

Allene in molekularen Materialien

Pablo Rivera-Fuentes und François Diederich*

Allene · Chiralität · Helicale Strukturen · Makrocyclen ·
Molekulare Materialien

Professor Armin de Meijere gewidmet

Dieser Kurzaufsatz liefert eine kritische Übersicht über die Entwicklung allenhaltiger fortschrittlicher Funktionsmaterialien. Ausgehend von Entwurf und Synthese stabiler, enantiomerenreiner Bausteine wird eine Vielfalt von Systemen – wie formstabile Makrocyclen, Foldamere, Polymere, Charge-Transfer-Chromophore, Dendrimere, Flüssigkristalle und redoxschaltbare chirale Chromophore – bezüglich ihrer Herstellung, Eigenschaften und möglichen Anwendungen diskutiert. Ziel der Zusammenstellung ist es, einen Anreiz zur verstärkten Anwendung enantiomerenreiner Allene beim rationalen Entwurf neuer Funktionswerkstoffe zu liefern.

1. Einleitung

Die Bezeichnung Allene steht im Allgemeinen für Kohlenwasserstoffe, die zwei Doppelbindungen von einem Kohlenstoffatom zu zwei anderen enthalten.^[1] 1875 sagte van't Hoff voraus, dass die Substituenten von Allenen in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen liegen müssen.^[2] Als Konsequenz dieser Verdrillung um 90° um das zentrale sp²-hybridisierte Kohlenstoffatom sind passend funktionalisierte Allene axial-chiral (Abbildung 1). Diese Hypothese wurde 1935 experimentell von Maitland und Mills bestätigt.^[3] Im Unterschied zur Situation bei vielen anderen atropisomeren (axial-chiralen) Verbindungen ist die Rotationsbarriere für die Racemisierung von Allenen recht hoch. So beträgt z.B. die Racemisierungsenthalpie ΔH^\ddagger von 1,3-Dimethylallen 45.1 kcal mol⁻¹.^[4] Diese charakteristischen Eigenschaften führen zur Klassifizierung von Allenen als kohlenstoffreiche, formstabile, axial-chirale Gerüste.

Die Chemie der Allene hat im 20. Jahrhundert große Fortschritte gemacht, wie die Monographie von Schuster und Coppola^[5] sowie die neuere von Krause und Hashmi eindrücklich darlegen.^[6] So ermöglichen moderne Synthesemethoden den Aufbau von Allenen mit einer großen Vielzahl an Substituenten.^[7] Gründe für diese Entwicklung sind die Nützlichkeit von Allenen als Zwischenprodukte in der organischen Synthese,^[8] ihr Auftreten in zahlreichen Naturstoffen sowie ihre zunehmende Verwendung als Bausteine in phar-

mazeutischen Wirkstoffen.^[9] Zusätzlich spielen Allene eine zentrale Rolle in der Kohlenwasserstoffchemie,^[10] und extrem verbogene Allene werden auf ihre interessanten elektronischen Strukturen und Koordinationseigenschaften hin untersucht.^[11–13] Weiterhin wurden enantiomerenreine Allene als chirale Liganden in die asymmetrische Katalyse eingeführt.^[14,15]

Die faszinierende Struktur der Allene hat ebenfalls das Interesse der Chemiker, die sich mit molekularen Materialien beschäftigen, geweckt. In diesem Kurzaufsatz liefern wir einen eher kritischen statt vollständigen Überblick über den Fortschritt der Forschung auf dem Gebiet allenbasierter molekularer Materialien, mit Fokus auf Synthese und Eigenschaften. In Abschnitt 2 diskutieren wir die Entwicklung stabiler, enantiomerenreiner Allenbausteine. Die Abschnitte 3 und 4 beschäftigen sich zentral mit allenhaltigen Makrocyclen, Oligomeren und Polymeren, während Abschnitt 5 eine Zusammenstellung verschiedener Funktionsmaterialien,

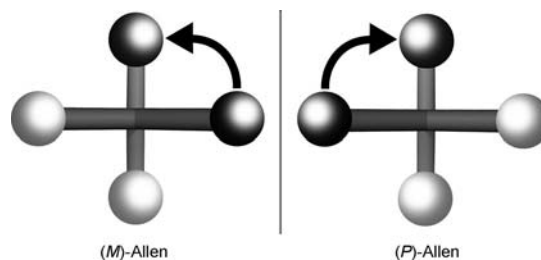


Abbildung 1. Sicht auf die Chiralitätsachse eines chiralen Allens mit zwei unterschiedlichen Substituenten an jedem terminalen Kohlenstoffatom. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration mithilfe der (P)- und (M)-Deskriptoren erfolgt durch Bestimmung der beiden Substituenten höchster Priorität (dunkle Kugeln) an den terminalen Kohlenstoffatomen und, entlang der Chiralitätsachse schauend, des Rotationsinns (*P* im Uhrzeigersinn, *M* gegen den Uhrzeigersinn) beim Wechsel vom vorderen Substituenten höchster Priorität zum hinteren Substituenten höchster Priorität.

[*] M. Sc. P. Rivera-Fuentes, Prof. Dr. F. Diederich
Laboratorium für Organische Chemie, Departement Chemie und
Angewandte Biowissenschaften, ETH Zürich
Hönggerberg, HCI, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: diederich@org.chem.ethz.ch

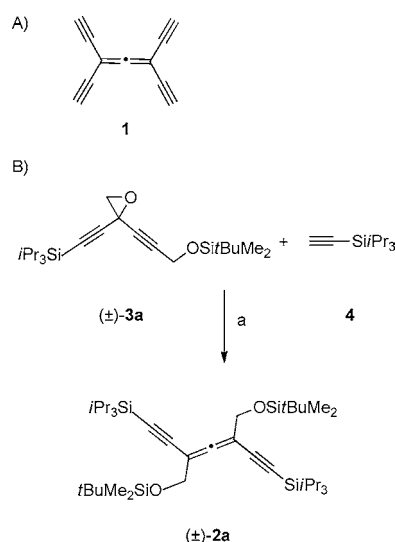
von Charge-Transfer(CT)-Chromophoren über Dendrimere bis hin zu Flüssigkristallen, liefert. Zum Schluss werden die Perspektiven und Herausforderungen dieses Feldes zusammenfassend beleuchtet.

2. Entwicklung stabiler Allenbausteine

Die größte Schwierigkeit beim Einbau von Allenen in fortschrittliche Funktionsmaterialien besteht in der Kontrolle der Reaktivität des Allenkerns, um robuste molekulare Bausteine zu erhalten. Ein nützlicher Ansatz ist die Entwicklung von Bausteinen, in denen die Allenreaktivität verringert ist, die jedoch weiterhin die Funktionalisierung an anderen Stellen im Molekül ermöglichen.

2.1. Entwicklung von Ethinylallenbausteinen

Das Interesse an präparativen Ansätzen zur Synthese molekularer und polymerer Kohlenstoffallotrope^[16] lenkte die Aufmerksamkeit auf Tetraethinylallen (**1**; Schema 1 A), eine Vorstufe eines theoretisch vorhergesagten polymeren



Schema 1. A) Bisher nicht fassbares Tetraethinylallen **1**. B) Synthese des DEA (\pm)-**2a**. Reagentien und Bedingungen: a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, CuI , HNiPr_2 , CH_2Cl_2 , 25°C ; dann $t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$, Imidazol, DMAP, 25°C , 52 %. DMAP = 4-(Dimethylamino)pyridin.

Kohlenstoffallotrops.^[17] Ein solches Kohlenstoffnetzwerk sollte laut Rechnungen eine negative Poisson-Zahl aufweisen, eine eher unübliche mechanische Eigenschaft, wobei eine Streckung des Materials zu einer seitlichen Ausdehnung und einer Zunahme der Dichte führt.^[17]

1988 berichteten Alberts und Wynberg über die Isolierung eines Trimethylsilyl-geschützten 1,1,3-Triethinylallens.^[18] Trotz intensiven präparativen Forschungen in den vergangenen 20 Jahren konnten dennoch bis heute weder **1** noch substituierte Derivate isoliert werden.^[19] Sogar die einfacheren 1,3-Diethinylallene (DEA) waren lange Zeit unbekannt, bis unsere Gruppe 2001 erstmals über die Synthese des stabilen DEA (\pm)-**2a** berichtete.^[20] Dieses DEA wurde über eine regioselektive Palladium-vermittelte $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion der Bispropargylvorstufe (\pm)-**3a** mit Triisopropylsilylacetylen (**4**) erhalten (Schema 1 B).

Die in Schema 1 B gezeigte Umsetzung toleriert zahlreiche Änderungen in der Struktur sowohl der Bispropargylvorstufe als auch des endständigen Alkins. Als Abgangsgruppe in der Bispropargylvorstufe können Epoxide, Carbonate oder Carboxylate^[21] fungieren, wobei die besten Ergebnisse mit Perfluorbenzoaten erhalten wurden.^[22,23] Die Substituenten am Bispropargylausgangsmaterial sind ebenfalls variierbar, jedoch geht dies in manchen Fällen auf Kosten verringerter Stabilität des gebildeten Allens. So erhält man z. B. mit *n*-Butyl- oder Phenylsubstituenten DEA-Derivate, die sich rasch zersetzen,^[21] und ein 1,1-Dimethyl-3-butenyl-Substituent reagiert mit dem Allenkern über eine Allenyl-Cope-Umlagerung.^[24] Abbildung 2 zeigt eine Auswahl von DEA-Derivaten, (\pm)-**2b-i**, die über die Palladium-vermittelte $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion ausgehend von Bispropargylvorstufen erhalten wurden.

