

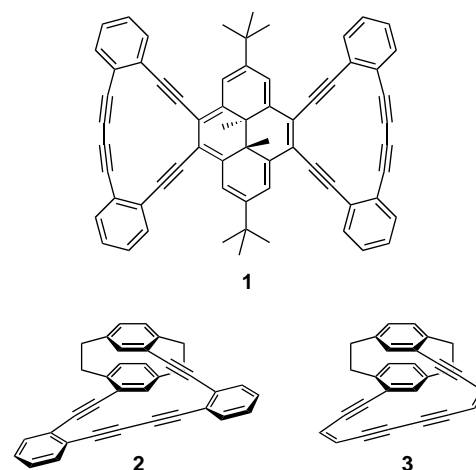
„Mehrfach ungesättigte“ Cyclophane**

Graham J. Bodwell* und Teizi Satou

Die Cyclophanchemie blickt auf eine lange und bewegte Geschichte zurück.^[1] Obwohl sich dieses Gebiet in vielerlei Hinsicht fortentwickelt hat, bleiben einige der grundsätzlichen Fragestellungen bestehen. Dazu gehört die Konzeption neuer, ästhetisch ansprechender und interessanter Strukturen, nach der Konzeption natürlich die Synthese und nach gelungener Synthese die Untersuchung ihrer Eigenschaften.

Die Ausarbeitung neuer Methoden spielte, ebenso wie in anderen Bereichen der Synthesechemie, eine entscheidende Rolle für die Weiterentwicklung der Cyclophanchemie. Ein frühes Beispiel ist die Strategie der Ringkontraktion durch Sulfonylpyrolyse, die in den sechziger und siebziger Jahren aufkam und den Weg für die Synthese einer Vielzahl von [2.2]Cyclophanen und [2.2]Cyclophandienen bahnte.^[2] Dass diese Methode heute noch Verwendung findet, beweist ihren dauerhaften Wert. Ein neueres Beispiel ist das Aufkommen Palladium-katalysierter Kupplungsreaktionen,^[3] die den Zugang zu Design und Synthese gänzlich neuer Klassen von Cyclophanen eröffnen, insbesondere derer, die mehrfach ungesättigte Brücken enthalten. Eine Auswahl derartiger „mehrfach ungesättigter“ Cyclophane zeigt Schema 1.

Betrachtet man aus aromatischen Einheiten aufgebaute Verbindungen, die durch ungesättigte Brücken verbunden sind, so ist die Unterscheidung zwischen Cyclophanen und Dehydrobenzannulenen (DBA) schwierig oder sogar unmöglich. Als ein grobes Kriterium zur Unterscheidung dieser faszinierenden Verbindungsklassen gilt, dass die aromatischen Einheiten in Dehydrobenzannulenen nur 1,2-disubstituiert sind, während ein Cyclophan zumindest eine nicht 1,2-disubstituierte Einheit trägt.^[4] Somit fällt das treffend als „Dehydrobenzannulen-Dimethyldihydropyren-Hybrid“ bezeichnete **1** von Haley, Mitchell und Mitarbeitern^[5] unter die Kategorie DBA, während die von Hopf, Haley und Mitarbeitern^[6] beschriebenen „[2.2]Paracyclophan-Dehydrobenzannulen-Hybride“ **2** und **3** zu den Cyclophanen gehören. Der Vergleich der elektronischen Absorptionsspektren von **2** und **3** mit geeigneten DBAs sowie „aufgebrochenen“ DBA-Analoga liefert den Beweis für



