

Abb. 4. Intensität I der zweiten Harmonischen (in willkürlichen Einheiten) in Abhängigkeit von der Zahl N der Abscheidecyclen a) für das mit 8 aktivierte Polykation 4, b) für das mit 8 aktivierte Polykation 7.

Intensität nicht quadratisch zu, wie man es für Multischichtfilme mit der gleichen Orientierung in jeder Schicht erwartet. Deshalb muß der Orientierungsgrad höherer Schichten geringer sein, obwohl der nichtzentrosymmetrische Charakter bestehen bleibt.

Die Methoden zur Erzeugung dünner, definierter Multischichtfilme werden durch die hier vorgestellte CoMPAS-Technik erweitert. Ein besonders interessantes Merkmal ist der mögliche Zugang zu nichtzentrosymmetrischen Filmen. Allerdings bleibt das Problem der reproduzierbaren Orientierung der Chromophore mit fortschreitendem Filmwachstum noch zu lösen.

Eingegangen am 23. Juni 1997 [Z10584]

Stichwörter: Dünne Filme • Nichtlineare Optik • Oberflächenchemie • Polyelektrolyte • Selbstorganisation

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991.
- [2] L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 674.
- [3] G. Decher, J.-D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831.
- [4] A. Laschewsky, *Eur. Chem. Chron.* **1997**, 2, 13.
- [5] A. Laschewsky, B. Mayer, E. Wischerhoff, X. Arys, A. Jonas, *Thin Solid Films* **1996**, 284/285, 334.
- [6] H. E. Katz, G. Scheller, T. M. Putvinsky, M. L. Schilling, W. L. Wilson, C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, 254, 1485.
- [7] Wenbin Lin, Weiping Lin, G. K. Wong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8034.
- [8] So konnte mit einem Analogon von 2, das nur einen Ethylen-Spacer enthielt, kein Multischichtwachstum durch CoMPAS erreicht werden.
- [9] *Organikum*, 16. Auflage., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986, S. 329 und 549.
- [10] A. P. Phillips, *J. Org. Chem.* **1949**, 14, 302.

Polykationische Dendrimere**

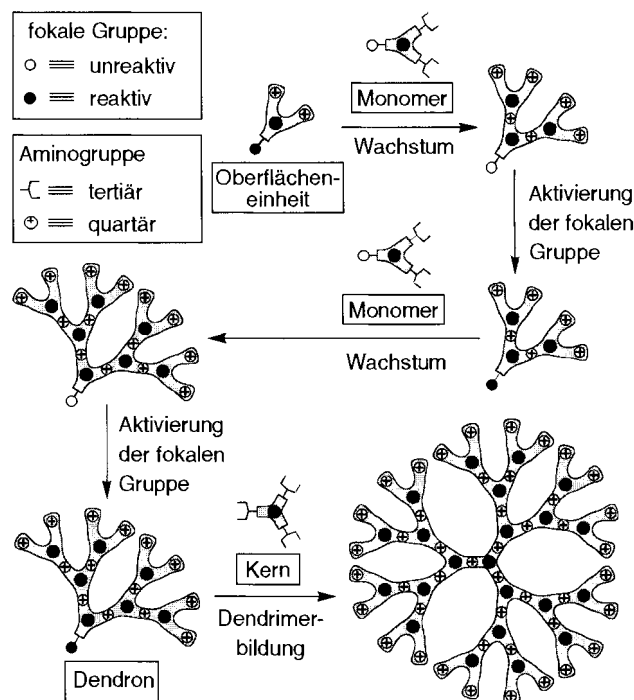
Peter R. Ashton, Kazusato Shibata, Andrew N. Shipway und J. Fraser Stoddart*

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Dendritische Moleküle^[1] mit mehreren kationischen Zentren sind – anders als ihre polyanionischen Pendanten^[2] – nach wie vor selten.^[3] Zwar wurde die katalytische Aktivität eines Dendrimers mit quartären Ammoniumzentren auf der Oberfläche untersucht,^[4] und über eine Reihe von Dendrimern wurde berichtet, deren Zentraleinheiten und Verzweigungsstellen aus Ammonium-^[5] oder Phosphoniumgruppen^[6] bestehen. Allerdings dürfte die Erforschung potentieller Einsatzmöglichkeiten in diesen Fällen durch die niedrigen Syntheseausbeuten behindert werden.

