

Aufbau formstabilier chiraler alleno-acetylenischer Makrocyclen und Cyclophane über Acetylenkupplungen mit 1,3-Diethinylallenen**

Severin Odermatt, J. Lorenzo Alonso-Gómez,
Paul Seiler, M. Magdalena Cid* und
François Diederich*

Chirale Allene haben in den letzten Jahren dank verbesserter Syntheseverfahren und wegen ihrer zunehmenden Verwendung in Wirkstoffen deutlich an Aufmerksamkeit gewonnen.^[1] Gespannte Kleinring-Allene wurden zwar bereits eingehender auf ihre möglichen Eigenschaften sowie die Grenzen ihrer Stabilität und Isolierbarkeit untersucht,^[2] makrocyclische Allene, insbesondere formstabile,^[3] sind dagegen noch kaum bekannt.^[4] Der einzige bekannte derartige Makrocyclus ist ein von Krause und Mitarbeitern beschriebenes [3₄]Cyclophan,^[5] in dem vier *para*-Phenyl-Reste über vier 1,3-Dimethylallen-1,3-diyi-Einheiten verbrückt sind und das als Gemisch mehrerer Stereoisomere isoliert wurde. Das bisherige Fehlen allenischer Makrocyclen ist erstaunlich, bedenkt man die Perspektiven, die sie für die Entwicklung neuer nichtplanarer, chiraler Topologien und neuer chiraler Wirtmoleküle eröffnen.

Mithilfe der ersten stabilen 1,3-Diethinylallene, deren Synthese vor einigen Jahren gelang,^[6] können nun derartige Makrocyclen über Alkinkupplungen aufgebaut werden; wir beschreiben hier die Synthese der chiralen, ungesättigten Verbindungen **1** und **2** (Abbildung 1). Verbindung **1** ist der erste alleno-acetylenische Makrocyclus ohne aromatische Ringe im Rückgrat. Er liegt in Form von sieben Stereoisomeren vor, zwei Enantiomerpaaren und drei achiralen Diastereomeren, die allesamt in reiner Form isoliert werden konnten; für eines der Enantiomerpaare konnte die rela-

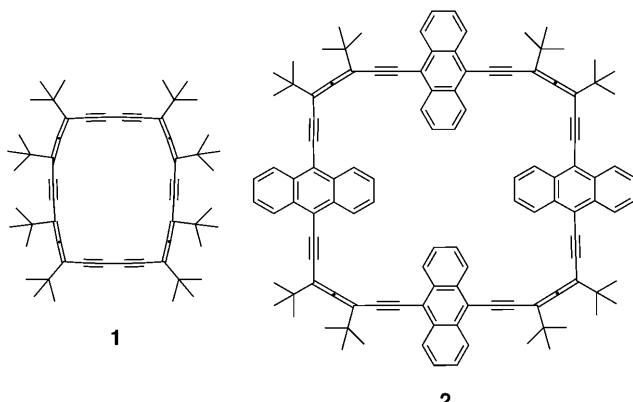


Abbildung 1. Zwei Enantiomerpaare und drei achirale Diastereomere werden für **1**, zwei Enantiomerpaare und zwei achirale Diastereomere für **2** erwartet.

tive Konfiguration eindeutig bestimmt werden. Cyclophan **2** wurde als Gemisch von sechs Stereoisomeren erhalten, zwei Enantiomerpaaren und zwei achiralen Diastereomeren; bemerkenswerterweise konnten nicht nur die Racemate und die achiralen Isomere in reiner Form isoliert, sondern auch alle relativen Konfigurationen bestimmt werden.