2.2. 1,3-Diethinylallene: Racematspaltung oder enantioselective Synthese?

Eine der vielversprechendsten Eigenschaften der DEA-Derivate ist ihre Chiralität. In ersten Versuchen, die DEA-Enantiomere zu trennen, wurden HPLC-Trennungen an einer chiralen stationären Phase (CSP) untersucht. Die optische Auflösung von DEA (\pm)-**2h** (Abbildung 2) und anderer Derivate unter verschiedenen Bedingungen war jedoch nicht erfolgreich.^[23] Schließlich fand man, dass ein Derivat von (\pm)-**2h** mit ungeschützten Alkinresten mithilfe der HPLC-SMB-Methode (SMB = simulated moving bed) in die Enantiomere



François Diederich (geb. 1952) ist seit 1992 ordentlicher Professor an der ETH Zürich, und seine ausführlichere Biographie kann man früheren Aufsätzen in der Angewandte Chemie entnehmen. Seine derzeitigen Forschungsinteressen sind molekulare Erkennung, strukturbasierte Wirkstoffentwicklung, kohlenstoffreiche molekulare Architekturen und optoelektronische Materialien sowie supramolekulare Chemie auf Oberflächen.



Pablo Rivera-Fuentes wurde 1984 in Mexiko-Stadt geboren, wo er seinen B.Sc. in Chemieingenieurwesen von der Nationalen Autonomen Universität von Mexiko erhielt. Er wechselte anschließend an die ETH Zürich, wo er seinen M.Sc. bei Prof. François Diederich erhielt. Seit 2009 ist er Doktorand in derselben Gruppe und forscht im Bereich des Entwurfs und der Synthese enantiomerenreiner alleno-acetylenischer Verbindungen.

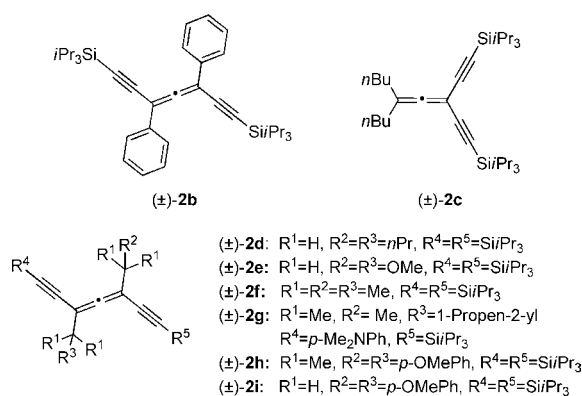


Abbildung 2. Repräsentative Beispiele von DEA-Derivaten, (±)-2b–i, die über die Palladium-vermittelte S_N2' -Reaktion von Bispropargylvorstufen mit terminalen Alkinen erhalten wurden.

getrennt werden konnte.^[25] Trotzdem wurde aber auch die Möglichkeit erforscht, enantiomerenreine DEAs über stereoselektive Synthesen zu erhalten.^[23,26]

Die enantiomerenangereicherten DEAs (*M*)-(-)-2j und (*M*)-(-)-2k wurden über die Palladium-vermittelte S_N2' -Reaktion ausgehend vom optisch aktiven Bispropargylester (*S*)-(-)-3b erhalten (Schema 2). Die Entfernung der SiPr₃-Schutzgruppe von (*M*)-(-)-2k lieferte das DEA (*M*)-(-)-2l, das bis zu einem Enantiomerenverhältnis (e.r.) von 100:0 mithilfe der HPLC an der CSP Chiralpak IA angereichert wurde (das (*P*)-(+)-2l-Enantiomer wurde auf gleiche Weise erhalten).^[26] Die absolute Konfiguration des Produkts wurde mithilfe der Röntgenstrukturanalyse eines Derivates von (*M*)-(-)-2j^[26] bestimmt und später durch Vergleich des experimentellen elektronischen Circular dichroismus (ECD)-Spektrums mit dem über zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) berechneten bestätigt.^[27]

An der Chiralpak IA-CSP ließen sich auch präparative Trennungen des Racemats (±)-2l durchführen. Durch diesen Befund ermutigt, entwickelten wir eine vierstufige, in hoher Ausbeute verlaufende Synthese von (±)-2l, ausgehend von kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien,^[28] worauf sich die Enantiomerentrennung über HPLC anschloss und (*P*)-(+)-2l und (*M*)-(-)-2l mit e.r. 100:0 lieferte. Diese Methode ist deutlich bequemer als die Herstellung über enan-

tioselektive Synthese, da beide enantiomeren Bausteine in optisch reiner Form erhalten werden und sie weniger Synthesestufen umfasst.

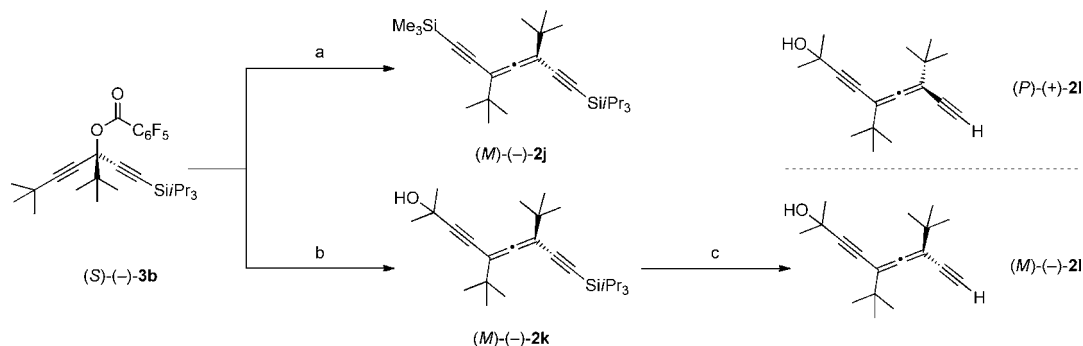
3. Allenophane und alleno-acetylenische Makrocyclen

Formstabile Makrocyclen mit π -konjugiertem Rückgrat gehören zu den am meisten untersuchten Molekülstrukturen in der Chemie. Ausführliche Übersichtsartikel über die Herstellung,^[29,30] Verwendung als Modelle und Vorstufen für zweidimensionale (2D-)Polymere,^[31] „carbomere“ Natur,^[32] Anwendungen in gezielt entworfenen, fortschrittlichen Materialien^[33] und nanoskopischen Dimensionen derartiger Systeme sind erschienen.^[34,35] In Anbetracht der großen Popularität formstabiler Makrocyclen überrascht es nicht, dass einige der als erste hergestellten allenischen molekularen Materialien eine makrocyclische Struktur aufweisen.

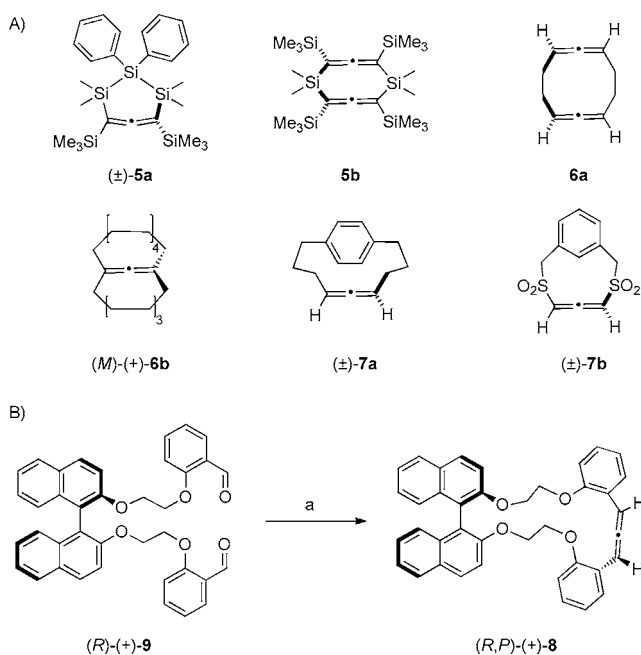
Sowohl auf historischer als auch auf konzeptueller Basis lassen sich allenische Makrocyclen in Allenophane (allenische Makrocyclen mit aromatischen Ringen im Rückgrat) und alleno-acetylenische Makrocyclen (ohne Arenringe im Rückgrat) unterteilen.^[36] In der Folge wollen wir die Entwicklung und die fundamental unterschiedlichen Eigenschaften und Anwendungen dieser beiden Unterklassen diskutieren.

3.1. Allenophane

Bereits vor Erscheinen des Konzepts der Allenophane in der Literatur gab es zahlreiche Berichte über allenhaltige mittlere Ringe und Makrocyclen. Repräsentative Beispiele sind die gespannten Silacycloallene (±)-5a und 5b,^[37,38] meso-Bisallen 6a,^[39,40] das optisch aktive, doppelt verbrückte Allen (*M*)-(+)-6b,^[41] Paracyclophan (±)-7a^[42] und Metacyclophan (±)-7b (Schema 3A).^[43] Eine interessante Verbindung ist das makrocyclische Allen (*R,P*)-(+)-8, das ausgehend vom Dialdehyd (*R*)-(+)-9 erhalten wurde (Schema 3B).^[44] Die Umsetzung mit enantiomerenreinem Ausgangsmaterial lieferte ein Diastereomergemisch, das säulenchromatographisch getrennt werden konnte. Mithilfe der Röntgenstrukturan-



Schema 2. Enantioselective Synthese von DEA-Derivaten. Reagentien und Bedingungen: a) Trimethylsilylethin, [Pd(PPh₃)₂Cl₂], CuI, HNIPr₂, 1,2-Dichlorethan, 20 °C, 20 h, 90% (e.r. 95:5); b) 2-Methyl-3-butin-2-ol, [Pd(PPh₃)₂Cl₂], CuI, MeNCy₂, 1,2-Dichlorethan, 30 °C, 96 h, 69% (e.r. 96:4); c) *n*Bu₄NF, wasserhaltiges THF, 20 °C, 1 h, 90%. Cy = Cyclohexyl.