Unser Interesse gilt der Schaffung dendritischer Mikroumgebungen, in denen vielfältige chemische Reaktionen ablaufen könnten.^[7] Es ist nicht unwahrscheinlich, daß lipophile Dendrimere mit verstreuten positiven Ladungen auf den Oberflächen vorhandener Hohlräume gleichzeitig sowohl reaktive Nucleophile^[8] als Gegenionen als auch organische Substrate binden könnten.^[9]

Wir berichten hier über einen attraktiven und effizienten, konvergenten Zugang (Schema 1) zu polykationischen Den-



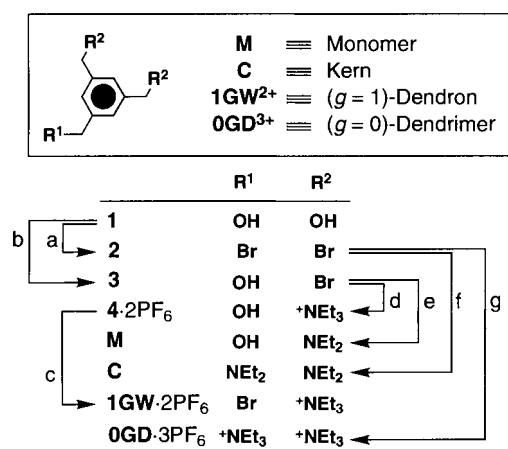
Schema 1. Schematische Darstellung des konvergenten Ansatzes zur Synthese der dritten Generation eines polykationischen Dendrimers mit quartären Ammoniumgruppen als Verknüpfungen.

- [*] Prof. J. F. Stoddart
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA90095 (USA)
Telefax: Int. + 310/206-1843
E-mail: stoddart@chem.ucla.edu
P. R. Ashton, Dr. K. Shibata, Dr. A. N. Shipway
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B152TT (Großbritannien)
Telefax: Int. + 121/414-3531

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.

dronen und Dendrimeren in Gramm-Mengen.^[10] Der Kern und die Verzweigungsstellen sind dabei Mesityleneinheiten. Der Übergang von einer Generation zur nächsten erfolgt über die in sehr guter Ausbeute verlaufende Menschutkin-Reaktion. Hierbei trägt das wachsende Dendron am Fokuspunkt eine reaktive benzyliche CH_2Br -Gruppe, die mit der benzylichen CH_2NET_2 -Gruppe des Monomers unter Bildung eines positiv geladenen Zentrums reagiert.^[11] Das entstandene größere, unreaktive Dendron wird isoliert und die neue CH_2OH -Gruppe wieder in eine „aktive“ CH_2Br -Gruppe umgewandelt. Die Dendrone der 1., 2. und 3. Generation werden dann mit dem Zentralmolekül 1,3,5-Tris(diethylaminomethyl)benzol **C** zu den jeweiligen Dendrimeren umgesetzt. Hohe Ausbeuten bei der Menschutkin-Reaktion lassen sich nur mit extrem reinen Aminen (also mit reinem Monomer **M** und reinem Kernbaustein **C**) erzielen. Die Löslichkeit der positiv geladenen Makromoleküle in organischen Solventien wird durch die Einführung „weicher“ PF_6^- -Ionen verbessert.

Die Synthese des Monomers **M**, des Zentralmoleküls **C**, des Dendrons der 1. Generation ($g=1$), **1GW**·2 PF_6^- ,^[12] und des Dendrimers der 0. Generation ($g=0$), **0GD**·3 PF_6^- , ist in Schema 2 wiedergegeben. 1,3,5-Tris(brommethyl)-