Die Synthese der Allene (\pm)-**4**-(\pm)-**6** (Schema 1) durch Pd-katalysierte Kreuzkupplung des Esters (\pm)-**3** mit einem Alkin erfolgte nach der literaturbekannten Vorschrift,^[6] allerdings wurden substantielle Verbesserungen der Ausbeute durch die Verwendung der Abgangsgruppe Pentafluorbenzoat erreicht.^[7] Silylgruppenentschützung von (\pm)-**4** und (\pm)-**6** ergab die freien endständigen Alkine (\pm)-**7** respektive (\pm)-**8**. Eine weitere Kreuzkupplung von (\pm)-**3** mit (\pm)-**8** lieferte das Diallen **9** in 71 % Ausbeute als Gemisch von zwei diastereomeren Enantiomerpaaren, wie aus den ¹³C-NMR-Spektren (125 MHz, C₆D₆) ersichtlich war. Alle Versuche, die Diastereomere mithilfe von HPLC zu trennen, scheiterten.^[8] Die Acetonid-Schutzgruppe in **9** wurde anschließend mit KOH in heißem Benzol unter Bildung des freien Alkins **10** abgespalten. Die nachfolgende oxidative Homokupplung nach Hay^[17] ergab Tetraallen **11** in hoher Ausbeute (91 %). Es wurde eine Bildung mehrerer Stereoisomere erwartet. Die spektroskopischen Daten lieferten allerdings keine präzise Information über die Zusammensetzung des Produktgemisches, und HPLC-Chromatogramme zeigten einen einzigen Peak. Entschützung mit *n*Bu₄NF in THF in Gegenwart von *ortho*-Nitrophenol führte zum freien terminalen Dialkin, das nach Filtration über SiO₂ direkt als Rohprodukt in der abschließenden Makrocyclisierung unter hoher Verdünnung (10⁻⁴ M) eingesetzt wurde. Die Cyclisierung nach Eglinton und Galbraith,^[9] die das makrocyclische Tetraallen **1** in einer Gesamtausbeute von 80 % lieferte, verlief dabei am erfolgreichsten: Nach einer Filtration über SiO₂ konnten durch analytische Größenauflösungskromatographie keine höhermolekularen Nebenprodukte im Rohprodukt nachgewiesen werden (experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen).

Der individuelle Nachweis der erwarteten Stereoisomere (zwei Enantiomerpaare und drei achirale Diastereomere) gelang mithilfe der analytischen HPLC auf SiO₂ (siehe

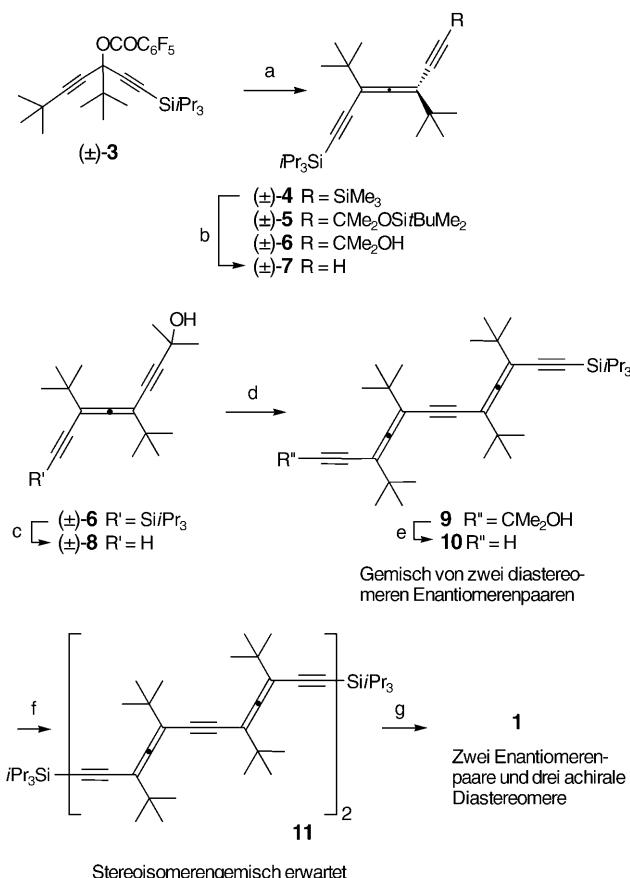
[*] J. L. Alonso-Gómez, Prof. Dr. M. M. Cid

Facultade de Química
Universidade de Vigo
Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo (Spanien)
Fax: (+34) 986812262
E-mail: mcid@uvigo.es

