

Ein allgemeiner Zugang zu starren Systemen mit alternierend orthogonalen Aren-Einheiten über Diels-Alder-Reaktionen**

Von Burkhard König, Jürgen Heinze, Klaus Meerholz und Armin de Meijere*

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

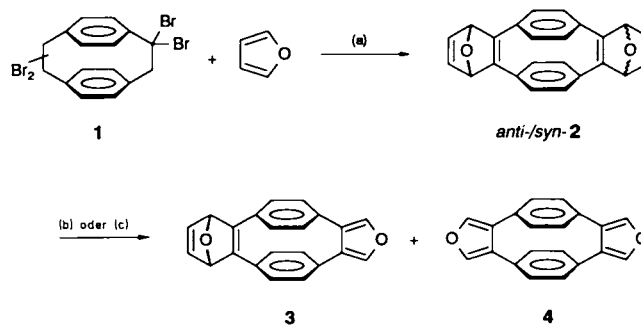
Stoffe mit ungewöhnlichem Verhalten sind von großem Interesse^[1], und unübliche Eigenschaften dürfen von polycyclischen aromatischen Systemen mit alternierend orthogonalen Untereinheiten erwartet werden. Eine solche Verbindung ist 1,2,9:10-Dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien^[1]. Tatsächlich verhalten sich Di- und Tetraphenylderivate von Dibenzo[2.2]paracyclophanen insofern unüblich, als in ihren Radikalanionen und Dianionen die überzähligen Elektronen in den anellierten Biphenyleinheiten lokalisiert und voneinander durch den eingeschobenen [2.2]Paracyclophan-Baustein getrennt sind^[2]. Dadurch bedingt scheinen die Diradikal-Dianion-Triplets dieser Systeme gegenüber den Singulettzuständen energetisch begünstigt. Das Octaphenylidibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien, über das wir kürzlich berichteten, läßt sich reversibel zum Hexaanion reduzieren^[3]. Erweiterte Systeme, die mehrere durch elektroaktive Arengruppen verknüpfte Dibenzo[2.2]paracyclophanen-Einheiten enthalten, sollten eine noch größere Anzahl an Ladungen aufnehmen können, die durch die eingeschobenen orthogonalen Einheiten gruppenweise getrennt wären. Wir wollten daher eine flexible Methode entwickeln, die solche Moleküle aus relativ einfachen Ausgangsmaterialien zugänglich macht.

Das Gemisch aus 1,1,9,9- und 1,1,10,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophan **1** ist leicht in praktisch quantitativer Ausbeute aus käuflichem [2.2]Paracyclophan^[4] erhältlich. Vierfache Dehydrobromierung von **1** mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in THF führt zur stufenweisen Bildung von zwei Dreifachbindungen in den Molekülbrücken, die rasch an zugesetzte Diene addiert werden können^[3]. So liefert Furan in einer Cycloaddition an die reaktiven Zwischenstufen glatt eine Mischung der *anti*- und *syn*-isomeren Bisendoxide *anti/syn*-**2** mit einer Ausbeute von 23% (Schema 1). Die Flash-Vakuum-Pyrolyse (FVP) bei 240 °C (2 mbar) ergab in einer doppelten Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Ethin-Entwicklung mit einer Ausbeute von 60% 1:2, 9:10-Bis-(3,4-furano)[2.2]paracyclophan **4**. Pyrolyse bei niedrigerem Druck (0.01 mbar), d. h. einer kürzeren Kontaktzeit im Ofen, lieferte eine Mischung aus **2** (20%), **4** (34%) und 1:2-(1,4-Epoxybenzo)-9:10-(3,4-furano)[2.2]paracyclophan-1-en **3** (27%). Das Ausgangsmaterial **2** und die zwei Produkte **3** und **4** können durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Hexan 1:1) getrennt werden^[5]. Dieses zweistufige Verfahren liefert, ausgehend von **1**, auf einfache Weise die mono- und difuran-anellierten [2.2]Paracyclophane **3** und **4** im Gramm-Maßstab. Die neuen Verbindungen sind stabile, kristalline Feststoffe und können monatelang ohne erkennbare Veränderung aufbewahrt werden.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere[*], Dipl.-Chem. B. König
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13
Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Meerholz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