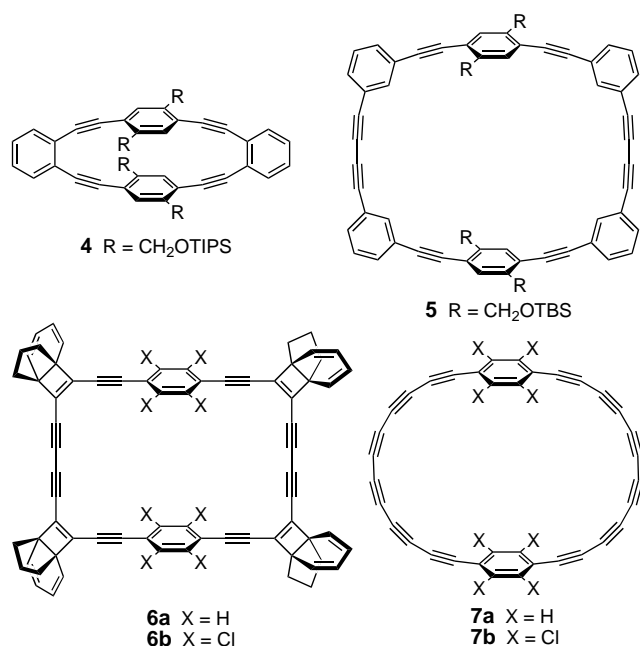
Schema 1. Einige Beispiele für Cyclophane mit mehrfach ungesättigten Brücken, die durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen hergestellt wurden.

eine umfassende transannuläre Elektronendelokalisierung zwischen den durchgehend konjugierten Ebenen des Cyclophans.

Eine erfolgreiche Strategie zur Herstellung verschiedener kleiner Cyclophane, die eine Zeit lang häufiger genutzt wurde, bestand darin, mithilfe von elektrocyclischen Reaktionen über neue aromatische Systeme zu sterisch gespannten Ringsystemen zu gelangen.^[7] In jüngster Zeit wurde diese Methode zum Aufbau sehr viel größerer gespannter Systeme herangezogen. Zum Beispiel verlief die Synthese der Cyclophane **4** und **5** von Tsuji und Mitarbeitern (Schema 2)^[8] über Dewar-Benzol-Einheiten als Vorstufen der *para*-Phenyleneinheiten. Ihre räumliche Gestalt erleichterte die Palladium- oder Kupfer-katalysierte Dimerisierung der beiden Molekülhälften. Die Entfernung der „Halterung“ sowie eine photochemische Valenzisomerisierung lieferte die *para*-Phenyleneinheiten, deren Substituenten das System nicht nur chiral machen, sondern auch weitere Funktionalisierungen ermöglichen. Tobe et al. setzten dagegen [4.3.2]Propellan-Einheiten als maskierte Alkine ein, welche durch eine [2+2]-Cycloreversionsreaktion freigesetzt werden können. Auch hier gestattete ihre Geometrie den Aufbau der vergleichsweise wenig gespannten Cyclophanvorstufen **6a** und **6b** durch oxidative Kupplung der beiden Hälften.^[9] Die Photolyse von **6a** bei 77 K hatte Veränderungen im UV/Vis-Spektrum zur

[*] Prof. Dr. G. J. Bodwell, Dr. T. Satou
Department of Chemistry
Memorial University of Newfoundland
St. John's, NL, A1B 3X7 (Kanada)
Fax: (+1) 709-737-3702
E-mail: gbodwell@mun.ca

[**] Der Autor dankt dem NSERC, Kanada, für Unterstützung.



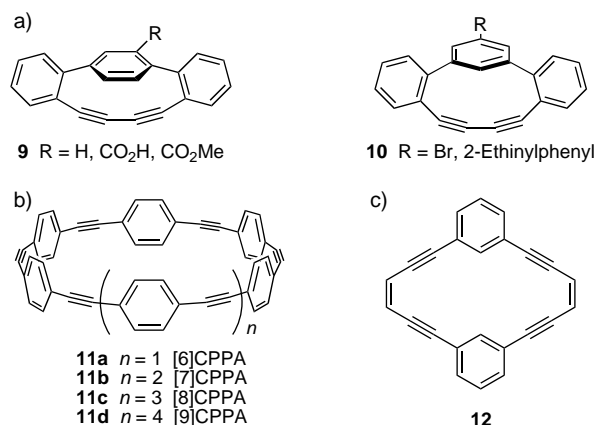
Schema 2. Cyclophane, die über eine Dimerisierungsroute hergestellt wurden. TIPS = Triisopropylsilyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

Folge, die auf die Bildung des Cyclophins **7a** zurückgeführt wurden. Das Laserdesorptions-Flugzeit-Massenspektrum von **6b** weist nicht nur ein durch C₃₆Cl₈[−] (**7b**[−]) verursachtes Signal auf, sondern auch ein relativ starkes, durch C₃₆[−] hervorgerufenen Signal, das möglicherweise von einem Kohlenstoffcluster mit D_{6h}-Symmetrie stammt.