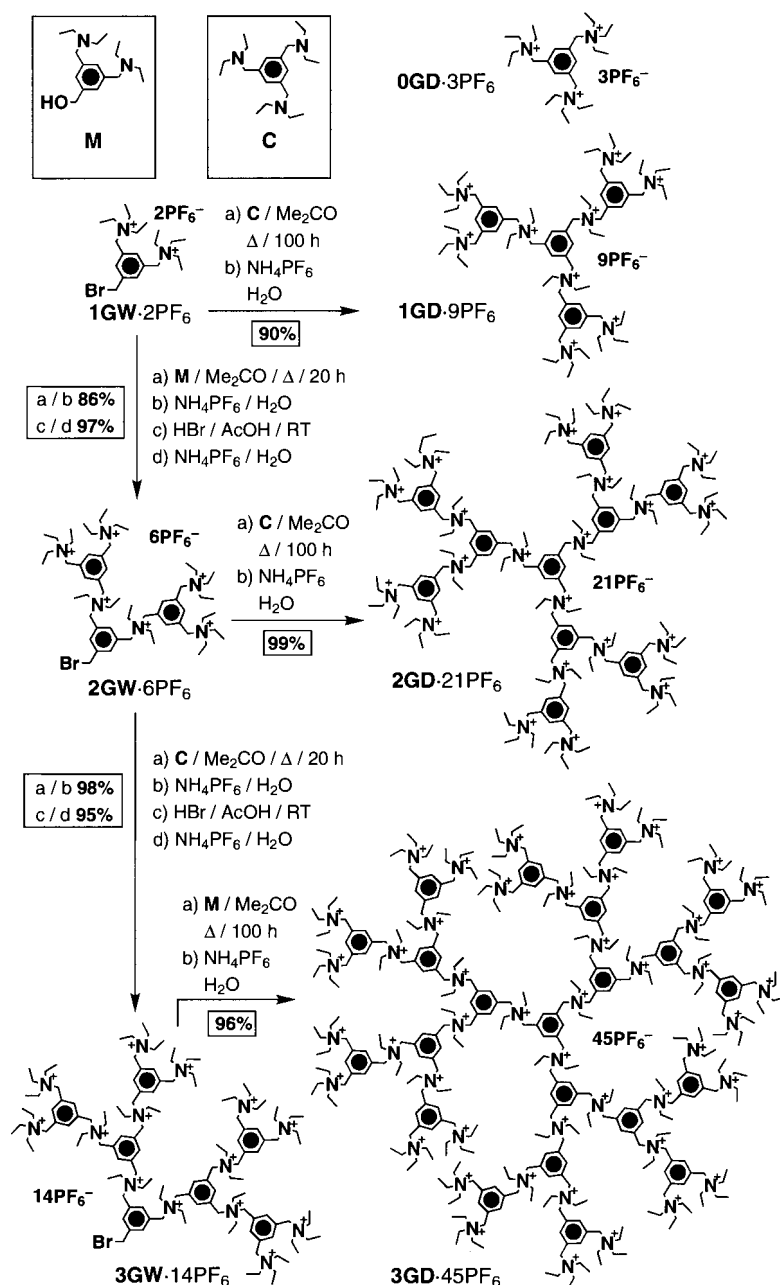


Schema 2. Synthese der Schlüsselbausteine, des Monomers **M**, des Zentralmoleküls **C**, des Dendrons **1GW**·2 PF_6^- und des Dendrimers der nullten Generation, **0GD**·3 PF_6^- , aus 1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzol **1**. a) 45proz. HBr in AcOH, 20°C, 46 h, 98%; b) $\text{CBr}_4/\text{PPh}_3/\text{THF}$, 20°C, 2 h, 55%; c) 1. 45proz. HBr in AcOH, 20°C, 20 h; 2. $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}$, 100%; d) $\text{Et}_3\text{N}/\text{Me}_2\text{CO}/\text{MeOH}$, 20°C, 2 h, 100%; e) Et_3NH , 20°C, 4 h, 86%; f) $\text{Et}_3\text{NH}/\text{Et}_2\text{O}$, 20°C, 23 h, 97%; g) $\text{Et}_3\text{N}/\text{MeOH}$, 20°C, 2 h, 49%.

benzol **2**, das durch Bromierung von 1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzol **1**^[13] mit drei Äquivalenten $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CBr}_4$ in THF erhalten wurde, wurde mit Et_2NH im Überschuß zu **C** umgesetzt (97% Ausbeute). Die Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CBr}_4$ in THF lieferte 3,5-Bis(brommethyl)phenylmethanol **3** (55% Ausbeute) und nach Behandlung mit Diethylamin im Überschuß das Monomer **M** (86% Ausbeute). Die Reaktion von **3** mit Et_3N im Überschuß lieferte quantitativ **4**·2 PF_6^- und nach Gegenionen-Austausch mit $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}$ **4**·2 PF_6^- . Nach Austausch der OH-Gruppe in **4**²⁺ gegen

Brom (HBr/HOAc) und neuerlichem Gegenionen-Austausch wurde das Dendron **1GW**·2 PF_6^- ($g=1$) erhalten (89% Ausbeute). Die sukzessive Umsetzung von **2** mit NEt_3 und NH_4PF_6 jeweils im Überschuß lieferte das Dendrimer **0GD**·3 PF_6^- ($g=0$) in 67% Ausbeute, das sehr stabil ist und z. B. bei 100°C in CD_3SOCD_3 in Gegenwart von ca. zehn Äquivalenten NaOMe nicht reagiert.^[14]