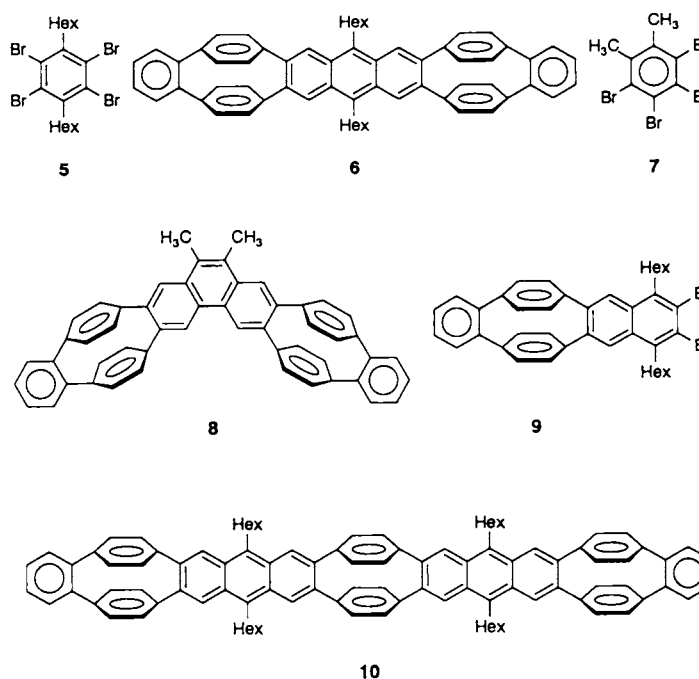
[†] Neue Anschrift:
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG (Chemikalienspenden) gefördert. B. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Graduierten-Stipendium.



Schema 1. a) KO^tBu, THF, Raumtemperatur, 23%. b) FVP, 240 °C, 0.01 mbar; 20% *anti/syn*-**2**, 27% **3**, 34% **4**. c) FVP, 240 °C, 2 mbar; 60% **4**.

3 wie auch **4** wurden mit einer Reihe von Dehydroarenen und Bisdehydroarenen umgesetzt, die in situ aus den entsprechenden vicinalen Dibromarenen mit *n*-Butyllithium in enger Anlehnung an Literaturmethoden erzeugt wurden (Schema 2, Tabelle 1)^[6-8].



Schema 2. (Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 1).

Behandlung einer Mischung aus **3** (1 Äquiv.) und 1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-di-*n*-hexylbenzol **5**^[9] (0.5 Äquiv.) mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium bei niedriger Temperatur ergab nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur ein komplexes Gemisch isomerer Cycloaddukte. Diese Mischung wurde ohne weitere Reinigung mit niedrigvalentem Titan (TiCl₄/LiAlH₄)^[11] desoxygeniert und lieferte Bis-2:3,6:7-[1:2-benzo[2.2]paracyclophan-1,9-dieno]-9,10-di-*n*-hexylanthracen **6** (Gesamtausbeute 25%). In Lösung unter Einwirkung von Licht und Luft bei Raumtemperatur addiert **6** Sauerstoff unter quantitativer Bildung des entsprechenden 9,10-Endoperoxids. Als Festkörper kann das "Bisphan" **6** unbegrenzt ohne jede Veränderung gelagert werden.

Bei der Reaktion von 1,2,3,4-Tetrabrom-5,6-dimethylbenzol **7** (0.5 Äquiv.) mit *n*-Butyllithium (1.1 Äquiv.) in Gegenwart von **3** (1 Äquiv.) und nachfolgender Desoxygenierung mit TiCl₄/LiAlH₄ wurde 2:3,6:7-Bis[1:2-benzo[2.2]paracyclophan-1,9-dieno]-9,10-dimethylphenanthren **8** gebildet

Tabelle 1. Neue Aren-anellierte [2.2]Paracyclophan-1,9-dien-Derivate [5] aus den Furan-anellierten Verbindungen **3**, **4** und Dehydroarenen oder Bisdehydroarenen (siehe Schema 2).