Hinsichtlich ihrer Struktur sind die Cyclophane **6a** und **6b** mit den Aren-Alkin-Cyclophanen **8a–g** (Tabelle 1) verwandt, über die vor kurzem berichtet wurde.^[10–12] Diese bestehen aus zwei linearen und vier gewinkelten Arylen-Einheiten, die durch eine unterschiedliche Zahl von Alkinylgruppen verbunden sind. Die Synthese dieser Verbindungen verläuft über bemerkenswerte Sonogashira-Kupplungen sowie Kupfer-vermittelte oxidative Kupplungen. Die relativ hohe Ausbeute an **8c** (30% Ausbeute an **8c**; 12% an **8a**; 10%

an **8b**) im Falle der Cyclophane **8a–c** von Marsella et al.^[10] wurde auf begünstigende elektrostatische Aryl-Perfluoraryl-Wechselwirkungen zurückgeführt. Dies ist eines der seltenen Beispiele für die Bedeutung solcher Wechselwirkungen in Lösung. Die linearen Arylen-Einheiten in Baxters „Twistophan“ **8d** bestehen aus 4,4'-(2,2'-Bipyridin)-Einheiten, was eine Funktion des Systems als Sensor für Co²⁺-, Ni²⁺-, Cu²⁺- und Zn²⁺-Ionen ermöglicht.^[11] Interessant ist, dass **8d** auf die Analyte verschiedenartig reagiert. Fallis und Mitarbeiter beschrieben die Synthese der Cyclophane **8e–g**.^[12] Die Kristallstruktur der Verbindung **8e** enthält den helical-chiralen Charakter des Cyclophankerns. Die Einbeziehung langer Seitenketten (**8f** und **8g**) erfolgte in Hinblick auf die Herstellung neuer flüssigkristalliner Materialien. Tatsächlich erscheint **8g**, wie für Flüssigkristalle typisch, in geschmolzenem Zustand grau und undurchsichtig.

Die Arbeitsgruppe von Fallis stellte auch einige neuartige gespannte Cyclophane her, zu denen **9**^[13] und **10** gehören (Schema 3).^[14] Diese Verbindungen können als Dibenzododecahydro[8]para- bzw. -metacyclophane angesehen werden. Auffallend an den cyclischen *para*-Phenylacetylenen



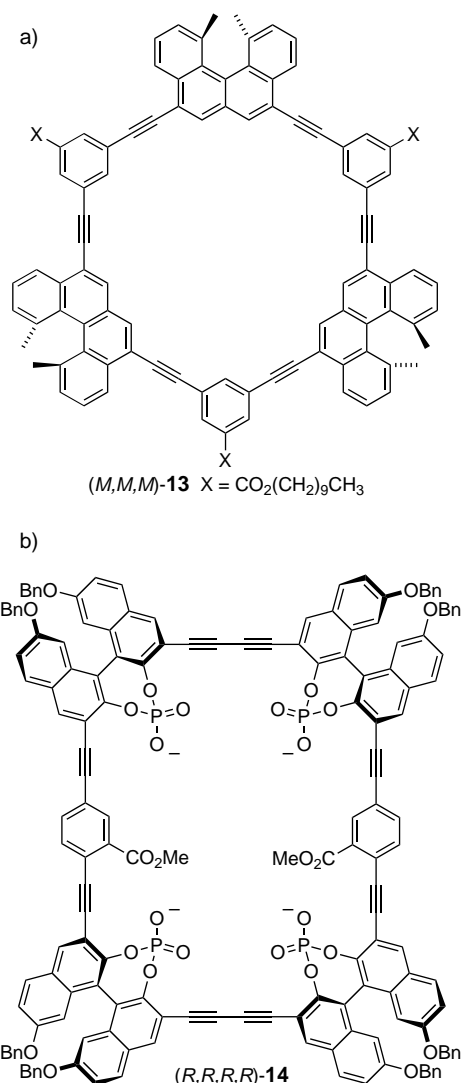
Schema 3. Gespannte Cyclophane a) von Fallis und Mitarbeitern;^[14] b) von Oda und Mitarbeitern;^[15] c) von Sankaraman und Mitarbeitern.^[16]

