

Kontrolle der Reaktivität von Doppelbindungen durch ihre räumliche Fixierung

J. Jens Wolff*

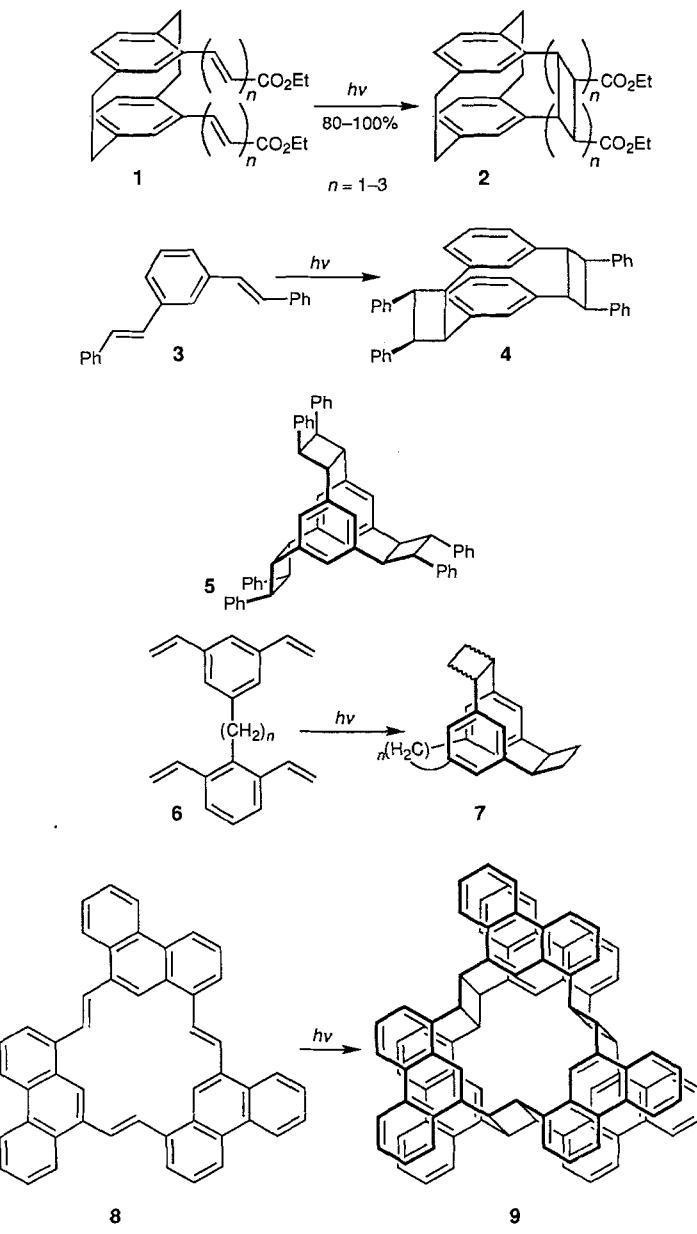
Seit jeher haben Chemiker aller Fachrichtungen versucht, chemische Umsetzungen selektiv durchzuführen. Schon früh wurde vermutet, daß die räumliche Anordnung der Reaktionspartner zueinander entscheidend die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktbildung beeinflußt. Es erscheint aus dieser Sicht konsequent, die Reaktionspartner vor ihrer Umsetzung in eine definierte „geometrische“ Anordnung zu bringen, die – im Idealfall – nur noch einen einzigen, aus der gewählten Anordnung vorhersagbaren Reaktionskanal zuläßt. Eine solche Anordnung ist nahezu ideal in einem Molekülkristall (Molekülgitter) verwirklicht. Obwohl der Gedanke naheliegt, die hohe Ordnung in Kristallen für gezielte chemische Reaktionen in fester Phase zu nutzen, begann die systematische Untersuchung von Reaktionen in kristalliner Phase jedoch relativ spät in der Geschichte der Chemie, nämlich erst dann, als die Röntgenstrukturanalyse methodisch weit genug entwickelt war, um die Strukturen auch komplex aufgebauter Molekülkristalle innerhalb kurzer Zeit aufzuklären zu können.