S. Odermatt, P. Seiler, Prof. Dr. F. Diederich
Laboratorium für Organische Chemie
ETH Hönggerberg
HCI, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH-Forschungskommission, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem MCYT, Spanien, (SAF2001-3288) unterstützt. J. Lorenzo Alonso-Gómez dankt dem „Ministerio de Educación y Ciencia“ für ein Doktorandenstipendium. Wir danken Dr. C. Thilgen für seine Hilfe bei den stereochemischen Zuordnungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Synthese des alleno-acetylenischen Makrocyclus **1**. Reagenzien und Bedingungen: a) $R-C\equiv CH$, $[Pd(PPh_3)_4]$, CuI , iPr_2NEt , $(CH_2Cl)_2$, $50^\circ C$; 74% (\pm)-4; 53% (\pm)-5; 69% (\pm)-6; b) K_2CO_3 , $MeOH/THF$, $20^\circ C$; 90% ; c) nBu_4NF , THF , $0^\circ C$; 67% ; d) (\pm) -3, $[Pd(PPh_3)_4]$, CuI , $(CH_2Cl)_2$, Cy_2NMe , $60^\circ C$; 71% ; e) KOH , $Benzol$, $80^\circ C$; 65% ; f) $CuCl$, $TMEDA$, $(CH_2Cl)_2$, $50^\circ C$; 91% ; g) 1. nBu_4NF , *ortho*-Nitrophe- nol, THF , $20^\circ C$; 2. $CuCl$, $CuCl_2$, $Pyridin$, $[11] \approx 10^{-4} M$; 80% (Gesamt- ausbeute der sieben Stereoisomere). Cy = Cyclohexyl, TMEDA = N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin.

Hintergrundinformationen).^[10] Wahrscheinlich wirkt sich die gegenüber der Struktur der flexiblen acyclischen Vorstufe **11** versteifte, makrocyclische Struktur von **1** günstig auf die Trennbarkeit der Diastereomere aus. Die präparative Trennung wurde durch den ausgeprägt unpolaren Charakter und die, trotz der *tert*-Butylgruppen, niedrige Löslichkeit der Makrocyclen stark erschwert. Die Isolierung der fünf diastereomeren Produkte gelang schließlich mithilfe präparativer HPLC-Trennungen an zwei unterschiedlichen stationären Phasen, nämlich „Buckyclutcher 1“ und Kromasil.^[11] Das durch Integration ermittelte Diastereomerenverhältnis von 1:1:4:1:1 entspricht dabei dem für einen unselektiven Ringschluss erwarteten: Die Bildung von racemischem, C_1 -symmetrischem ($M,P,P,P)/(P,M,M,M$)-**1** (Abbildung 2)^[12] ist gegenüber derjenigen der vier anderen Diastereomere statistisch bevorzugt.

Die zugeordnete relative Konfiguration von ($M,P,P,P)/(P,M,M,M$)-**1** wird durch die 1H -NMR-Spektren eindeutig gestützt. Spektren in deuteriertem Benzol oder Toluol zeigen alle acht erwarteten Signale der acht nichtäquivalenten *tert*-

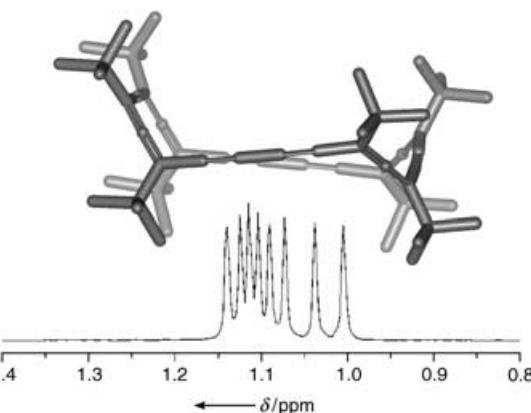
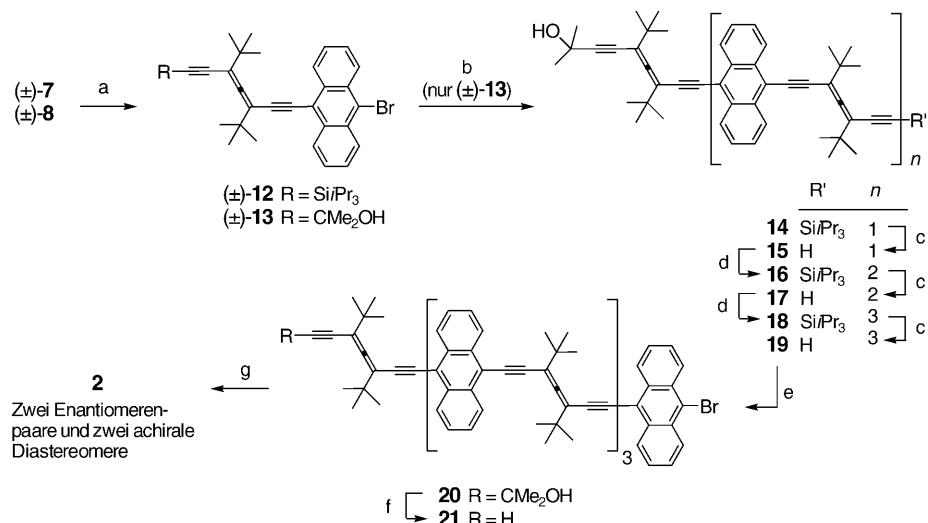