Schema 3. A) Frühe Beispiele allenhaltiger mittlerer Ringe und Makrocyclen. B) Synthese des macrocyclischen Allens (*R,P*)-(+)-**8**. Reagentien und Bedingungen: a) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\text{Cl}_2$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CH}_2$, $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, THF, 25 °C, 10 h. THF = Tetrahydrofuran.

lyse wurde die absolute Konfiguration des als Hauptprodukt anfallenden Isomers (*R,P*)-(+)-**8** zugeordnet. Die chiroptischen Eigenschaften von (*R,P*)-(+)-**8** sind insofern bemerkenswert, als sie denen von (*P*)-1,3-Diphenylallen sehr ähneln, was bedeutet, dass der chiroptische Beitrag der Binaphthyleinheit völlig von dem der Alleneinheit überdeckt wird.

Krause und Mitarbeiter berichteten 1999 erstmals über die Synthese eines „echten“ Allenophans, **10** (Abbildung 3).^[45] Die Synthese bestand aus einer Reihe von Sonogashira-Kupplungen und Kupfer-vermittelten $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Umsetzungen. Da diese Reaktionsschritte nicht stereoselektiv verlaufen, wurde **10** als ein komplexes Gemisch von Stereoisomeren erhalten, bestehend aus den chiralen, (*P,P,P,P*)/(*M,M,M,M*)- (Abbildung 3) und (*P,P,P,M*)/(*M,M,M,P*)-konfigurierten Racematen und zwei achiralen, (*P,P,M,M*)- und (*P,M,P,M*)-konfigurierten Isomeren. Versuche einer

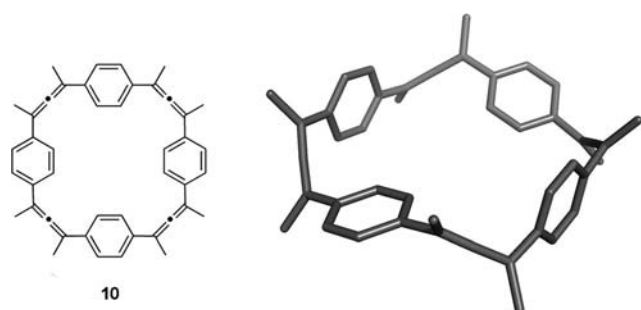
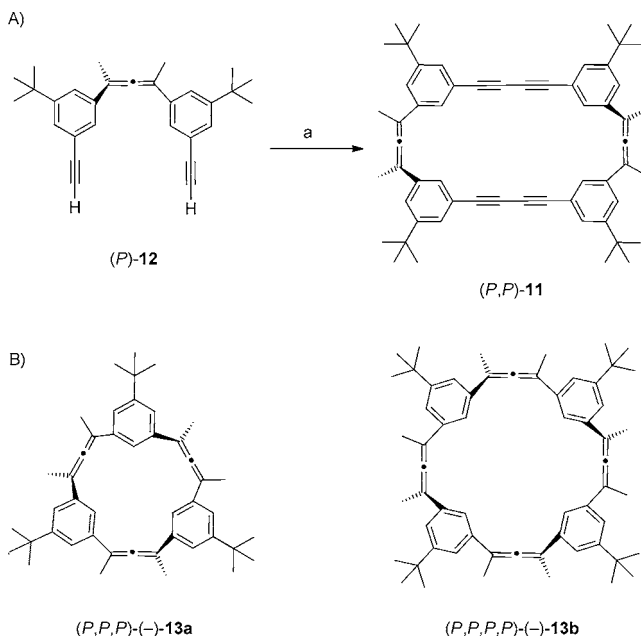


Abbildung 3. Chemische Struktur des Allenophans **10** und 3D-Modell des (*P,P,P,P*)/(*M,M,M,M*)-konfigurierten Racemates von **10**. Die 3D-Struktur wurde auf der PM6-Ebene der Theorie optimiert.

HPLC-Trennung dieser Verbindungen scheiterten an deren geringer Löslichkeit.

Das erste optisch aktive Allenophan, (*P,P*)-**11**, wurde 2005 von Clay und Fallis beschrieben.^[46] Der letzte Schritt in der Synthese umfasste die Dimerisierung/Makrocyclisierung des enantiomerenangereicherten (e.r. 92:8) Bausteins (*P*)-**12** (Schema 4 A). Das ECD-Spektrum von (*P,P*)-**11** zeigt inten-



Schema 4. A) Dimerisierung/Makrocyclisierung zur Bildung des Allenophans (*P,P*)-**11**. Reagentien und Bedingungen: a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Pyridin/ Et_2O 3:1, 20 °C, langsame Zugabe von (*P*)-**12** über 6 h, 2 h, 40%. B) Trimeres und tetrameres Allenophan (*P,P,P,P*)-(-)-**13a** bzw. (*P,P,P,P*)-(-)-**13b**.

sive Cotton-Effekte um 260 nm ($\Delta\epsilon = +90\text{ m}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und 240 nm ($\Delta\epsilon = -100\text{ m}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Allerdings sind diese Intensitäten im Wesentlichen die gleichen wie die von (*P*)-1,3-Diphenylallen,^[47] was darauf schließen lässt, dass die chiroptischen Eigenschaften der Allenophane nicht unbedingt intensiver als jene der konstituierenden Allene sind.

Leclère und Fallis beschrieben die *meta*-Allenophane (*P,P,P,P*)-(-)-**13a** und (*P,P,P,P*)-(-)-**13b** (Schema 4B).^[48] Obschon diese Allenophane sehr instabil waren, wurden ECD-Spektren aufgenommen, wobei Cotton-Effekte um 260 nm ($\Delta\epsilon = +20\text{ m}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) für (*P,P,P,P*)-(-)-**13b** und ($\Delta\epsilon = +5\text{ m}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) für (*P,P,P,P*)-(-)-**13a** gemessen wurden.

Mehrere Allenophane wurden ausgehend vom DEA-Baustein (\pm)-**21** hergestellt. Ein Beispiel ist das Gemisch allenischer Anthracenophane, bestehend aus den (*P,P,P,P*)/(*M,M,M,M*)- (**14**; Abbildung 4) und (*P,P,P,M*)/(*M,M,M,P*)-konfigurierten Racematen und zwei achiralen (*P,M,P,M*)- und (*P,P,M,M*)-Stereoisomeren (nicht gezeigt).^[22] Im Unterschied zu den Allenophanen **13** sind die allenischen Anthracenophane thermisch und chemisch recht stabil. Die beiden Racemate und die beiden achiralen Stereoisomere wurden über HPLC getrennt, und eine Röntgenstrukturanalyse für das Racemat (*P,P,P,P*)/(*M,M,M,M*)-**14** wurde erhalten (Ab-

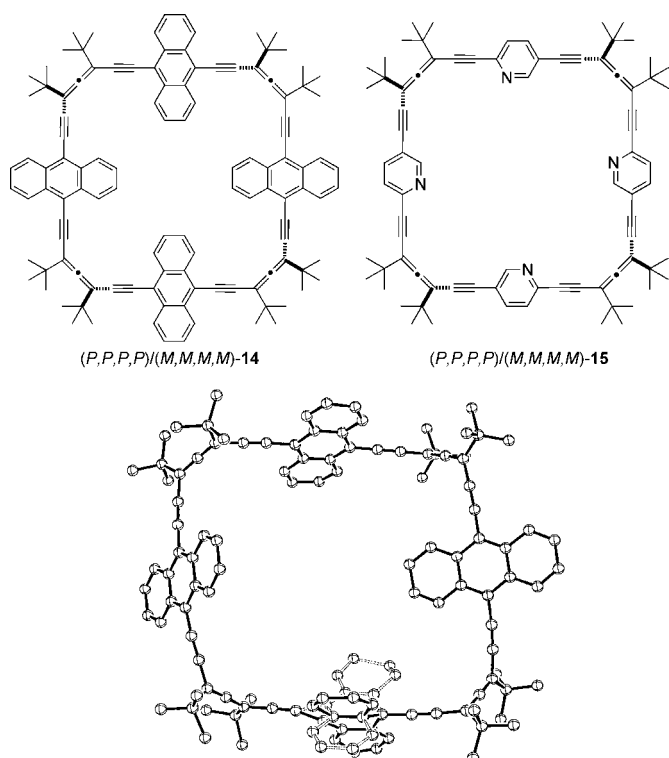


Abbildung 4. Oben: Strukturen der $(P,P,P,P)/(M,M,M,M)$ -konfigurierten Allenophane **14** und **15**. Unten: Struktur von $(P,P,P,P)/(M,M,M,M)$ -**14** im Kristall. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden weggelassen; Schwingungsellipsoide bei 220 K und 50% Wahrscheinlichkeit.