Die Dendrone (Schema 3) bis zur dritten Generation ($g=3$, **3GW**¹⁴⁺) wurden durch wiederholtes Durchführen folgender Schritte aufgebaut: a) aufeinanderfolgende Menschutkin-Reaktionen von **M** mit dem Dendron **1GW**·2 PF_6^- ($g=1$) bzw. **2GW**·6 PF_6^- ($g=2$) in Me_2CO , b) anschließenden Gegenionenaustausch, c) Umsetzung der Benzyl-OH-Gruppe mit HBr/HOAc zum Benzylbromid und d) Gegenionenaustausch mit wäßriger NH_4PF_6 -Lösung. Alle



Schema 3. Synthese von Dendrimeren und Dendronen bis zur dritten Generation aus dem Monomer **M**, dem Kern **C** und dem Dendron **1GW**·2 PF_6^- der ersten Generation.

Stufen verliefen in Ausbeuten von mehr als 90 %. Die Dendrimere **1GD**·9PF₆, **2GD**·21PF₆ und **3GD**·45PF₆ mit 9, 21 bzw. 45 positiv geladenen Zentren wurden in Ausbeuten von 90, 99 bzw. 96 % synthetisiert, indem der Kern **C** durch eine abwechselnde Folge aus Menschutkin-Reaktion in Aceton und Ionenaustausch mit den Dendronen **1GW**·2PF₆, **2GW**·6PF₆ bzw. **3GW**·14PF₆ verknüpft wurde. Alle drei Dendrimere sind stabile weiße Feststoffe, die sich bei Temperaturen oberhalb von 200 °C zersetzen, ohne zu schmelzen, und in organischen Lösungsmitteln wie Me₂CO, DMF, DMSO, MeNO₂ und MeOH sehr leicht löslich sind. Die Konstitution und Reinheit aller Dendrone und Dendrimere wurde durch LSI-Massenspektren, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und Elementaranalysen bestimmt. Die LSI-Spektren von **1GW**·2PF₆, **2GW**·6PF₆, **3GW**·14PF₆, **0GD**·3PF₆ und **1GD**·9PF₆ wiesen Peaks bei *m/z* 543, 1706, 4027, 710 bzw. 2451 auf, die den [*M*⁺ – PF₆]-Ionen zuzuordnen sind. **2GD**·21PF₆ und **3GD**·4PF₆ geben, möglicherweise wegen ihrer hohen Ladung, keine [*M*⁺ – PF₆]-Ionen.

Angesichts dieser sehr effizienten Synthese polykationischer Dendrimere gibt es Grund zu der Annahme, daß höhere Dendrimere jenseits der dritten Generation z.B. mit einem „zweistufigen“ Ansatz zugänglich sein könnten.^[15] Diese einfache und hohe Ausbeuten ergebende Methode zum Aufbau monodisperser makromolekularer Polyelektrolyte, deren Löslichkeitsverhalten durch die Art der Gegenionen beeinflusst werden kann, ist beispielsweise für die Untersuchung von Grenzflächenphänomenen und die Entwicklung neuer Analyseverfahren^[16] und katalytischer Prozesse von Bedeutung.

Experimentelles

3: Schmp. 94–95 °C; MS(EI): *m/z*: 294 [*M*⁺], 213 [*M*⁺ – Br], 134 [*M*⁺ – 2Br]; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.80 (br. s, 1H), 4.45 (s, 4H), 4.68 (s, 2H), 7.32 (s, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 32.7, 64.4, 127.3, 128.7, 138.6, 142.2; C,H-Analys.: ber. für C₉H₁₀Br₂O: C 36.77, H 3.43; gef.: C 36.85, H 3.32.

C: Sdp. 129 °C (0.40 torr); MS (EI): *m/z*: 333 [*M*⁺]; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.02 (t, 18H, *J* = 7 Hz), 2.49 (q, 12H, *J* = 7 Hz), 3.53 (s, 6H), 7.14 (s, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 11.7, 46.6, 57.4, 128.0, 139.3; Elementaranalyse: ber. für C₃₁H₃₀N₃: C 75.62, H 11.78, N 12.60; gef.: C 75.50, H 11.86, N 12.86.

