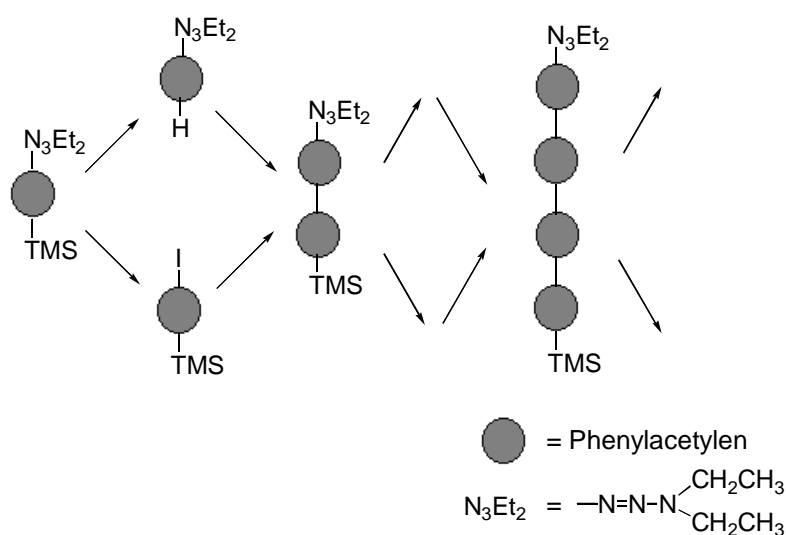


4. Allgemeiner Teil

4.1 Entwicklung einer Synthesestrategie

Für den Aufbau großer Strukturen mit sich immer wiederholenden Einheiten haben sich von den repetitiven Verfahren besonders diejenigen bewährt, die zu einem exponentiellen Wachstum führen.³⁴ Das ist am Beispiel der von Moore benutzten Synthesestrategie dargestellt (Schema 14).¹⁹ Man gelangt bereits mit wenigen Schritten zu großen Strukturelementen. Dieses Verfahren kann besonders dann effektiv eingesetzt werden, wenn die Wiederholungseinheit klein ist im Vergleich zur Zielstruktur.