bildung 4). Leider konnten die Racemate nicht in die Enantiomere aufgelöst werden. Setzt man ein reines Diastereomer dem Tageslicht aus, erhält man eine (photostationäre) Gleichgewichtsmischung von Stereoisomeren, was auf Photoisomerisierung durch Rotation um die Allendoppelbindungen zurückzuführen ist. Schon vorher war beobachtet worden, dass Elektronendonoren (wie die Anthraceneinheiten in **14**) als intramolekulare Sensibilisatoren wirken und die saubere Photoracemisierung von Allenen fördern.^[26,49,50]

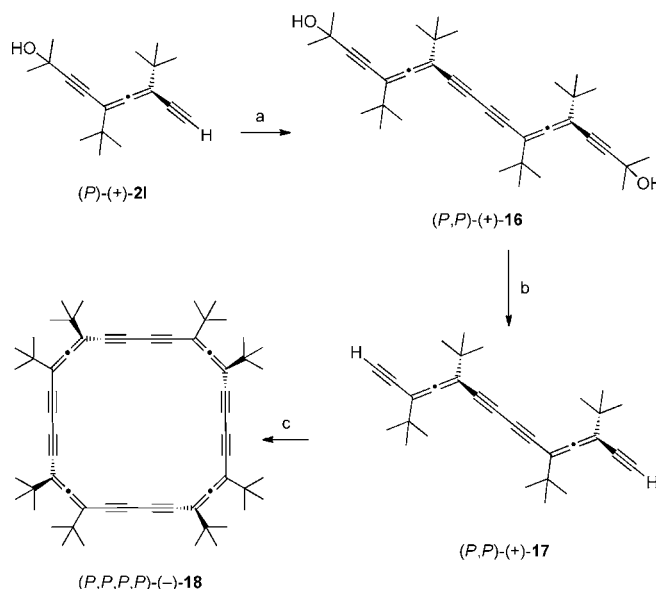
Kürzlich berichteten Cid und Mitarbeiter über die Synthese eines Gemisches chiraler Allenophane mit vier Pyridin-2,5-diyl-Einheiten im Rückgrat (**15** in Abbildung 4).^[51] Wie im Falle der Anthracenophane konnten die beiden Racemate und die zwei achiralen Stereoisomere mithilfe von HPLC-Techniken getrennt und ihre Strukturen mithilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, als Folge unterschiedlicher Molekülsymmetrien, aufgeklärt werden. Zusätzlich wurde racemisches $(P,P,P,P)/(M,M,M,M)$ -**15** in die Enantiomere aufgespalten, und es wurden qualitative ECD-Spektren gemessen. Das $(P,M,M,M)/(M,P,P,P)$ -konfigurierte Racemat wurde mit $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ umgesetzt, was zur Bildung eines Koordinationskomplexes führte. Gemäß NMR-Spektroskopie koordiniert das Metall nur an eine der vier Pyridineinheiten und befindet sich wahrscheinlich außerhalb des Makrocyclus statt im Hohlraum. Diese Untersuchung zeigt das Potenzial der Allenophane als chirale Liganden in der Koordinationschemie auf; jedoch müssen noch optimale Metall/Allenophan-Kombinationen gefunden werden.

3.2. Alleno-acetylenische Makrocyclen: herausragende chiroptische Eigenschaften

Unsere Gruppe berichtete 2005 über den ersten alleno-acetylenischen Makrocyclen ohne aromatische Ringe im Rückgrat.^[22] Er wurde als Gemisch von Stereoisomeren erhalten, und mithilfe von HPLC konnten die beiden gebildeten Racemate und drei achirale Diastereomere aufgetrennt werden. Leider konnte nur für eines der beiden Racemate die Struktur mithilfe von NMR-Spektroskopie ermittelt werden; die anderen Stereoisomere wurden strukturell nicht zugeordnet. Ebenfalls ließen sich die Racemate nicht aufspalten.

Bis 2009 gab es keine Informationen zu den chiroptischen Eigenschaften alleno-acetylenischer Makrocyclen. Zu dem Zeitpunkt wurde dann über die ersten enantiomerenreinen Verbindungen berichtet.^[52] Ausgehend von optisch reinem (P) -**21** wurde das geschützte Dimer (P,P) -**16** über oxidative Homokupplung hergestellt. Entschützung führte zum Dimer (P,P) -**17**, das in einer Eintopf-Dimerisierung/Cyclisierung in guten Ausbeuten den Makrocyclen (P,P,P,P) -**18** lieferte (Schema 5). Das Enantiomer (M,M,M,M) -**18** wurde in ähnlicher Weise ausgehend von optisch reinem (M) -**21** erhalten.

Die D_4 -symmetrische, Kronenether-ähnliche Struktur von (P,P,P,P) -**18** wurde zuerst mithilfe von ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie hochauflösender MALDI-Massenspektrometrie aufgeklärt^[52] und später durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 5).^[53] Anschließend wurden alle weiteren Stereoisomere von **18** hergestellt und isoliert, die enantiomerenreinen (P,M,M,M) -**18** und (M,P,P,P) -**18** mit einer Twistboot-ähnlichen Struktur, achirales (P,P,M,M) -**18** mit einer Sessel-ähnlichen



Schema 5. Synthese des Makrocyclen (P,P,P,P) -**18**. Reagentien und Bedingungen: a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, CuI, TMEDA, Toluol, 50°C, 24 h, 99%; b) NaOH, Toluol, 90°C, 10 h, 65%; c) CuCl, CuCl₂, Pyridin, 20°C, dann Zugabe von (P,P) -**17** über 20 h, 68%. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin.

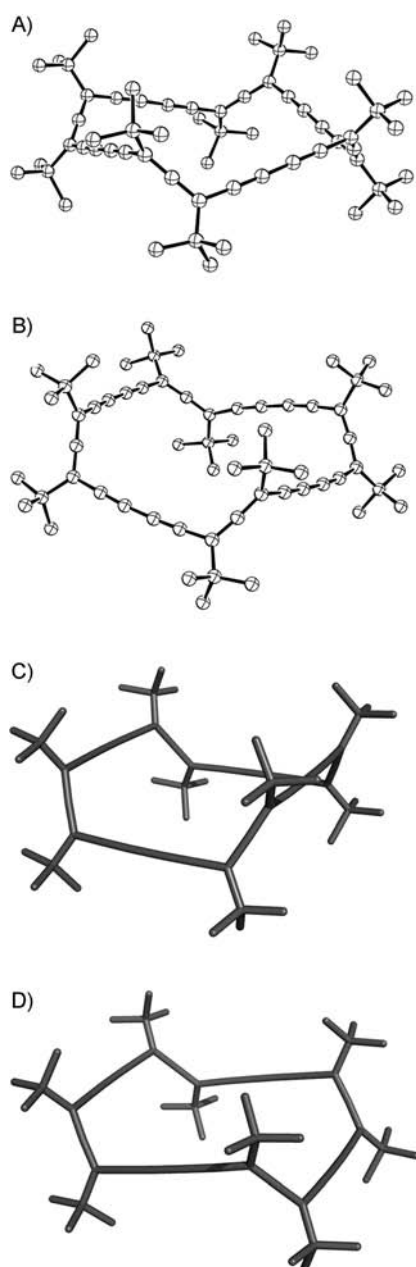


Abbildung 5. Stereoisomere von **18**. A) (P,P,P,P) -(-)-**18**; B) (M,M,M,M) -(-)-**18**; C) achirales Isomer (P,M,P,M) -**18**; D) achirales Isomer (P,P,M,M) -**18**. Die Strukturen der beiden chiralen Makrocyclen wurden über Röntgendiffraktion an Kristallen der Racemate bestimmt. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind weggelassen; Schwingungsellipsoide bei 260 K (für $(P,P,P,P)/(M,M,M,M)$ -**18**) und 220 K (für $(P,P,P,M)/(M,M,M,P)$ -**18**) und 50% Wahrscheinlichkeit. Die Strukturen der achiralen Isomere wurden auf der B3LYP/6-31G*-Ebene der Theorie optimiert.

Geometrie, und achirales (P,M,P,M) -**18** mit einer Boot-ähnlichen Vorzugskonformation (Abbildung 5).^[53]

Die ECD-Spektren von (P,P,P,P) -(-)-**18** und (M,M,M,M) -(-)-**18** zeigten bemerkenswert intensive Cotton-Effekte bei 253 nm ($\Delta\epsilon = \pm 790 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Diese Cotton-Effekte sind in der Tat mehr als eine Größenordnung stärker als diejenigen von (P,P,P,P) -(-)-**13b** (siehe Schema 4). Dieser

Befund ist bemerkenswert, wenn man berücksichtigt, dass die einzigen Differenzen zwischen den beiden Verbindungen die Natur der (achiralen) Abstandhalter (Butadiin in **18** und Phenyl in **13b**) und die unterschiedlichen (achiralen) Substituenten an den Allenen (*tert*-Butyl in **18** und Methyl in **13b**) sind. Mithilfe von TD-DFT-Rechnungen wurde gefunden, dass der Ursprung der herausragenden chiroptischen Eigenschaften von (P,P,P,P) -(-)-**18** in der Topologie der Grenzorbitale liegt,^[53] die sich drastisch von denjenigen in Allenophanen unterscheiden.

Die enantiomerenreinen alleno-acetylenischen Cyclooligomere (P,P,P) -(-)-**19**, (P,P,P,P) -(-)-**18**, (P,P,P,P,P) -(+)-**20** und (P,P,P,P,P,P) -(+)-**21** (und ihre Enantiomere) wurden synthetisiert, um eine Beziehung zwischen Struktur und chiroptischen Eigenschaften aufzustellen (Abbildung 6).^[28] Vom racemischen $(P,P,P)/(M,M,M)$ -**19** und enantiomerenreinen (M,M,M,M,M,M) -(-)-**21** wurden Kristalle erhalten, die eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten (Abbildung 6).

