W. Rabideau, A. H. Abdourazak, H. E. Folsom, Z. Marcinow, A. Sygula, R. Sygula, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7891–7892. Von einem fehlgeschlagenen Versuch, **8** zu erhalten, wurde berichtet: Lit. [3c].
- [16] M. L. McKee, W. C. Herndon, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1987**, *153*, 75–84.
- [17] A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1497–1499.
- [18] a) J. Plater, H. S. Rzepa, F. Stoppa, S. Stossel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 399–400; b) A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2271–2272.
- [19] M. J. Plater, H. S. Rzepa, S. Stossel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1567–1568.
- [20] J. Groß, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 523–526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 481–484.
- [21] R. Taylor, G. J. Langley, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1993**, *366*, 728–731, zit. Lit.
- [22] F. T. Edelmänn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1071–1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 981–985, zit. Lit.
- [23] a) J. E. McMurry, G. J. Haley, J. R. Matz, J. C. Clardy, J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 515–516; b) A. Schröder, H.-B. Meikelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 179–201.
- [24] a) J. L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, M. Armand, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2986–2988; b) C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Chautemps, J. L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 1346–1349; c) H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1985. Zu Hauptgruppenmetallkomplexen von **13** siehe: d) H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 354–365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 338–340; e) T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *ibid.* **1990**, *102*, 1471–1473 bzw. **1990**, *29*, 1397–1398.
- [25] **Ergänzung bei der Korrektur** (26. Mai 1995): Kürzlich wurde die Bildungsenthalpie von Corannulen zu $\Delta H_f^\circ = 342.3 \pm 5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt: T. Kobayashi, M. Sakiyama, K. Yamamoto, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3270–3271.

Fortschritte in der Oligosaccharidsynthese durch eine neue, orthogonale Glycosylierungsstrategie

Hans Paulsen*

Glykokonjugate haben zahlreiche wichtige biologische Funktionen^[1, 2]. Um diese zu studieren, benötigt man definierte natürliche und modifizierte Glykokonjugate. Folglich gab es in den letzten Jahren intensive Anstrengungen zur Synthese von Glykokonjugaten, was zu einer bemerkenswerten Verbesserung der Oligosaccharidsynthese geführt hat. Es wurden neue Glycosylierungsmethoden mit effizienten Abgangsgruppen entwickelt, die unter milden Bedingungen gute Ausbeuten und hohe Stereoselektivitäten ergeben. Besonders bewährt haben sich hierbei – jeweils in ihren modifizierten Formen – die Halogenid-, die Thioglycosid- und die Trichloracetimidat-Methode^[3–5]. Auch die Kombination von chemischen und enzymatischen Reaktionen ist möglich, sofern die Glycosyltransferasen und die aktivierten Nucleotidzucker zur Verfügung stehen^[6].

Die effektivste Methode zum Aufbau größerer Oligosaccharide ist die Blocksynthese, bei der Blöcke von Di- oder Trisacchariden gekuppelt werden; innerhalb der nichtreduzierenden Blocksequenzen ist die Konfiguration der anomeren Zentren dann bereits fixiert^[7]. Eine Schwierigkeit liegt darin, daß an der reduzierenden Einheit eines Blocks das anomere Zentrum von neuem aktiviert werden muß, um die Kupplung der Blöcke durchzuführen. Diese Aktivierung am anomeren Zentrum soll möglichst wenig Reaktionsschritte erfordern oder am besten direkt möglich sein. So sind von Blöcken beispielsweise 2-(Trimethylsilyl)ethylglycoside dargestellt worden^[8], die leicht zu spalten und in die aktivierten Trichloracetimidate zu überführen sind^[5, 9]. Auch glycalartige Strukturen lassen sich durch Epoxidierung aktivieren, so daß eine neue Kupplungsreaktion möglich wird^[10]. Am günstigsten ist es aber, die stabilen Thioglycoside am anomeren Zentrum des Blocks einzusetzen, da hiermit hinsichtlich der Struktur und der Promotoren eine hohe Variabilität möglich ist.

[*] Prof. Dr. H. Paulsen
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-3834