G. M. J. Schmidt und Mitarbeiter^[1a] entwickelten modellhaft anhand der stereokontrollierten [2 + 2]-Photodimerisierung einer Reihe von Zimtsäurederivaten im Kristall das Konzept der topochemischen Reaktionskontrolle^[1b]. Danach setzt eine erfolgreiche Reaktion die minimale Veränderung der Lage der Moleküle gegenüber der im Gitter des Eduktes sowie – in den untersuchten Fällen – einen Abstand zwischen den reagierenden Doppelbindungen von maximal ca. 4.2 Å voraus. Obwohl sich eine ganze Reihe von Arbeitsgruppen nachfolgend mit dieser und verwandten Thematiken beschäftigt hat – hervorgehoben seien die Arbeiten zur topotaktischen Polymerisation^[1c, 2] – kann nur eine recht beschränkte Anzahl von Reaktionen im Kristall selbst durchgeführt werden. Damit einher geht ein nach wie vor ungelöstes Problem der organischen Festkörperchemie^[3], über das der vielstrapazierte Begriff des „Crystal Engineering“ nicht hinwegtäuschen sollte: die Kristallstruktur eines Molekülkristalls aus der Molekülstruktur abzuleiten oder gar gezielt zu modifizieren. Abhilfe könnten hier die leichter in ihrer Stöchiometrie und räumlichen Struktur kontrollierbaren dünnen Schichten (etwa Langmuir-Blodgett-Filme) oder Einschlußverbindungen (Clathrate) schaffen^[4].

Die weitaus meisten Untersuchungen zur „geometrischen Reaktionskontrolle“ wurden daher an Reaktionen in Lösung durchgeführt. Ein allgemein bekanntes Beispiel für die Anwendung dieses Konzepts ist die Reduzierung der Molekularität durch Anordnung der Reaktanten innerhalb eines einzigen Moleküls. Hopf et al.^[5] haben in jüngster Zeit versucht, diesen Ansatz mit dem topochemischen bzw. topotaktischen Konzept der Festkörperchemie zu vereinigen, um die Vorteile beider zu nutzen. Zu diesem Zweck wurden zwei Zimtsäureester und ihre ein- und zweifach vinylogen Derivate in Form der Paracyclophane **1** miteinander verknüpft. Die starre Cyclophanstruktur legt die

Lage der Doppelbindungen relativ zueinander in Form eines „Kristallausschnitts“ weitgehend fest. Bestraht man Lösungen von **1**, so entstehen in außergewöhnlich hohen Quanten- und chemischen Ausbeuten durch Dimerisierung die Verbindungen **2** mit leiterartigen Strukturen^[6]. Die starren σ-Gerüste der Produkte können beispielsweise als Abstandshalter in Untersuchungen zum intramolekularen Elektronentransfer durch die Bindungen^[7] (through bond) dienen.

Die Wahl der von Hopf vorgestellten Verbindungen war wahrscheinlich nicht zufällig: So gelang der Arbeitsgruppe von Meier^[8] die intermolekulare Dimerisierung des Divinylbenzols **3** zu **4** und entsprechend die Herstellung von **5** sowie japanischen Chemikern^[9] die intramolekulare Photoreaktion von **6** zu **7**. In allen diesen Fällen wird die Lage der reagierenden Zentren zu-

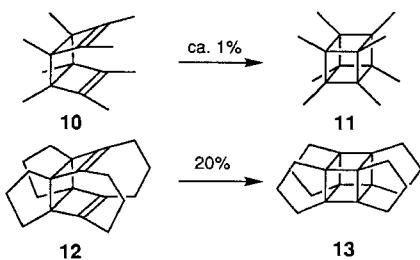


[*] Dr. habil. J. J. Wolff

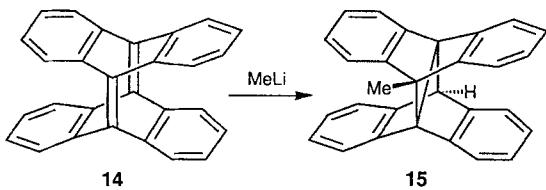
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/564205

einander wahrscheinlich durch die Bildung von Excimeren bestimmt. In jüngster Zeit konnten H. Meier und Mitarbeiter auf diese Weise auch Derivate eines analogen [18]Annulens **8** zu substituierten gürteiformigen Kohlenwasserstoffen vom Typ **9** dimerisieren, ein Hinweis auf die breite Anwendbarkeit dieser Methode^[10].