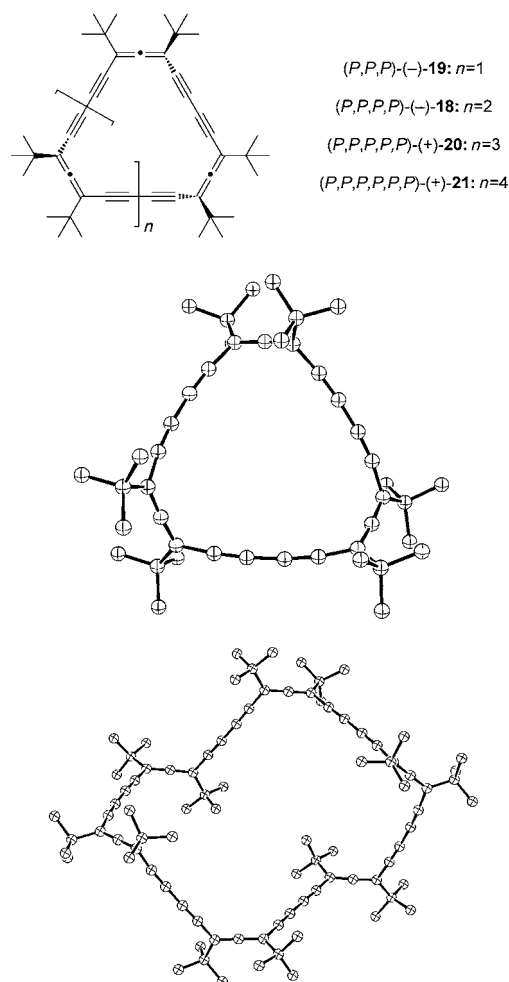


Abbildung 6. Oben: Enantiomerenreine alleno-acetylenische Cyclooligomere **18–21**, die über oxidative Homokupplung/Makrocyclisierung hergestellt wurden. Darunter: Strukturen von racemischem $(P,P,P)/(M,M,M)$ -(-)-**19** (Mitte) und enantiomerenreinem (M,M,M,M,M,M) -(-)-**21** (unten) im Kristall. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind weggelassen; Schwingungsellipsoide bei 100 K und 50% Wahrscheinlichkeit.

Anschließend wurden die UV/Vis- und ECD-Spektren der Cyclooligomere gemessen (Abbildung 7). Während die Intensität der UV/Vis-Absorptionen in der Wellenlängenregion von 350–270 nm mit der Zahl von DEA-Einheiten in den

Bedeutung der Formstabilität und der Molekülsymmetrie für die chiroptischen Eigenschaften kohlenstoffreicher Verbindungen.

4. Allenhaltige Oligomere und Polymere

Chirale Oligomere und Polymere sind interessante Strukturen mit zahlreichen Anwendungen in den Bereichen Sensorik, Optik und Elektronik.^[56] Die Geometrie der Oligomere und Polymere kann dabei über eine Reihe von Parametern kontrolliert werden, wie die Konformationspräferenzen des oligomeren Rückgrats, Intrastrang-Wechselwirkungen, solvophobe Effekte und Metallionenkoordination.^[57] Chiralität in diesen Oligomeren und Polymeren kann auf verschiedene Weisen erzeugt werden: durch Anbringen chiraler Seitenketten an die ansonsten achiralen Monomere, durch eine chirale Konformationspräferenz des achiralen Rückgrats, die durch einzelne chirale Einheiten induziert wird (Sergeant-und-Soldaten-Prinzip)^[58] oder durch Polymerisation chiraler Monomere.^[59] Es ist einleuchtend, dass die Natur der Monomere in großem Ausmaß die Eigenschaften der Oligomere und Polymere bestimmt, und somit beruht Innovation auf diesem Gebiet stark auf der Entwicklung neuer chiraler Monomere.

Oligomere und Polymere mit Alleneinheiten in der Hauptkette sind äußerst selten. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt darin, dass Alleneinheiten selbst an vielen Polymerisationsprozessen beteiligt sind, besonders wenn es sich um Übergangsmetall-Insertionspolymerisationen^[60] oder lebende Koordinationspolymerisationen^[61] handelt. Interessanterweise wurden höhere Kumulene bereits vor der Herstellung des ersten allenhaltigen Polymers polymerisiert. Beispiele hierfür sind polydisperse Oligomere auf Basis von Hexapentaen^[62] und Butatrien.^[63,64]

Das erste π -konjugierte Allenpolymer wurde 2002 von Kijima et al. beschrieben.^[65] Die Synthese verlief über die Nickel-vermittelte Polymerisation des stabilen Allenbausteins (\pm)-**22** und lieferte **23** als ein Gemisch von Stereoisomeren (Schema 6A). Dieses Polymer zeigte gute Löslichkeit und Prozessierbarkeit, hatte jedoch ein niedriges durchschnittliches Molekulargewicht (5000 g mol^{-1}) und eine breite Polydispersität. Weitere interessante Eigenschaften von **23** sind die starke blaue Fluoreszenz in Lösung beim Bestrahlen mit UV-Licht, wobei eine Quantenausbeute von 0.29 ermittelt wurde. Protonierung mit Trifluoressigsäure (TFA) führte zu einer Absorptionsverschiebung von $\lambda_{\text{max}} = 310$ zu 700 nm , möglicherweise durch die Bildung allylischer Carbokationen^[66] und damit einer voll durchkonjugierten Hauptkette. Diese Hypothese wird durch Leitfähigkeitsmessungen gestützt: Die Leitfähigkeit des Polymers steigt von 10^{-7} auf 10^{-3} Scm^{-1} , wenn ein Film TFA-Dämpfen ausgesetzt wird.^[65]

Ein von Hiroki und Kijima beschriebenes, verwandtes Polymer wurde über die Suzuki-Miyaura-Kupplung von 9,10-Dibororanylanthracen **24** mit (\pm)-**22** erhalten (Schema 6B).^[67] Das gebildete Copolymer **25** zeigte ebenfalls gute Löslichkeit und Prozessierbarkeit, ebenso wie intensive blaue Fluoreszenz bei der Bestrahlung mit UV-Licht. Die Quantenausbeute lag nahe bei 1.0, als Folge der Unterdrückung

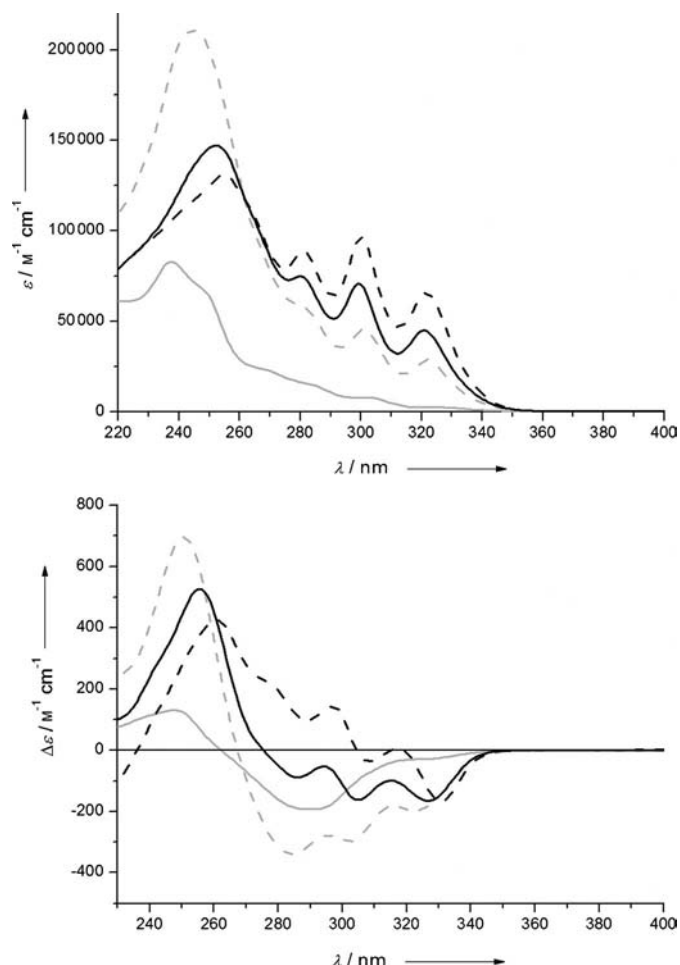
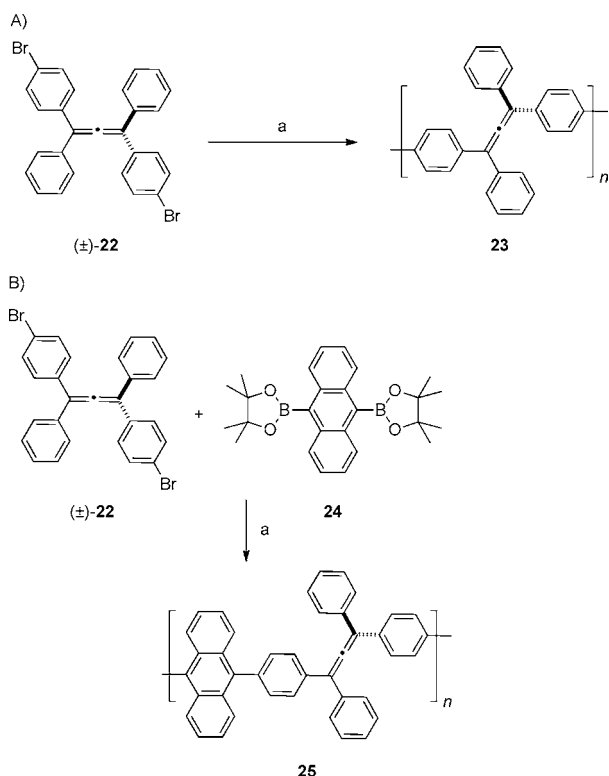


Abbildung 7. UV/Vis- (oben) und ECD-Spektren (unten) alleno-acetylenischer Cyclooligomere in *n*-Hexan (10^{-6} M), $T = 25^\circ \text{C}$: (*P,P,P*)-(-)-**19** (graue durchgezogene Linie), (*P,P,P,P*)-(-)-**18** (graue gestrichelte Linie), (*P,P,P,P,P*)-(+)-**20** (schwarze durchgezogene Linie) und (*P,P,P,P,P,P*)-(+)-**21** (schwarze gestrichelte Linie).

