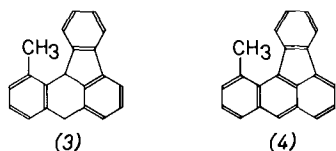


$4.0 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, d. h. *sp*-(1) ist unter den angegebenen Bedingungen 35mal so reaktiv wie *ap*-(1). Als Produkte wurden Salze mit dem 2-Methylpyridinium-Ion *sp*-(2) ($F_p = 226\text{--}227^\circ\text{C}$, Zers.) und *ap*-(2) (Öl) erhalten^[3]. Die geringere Reaktivität der *ap*-Form könnte daher rühren, daß die Rückseite der Abgangsgruppe Br^\ominus durch den Fluorenylrest blockiert ist.

Für S_N1 -Reaktionen benutzten wir als Solvens Trifluoressigsäure, die eine hohe Dielektrizitätskonstante hat, aber ein schlechtes Nucleophil ist^[4]. Erhitzt man eine Lösung von *ap*-(1) in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CDCl}_3$ (1:1) auf 61.2°C , so ist eine Intensitätsabnahme der Methyl- und Methylen-Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten; die daraus bestimmte Geschwindigkeitskonstante der ablaufenden Reaktion beträgt $7 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Im Gegensatz dazu reagiert *sp*-(1) unter den gleichen Bedingungen nicht. Die erhöhte Reaktivität der *ap*-Form könnte auf eine Wechselwirkung des sich bildenden Carbeniumions mit dem π -System des Fluorenylrests zurückgeführt werden; diese stabilisierende Wechselwirkung ist in der *sp*-Form nicht möglich.



Bei der Umsetzung von *ap*-(1) in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CDCl}_3$ (1:1) wurden nur Polymere erhalten, die durch intermolekulare Friedel-Crafts-Reaktion entstanden sein könnten. Erhitzte man jedoch 33 mg *ap*-(1) in $1.5 \text{ cm}^3 \text{ CHCl}_3$ und $25 \text{ cm}^3 \text{ CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ – d. h. in verdünnter Lösung –, so konnten anschließend 8 mg 12-Methyl-8,12b-dihydrobenzo[a]aceanthren (3) ($F_p = 180\text{--}181^\circ\text{C}$)^[5] und 3 mg 12-Methylbenzo[a]aceanthren (4) (gelb-oranges Öl)^[6] isoliert werden. Die Ausbeute an (4) ging zurück, wenn die Reaktion unter N_2 durchgeführt wurde; dies deutet darauf hin, daß (4) aus (3) durch Dehydrierung mit O_2 entsteht. Die Bildung von (3) ist verständlich, wenn man nach primärer Dissoziation der $\text{CH}_2\text{—Br}$ -Einheit eine intramolekulare Friedel-Crafts-Cyclisierung annimmt. Der Grund dafür, daß in konzentrierter Lösung *ap*-(1) ausschließlich polymerisiert, ist darin zu suchen, daß vor der Cyclisierung eine Rotation um die C9—C1'-Bindung notwendig ist; aufgrund der hohen Rotationsbarriere wird daher die Polymerisation bevorzugt.

Es konnte also gezeigt werden, daß die Rotamere *sp*-(1) und *ap*-(1) in nucleophilen Substitutionen unterschiedlich reagieren: Während in S_N2 -Reaktionen *sp*-(1) – vorwiegend aus Gründen der Stereochemie – reaktiver ist, hat in S_N1 -Reaktionen *ap*-(1) – vorwiegend wegen elektronischer Wechselwirkungen – die höhere Reaktivität.

Eingegangen am 25. Januar 1980 [Z 764 a]

[1] M. Nakamura, M. Ōki, Tetrahedron Lett. 1974, 505.

[2] J. W. Baker, J. Chem. Soc. 1936, 1448; J. W. Baker, C. M. Easty, ibid. 1935, 519.

[3] ^1H -NMR ($[\text{D}_2\text{O}]$, DMSO): *sp*-(1), $\delta = 1.12$ (s, 3 H), 2.96 (s, 3 H), 5.50 (s, 1 H), 6.39 (s, 2 H), 6.8–9.1 (m, 15 H); *ap*-(1), 1.81 (s, 3 H), 2.83 (s, 3 H), 4.40 (s, 2 H), 5.77 (s, 1 H), 6.6–8.5 (m, 15 H).

