

4. Zielstruktur

Ausgehend von diesen Überlegungen war jetzt zu entscheiden, welche Äquatorregion der in der Einleitung genannten Fullerene (C_{36} , C_{60} , C_{84}) als aussichtsreichstes Synthesziel in Betracht kam (Abb. 11).

Die Äquatorregion des C_{36} schied zunächst aus, da dieser kleinste Cyclus die größte MSE zeigen sollte und sein Verknüpfungsmuster (*ortho*-anneliertes Benzol + *peri*-anneliertes Naphthalin) nur über acetyclonartige Cyclopentadienone gut zugänglich ist. Damit konnte die Forderung nach möglichst kleiner makrocyclischer Spannungsenergie und nach einer stabilen Verknüpfung nicht gewährleistet werden.

Die Äquatorregion des C_{60} , die sicher das attraktivste Synthesziel darstellt, kam aus synthetischen Gründen nicht in Betracht. Hier fehlte es an einer Chemie, die den effektiven Aufbau des Verknüpfungsmusters aus *ortho*- und *peri*-annelierten Naphthalineinheiten ermöglicht. Nur ein Synthese nach Clar³⁰ ist für solche Systeme bekannt. Dabei wird das aromatische System jedoch über eine doppelte Knoevenagel-Reaktion aufgebaut, einer Reaktion die wenig geeignet zum Aufbau von Polymeren und damit auch Makrocyclen erscheint.

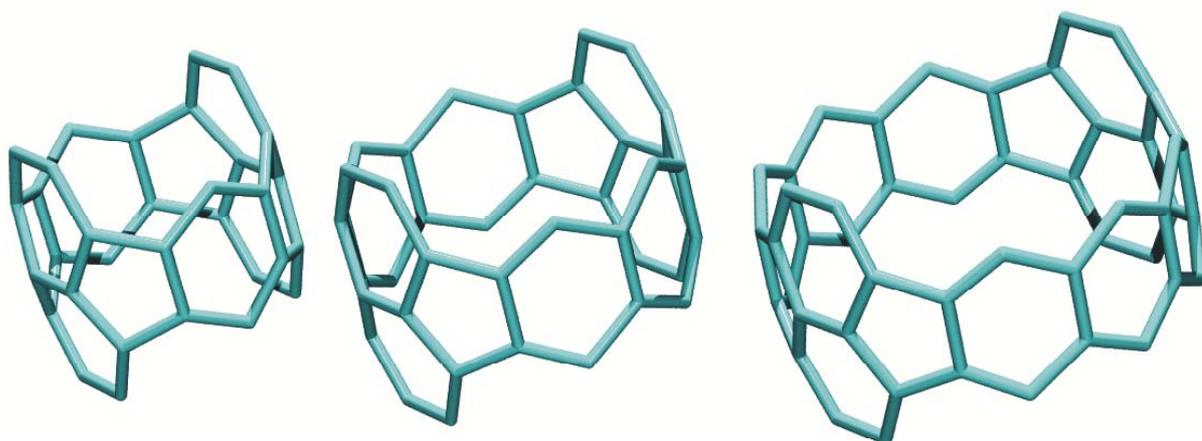


Abb. 11: Äquatorregionen der Fullerene C_{36} , C_{60} und C_{84} (D_2)

Somit viel die Wahl auf die Äquatorregion des C₈₄, die in „abgerollter“ Form durch das Polymer **2** repräsentiert wird.

Es war naheliegend, die für die erfolgreiche Synthese dieses Polymers eingesetzte Chemie auch für eine Makrocyclensynthese zu übernehmen, womit die Art der Verknüpfungsreaktion über Isobenzofurane als Dien und Acenaphtylene als Dienophil festgelegt war (Abb. 12). Die daraus resultierenden Oxanorbornen-Verknüpfungen erfüllen die Forderung nach ausreichender Stabilität und können potentiell über Dehydratisierungsreaktionen aromatisiert werden, was für das Polymer gezeigt werden konnte.