Makrocyclen zunimmt, steigt die ECD-Intensität in dieser Region von (*P,P,P*)-(-)-**19** zu (*P,P,P,P*)-(-)-**18** zuerst, anschließend nimmt sie jedoch von (*P,P,P,P*)-(-)-**18** zu den größeren Cyclooligomeren ab.^[28] Die Auftragung des *g*-Faktors ($g = \Delta\epsilon/\epsilon$),^[54,55] NMR- und Raman-Spektroskopie und Moleküldynamik-Simulationen zeigten, dass die konformative Beweglichkeit in den höheren Cyclooligomeren vergrößert ist, was zu einer Abnahme der ECD-Intensität führt. Zusätzlich nehmen die Cyclooligomere (*P,P,P,P,P*)-(+)-**20** und (*P,P,P,P,P,P*)-(+)-**21** weniger symmetrische Vorzugskonformationen (C_1 - bzw. C_2 -symmetrisch) ein als (*P,P,P*)-(-)-**19** und (*P,P,P,P*)-(-)-**18** (D_3 - bzw. D_4 -symmetrisch). Wir fanden, dass die Übergangsdipolmomente, die zum ECD führen, optimal in solchen Molekülen angeordnet sind, die höhere D_n -Symmetrien aufzeigen.^[28] Diese Untersuchung belegt die



Scheme 6. A) Synthese des Polymers **23**. Reagentien und Bedingungen: a) $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, 2,2'-Bipyridin, N,N -Dimethylformamid, 60 °C, 48 h, 84 %. B) Synthese des Polymers **25**. Reagentien und Bedingungen: a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, NaOH (2 M in H_2O), THF, Rückfluss. Cod = Cyclooctadien.

Excimer-basierter Emissionsprozesse in der verdrehten (helikalen) Konformation von **25**. Allerdings wurde **25** ausgehend von racemischem **(±)-22** hergestellt, womit ein Stereoisomerengemisch gebildet wurde, weshalb die chiroptischen Eigenschaften nicht bestimmt werden konnten. Eine mögliche chiroptische Eigenschaft von enantiomerenreinem **25** könnte die Emission circular polarisierten Lichts sein.^[68]

Bereits 2001^[20] wurde in der Veröffentlichung des ersten stabilen DEA-Bausteins vorgeschlagen, dass enantiomerenreine acyclische DEA-Oligomere sich in helikale Konformationen mit einer bevorzugten Händigkeit falten könnten. 2007 berichteten wir über die Oligomerisierung von racemischen DEAs.^[23] Monodisperse Oligomere wurden nach Gelpermeationschromatographie als komplexe Gemische von Stereoisomeren erhalten (siehe Abbildung 8 für verwandte Strukturen). Allerdings war in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine Differenzierung zwischen den Diastereomeren in einer bestimmten Fraktion eines monodispersen Oligomers ersichtlich: Nur ein einziger Satz an Signalen wurde erhalten, wie man es eigentlich nur für den Fall des Vorliegens eines einzigen Diastereomers erwarten würde. Weiterhin gelang keine Diastereomerentrennung. Interessanterweise zeigten die UV/Vis-Spektren nur eine moderate bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima vom monomeren DEAs zum monodispersen Decamer hin, was die geringe elektronische Kommunikation über das zentrale Kohlenstoffatom der Allenchromophore hinweg verdeutlicht. Dieses spektrale

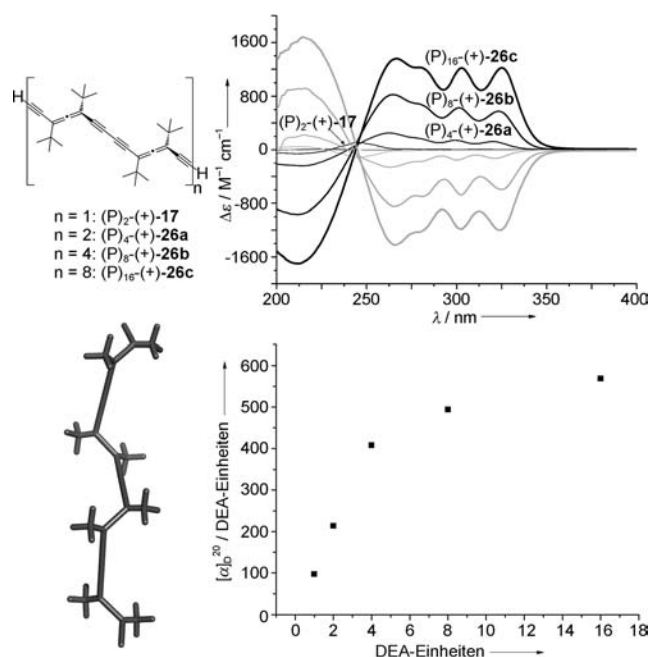


Abbildung 8. Oben links: Strukturen der monodispersen, enantiomerenreinen Oligomere **17** und **26a-c**. Oben rechts: ECD-Spektren von **17** und **26a-c** in n -Hexan, $T = 25$ °C; schwarze Linien = P -konfigurierte Enantiomere, graue Linien = M -konfigurierte Enantiomere. Unten rechts: nichtlinearer Anstieg der optischen Drehung $[\alpha]_D^{20}$ in CHCl_3 , $T = 25$ °C, in Abhängigkeit von der Oligomerenlänge. Unten links: Eine Struktur aus einer ganzen Familie ähnlicher Strukturen gleicher helikaler Chiralität von $(P)_4-(+)-26a$, die aufgrund des Vergleichs berechneter und experimenteller ECD- und ORD-Daten vorgeschlagen wurde.

Verhalten steht im scharfen Gegensatz zu demjenigen von Oligomeren mit wirksam π -konjugierten Rückgraten.^[69]

Erst 2010 wurde über die erste Synthese enantiomerenreiner, monodispersen acyclischer alleno-acetylenischer Oligomere berichtet.^[70] Eine auf einer Serie von partiellen Entschützungen der terminalen Alkine und anschließender oxidativer Homokupplung beruhende Synthesestrategie lieferte ausgehend von $(P)_2-(+)-16$ (siehe Schema 5) monodisperses Tetramer $(P)_4-(+)-26a$, Octamer $(P)_8-(+)-26b$ und Hexadecamer $(P)_{16}-(+)-26c$ (und die entsprechenden Enantiomere). ECD-Spektroskopie und Messung der optischen Drehwerte (Abbildung 8) zeigten ein nichtlineares Anwachsen der Intensität der chiroptischen Eigenschaften mit zunehmender Oligomerenlänge, was auf die Bildung einer geordneten chiralen Sekundärstruktur schließen lässt. Oligomer $(P)_{16}-(+)-26c$ zeigt einen sehr starken Cotton-Effekt um 212 nm ($\Delta\epsilon = -1690 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), eine der höchsten je gefundenen Intensitäten.^[71] Eine helikale Konformation der Oligomere **26a-c** wurde auf der Grundlage des gemessenen ECD-Spektrums und der optischen Rotationsdispersion (ORD) sowie von TD-DFT-Rechnungen vorgeschlagen (Abbildung 8).^[70]

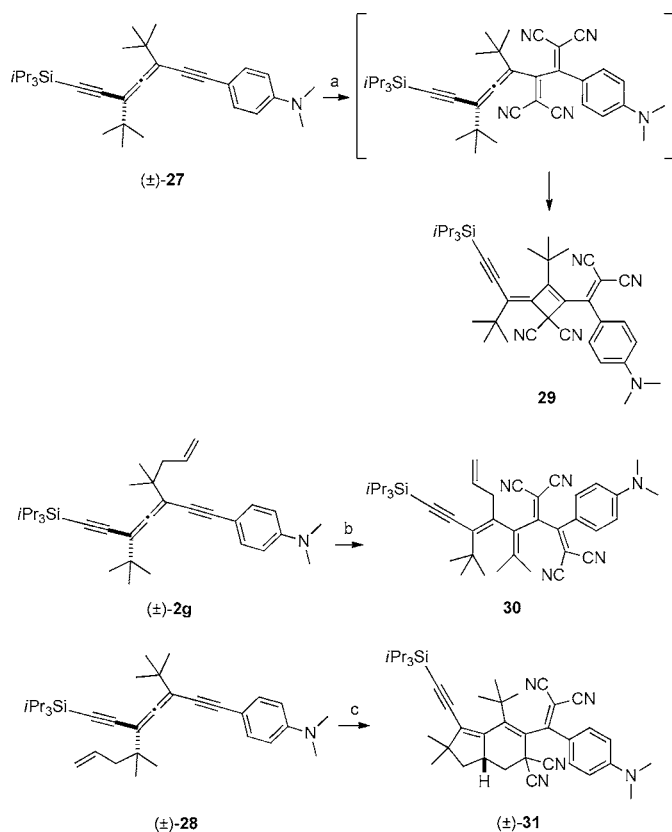
5. Weitere allenbasierte molekulare Materialien