Abbildung 2. Röhrenmodell und 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_6D_5CD_3$) von „Twist“-förmigem, C_1 -symmetrischem ($M,P,P,P)/(P,M,M,M$)-**1**. Die Konformation des (M,P,P,P)-Isomers wurde über AM1-Rechnungen mithilfe des Programm pakets Spartan Pro energie- minimiert.^[12]

Butylgruppen klar voneinander getrennt (Abbildung 2). Weiterhin enthält das ^{13}C -NMR-Spektrum vier Signale für die vier nichtäquivalenten kumulenischen C-Atome der vier Allen-Einheiten. Die relative Konfiguration der anderen isolierten Stereoisomere ließ sich aufgrund von Symmetriebetrachtungen nicht zuordnen. Für das zweite Enantiomerenpaar, D_2 -symmetrisches ($M,M,M,M)/(P,P,P,P$)-**1**, und die drei achiralen Diastereomere, C_{2h} -symmetrische (M,M,P,P)-**1** und (M,P,P,M)-**1** sowie C_{2v} -symmetrisches (M,P,M,P)-**1**, wurden Signale für zwei magnetisch nichtäquivalente *tert*-Butylgruppen und ein Signal für das zentrale C-Atom der vier Allen-Einheiten erwartet und im ^{13}C -NMR-Spektrum auch beobachtet (siehe Hintergrundinformationen).

Die Synthese des Anthracenophans **2** begann mit der Sonogashira-Kreuzkupplung^[13] von (\pm)-7 und (\pm)-8 mit 9,10-Dibromanthracen zu (\pm)-**12** respektive (\pm)-**13** (Schema 2). Eine Serie von vier Sonogashira-Kreuzkupplungen, alternierend mit drei Silylgruppenentschützungen, lieferte nach Acetonidspaltung das lineare Tetraallen **21**, die Vorstufe zu Cyclophan **2**, als Stereoisomerengemisch (15 % Gesamtausbeute ausgehend von (\pm)-**13**), das nicht aufgetrennt wurde. Die folgende Makrocyclisierung mit je einem Äquivalent $[Pd(PPh_3)_4]$ und CuI ergab **2** in 60 % Ausbeute als ein Gemisch von zwei Enantiomerenpaaren und zwei achiralen Diastereomeren, die über präparative HPLC („Bucky-clutcher 1“) getrennt wurden^[11] (experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen).

Die relative Konfiguration aller Stereoisomere von **2** konnte eindeutig zugeordnet werden. Aufgrund von Symmetriebetrachtungen konnte das Hauptprodukt (siehe Hintergrundinformationen) 1H -NMR-spektroskopisch (300 MHz, $CDCl_3$) als C_2 -symmetrisches ($M,P,P,P)/(P,M,M,M$)-**2** mit vier magnetisch nichtäquivalenten *tert*-Butylgruppen identifiziert werden (Abbildung 3a). Das Spektrum von achiralem, C_{2h} -symmetrischem (M,M,P,P)-**2** zeigte dagegen nur zwei unterschiedliche *tert*-Butyl-Resonanzen (Abbildung 3b). Die 1H -NMR-Spektren der beiden anderen Produkte wiesen nur ein *tert*-Butyl-Signal auf, was wegen der höheren Symmetrie (D_4 respektive D_{2d}) auch erwartet worden war. Die Struktur