Reaktanten	Reaktionsbedingungen	Produkt [a, b] (Fp [C])	Aus- beute [%]
Dien	Arin-Vorstufe		
3	1,2,4,5-Tetra- brom-3,6-di- <i>n</i> -hexyl- benzol 5	1) 0.5 Äquiv. 5 , 1.1 Äquiv. <i>n</i> BuLi, Toluol, – 90 °C → 25 °C, 6 h 2) TiCl ₄ , LiAlH ₄ , NEt ₃ , THF, 25 °C, 1 h	6 (> 290) 25
3	1,2,3,4-Tetra- brom-5,6- dimethyl- benzol 7	1) 0.5 Äquiv. 7 , 1.1 Äquiv. <i>n</i> -BuLi, Toluol, – 90 °C → 25 °C, 6 h 2) TiCl ₄ , Zn, NEt ₃ , THF, 25 °C, 1 h	8 (> 290) 15
3	1,2,4,5-Tetra- brom-3,6-di- <i>n</i> -hexyl- benzol 5	1) 1.0 Äquiv. 5 , 1.1 Äquiv. <i>n</i> BuLi, – 90 °C → 25 °C, 6 h 2) TiCl ₄ , LiAlH ₄ , NEt ₃ , THF, 25 °C, 1 h	9 (> 290) 40
4	9	1) 2.5 Äquiv. 9 , 2.7 Äquiv. <i>n</i> BuLi, Toluol, – 90 °C → 25 °C, 6 h 2) TiCl ₄ , LiAlH ₄ , NEt ₃ , THF, 25 °C, 1 h	10 (> 290) 18

[a] *Anti*- und *syn*-Isomere wurden auf der ersten Stufe nicht getrennt. So weit gemessen, war das Isomeren-Verhältnis etwa 1:1. [b] Eine Isolierung des reinen Diels-Alder-Addukts ist für den Desoxygenierungsschritt nicht nötig.

(15%). Wie in all diesen Fällen war eine Trennung der stereoisomeren Endooxide vor der reduktiven Desoxygenierung unnötig.

Um das einseitige Cycloaddukt **9** zu erhalten, wurde eine 1:1-Mischung aus **3** und **5** mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium bei niedriger Temperatur behandelt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die reduktive Desoxygenierung des Rohgemisches von *anti*- und *cis*-Isomer wurde, ohne die Bromsubstituenten anzugreifen, mit TiCl₄ und Zink in THF unter Rückfluß nach einer Vorschrift von Hart et al.^[6] erreicht. 1:2-Benzo-9:10-(1,4-di-*n*-hexyl-2,3-dibrom-6,7-naphtho)[2.2]paracyclophan-1,9-dien **9** wurde als kristalline Verbindung mit einer Gesamtausbeute von 40% isoliert. Aufgrund seines Substitutionsmusters kann **9** erneut zur Erzeugung eines Arins genutzt werden. So ergab die Umsetzung von **9** mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium in Gegenwart von **4** bei niedriger Temperatur ein Gemisch von zwei isomeren Cycloaddukten (*anti*/*syn*), aus dem der ausgedehntere „Trisphan“-Kohlenwasserstoff **10** durch reduktive Desoxygenierung mit TiCl₄/LiAlH₄ in einer Ausbeute von 18% erhalten wurde. In Lösung zeigt **10** die gleiche Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Licht wie das Anthracen-Derivat **6**.