[4] T. W. Bentley, C. T. Bowen, W. Parker, C. I. F. Watt, J. Am. Chem. Soc. 101, 2486 (1979), zit. Lit.

[5] (3) zeigte die erwarteten Reaktionen und ergab massenspektroskopisch ein korrektes Molekulargewicht ($M^\oplus = 268$) sowie eine zufriedenstellende Elementaranalyse. ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.48$ (s, 3 H), 3.99 (d, 1 H, $J = 16.4 \text{ Hz}$), 4.14 (dd, 1 H, $J = 16.4$ und 2.3 Hz), 4.80 (d, 1 H, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 6.9–8.1 (m, 10 H). Mit Dichlordicyano-*p*-benzochinon konnte (3) zu (4) dehydriert werden.

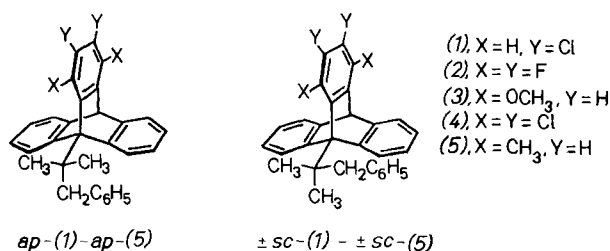
[6] ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.17$ (s, 3 H) und Signale der aromatischen Protonen; UV, λ_{max} (lg ϵ): 430 (3.63), 366 (3.40) und 260 (4.54); diese Werte sind in Einklang mit dem UV-Spektrum von Benzo[a]aceanthren (E. Clar, W. Willicks, J. Chem. Soc. 1958, 942).

peri-Substituenteneffekte auf die Rotationsbarriere von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)tritypcen^[**]

Von Gaku Yamamoto, Masahiko Suzuki und Michinori Ōki^[*]

Substituenten in *peri*-Position eines 9-substituierten Triptycens erhöhen in der Regel die Rotationsbarriere für die Bindung zwischen dem Brückenkopf und dem damit verknüpften Substituenten, falls dieser eine primäre oder sekundäre Alkylgruppe ist^[1]. In 9-(1-Cyan- oder 1-Methoxycarbonyl-1-methylethyl)tritypcen führten ein Chloratom oder eine Methylgruppe in *peri*-Position jedoch zur Erniedrigung der Rotationsbarriere^[2]. Um zu prüfen, ob dies allgemein für Triptycen-Derivate mit einer *tert*-Alkylgruppe in 9-Position gilt, und um die Folgen anderer *peri*-Substituenten zu untersuchen, ermittelten wir die Rotationsbarrieren von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)tritypcen-Derivaten mit unterschiedlichen *peri*-Substituenten.

Schon früher berichteten wir über die stereoselektive Synthese des 2,3-Dichlor-9-(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)tritypcens (1), das eine hohe Rotationsbarriere aufweist^[3].



Die Umsetzung von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)anthracen mit Dehydrobenzol-Derivaten ergab stereoselektiv die *ap*-Rotamere von (2)–(5)^[4]. Die Kinetik der Isomerisierung *ap* → $\pm sc$ wurde NMR-spektroskopisch (bei (2) durch ^{19}F -, bei allen anderen durch ^1H -NMR) in 1-Chlornaphthalin zwischen 180 und 280°C untersucht (Tabelle 1). Aus den Gleichgewichtsgemischen konnten die $\pm sc$ -Rotamere chromatographisch isoliert werden^[4].

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstante und kinetische Parameter der Isomerisierung *ap* → $\pm sc$ in 1-Chlornaphthalin.

$$ap\text{-Rotamer} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{2k_1} \pm sc\text{-Rotamer}$$

$$K = 2k_1/k_{-1} = [\pm sc]/[ap]$$

Verbindung	peri-Substituent [a]	K	T [°C]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [eu]	ΔG_{300K}^\ddagger [kcal/mol]
(1)	H (1.2)	2.0	(259)	35.7	– 9.3	40.4
(2)	F (1.35)	1.42	(259)	43.4	– 1.9	44.3
(3)	OCH ₃ (1.40) [b]	1.22	(259)	42.4	– 0.1	42.4
(4)	Cl (1.80)	0.48	(208)	34.7	– 7.0	38.2
(5)	CH ₃ (2.0)	0.41	(212)	31.6	– 13.9	38.6