Schema 2. Synthese des Anthracenophans **2**. Reagentien und Bedingungen: a) 9,10-Dibromanthracen, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, CuI, TMEDA, Toluol, 110°C; 56% ((±)-**12**); 73% ((±)-**13**); b) (±)-7, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, CuI, TMEDA, Toluol, 110°C; 83%; c) nBu_4NF , THF, 20°C; 95% (**15**); 96% (**17**); 86% (**19**); d) (±)-**12**, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, CuI, TMEDA, Toluol, 110°C; 63% (**16**); 65% (**18**); e) 9,10-Dibromanthracen, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, CuI, TMEDA, Toluol, 110°C; 64%; f) NaOH, Benzol, 90°C, 85%; g) $[Pd(PPh_3)_4]$, CuI, iPr_2NEt , Toluol, 110°C, 2 h, dann Luft, CH_2Cl_2 , 20°C, 24 h; 60%.

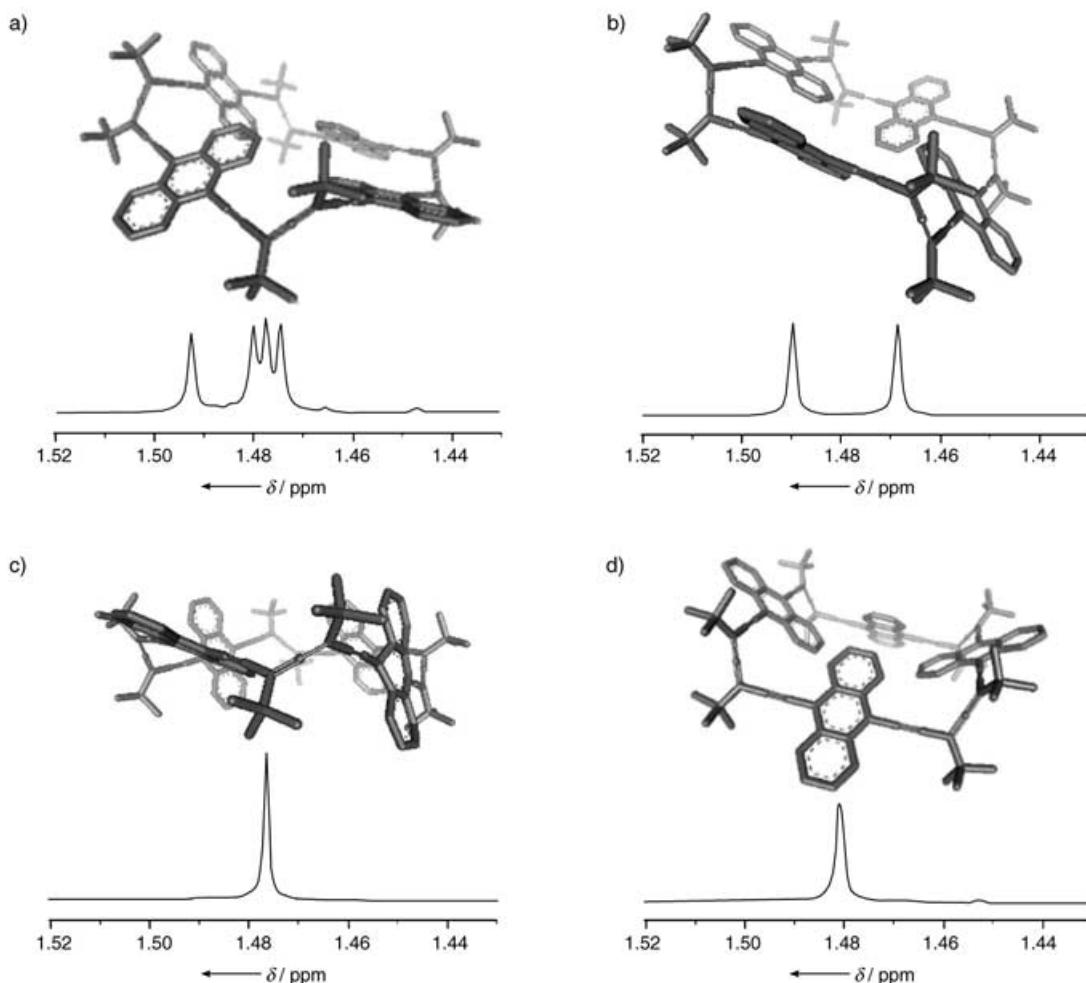


Abbildung 3. Röhrenmodell und 1H -NMR-Spektren von a) C_2 -symmetrischem (M,P,P,P)/(P,M,M,M)-**2** (gezeigt ist das (P,M,M,M)-Isomer), b) C_{2h} -symmetrischem (M,M,P,P)-**2**, c) (P,P,P,P)/(M,M,M,M)-**2** und d) D_{2d} -symmetrischem (M,P,M,P)-**2**. Die 1H -NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ aufgenommen. Die Modelle in Abbildungen (a), (b) und (d) zeigen über AM1-Berechnungen energieminiimierte Konformationen.^[12] In (c) ist die Kristallstruktur von (M,M,M,M)-**2** gezeigt, wobei zu bemerken ist, dass die tatsächliche C_1 -Symmetrie in der Kristallstruktur von der aus den NMR-Spektren abgeleiteten D_4 -Symmetrie abweicht (für weitere Details siehe Hintergrundinformationen).

von D_4 -symmetrischem ($P,P,P,P)/(M,M,M,M)$ -**2** ließ sich eindeutig mithilfe einer Röntgenstrukturanalyse moderater Auflösung bestimmen (Abbildung 3c; für weitere Details zur Kristallstruktur siehe Hintergrundinformationen und [14]). Somit ließ sich letztlich die noch fehlende Struktur des letzten Isomers als D_{2d} -symmetrisches (M,P,M,P)-**2** zuordnen (Abbildung 3d).