Andere Beispiele faszinierender Anwendungen chiraler Chromophore in fortschrittlichen Funktionsmaterialien sind

die Induktion von Chiralität in Metallkomplexen,^[72] chirale Sensorik,^[73] redoxschaltbare chirale Schalter,^[74] chirale Magneten,^[75] Amplifizierung der Chiralität in flüssigkristallinen Phasen^[76,77] und nichtplanare Push-Pull-Chromophore.^[78]

Frühe Beispiele für Push-Pull-Allene wurden von Saalfrank beschrieben.^[79,80] Die Reaktivität dieser Allene wurde im Detail untersucht, jedoch wurden optische Eigenschaften oder mögliche Anwendungen nicht weiter verfolgt. Unsere Gruppe berichtete 2008 über Synthesvorschriften und Racematspaltung, die enantiomerenreine allenische CT-Chromophore lieferten.^[26] Erhalten wurden diese Verbindungen ausgehend von Bis(*N,N*-dimethylanilin)-substituierten DEAs, die mit Tetracyanethen (TCNE) in einer Kaskade von formaler [2+2]-Cycloaddition, gefolgt von Cycloreversion (CA/CR),^[78] zu Allenyltetracyanbutadienen reagieren. ECD-Untersuchungen und TD-DFT-Rechnungen bestätigten, dass die um 500 nm beobachteten Cotton-Effekte auf die chirale Induktion vom Allenkern in die sterisch überladenen Tetracyanbutadiene zurückzuführen sind.^[27]

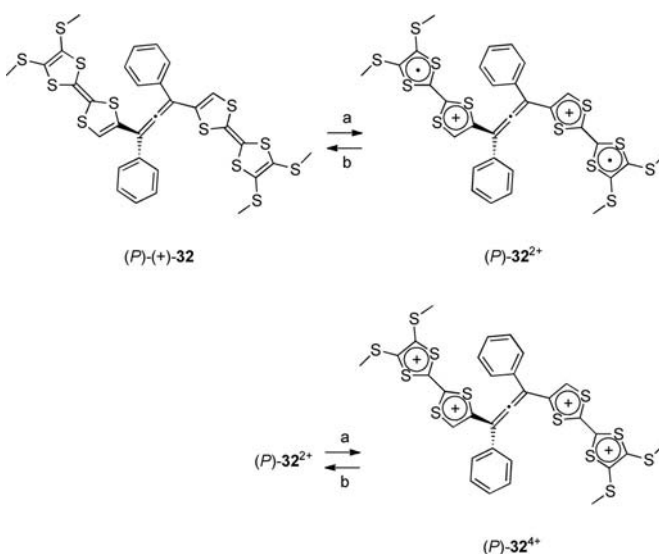
Es wurde weiterhin gefunden, dass die DEA-Derivate (\pm)-**2g**, (\pm)-**27** und (\pm)-**28** (Schema 7) mit TCNE zuerst zu Tetracyanbutadienen als Zwischenprodukten reagieren und nachfolgend weitere Gerüstumlagerungen über hochselektive pericyclische Reaktionen eingehen, wobei strukturell komplexe Verbindungen gebildet werden. Einige dieser Folge-transformationen sind eine 4 π -Electrocyclisierung (\rightarrow **29**), die



Schema 7. Umsetzungen substituierter DEA-Derivate mit TCNE. Reagentien und Bedingungen: a) TCNE, TFA, 1,2-Dichlorethan, 60 °C, 4 h, 60 %; b) TCNE, 1,2-Dichlorethan, 90 °C, 1 h, 90 %; c) TCNE, CH₂Cl₂, 25 °C, 30 min, 98 %. TCNE = Tetracyanethen, TFA = Trifluoressigsäure.

Allenyl-Cope-Umlagerung (\rightarrow **30**) und Diels-Alder-Reaktionen (\rightarrow (\pm)-**31**; Schema 7).^[24]

Hasegawa, Mazaki und Mitarbeiter beschrieben kürzlich die ersten redoxschaltbaren, enantiomerenreinen allenbasierten Chromophore.^[50] Tetrathiafulvalenylallen (\pm)-**32** wurde über eine Palladium-vermittelte S_N2'-Reaktion einer racemischen Propargylvorstufe erhalten und über HPLC an einer CSP in die Enantiomere (*P*)-(+)-**32** und (*M*)-(-)-**32** aufgespalten. Die absolute Konfiguration dieser neuen Allenchromophore wurde mithilfe des Vergleiches experimenteller ECD-Spektren mit denen aus TD-DFT-Berechnungen zugeordnet. Chemische Oxidation von (*P*)-(+)-**32** lieferte die Kationen (*P*)-**32**²⁺ und (*P*)-**32**⁴⁺ (Schema 8), die starke Ab-



Schema 8. Chemische Redoxschaltung von (*P*)-(+)-**32**. Reagentien und Bedingungen: a) Fe(ClO₄)₃·6 H₂O, CH₂Cl₂/MeCN, 2 min; b) H₂NNH₂·H₂O (Überschuss), CH₂Cl₂/MeCN.

sorptionen niedriger Energie in den UV/Vis-Spektren zeigten.^[50] Es wurde das Auftreten von Elektrochromismus beobachtet, und weiterhin waren die ECD-Spektren von enantiomerenreinen (*P*)-**32**²⁺ und (*M*)-**32**²⁺ spiegelbildlich mit neuen Cotton-Effekten um 700 nm, während (*P*)-**32**⁴⁺ und (*M*)-**32**⁴⁺ zusätzliche bisignate Cotton-Effekte in derselben Spektralregion aufwiesen.^[50]

Moderne präparative Methoden ermöglichen die direkte Verknüpfung von Elektronendonoren und -akzeptoren mit einem Allenkern. Beispiele hierfür sind die Synthese allen-substituierter Porphyrine über die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung^[81] und die Herstellung Cyan-,^[82] Trifluormethyl-^[83] oder Ferrocenyl-substituierter Allene.^[84] Für diese Allendonoren und -akzeptoren können interessante optoelektronische und chiroptische Eigenschaften erwartet werden, die es ebenso wie mögliche Anwendungen noch zu untersuchen gilt.

Nach unserem besten Wissen wurde das einzige allenhaltige Dendrimer von Caminade, Majoral und Mitarbeitern beschrieben.^[85] Dabei wurden die Alleneinheiten durch chemoselektive Modifizierung der inneren Schalen phosphor-

haltiger Dendrimere eingeführt. Die Bildung der Alleneinheiten wurde mithilfe von ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Auch wenn bisher keine weiteren Untersuchungen beschrieben wurden, so sollten substituierte Allene dennoch interessante Bausteine für den zukünftigen Aufbau chiraler Dendrimere mit neuen Topologien sein.

Tschierske und Mitarbeiter führten enantiomerenangereicherte Allenylether^[86] und -acetate^[87] in neue ferroelektrische Flüssigkristalle ein. Beide Verbindungsklassen bildeten chirale smektische C-Phasen mit moderaten Werten spontaner Polymerisation. Eines der Probleme bei dieser Untersuchung war die graduelle Verschiebung der Phasenübergangstemperatur zu niedrigeren Werten als Folge der Allenzersetzung über eine Claisen-Umlagerung.^[87] Der Einbau stabilerer Alleneinheiten könnte die Wirksamkeit dieser Moleküle in der Induktion chiraler flüssigkristalliner Phasen weiter steigern.

6. Schlussfolgerungen und Perspektiven

Die Entwicklung allenbasierter molekularer Materialien hat in den letzten Jahren einen starken Aufschwung erlebt, vor allem dank der Entwicklung verbesserter Syntheseverfahren und dem vertieften Verständnis der Reaktivität des Allenkerns. Der Zugang zu enantiomerenreinen, stabilen Allenbausteinen ermöglicht die Herstellung zunehmend komplexer Materialien und liefert zudem gut definierte Moleküle für physikalisch-organische Untersuchungen. Allene werden zunehmend als formstabile chirale Chromophore verwendet, deren Chiralitäts- und chiroptische Eigenschaften mit denjenigen anderer, heute den Maßstab setzender axial-chiraler Gerüste vergleichbar sind.

Allenophane wurden bereits als chirale Liganden in Metallkomplexen eingesetzt. Hier bieten sich weitere Perspektiven für die Entwicklung von Liganden für die asymmetrische Katalyse, chiralen Magneten, chiralen Sensoren und neuen chiralen Metall-organischen Gerüsten.^[72] Alleno-acetylenische Makrocyclen zeigen hochintensiven, abstimmbaren Circular dichroismus, dessen Untersuchung zur Aufklärung fundamentaler Fragestellungen auf dem Gebiet chiroptischer Eigenschaften beigetragen hat. Acyclische Allenoligomere und -polymere falten sich zu helikalen Vorzugskonformationen mit verstärkten optischen Eigenschaften, wie Fluoreszenzemission und intensiven chiroptischen Signalen. Sie sind von besonderem Interesse für zukünftige Entwicklungen auf den Gebieten der circular polarisierten Lumineszenz, der molekularen Erkennung und der Bildung chiraler supramolekularer Aggregate.^[88,89] Die vielversprechenden chiroptischen Eigenschaften allenbasierter chiraler Push-Pull-Chromophore und redoxbasierter chiroptischer Schalter könnten zu zukünftigen Anwendungen in der organischen molekularen Elektronik führen.