Die Annäherung und räumliche Fixierung zweier Doppelbindungen allein reicht aber nicht immer aus, um die gewünschte [2 + 2]-Cycloaddition zu bewirken. Bereits Criegee und Mitarbeiter^[11] versuchten sich vergeblich an einer Synthese von Octamethylcuban **11** ausgehend vom *syn*-Dimer **10** des Tetramethylcyclobutadiens. Eine geringe Menge an Cuban kann neueren Untersuchungen zufolge^[12a] zwar isoliert werden, wesentlich glatter verläuft jedoch die Reaktion des zusätzlich verklammerten **12** zu **13**. Dies ist nicht nur auf den gegenüber **10** (3.05 Å) verkürzten Abstand (2.65 Å) der Doppelbindungen zurückzuführen, sondern auch auf eine veränderte Abfolge der π-Molekülorbitale^[12b].



Die Fixierung zweier Doppelbindungen in räumlicher Nähe ermöglicht auch ungewöhnliche transanulare Reaktionen ohne die Anwendung von Licht. Aus der größeren Zahl von Beispielen seien die Reaktionen, z.B. die zu **15**, am Tetradehydrodianthracen **14** angeführt^[13], bei dem der Abstand der Doppel-



bindungen mit 2.4 Å kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ist. Auch die Stabilisierung sonst reaktiver Verbindungen mit 4-Zentren-3-Elektronen-Bindungen ist durch Käfigstrukturen möglich: Das instabile Cyclobutyl-Kation, dessen Struktur derjenigen entspricht, die bei der symmetrieverbotenen [2 + 1]-Addition von Ethylen an das Ethylen-Kation resultiert,

kann in Form von Pagodan- und Isopagodan-Radikalkationen^[14] in geöffneter und geschlossener Form stabilisiert werden.

Die räumliche Fixierung, auf welchem Wege auch immer erzielt, ist also nach wie vor die effektivste Methode zur Steigerung der Selektivität chemischer Reaktionen, aber auch zur Stabilisierung ungewöhnlicher Strukturen. Letztendlich beruhen darauf auch viele Erfolge der Katalyseforschung. Zukünftige Arbeiten werden sich wohl mehr den noch wenig verstandenen Selbstorganisationsmechanismen in Molekülkristallen, Clathraten oder auch dünnen Schichten widmen, um das enorme Synthesepotential dieser geordneten Strukturen nutzen zu können.

Stichworte: Alkene · Cycloadditionen · Geometrische Reaktionskontrolle · Topochemisches Prinzip

- [1] a) G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647; darin auch eine kurze Übersicht über Photochemie im kristallinen Zustand (dazu ferner H.-D. Roth, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1193); b) V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 433; c) Umsetzungen an Grenzflächen von Kristalliten gelten danach nicht als topochemische Reaktion; der Edukt-Einkristall muß aber nicht direkt in einen Produkt-Einkristall überführt werden. Eine Einkristall-Einkristall-Umwandlung gelingt aber in einigen Fällen durch Bestrahlen mit langwelligem Licht: V. Enkelmann, G. Wegner, K. Novak, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10390; weitere Beispiele und ausführliche Diskussion in K. Saigo, M. Hasegawa in *Reactivity in Molecular Crystals* (Hrsg.: Y. Ohashi), Kodansha/VCH, Tokio/Weinheim, **1993**, S. 203–236; G. Kaupp, M. Haak, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 694.
- [2] G. Wegner, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 443.
- [3] A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309, zit. Lit.
- [4] Vgl. *Photochemistry in Organized and Constrained Media* (Hrsg.: V. Ramamurthy), VCH, Weinheim, **1991**.
- [5] H. Hopf, H. Greiving, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 685.
- [6] Unsubstituierte Ladderane wurden kürzlich auch auf anderem Wege erhalten: G. Mehta, M. B. Viswanath, A. C. Kunwar, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6131; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 739; H.-D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstetter, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 677.
- [7] K. D. Jordan, M. N. Paddon-Row, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 395; S. F. Nelsen, J. Adamus, J. J. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1589.
- [8] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399.
- [9] J. Nishimura, H. Doi, E. Ueda, A. Obayashi, A. Oku, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5293; weitere Beispiele s. J. Nishimura, *Cyclophanes from Vinylarenes in Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications* (Hrsg.: E. Osawa, O. Yonemitsu), VCH, New York, **1992**, Kap. 6.2.
- [10] H. Meier, K. Müller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1598; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1437.
- [11] R. Criegee, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 519.
- [12] a) R. Gleiter, S. Brand, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4969; b) R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, W. Koch, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 31.
- [13] R. Herges, H. Neumann, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 993; vgl. dazu auch D. Hellwinkel, H.-J. Hasselbach, F. Lämmerzahl, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 705.
- [14] H. Prinzbach, K. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2239; H. Prinzbach, M. Wollenweber, R. Herges, H. Neumann, G. Gescheidt, R. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1439.