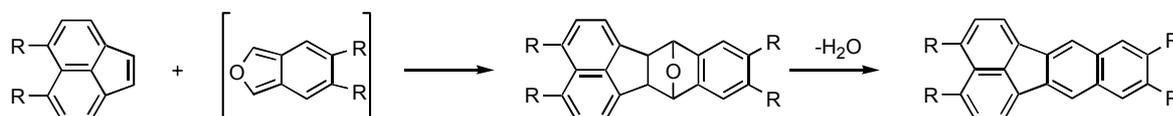


Abb. 12: Addition eines Acenaphthylens an ein Isobenzofuran unter Bildung einer Oxanorbornen-Verknüpfung mit dem Potential zur Aromatisierung

Durch die Anwendung dieser Verknüpfungsschemie war somit auch festgelegt, daß eine nicht diastereospezifische DA-Reaktion zum Einsatz kommen sollte. Dies hatte wiederum zur Konsequenz, daß von den vier möglichen Monomerkombinationen, planarer und nicht planarer AB-Monomere bzw. AA-BB-Monomerpaare, nicht planare AA-BB-Monomerpaare nicht in Betracht kamen. Bei deren Aufbau wäre mit einem schwer trennbaren Gemisch aus mindestens vier der sechs möglichen Diastereomeren zu rechnen gewesen, von denen nur eines eine geeignete Konfiguration hat.

Blieb die Entscheidung zwischen planaren und nicht planaren AB-Monomeren (Abb. 13), die zugunsten der nicht planaren **28** gefällt wurde, da für ein planares AB-Monomer **27** eine ausreichend geringe MSE nicht gewährleistet werden konnte. Ein offenkettiges Dimer aus **27** sollte ähnliche Eigenschaften wie das Primäraddukt des AA-BB-Monomerpaars **11/12** (Abb. 7) haben. Dessen Cyclisierungsausbeuten schienen aber mit 11 % zu gering. In Anbetracht der *endo*-Selektivität ähnlicher Reaktionen³¹ sollte, bei einer effektiven Cyclisierung, mit Ausbeuten > 50 % zu rechnen sein.



Abb. 13: Potentielle planare und nicht planeare AB-Monomere zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts der Äquatorregion von C_{84}

Die strukturellen Merkmale des Monomers **28** weisen es als einen neuen Typ aus: Es ist ein nicht planares, steifes AB-Monomer, das zu steifen Verknüpfungen führt.

Makrocyclisierungen über solche Monomere wurden nach Kenntnisstand nicht berichtet.

Die fehlende Planarität sollte in Kombination mit der nicht diastereospezifischen Verknüpfungsreaktion zur Bildung von *endo*- und *exo*-konfigurierten Oxanorbornen-Verknüpfungen beim Aufbau diese Monomers führen, womit zur Erhöhung der Cyclisierungswahrscheinlichkeit eine Isomerentrennung erforderlich wird. Die Auswirkungen der Trennung von *endo*- und *exo*-Isomeren von **28** sind in Abb. 14 schematisch dargestellt. Ohne Isomerentrennung sind rein statistisch, ohne Gewichtung der *endo-exo*-Selektivität und sterischer Beschränkungen, 32 offenkettige Dimere aus **28** möglich. Von diesen können von vornherein nur Kombinationen aus *endo-endo* und *exo-exo* zu cyclisierbaren Primäraddukten führen, so daß die gemischten Kombinationen nur zu einer Verringerung der maximalen Ausbeute führen würden. Die schwarzen Strukturen zeigen, daß potentiell sowohl aus dem *endo*-Monomer, als auch aus dem *exo*-Monomer cyclische Dimere gebildet werden können, also keines der Diastereomeren Monomere verworfen werden muß. Die cyclisierbaren Strukturen können potentiell zu drei isomeren Cyclen mit zwei, einem bzw. keinem innen liegenden Sauerstoffatom führen, wobei die Wahrscheinlichkeit der Bildung aus sterischen Gründen mit der Zahl der innen liegenden Sauerstoffe abnehmen sollte.