[a] In Klammern sind die van-der-Waals-Radien nach Pauling [5] (in Å) angegeben.
[b] Der van-der-Waals-Radius eines Sauerstoffatoms.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß relativ kleine Gruppen in der *peri*-Position (F oder OCH₃) die Rotationsbarriere im Ver-

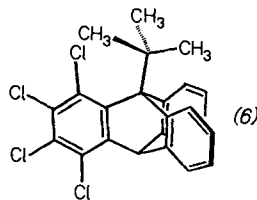
[*] Prof. Dr. M. Ōki, Dr. G. Yamamoto, M. Suzuki

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo

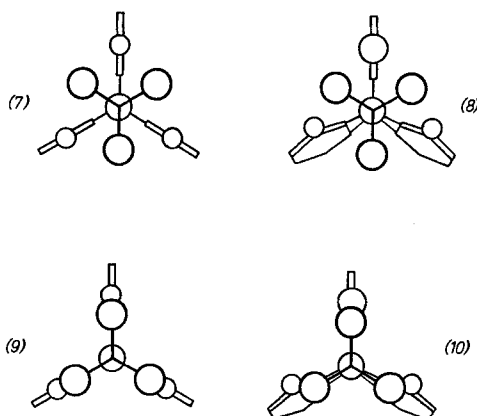
[**] Bunkyo-Ku, Tokyo 113 (Japan)

Gehinderte Rotation am tetraedrischen Kohlenstoffatom, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium unterstützt. – 31. Mitteilung: [2b].

gleich zum *peri*-unsubstituierten Derivat (1) beträchtlich erhöhen, während raumfüllendere Gruppen (Cl oder CH₃) sie erniedrigen. Da die Barriere die Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem Übergangszustand ist, muß der Effekt der *peri*-Substituenten auf beide untersucht werden.



Als Modellverbindung bietet sich 9-*tert*-Butyltriptycenen an; aus der Kristallstruktur seines 1,2,3,4-Tetrachlor-Derivats (6) geht hervor, welchen Effekt eine *peri*-Substitution auf die Geometrie des Grundzustands hat^[6]. Am auffälligsten ist, daß die *tert*-Butylgruppe und das *peri*-Chloratom aufgrund sterischer Wechselwirkung voneinander weggekippt sind; diese Erscheinung ist sicher mehr oder weniger in allen *peri*-substituierten Derivaten zu finden, und sie kann durch die Newman-Projektion (8) wiedergegeben werden. (7) zeigt die *peri*-unsubstituierte Verbindung. Je größer die *peri*-Gruppe ist, desto mehr wird die *tert*-Butylgruppe vom Triptycengerüst weggekippt und desto höher ist die Energie des Grundzustands.



Im Übergangszustand (9) des *peri*-unsubstituierten Derivats sind CH₃ und H dreifach ekliptisch angeordnet – unter der Annahme, daß die Geometrie der *tert*-Butylgruppe im Übergangszustand unverändert ist. Im Übergangszustand (10) des *peri*-substituierten Derivats sind – wegen der gekippten *tert*-Butylgruppe – nur eine Methylgruppe und der Substituent X ekliptisch angeordnet; die anderen beiden Methylgruppen gehen erst nach weiterer Rotation in eine ekliptische Stellung über. Ist die *peri*-Gruppe relativ klein (F oder OCH₃), wird der *tert*-Butylrest kaum gekippt, und mit nur geringer zeitlicher Verzögerung werden die jeweiligen ekliptischen Positionen eingenommen. Da die sterische Wechselwirkung zwischen CH₃ und X in (10) größer ist als in (8), sollte der Übergangszustand stärker destabilisiert werden als der Grundzustand, was zur Erhöhung der Rotationsbarriere führt. Größere *peri*-Substituenten verursachen ein stärkeres Kippen, so daß mit größeren zeitlichen Verschiebungen die ekliptischen Stellungen eingenommen werden. Trotz der starken CH₃-X-Wechselwirkung könnte der Übergangszustand weniger destabilisiert sein als der Grundzustand, was eine geringere Rotationsbarriere mit sich brächte.

Man könnte einwenden, wir hätten ein zu stark vereinfachtes Modell des Übergangszustandes betrachtet und keine Änderungen von Bindungslängen und -winkeln berücksichtigt.