Alle Stereoisomere von Makrocyclus **1** und Cyclophan **2** sind über Wochen an der Luft unter Laborbedingungen und Lichtausschluss stabil, unterscheiden sich im Übrigen allerdings stark in ihren Eigenschaften: Die Stereoisomere von **1** sind farblose Feststoffe, diejenigen von **2** dagegen braun gefärbt. Die charakteristischen Anthracen-Banden im sichtbaren Bereich der Elektronenabsorptionspektren der Stereoisomere von **2** sind um nahezu 100 nm rotverschoben (siehe Hintergrundinformationen). Ähnlich wie Anthracen fluoreszieren die Cyclophane ($\Phi = 0.2$; $\lambda_{\text{max}} = 478\text{--}481$ und $510\text{--}515$ nm bei $\lambda_{\text{exc}} = 315$ nm). Die Stereoisomere von **2** gehen unter cyclovoltammetrischen Bedingungen zwei reversible 2e^- -Oxidationsschritte und einen reversiblen 4e^- -Reduktionsschritt ein.^[15] Während die Stereoisomere von **1** unter Bestrahlung stabil bleiben, kommt es bei **2** zur Photoisomerisierung der Allen-Einheiten: Die Stereoisomere wandeln sich bei Bestrahlung mit Sonnenlicht oder einer Xenonlampe (450 W; $\lambda_{\text{exc}} = 300$ oder 463 nm) innerhalb von Tagen bzw. Stunden ineinander um, bis schließlich ein photostationärer Zustand mit einem Isomerenverhältnis von $10:5:1:5$ ($C_2/C_{2h}/D_4/D_{2d}$) erreicht wird. Dieses Verhältnis unterscheidet sich etwas von dem aufgrund statistischer Betrachtungen erwarteten Wert von $4:2:1:2$. Die Photoisomerisierung von **2** ist sehr wahrscheinlich auf die Anthracen-Einheiten zurückzuführen, die als intramolekulare Sensibilisatoren fungieren können.^[16]

Wir haben die ersten Vertreter einer neuen Klasse von alleno-acetylenischen Makrocyclen und Cyclophanen hergestellt, ihre Stereoisomere getrennt und strukturell charakterisiert. Die dreidimensionalen Formen und die Symmetrieeigenschaften dieser neuartigen Kohlenwasserstoffe sind außergewöhnlich; darüber hinaus gehen die Cyclophane unter Bestrahlung eine interessante Photoisomerisierung ein. Derzeit verfolgen wir die Synthese nichtracemischer, optisch aktiver Derivate, deren chiroptische Eigenschaften vielversprechend sein könnten. Weiterhin untersuchen wir die Wirt-Gast-Komplexierungseigenschaften von **2** und ähnlichen Makrocyclen, die durch Diels-Alder-Additionen an die Anthracen-Einheiten erhältlich sind.