M: Sdp. 129 °C (0.10 torr); MS (EI): *m/z*: 278 [*M*⁺]; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.02 (t, 12H, *J* = 7 Hz), 2.49 (q, 8H, *J* = 7 Hz), 3.53 (s, 4H), 4.63 (s, 2H), 7.15–7.22 (m, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 11.4, 46.5, 57.3, 64.7, 126.1, 128.8, 139.5, 141.2; Elementaranalyse: ber. für C₁₇H₃₀N₂O: C 73.33, H 10.86, N 10.06; gef.: C 73.40, H 10.86, N 9.92.

4·2PF₆: Schmp. 185–187 °C (Zers.); MS (LSI): *m/z*: 481 [*M*⁺ – PF₆]; ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, 300 MHz): δ = 1.31 (t, 18H, *J* = 7 Hz), 3.17 (q, 12H, *J* = 7 Hz), 4.49 (s, 4H), 4.60 (d, 2H, *J* = 6 Hz), 5.46 (t, 1H, *J* = 6 Hz), 7.40 (s, 1H), 7.56 (s, 2H); ¹³C-NMR (CD₃SOCD₃, 75 MHz): δ = 7.4, 52.0, 58.9, 62.0, 128.4, 132.0, 134.5, 144.4; Elementaranalyse: ber. für C₂₁H₄₀F₁₂N₂OP₂: C 40.26, H 6.44, N 4.47; gef.: C 40.32, H 6.39, N 4.34.

1GW·2PF₆: **4**·2PF₆ (14.1 g, 22.4 mmol) wurde zu 45proz. HBr in HOAc (60 mL) gegeben. Die Mischung wurde 65 h gerührt und dann im Vakuum eingedunstet. Es wurde ein braunes Öl erhalten, das mit wäßriger NH₄PF₆-Lösung behandelt wurde und **1GW**·2PF₆ als weißen Feststoff gab (13.8 g, 20.0 mmol, 89 %); Schmp. 183–185 °C (Zers.); MS (LSI): *m/z*: 543 [*M*⁺ – PF₆]; ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, 300 MHz): δ = 1.31 (t, 18H, *J* = 7 Hz), 3.17 (q, 12H, *J* = 7 Hz), 4.50 (s, 4H), 4.83 (s, 2H), 7.48 (s, 1H), 7.72 (s, 2H); ¹³C-NMR (CD₃SOCD₃, 75 MHz): δ = 7.4, 32.9, 52.0, 58.5, 129.1, 135.0, 136.1, 139.9; Elementaranalyse: ber. für C₂₁H₃₀BrF₁₂N₂P₂: C 36.59, H 5.70, N 4.06; gef.: C 36.33, H 5.50, N 3.88.

2GW·6PF₆ und **3GW**·14PF₆: Die Dendrone **1GW**·2PF₆ bzw. **2GW**·6PF₆ und das Monomer **M** (0.45 Mol-Äquiv.) wurden in Me₂CO unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Solvens wurde der Rückstand mit NH₄PF₆ im Überschuß in wäßrigem Me₂CO behandelt. Die ausgefallenen PF₆-Salze wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend 65 h mit 45proz. HBr in HOAc bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum wurde ein braunes Öl erhalten, das mit wäßrigem NH₄PF₆ die Dendrone der zweiten bzw. dritten Generation gab.

2GW·6PF₆: weißer Feststoff (Ausbeute 97 %); Zersetzung oberhalb 130 °C ohne Schmelzen; MS (LSI): *m/z*: 1706 [*M*⁺ – PF₆]; ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, 300 MHz): δ = 1.33 (t, 36H, *J* = 7 Hz), 1.45 (t, 12H, *J* = 7 Hz), 3.19 (m, 32H), 4.53 (s, 8H), 4.66 (br. s, 8H), 4.80 (s, 2H), 7.69 (s, 3H), 7.76 (s, 4H), 7.82 (s, 2H); ¹³C-NMR (CD₃SOCD₃, 75 MHz): δ = 7.4, 8.4, 32.6, 52.0, 52.7, 58.2, 60.3, 129.2, 129.3, 129.4, 135.6, 136.5, 138.2, 138.6, 140.0; Elementaranalyse: ber. für C₅₉H₁₀₇BrF₃₆N₆P₆: C 38.30, H 5.83, N 4.54; gef.: C 38.28, H 5.89, N 4.59.