Tabelle 1. Einige strukturell verwandte Aren-Alkin-Cyclophane.

Verbindung	lineare Arylen-Einheit	gewinkelte Arylen-Einheit	Alkine	
			m	n
8a	1,4-Phenylen	2,3-Thiophendiyl	1	1
8b	1,4-Perfluorphenylen	2,3-Thiophendiyl	1	1
8c	1,4-Phenylen und 1,4-Perfluorphenylen	2,3-Thiophendiyl	1	1
8d	4,4'-(2,2'-Bipyridin)diyl	1,2-Phenylen	1	2
8e	1,4-Phenylen	1,2-Phenylen	1	2
8f	1,4-(2-Undecyloxy)phenylen	1,2-Phenylen	1	2
8g	1,4-(2-(11-Methoxy-11-oxoundecyloxy)phenyl)en	1,2-Phenylen	1	2

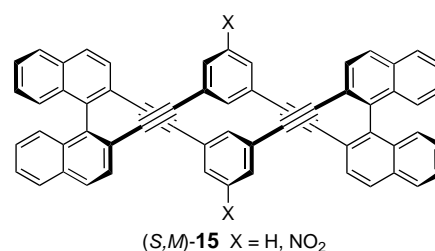
(CPPAs) **11a–d** von Oda und Mitarbeitern ist nicht nur ihre armbandartige Struktur, sondern auch die Tatsache, dass ihre Synthese ohne Verwendung von Palladium durchgeführt wird.^[15] Die als Vorstufe benötigten Cyclophanpolyene wurden durch eine Art intramolekulare McMurry-Reaktion synthetisiert, während durch eine Additions-Eliminierungs-Sequenz die Dreifachbindungen eingeführt wurden. Bisher war in diesen Systemen keine cyclische Konjugation nachweisbar, dagegen wurde aber von Einschlusskomplexen mit C_{60} , C_{70} und Hexamethylbenzol berichtet. Ein weiteres interessantes Cyclophan ist das [6.6]Metacyclophan **12** von Sankararaman und Mitarbeitern, welches Endiin-Brücken enthält.^[16] Es bleibt mit Spannung abzuwarten, welche Ergebnisse die Untersuchungen zur Reaktivität dieser Brücken in diesem und ähnlichen Systemen liefern.

Der Einsatz enantiomerenreiner aromatischer Systeme als Synthesebaustein ist ein neues Konzept für die Synthese enantiomerenreiner Cyclophane. So setzten Yamaguchi und Mitarbeiter einzelne Enantiomere eines [4]Helicen-Derivats ein, um alle möglichen Stereoisomere der Verbindung **13** (Schema 4) herzustellen.^[17] Die verschiedenen Stereoisomere



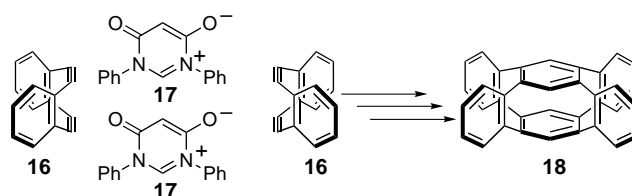
Schema 4. a) Ein Isomer (M,M,M) des Yamaguchi-Cyclophans;^[17] b) Cyclophan von Droz und Diederich.^[18]