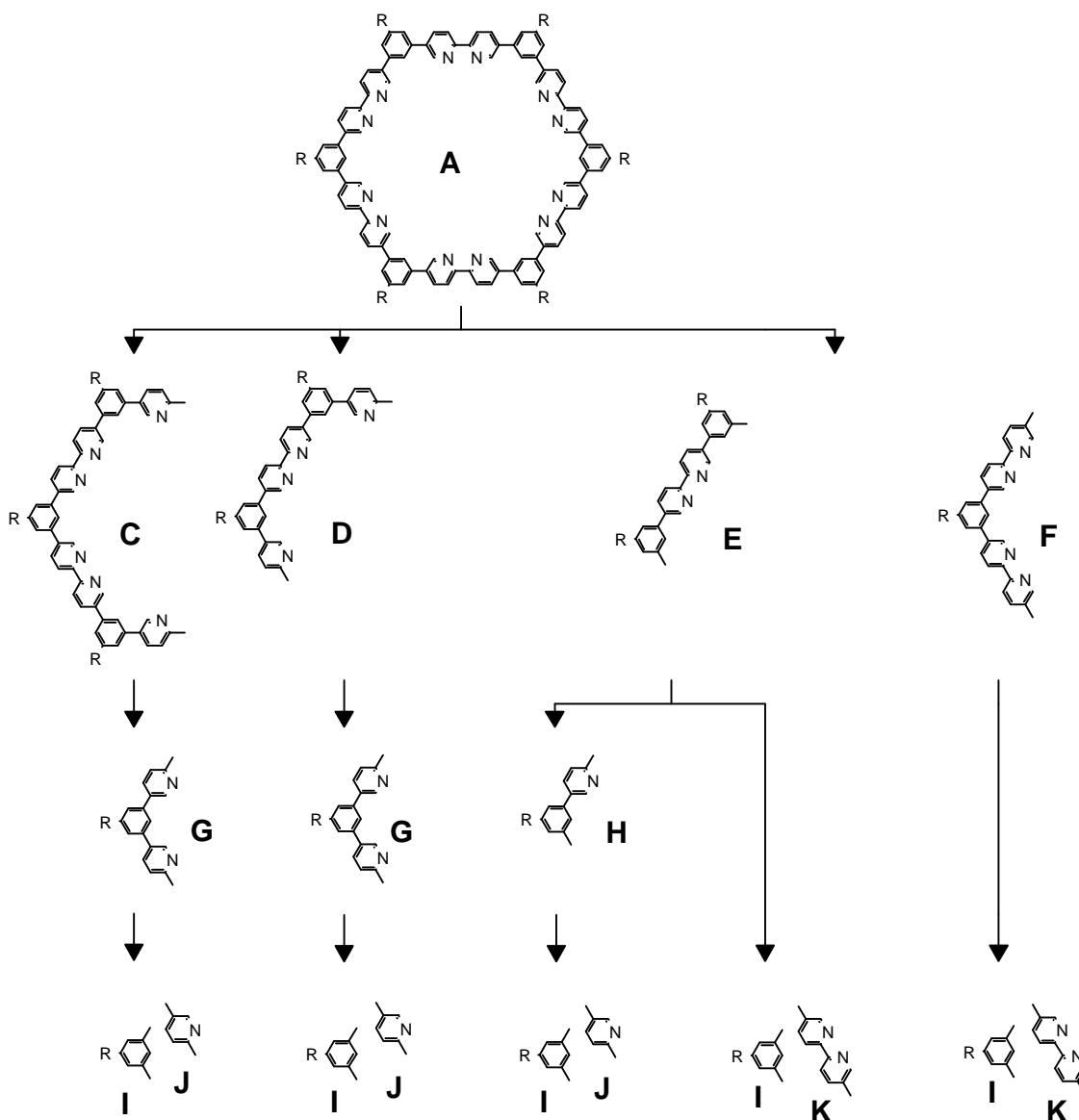


Schema 14: Repetitiv exponentielle Synthesestrategie nach Moore.

Eine andere vielversprechende Strategie für den Aufbau der angestrebten Zielstrukturen (Abb. 3) ist das Baukastenprinzip. Dabei werden zunächst größere Oligomere synthetisiert, die dann aufgrund ihrer geometrischen Paßform zusammengesetzt werden können. Mit einer gewissen Anzahl von größeren Bausteinen sind dann sehr viele verschiedene Cyclen durch einfache Kombination der Bauteile zugänglich. Da das Baukastenprinzip für unsere Zielsetzung besonders geeignet erschien, wurden ausgehend von der Zielstruktur **A** einige retrosynthetische Betrachtungen angestellt (Schema 15).

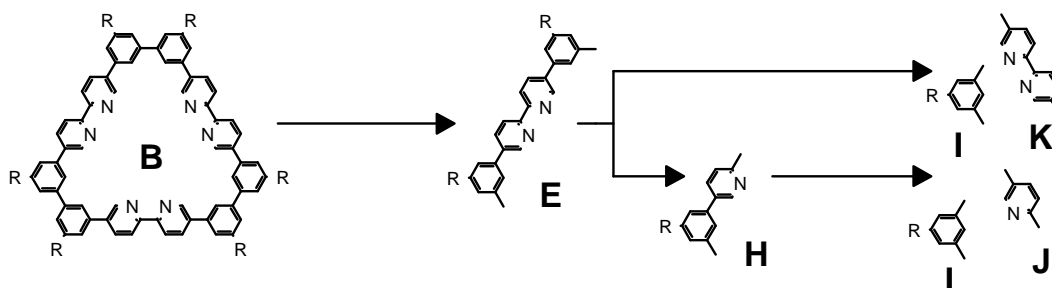
Man sieht, daß sich alle für den Ringaufbau relevanten Oligomeren aus nur drei Grundbausteinen **I**, **J** und **K** zusammensetzen lassen. Außerdem wird deutlich, daß der Aufbau der einzelnen Oligomeren **C**, **D**, **E** und **F** und damit auch der des Macrocyclus **A** über

zwei grundsätzlich verschiedene Strategien erfolgen kann. Entweder geht man vom Bipyridingrundbaustein **K** aus oder man baut die Bipyridineinheit erst zu einem späteren Zeitpunkt auf.