3GW·14PF₆: weißer Feststoff (Ausbeute 95 %); Zersetzung oberhalb 100 °C ohne Schmelzen; MS (LSI): *m/z*: 4027 [*M*⁺ – PF₆]; ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, 300 MHz): δ = 1.33 (br. s, 72H), 1.50 (m, 36H), 3.20 (br. s, 72H), 4.52 (br. s, 16H), 4.68 (br. s, 24H), 4.80 (s, 2H), 7.60–7.95 (m, 21H); ¹³C-NMR (CD₃SOCD₃, 75 MHz): δ = 7.4, 8.4, 52.0, 52.7, 58.2, 59.8, 129.2, 129.5, 138.5, 139.0; Elementaranalyse: ber. für C₁₃₅H₂₄₃BrF₈₄N₁₄P₁₄: C 38.87, H 5.87, N 4.70; gef.: C 38.78, H 6.08, N 4.75.

0GD·3PF₆: 5 mL Et₃N wurden unter Rühren zu einer Lösung von **2** (0.13 g, 0.39 mmol) und NH₄PF₆ (0.15 g, 1.3 mmol) in Me₂CO (5 mL) gegeben, und die Mischung wurde 3 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert, über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Me₂CO/Hexan gereinigt; es wurden 67 % **0GD**·3PF₆ als weißer Feststoff erhalten; MS(EI): *m/z*: 710 [*M*⁺ – PF₆]; ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 300 MHz): δ = 1.56 (t, 27H, *J* = 7 Hz), 3.51 (q, 18H, *J* = 7 Hz), 4.79 (s, 6H), 8.08 (s, 3H); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 75 MHz): δ = 8.0, 53.5, 59.9, 130.8, 139.6.

1GD·9PF₆, **2GD**·21PF₆ und **3GD**·45PF₆: 3.1 Äquiv. **1GW**·2PF₆, **2GW**·6PF₆ bzw. **3GW**·14PF₆ und **C** wurden in Me₂CO 100 h unter Rückfluß erhitzt. Diese Lösung wurde dann zu wäßriger NH₄PF₆-Lösung im Überschuß gegeben, und diese Mischung wurde 10 min gerührt. Die entstandenen Niederschläge wurden abfiltriert, mit H₂O gewaschen und getrocknet.

1GD·9PF₆: weißer Feststoff (Ausbeute 90 %); Zersetzung oberhalb 200 °C ohne Schmelzen; ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, 300 MHz): δ = 1.33 (br. s, 54H), 1.50 (br. s, 18H), 3.18 (br. s, 48H), 4.51 (br. s, 12H), 4.68 (br. s, 12H), 7.60–8.00 (m, 12H); ¹³C-NMR (CD₃SOCD₃, 75 MHz): δ = 7.4, 8.4, 52.0, 52.7, 58.1, 59.8, 129.2, 129.5, 138.4; Elementaranalyse: ber. für C₈₄H₁₅₆F₈₄N₉P₉: C 38.85, H 6.05, N 4.85; gef.: C 38.64, H 6.46, N 4.52.

2GD·21PF₆: weißer Feststoff (Ausbeute 99 %); Zersetzung oberhalb 200 °C ohne Schmelzen; ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, 300 MHz): δ = 1.33 (br. s, 108H), 1.47 (m, 54H), 3.19 (m, 108H), 4.53 (br. s, 24H), 4.65 (br. s, 36H), 7.60–8.00 (m, 30H); ¹³C-NMR (CD₃SOCD₃, 75 MHz): δ = 7.4, 8.4, 52.0, 52.7, 58.2, 60.2, 129.2, 129.3, 129.4, 138.2, 138.3, 138.4, 138.5; Elementaranalyse: ber. für C₁₉₈H₃₆₀F₁₂₆N₂₁P₂₁: C 39.12, H 5.97, N 4.84; gef.: C 39.12, H 5.84, N 4.92.

3GD·45PF₆: weißer Feststoff (Ausbeute 96 %); Zersetzung oberhalb 200 °C ohne Schmelzen; ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, 300 MHz): δ = 1.33 (br. s, 216H), 1.51 (br. s, 126H), 3.18 (br. s, 228H), 4.52 (br. s, 48H), 4.67 (br. s, 84H), 7.70–7.90 (m, 66H); ¹³C-NMR (CD₃SOCD₃, 75 MHz): δ = 7.4, 8.4, 52.0, 52.7, 58.2, 59.8, 129.2, 129.5, 138.4; Elementaranalyse: ber. für C₄₂₆H₇₇₀F₂₇₀N₄₅P₄₅: C 39.22, H 5.93, N 4.83; gef.: C 39.09, H 5.94, N 4.78.