Alle neuen Kohlenwasserstoffe sind farblose kristalline Festkörper mit Schmelzpunkten über 290 °C. In Lösung zeigen das Bisphan **6** und das Trisphan **10** intensive Fluoreszenz. Verglichen mit dem Spektrum des Anthracens^[10] weisen alle Banden bathochrome Verschiebungen von 25 bis 34 nm in den UV-Spektren und von 37 bis 42 nm in den Fluoreszenzspektren auf mit einem bemerkenswerten Anstieg der Quantenausbeute of $\Phi = 0.8$ (Anregungswellenlänge 388 nm)^[5].

Das Cyclovoltammogramm des Bisphans **6** zeigt vier reversible Ein-Elektronen-Reduktionsstufen bei $E^0 = -1.93$, -2.43 , -3.03 und -3.10 V, gemessen in Dimethylamin mit 0.1 M TBABr (Tetrabutylammoniumbromid)^[11] gegen Ag/AgCl^[12]. Da Anthracen im zugänglichen Bereich nur bis zu einem Dianion reduziert werden kann, bedeutet dies, daß **6** zwei Elektronen im zentralen Anthracen-Gerüst und je eines in seinen beiden Phan-Einheiten aufnimmt. Trotz seiner vier

n-Hexyl-Gruppen bereitet das 38 Å lange Trisphan **10** erhebliche Löslichkeitsprobleme. Dennoch gelang es, zwei reversible Ein-Elektronen- und eine reversible Zwei-Elektronen-Reduktionsstufe im Cyclovoltammogramm von **10** bei $E^0 = -1.93$, -2.06 und -2.41 V nachzuweisen. Ein leichter Stromanstieg an der Grenze der Hilfelektrolyt-Reduktion deutet auf einen weiteren Ladungsübertragungsschritt unterhalb -3.19 V. Offenbar werden die beiden Anthracen-Einheiten ebenfalls zu ihren dianionischen Redoxzuständen reduziert. Der fünfte Redoxschritt führt dann zur Aufladung der Phan-Einheiten, die wegen der starken Coulomb-Abstoßung der schon vorhandenen Überschußladungen bei extrem negativen Potentialen erfolgt.

Experimentelles^[5]

3: Fp = 234 °C (Zers.); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.70$ (s, 8 H), 7.51 (s, 4 H); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 130.79$ und 132.85 (C_{quart}), 133.07 und 134.55 (+); MS (70 eV): $m/z = 284$ (M⁺, 100%). – **4**: Fp = 220 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.70$ (s, 8 H), 7.51 (s, 4 H), 1(3',1",3"); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 130.79$ und 132.85 (C_{quart}), 133.07 und 134.55 (+); MS (70 eV): $m/z = 284$ (M⁺, 100%). – **6**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (t, 6 H), 1.2–2.0 (m, 16 H), 3.74 (t, 4 H), 6.82 (AB-System: $\delta_A = 6.78$, $\delta_B = 6.87$, $^3J_{AB} = 8$ Hz, 16 H), 7.50 und 7.73 (AA'BB'-System, 8 H), 8.60 (s, 4 H); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.86$ (+), 22.47, 28.22, 29.63, 31.36 und 31.56 (–), 120.69, 125.60 und 126.70 (+), 131.47 und 131.79 (+), 129.50, 134.95, 140.02, 140.12, 142.12 und 145.04 (C_{quart}); MS (70 eV): $m/z = 798.4221$ (M⁺, ber. 798.4226, 100%); UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ) = 280 (118000), 350 (4000), 368 (6000), 388 (9150), 412 (8050); Fluoreszenz (CH₂Cl₂; Anregung bei 388 nm): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 417 (0.9), 442 (0.8), 468 (0.3); $\Phi_f = 0.8$. – **8**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.29$ (s, 6 H), 6.78 (AB-System, $\delta_A = 6.74$, $\delta_B = 6.82$, $^3J_{AB} = 8.0$ Hz, 16 H, Phanaren-H), 7.50 und 7.70 (m, AA'BB'-System, 8 H), 8.50 (s, 2 H), 9.12 (s, 2 H); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 16.25$ (+), 119.64, 121.49, 125.78 und 127.10 (+), 128.16, 130.15 und 131.10 (C_{quart}), 131.57, 131.83, 131.89 (+), 140.49, 140.57, 142.57, 143.47 und 144.94 (C_{quart}); MS (70 eV): $m/z = 658$ (M⁺, 100%). – **9**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.92$ (t, 6 H), 1.30–1.85 (m, 16 H), 3.45 (t, 4 H), 6.77 (AB-System: $\delta_A = 6.74$, $\delta_B = 6.80$, $^3J_{AB} = 8.6$ Hz, 8 H), 7.51 und 7.72 (AA'BB'-System, 4 H), 8.30 (s, 2 H); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.07$ (+), 22.64, 29.49, 29.67, 31.59 und 35.01 (–), 121.53 und 125.76 (+), 126.12 (C_{quart}), 127.16 (+), 130.63 (C_{quart}), 131.66 und 131.73 (+), 139.19, 139.87, 140.79, 143.40 und 144.75 (C_{quart}); MS (70 eV): $m/z = 681.679$ (M⁺, 58.100%), – **10**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.90$ (m, 12 H), 1.30–2.05 (m, 32 H), 3.72 (m, 12 H), 6.78 und 6.90 (m, 24 H), 7.50 und 7.72 (AA'BB'-System, 8 H), 8.52 und 8.57 (s, 8 H); MS (FD): $m/z = 1292$ (M⁺, 100%); UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ) = 280 (118600), 351 (3480), 368 (5160), 388 (6960), 410 (6200); Fluoreszenz (CH₂Cl₂; Anregung bei 388 nm): λ_{max} [nm] (rel. Intensität) = 418 (0.7), 442 (0.7), 468 (0.3); $\Phi_f = 0.8$.