von **13** lagern sich in organischen Lösungsmitteln zusammen (Bildung von Dimeren), ein Prozess, der durch die Konfiguration der Helicen-Einheiten beeinflusst wird. Ein von (R) -Binol abgeleitetes Tetraphosphat, (R,R,R,R) -**14**, beschrieben Droz und Diederich.^[18] Es zeigt eine hohe Affinität zu zwei Disacchariden im Lösungsmittelgemisch CD_3OD/CD_3CN . Schließlich verwendete die Arbeitsgruppe von Otera die 1,1'-Binaphthyl-Einheit zur Erzeugung der Chiralität einiger enantiomerenreiner, doppelhelicaler Cyclophane, z. B. (S,M) -**15** (Schema 5).^[19] Außer der Schönheit der Molekülstrukturen ist an dieser Arbeit bemerkenswert, dass die CD-Spektren der Lösung und des Feststoffes übereinstimmen. Die Autoren führen dieses auf nur geringe strukturelle Änderungen der Cyclophane beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand zurück. Auch bei den Synthesen der Verbindungen **13–15** kam Palladium eine Schlüsselrolle zu.



Schema 5. Doppelhelicale Cyclophane von Otera und Mitarbeitern.^[19]

Brandneu ist das tetrabenzanellierte 1,2,4,5-Cyclophante-tetraen **18**, das über einen kurzen und einfallsreichen Syntheseweg hergestellt wurde (Schema 6).^[20] Jeweils zwei Ein-



Schema 6. Durch eine Folge von Cycloadditionen gewonnenes Cyclophan von Wudl und Mitarbeitern.

heiten des DBA **16**^[21] und des mesoionischen, heteroaromatischen Diens **17**^[22] fügten sich durch eine Folge von Hetero-Diels-Alder/Retro-Hetero-Diels-Alder-Reaktionen zu **18** zusammen. Dieses gespannte $[2_n]$ Cyclophan setzt neue Maßstäbe hinsichtlich der Zahl ungesättigter und/oder benzanellierter zweiatomiger Kohlenstoffbrücken. Es reagiert schnell mit Tetracyanethylen (TCNE) zu einem Diels-Alder-Addukt, aber anscheinend ohne einen Charge-Transfer-Komplex zu bilden.

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen haben auf dem Gebiet der Cyclophanchemie Erstaunliches bewirkt. Den weiteren Entwicklungen auf diesem Gebiet sehen wir erwartungsvoll entgegen, ebenso auch der nächsten methodischen Revolution und den sie begleitenden neuartigen, interessanten und nützlichen Cyclophanen.