Eingegangen am 17. Juni 1997 [Z 10564]

Stichwörter: Dendrimere • Menschutkin-Reaktion • Polyelektrolyte • Polykationen

- [1] a) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, Weinheim, **1996**; c) O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, 1–56.
- [2] Zahlreiche Dendrimere mit polyanionischen Oberflächen wurden bereits synthetisiert, siehe z. B.: a) K. R. Gopidas, A. R. Leheny, G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7335–7342; b) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1287–1297.
- [3] Außer durch die Einführung positiv geladener Zentren in organische Verbindungen während der Synthese wurden polykationische Dendrimere auch durch a) die Modifikation neutraler Dendrimere (siehe z. B.: C. Larré, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 596–599) sowie b) den Einbau von Übergangsmetallen in die dendritische Verbindung erhalten (siehe z. B.: S. Campagna, G. Dendi, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Riccivuto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 211–221; S. Achar, J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1895–1896).
- [4] J.-J. Lee, W. T. Ford, J. A. Moore, Y. Li, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4632–4634.
- [5] a) K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 757–758; b) R. Engel, K. Rengan, C. S. Chan, *Heteroatom Chem.* **1993**, *4*, 181–184.
- [6] K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 987–990.
- [7] In den zahlreichen beschriebenen Beispielen für katalytisch aktive Dendrimere war die katalytische Aktivität nie auf die dendritische Mikro-

- umgebung zurückzuführen, sondern stets auf in das Dendrimer eingebaute, bekanntermaßen katalytisch aktive Gruppen, siehe z. B.: a) J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659–663; b) A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5482–5490; c) P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2906–2909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2725–2727.
- [8] Für Beispiele zum Einschluß von Gastmolekülen in dendritische Verbindungen siehe: a) A. M. Taylor, W. M. Goddard III, G. E. Keifer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2339–2341; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1207–1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1178–1180; c) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1287–1297; d) J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, 266, 1226–1229; e) J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, E. M. M. de Brabander-van den Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4417–4418.
- [9] Berichtet wurde über Katalysen in kationischen (F. M. Menger, L. G. Whitesell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 707–708) sowie in polymerisierten Micellen (A. Kumar, G. Oehme, J. P. Roque, M. Schwarze, R. Selke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2272–2274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2197–2199).
- [10] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638–7647.
- [11] Dieses polykationische Dendrimers wurde ganz analog wie das Fréchet-Dendrimer hergestellt, außer daß es sich beim Nucleophil hier um eine $\text{ArCH}_2\text{NET}_2$ -Gruppe und nicht um ein Phenoxid handelt. Daher könnten die beiden Systeme beim Aufbau von Dendritarchitekturen aus gemischten Monomeren kompatibel sein.
- [12] Folgende Nomenklatur wird hier für die Dendrone und Dendrimere angewendet: Die Zahl (0, 1, 2 oder 3) und der Buchstabe G kennzeichnen die Generation, und der folgende Buchstabe (W oder D) gibt an, ob es sich um ein Dendron (W für engl. wedge) oder ein Dendrimer handelt.
- [13] Obwohl **1** kommerziell verfügbar ist, ziehen wir aus Gründen der Einfachheit und Wirtschaftlichkeit eine eigene Herstellung im 100-g-Maßstab vor. Dabei wurde 1,3,5-Benzotricarbonsäure mit $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ methyliert und der Triester anschließend quantitativ zu 1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzol reduziert.
- [14] Das ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung aus **0GD**·3PF₆ (10 mg) und NaOMe (5 mg) in CD_3SOCD_3 (0.7 mL) blieb auch nach 72 h bei 100°C nahezu unverändert.
- [15] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4252–4261.
- [16] S. A. Kuzdzal, C. A. Monnig, G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2255–2261.

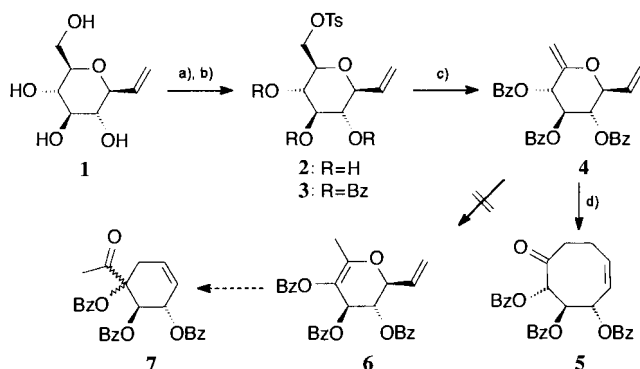
Von D-Glucose zu einem neuen chiralen Cyclooctenon**