Schema 15: Einige Retrosynthesepfade zum hexagonalen Macrocyclus **A** ohne funktionelle Gruppen (R= löslichkeitsvermittelnde Seitenkette).

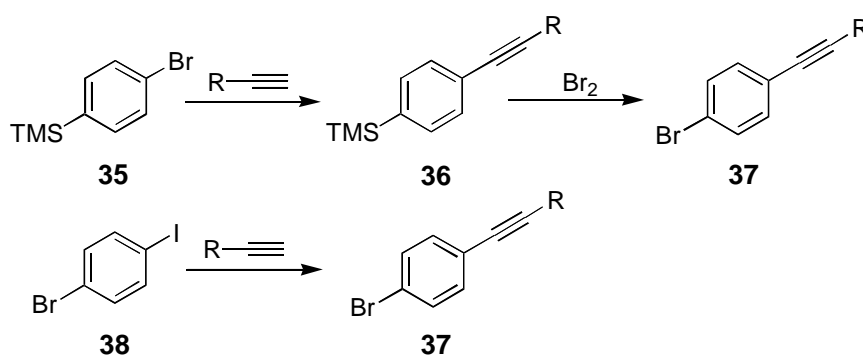
Bei der retrosynthetischen Betrachtung eines dreieckigen Ringes **B** gelangt man zu ganz ähnlichen Ergebnissen (Schema 16).



Schema 16: Retrosynthesepfade zum trigonalen Macrocyclus **B** ohne funktionelle Gruppen (R= löslichkeitsvermittelnde Seitenkette).

Zur Verknüpfung der jeweiligen Bausteine bieten sich vor allem übergangsmetallkatalysierte Kupplungen an. Es soll keine Beschränkung auf eine bestimmte Kupplungschemie erfolgen, wie sie wegen des streng repetitiven Aufbaus bei vielen Macrocyclus-synthesen häufig unumgänglich ist.^{19,21} Vielmehr soll durch Kombination mehrerer gängiger Kupplungsreaktionen ein möglichst umfangreicher Baukasten erzeugt werden, um das Syntheseziel breit angehen zu können. In Frage kommen hierbei vor allem die palladiumkatalysierten Stille-³⁵, Suzuki-³⁶ und Sonogashira-Kupplungen³⁷, da diese Reaktionen bei der direkten Verknüpfung von Aromaten und Acetylenen gute bis sehr gute Ausbeuten ergeben.

Die jeweiligen Bausteine müssen so funktionalisiert sein, daß sie kontrolliert und nicht statistisch zur jeweiligen Zielstruktur umgesetzt werden können. Dafür gibt es zwei grundsätzlich verschiedene, oft jedoch kombiniert angewendete Prinzipien. Zum einen kann von zwei reaktiven Positionen eine in eine unreaktive Schutzgruppe umgewandelt (Schema 17 a), zum anderen können Selektivitäten durch große Reaktivitätsunterschiede zwischen einzelnen Positionen ausgenutzt werden (Schema 17b).



Schema 17: (a) Kupplung-Entschützung, (b) selektive Kupplung aufgrund von Reaktivitätsunterschieden (hier: Iodaromat versus Bromaromat).

Die in Abb. 17 dargestellte Halogenspezifität der palladiumkatalysierten Kupplungen ist auf schnellere Oxidative Addition von Pd⁰-Komplexen in die Kohlenstoff-Iod- verglichen mit der Kohlenstoff-Brom-Bindung zurückzuführen. Dieser wichtige Aspekt ist bereits eingehend untersucht worden.³⁸