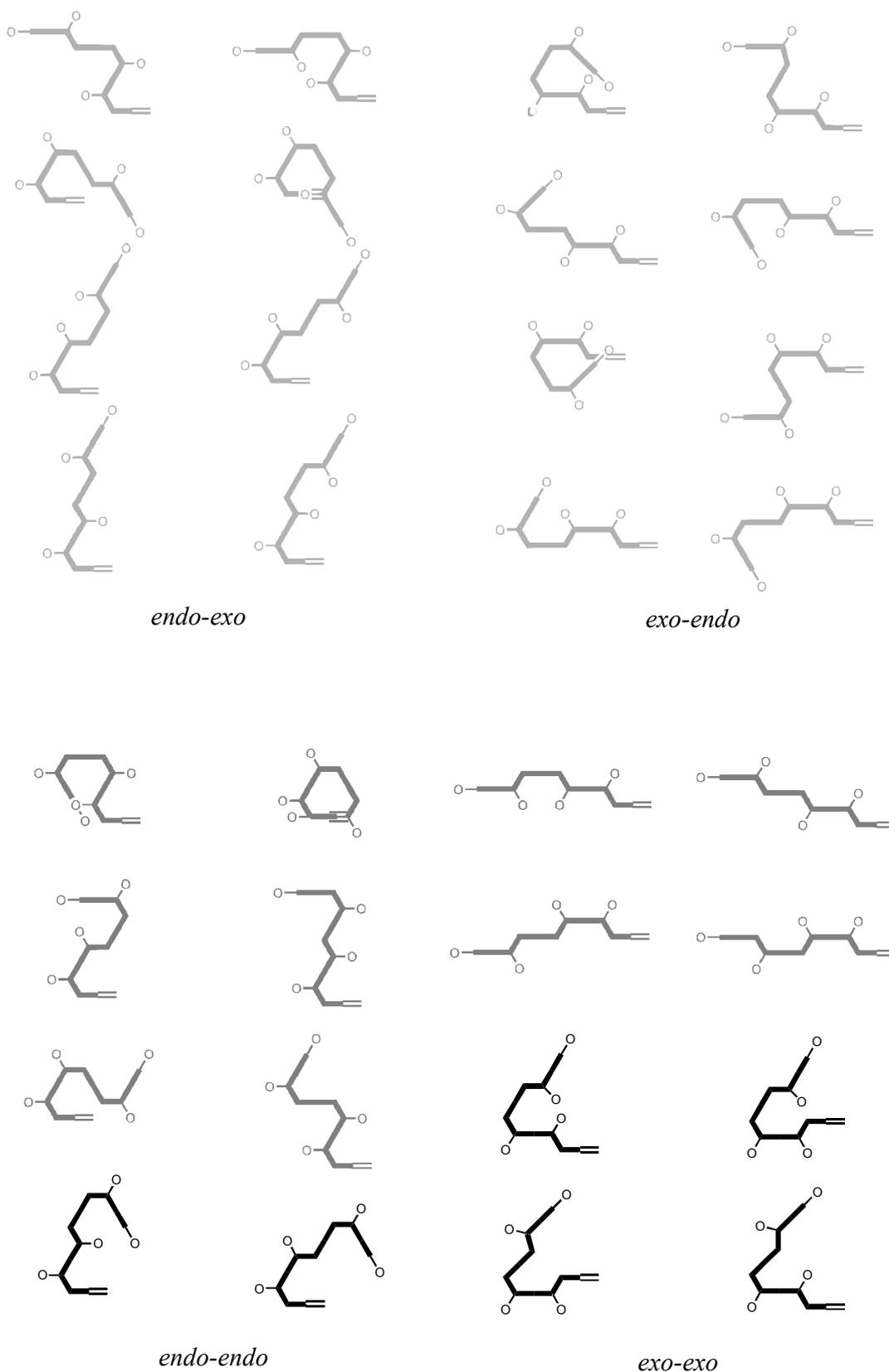


Abb. 14: Schematische Darstellung der 32 Konfigurationen offenkettiger Dimere des Monomers **28**.
 hellgrau: nicht cyclisierbare Konfigurationen, die bei Isomerentrennung wegfallen; dunkelgrau: nicht
 cyclisierbare Konfigurationen; schwarz: potentiell cyclisierbar