Barbara Werschkun und Joachim Thiem*

Achtgliedrige Carbocyclen haben in den vergangenen Jahren zunehmend das Interesse von Naturstoffchemikern erregt. Die Entdeckung einer wachsenden Zahl natürlich vorkommender Verbindungen mit Achtringstruktur insbesondere unter den Diterpenen, von denen vor allem die hochfunktionalisierten Vertreter der Taxan-Familie herausragende biologische Wirkungen zeigen, führte zu einem erheblichen Anstieg von Synthesen auf diesem Gebiet. Die Bildung achtgliedriger Ringe ist ein besonderes Problem in der organischen Chemie: Wegen ungünstiger Energieverhältnisse durch Pitzer-Spannung und transannuläre Wechselwir-

kungen lassen sich die üblichen intramolekularen Ring-schlußmethoden oft gar nicht oder nur mit schlechten Ausbeuten anwenden.^[1] Daher kommt alternativen Synthesewegen wie Fragmentierungen oder Ringerweiterungen große Bedeutung zu. Eine elegante Variante der zuletzt genannten Reaktion ist die von Paquette et al. im Rahmen mehrerer Naturstoffsynthesen genutzte Claisen-Umlagerung von 2-Methylen-6-vinyl-tetrahydropyranen zu Cyclooctenonderivaten.^[2,3]

Die Tetrahydropyranstruktur der Ausgangsverbindungen und die auf anderem Weg nur schwer zu erhaltenen komplexen sauerstoffreichen chiralen Achtringe, die als Umlagerungsprodukte erwartet wurden, legen eine Übertragung der Reaktion auf Kohlenhydratderivate nahe. Die Claisen-Umlagerung wird in der Kohlenhydratchemie zwar schon länger als effiziente C-C-Verknüpfungsreaktion verwendet, sie beschränkte sich aber auf die Einführung von Alkylverzweigungen und die Synthese von C-Glycosiden.^[4] Eine Gerüstumlagerung unter Verlust der Zuckerstruktur ist bisher ebenso wenig bekannt wie die Synthese von 5,6-ungesättigten C-Vinylglycosiden wie **4**, die uns mit einer einfachen Sequenz gut bekannter Reaktionen gelang (Schema 1).



Schema 1. Synthese und Umlagerung von **4**. a) TsCl, Pyridin, 62%; b) BzCl, Pyridin, 89%; c) DMSO, 80°C, 1. NaI, Bu₄NI, 2. DBU, 52%; d) Xylol, Rückfluß, 60%.

Das β -C-Vinylglucosid **1** ist durch Grignard-Reaktion von Acetobromglucose mit Vinylmagnesiumbromid in etwa 30% Ausbeute anomerenrein erhältlich.^[5] Die selektive Umsetzung der primären Hydroxylgruppe mit Tosylchlorid zu **2** und die anschließende Perbenzoylierung zum geschützten Tosylat **3** sind Standardverfahren. In einer von Sato et al. eingeführten Eintopfreaktion^[6] wird die Sulfonatgruppe zuerst durch Iodid substituiert und dann unter Basenkatalyse Iodwasserstoff eliminiert, wobei die exocyclische Doppelbindung entsteht. Der in 50% Ausbeute erhaltene Allylenolether **4** ist so stabil, daß er an Kieselgel gereinigt und bei -18°C mehrere Wochen gelagert werden kann.

Durch einfaches Erhitzen einer Lösung von **4** in siedendem Xylol entsteht nach 12 h als erwartetes Produkt der sigmatropen Umlagerung der Carbocyclen **5** in 60% Ausbeute. Trotz der bekannten Neigung von 2-methylensubstituierten Tetrahydropyranen, unter Internalisierung der Doppelbindung zu isomerisieren,^[7] konnten weder das endocyclische Derivat **6** noch sein hypothetisches Reaktionsprodukt **7** gefunden werden. Hervorzuheben ist, daß eine sigmatrope Umlagerung wegen der β -Konfiguration der C-glycosidischen Vinylgruppe nur aus der $^1\text{C}_4$ -Konformation des Kohlenhydratrings erfolgen kann, und daß dieses das erste Beispiel für

[*] Prof. Dr. J. Thiem, Dipl.-Chem. B. Werschkun
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6
D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-4325
E-mail: thiem@chemie.uni-hamburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. V. Sinnwell danken wir für die wertvolle Unterstützung bei der NMR-spektroskopischen Konformationsaufklärung.