- [1] a) B. H. Smith, *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, New York, **1964**; b) *Cyclophanes, Vols. 1 and 2* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**; c) *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 115; d) F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, London, **1991**; e) F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, Wiley, New York, **1993**; f) *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*; g) V. V. Kane, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4575–4622; h) G. J. Bodwell, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2221–2224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2085–2088; i) A. de Meijere, B. König, *Synlett* **1997**, 1221–1232; j) G. J. Bodwell in *Organic Synthesis Highlights IV* (Hrsg.: H. G. Schmalz), Wiley-VCH, New York, **2000**, 289–300; k) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] Übersichten: R. H. Mitchell, *Heterocycles* **1978**, *11*, 563–586; F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 534–549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 515–529.
- [3] a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, New York, **1995**; b) *Modern Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1997**.
- [4] Natürlich können DBAs als Orthocyclophane angesehen werden, jedoch mussten wir aus Platzgründen gewisse Auswahlkriterien anwenden. Wir bedauern daher, dass weitere bemerkenswerte Verbindungen einiger Arbeitsgruppen hier nicht erwähnt werden können. Eine Übersicht über DBAs: M. M. Haley, J. J. Pak, S. C. Brand, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 81–130.
- [5] D. B. Kimball, M. M. Haley, R. H. Mitchell, T. R. Ward, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1709–1711.
- [6] A. J. Boydston, L. Bondarenko, I. Dix, T. J. R. Weakley, H. Hopf, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3074–3077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2986–2989.
- [7] Als Beispiel siehe a) L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3716–3717; b) G. J. Bodwell, J. N. Bridson, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy, M. R. Mannion, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1823–1827.
- [8] M. Ohkita, K. Ando, T. Suzuki, T. Tsuji, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4385–4390.
- [9] Y. Tobe, R. Furukawa, M. Sonoda, T. Wakabayashi, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4196–4198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4072–4074.
- [10] M. J. Marsella, Z.-Q. Wang, R. J. Reid, K. Yoon, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 885–887.
- [11] P. N. W. Baxter, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4170–4179.
- [12] S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3189–3192.
- [13] S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 393–396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 385–388.
- [14] S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 11–14.
- [15] T. Kawase, N. Ueda, K. Tanaka, Y. Seirai, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5509–5511.
- [16] M. Srinivasan, S. Sankararaman, I. Dix, P. G. Jones, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3849–3851.
- [17] K. Nakamura, H. Okubo, M. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1097–1099.
- [18] A. S. Droz, F. Diederich, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 4224–4226.
- [19] D. L. An, T. Nakano, A. Orita, J. Otera, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 179–181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 171–173.
- [20] M. Brettreich, M. Bendikov, S. Chaffins, D. F. Perepichka, O. Dautel, H. Duong, R. Helgeson, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3840–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3688–3691.
- [21] a) H. N. C. Wong, P. J. Garratt, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5604–5605; b) J. Otera, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2000–2004; c) S. Chaffins, M. Brettreich, F. Wudl, *Synlett* **2002**, 1191–1194.
- [22] a) T. Kappe, W. Lube, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 925–926; b) K. T. Potts, M. Sorm, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1422–1425; c) W. Friedrichsen, T. Kappe, A. Böttcher, *Heterocycles* **1982**, *19*, 1083–1148; d) T. Kappe, D. Pocivalnik, *Heterocycles* **1983**, *20*, 1367–1371.

Bindungen mit ungerader Elektronenzahl und Biradikale in der Chemie der Hauptgruppenelemente**

Hansjörg Grützmacher* und Frank Breher

An der Bildung und Spaltung von Bindungen sind Radikale vielfach entscheidend beteiligt,^[1] wenngleich in der klassischen Kohlenwasserstoffchemie kohlenstoffzentrierte Radikale im Allgemeinen nur als kurzlebige Intermediate auftreten.^[2] Anhand einiger ausgewählter Beispiele soll in diesem Highlight gezeigt werden, dass in der Chemie der Hauptgruppenelemente (ohne C) Radikale häufig stabilisiert und sogar in kristalliner Form isoliert werden können.

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dr. F. Breher
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH Hönggerberg
Wolfgang-Pauli-Strasse 6, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41)1-633-1032
E-mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch

[**] Wir danken Prof. W. W. Schoeller, Bielefeld, für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise. F.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium.

Bindungen mit ungerader Elektronenzahl

Geoffroy, Mathey, Le Floch et al.^[3] entwickelten die makrocyclische Verbindung **1**, um die Erzeugung einer neuartigen Zweizentren-Einelektronen(2c1e)-P-P-Bindung zu untersuchen. In **1** sind zwei Phosphinineneinheiten (PC₅R₅) über flexible Siloxanbrücken zu einem zwölfgliedrigen Heterocycclus verbunden. Im Grundzustand nehmen beide Phosphininringe eine nahezu coplanare Konformation ein, in der sich die Phosphoratome bis auf einen Abstand von 3.26 Å nähern (Schema 1). Diese neutrale Vorstufe kann elektrochemisch reversibel bei einem Potential von $E_{1/2}^{\circ} = -1.85$ V und $E_{1/2}^{\circ} = -2.10$ V (THF) zum entsprechenden Radikalanion **2** bzw. zum Dianion **3** reduziert werden. Chemisch wurde **1** mit Natriumnaphthalenid reduziert. Wie sich anhand der Röntgenstrukturanalysen von **1** und **3** in Verbindung mit EPR-spektroskopischen Untersuchungen und DFT-Rechnungen für **2** ergibt, befindet sich bei **2** das ungepaarte Elektron in