Experimentelles

($M,P,P,P)/(P,M,M,M$)-**1**: Zu **11** (216 mg, 0.203 mmol) und *ortho*-Nitrophenol (43 mg, 0.31 mmol) in THF (100 mL) wurde $n\text{Bu}_4\text{NF}$ (0.30 mL einer 1 M Lösung in THF, 0.30 mmol) gegeben. Nach einständigem Rühren bei 20°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende orangefarbene Öl wurde in Cyclohexan/ CH_2Cl_2 gelöst und über einen Kieselgelstumpf mit Cyclohexan/Essigester (20:1) filtriert. Der durch Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde in Pyridin (0.30 L) gelöst und zu einer entgasten Lösung von CuCl (1.50 g, 15.1 mmol) und CuCl_2 (0.20 g, 1.51 mmol) in Pyridin (1.20 L) gegeben. Das grüne Gemisch wurde mit Ar entgast und 3 d bei 20°C gerührt. Das Pyridin

wurde bis auf ein Volumen von 100 mL im Vakuum entfernt, und Cyclohexan und Toluol wurden zugegeben. Die Cu-Salze wurden mit wässriger NH_4Cl -Lösung ($3 \times$) und wässriger EDTA-Lösung (0.2 M) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende, braune Feststoff wurde je einmal in Toluol und in Cyclohexan gelöst und dann jeweils über SiO_2 filtriert, wobei nach Entfernen des Lösungsmittels ein hellbrauner Feststoff (160 mg) erhalten wurde. Die HPLC-Analyse (Kromasil, Hexan, 1 mL min^{-1}) zeigte in etwa das Vorliegen eines 1:1:4:1:1-Gemisches von Diastereomeren an. Die Isolierung des C_1 -symmetrischen Hauptprodukts (ca. 60 mg) erfolgte durch präparative HPLC an einer „Buckyclutcher-1“-Phase mit Hexan als Elutionsmittel (10 mL min^{-1}).

Farbloser Feststoff; Schmp. $> 290^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 1.007$ (s, 9H), 1.040 (s, 9H), 1.075 (s, 9H), 1.093 (s, 9H), 1.106 (s, 9H), 1.116 (s, 9H), 1.127 (s, 9H), 1.142 ppm (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 29.51$, 29.54, 29.56, 29.62, 29.73, 29.75, 29.80, 29.84, 36.01 ($2 \times$), 36.06 ($2 \times$), 36.18, 36.21, 36.34, 36.43, 76.43, 76.49 ($3 \times$), 78.86, 78.93, 79.11, 79.21, 87.52, 87.64, 88.06, 88.16, 104.04, 104.13, 104.24, 104.44, 105.43, 105.47, 105.60 ($2 \times$), 214.56, 215.07, 215.20, 215.46 ppm; UV/Vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 237 (126700), 266 (sh, 48800), 281 (sh, 32500), 295 (sh, 21300), 321 nm (12800); MALDI-MS (%): $m/z = 783.53$ (19, $[\text{M}+\text{K}]^+$), 767.55 (34, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 745.57 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 689.50 (22, $[\text{M}+\text{H}-t\text{Bu}]^+$); HR-MALDI-MS: $m/z = 745.5694$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{56}\text{H}_{73}^+$; ber. 745.5707).