Interessanterweise wurde das ursprüngliche Ziel dieser Forschung,^[16] nämlich die Entwicklung neuer Kohlenstoffallotrope auf der Basis von Allenen, nach wie vor nicht erreicht. Dennoch wird dieses Ziel intensiv weiterverfolgt. Entsprechende Arbeiten umfassen die Suche nach einer Synthese-

route, die Tetraethynylallen **1** und die davon abgeleiteten Polymere zugänglich macht, die Synthese formstabiler alleno-acetylenischer helikaler Foldamere, die über kovalente Seitenkettenverbrückung noch weiter versteift sind und chiralen Kohlenstoffnanoröhren ähneln, und die Konjugation von DEA- und Fulleren-Einheiten zur Herstellung neuer molekularer Kohlenstoffallotrope.

Wir danken dem Europäischen Forschungsrat (ERC Advanced Grant No. 246637 „OPTELOMAC“) für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten. P.R.-F. wurde durch ein Doktorandenstipendium des Stipendienfonds der Schweizerischen Chemischen Industrie (SSCI) unterstützt. Dr. Adam Lacy und Dr. Emmanouil Tzirakis (ETH Zürich) danken wir für die Durchsicht des Manuskripts.

Eingegangen am 14. November 2011

Online veröffentlicht am 3. Februar 2012

- [1] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1307–1375.
- [2] J. H. van't Hoff, *La Chimie dans L'Espace*, Bazemidijk, Rotterdam, **1875**.
- [3] P. Maitland, W. H. Mills, *Nature* **1935**, 135, 994.
- [4] W. R. Roth, G. Ruf, P. W. Ford, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 48–52.
- [5] *Allenes in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. F. Schuster, G. M. Coppola), Wiley-Interscience, New York, **1984**.
- [6] *Modern Allene Chemistry* (Hrsg.: N. Krause, A. S. K. Hashmi), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [7] S. C. Yu, S. M. Ma, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5384–5418.
- [8] S. M. Ma, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2829–2871.
- [9] A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1216–1236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1196–1216.
- [10] H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry: Syntheses, Concepts, Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 173–196.
- [11] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 295–301.
- [12] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810–8849.
- [13] M. Alcarazo, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1839–1845.
- [14] X. Pu, X. Qi, J. M. Ready, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10364–10365.
- [15] F. Cai, X. Pu, X. Qi, V. Lynch, A. Radha, J. M. Ready, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18066–18069.
- [16] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1101–1123.
- [17] R. H. Baughman, D. S. Galvao, *Nature* **1993**, 365, 735–737.
- [18] A. H. Alberts, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 748–749.
- [19] T. Lange, J. D. van Loon, R. R. Tykwinski, M. Schreiber, F. Diederich, *Synthesis* **1996**, 537–550.
- [20] R. C. Livingston, L. R. Cox, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2396–2399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2334–2337.
- [21] R. Livingston, L. R. Cox, S. Odermatt, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3052–3077.
- [22] S. Odermatt, J. L. Alonso-Gómez, P. Seiler, M. M. Cid, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5203–5207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5074–5078.
- [23] M. K. J. ter Wiel, S. Odermatt, P. Schanen, P. Seiler, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3449–3462.
- [24] C. M. Reisinger, P. Rivera-Fuentes, S. Lampart, W. B. Schweizer, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12906–12911.

- [25] S. Katsuo, C. Langel, P. Schanen, M. Mazzotti, *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 1084–1093.
- [26] J. L. Alonso-Gómez, P. Schanen, P. Rivera-Fuentes, P. Seiler, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10564–10568.
- [27] J. L. Alonso-Gómez, A. G. Petrovic, N. Harada, P. Rivera-Fuentes, N. Berova, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8396–8400.
- [28] P. Rivera-Fuentes, B. Nieto-Ortega, W. B. Schweizer, J. T. López Navarrete, J. Casado, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3876–3885.
- [29] W. Zhang, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4524–4548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4416–4439.
- [30] S. Höger in *Acetylene Chemistry* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 427–452.
- [31] J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1048–1089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1030–1069.
- [32] V. Maraval, R. Chauvin, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5317–5343.
- [33] F. Diederich, M. Kivala, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 803–812.
- [34] C. Grave, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3075–3098.
- [35] M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10708–10740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10522–10553.
- [36] T. Kawase, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7500–7502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7334–7336.
- [37] J. B. Lin, Y. Pang, V. G. Young, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3794–3795.
- [38] Y. Pang, S. A. Petrich, V. G. Young, M. S. Gordon, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2534–2536.
- [39] L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 2, 167–172.
- [40] H. Irrgartinger, H. U. Jäger, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 3595–3596.
- [41] M. Nakazaki, K. Yamamoto, M. Maeda, O. Sato, T. Tsutsui, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1435–1438.
- [42] K.-L. Noble, H. Hopf, L. Ernst, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 474–488.
- [43] D. R. Cao, H. Kolshorn, H. Meier, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7069–7072.
- [44] M. S. Brody, R. M. Williams, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3429–3433.
- [45] S. Thorand, F. Vögtle, N. Krause, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3929–3931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3721–3723.
- [46] M. D. Clay, A. G. Fallis, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4107–4110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4039–4042.
- [47] S. F. Mason, G. W. Vane, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 1593–1597.
- [48] M. Leclère, A. G. Fallis, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 578–582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 568–572.
- [49] M. W. Klett, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3963–3971.
- [50] M. Hasegawa, Y. Sone, S. Iwata, H. Matsuzawa, Y. Mazaki, *Org. Lett.* **2011**, 13, 4688–4691.
- [51] J. L. Alonso-Gómez, A. Navarro-Vázquez, M. M. Cid, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6495–6503.
- [52] J. L. Alonso-Gómez, P. Rivera-Fuentes, N. Harada, N. Berova, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5653–5656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5545–5548.
- [53] P. Rivera-Fuentes, J. L. Alonso-Gómez, A. G. Petrovic, P. Seiler, F. Santoro, N. Harada, N. Berova, H. S. Rzepa, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9796–9807.
- [54] W. Kuhn, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1929**, 4, 14–36.
- [55] G. Snatzke, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 380–393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 363–377.
- [56] R. M. Ho, Y. W. Chiang, S. C. Lin, C. K. Chen, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 376–453.
- [57] *Foldamers: Structure, Properties and Applications* (Hrsg.: S. Hecht, I. Huc), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [58] M. M. Green, J. W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3328–3345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3138–3154.
- [59] Y. Furusho, E. Yashima, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, 47, 5195–5207.
- [60] T. Bai, S. M. Ma, G. C. Jia, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 423–448.
- [61] K. Osakada, D. Takeuchi, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, 171, 137–194.
- [62] I. Kminek, S. Nespurek, *Macromol. Rapid Commun.* **1990**, 11, 359–364.
- [63] M. Kijima, I. Kinoshita, H. Shirakawa, *Synth. Met.* **1999**, 101, 145–148.
- [64] I. Kinoshita, M. Kijima, H. Shirakawa, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1205–1208.
- [65] M. Kijima, K. Hiroki, H. Shirakawa, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 901–904.
- [66] H. Kurata, M. Monden, T. Kawase, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7135–7138.
- [67] K. Hiroki, M. Kijima, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 942–943.
- [68] H. P. J. M. Dekkers in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 185–211.
- [69] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350–1377.
- [70] P. Rivera-Fuentes, J. L. Alonso-Gómez, A. G. Petrovic, F. Santoro, N. Harada, N. Berova, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2296–2300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2247–2250.
- [71] Nach unserem besten Wissen zeigt nur ein aus [6] Helicenen aufgebautes oligomeres Foldamere noch stärkere Cotton-Effekte: R. Amemiya, M. Yamaguchi, *Chem. Rec.* **2008**, 8, 116–127.
- [72] J. Crassous, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 830–845.
- [73] N. Berova, G. Pescitelli, A. G. Petrovic, G. Proni, *Chem. Commun.* **2009**, 5958–5980.
- [74] J. W. Canary, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 747–756.
- [75] C. Train, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3297–3312.
- [76] R. Eelkema, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 3729–3745.
- [77] S. Pieraccini, S. Masiero, A. Ferrarini, G. P. Spada, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 258–271.
- [78] S. Kato, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1994–2006.
- [79] R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14, 3985–3988.
- [80] R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4405–4408.
- [81] O. B. Locos, K. Dahms, M. O. Senge, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2566–2569.
- [82] T. Satoh, Y. Gouda, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2835–2838.
- [83] H. Y. Han, M. S. Kim, J. B. Son, I. H. Jeong, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 209–212.
- [84] B. Bildstein, H. Kopacka, M. Schweiger, E. Ellmerer-Müller, K.-H. Ongania, K. Wurst, *Organometallics* **1996**, 15, 4398–4406.
- [85] C. Larrè, B. Donnadiou, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4029–4030.
- [86] K. Zab, H. Kruth, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1996**, 977–978.
- [87] R. Lunkwitz, C. Tschierske, A. Langhoff, F. Giesselmann, P. Zugenmaier, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1713–1721.
- [88] A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9106–9126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8948–8968.
- [89] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491–1546.