Eingegangen am 4. April 1991 [Z 4550]

- [1] H. N. C. Wong, C. W. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 463.
- [2] F. Gerson, A. de Meijere, O. Reiser, B. König, T. Wellauer, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6827.
- [3] A. de Meijere, B. König, J. Heinze, K. Meerholz, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1418.
- [4] M. Stöbbe, O. Reiser, R. Näder, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1667.
- [5] Alle neue Verbindungen wurden vollständig charakterisiert durch ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie, (hochauflösende) Massenspektrometrie sowie durch Elementaranalysen. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale erfolgte mit der DEPT-Methode; positive (CH₃, CH) und negative Signale (CH₂) sind mit +/– bezeichnet, quartäre Kohlenstoffatome (C_{quart}) zeigen keine Signale in den DEPT-Spektren.
- [6] H. Hart, C. Lai, G. C. Nwokogu, S. Shamouilian, *Tetrahedron* **43** (1987) 5203.
- [7] H. Hart, B. Hashewi, J. Luo, M. Meader, *Tetrahedron* **42** (1986) 1641.
- [8] Beispielsweise wurden durch Behandeln einer Mischung von **4** und 2.5 Äquivalenten 1,2-Dibrombenzol oder 2,3-Dibromnaphthalin mit *n*-Butyllithium bei -90 °C und Erwärmen auf Raumtemperatur die *anti*- und *syn*-isomeren Diels-Alder-Addukte mit 82 bzw. 71% Ausbeute erhalten. Nachfolgende reduktive Desoxygenierung mit TiCl₄/LiAlH₄ lieferte das bis jetzt unbekannte [1] voll aromatische 1:2,9:10-Bisnaphtho[2.2]paracyclophan-1,9-dien bzw. 1:2,9:10-Bisanthraceno[2.2]paracyclophan-1,9-dien.
- [9] K. Blatter, A. D. Schlüter, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1351.
- [10] Vgl. B. M. Krasovitskii, B. M. Bolatin: *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim 1988, S. 277.
- [11] K. Meerholz, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2325.
- [12] Drei dieser reduzierten Verbindungen wurden auch durch ESR ENDOR-Spektroskopie nachgewiesen, doch erfordert die Interpretation Deuterium-markierte Verbindungen mit einer reduzierten Zahl Protonen. F. Gerson, T. Wellauer, B. König, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.