Eingegangen am 11. Mai 2005
Online veröffentlicht am 20. Juli 2005

Stichwörter: Allene · Chiralität · Kreuzkupplungen · Makrocyclen · Photoisomerisierung

- [1] a) *Modern Allene Chemistry, Bd. 1 und 2* (Hrsg.: N. Krause, A. S. K. Hashmi), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3057–3059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2933–2935; c) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1216–1236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1196–1216.
- [2] H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 9, S. 171–196.
- [3] a) C. S. Jones, M. J. O'Connor, M. M. Haley in *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 303–385; b) S. Höger in *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 427–452; c) ein aktueller Bericht: W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796.
- [4] [3]- und [5]Kumulene wurden viel häufiger als Allene in makrocyclische Strukturen, z.B. planare Dehydroannulene, eingebaut; siehe: a) Lit. [2]; b) M. Nakagawa, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 215–226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 202–214.
- [5] a) S. Thorant, F. Vögtle, N. Krause, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3929–3931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3721–3723; b) C. Kind, M. Reiher, J. Röder, B. A. Hess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2205–2210.
- [6] a) R. C. Livingston, L. R. Cox, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2396–2399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2334–2337; b) R. Livingston, L. R. Cox, S. Odermatt, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3052–3065.
- [7] a) M. I. Calaza, E. Hupe, P. Knochel, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1059–1061; b) N. Harrington-Frost, H. Leuser, M. I. Calaza, F. Kneisel, P. Knochel, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2111–2114.
- [8] R. W. Saalfrank, M. Haubner, C. Deutscher, W. Bauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2367–2372.

- [9] G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. Ind.* **1956**, 737–738.
- [10] Eine wichtige Bedingung für erfolgreiche Trennungen ist die sorgfältige Äquilibrierung der HPLC-Säulen. Die besten analytischen Ergebnisse wurden mit einer Kromasil-Säule 100 Si (5 µm) und reinem Hexan als Elutionsmittel erhalten.
- [11] Rexchrom „Buckyclutcher 1“ Prep, 10 µm, 100 Å Trident-Tri-DNP, 50 cm × 21.1 mm ID und Spherical Silica Kromasil Prep, 5 µm, 100 Å, 30 cm × 21.1 mm ID.
- [12] Spartan 02, Wavefunction, Inc., Irvine, CA **2002**.
- [13] J. A. Marsden, M. M. Haley in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Vol. 1 (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 317–394.
- [14] Röntgenkristallstrukturanalyse von $(P,P,P,P)/(M,M,M,M)$ -**2**: Kristalldaten bei 220(2) K für $C_{116}H_{104}\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $M_r = 1698.22$. Trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ (No. 2), $\rho_{\text{ber.}} = 0.997 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $a = 11.2927(2)$, $b = 13.4550(3)$, $c = 37.9436(8)$ Å, $\alpha = 83.672(1)$, $\beta = 89.873(1)$, $\gamma = 80.841(1)$ °, $V = 5656.4(2)$ Å³. Bruker-Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.061 \text{ mm}^{-1}$. Ein gelber Kristall von $(P,P,P,P)/(M,M,M,M)$ -**2** (lineare Dimensionen ca. 0.25 × 0.15 × 0.13 mm) wurde durch langsames Verdampfen einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung erhalten. Er wurde bei tiefer Temperatur montiert, um das Verdampfen der eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle zu verhindern. Die Zahl der gemessenen und unabhängigen Reflexe beträgt 15697 respektive 11184 ($R_{\text{int}} = 0.030$). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS-97; G. M. Sheldrick, SHELXS-97 Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**) und mithilfe der Vollmatrix-Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Deutschland **1997**) unter Verwendung einer isotropen Extinktionskorrektur verfeinert. Die Untereinheit C(88)–C(102) ist ungeordnet mit zwei Orientierungen (für die willkürliche Atombezifferung siehe Hintergrundinformationen). Für C(91)–C(98), C(100) und C(101) wurden zwei Sätze von Atomparametern mit Populationsparametern von 0.5 verfeinert. Die aufgelösten Lösungsmittelmoleküle zeigen statische und dynamische Unordnung. Alle Schweratome wurden anisotrop und die H-Atome der geordneten Struktureile isotrop verfeinert, wobei die H-Atompositionen auf stereochemischen Betrachtungen beruhen. Endgültiger $R(F)$ -Wert = 0.138, $wR(F^2) = 0.325$ für 1277 Parameter und 7418 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $2.93 < \theta < 21.01$ ° (die entsprechenden, auf allen 11184 Reflexen basierenden R -Werte betragen 0.185 respektive 0.347). CCDC-271068 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [15] M. Gross, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, J. L. Alonso-Gómez, S. Odermatt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] O. Rodriguez, H. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 679.
- [17] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320–3321.