Wir nehmen aber an, daß die zeitliche Verschiebung, mit denen die ekliptischen Stellungen eingenommen werden, zumindest teilweise die ungewöhnliche Abhängigkeit der Rotationsbarriere von der Größe des *peri*-Substituenten verursacht.

Eingegangen am 14. März 1980 [Z 764b]

- [1] M. Ōki, *Angew. Chem.* 88, 67 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 87 (1976).
 [2] a) S. Otsuka, T. Mitsuhashi, M. Ōki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 3663 (1979); b) S. Otsuka, G. Yamamoto, T. Mitsuhashi, M. Ōki, *ibid.*, 53, 2095 (1980).
 [3] a) G. Yamamoto, M. Ōki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 713. Wegen eines Druckfehlers wurde die Aktivierungsenergie für (1) mit 33.6 kcal/mol anstatt mit 36.6 kcal/mol angegeben; b) G. Yamamoto, M. Ōki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 3686 (1975).
 [4] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. Fp: *ap*-(2) 192–194 °C, \pm *sc*-(2) 203–204 °C, *ap*-(3) 285–288 °C, \pm *sc*-(3) 218–219 °C, *ap*-(4) 283–285 °C, \pm *sc*-(4) 231–233 °C, *ap*-(5) 306–308 °C, \pm *sc*-(5) 209–211 °C. Die Zuordnung der Rotamere wurde nach dem ¹H-NMR-Signal der geminalen Dimethyl- bzw. Methylen-Protonen vorgenommen; in den *ap*-Rotameren waren sie enantiotop und isochron, in den \pm *sc*-Rotameren diastereotop und anisochron.
 [5] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, New York 1960, S. 260ff.
 [6] M. Mikami, K. Toriumi, M. Konno, Y. Saito, *Acta Crystallogr.* B31, 2474 (1975).

Bis(2,2,2-trichlor-1,1-dimethylethyl)monochlorophosphat, ein selektives Reagens für Phosphorylierung und Schutz der 5'-OH-Gruppe von Nucleosid-Derivaten^[**]

Von Herbert A. Kellner, Ruth G. K. Schneiderwind, Heiner Eckert und Ivar K. Ugi^[*]

Professor Helmut Zahn zum 65. Geburtstag gewidmet

Die für enzymatische Nucleotid-Synthesen benötigten 5'-phosphorylierten Oligonucleotide werden üblicherweise über die 5'-Trityl- oder 5'-Dimethoxytrityl-Derivate durch Deblockieren und anschließende enzymatische oder konventionelle präparative 5'-Phosphorylierung gewonnen^[1].

In Vorversuchen haben wir gefunden, daß das Bis(2,2,2-trichlor-1,1-dimethylethyl)monochlorophosphat (1)^[2] [Bis(trichlor-*tert*-butyl)monochlorophosphat = Bis-TCB-monochlorophosphat] unter vielen Reagentien das einzige ist, das bei der Synthese 5'-phosphorylierter Oligonucleotide die terminale 5'-OH-Gruppe gleichzeitig selektiv phosphorylieren und schützen kann. Dieses Reagens greift die 5'-OH-Gruppe in Gegenwart einer freien 3'-OH-Gruppe ebenso selektiv an wie Tritylchlorid und dessen Analoga. Die TCB-Phosphatgruppe übersteht alle für Oligonucleotid-Synthesen notwendigen Operationen, kann aber mit dem Cobalt(II)-phthalocyanin-Anion [Co^{II}Pc][⊖]^[3a] schonend abgespalten werden^[3b].

Am folgenden Beispiel sei das Prinzip erläutert: Thymidin (2) reagiert mit (1) in Pyridin in Gegenwart von ≥ 10 Mol-% 4-Dimethylamino-pyridin (DMAP)^[4] mit 72% Ausbeute zu (3). Daraus kann das Thymidin-5'-phosphat (4) mit [Co^{II}Pc][⊖] freigesetzt werden. Die DMAP-Katalyse der Reaktion (1)+(2)→(3) beruht auf der intermediären Bildung von (5) aus (1) und DMAP^[5].

Die Deblockierung mit [Co^{II}Pc][⊖] verläuft bei genügend langer Reaktionszeit nahezu quantitativ, wobei der erste TCB-Rest erheblich rascher abgespalten wird als der zwei-

[*] Prof. Dr. I. K. Ugi, Dr. H. A. Kellner, Dipl.-Chem. R. G. K. Schneiderwind, Dr. H. Eckert, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.